

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

**DANIELLA GUALBERTO CALDEIRA DE PAULA**

**CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO METAL DURO/AÇO RÁPIDO PARA O  
DESENVOLVIMENTO DE UM FGM**

**VITÓRIA**

**2022**

**DANIELLA GUALBERTO CALDEIRA DE PAULA**

**CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO METAL DURO/AÇO RÁPIDO PARA O  
DESENVOLVIMENTO DE UM FGM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Engenharia e Ciência dos Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo Bertolete Carneiro

**VITÓRIA**

**2022**

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

---

P324c Paula, Daniella Gualberto Caldeira de, 1991-  
CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO METAL  
DURO/AÇO RÁPIDO PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM  
FGM / Daniella Gualberto Caldeira de Paula. - 2022.  
87 f. : il.

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

1. Sinterização. 2. Densidade. 3. Usinagem. I. Bertolete  
Carneiro, Marcelo. 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

## CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO METAL DURO/AÇO RÁPIDO PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM FGM

**DANIELLA GUALBERTO CALDEIRA DE PAULA**

COMISSÃO EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo  
Examinador Interno (PPGEM/UFES)

---

Prof. Dr. Marcello Filgueira  
Examinador Externo (PPGECM/UENF)

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), 25 de fevereiro de 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
MARCELO CAMARGO SEVERO DE MACEDO - SIAPE 1220615  
Departamento de Engenharia Mecânica - DEM/CT  
Em 25/02/2022 às 18:40

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/368658?tipoArquivo=O>

Aos meus pais, Onésimo e Valéria, pelo  
suporte, por serem meu exemplo de  
resiliência e perseverança.

À minha irmã Letícia, por sempre  
acreditar em mim.

Ao Rudá pelo apoio incondicional,  
compreensão, carinho e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia, me dando forças para buscar e concretizar meus objetivos.

Ao professor Dr. Marcelo Bertolete Carneiro, pela orientação, confiança, incentivo e oportunidade por desenvolver esse trabalho.

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 profa. Dra. Patrícia Alves Barbosa, ao João Paulo Luiz Grisotto Alves e à Ailana Kröhling Uliana. À Ana Carolina Agrizzi Araújo, pela amizade e companheirismo durante esta trajetória.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES (Processos 083/2019 e 144/2020) pela prestação de apoio financeiro.

Ao Rudá e à sua família, por todo carinho a mim dedicado e compreensão durante todos os momentos.

Finalmente, agradeço à toda a minha família pelo apoio e incentivo ao longo desta jornada.

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor. Mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser, mas graças à Deus não somos o que éramos”.

*Martin Luther King*

## RESUMO

Embora o metal duro seja um material de ferramenta de corte amplamente utilizado na usinagem, trincas mecânicas e térmicas podem ocorrer. Uma maneira inovadora para melhorar as propriedades dos materiais é utilizar o conceito de Material em Gradação Funcional (FGM). FGMs são compósitos feitos de dois ou mais materiais diferentes adaptados em uma forma de gradiente. O metal duro e o aço rápido são dois grupos importantes e distintos de materiais para ferramentas de corte. O primeiro se caracteriza pela sua elevada dureza, enquanto o segundo pela sua elevada tenacidade. O objetivo do trabalho é avaliar as propriedades físicas e mecânicas de compósitos de metal duro/aço rápido com adições de TiC e compará-las com as de uma ferramenta comercial de metal duro. Posteriormente, apresentar um projeto estrutural de um FGM metal duro/aço rápido, considerando tensão residual. Para isso, pós de metal duro (tamanho de partícula 1,5  $\mu\text{m}$ ), aço rápido (50  $\mu\text{m}$ ) e TiC (0,1  $\mu\text{m}$ ) foram sinterizados variando a fração volumétrica de TiC de 5 a 35% a 1200°C, sob pressão uniaxial de 20 MPa e 2,2 MPa, utilizando a técnica de sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS). A densidade relativa, foi determinada com base no princípio de Arquimedes. As propriedades mecânicas, dureza e tenacidade à fratura foram avaliadas a partir de um indentador Vickers. Os resultados mostraram uma grande influência da pressão de sinterização na densidade relativa e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas. Para a amostra de 5%TiC sinterizada a 20 MPa, a densidade relativa foi de 97,8%, próxima à do metal duro comercial, 98,1%. Considerando as propriedades mecânicas, a amostra de 5%TiC obteve o número de dureza Vickers de  $1242 \pm 62$  HV e tenacidade à fratura de  $12,5 \pm 1,3$  MPa.m<sup>1/2</sup>, enquanto a amostra comercial obteve  $1284 \pm 176$  HV e  $13,0 \pm 1,3$  MPa.m<sup>1/2</sup>. Para amostras sinterizadas a 2,2 MPa com adição de TiC de 15 a 35%, a perda de densidade relativa e propriedades mecânicas foram observadas conforme a fração de volume de TiC aumentou. Exceto para a amostra de 15%TiC, em que a tenacidade à fratura foi maior,  $13,3 \pm 1,0$  MPa.m<sup>1/2</sup>. Neste caso, a porosidade pode ter absorvido a energia de fratura. Além disso, a partir da amostra com 25% de TiC, a quantidade de segregação de ferro na microestrutura diminuiu. O projeto estrutural do FGM considerou 5 camadas e mostrou tensões compressivas nas primeiras camadas ricas em metal duro. Os resultados mostraram a importância da aplicação da pressão durante a sinterização para alcançar elevada densidade relativa e propriedades mecânicas. Além disso, é desejável controlar o teor de TiC para se ter uma microestrutura mais homogênea. A estimativa da tensão residual sugere que o FGM é viável, sem risco de trincas.

**Palavras-chave:** metal duro, aço-rápido, sinterização, densidade, dureza, tenacidade à fratura.

## ABSTRACT

Although cemented carbide is a cutting tool widely used in machining, mechanical and thermal cracks may happen owing to lack of fracture toughness. An innovative way to improve the material properties is to use the Functionally Graded Materials (FGM) concept. FGM are composites made of two or more different materials tailored in a gradient form. Cemented carbide and high-speed steel are two important and distinct groups of cutting tool materials. The former is characterized by its high hardness, while the latter by its toughness. Therefore, this work aims to evaluate physical and mechanical properties of cemented carbide/high-speed steel composite with TiC addition and compare them with those of a commercial cemented carbide tool. Next, present a structural design of a cemented carbide/high-speed-steel FGM, considering residual stress. For this, cemented carbide (particle size 1.5  $\mu\text{m}$ ), high-speed steel (50  $\mu\text{m}$ ) and TiC (0.1  $\mu\text{m}$ ) powders were sintered varying the TiC volume fraction from 5 to 35% at 1200°C, under uniaxial pressure of 20 MPa and 2.2 MPa, using the technique of the technique of pulsed electric current sintering (PECS). The relative density, was determined based on the Archimedes principle. The mechanical properties, hardness and fracture toughness were conducted using a Vickers indenter. The results showed a great influence of the sintering pressure on the relative density and, consequently, on the mechanical properties. For the 5% TiC sample sintered at 20 MPa, the relative density was 97.8%, close to the commercial cemented carbide, 98.1%. Considering mechanical properties, the 5% TiC sample obtained the Vickers hardness number of  $1242 \pm 62$  HV and fracture toughness of  $12.5 \pm 1.3$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , whereas the commercial sample obtained  $1284 \pm 176$  HV and  $13.0 \pm 1.3$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . For samples sintered at 2.2 MPa with TiC addition of 15 to 35%, loss of relative density and mechanical properties were observed as the volume fraction of TiC increased. Except for 15% TiC, which attained higher fracture toughness,  $13.3 \pm 1.0$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . In this case, the porosity may have absorbed the fracture energy. In addition, from 25% TiC sample the iron segregation amount decreased in the microstructure. The structural design of the FGM considered 5 layers and showed compressive stresses in the first layers rich in carbide content. The results showed the importance of applying pressure during sintering to achieve high relative density and mechanical properties. Furthermore, it is desirable to control the TiC content to have a microstructure more homogenous. The residual stress prediction suggests that the FGM is feasibility without cracks.

**Keywords:** cemented carbide, high-speed steel, sintering, density, hardness, fracture toughness.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Peças típicas fabricadas por PM. A maioria dos componentes tem massa inferior a 2,2 Kg, embora peças grandes com 22 Kg também podem ser produzidas. ....	5
Figura 2 – Fluxograma das etapas do processo PM com detalhes de algumas operações. ....	6
Figura 3 – Misturador (a) em V; e (b) de cone duplo.....	7
Figura 4 – Micrografia eletrônica de varredura de ligações sinterizadas formadas entre partículas esféricas em contato pontual, destacando a formação do pescoço. ....	9
Figura 5 – (a) A ligação atômica interrompida no pescoço em crescimento (contorno de grão); (b) Definição da taxa de crescimento do pescoço em termos da geometria de duas partículas sinterizadas. ....	10
Figura 6 – Estágios da sinterização. ....	12
Figura 7 – Placa e esfera usadas para analisar a diferença de energia associada a uma superfície curva. ....	13
Figura 8 – Alterações efetivas da curvatura para superfícies convexas e côncavas com convergência para formar uma superfície plana.....	14
Figura 9 – Mapa dos parâmetros dos processos de sinterização. ....	16
Figura 10 – Seis mecanismos diferentes que podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas.....	19
Figura 11 – Curva de tempo por densidade de sinterização mostrando os efeitos de aumentar (a) a densidade do compacto verde e (b) a temperatura de sinterização na densificação.....	20
Figura 12 – Efeito da temperatura de sinterização nas taxas de reação e densificação durante a sinterização de uma mistura de pós quando a energia de ativação para a densificação é maior que para a reação. ....	20
Figura 13 – Prensagem a quente: (a) modo de deformação; e (b) condições de tensão.....	23
Figura 14 – Corrente pulsada fluindo através das partículas de pó condutoras. ....	25
Figura 15 – Configuração do sistema SPS. ....	26
Figura 16 – Seção vertical estequiométrica entre WC e Co no diagrama de fases W-Co-C....	28

Figura 17 – O diagrama de fases pseudobinárias do WC-Co é mostrado à esquerda e o encolhimento por sinterização versus temperatura é mostrado à direita para o metal duro WC-6Co. ....	28
Figura 23 – Exemplo de estrutura em gradação funcional com transições de gradiente do material A para o material B.....	32
Figura 24 – Variação de composição e propriedades em compósitos convencionais e FGMs. ....	33
Figura 25 – Diagrama esquemático do conceito de Gradação. (a) Gradiente contínuo; (b) Gradiente em camadas.....	33
Figura 26 – Diagrama de preparação de FGM. ....	34
Figura 27 – Três tipos de métodos de fabricação de FGMs sob a força centrífuga: (a) método centrífugo, (b) método da suspensão centrífuga, e (c) método de pressurização centrífuga. ....	35
Figura 28 – Um sistema esquemático de FGM, (a) com placa de espessura $2c$ (direção $y$ ), dimensão unitária em profundidade (direção $z$ ) e infinitamente longa na direção $x$ ; (b) tensões residuais presentes sobre a placa e (c) o momento gerado devido às tensões aplicadas à mesma. ....	38
Figura 29 – FGM de WC-Co-aço produzido com quatro camadas intermediárias e densidade aparente de 95%.....	41
Figura 30 – Micrografia do perfil transversal do FGM de cermet desenvolvido: (a) Macromorfologia; (b) Microestrutura; (c) Desenho esquemático da microestrutura contendo os principais elementos químicos presentes.....	41
Figura 31 – Desenho esquemático da gradação funcional de cemet/metal duro.....	42
Figura 32 – Resistência à flexão retida <i>versus</i> diferença de temperatura. (a) FGM e cerâmica homogênea de $Al_2O_3$ -TiC. (b) FGM e cerâmica homogênea de $Al_2O_3$ -(W,Ti)C.....	42
Figura 33 – (a) Desenho esquemático da gradação funcional de alumina/titânio. (b) Imagem de MEV das camadas do FGM fabricado. ....	43
Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura do FGM e indentação obtida através da espessura da amostra. ....	44
Figura 35 – Medição de massa na balança de precisão. ....	48

Figura 36 – (a) Agitador do tipo Wagner; (b) Estufa modelo NL80/42; (c) Elementos de moagem para a mistura e desaglomeração mecânica dos pós. ....	48
Figura 37 – (a) Molde de grafite classe MBIS60X (Morganite); (b) Esquema de montagem do molde com o pó na presença das folhas de grafite. ....	49
Figura 38 – (a) Máquina de <i>Spark Plasma Sintering</i> modelo 1050 (SPS Syntex Inc.); (b) Montagem da matriz com a amostra na SPS. ....	50
Figura 39 – (a) Cortadora metalográfica IsoMet 1000 (Buehler); (b) Embutidora Metalográfica EFD30 (Fortel); (c) Lixadeira e politriz modelo PLFDV (Fortel); (d) Amostra lixada. ....	51
Figura 40 – (a) Montagem da balança com kit hidrostático para obter a massa da amostra suspensa; (b) Amostra em fervura para o ensaio de densidade; (c) Estufa NL80/42 etapa de secagem. ....	52
Figura 41 – (a) Lâmpada de Molibdênio; (b) Montagem das lentes no difratômetro Ultima IV; (c) Montagem de uma amostra em pó para a realização da caracterização. ....	54
Figura 42 – a) Durômetro Wolpert utilizado no Ensaio Vickers; b) Esquema do indentador piramidal de base quadrada com ângulo entre faces opostas de 136°. ....	54
Figura 43 – Indentações aceitáveis segundo a norma ASTM C1327 – 15. ....	56
Figura 44 – DRX pó de partida WC-Co (radiação Mo $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 45min). ....	59
Figura 45 – DRX pó de partida HSS (radiação Mo $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 45min). ....	60
Figura 46 – DRX pó de partida TiC (radiação Mo $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 45min). ....	61
Figura 47 – Sinterização da amostra 5% TiC, com pressão de 20 MPa. ....	63
Figura 48 – Sinterização da amostra 25% TiC, sem pressão aplicada. ....	64
Figura 49 – Microscopia óptica: (a) MDHSS-5TiC; (b) MDHSS-15TiC; (c) MDHSS-25TiC; (d) MDHSS-35TiC. ....	65
Figura 50 – MEV e mapeamento por EDS: (a) MDHSS-5TiC; (b) EDS MDHSS-5TiC; (c) MDHSS-15TiC; (d) EDS MDHSS-15TiC; (e) MDHSS-25TiC; (f) EDS MDHSS-25TiC; (g) MDHSS-35TiC; (h) EDS MDHSS-35TiC. ....	67

Figura 51 – MEV/EDS a partir de 5000x: (a) MDHSS-5TiC; (b) EDS MDHSS-5TiC; (c) MDHSS-15TiC; (d) EDS MDHSS-15TiC; (e) MDHSS-25TiC; (f) EDS MDHSS-25TiC; (g) MDHSS-35TiC; (h) EDS MDHSS-35TiC. ....	68
Figura 52 – DRX da amostra sinterizada MDHSS-5TiC (radiação Mo $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 90 min). ....	70
Figura 53 – DRX da amostra sinterizada MDHSS-25TiC (radiação Mo $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 90 min). ....	71
Figura 54 – Comparação da densidade relativa entre a amostra de metal duro comercial e as sinterizadas por SPS. ....	73
Figura 55 – Relação entre a densidade relativa e a dureza Vickers. ....	74
Figura 56 – Relação entre a densidade relativa e a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ). ....	75
Figura 57 – (a) MDHSS-5TiC, impressão e propagação da trinca; (b) MDHSS-5TiC, ampliação da trinca; (c) MDHSS-25TiC, impressão e propagação da trinca; (d) MDHSS-25TiC, ampliação da trinca. ....	76
Figura 58 – Projeto de um FGM MD-HSS-TiC com 5 camadas: (a) 5% TiC; (b) 25% TiC. ....	77
Figura 59 – Tensões residuais térmicas estimadas no centro de cada camada dos FGM projetados: (a) 5% TiC; (b) 25% TiC. ....	78

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Estágios clássicos da sinterização.....	12
Tabela 2 – Características dos materiais utilizados.....	45
Tabela 3 – Composição química do metal duro e do aço rápido.....	46
Tabela 4 – Fração em volume de TiC e massa dos pós em cada amostra.....	47
Tabela 5 – Condições de sinterização das amostras por SPS.....	50
Tabela 6 – Cargas utilizadas no ensaio de Dureza Vickers.....	55
Tabela 7 – Dados obtidos no ensaio de densidade experimental das amostras sinterizadas....	71
Tabela 8 – Dados resultantes dos ensaios de dureza Vickers e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ). .....	73
Tabela 9 – Tensões residuais calculadas para um FGM de 5 camadas com 5%TiC e com 25%TiC.....	77

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo .....	3
1.2	Objetivos específicos .....	3
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
2.1	Processo de Metalurgia do Pó .....	4
2.1.1	Sinterização .....	8
2.1.2	Características da sinterização .....	13
2.1.3	Categorias de sinterização .....	16
2.1.4	Parâmetros de sinterização .....	19
2.1.5	Sinterização sob pressão .....	22
2.1.6	Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (PECS) .....	24
2.1.7	Sinterização de metal duro e aço-rápido por PECS .....	26
2.2	Material em Gradação Funcional .....	32
2.2.1	Modelo de tensão residual .....	37
2.3	Trabalhos envolvendo FGMs .....	40
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>45</b>
3.1	Materiais .....	45
3.2	Mistura dos pós.....	46
3.3	Sinterização .....	49
3.4	Preparação Metalográfica .....	51
3.5	Caracterização Microscópica.....	51
3.6	Densidade .....	52
3.7	Difração por Raios X.....	53
3.8	Ensaio Mecânicos .....	54
3.9	Tensão Residual.....	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>59</b>
4.1	Difração de raios-X dos pós de partida .....	59
4.2	Sinterização por SPS .....	61
4.3	Microscopia .....	64
4.4	DRX das amostras sinterizadas .....	69
4.5	Densidade .....	71
4.6	Ensaio Mecânicos .....	73

4.7	Predição de tensão residual para um FGM em camadas .....	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Antes de meados do século XVIII, a madeira era o principal material usado nas estruturas de engenharia. Com o passar do tempo, alguns processos passaram a exigir ferramentas metálicas. Foi o motor a vapor, com seus grandes cilindros de metal e outras partes de precisão dimensional, que levou aos primeiros grandes desenvolvimentos no corte de metais, surgindo assim a usinagem na década de 1760. A qualidade e a consistência dos aços para ferramentas foram cada vez mais aprimoradas, no entanto, mesmo as melhores ferramentas de aço carbono, ficaram insuficientes para as necessidades dos fabricantes, restringindo a velocidade de produção e dificultando o processo. No final do século XIX, os custos de mão-de-obra e de capital em usinagem tornaram-se muito grandes. O incentivo à redução de custos, acelerando e automatizando o processo de corte, tornou-se mais intenso e, até o presente momento, ainda atua como a principal força motriz por trás dos desenvolvimentos tecnológicos no campo de corte de metais (TRENT; WRIGHT, 2000).

A convergência da indústria 4.0 com as ferramentas de corte é uma tendência, impondo oportunidades de comércio volumoso e adoção no mercado de ferramentas de corte mais sofisticadas. O tamanho do mercado global de ferramentas de corte é estimado em US\$ 34,42 bilhões, com as oportunidades crescendo de 3,25% durante o período de previsão 2019-2025. Além da indústria de metal, o mercado de reciclagem de metal avaliado em US\$ 300 bilhões está criando oportunidades viáveis de comercialização para ferramentas de corte. Essa riqueza pode ser atribuída a operações industriais pesadas e à demanda de produção sem precedentes surgindo pelos meios de industrialização global e pela necessidade de uma economia operacional e que funcione bem (INDUSTRY ARC, 2020).

Com os metais duros (WC-Co), as velocidades de corte puderam ser aumentadas em praticamente uma ordem de grandeza. O advento desta classe aconteceu no final da década de 1920 na Alemanha. A sua grande popularidade, se deve ao fato de possuírem a combinação de resistência ao desgaste, resistência mecânica e tenacidade em altos níveis. Contudo, essa tenacidade ainda é inferior à de outro material de ferramenta de corte, o aço-rápido (HSS). O surgimento do metal duro revolucionou a prática de usinagem, dando um grande aumento na produtividade. As velocidades de corte puderam ser aumentadas de 3 a 5 m/min com as ferramentas de aço carbono para 30 a 35 m/min com os aços-rápidos. E ainda, o aumento de velocidade de 35 m/min com os aços-rápidos para 250 - 300 m/min com os metais duros (MACHADO; SILVA, 2004).

A maior tenacidade alcançada pelo aço-rápido é devido ao Carboneto de Vanádio (VC) presente na estrutura que se aloja no contorno de grão austenítico, garantindo o refino de grão. Devido a essa característica, as aplicações do aço-rápido são principalmente em brocas, fresas, coccinets, brochas, matrizes e até ferramentas de barras para aplicações em torneamentos de peças de diâmetros reduzidos, suportando os esforços de torção. Ao contrário do metal duro, que como ferramenta de corte pode sofrer com trincas de origem térmica e mecânica devido à dilatação que ocorre pela flutuação cíclica da temperatura na interface cavaco-ferramenta, levando a uma modificação de distribuição de tensão na região de corte. O material de ferramenta de corte ideal deveria ter a dureza do diamante natural, a tenacidade do aço-rápido e a inércia química da alumina, entretanto, infelizmente, um material de ferramenta que acumulasse, simultaneamente, todas essas propriedades, ainda não foi inventado (MACHADO; SILVA, 2004).

Uma solução para muitas aplicações avançadas em que dois ou mais materiais com propriedades distintas precisam ser reunidos é fornecida pelos materiais em gradação funcional (*Functionally Graded Material* – FGM). O FGM acomoda uma transição gradual das propriedades de diferentes materiais de um lado para o outro, onde a incompatibilidade de propriedades, como propriedades mecânicas e térmicas, é reduzida ao mínimo (MA; TAN, 2001).

Segundo Machado e Silva (2004), a condutividade térmica do metal duro ( $\sim 85 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ ) é maior do que a do aço-rápido ( $\sim 37 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ ). Um FGM constituído desses materiais pode ter uma diminuição das variações térmicas pela contribuição do aço-rápido. O metal duro é um compósito de caráter metálico, com boa condutividade elétrica e térmica. Todavia, tem apenas uma ligeira capacidade de se deformar plasticamente sem fraturas à temperatura ambiente; porém a microscopia eletrônica mostra que a deformação ocorre por mecanismo semelhante ao dos metais, por movimento de discordâncias (TRENT; WRIGHT, 2000).

A sinterização é um tratamento térmico para a ligação de partículas em uma estrutura coerente e predominantemente sólida por meio de eventos de transporte de massa que ocorrem frequentemente em escala atômica. A ligação leva a um aumento de resistência e a uma redução de energia do sistema. Dentre as técnicas atuais, destaca-se a sinterização por corrente elétrica pulsada (*Pulsed Electric Current Sintering* – PECS ou *Spark Plasma Sintering* – SPS) por ser um dos métodos mais avançados e possibilitar a sinterização de materiais em alta qualidade e por curtos períodos, devido à aplicação corrente elétrica e alta pressão diretamente aos pós durante a sinterização (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014; GERMAN, 1996).

## 1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a avaliação das propriedades física e mecânicas de compósitos de metal duro/aço rápido com adições de TiC e compará-las com as de uma ferramenta comercial de metal duro. Posteriormente, apresentar um projeto estrutural de um FGM metal duro/aço rápido com adição de TiC, considerando tensão residual.

## 1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Misturar e sinterizar por PECS compósitos de metal duro/aço rápido com adição de TiC nas frações de volume de 5, 15, 25 e 35%;
- Caracterizar os pós de partida por difração de raios-X (DRX) para identificar as fases;
- Caracterização da estrutura do compósito por microscopia óptica, eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e DRX;
- Caracterização das propriedades física e mecânica dos compósitos, bem como compará-los entre si e com material de referência (metal duro comercial);
- Executar o projeto de um FGM metal duro/aço rápido com adição de TiC a partir de um modelo de tensão residual.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Processo de Metalurgia do Pó

A Metalurgia do Pó (*Powder Metallurgy* – PM) é um processo de fabricação que consiste em uma tecnologia de processamento de materiais na qual as peças são produzidas a partir de pós metálicos e/ou cerâmicos. Um pó pode ser definido como um sólido finamente particulado. Na PM os pós são comprimidos na forma desejada, para produzir compactos com coesão suficiente para permitir que eles sejam manuseados com segurança, e depois aquecidos para estabelecer a ligação entre as partículas e, assim, formar uma massa rígida. O compacto pode ser aquecido, em uma atmosfera protetora ou não. E a temperatura de trabalho ocorre abaixo do ponto de fusão do principal constituinte. Durante o aquecimento, as partículas individuais se unem e conferem ao material resistência suficiente para o uso pretendido. Este processo de fabricação é utilizado, principalmente, quando a peça exige elevada resistência mecânica, ao desgaste e a temperatura de processamento do material excede àquilo praticado na fundição (UPADHYAYA, 2002; EPMA, 2008; KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009).

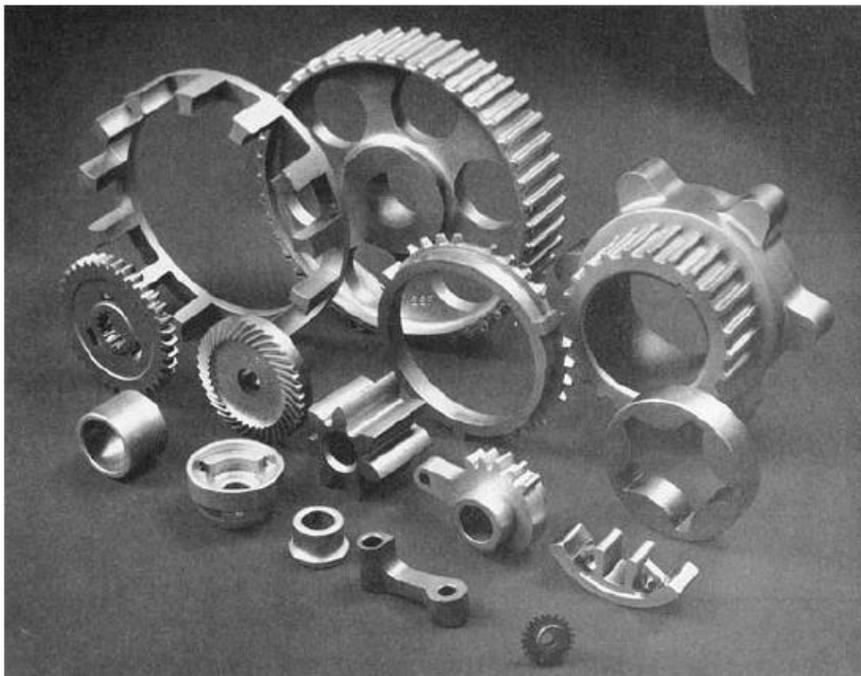
Os métodos de produção de PM devem ser automatizados para garantir uma produção econômica. As peças geralmente são produzidas próximas da forma final (*net-shape forming*), eliminando ou reduzindo a necessidade de processamento subsequente. O processo envolve pouquíssimo desperdício de material; cerca de 97% dos pós iniciais são convertidos em produto. Isso é vantagem em relação aos processos de fundição, nos quais os canais de entrada de distribuição e massalotes são desperdícios de material no ciclo de produção. Em termos de controle dimensional do produto, tolerâncias de 0,13 mm são mantidas rotineiramente (KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009; GROOVER, 2010).

Devido aos requisitos da peça ou a natureza do material, é possível fabricar componentes pela metalurgia do pó com um nível de porosidade especificado. Esse recurso é utilizado para a produção de peças de metais porosos, como filtros, rolamentos e engrenagens impregnados de óleo, geralmente chamados de mancais auto lubrificantes. Metais refratários possuem pontos de fusão muito altos, como tungstênio, molibdênio, nióbio, tântalo e rênio. O tungstênio, por exemplo, usado nas lâmpadas incandescentes na forma de filamentos e em ferramentas para a indústria foi um material precursor para o desenvolvimento da tecnologia PM. Certas combinações de ligas metálicas, compósitos, cermets e cerâmicas também são produzidos por esse processo (EPMA, 2008).

Existem limitações e desvantagens associadas ao processamento por PM. Os custos com ferramentas e equipamentos são altos, os pós são caros e existem dificuldades em armazenar e manuseá-los (pode haver degradação do metal ao longo do tempo e riscos de incêndio em estoques devido aos particulados). Existem limitações de tamanho e geometria da peça, porque os pós podem não fluir facilmente pela matriz durante a prensagem, deve haver previsão para a ejeção da peça da matriz após a prensagem, pode ocorrer variação de densidade ao longo da dimensão da peça, especialmente, para geometrias complexas, além disso ocorre mudança de dimensão (contração) do componente e risco associado aos pós, ignição e inalação (BLACK; KHOSER, 2012).

Os materiais metálicos mais processados pela metalurgia do pó são ligas de ferro, aço e alumínio. Na Figura 1 tem-se exemplos de peças. Outros metais incluem cobre, níquel e metais refratários, como molibdênio e tungstênio. Os carbonetos metálicos, como o carboneto de tungstênio, são frequentemente incluídos no escopo da metalurgia do pó. Existe uma estreita correlação entre a tecnologia PM e os aspectos do processamento de cerâmica. Em cerâmicas (exceto vidro), o material de partida também é pó; portanto, os métodos para caracterizar os pós e peças estão intimamente relacionados aos da PM (GROOVER, 2010; BLACK; KHOSER, 2012).

Figura 1 – Peças típicas fabricadas por PM. A maioria dos componentes tem massa inferior a 2,2 Kg, embora peças grandes com 22 Kg também podem ser produzidas.



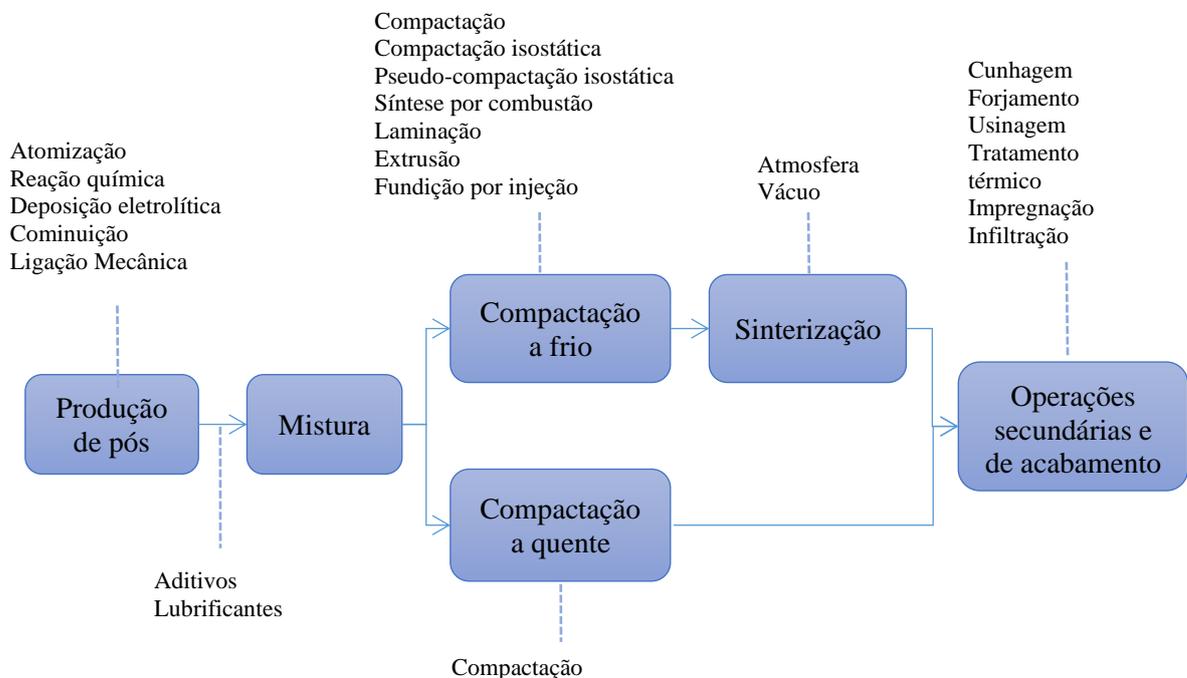
Fonte: (GROOVER, 2010).

Em resumo, o processo de metalurgia do pó consiste basicamente nas operações em sequência (KANG, 2005; KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009):

1. Produção de pós
2. Mistura
3. Compactação
4. Sinterização
5. Operações de acabamento

Na Figura 2 é mostrado um esquema com a sequência das etapas de processamento da PM com detalhes das operações.

Figura 2 – Fluxograma das etapas do processo PM com detalhes de algumas operações.



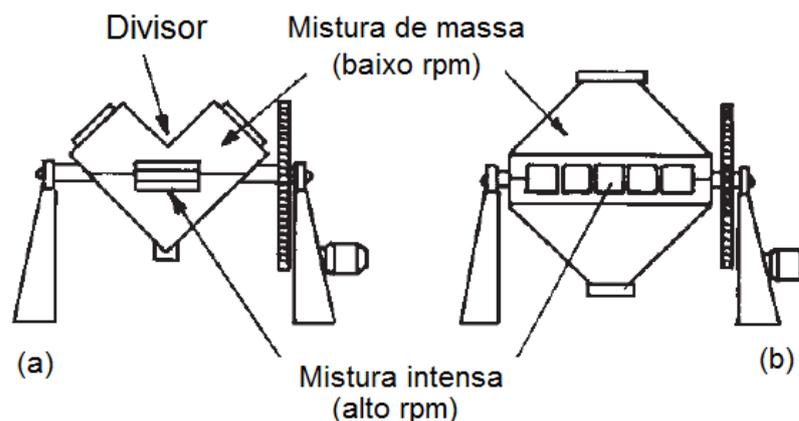
Fonte: Adaptado (KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009).

Existem vários métodos de produção de pós, e a maioria dos pós pode ser produzida por mais de um método; a escolha depende dos requisitos do produto final (KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009). A estrutura inicial formada a partir de pós é denominada como estado a "verde", refletindo a condição não queimada do pó. O pó moldado, mas não queimado, é frequentemente denominado de compacto, para refletir a condição prensada. A maioria dos compactos é preparada aplicando pressão ao pó para aumentar a densidade e definir a forma da peça. Um compacto verde é geralmente frágil; pílulas de vitaminas ou aspirina, são exemplos comuns de pós prensados. Quando essas formas compactadas são sinterizadas, ocorre a melhora da resistência e de outras propriedades (GERMAN, 1996).

Diferentes técnicas têm sido empregadas para a preparação de pós, como por redução química e decomposição química, deposição eletrolítica, atomização, cominuição, ligação por meio mecânico de pós metálicos, entre outros (UPADHYAYA, 2002; KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009; BLACK; KHOSER, 2012).

A etapa de mistura dos pós consiste na adição de ligantes para facilitar a sinterização ou elementos de liga para melhoria de propriedades. O termo mistura é aplicado a uma operação do processo, quando envolve mais de um tipo de pó, por exemplo, mistura de lubrificante sólido com pó metálico ou pós de materiais diferentes. Entre os vários tipos de misturadores disponíveis, os seguintes são os mais comuns para pós metálicos: misturador de cone duplo e misturador em V (Figura 3). O misturador de cone duplo consiste em cilindros verticais com extremidades cônicas, que giram em torno de um eixo horizontal. Essa rotação fornece movimento para dentro e para fora da área cônica. Dessa forma, ocorre a mistura completa dos pós com pouca ou nenhuma alteração no tamanho e na forma das partículas individuais. No segundo exemplo o misturador em V é construído juntando dois cilindros de comprimento igual em um 'V'. À medida que o 'V' gira em torno de seu eixo horizontal, a carga de pó se divide para as extremidades e volta a se acumular no centro do cone, promovendo a mistura (UPADHYAYA, 2002).

Figura 3 – Misturador (a) em V; e (b) de cone duplo.



Fonte: Adaptado (UPADHYAYA, 2002).

A resistência da peça compactada e não sinterizada depende da pressão de compactação. A prensagem, geralmente, é realizada à temperatura ambiente, serve para dar forma e resistência suficiente para o manuseio da peça, além de aumentar a densidade ao máximo possível. Existe uma variedade de processos de moldagem/compactação de pós. Como exemplo, pode-se citar, prensas mecânicas ou hidráulicas, prensagem isostática a frio, moldagem por injeção, laminação, extrusão (ZHU *et al.*, 2001; KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009).

Em cada caso, para o compacto alcançar/atingir resistência, é necessário um tratamento de queima conhecido como sinterização (GERMAN, 1996).

Finalmente, o processo de metalurgia do pó se relaciona com outros processos de fabricação (conformação, usinagem, tratamento térmico, etc.) através da etapa de operações secundárias e de acabamento, citado no fluxograma da Figura 2.

### 2.1.1 Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico para a ligação de partículas em uma estrutura coerente e predominantemente sólida por meio de eventos de transporte de massa que ocorrem frequentemente em escala atômica. A ligação entre partículas leva a um aumento de resistência e a uma redução de energia do sistema (GERMAN, 1996).

Uma abordagem para desenvolver uma compreensão da sinterização é relacionar as alterações no comportamento do material durante o tratamento térmico com as variáveis controláveis do processo. A análise da operação pode ser feita empiricamente medindo o comportamento de sinterização sob um conjunto de condições controladas ou teoricamente modelando o processo (RAHAMAN, 2003).

Grande parte da dificuldade em definir e analisar a sinterização se baseia nas muitas mudanças que o material pode sofrer, e que podem ocorrer simultaneamente ou consecutivamente. Logo, a sinterização é um processo complexo, e para qualquer material e condições de operação, é provável que haja diferentes estágios de sinterização, forças motrizes e mecanismos de transporte de massa associado (UPADHYAYA, 2002).

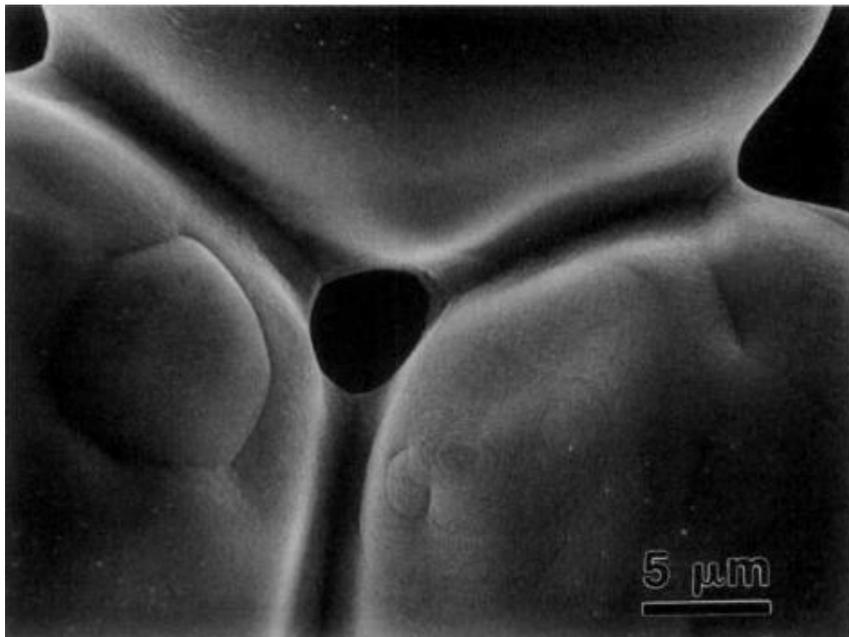
De acordo com German (1996), os pós não preenchem os espaços com eficiência, assim, todas as estruturas formadas a partir de pó são inicialmente porosas. Logo, a densidade do sinterizado,  $\rho$ , é um parâmetro que pode ser definida como a massa por unidade de volume. No entanto, ao trabalhar com estruturas em pó, a densidade do compacto é frequentemente expressa como uma fração ou porcentagem da densidade sólida, designada  $V_S$ . Assim, a fração volumétrica da fase sólida pode ser definida, como  $V_S = \rho/\rho_T$ , onde  $\rho_T$  é a densidade teórica do material. Alternativamente, a fração de volume da porosidade,  $V_P$ , é o espaço vazio fracionário no compacto, onde  $V_P = 1 - \rho/\rho_T$ . Por definição, a densidade fracionária do sólido mais a porosidade fracionária é igual à unidade, equação (1).

$$V_P + V_S = 1 \tag{1}$$

Portanto, a densidade teórica corresponde à densidade do sólido sem poros. De maneira geral, a densidade é o parâmetro mais importante envolvido no estudo da sinterização. Esta propriedade se relaciona à cinética da sinterização e se correlaciona com muitas propriedades dos materiais sinterizados. As densidades fracionárias (porcentagens da teórica) são úteis para comparar o comportamento geral dos sistemas de pós sem a confusão de diferentes valores de densidades teóricas (GERMAN, 1996).

Em uma escala microestrutural a ligação entre as partículas do pó, estabelecida devido à sinterização, se evidencia à medida que pescoços coesos crescem nos contatos. A Figura 4 é uma micrografia de microscópio eletrônico de varredura da formação do pescoço entre partículas esféricas sinterizadas em estado sólido.

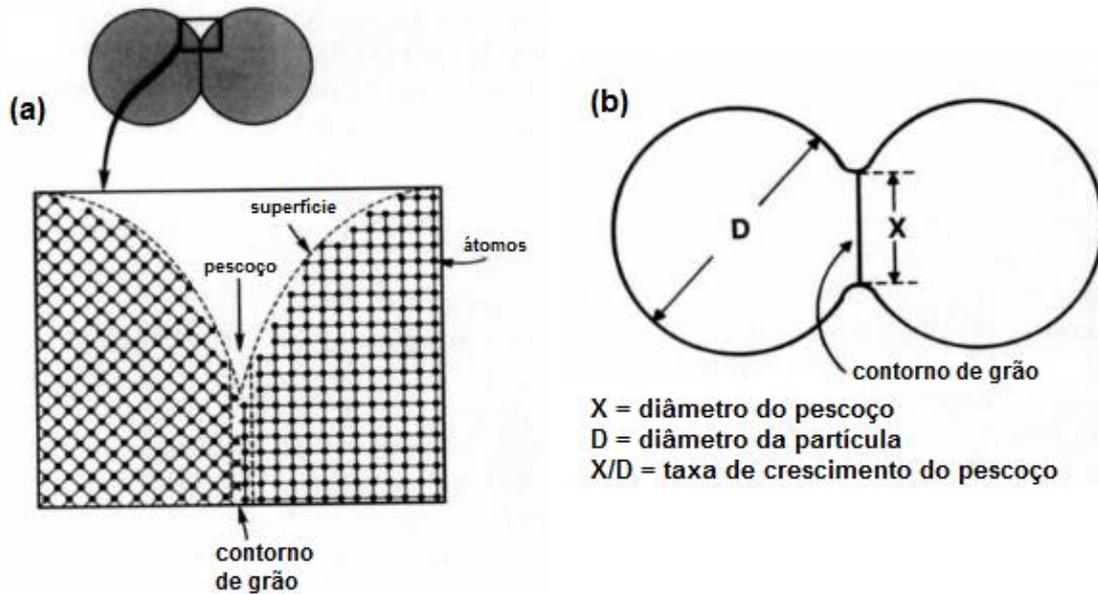
Figura 4 – Micrografia eletrônica de varredura de ligações sinterizadas formadas entre partículas esféricas em contato pontual, destacando a formação do pescoço.



Fonte: (GERMAN, 1996).

Outra medida de sinterização é a razão do tamanho do pescoço  $X/D$ , definida como o diâmetro do pescoço  $X$  dividido pelo diâmetro das partículas  $D$ , conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – (a) A ligação atômica interrompida no pescoço em crescimento (contorno de grão); (b) Definição da taxa de crescimento do pescoço em termos da geometria de duas partículas sinterizadas.



Fonte: Adaptado (GERMAN, 1996).

Observe-se na Figura 5 que cada partícula é composta de átomos, geralmente em um arranjo cristalino. O pescoço contém uma zona de ligação atômica interrompida, onde os cristais se encontram, denominada contorno de grão. A sinterização depende de como os átomos se movem para crescer o pescoço. O crescimento de pescoço entre partículas, com perda de área superficial, pode ocorrer em alguns compactos sem alteração de densidade. Por outro lado, além de sofrer crescimento de pescoço, um compacto durante a sinterização pode contrair, densificar e aumentar a resistência (GERMAN, 1996).

O termo contração (*shrinkage*) refere-se a uma diminuição nas dimensões lineares entre partículas ou do sinterizado, enquanto expansão (*swelling*) refere-se a um aumento nas dimensões. A densificação ou contração de uma peça sinterizada é um fenômeno frequente em praticamente todos os tipos de sinterização. No entanto, a sinterização pode ocorrer sem qualquer contração; expansão ou alteração dimensional, todavia isso não implica em completa densificação, ou seja, ausência de porosidade (UPADHYAYA, 2002).

A contração é uma alteração dimensional linear utilizada como medida de sinterização caracterizada por,  $\Delta L/L_0$ , em que  $\Delta L$  é a variação da dimensão do compacto tratado termicamente, dividida pela dimensão inicial,  $L_0$ . Medidas como densidade e contração fornecem informações substanciais sobre alterações microestruturais no material durante a sinterização. Por outro lado, são comuns variações na densidade em um pó compactado nas direções axial e radial. Logo, isso pode ser considerado em avaliações mais aprofundadas envolvendo contração e/ou expansão (GERMAN, 1996).

Uma baixa densidade inicial de empacotamento resulta em considerável mudança dimensional durante a sinterização, caso sejam obtidas altas densidades finais. É essa mudança dimensional que empena ou distorce muitas estruturas sinterizadas. Assim, embora seja desejável uma maior densidade inicial, também há o benefício de menor contração durante a sinterização para fins de controle dimensional. A equação (2) expressa o parâmetro densificação  $\psi$  que indica alteração na densidade devido à sinterização dividida pela alteração necessária para se obter um sólido sem poros, sendo  $V_S$  a densidade do sólido e  $V_G$  a densidade do compacto a verde.

$$\psi = \frac{V_S - V_G}{1 - V_G} \quad (2)$$

Portanto, densificação, densidade final, tamanho do pescoço, área de superfície da partícula e contração são medidas relacionadas à eliminação de poros durante a sinterização (GERMAN, 1996).

Os estágios de sinterização podem ser agrupados na seguinte sequência (UPADHYAYA, 2002):

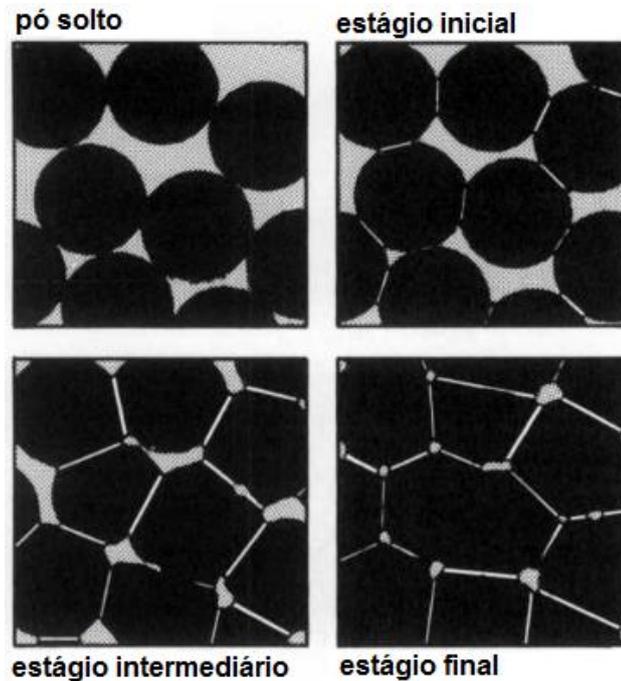
1. Ligação inicial entre partículas
2. Crescimento do pescoço
3. Fechamento do canal de poros
4. Arredondamento de poros
5. Densificação ou contração dos poros
6. Poros grosseiros

Às vezes, alguns estágios se sobrepõem aos estágios posteriores. Entre os vários mecanismos de transporte de massa, são predominantes evaporação e condensação, superfície, contorno de grão, difusão de volume e deformação plástica (UPADHYAYA, 2002).

Thümmeler e Oberacker (1993) e German (1996) citam os estágios da sinterização conforme a Figura 6, em que dependendo da fabricação das partículas e do material do compacto, as ligações iniciais variam de contatos pontuais a interfaces altamente deformadas. Com a sinterização, os contatos aumentam de tamanho e, no estágio inicial, ocorre uma extensa perda de área superficial. À medida que a estrutura dos poros se torna arredondada, as partículas discretas são menos evidentes e o estágio intermediário da sinterização ocorre. Isso é caracterizado por uma estrutura de poros tubular e arredondado que é aberta para a superfície do compacto. Assim, o gás pode permear através do espaço aberto. À medida que os poros diminuem, estes tendem a ficar esferoidizados, não mais conectados à superfície e podem

aprisionar gás, definindo o estágio final de sinterização em que se destaca o crescimento de grão.

Figura 6 – Estágios da sinterização.



Fonte: Adaptado (GERMAN, 1996).

Os estágios da sinterização se referem às categorias geométricas para analisar o processo de fluxo de massa, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Estágios clássicos da sinterização.

Estágio	Processo	Perda de área de superfície	Densificação	Crescimento de grão
<i>Adesão</i>	Formação de contato	Mínimo, a menos que compactado em altas pressões	Nenhuma	Nenhum
<i>Inicial</i>	Crescimento de pescoço	Significante, até 50% de perda	Pequena a princípio	Mínimo
<i>Intermediário</i>	Arredondamento e alongamento dos poros	Perda quase total de porosidade aberta	Significante	Aumento no tamanho do grão e do poro
<i>Final</i>	Fechamento dos poros, densificação final	Insignificante perda adicional	Lenta e relativamente mínima	Extenso crescimento de grãos e poros

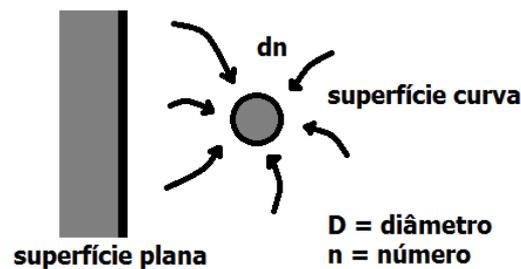
Fonte: Adaptado (GERMAN, 1996).

### 2.1.2 Características da sinterização

Após o aquecimento, as partículas do pó se ligam, aumentando a resistência do sinterizado. Em partículas de tamanho pequeno, a alta relação área/volume da superfície garante que as forças de superfície sejam relativamente grandes. Para a sinterização ocorrer, deve haver uma diminuição na energia livre do sistema. A curvatura das superfícies livres e a pressão aplicada, quando usada, fornecem a principal força motriz para que a sinterização ocorra, enquanto a energia térmica garante a mobilidade atômica (GERMAN, 1996; RAHAMAN, 2003; KANG, 2005).

German (1996) caracteriza o fenômeno da sinterização, considerando a geometria do modelo esboçada na Figura 7, consistindo em uma partícula esférica na proximidade de uma superfície plana do mesmo material.

Figura 7 – Placa e esfera usadas para analisar a diferença de energia associada a uma superfície curva.



Fonte: (GERMAN, 1996).

A esfera de diâmetro  $D$  tem volume  $V$ , equação (3), e área de superfície  $A$ , dada pela equação (4).

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

$$A = \pi D^2 \quad (4)$$

O volume da esfera representa uma coleção de  $n$  átomos, cada um com um volume  $\Omega$ , conhecido como volume atômico ( $V = n\Omega$ ). Se a esfera sofrer uma mudança no número de átomos  $dn$ , haverá uma mudança correspondente no diâmetro  $dD$  e no volume  $dV$ , equação (5).

$$dV = \Omega dn = \frac{\pi D^2 dD}{2} \quad (5)$$

Entre a superfície plana e a esfera, existe uma diferença de potencial químico,  $\Delta U$ , equação (6), devido à maior área de superfície por unidade de volume da esfera. Essa diferença

de potencial químico está relacionada à mudança na energia da superfície,  $\gamma$ , com a adição de novos átomos à esfera:

$$\Delta U = \gamma \frac{dA}{dn} = \gamma \cdot 2\pi D \frac{dD}{dn} \quad (6)$$

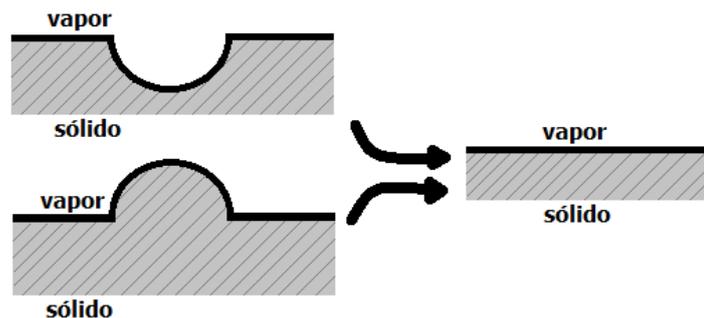
Observe na equação (5) que  $\frac{dD}{dn} = 2\Omega/A$ , levando a uma diferença no potencial químico entre a superfície esférica e a superfície plana que pode ser escrita da seguinte maneira.

$$\Delta U = \frac{4\gamma\Omega}{D} \quad (7)$$

A equação (7) indica que a energia excessiva por átomo na esfera depende do inverso do tamanho da partícula. Portanto, pequenas partículas são mais energéticas, ou seja, pós com tamanho de partícula pequeno promovem uma sinterização mais rápida. É evidente que, em um sistema que consiste em superfícies côncavas e convexas, existirão outros gradientes de energia na microestrutura que impulsionam o transporte de massa.

Como esboçado na Figura 8, uma superfície sólida côncava tende a encher e uma superfície convexa tende a achatar. Em um pó compacto constituído por uma mistura de poros e partículas, o efeito da sinterização é eliminar a curvatura da superfície. As partículas esféricas são superfícies convexas que representam fontes de massa. Enquanto, o poro entre as partículas usa essa massa para preencher os vazios onde a curvatura é côncava.

Figura 8 – Alterações efetivas da curvatura para superfícies convexas e côncavas com convergência para formar uma superfície plana.



Fonte: (GERMAN, 1996).

Para a situação esboçada na Figura 7, a adição de átomos à esfera leva a um aumento de energia que é efetivamente o mesmo que uma tensão (ou pressão),  $\sigma$ , trabalhando contra o crescimento do volume, equação (8).

$$\sigma dV = \Delta U dn \quad (8)$$

Por substituição das equações (5) e (7), a tensão efetiva na esfera é dada pela equação (9).

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} \quad (9)$$

Esta equação representa a tensão associada a uma superfície curva. Note que o crescimento da partícula tende a formar um plano, correspondente à,  $D = \infty$ ; logo, a tensão que promove o crescimento do volume tende a zero,  $\sigma = 0$ .

Na sinterização a altas temperaturas, essa tensão direciona o fluxo de massa para fornecer ligação de partículas e outras ações que removem a curvatura da superfície no sistema de sinterização. Assim, a área superficial diminui e a escala da microestrutura aumenta. A tensão da superfície é semelhante à pressão necessária para distorcer um filme de uma bolha de sabão. A tendência natural é formar um filme plano sem curvatura ( $D = \infty$ ), de modo que uma bolha esférica representa uma estrutura que apresenta uma tensão ou pressão mais alta no interior do que no exterior. Quanto menor a bolha, maior a tensão. Nem toda a energia da superfície está disponível para sinterização. Para um sólido cristalino, quase todos os contatos de partículas evoluirão inicialmente a um contorno de grão com uma energia de contorno associada. Os contornos dos grãos são regiões defeituosas com alta mobilidade atômica, sendo importantes para o movimento atômico. O mecanismo de sinterização descreve o caminho do fluxo de massa. Nos pós inorgânicos, os mecanismos de difusão são dominantes, incluindo o fluxo sobre superfícies livres, ao longo dos contornos de grãos ou através da estrutura cristalina. Para a maioria dos materiais, a sinterização ocorre geralmente através da ação simultânea de vários mecanismos, embora um seja geralmente dominante (GERMAN, 1996; KANG, 2005).

Na cerâmica cristalina, o transporte de matéria ocorre predominantemente por difusão de átomos, íons ou outras espécies carregadas. A taxa de difusão depende do tipo e da concentração dos defeitos no sólido (vazios, Frenkel, Schottky); sendo também influenciada pelas variáveis da operação de sinterização e do material (RAHAMAN, 2003).

Em resumo, dois fatores são importantes para o transporte de massa na sinterização: tensão (ou força) e mobilidade. A tensão de sinterização é maior com partículas menores e áreas superficiais mais altas, e a mobilidade aumenta com temperaturas mais altas. O calor permite o movimento atômico para que ocorra a sinterização em resposta à tensão aplicada. A maioria dos processos de sinterização é ativada termicamente, o que significa que uma energia de entrada é necessária para o fluxo de massa. Por exemplo, na sinterização por difusão, o movimento depende de o átomo atingir uma energia igual ou superior à necessária para se libertar de seu local atual e passar para um novo. A população de vazios atômicos e o número

de átomos com energia suficiente para se movimentar variam como a relação de temperatura de Arrhenius, equação (10).

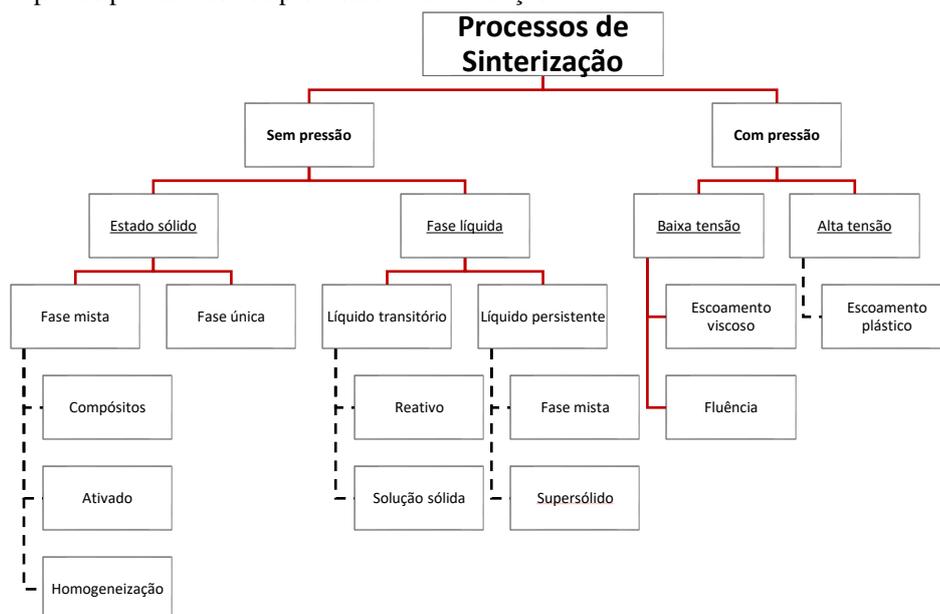
$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

Em que  $N/N_0$  é a razão entre locais disponíveis ou átomos ativados e átomos totais,  $Q$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante de gás e  $T$  é a temperatura absoluta. A sinterização é mais rápida em temperaturas mais altas devido ao aumento do número de átomos ativos e dos locais disponíveis. Assim, a temperatura é um parâmetro dominante na definição de um ciclo de sinterização. Outros fatores importantes incluem o tamanho das partículas, pressão aplicada, formação de uma fase líquida, tempo de sinterização, taxa de aquecimento e atmosfera do processo (GERMAN, 1996; KANG, 2005).

### 2.1.3 Categorias de sinterização

O diagrama da Figura 9 ajuda a relacionar as principais técnicas de sinterização. Em uma categorização geral, a pressão é a primeira consideração a ser feita. A maioria dos tratamentos térmicos é realizada sem pressão externa (sinterização sem pressão). As técnicas de sinterização assistidas por pressão representam um híbrido entre abordagens para se alcançar alta densidade, como prensagem isostática a quente, que usa a pressão do gás para remover a porosidade remanescente, e sinterização sem pressão (GERMAN, 1996).

Figura 9 – Mapa dos parâmetros dos processos de sinterização.



Fonte: Adaptado (GERMAN, 1996).

Na ausência de uma reação química, a pressão aplicada externamente fornece uma contribuição para a força motriz de transporte de massa, quando ocorre sobre uma parte significativa da etapa de aquecimento, como na prensagem a quente e na prensagem isostática a quente. A pressão externa trabalha no sistema de partículas e, para 1 mol de partículas, o trabalho realizado pode ser aproximado pela equação (11).

$$W = p_a V_m \quad (11)$$

Em que  $p_a$  é a pressão aplicada e  $V_m$  é o volume molar.  $W$  representa a força motriz da densificação devido à aplicação de uma pressão externa. Para  $p_a = 30$  MPa, que é um valor típico da tensão aplicada na prensagem a quente, e  $V_m = 25 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>, então  $W = 750$  J (RAHAMAN, 2003).

A pressurização durante a sinterização é mais útil no processamento de materiais que não respondem aos ciclos tradicionais de sinterização: por exemplo, compósitos e intermetálicos de alta temperatura. A pressão pode ser baixa, dando densificação controlada por fluência difusional. Alternativamente, a densificação a altas pressões é rápida se a tensão efetiva exceder a resistência ao escoamento do material, sendo este um mecanismo, que envolverá também deslizamento de contornos de grão. A pressão é geralmente hidrostática (prensagem isostática a quente) ou uniaxial (forjamento e prensagem a quente) (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1996).

Uma grande distinção entre técnicas de sinterização sem pressão está entre processos de estado sólido e fase líquida. Entre os processos de estado sólido, existem opções envolvendo a segunda fase (sólida). Isso inclui homogeneização compacta (como ocorre com pós misturados que são solúveis entre si), sinterização ativada e sinterização de fase mista no estado sólido. O último processo é a base para a sinterização de compósitos. A sinterização ativada é um processo de estado sólido em que uma segunda fase sólida contribui para a rápida ligação de partículas. Em tal situação, a sinterização ocorre em um campo bifásico de equilíbrio, como em aços de alto carbono a temperaturas em que coexistem ferrita (ferro cúbico de corpo centrado (Fe – CCC) e cementita (Fe<sub>3</sub>C). A homogeneização ocorre durante a sinterização de pós mistos que formam um produto monofásico, como alumina e cromo, que formam uma solução sólida (GERMAN, 1996).

A operação de sinterização é quase invariavelmente realizada sob uma atmosfera protetora ou a vácuo, devido às grandes áreas de superfície envolvidas e a temperaturas entre 60 e 90% do ponto de fusão do metal ou ligas. Para misturas de pó, no entanto, a temperatura

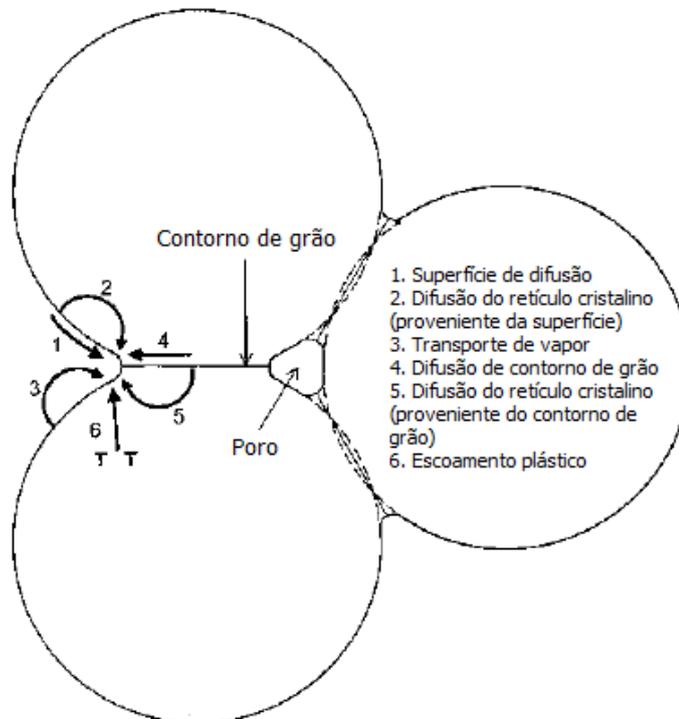
de sinterização pode estar acima do ponto de fusão do constituinte de menor ponto de fusão, por exemplo, ligas de cobre/estanho, peças estruturais de ferro/cobre, carboneto de tungstênio/cobalto, de modo que a sinterização em todos esses casos ocorra na presença de uma fase líquida, definindo o termo sinterização com formação de fase líquida, que pode ser transitório ou persistente (EPMA, 2008).

O líquido melhora as taxas de transporte de massa. Também exerce um efeito de capilaridade sobre as partículas que é equivalente a uma grande pressão externa. Devido às vantagens de custo e produtividade, o maior nível de sinterização industrial é realizado na presença de fase líquida. Estima-se que mais de 70% dos produtos sinterizados sejam processados dessa forma. Isso inclui aços inoxidáveis, superligas, *sialon* (composições à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), aluminatos, aços para ferramentas, titanatos,  $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ , Fe-Nd-B, Co-Sm, TiC-Fe,  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ , WC-Co, Fe-P, Mo-Cu, W-Ag, Cu-Sn, W-Ni-Fe e Fe-Cu-C como exemplos comuns (GERMAN, 1996).

A sinterização de materiais policristalinos ocorre por transporte difusional de matéria por caminhos que definem os mecanismos de sinterização. Como citado anteriormente, a matéria é transportada de regiões com maior potencial químico para regiões com menor potencial químico. Na prática, mais de um mecanismo pode operar durante qualquer regime de sinterização, e a ocorrência de múltiplos mecanismos dificulta a análise das taxas de sinterização e a determinação dos mecanismos de sinterização. O transporte de matéria na sinterização em estado sólido pode ocorrer por pelo menos seis caminhos, ver Figura 10. Todos eles levam à ligação e ao crescimento dos pescoços entre as partículas; portanto, a resistência do pó compacto aumenta durante a sinterização. A difusão na superfície, a difusão no retículo cristalino a partir de partículas da superfície para o pescoço e o transporte de vapor (mecanismos 1, 2 e 3) levam ao crescimento do pescoço sem densificação e são referidos como mecanismos não promovem a densificação. A difusão dos contornos de grãos e a difusão do retículo cristalino dos contornos dos grãos (mecanismos 4 e 5) são os mecanismos de densificação mais importantes nas cerâmicas policristalinas. A difusão de contorno de grão para o poro permite o crescimento do pescoço e a densificação. O escoamento plástico por movimento de discordância (mecanismo 6) também leva ao crescimento e densificação do pescoço, mas é mais comum na sinterização de pós metálicos. Os mecanismos 4, 5 e 6 promovem contração, pois a massa origina do interior da partícula e se deposita no pescoço. Os mecanismos que não promovem a densificação não podem ser simplesmente ignorados porque, quando ocorrem,

reduzem a curvatura da superfície do pescoço (isto é, a força motriz da sinterização) e, assim, reduzem a taxa dos mecanismos de densificação (RAHAMAN, 2003).

Figura 10 – Seis mecanismos diferentes que podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas.



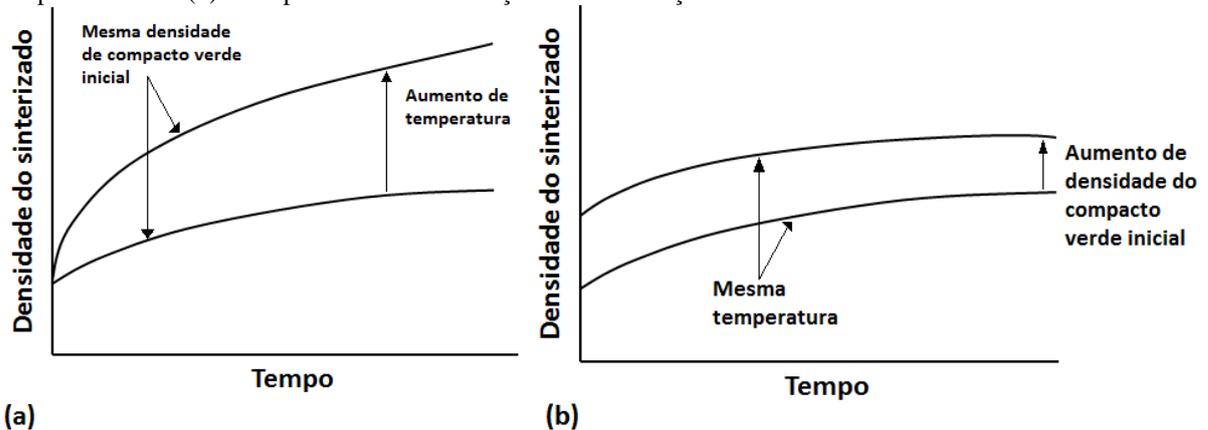
Fonte: Adaptado (RAHAMAN, 2003).

#### 2.1.4 Parâmetros de sinterização

Os fatores envolvidos na sinterização, chamados variáveis de processo, são principalmente variáveis termodinâmicas, como temperatura, taxa de aquecimento e resfriamento, tempo, atmosfera e pressão. Muitos estudos de sinterização examinam os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização para avaliar a sinterabilidade de pós. No entanto, entre os diversos parâmetros, os efeitos da atmosfera de sinterização e pressão são relevantes, mas de difícil compreensão (KANG, 2005).

Ao aumentar a temperatura de sinterização, aumenta-se a taxa e a magnitude de quaisquer alterações que ocorram durante o tratamento térmico. Na Figura 11 (a) é ilustrado o efeito do aumento da temperatura para amostras com mesma densidade verde inicial, enquanto na Figura 11 (b) ilustra-se o aumento da densidade do compacto verde inicial para amostras com a mesma temperatura de sinterização. O aumento da temperatura tem efeito maior na densidade do sinterizado do que o aumento da densidade inicial do compacto verde (antes da sinterização) (UPADHYAYA, 2002).

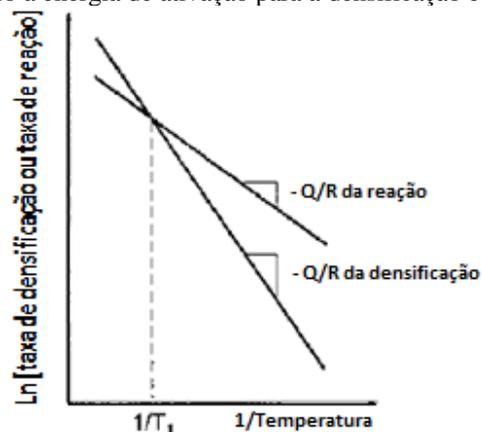
Figura 11 – Curva de tempo por densidade de sinterização mostrando os efeitos de aumentar (a) a densidade do compacto verde e (b) a temperatura de sinterização na densificação.



Fonte: Adaptado (UPADHYAYA, 2002).

Embora a densificação e a reação (referente ao transporte de massa) provavelmente ocorram por diferentes mecanismos, ambos envolvem difusão e, portanto, espera-se que sejam ativados termicamente, de modo que as taxas de difusão tenham uma relação com a Equação de Arrhenius (equação (10)). A dependência da taxa de densificação e da taxa de reação na temperatura é esboçada na Figura 12, em que se assume que a energia de ativação para a densificação é maior que a da reação. Nesse caso, o aumento da temperatura leva a um aumento na taxa de densificação em relação à taxa de reação (RAHAMAN, 2003).

Figura 12 – Efeito da temperatura de sinterização nas taxas de reação e densificação durante a sinterização de uma mistura de pós quando a energia de ativação para a densificação é maior que para a reação.



Fonte: Adaptado (RAHAMAN, 2003).

Ainda que o grau de sinterização aumente com o tempo, o efeito desta variável é pequeno em comparação com a dependência da temperatura. A perda de força motriz com o aumento do tempo a qualquer temperatura é uma das razões pelas quais é tão difícil remover toda a porosidade na sinterização. Uma alternativa que pode ser feita para alcançar as propriedades desejadas das peças sinterizadas é utilizar tempos de sinterização mais curtos e

temperaturas correspondentemente mais altas. No entanto, os custos de manutenção e o consumo de energia de um forno aumentam quando a temperatura operacional é aumentada (UPADHYAYA, 2002).

A razão mais importante para usar atmosferas especiais para sinterização é promover uma proteção contra oxidação e reoxidação dos pós sinterizados. A maioria dos metais de importância técnica reage com o gás da atmosfera ao seu redor, mesmo em temperatura ambiente, e esta reação é muito maior quando o material é tratado em altas temperaturas. Existem várias outras maneiras nas quais a atmosfera de sinterização pode influenciar no processo básico, por exemplo, reduzindo a atmosfera de oxidação pode-se criar uma alta mobilidade de átomos. Os átomos de gás da atmosfera de sinterização podem entrar no compacto de sinterização através de poros interconectados. Mais tarde, eles podem ficar presos em poros fechados, dificultando sua contração (*shrinkage*) e a completa densificação. Átomos de gás da atmosfera de sinterização também podem se difundir no metal (UPADHYAYA, 2002).

Na prática, é usado principalmente hidrogênio seco, misturas de nitrogênio/hidrogênio e hidrocarbonetos parcialmente queimados, embora o primeiro seja frequentemente excluído por causa do custo. No entanto, é usado para sinterizar carbonetos e materiais magnéticos do tipo *Alnico*. Para aços sinterizados, ou seja, ligas ferrosas contendo carbono como elemento de liga, o potencial de carbono da atmosfera é muito importante. Deve estar em equilíbrio com o aço. Na última década, o tipo de atmosfera mais comumente adotada para a sinterização de peças ferrosas é chamada de 'sintéticas', também chamadas de atmosferas baseadas em nitrogênio, uma vez que são produzidas por uma cuidadosa mistura predominantemente de nitrogênio com hidrogênio (geralmente no nível de 5 a 10% em volume). Para a sinterização de aços, um gás hidrocarboneto também é frequentemente adicionado em proporções predeterminadas, a fim de reduzir qualquer oxigênio residual contido na porosidade das peças (EPMA, 2008).

O vácuo pode ser considerado como um caso especial de atmosfera controlada, provavelmente o melhor do ponto de vista científico. O gás dentro do compacto é prontamente removido em metais facilmente oxidáveis, como alumínio, berílio, nióbio e tântalo, cujos óxidos não são reduzidos mesmo pelas melhores atmosferas redutoras gasosas. Além do custo do equipamento e das taxas de produção relativamente baixas, o processo é mais difícil de tornar contínuo e automatizado, todavia, os resultados são bastante satisfatórios. Para certas aplicações especiais, a sinterização a vácuo está se tornando o padrão, por exemplo, para aço rápido e

outros aços altamente ligados (especialmente aços contendo cromo), metais duros (especialmente os que contêm TiC, TaC ou NbC) e ligas de titânio (EPMA, 2008).

A aplicação de uma pressão externa a um pó compacto resulta em um aumento direto na força motriz da densificação e um aumento na cinética da densificação. Por outro lado, o crescimento de grãos não está relacionado à pressão externa aplicada. Portanto, o efeito de uma pressão externa é mais eficaz em sistemas em que a taxa de crescimento de grãos em relação à taxa de densificação é alta. À medida que a taxa de densificação é aumentada pela pressão externa, a temperatura de sinterização e o tempo de sinterização podem ser reduzidos e o crescimento de grãos suprimido (KANG, 2005).

### 2.1.5 Sinterização sob pressão

Estão disponíveis dois tipos diferentes de aplicação de pressão: unidirecional e isostática. O primeiro é tipificado por prensagem a quente (*Hot-Press Sintering* – HP) e o segundo por prensagem isostática a quente (*Hot Isostatic Press Sintering* – HIP). A prensagem a quente é usada para prensar unidirecionalmente um pó compacto em uma matriz a uma temperatura alta usando uma pressão moderada, 20 a 50 MPa, em geral, para uma matriz de grafite. A prensagem isostática a quente de compactos em pó geralmente é feita após o encapsulamento dos compactos dentro de um recipiente, usando um gás inerte de pressão mais alta que a HP, até 300 MPa. Além da sinterização, o HIP também é usado nas tentativas complementares de se obter uma densificação completa ou reparar as falhas restantes após a utilização de outras técnicas de sinterização. Essa aplicação é tão comum quanto o seu papel na sinterização pura. Nesse caso, como os poros são isolados nos compactos sinterizados, o encapsulamento geralmente não é necessário (KANG, 2005).

A prensagem a quente (HP) envolve a compressão de pó solto ou de um compacto de pó ajustado firmemente na cavidade da matriz, semelhante à recompressão, resultando em muito pouca deformação lateral, como mostrado na Figura 13(a). Geralmente, é realizada a taxas de deformação muito baixas em prensas hidráulicas. Na prensagem a quente, poros e vazios simplesmente colapsam sob deformação axial ou fratura do pó. Nesse aspecto, ela é semelhante à compactação a frio. A prensagem a quente envolve mecanismos de deformação plástica, fluência e difusão para causar fluxo localizado de material nos poros. Nesta técnica, o material é submetido à pressão lateral  $p'$ , além da pressão axial  $p$ , semelhante à recompressão (Figuras 13(b)). A diferença numérica entre  $p$  e  $p'$  diminui à medida que a densidade total é atingida. O fechamento dos poros por deformação plástica torna-se mais difícil à medida que

as pressões lateral e axial se aproximam da igualdade; isto é, um estado de tensão hidrostático. A prensagem a quente é usada principalmente para materiais especiais, como carboneto de tungstênio, berílio e cerâmica. Ela também é usada como um processo de consolidação para produzir tarugos para processamento posterior por forjamento ou extrusão convencional de materiais como ligas de alumínio PM de alta resistência, aços para ferramentas e superligas (ASM, 1998).

Figura 13 – Prensagem a quente: (a) modo de deformação; e (b) condições de tensão.



Fonte: Adaptado (ASM, 1998).

A pressão isostática a quente (HIP) é um processo que envolve o uso de gás em alta pressão aplicado isostaticamente em peças pré-sinterizadas ou no compacto verde envolvendo temperaturas elevadas realizada em um vaso de pressão especialmente construído. Ao consolidar pós metálicos o processo HIP deforma plasticamente o pó, que fecha a porosidade, promovendo a completa densificação da peça. A temperatura elevada no HIP varia de aproximadamente 480°C para pós de liga de alumínio a 1700°C para pós de tungstênio. A maior parte da atividade comercial do HIP é com ligas de aço e níquel, que são comumente pressionadas isostaticamente entre 1100°C e 1205°C. O gás argônio de alta densidade é o meio de pressão mais comum usado no processo, embora outros gases como o hélio ou o nitrogênio também possam ser usados. Pressões que variam de 20 a 300 MPa são possíveis, sendo 100 MPa as mais comuns. O processo HIP tem sido utilizado para promover a ligação por difusão em materiais dissimilares, a consolidação de pó encapsulado, a remoção da porosidade no interior das peças fundidas e a densificação dos componentes pré-sinterizados (ASM, 1998).

Recentemente, foi desenvolvida uma nova técnica similar a HP, na qual é aplicado um campo elétrico pulsado, a chamada sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS) ou *Spark Plasma Sintering* (SPS) (KANG, 2005).

### 2.1.6 Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (PECS)

Existem muitas técnicas de sinterização, como a sem pressão (*Pressureless* – PS), por prensagem a quente (*Hot Pressing* – HP), por pressão isostática a quente (*Hot Isostatic Pressing* – HIP), por microondas, a laser e sinterização por corrente elétrica pulsada (*Pulsed Electric Current Sintering* – PECS). PECS também é conhecida como técnica de sinterização assistida por campo elétrico (*Field Assisted Sintering Technique* – FAST) ou sinterização por centelhamento (*Spark Plasma Sintering* – SPS). Neste trabalho utilizar-se-á a nomenclatura PECS ou SPS para se referenciar à sinterização por corrente elétrica.

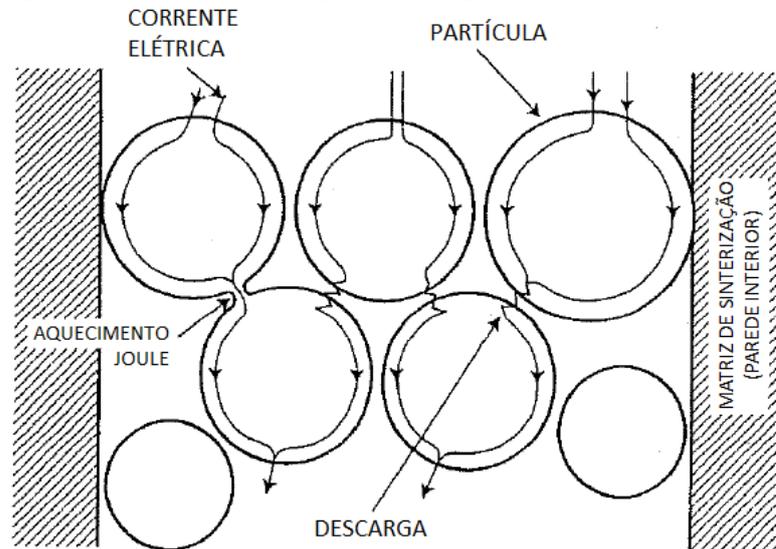
PECS é uma das mais avançadas técnicas de processamento usadas para sinterizar materiais em alta qualidade, inclusive pós nanométricos até a completa densificação com pouco crescimento de grão, devido à aplicação corrente elétrica e alta pressão diretamente aos pós durante a sinterização. Ela se assemelha ao HP, pois ambos utilizam carga uniaxial aplicada diretamente ao pó e matrizes com as mesmas características (WANG; ZHANG; JIANG, 2013; UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

Ao aplicar esta técnica, os pós soltos são inseridos em um recipiente (matriz). Isso significa que a etapa de compactação a frio pode ser eliminada. A matriz é aquecida, enquanto a pressão uniaxial é aplicada. Tanto a temperatura quanto a pressão são mantidos nos patamares desejados por um determinado período de tempo até o resfriamento e descarregamento. O calor é fornecido pela passagem de uma corrente elétrica através dos pós e/ou de seus recipientes, explorando assim o efeito Joule e transferência de calor para pós condutores. Em pós com característica isolante, o aquecimento dos mesmos ocorre apenas por transferência de calor (ORRÛ *et al.*, 2009).

PECS apresenta uma eficiência térmica muito alta devido ao aquecimento direto da matriz, em geral de grafite, e conseqüentemente dos pós pela ação dos pulsos de corrente elétrica. Diferente de outras técnicas que promovem o aquecimento por resistência elétrica externa ao sinterizado. Ela pode facilmente consolidar um compacto sinterizado homogêneo com alta qualidade, devido ao aquecimento uniforme, promovendo a purificação e a ativação da superfície pela ocorrência de pontos de centelhamento em materiais condutores. O pulso de corrente elétrica direta (DC ON-OFF) gera plasma, uma pressão de impacto devido a centelha, aquecimento por efeito Joule e um efeito de difusão do campo elétrico, provocando dessa forma a eliminação de gases adsorvidos e impurezas na superfície das partículas do pó, enquanto

promove o tratamento térmico de sinterização. A Figura 14 ilustra como a corrente de pulso flui através de partículas de pó condutoras dentro da matriz de sinterização (TOKITA, 2000).

Figura 14 – Corrente pulsada fluindo através das partículas de pó condutoras.

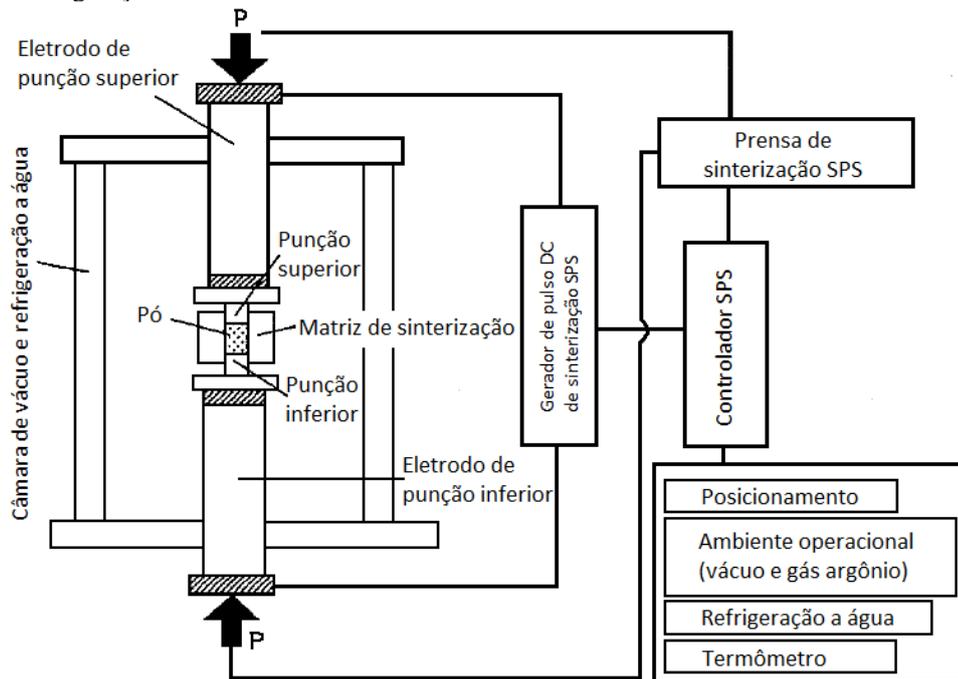


Fonte: Adaptado (TOKITA, 2000).

Assim, quando a descarga elétrica ocorre em um espaço ou no ponto de contato entre as partículas, forma-se momentaneamente uma região ionizada (plasma), com elevada temperatura. Isto provoca a evaporação e a fusão da superfície das partículas do pó, promovendo a formação de pescoço nos contatos entre as partículas. Os típicos mecanismos de transferência de massa são evaporação-condensação, difusão na superfície, no volume e no contorno de grão (TOKITA, 2000).

A Figura 15 mostra a configuração básica de um sistema PECS. O sistema consiste de um mecanismo de pressurização vertical de eixo único, um gerador de potência para corrente DC pulsada, eletrodos perfurados especialmente projetados resfriados por água, uma câmara de vácuo também resfriada a água, um mecanismo de controle de atmosfera de vácuo/ar/argônio-gás, uma unidade de medição de posição, unidade de medição de temperatura, uma unidade de exibição e controle de pressão aplicada e várias unidades de segurança com inter-travamento (TOKITA, 2000).

Figura 15 – Configuração do sistema SPS.



Fonte: Adaptado (TOKITA, 2000).

PECS é considerado um método de sinterização rápida, usando ação de auto-aquecimento do interior do pó, semelhante à síntese autopropagante a alta temperatura (*Self-Propagating High Temperature Syntesis – SHS*) e à sinterização por microondas. Os sistemas PECS oferecem muitas vantagens sobre os sistemas convencionais por prensagem a quente (HP), prensagem isostática a quente (HIP) ou fornos de atmosfera, incluindo facilidade de operação e controle preciso da energia de sinterização, além de alta velocidade de sinterização (ciclo térmico curto), alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade. A técnica tem grande aplicação na fabricação de materiais em gradação funcional (FGMs), compostos intermetálicos, cerâmica reforçada com fibras (FRC), compósitos com matriz metálica (MMC) e materiais nanocristalinos, difíceis de sinterizar pelos métodos convencionais (TOKITA, 2000; WANG; ZHANG; JIANG, 2013).

### 2.1.7 Sinterização de metal duro e aço-rápido por PECS

O processamento e as propriedades do metal duro (*cemented carbide*) são altamente dependentes da natureza básica do componente, isto é, as fases de carboneto duro e ligante metálico macio. Os principais constituintes do metal duro consistem em partículas finas de carboneto de tungstênio, que são duras e quebradiças, e o ligante metálico, cobalto, em menor teor, que é relativamente macio e dúctil (UPADHYAYA, 2001).

O metal duro (Carboneto de tungstênio-cobalto/WC-Co) é amplamente utilizado em diversas aplicações de usinagem, corte e perfuração, devido à sua alta dureza, resistência ao desgaste, boa tenacidade à fratura e resistência a altas temperaturas (HUANG *et al.*, 2017).

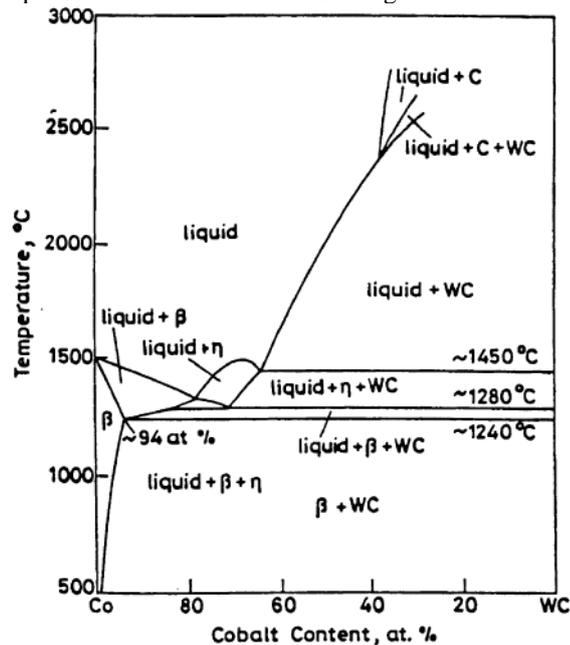
Existem duas modificações alotrópicas do cobalto, uma na forma hexagonal compactada,  $\epsilon$ , estável a temperaturas abaixo de aproximadamente 400°C e a outra na forma cúbica de face centrada,  $\alpha$ , estável a temperaturas mais altas. A temperatura da transformação alotrópica depende criticamente da pureza e da taxa de mudança de temperatura, mas para o material de maior pureza aproximadamente 99,998% e com mudanças lentas de temperatura, a transformação ocorre em 421,5°C. A mudança de energia livre associada à transformação é baixa, aproximadamente 500 J/mol para  $\epsilon \rightarrow \alpha$ , e aproximadamente 360 J/mol para  $\alpha \rightarrow \epsilon$ , e isso explica a lentidão da mudança e sua sensibilidade às condições experimentais. No pó de cobalto, normalmente existe uma mistura de aproximadamente as mesmas quantidades das fases hexagonal e cúbica. Durante a moagem, a quantidade de cobalto hexagonal aumenta até 100%. Nos metais duros sinterizados, o ligante de cobalto possui uma estrutura cúbica que não pode ser transformada por recozimento. A razão para esse comportamento foi atribuída a restrições mecânicas; porém, é mais provável que seja devido à estabilização da modificação cúbica por dissolução de tungstênio e carbono (UPADHYAYA, 2001).

Embora existam algumas diferenças entre os vários diagramas de fases, algumas das semelhanças comuns são (UPADHYAYA, 2001):

- Para composições correspondentes a uma razão atômica W/C próxima a um, a fase WC, o ligante  $\beta$  e a fase líquida são estáveis;
- Com baixos teores de carbono, ocorre uma fase ternária  $\eta$  quebradiça. Outras fases ternárias do  $W_2C$  serão estáveis apenas com um teor de carbono muito menor ou com um teor muito baixo de cobalto, respectivamente;
- Em uma razão atômica W/C abaixo de um, o carbono primário precipitará e permanecerá em equilíbrio com a fase WC e a fase  $\beta$  rica em Co em ligas solidificadas;
- O WC- $\beta$  bifásico existe apenas em uma faixa estreita de concentração de carbono.

Na Figura 16 tem-se o diagrama pseudobinário para o WC-Co.

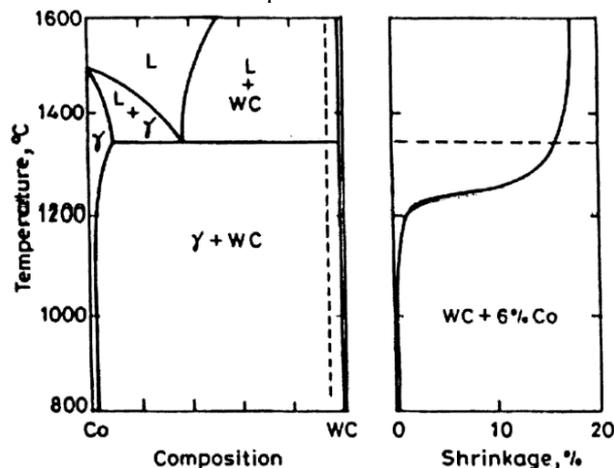
Figura 16 – Seção vertical estequiométrica entre WC e Co no diagrama de fases W-Co-C.



Fonte: Adaptado (UPADHYAYA, 2001).

O metal duro sofre sinterização em fase líquida remanescente, na qual ocorrem todas as condições básicas, isto é (i) uma temperatura relativamente baixa; (ii) solubilidade do sólido em líquido; e (iii) umedecimento líquido dos grãos sólidos. Uma rápida densificação é observada no estágio inicial, devido à força capilar exercida nas partículas sólidas pelo líquido umedecedor, logo após a formação deste. Uma característica importante no sistema WC-Co é que a alta densidade é obtida no primeiro estágio da sinterização. Uma contração considerável ocorre mesmo antes da formação do líquido eutético. Isso é evidente na Figura 17, onde é mostrada a variação de contração junto com o diagrama de fases binárias WC-Co (UPADHYAYA, 2001).

Figura 17 – O diagrama de fases pseudobinárias do WC-Co é mostrado à esquerda e o encolhimento por sinterização versus temperatura é mostrado à direita para o metal duro WC-6Co.



Fonte: Adaptado (UPADHYAYA, 2001).

Cha, Hong e Kim (2003) investigaram a microestrutura e as propriedades mecânicas do metal duro WC-10Co fabricado pelo processo PECS. Os pós nanocristalinos foram preparados por processo de secagem por pulverização a partir de solução contendo meta-tungstato de amônia e nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), e seguidos de redução e carbonização em pós compostos de WC/Co nanocristalinos por um processo mecânico-químico. As partículas de WC em média de 100 nm de diâmetro foram misturadas homogeneamente com o ligante Co. Os pós compostos nanocristalinos de WC-10Co foram moídos em moinho de bolas em etanol por 24 h. Após moídos, foram secos em estufa por 24 horas a 80°C. Os pós foram consolidados pelo processo PECS à temperatura variando de 900-1100°C e sob pressão de 50 ou 100 MPa, respectivamente. A corrente elétrica pulsada aplicada foi de 1000 A. As condições ideais de consolidação, como temperatura e pressão, foram determinadas pela análise das mudanças dimensionais do pó compacto durante o processo. Verificou-se que a dureza do metal duro dependia da densidade e do tamanho de grão de WC. A tenacidade à fratura aumentou com o aumento do momento magnético saturado, enquanto diminuiu rapidamente quando a fase Co líquida foi formada durante a sinterização.

Huang e outros (2017) estudaram o efeito do Cu na temperatura de sinterização, densificação, microestrutura e propriedades mecânicas de metal duro WC-6Co fabricados por PECS. O pó de WC possuía granulometria média de 1,2  $\mu\text{m}$  e o de Co de 1,4  $\mu\text{m}$ . Os pós foram triturados por moinho de bola por 48h em um sistema de três rolos usando em média WC de 5 mm e etanol como meio líquido. A proporção bola-pó foi de 8:1 e a velocidade de rotação foi de 200 rpm. Após moagem úmida, os pós foram secos a 80°C em um forno à vácuo por 4h, em seguida, foram sinterizados por PECS. As amostras com diâmetro de 20 mm e espessura de 6 mm foram densificadas por 5 min, a uma temperatura de 1250°C e sob pressão de 45 MPa no vácuo, com taxa de aquecimento mantida de 100°C/min. A temperatura do metal duro WC-6Co pode ser reduzida com uma pequena adição (0 – 1,5% massa) de Cu (~1,5  $\mu\text{m}$ ), e esta adição reduziu o tamanho de grão de WC para 0,85  $\mu\text{m}$ , mas levou a uma densidade menor. A quantidade adicionada de Cu deve ser controlada dentro de certo intervalo, e as amostras que adicionaram a proporção apropriada de Cu podem obter maior dureza e resistência ao desgaste.

Shi e outros (2005) efetuaram a preparação de pó compósito nanocristalinos WC-6.29Co por decomposição térmica por pulverização - a tecnologia de redução e carburação contínua foi consolidada por SPS, SPS-HIP, sinterização a vácuo e sinterização a vácuo com HIP. Foram pesquisadas as propriedades mecânicas, fases e microestrutura dos metais duros WC-6.29Co preparados por diferentes processos. O pó foi moído em acetona por 48 h. Após a

moagem, foi seco a 90°C em forno a vácuo. Os compactos verdes foram consolidados no processo SPS, à temperatura de 1100°C, sob pressão de 50 MPa por 10 min, ou no processo de sinterização a vácuo, à temperatura de 1380°C, por 60 min; seguidos de HIP a 1320°C, por 60 min, com atmosfera de argônio (Ar) a 120 MPa, com a finalidade de melhorar o teor de carbono, pós de carbono foram colocados ao lado das amostras. Os resultados mostraram que o WC-6.29Co ultrafino foi melhor consolidado por SPS com HIP podendo atingir 99,0% de densidade relativa, a resistência à ruptura transversal foi superior a 2740 MPa, a dureza Rockwell A (HRA) foi superior a 93,8, o tamanho médio dos grãos foi inferior a 400 nm. Embora as amostras consolidadas pela SPS possam atingir 99,1% de densidade relativa e dureza Rockwell A superior a 94, a resistência à ruptura transversal foi inferior, 1220 MPa. Comparado com amostras preparadas por SPS, não há fases  $\epsilon$  nas amostras consolidadas por SPS com HIP. Além disso, o tamanho médio dos grãos de amostras preparadas por sinterização a vácuo ou sinterização a vácuo com HIP é mais grosso e as propriedades mecânicas são inferiores às de amostras preparadas por SPS com HIP.

Shen e outros (2020) alcançaram com sucesso uma soldagem de HS 6-7-6-10-0.1LaB6 por difusão de aço rápido em metalurgia do pó (PMHSS) por PECS pela primeira vez. O efeito do processo de soldagem em termos de temperatura de ligação, pressão e tempo na evolução da microestrutura e resistência à tração das amostras foi estudado em detalhes. A proporção de pó original para a preparação do aço rápido foi (% massa): HS 6-7-6-10-0.1LaB6; 6,19 W; 7,15 Mo; 4,20 Cr; 6,33 V; 10,36 Co; 2,27 C; 0,059La; 0,017 B; e Fe em equilíbrio. Os pós com adição de álcool e 3% em massa de formagênico foram homogeneamente misturados em um moinho de bolas por 48 horas. Posteriormente, a lama de pós foi extraída e seca em um forno de secagem a vácuo. Por peneiração, os pós secos e aglomerados foram separados com uma malha de -60 mesh. Os pós foram prensados isostaticamente a frio com pressão de 150 MPa. O compacto verde foi sinterizado a 1150°C por 120 min em um forno de sinterização a vácuo a uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min para dar origem as amostras a serem soldadas. Após a sinterização, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente dentro do forno e preparadas para a soldagem por PECS. As amostras tinham diâmetro de 22 mm e altura 16 mm. Elas foram colocadas em molde de grafite, a taxa de aquecimento foi de 100°C/min, em baixo vácuo 5 Pa, a temperatura de trabalho foi 1050, 1100 e 1150°C, a pressão de trabalho 15 e 30 MPa e tempo de patamar térmico 15, 30 e 60 minutos. Os resultados indicaram que a temperatura desempenha um papel vital na qualidade da soldagem. Uma soldagem completa pode ser obtida a 1100°C dentro de variadas faixas de pressão e tempo. Quando soldada a 1100°C, 30 MPa por 30 min, a

resistência à tração da amostra após tratamento térmico atingiu 2183,5 MPa, superior à do material base, o que é confirmado pelo efeito de fortalecimento do subgrão em PECS a partir de análise em MET.

Pellizzari, Fedrizzi e Zadra (2016) co-sinterizaram os pós de aço para ferramentas de trabalho a quente (AISI H13) e aço rápido (AISI M3:2) com sucesso para produzir aços para ferramentas híbridos que possuem propriedades e microestruturas que podem ser moduladas para aplicações específicas. Para promover a co-sinterização, dificultada pelas várias cinéticas de densificação dos dois aços, os tamanhos e estruturas das partículas foram refinados por moagem mecânica (MM). Os pós de partida eram esféricos com 94% em massa das partículas e um diâmetro inferior a 350  $\mu\text{m}$ . A MM foi conduzida em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 6 a 450 rpm sob vácuo. Foram utilizadas esferas de 100 Cr6 (63HRC) com diâmetros de 10 mm e a relação bola/pó foi ajustada para 10:1. Para evitar superaquecimento, foram utilizados ciclos de 2 min e 9 min para um tempo total de moagem de 1000 min (500 ciclos). A distribuição cumulativa do tamanho de partícula dos pós foi medida usando um analisador de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser “Partica LA-950®” (Horiba LTD, Kyoto, Japão). Os pós foram misturados em um misturador Turbola por 20 min. Discos com diâmetros de 30 mm e altura de 5 mm foram produzidos em matrizes de grafite. A PECS foi realizada a 1100°C com 1 min de retenção isotérmica a esta temperatura e resfriamento livre final. A taxa de aquecimento foi de 50°C/min, e uma carga compressiva de 42 kN, que corresponde a uma pressão de 60 MPa, foi aplicada quando a temperatura atingia 600°C. O tempo de retenção foi reduzido para 1 min apenas para limitar o crescimento de grãos. Amostras com elevada densidade (> 99,5%), mostrando microestrutura muito fina e homogênea foram obtidas. A densidade das misturas (20, 40, 60, 80% em massa de H13) estava de acordo com a regra linear das misturas. Sua dureza mostrou um desvio positivo, o que pode ser atribuído ao efeito fortalecedor das partículas secundárias, alterando a distribuição de tensões durante o recuo do indentador. A tenacificação das misturas ricas em M3:2 pode ser explicado pelo desvio e parada da trinca exercido pelas partículas H13.

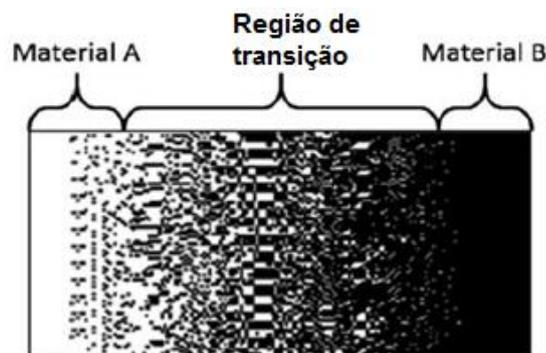
Com o objetivo de produzir um novo aço com alta dureza e boa tenacidade, Pellizzari, Fedrizzi e Zadra (2011) selecionaram um aço para ferramenta de trabalho a quente (HWTS) e um pó de aço rápido (HSS). Quatro misturas com composição diferente foram produzidas (HWTS-HSS: 20% a 80%, 40% a 60%, 60% a 40%, 80% a 20%). As amostras foram sinterizadas por PECS, a uma taxa de aquecimento de 50°C/min até 1100°C com tempo de parada de 5 minutos e com aplicação de pressão de 60 MPa. Em seguida, elas foram tratadas

termicamente (têmpera e revenimento). A influência da composição, distribuição granulométrica e teor de oxigênio foram avaliados por meio da densidade, dureza e tenacidade aparente à fratura das misturas. Observou-se que partículas grandes impedem a co-sinterização eficiente, devido às diferentes cinéticas de densificação dos pós. O alto teor de oxigênio nos pós básicos não influenciou significativamente a densidade final, porém afetou negativamente o resultado da consolidação, reduzindo fortemente a tenacidade, principalmente do HWTS.

## 2.2 Material em Gradação Funcional

Material em Gradação Funcional (Functionally Graded Material – FGM) é um conceito para a promoção de propriedades e/ou funções que não podem ser alcançadas por materiais homogêneos convencionais. São definidos como compósitos de dois ou mais constituintes (usualmente metais/cerâmicos) formado por duas fases, no qual a fração volumétrica da segunda fase aumenta através da espessura do material construindo uma região de gradiente entre eles, como mostrado na Figura 23 (MOTT; EVANS, 1999; YANG *et al.*, 2015). Isso significa que FGMs são classificados em uma categoria distinta e diferente dos compósitos homogêneos e dos nano-compósitos. Seus perfis de transição devem ser pré-projetados e introduzidos intencionalmente para alcançar a função desejada (KAWASAKI; WATANABE, 1997).

Figura 18 – Exemplo de estrutura em gradação funcional com transições de gradiente do material A para o material B.



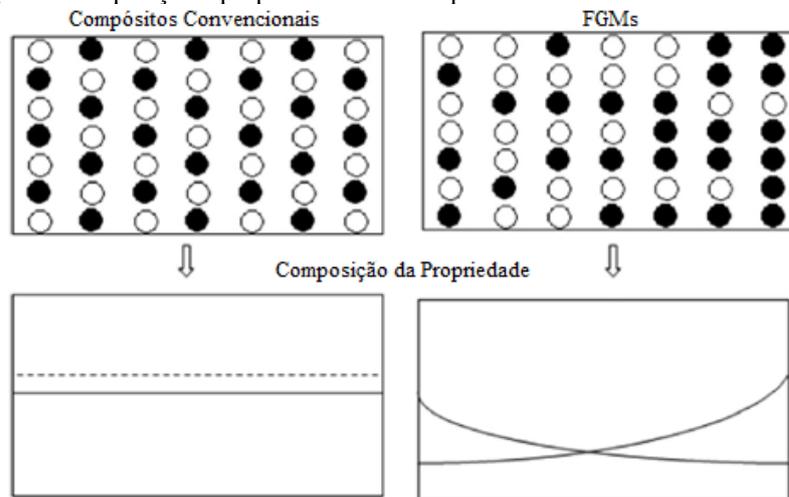
Fonte: Adaptado (KAWEESA; SPILLANE; MEISEL, 2017).

O conceito de FGM é aplicado de maneira geral para a obtenção de propriedades inovadoras enfatizando duas características essenciais. A primeira característica essencial inclui a adaptação da composição química e microestrutura de uma maneira artificial intencional com base na previsão quantitativa do perfil de distribuição de propriedades para alcançar a função desejada. A segunda característica essencial inclui a disponibilidade de tecnologias avançadas

de fabricação que tenham boa reprodutibilidade para gerar a gradação. Os processos devem ter a capacidade de produzir um perfil controlado com precisão da composição química e devem ser diretamente fabricáveis a partir dos resultados da computação realizada pelos projetistas de materiais (KAWASAKI; WATANABE, 1997).

As propriedades desejadas dos FGMs, como por exemplo, o módulo de Young, o módulo de cisalhamento, a razão de Poisson e a densidade do material podem ser obtidos em uma direção preferida através da variação espacial das frações de volume dos materiais constituintes. A Figura 24 mostra a variação dessas propriedades (GUPTA; TALHA, 2015).

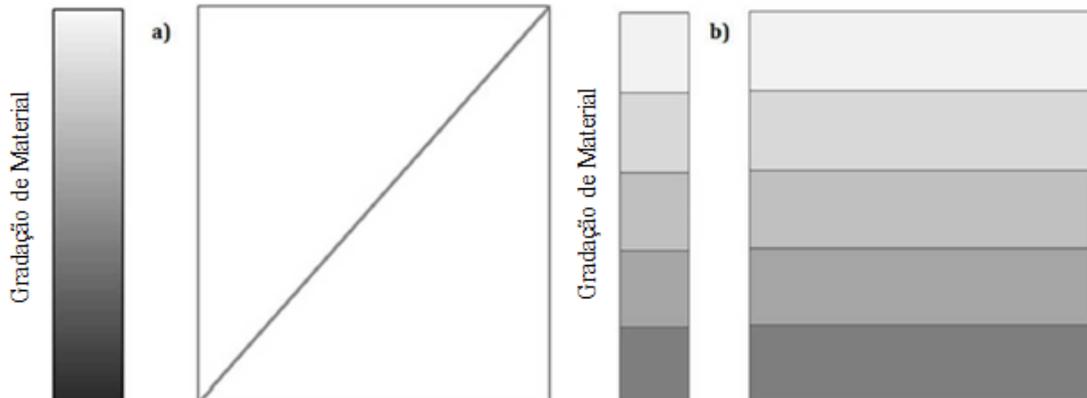
Figura 19 – Variação de composição e propriedades em compósitos convencionais e FGMs.



Fonte: Adaptado (GUPTA; TALHA, 2015).

Existem dois tipos de estruturas em gradação que podem ser preparadas, uma estrutura contínua, Figura 25(a), e uma estrutura em camada, Figura 25(b).

Figura 20 – Diagrama esquemático do conceito de Gradação. (a) Gradiente contínuo; (b) Gradiente em camadas.

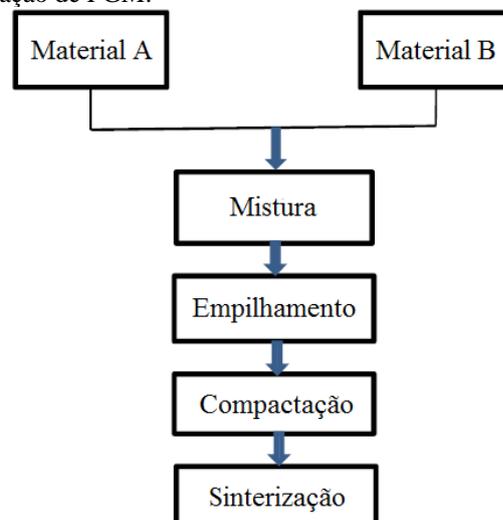


Fonte: Adaptado (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

No caso da estrutura em gradação contínua, a mudança na composição e na microestrutura ocorre continuamente com a posição, na forma de um degradê. Por outro lado, no caso da estrutura em camada, a mudança de microestrutura ocorre de maneira gradual, dando origem a múltiplas camadas com possibilidade de interface discreta existente entre elas (MIYAMOTO *et al.*, 1999). Mott e Evans (1999) citam que no FGM em camadas, por vezes, ocorrem mudanças bruscas na composição devido às limitações na rotina de fabricação.

A metalurgia do pó é um dos mais importantes processos de produção de FGM. Um exemplo típico de fabricação está ilustrado na Figura 26.

Figura 21 – Diagrama de preparação de FGM.

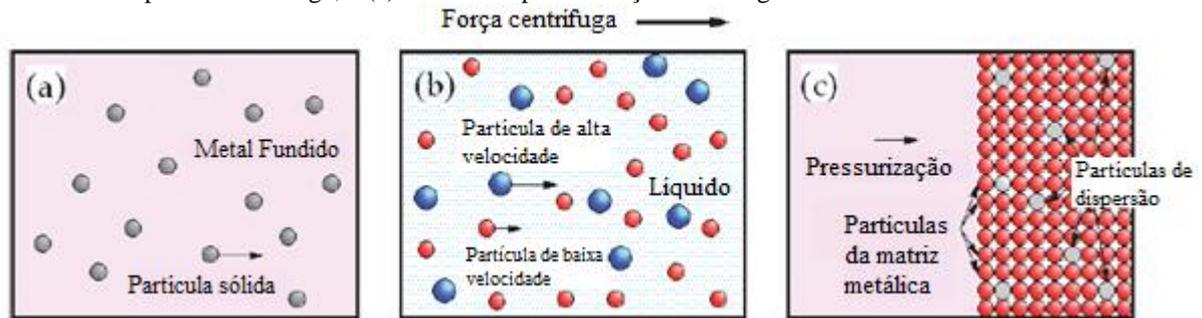


Fonte: Adaptado (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

Primeiramente, os materiais A e B são pesados e misturados. Cada um dos pós é misturado uniformemente por um moinho em forma de V ou de bolas. O passo seguinte é o empilhamento em camadas do pó pré-misturado de acordo com a composição e a respectiva distribuição espacial predeterminada dentro da matriz. O último passo é a sinterização, que é um tratamento térmico. No entanto, o FGM fabricado por este método deverá ter a estrutura em camadas, sendo a estrutura em gradiente contínuo mais difícil de se produzir, pois necessita de sistemas automatizados (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

Como exemplo de sistema automatizado, os FGMs podem ser fabricados sob uma força centrífuga, através da qual é possível produzir as estruturas com gradientes contínuos. Os métodos de fabricação de FGMs sob a força centrífuga são classificados em três categorias, como mostrado na Figura 27: centrífugo (aplicação de fundição centrífuga, Figura 27(a)); de suspensão centrífuga (sedimentação centrífuga, Figura 27(b)) e de pressurização centrífuga (pressurização simples pela força centrífuga, Figura 27(c)) (WANTANABE; SATO, 2011).

Figura 22 – Três tipos de métodos de fabricação de FGMs sob a força centrífuga: (a) método centrífugo, (b) método da suspensão centrífuga, e (c) método de pressurização centrífuga.



Fonte: Adaptado (WANTANABE; SATO, 2011).

No caso do método centrífugo mostrado na Figura 27(a), uma força centrífuga aplicada a um metal fundido homogêneo, disperso com partículas cerâmicas ou partículas compostas intermetálicas, impulsiona a formação da gradação desejada. O gradiente da composição é então alcançado principalmente pela diferença na força centrífuga produzida pela diferença na densidade entre o metal fundido e partículas sólidas. Sabe-se que o movimento de partículas em um líquido viscoso sob uma força centrífuga obedece à lei de Stokes, equação (18), (WANTANABE; SATO, 2011)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{|\rho_p - \rho_m| G g D_p^2}{18\eta} \quad (18)$$

Em que  $dx/dt$ ,  $\rho$ ,  $G$ ,  $g$ ,  $D$  e  $\eta$  são velocidade, densidade, número  $G$  (a razão da força centrífuga para a gravidade), aceleração gravitacional, diâmetro de partícula e viscosidade do metal fundido, respectivamente. Os subscritos 'p' e 'm' denotam partícula e matriz, respectivamente. Quando a gradação desejada é alcançada, o movimento das partículas sólidas será interrompido pela solidificação do metal fundido e o metal solidificado torna-se uma matriz de FGM (WANTANABE; SATO, 2011).

Em contraste, para o método de suspensão centrífuga, dois tipos de partículas sólidas estão em suspensão, partículas de alta velocidade com maior densidade e/ou tamanho de partícula, e partículas de baixa velocidade com menor densidade e/ou tamanho de partícula, como mostrado na Figura 27(b). A suspensão é submetida à força centrífuga para a fabricação de FGMs, de modo que os gradientes de partículas podem ser controlados pela diferença na taxa de migração entre os dois tipos de partículas, equação (18). Após a completa sedimentação, a parte líquida da suspensão será removida e, portanto, não se tornará parte do FGM (WANTANABE; SATO, 2011).

O terceiro é o método de pressurização centrífuga, pelo qual a força centrífuga é usada apenas para pressurização simples. Neste método, uma mistura de pó de partículas de metal da

matriz A e partículas de dispersão B são inseridas em um molde rotativo. Um lingote do metal A é fundido e derramado no molde rotativo com a mistura de pós A+B. O metal fundido A penetra no espaço entre as partículas pela pressão da força centrífuga e ao mesmo tempo, o pó da matriz A se funde pelo calor do lingote derramado. Com isso, um anel FGM com partículas de dispersão, B, distribuídas em sua superfície pode ser obtido, como mostrado na Figura 27(c) (WANTANABE; SATO, 2011).

A vantagem da técnica em camadas é a liberdade irrestrita de fabricação do gradiente. Enquanto na segunda categoria (gradiente contínuo), o gradiente depende do fenômeno natural de transporte, como escoamento do fluido, difusão de espécies atômicas ou condução de calor (GUPTA; TALHA, 2015).

Os FGMs mais comuns são compósitos cerâmica-metal, em que a parte cerâmica tem boa capacidade de resistência térmica e à corrosão, enquanto a parte metálica fornece tenacidade à fratura e soldabilidade superiores (JHA; KANT; SINGH, 2013). Udupa, Rao e Gangadharan (2014) citam que o FGM pode atuar como uma camada de interface para conectar dois materiais incompatíveis para aumentar a resistência da união, remover a concentração de tensão, fornecer multifuncionalidade, capacidade de controlar a deformação, resposta dinâmica, desgaste, corrosão, etc.

Os materiais em gradação funcional são fundamentais para muitas aplicações, incluindo estruturais, que podem suportar exposição a desgaste em altas temperaturas ou resistência a corrosão. Além disso, eles têm um potencial considerável de serem expandidos para áreas elétricas, químicas, ópticas, nucleares e até mesmo biomédicas (KAWASAKI; WATANABE, 1997).

O ônibus espacial, por exemplo, utiliza revestimentos cerâmicos como proteção térmica do calor gerado durante a reentrada na atmosfera da Terra. No entanto, estas placas são laminadas na estrutura da aeronave e são propensas a rachaduras e desvinculações na interface devido à mudança repentina entre os coeficientes de expansão térmica. Em outras palavras, o revestimento cerâmico expande uma quantidade diferente da estrutura que está protegendo. A diferença na expansão causa concentrações de tensão na interface que resultam em rachaduras ou desvinculações. O FGM age contra essas concentrações de tensão alterando gradualmente as propriedades do material através da espessura do mesmo, eliminando a transição abrupta entre coeficientes de expansão térmica, e oferecendo proteção térmica/corrosão associado a resistência mecânica. Os FGMs também estão recebendo atenção para aplicações biomédicas, principalmente no implante dentário, na substituição do joelho e no posicionamento da

articulação do quadril, por criarem um comportamento mecânico otimizado e alcançarem a melhoria desejada de biocompatibilidade e osseointegração (GUPTA; TALHA, 2015).

A limitação em se fabricar FGMs é a tensão térmica induzida em estruturas em gradiente. Essa é a principal causa de falha estrutural, quando na ocorrência de mudanças agudas de temperatura. Nestes materiais, as frações de volumes devem variar continuamente no espaço e, portanto, as propriedades térmicas e mecânicas macroscópicas dos FGMs devem exibir um comportamento de mudança gradual (YANG; FENG; PENG, 2015).

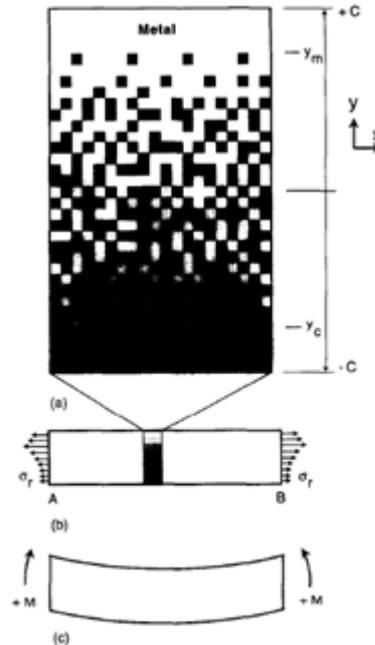
### 2.2.1 Modelo de tensão residual

É comum estudos de FGM envolvendo cerâmica e metais visando atender a requisitos de funções inovadoras e ampliação do campo de aplicação dos materiais envolvidos. Devido a diferenças de propriedades térmicas e mecânicas entre cerâmica e metais, tensões residuais se desenvolvem em regiões próximas às interfaces cerâmica/metal durante a fabricação e sob carga térmica e mecânica em serviço. Essas tensões afetam o desempenho e a vida útil dos componentes, podendo causar trincas na cerâmica, deformação plástica acompanhada pela formação e crescimento de vazios no metal e/ou delaminação na interface (GRUJICIC; ZHAO, 1998).

A união de cerâmica com metal pode ser feita da seguinte maneira, o componente estrutural pode ser construído através da introdução de camadas metálicas distintas em uma estrutura cerâmica. Isso introduz interfaces e resulta em incompatibilidade térmica. Se a incompatibilidade de propriedades entre as interfaces for grande, isso causará tensões térmicas grandes indesejáveis. Alternativamente, pode ser fabricada uma mistura da cerâmica com o metal com uma fração de volume continuamente variável. Isso elimina problemas de interface e as distribuições de tensão são mais suaves (BOUCHAFA *et al.*, 2010).

Para projetar a microestrutura do FGM é essencial ter conhecimento, mesmo que aproximado, dos efeitos das proporções relativas de cerâmica e metal sobre as tensões residuais geradas no processamento. Ravichandram (1995) empregou um modelo unidimensional para calcular as tensões residuais em um FGM. Para esse fim, foi escolhido um sistema cerâmico-metálico (Figura 28(a)), que será brevemente descrito a seguir.

Figura 23 – Um sistema esquemático de FGM, (a) com placa de espessura  $2c$  (direção  $y$ ), dimensão unitária em profundidade (direção  $z$ ) e infinitamente longa na direção  $x$ ; (b) tensões residuais presentes sobre a placa e (c) o momento gerado devido às tensões aplicadas à mesma.



Fonte: Adaptado (RAVICHANDRAM, 1995).

As frações de volume de ambas as fases (cerâmica e metálica) variam na direção  $y$ , de acordo com uma dada forma funcional, de modo que a fração de volume do metal depende da fração de volume da cerâmica ( $V_p$ ).

Devido às mudanças nas proporções relativas dos componentes, as propriedades mecânicas e termofísicas variam ao longo da espessura da placa FGM. O módulo de elasticidade ( $E$ ) varia com a fração de volume e pode ser estimado conforme a equação (19).

$$E(y) = \frac{(E_p E_m - E_m^2)(1 - V_p^{1/3} + V_p) + E_m^2}{E_p + (E_m - E_p)V_p^{1/3}} \quad (19)$$

Os subscritos  $m$  e  $p$  referem-se ao metal e a cerâmica, respectivamente.

O coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) também deve ser considerado variável ao longo do gradiente, conforme equação (20):

$$\alpha(y) = \alpha_m(1 - V_p) + \alpha_p V_p. \quad (20)$$

As tensões residuais após o resfriamento ou aquecimento desse sistema de FGM envolvem duas contribuições principais, uma decorrente do equilíbrio das tensões, devido à expansão (tração) ou contração e a outra proveniente do equilíbrio dos momentos, devido à distribuição assimétrica das tensões. Este último surge das variações assimétricas nas proporções dos constituintes e, portanto, das características elásticas e de expansão térmica, ao

longo da espessura. Logo, as tensões totais podem ser determinadas da seguinte maneira. Considera-se que a placa de FGM é resfriada após o processamento a alta temperatura, as camadas superiores ricas em metal se contraem mais do que as camadas ricas em cerâmica na parte inferior da placa, gerando tensões de tração. Se a placa for restringida na direção  $x$  em A e B (Figura 28(b)) e se a flexão fora do plano for impedida, tensões opostas a essas restrições se desenvolverão. As tensões de tração,  $\sigma_r(y)$ , na direção  $x$ , variam na direção  $y$  e são dadas pela equação (21).

$$\sigma_r(y) = \alpha(y)E(y)\Delta T \quad (21)$$

no qual  $\Delta T = T_p - 300$  (K).  $T_p$  é a temperatura de fabricação da placa de FGM.

As tensões de compressão,  $\sigma_c(y)$ , produzidas por forças de restrição também variam na direção  $y$  e são dadas pela equação (16).

$$\sigma_c(y) = -E(y) \frac{\int_{-c}^c \alpha(y)E(y)\Delta T dy}{\int_{-c}^c E(y) dy}. \quad (22)$$

Assim, as tensões residuais parciais,  $\sigma_t(y)$  na placa, equação (23), são dadas pela superposição das tensões de tração e compressão, equações (21) e (22):

$$\sigma_t(y) = \alpha(y)E(y)\Delta T - E(y) \frac{\int_{-c}^c \alpha(y)E(y)\Delta T dy}{\int_{-c}^c E(y) dy} \quad (23)$$

Deve-se notar que essas tensões são aplicáveis apenas quando a placa permanece reta devido à restrição de flexão (direção  $y$ ). Na ausência de tal restrição, a flexão da placa surge da assimetria no grau de contração através da espessura da placa. As tensões reais em uma placa de FGM são as tensões em equilíbrio após a remoção da restrição de flexão. Quando a flexão é impedida, o momento líquido gerado pelas tensões de contração assimétricas seria anulado pelo momento externo introduzido pela restrição. Este equilíbrio de momento é expresso pela equação (24).

$$-M_t + \int_{-c}^c \sigma_t(y)y dy = 0 \quad (24)$$

Em que  $M_t$ , é o momento igual e oposto ao momento gerado pelas tensões na equação (23).

Após a remoção da restrição de flexão, as tensões adicionais decorrentes da flexão da placa são definidas pela equação (25).

$$\sigma_b(y) = M_t E(y) \frac{y \int_{-c}^c E(y) dy - \int_{-c}^c E(y)y dy}{\int_{-c}^c E(y) dy \int_{-c}^c E(y)y^2 dy - \left[ \int_{-c}^c E(y)y dy \right]^2}. \quad (25)$$

A tensão residual total na placa de FGM, na ausência de qualquer restrição, é dada pela adição de tensões de flexão, equação (25), usando o equilíbrio de momentos, equação (24), gerado por aquela superposição de tensões de tração e compressão, equação (23). As tensões residuais totais na placa são então dadas pela equação (26).

$$\sigma_{res}(y) = E(y) \left[ \alpha(y) - \frac{A_1}{E_1} + \frac{\left\{ A_2 - \frac{A_1 E_2}{E_1} \right\} \{ y E_1 - E_2 \}}{\{ E_1 E_3 - E_2^2 \}} \right] \Delta T \quad (26)$$

Em que,

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

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

$$E_1 = \int_{-c}^c E(y) dy$$

$$E_2 = \int_{-c}^c E(y) y dy$$

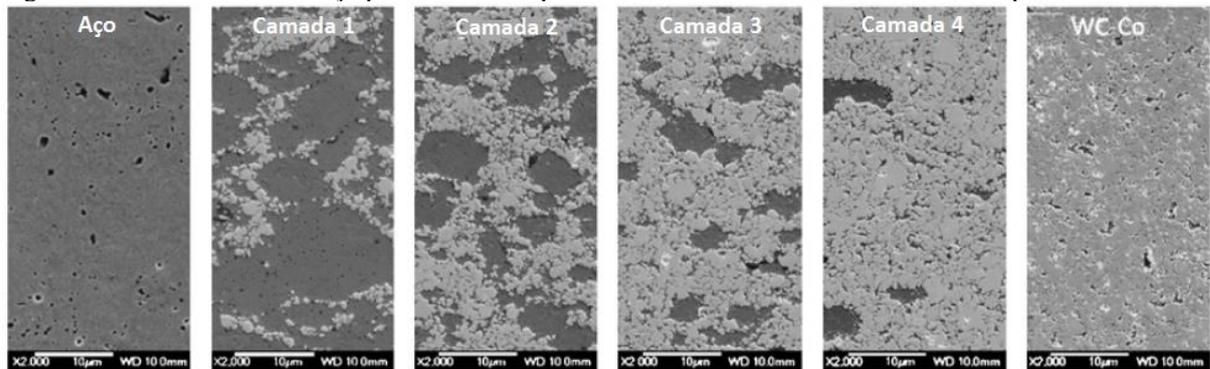
$$E_3 = \int_{-c}^c E(y) y^2 dy$$

Na exposição acima, os módulos elásticos e os coeficientes de expansão térmica da cerâmica e do metal foram assumidos como independentes da temperatura.

### 2.3 Trabalhos envolvendo FGMs

Ericksson, Radwan e Shen (2013) citam a sinterização por plasma (SPS) de aço com aumento unidirecional no teor de metal duro para formar um FGM. Os autores citam a importância do metal duro para a usinagem e do aço como material de engenharia. Destacam ainda, a complexidade do sistema com a presença de carbonetos ternários que podem prejudicar as propriedades mecânicas da estrutura, quando sinterizado com 60 MPa, a 1100°C e por 5 minutos na temperatura de patamar. Na Figura 29 tem-se uma estrutura com densidade relativa de 95%, na qual se observa o gradiente com quatro camadas intermediárias entre o metal duro e o aço puro. Diferentes designs com diferentes geometrias e diferentes números de camadas são possíveis para os mesmos materiais.

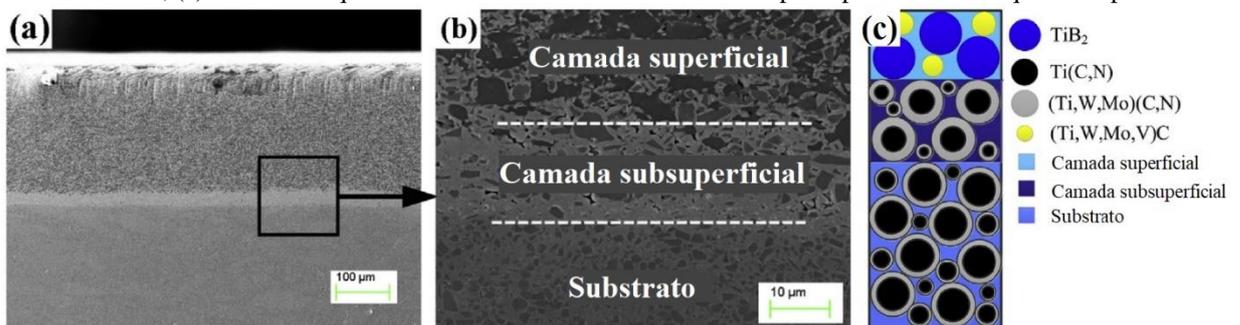
Figura 24 – FGM de WC-Co-aço produzido com quatro camadas intermediárias e densidade aparente de 95%.



Fonte: Adaptado (ERICKSSON; RADWAN; SHEN, 2013)

Ji e outros (2018) também usaram o conceito de FGM para fabricar ferramentas de corte para usinagem. Ferramentas de cermet em gradiente foram projetadas e fabricadas com base na prensagem a quente (Hot pressing). A ferramenta em FGM é composta por camada superficial, camada subsuperficial e substrato (Figura 30). A camada superficial apresentou alta dureza, a camada subsuperficial apresentou alta resistência de adesão e o substrato alta resistência à flexão. As pastilhas de FGM de cermet desenvolvidas apresentaram vida útil mais longa e melhor qualidade superficial da peça usinada do que as pastilhas de cermet de Ti(C,N) convencionais nas mesmas condições de corte. As velocidades de corte tiveram um efeito significativo na vida útil da ferramenta e no modo de falha das pastilhas de corte. O desempenho favorável das pastilhas de corte compostas de FGM de cermet foi atribuído à alta dureza da superfície, boa resistência ao desgaste da camada superficial e estrutura de gradiente razoável.

Figura 25 – Micrografia do perfil transversal do FGM de cermet desenvolvido: (a) Macromorfologia; (b) Microestrutura; (c) Desenho esquemático da microestrutura contendo os principais elementos químicos presentes.

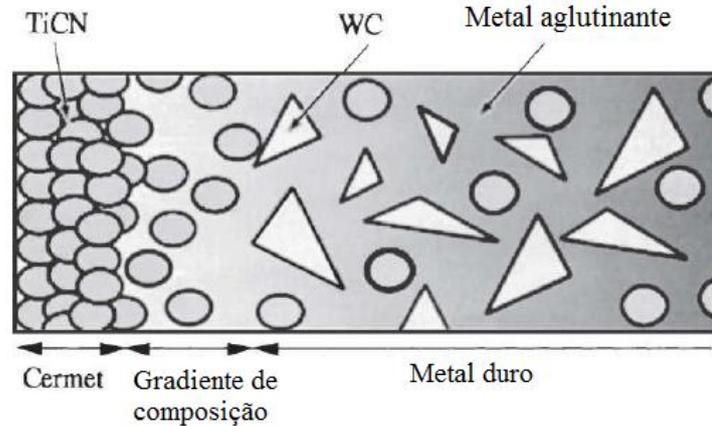


Fonte: Adaptado (JI *et al.*, 2018).

Nomura e outros (1999) usaram o conceito de FGMs para desenvolver ferramentas de corte de alto desempenho. Eles usaram cermet (TiCN-Ni) na superfície e o interior da ferramenta de metal duro (WC-Co), Figura 31. As ferramentas desenvolvidas demonstraram maior resistência ao desgaste, resistência à ruptura, resistência a trincas térmicas e resistência

ao destacamento do revestimento em relação às ferramentas convencionais de cermet e metal duro encontradas no mercado.

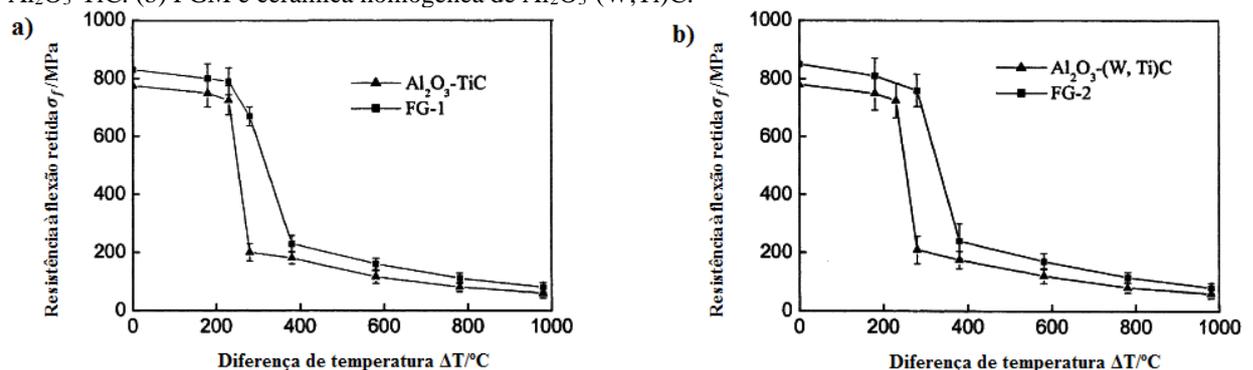
Figura 26 – Desenho esquemático da gradação funcional de cermet/metal duro.



Fonte: Adaptado (NOMURA *et al.*, 1999).

Zhao, Deng e Wang (2004) avaliaram a resistência ao choque térmico de materiais cerâmicos para ferramentas de corte em FGM de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(W,Ti)C}$ , sendo que o gradiente foram variações de TiC ou (W,Ti)C, respectivamente. Em comparações com resultados de experimentos em ferramentas com estruturas homogêneas, as cerâmicas de FGM possuíram maior retenção de propriedades em temperaturas elevadas, permitindo maior resistência ao choque térmico, como pode ser observado na Figura 32.

Figura 27 – Resistência à flexão retida *versus* diferença de temperatura. (a) FGM e cerâmica homogênea de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ . (b) FGM e cerâmica homogênea de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(W,Ti)C}$ .



Fonte: Adaptado (ZHAO; DENG; WANG, 2004).

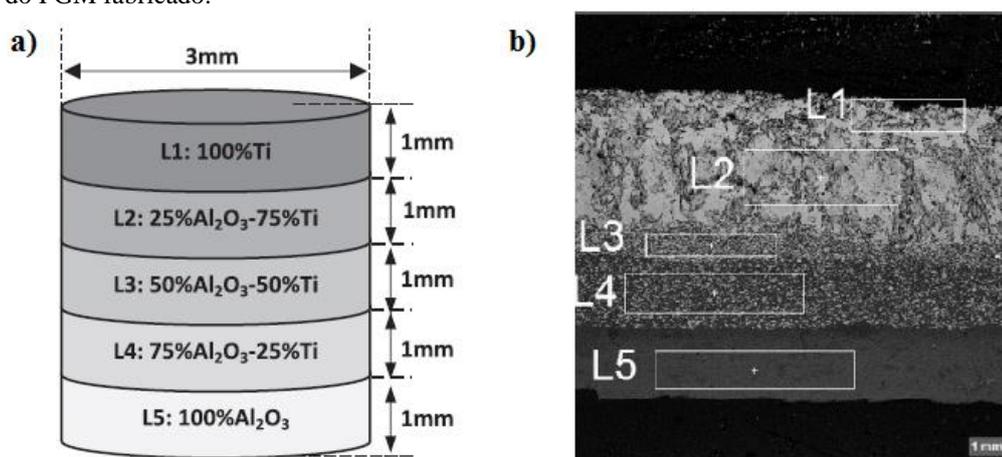
A graduação funcional abre novas abordagens também para a área biomédica, sendo esta uma característica do tecido vivo. Pompe e outros (2003) citam o desenvolvimento de um biomaterial artificial para substituição da articulação do joelho através da construção de uma estrutura graduada que consiste em polietileno de ultra-alto peso molecular reforçado com fibra

(UHMWPE) em gradação com polietileno de alta densidade. Os resultados mostraram resistência ao desgaste e boa transferência de carga.

O gradiente funcional pode ser adaptado para reproduzir as propriedades locais do osso original, ajudando a minimizar o efeito prejudicial de tensões (fadiga) e ao mesmo tempo reduzir a tensão de cisalhamento entre o implante e o tecido ósseo circundante. Sola, Bellucci e Cannillo (2016) mencionam ferramentas computacionais para projeto de materiais e otimização de geometrias, além de técnicas de fabricação disponíveis para produzir enxertos à base de FGM. Estas técnicas de fabricação podem ser estruturadas em: revestimentos em gradação funcional, peças 3D em gradação funcional e dispositivos especiais com gradiente de porosidade. Os autores citam que a integração entre projeto e fabricação é uma etapa crítica para se obter implantes em FGM efetivos.

As próteses têm vida útil limitada, requerendo novas cirurgias e os riscos associados aos pacientes. Na busca para desenvolver materiais híbridos, para superar as deficiências dos materiais já existentes, Bahraminasab; Ghaffari e Eslami-Shahed (2017) avaliaram, principalmente, a microestrutura e as propriedades mecânicas de um FGM de alumina-titânio (Figura 33) fabricadas por sinterização por plasma para atender às aplicações ortopédicas. Os resultados identificaram boa adesão entre as camadas do FGM, além disso verificou-se a diminuição da dureza com o aumento do teor de titânio.

Figura 28 – (a) Desenho esquemático da gradação funcional de alumina/titânio. (b) Imagem de MEV das camadas do FGM fabricado.

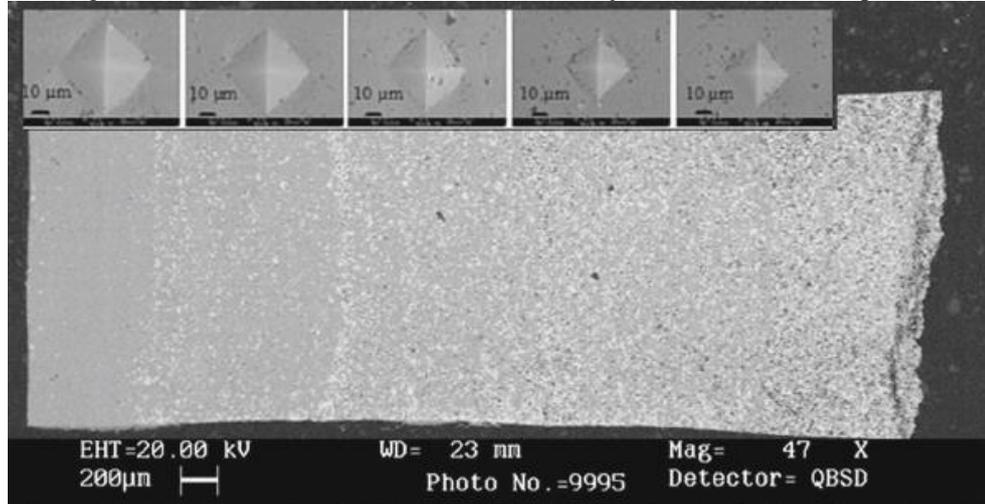


Fonte: Adaptado (BAHRAMINASAB; GHAFFARI; ESLAMI-SHAHED, 2017).

Dube e outros (2014) produziram FGM para aplicações em dispositivos de fusão, por meio de sinterização por microondas. A amostra sintetizada foi um composto bimetálico de tungstênio-cobre com estrutura de gradação em camadas. Os resultados de microscopia

evidenciaram uma estrutura com 5 camadas (Figura 34). Além disso, verificou-se aumento no valor de microdureza Vickers com o aumento no teor de tungstênio, e densidade relativa 87%.

Figura 29 – Micrografia eletrônica de varredura do FGM e indentação obtida através da espessura da amostra.



Fonte: DUBE *et al.* (2014).

Os trabalhos relacionados a FGM permitem um maior conhecimento e comparação de ensaios e parâmetros que se enquadram neste tipo de abordagem. O detalhamento dos materiais e processos realizados são explicitados no capítulo de metodologia.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

A fim de promover o desenvolvimento de um FGM composto de metal duro (MD) e aço rápido (HSS), notou-se a partir de trabalho anterior (Braschi *et al.*, 2017) envolvendo pesquisador do grupo LabTecMec – UFES, a necessidade de investigar a utilização de um carboneto que auxiliasse a estabilizar a microestrutura, evitando excessiva segregação de Fe (ferritização) e outros elementos, causada por efeitos de transporte de massa durante a etapa de sinterização do processo de metalurgia do pó.

Deste modo, optou-se pelo estudo da influência da adição de TiC na camada mais crítica do FGM, aquela que continha a maior fração de volume de HSS (40%). Para tanto, amostras de metal duro + aço rápido com adições de TiC foram sinterizadas.

Os materiais utilizados foram pós micrométricos de metal duro classe K20 (Sandvik), aço-rápido, S290 microclean (Böhler) e carboneto de titânio, TiC (NanoAmor). A Tabela 2 apresenta as características dos pós.

Tabela 2 – Características dos materiais utilizados.

Materiais	Tamanho médio de partícula [ $\mu\text{m}$ ]	Densidade [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Coef. exp. térmica [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]
<i>WC-Co</i>	1,5	14,90	630	5,57
<i>TiC</i>	0,1	4,93	450	7,6
<i>HSS</i>	50,0	8,30	242	9,6

Fonte: Adaptado (SANDVIK, 2009; NANOAMOR, 2018; BÖHLER, 2000; UPADHYAYA, 2001; XING et al., 1998; DENG et al., 2005).

Segundo o fabricante, o carboneto de titânio (TiC), possui pureza de 99%, sua composição química é estequiométrica. De acordo com catálogo do metal duro K20 (Sandvik, 2009) e do aço-rápido (Böhler, 2000), a composição química dos pós (%massa) são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do metal duro e do aço rápido.

Composição	WC-Co [%]	HSS [%]
<i>WC</i>	93,35	-
<i>W</i>	-	14,27
<i>C</i>	-	2,0
<i>Co</i>	6,5	11,0
<i>Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub></i>	0,15	-
<i>Cr</i>	-	3,77
<i>Fe</i>	-	60,871
<i>V</i>	-	4,83
<i>Mo</i>	-	2,49
<i>Si</i>	-	0,43
<i>Mn</i>	-	0,3
<i>P</i>	-	0,021
<i>S</i>	-	0,018

Fonte: Böhler (2000); Sandvik (2009).

Além dos pós citados, foi utilizado uma amostra, ferramenta de corte comercial de metal duro, Classe H13A (Sandvik), composta basicamente de WC-Co, para comparações com as amostras processadas. Ela será nomeada em resultados como MD comercial.

### 3.2 Mistura dos pós

Para o estudo da influência de TiC foram definidas quatro amostras com fração de volume fixo de metal duro e aço rápido de 60 e 40%, respectivamente. A fração de volume de TiC variou para cada amostra em 5, 15, 25 e 35%. O pó de metal duro utilizado, inicialmente não possuía TiC. De acordo com o catálogo de Metal Duro da Sandvik, a classe P de ferramentas de corte comerciais, possuem uma composição variando de 5 a 19% em massa de TiC. As composições escolhidas para o estudo tiveram como base esse material, para que fosse

comparado a influência do TiC (2 a 18% em massa) na microestrutura, e conseqüentemente nas propriedades física e mecânica do material.

Foi arbitrado um volume de 1,125 cm<sup>3</sup> para os cálculos de massa em cada amostra.

Conhecendo a fração de volume do material a ser separado, o volume da amostra desejada e a densidade do material, torna-se possível determinar a massa de TiC ou MD + HSS, pela equação (27).

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (27)$$

Sendo  $\rho$  a densidade do material,  $m$  a massa e  $v$  o volume que deve ser multiplicado pela fração de volume do material a ser separado.

O cálculo da densidade do compósito MD + HSS foi feito com base na regra das misturas, equação (28) (GERMAN; PARK, 2008).

$$\rho_{MD+HSS} = v\% \rho_{MD} + (1 - v\%) \rho_{HSS} \quad (28)$$

A fração de volume e a densidade do metal duro são  $v\%$  e  $\rho_{MD}$ , respectivamente. Enquanto, a fração de volume e a densidade do aço rápido é dada por  $(1 - v\%)$  e  $\rho_{HSS}$ .

Na Tabela 4, tem-se as frações volumétricas e massas utilizadas.

Tabela 4 – Fração em volume de TiC e massa dos pós em cada amostra.

Amostra	Fração em volume de TiC [%]	Fração em volume de MD+HSS [%]	Massa TiC [g]	Massa MD+HSS [g]	Massa Total [g]
MDHSS-5TiC	5	95	0,277	13,103	13,380
MDHSS-15TiC	15	85	0,832	11,724	12,556
MDHSS-25TiC	25	75	1,387	10,344	11,731
MDHSS-35TiC	35	65	1,941	8,965	10,906

Fonte: Autora (2022).

Uma balança de precisão modelo AD200 (Marte) foi utilizada para a medição e separação das massas, ver Figura 35.

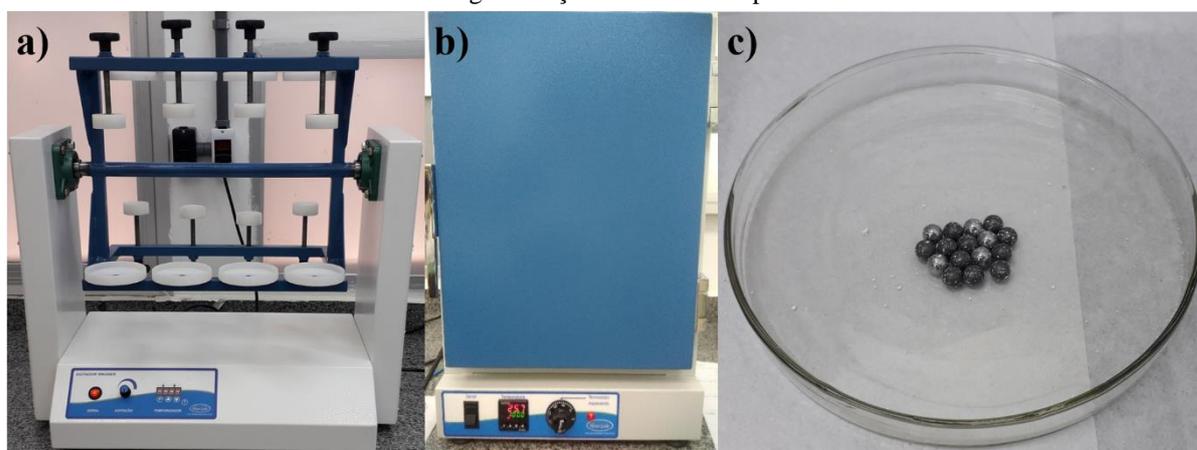
Figura 30 – Medição de massa na balança de precisão.



Fonte: Autora (2022).

Em seguida, os pós de cada amostra foram separados e acondicionados em frascos. Estes foram misturados e homogeneizados em meio líquido de álcool isopropílico por cerca de 37 horas em um agitador tipo Wagner (New Lab), fazendo uso de elementos de moagem na proporção mássica em relação ao pó de 2:1. Posteriormente, os pós foram secos em estufa, modelo NL80/42 (New Lab), durante 24 horas e desaglomerados mecanicamente por 6 horas. Na Figura 36 tem-se a ilustração dos equipamentos e métodos utilizados. A etapa de mistura dos pós foi executada no LabTecMec – UFES.

Figura 31 – (a) Agitador do tipo Wagner; (b) Estufa modelo NL80/42; (c) Elementos de moagem para a mistura e desaglomeração mecânica dos pós.



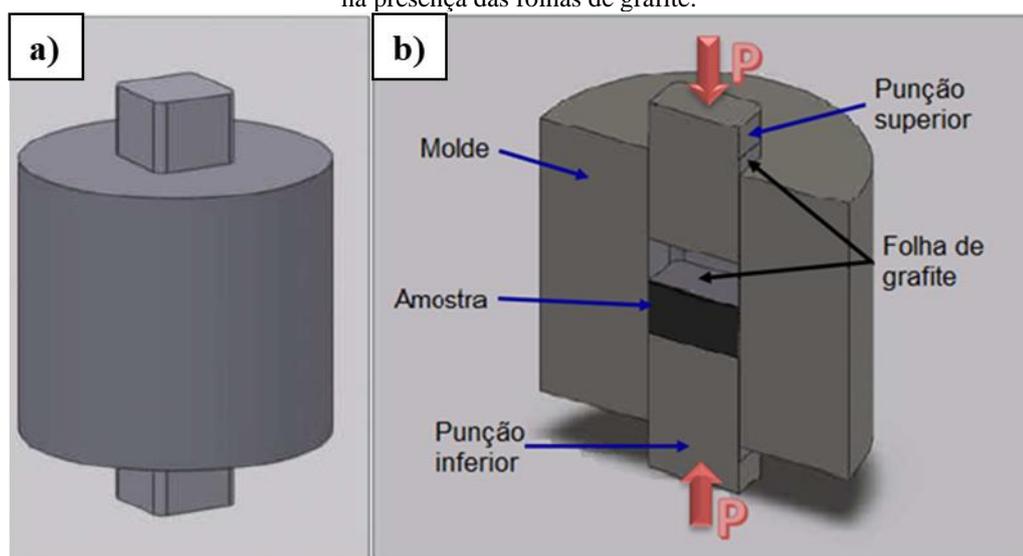
Fonte: Autora (2022).

### 3.3 Sinterização

Para o tratamento térmico das amostras foi utilizada uma tecnologia de sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS), para tanto foi utilizada uma máquina denominada de *Spark Plasma Sintering* (SPS), modelo 1050 (SPS Syntex Inc.), alocada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Previamente, os pós soltos foram colocados dentro de um molde de grafite classe MBIS60X (Morganite), no formato ilustrado pela Figura 37(a). Todavia, previamente, folhas de grafite Grafoil GBT (Morganite) foram utilizadas na parede interna ao furo do molde e na interface de contato entre os pós e os punções (Figura 37(b)) para evitar danos às partes, causado por reação química e adesão ao pó.

Figura 32 – (a) Molde de grafite classe MBIS60X (Morganite); (b) Esquema de montagem do molde com o pó na presença das folhas de grafite.



Fonte: Adaptado (Carneiro, 2014).

Na Figura 38(a) tem-se a máquina de SPS composta pela câmara de sinterização e controle à esquerda, unidade de análise e aquisição de sinais ao centro e o módulo gerador de pulsos à direita. A máquina é instrumentada sendo capaz de controlar a temperatura, a pressão uniaxial, o deslocamento do punção, a voltagem, a corrente aplicada e a atmosfera dentro da câmara. Finalmente, quando a montagem do molde foi finalizada, este foi centralizado dentro da câmara de sinterização entre dois punções/eletrodos, como pode ser visto na Figura 38(b). Por essa técnica a etapa de compactação à frio torna-se desnecessária, uma vez que a prensagem uniaxial ocorre durante todo o tratamento.

Figura 33 – (a) Máquina de *Spark Plasma Sintering* modelo 1050 (SPS Syntex Inc.); (b) Montagem da matriz com a amostra na SPS.



Fonte: Autora (2022).

A máquina foi configurada para trabalhar com um padrão de pulso de corrente elétrica de 12 pulsos On para 2 pulsos Off, com duração de pulso de 3,3 ms. A temperatura de sinterização foi de 1200°C com tempo de permanência de 6 min. A etapa foi realizada com atmosfera em vácuo em torno de 10 Pa. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de aproximadamente 100°C/min. Para a Amostra 1 com adição de 5% em volume de TiC foi aplicada uma pressão uniaxial de 20 MPa, para as demais foi utilizado uma pressão de 2,2 MPa, que é o valor mínimo para o funcionamento prático da máquina. Assim, estas últimas podem ser consideradas como amostras sinterizadas sem pressão. O pequeno estudo variando a pressão se justifica para quantificar a influência da pressão sobre a densidade e propriedades mecânicas, consequentemente, subsidiar hipóteses.

Na Tabela 5 tem-se a matriz experimental com os parâmetros de sinterização por amostra.

Tabela 5 – Condições de sinterização das amostras por SPS.

Amostras	Temperatura	Pressão	Atmosfera
MDHSS-5TiC	1200°C	20 MPa (450 kgf)	Vácuo
MDHSS-15TiC	1200°C	2,2 MPa (50 kgf)	Vácuo
MDHSS-25TiC	1200°C	2,2 MPa (50 kgf)	Vácuo
MDHSS-35TiC	1200°C	2,2 MPa (50 kgf)	Vácuo

Fonte: Autora (2022).

### 3.4 Preparação Metalográfica

Após a etapa de sinterização, as amostras passaram por uma preparação metalográfica. Primeiramente, elas foram seccionadas na transversal, utilizando uma cortadora metalográfica, IsoMet 1000 (Buehler), com disco de corte 15HC (Buehler), sendo uma parte reservada para ensaio de densidade e a outra para avaliação de propriedades mecânicas. As amostras a serem avaliadas mecanicamente foram embutidas à quente em Embutidora Metalográfica EFD30 (Fortel) com resina fenólica (baquelite). O desbaste foi feito com pó de SiC (Buehler) nas granulometrias de #400, #600 e #1000 suspenso em água sobre uma placa de vidro plana. O polimento foi executado com pasta diamantada MetaDi II (Buehler) com tamanho de partícula abrasiva de 15, 6 e 1  $\mu\text{m}$ . Tanto para a etapa de desbaste quanto polimento foi utilizada uma lixadeira e politriz modelo PLFDV (Fortel), ver Figura 39.

Figura 34 – (a) Cortadora metalográfica IsoMet 1000 (Buehler); (b) Embutidora Metalográfica EFD30 (Fortel); (c) Lixadeira e politriz modelo PLFDV (Fortel); (d) Amostra lixada.



Fonte: Autora (2022).

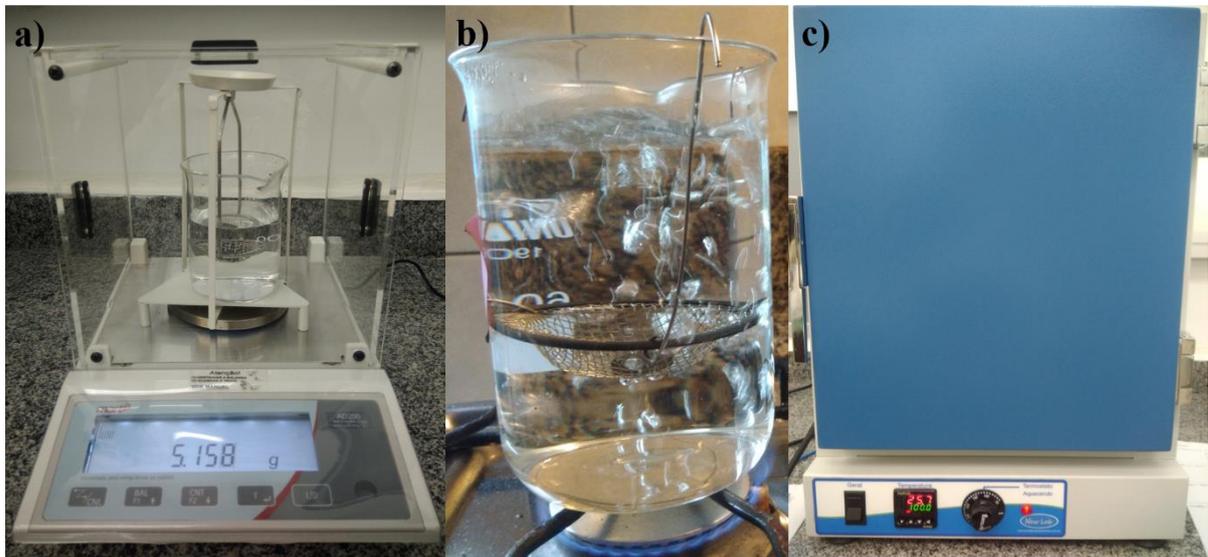
### 3.5 Caracterização Microscópica

A caracterização da microestrutura foi feita por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). O microscópio óptico invertido Eclipse MA200 (Nikon) do Tricormat – UFES foi utilizado principalmente para a avaliação das indentações e trincas provenientes dos ensaios mecânicos executados nas amostras. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Quanta FEG650 (FEI) com detector de espectro de energia dispersiva (EDS) Quantax (Bruker). O equipamento foi utilizado evidenciar os principais elementos químicos e inclusões/segregações na microestrutura, além das indentações e as trincas provocadas.

### 3.6 Densidade

A densidade relativa foi determinada utilizando a balança de precisão AD200 (Marte), resolução de 0,001 g, e fazendo uso do acessório kit hidrostático. Primeiramente, mediu-se a massa suspensa ( $m_3$ ), utilizando-se o aparato de Arquimedes (kit hidrostático) da balança, ver Figura 40(a). Para tanto, as amostras foram previamente aquecidas em água destilada até a temperatura de ebulição por duas horas, ver Figura 40(b). Depois resfriadas imersas em água até a temperatura ambiente por pelo menos 2 horas. As medições de massa suspensa foram realizadas com monitoramento da temperatura da água por um termômetro digital de espeto, TM879 (Equitherm). Na sequência mediu-se a massa úmida ( $m_2$ ). A medição consistiu em retirar a amostra da água destilada e remover o excesso de água das superfícies, antes de colocar na balança. Por fim, mediu-se a massa seca ( $m_1$ ) das amostras, para isso as mesmas foram mantidas em uma estufa NL80/42 (New Lab) (Figura 40(c)) à 100°C por 24 horas. Para cada diferente medição de massa ( $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$ ) foram realizadas 15 medições. O procedimento de avaliação das massas foi executado de acordo com a norma ISO 10545-3:2018.

Figura 35 – (a) Montagem da balança com kit hidrostático para obter a massa da amostra suspensa; (b) Amostra em fervura para o ensaio de densidade; (c) Estufa NL80/42 etapa de secagem.



Fonte: Autora (2022).

Para determinar a densidade experimental ( $\rho_{exp}$ ) mostrada na equação (29).

$$\rho_{exp} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \times \rho_{H_2O} \quad (29)$$

A densidade da água destilada foi determinada pela equação (30).

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002135 \times T \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (30)$$

Em que  $T$  é a temperatura da água em [°C], medida durante a obtenção da massa suspensa (ISO, 2018). A densidade teórica ( $\rho_{teó}$ ) foi obtida pela equação (31), pela regra de misturas (German e Park, 2008), utilizando as densidades dos materiais na Tabela 5 e porcentagem em massa (wt%) dos componentes.

$$\frac{1}{\rho_{teó}} = \frac{wt\%_{WC-Co}}{\rho_{WC-Co}} + \frac{wt\%_{HSS}}{\rho_{HSS}} + \frac{wt\%_{TiC}}{\rho_{TiC}} \quad (31)$$

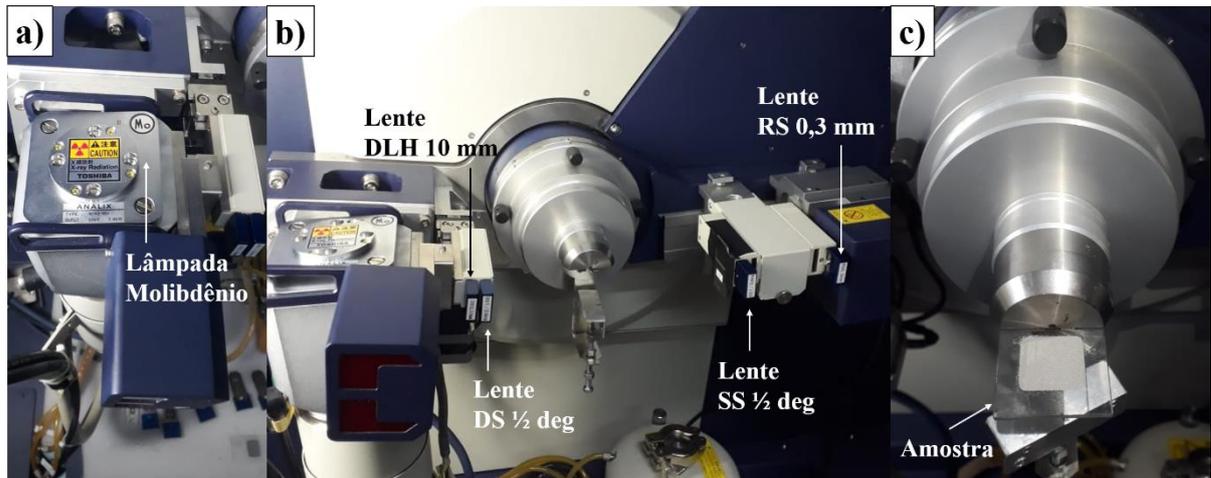
As densidades relativas ( $\rho_{rel}$ ) de cada amostra resultam da relação entre as densidades teóricas e experimentais, conforme a equação (32).

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teó}} \times 100 \text{ [%]} \quad (32)$$

### 3.7 Difração por Raios X

Ensaio de difração por raios X (DRX) foram feitos em um difratômetro da marca Rigaku Rotaflex Ultima IV (185 mm), modelo RU200B, ver Figura 41, alocado no Laboratório de Nanometria Fotônica (LNF – UFES). A técnica de caracterização consiste na difração dos feixes de raios X que incidem nos átomos da amostra, a intensidade difratada é medida em função do ângulo de difração. Assim, a identificação das fases e elementos é realizada comparando padrões de difração de fichas cristalográficas em função do ângulo em que o feixe foi difratado e da intensidade medida. Dessa forma, foi executado o DRX dos pós de metal duro e aço-rápido e das amostras sinterizadas. A caracterização foi feita com fonte de radiação  $K\alpha$  de Mo, tensão de 40 kV e 60 mA, com intervalo de varredura de 20 a 120° e a uma velocidade de 1,0°/min. A identificação dos elementos/fases foi realizada comparando intensidade e posição  $2\theta$  com padrões de difração de fichas cristalográficas.

Figura 36 – (a) Lâmpada de Molibdênio; (b) Montagem das lentes no difratômetro Ultima IV; (c) Montagem de uma amostra em pó para a realização da caracterização.

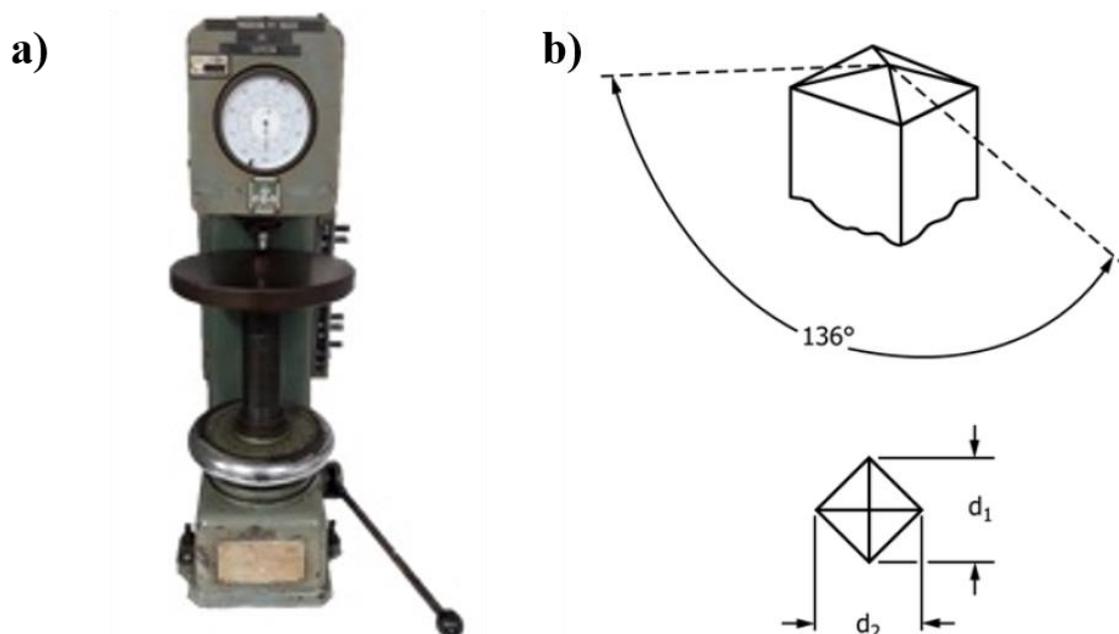


Fonte: Autora (2022).

### 3.8 Ensaios Mecânicos

A avaliação das propriedades mecânicas foi realizada por meio de ensaio de dureza Vickers e tenacidade à fratura por deformação plana ( $K_{IC}$ ) no modo I de carregamento. Para tanto, foi utilizado um Durômetro Wolpert com capacidade de 15,625 a 250 kgf, fazendo uso de indentedor piramidal de base quadrada Vickers com ângulo entre as faces opostas de  $136^\circ$ , ver Figura 42.

Figura 37 – a) Durômetro Wolpert utilizado no Ensaio Vickers; b) Esquema do indentedor piramidal de base quadrada com ângulo entre faces opostas de  $136^\circ$ .



Fonte: Autora (2022).

Sabendo que o material de trabalho é um compósito, contendo maior concentração de metal duro, e que este também tem característica cerâmica, o ensaio de dureza foi executado baseando-se nas normas ASTM E92-17:2017 e ASTM C1327-15:2019, considerando acabamento das superfícies das amostras e procedimento de ensaio. Dessa forma, a aplicação de carga foi feita entre 10 e 15 s, seguido de descarregamento. O distanciamento entre centros das indentações na ocorrência de trinca foi de 5 vezes o comprimento da trinca. Foram executadas 12 indentações para cada amostra. A medição do comprimento das diagonais das impressões foi executada no microscópio óptico Eclipse MA200 (Nikon). O número de dureza Vickers (HV) foi calculado conforme equação (43).

$$HV = 1,8544 \times \frac{P}{d^2} \quad (33)$$

Sendo  $P$  a carga com unidade [kgf],  $d$  o comprimento médio das duas diagonais da indentação [mm]. Na Tabela 6 tem-se as cargas utilizadas no ensaio de dureza.

Tabela 6 – Cargas utilizadas no ensaio de Dureza Vickers.

Amostras	Carga (kgf)
MDHSS-5TiC	31,25
MDHSS-15TiC	60
MDHSS-25TiC	60
MDHSS-35TiC	60

Fonte: Autora (2022).

A dureza Vickers também pode ser apresentada em unidades GPa, sendo assim, calculada conforme equação (34).

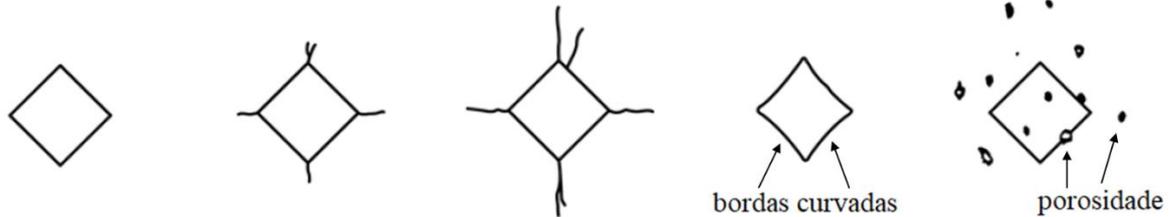
$$HV = 0,0018544 \times \frac{P}{d^2} \quad (34)$$

Em que  $P$  é a carga com unidade [N] e  $d$  o comprimento médio das duas diagonais da indentação [mm] (ASTM C1327-15:2019).

Conforme cita a norma ASTM C1327-15:2019, é importante destacar que as trincas não interferiram na identificação dos vértices das impressões de dureza, bem como na medição do

comprimento das diagonais. As trincas não promoveram lascamento, nem alteraram a forma das impressões. Desse modo, as indentações assumidas para o levantamento de dados foram aquelas sugeridas como aceitáveis pela norma, ver Figura 43.

Figura 38 – Indentações aceitáveis segundo a norma ASTM C1327 – 15.



Fonte: Adaptado de ASTM C1327 – 15 (2019).

A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi avaliada por meio de ensaio de dureza através da medição do comprimento das trincas geradas. A carga foi ajustada para que o comprimento médio da trinca medida a partir do centro da indentação fosse maior do que o comprimento médio das diagonais da impressão. Assim, o cálculo de  $K_{IC}$  foi feito pela equação (35).

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (35)$$

Em que  $E$  é o módulo de elasticidade [GPa],  $H$  é a dureza Vickers [GPa],  $P$  é a carga aplicada [N],  $c$  é a média do comprimento da trinca [m] e  $K_{IC}$  tem unidade [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ] (MEYERS; CHAWLA, 2009). O trabalho também avaliou equações para o cálculo de  $K_{IC}$  apresentadas em Shetty *et al.* (1985) e Hanyaloglu, Aksakal e Bolton (2001). Para o primeiro os resultados ficaram subestimados, enquanto para o segundo superestimados em relação aos calculados pela equação (35).

O módulo de elasticidade das amostras foi estimado a partir do somatório de produtos do módulo de elasticidade de cada constituinte pela correspondente fração de volume, equações (36) e (37) (LANHE, 2004; GERMAN; PARK, 2008).

$$E_{MD-HSS} = E_{MD} \cdot v\% + E_{HSS} \cdot (1 - v\%) \quad (36)$$

$$E_{Amostras} = E_{MD-HSS} \cdot v'\% + E_{TiC} \cdot (1 - v'\%) \quad (37)$$

Sendo  $E_{MD-HSS}$  o módulo de elasticidade do compósito MD+HSS na fração de volume 60% ( $v\%$ ) metal duro e 40% ( $1 - v\%$ ) aço rápido. O módulo de elasticidade das amostras ( $E_{Amostras}$ ) corresponde ao produto do  $E_{MD-HSS}$  pela sua correspondente fração de volume

( $v'\%$ ) mais o produto do módulo de elasticidade do TiC ( $E_{TiC}$ ) pela sua correspondente de volume ( $1 - v'\%$ ), conforme Tabelas 2 e 5.

### 3.9 Tensão Residual

Um FGM foi projetado com 5 camadas, usando os pós de metal duro (WC-Co, 1,5  $\mu\text{m}$ ), aço-rápido (S290, 50  $\mu\text{m}$ ) e carboneto de titânio (TiC, pureza de 99%, 0,1  $\mu\text{m}$ ), com base no modelo de tensão residual térmica unidirecional descrito por Ravichandran (1995). Este modelo foi utilizado para auxiliar na determinação da quantidade de camadas, de modo a evitar trincas perpendicular às camadas ou na horizontal entre camadas (delaminação), devido ao aquecimento ou resfriamento durante a etapa de sinterização. Como as frações de volume de metal duro, aço rápido variam ao longo da espessura da amostra ( $y$ ), as propriedades mecânicas e termofísicas também variam.

Assim, o módulo de elasticidade ( $E(y)$ ) e coeficiente de expansão térmica ( $(\alpha(y))$ ) foram calculados a partir da regra das misturas (Lanhe, 2004), equação (38) e (39), sabendo que cada camada possuiu uma fração de volume fixa de TiC ( $v_{TiC}$ ), além disso a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais foi menor do que  $10 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ .

$$E(y) = E_{HSS}(1 - v_{TiC} - v) + E_{MD} \cdot v + E_{TiC} \cdot v_{TiC} \quad (38)$$

$$\alpha(y) = \alpha_{HSS}(1 - v_{TiC} - v) + \alpha_{MD} \cdot v + \alpha_{TiC} \cdot v_{TiC} \quad (39)$$

A descrição do modelo foi feita no capítulo de revisão da literatura, item 2.3.1. E os valores das propriedades dos materiais foram citados na Tabela 2 deste capítulo de metodologia. Logo, existem duas principais contribuições para a estimativa das tensões residuais de origem térmica ( $\sigma_{residual}$ ) na amostra FGM: o equilíbrio de tensões, devido à contração e expansão (tração) e equilíbrio de momentos, que tem como consequência tensão de flexão. Na equação (40) tem-se o modelo para o cálculo da tensão residual, que foi executado para posição central de cada camada.

$$\sigma_{residual} = E(y) \left[ \alpha(y) - \frac{A_1}{E_1} + \frac{\{A_2 - \frac{A_1}{E_1} E_2\} \{y E_1 - E_2\}}{\{E_1 E_3 - E_2^2\}} \right] \Delta T \quad (40)$$

Em que,  $A_1 = \int_{-y}^y \alpha(y) E(y) dy$ ;  $A_2 = \int_{-y}^y \alpha(y) E(y) y dy$ ;  $E_1 = \int_{-y}^y E(y) dy$ ;  $E_2 = \int_{-y}^y E(y) y dy$ ;  $E_3 = \int_{-y}^y E(y) y^2 dy$ ; e  $\Delta T$  é a variação de temperatura na sinterização.

Este modelo simplificado assume que os coeficientes de módulo de elasticidade e expansão térmica são independentes da temperatura. Além disso, ele permite avaliar se existem camadas críticas, em que o valor de tensão residual se aproxima ou supera o limite de resistência à fratura do material.

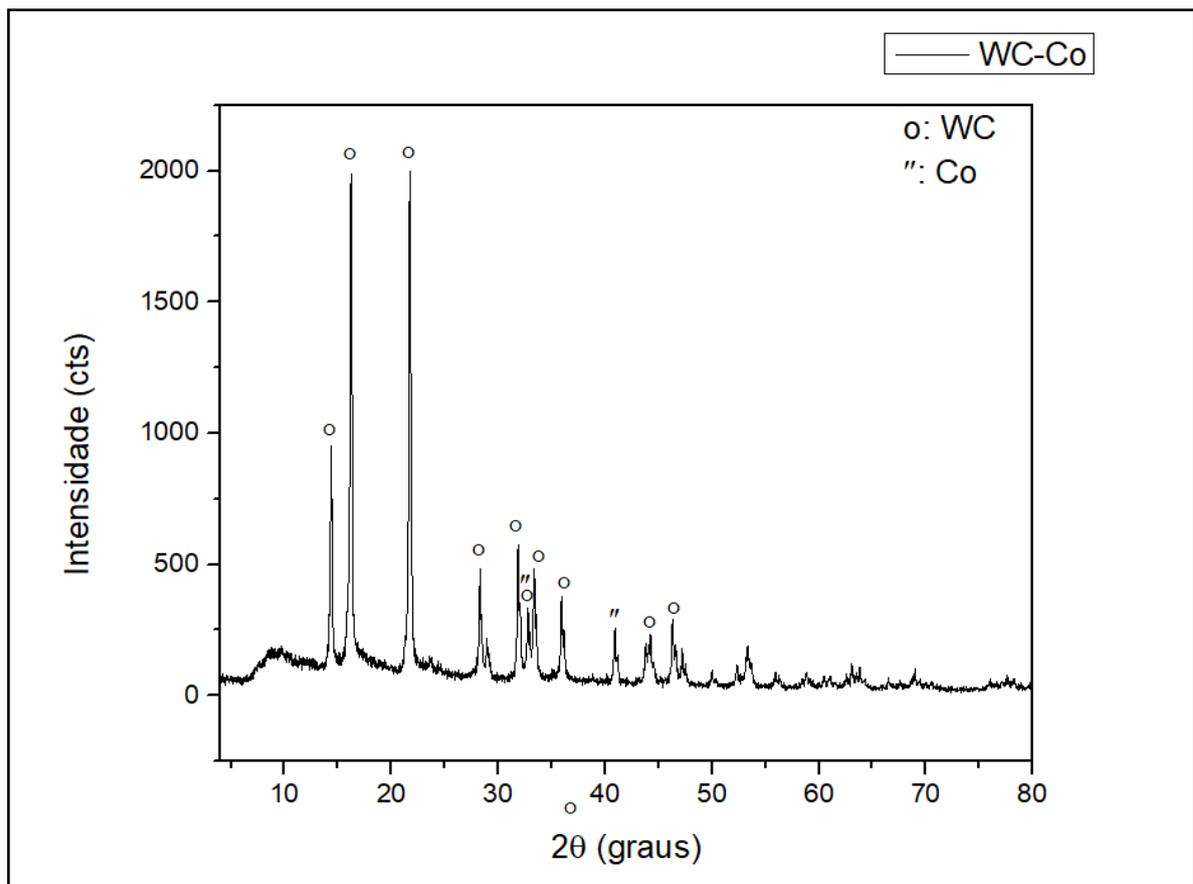
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Difração de raios-X dos pós de partida

A análise por difração de raios-X foi realizada primeiramente nos pós de partida, para detectar as fases presentes e depois servir de comparação com as amostras sinterizadas. A análise considerou a intensidade e a posição  $2\theta$  dos picos para correlacionar com os padrões cristalográficos.

Na Figura 44 tem-se o difratograma do pó de metal duro, WC-Co. Nota-se picos de maior intensidade para o WC, sendo este o principal constituinte do pó (maior concentração, 93%). Os principais picos foram detectados nas posições ( $2\theta$ ): 14,3°; 16,2° e 21,7°. O Co com apenas 6,5% em massa possui menor intensidade no difratograma, sendo detectado, principalmente, na posição ( $2\theta$ ): 32,9° e 41°.

Figura 39 – DRX pó de partida WC-Co (radiação Mo  $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 45min).

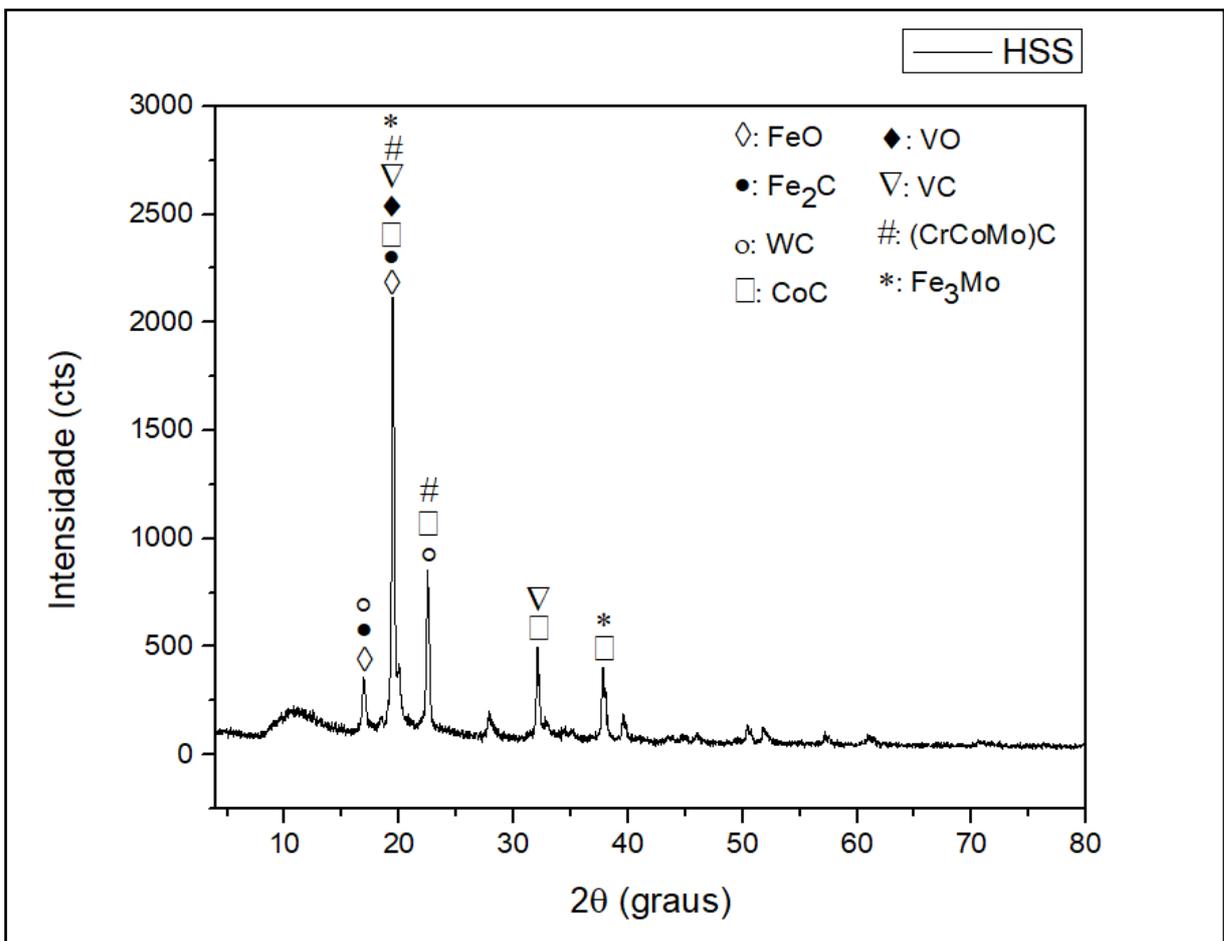


Fonte: Autora (2022).

Na Figura 45 tem-se o difratograma do pó de HSS, no qual se identifica a partir dos principais picos as fases do material. Pode-se notar que os elementos químicos do pó de HSS

se apresentam, principalmente, na forma de carbonetos e óxidos. O Fe é o constituinte de maior teor na liga e se apresenta na forma de carboneto e óxido, principalmente, nas posições  $2\theta$ :  $16,9^\circ$  e  $19,5^\circ$ . Na sequência o W, que se revela na forma WC nas posições  $2\theta$ :  $16,9^\circ$ ;  $19,4^\circ$  e  $22,5^\circ$ . O Co também detectado na forma de carboneto CoC nas posições  $2\theta$ :  $19,4^\circ$ ;  $22,5^\circ$ ;  $32^\circ$  e  $37,8^\circ$ . O V se mostra na forma de carboneto e óxido, principalmente, nas posições  $2\theta$ :  $19,4^\circ$  e  $32^\circ$ . O Cr foi detectado na liga com maior possibilidade de estar formando um carboneto com o Co e o Mo, posições  $2\theta$ :  $19,4^\circ$  e  $22,5^\circ$ . Finalmente, o Mo pode se relacionar com Fe, na qual a fase foi detectada em:  $19,4^\circ$  e  $37,8^\circ$ .

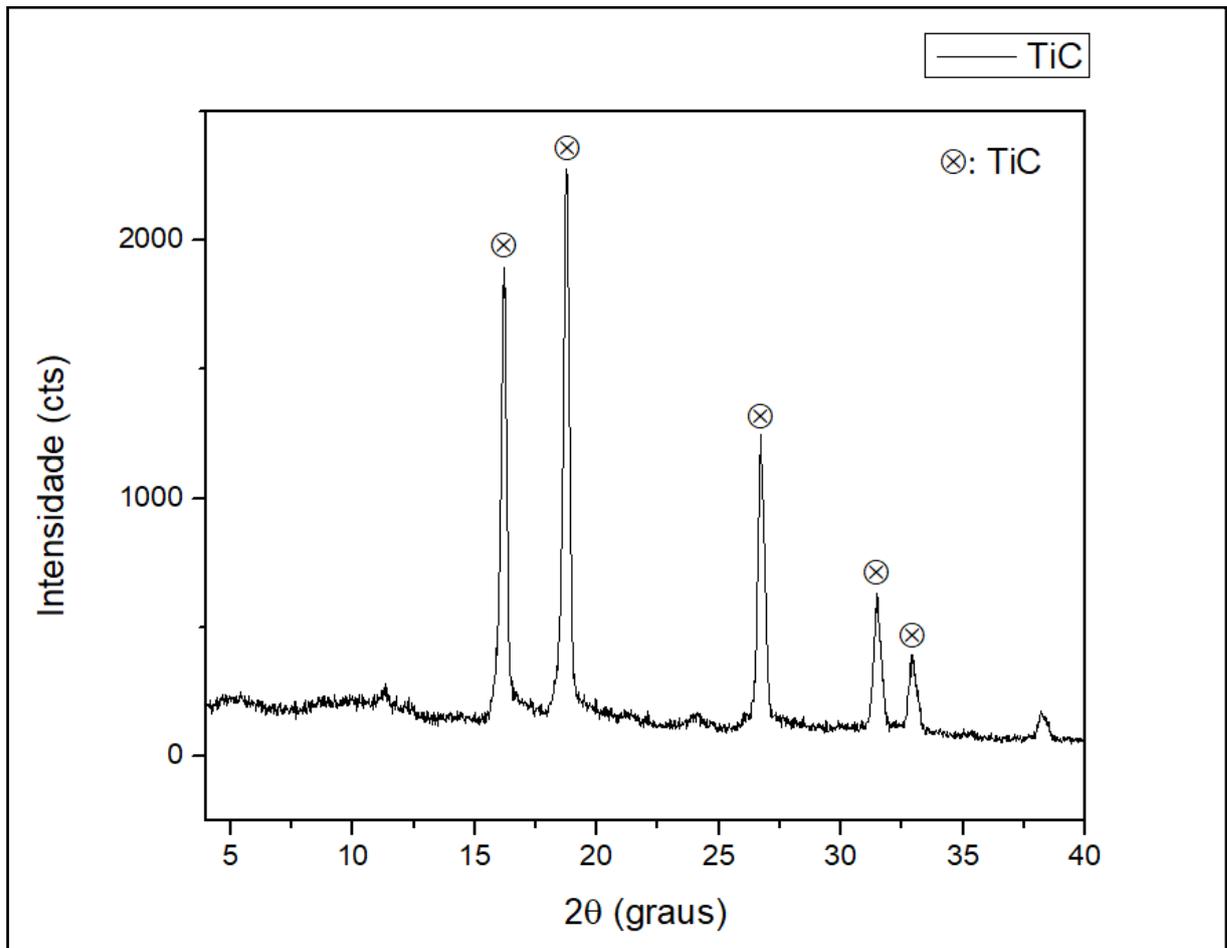
Figura 40 – DRX pó de partida HSS (radiação Mo  $\kappa\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo  $0,02^\circ$ , tempo de 45min).



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 46, tem-se o espectro do pó de TiC, na qual o material foi detectado nas posições  $2\theta$ :  $16,2^\circ$ ;  $18,7^\circ$ ;  $26,7^\circ$  e  $31,4^\circ$ .

Figura 41 – DRX pó de partida TiC (radiação Mo  $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 45min).



Fonte: Autora (2022).

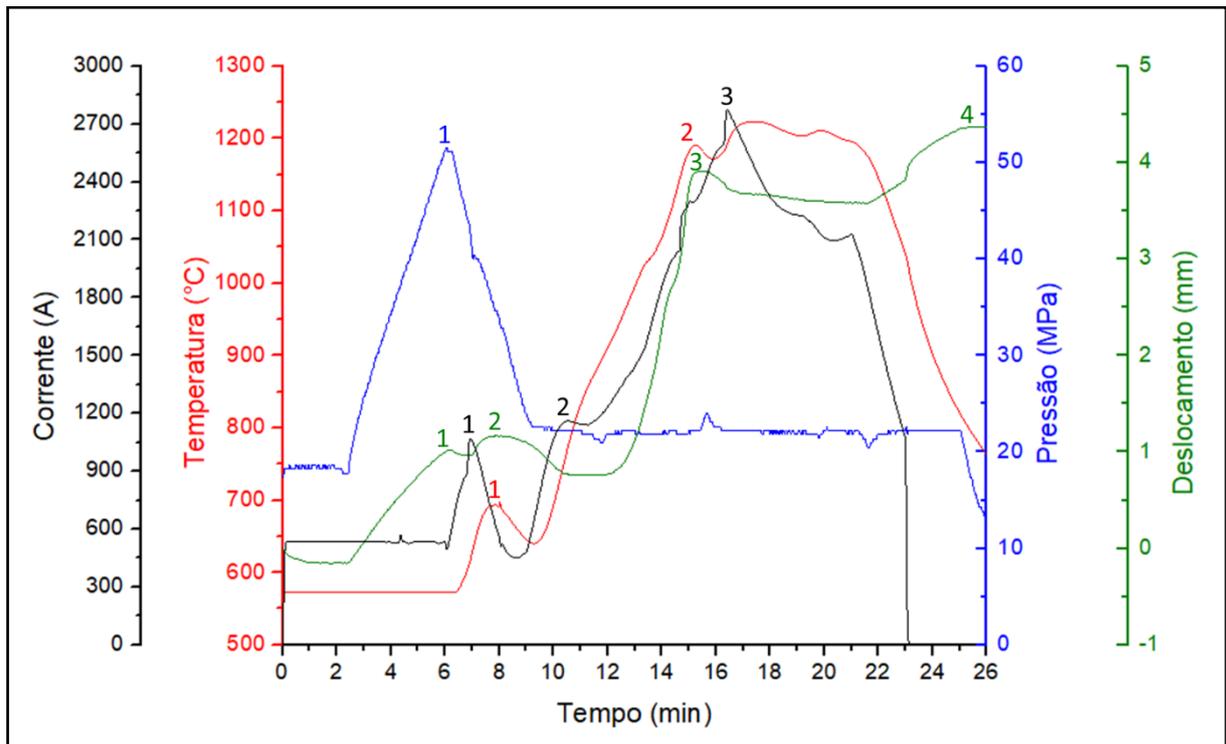
#### 4.2 Sinterização por SPS

A máquina de sinterização SPS utilizada é equipada com vários instrumentos de medição. As variáveis de saída foram usadas para descrever a operação de sinterização das amostras variando a condição de pressão com 2,2 MPa e 20 MPa, temperatura em 1200°C e tempo de patamar de 6 minutos. A máquina foi configurada para trabalhar com um padrão de pulso de corrente elétrica de 12 pulsos On para 2 pulsos Off com duração de pulso de 3,3 ms. A etapa foi realizada com atmosfera em vácuo em torno de 10 Pa. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de aproximadamente 100°C/min. Para a amostra com adição de 5% em volume de TiC foi aplicada pressão uniaxial de 20 MPa, e para as demais foi utilizada pressão de 2,2 MPa (considerado como sem aplicação de carga).

Na Figura 47 é mostrado os resultados do monitoramento para a amostra MDHSS-5TiC. Por ela é possível identificar, através da curva de deslocamento, que nos primeiros 6 minutos existe um deslocamento mecânico do pó (pico 1), devido à aplicação de pressão uniaxial pelos

punções de grafite até o valor de 50 MPa, que causa o primeiro rearranjo de partículas com o aumento de contato entre si (prensagem). Nos 3 minutos seguintes a pressão cai e alcança o valor de trabalho 20 MPa. A temperatura é medida por um pirômetro que é sensível a valores acima de 570°C. Quando a máquina SPS eleva a temperatura no ciclo térmico em função do tempo, uma descarga de corrente elétrica com tensão proporcional é aplicada ao pó e um pico (2) pode ser notado com um leve aumento na curva de deslocamento, enquanto o primeiro pico ainda é notado na curva de temperatura, pressão e corrente. Aqui a máquina procura estabilizar a temperatura em 650°C. Na sequência, verifica-se uma nova descarga de corrente elétrica para a rampa de aquecimento até a temperatura de trabalho, com formação do pico (2) na curva de corrente. Em seguida, um terceiro grande pico (3) na curva de corrente. Como consequência, a temperatura se eleva até o patamar térmico 1200°C, pico (2). Em paralelo, tem-se uma grande contração (*shrinkage*) do material (aproximadamente 3 mm), pico (3) na curva de deslocamento entre os minutos 12 e 15. Isso indica o início efetivo da sinterização em temperaturas entre 1000 e 1200°C, certamente caracterizado com a formação e crescimento de pescoço entre as partículas, mas neste caso, principalmente pela formação de fase líquida (Co e Fe), o que favorece a densificação por meios de mecanismos de difusão, com ocorrência de solução de carbonetos em fase líquida e reprecipitação, como mencionado por German (1996), Upadhyaya (2002) e Rahaman (2008). Ainda na curva de deslocamento, a partir do pico (3) verifica-se uma pequena expansão (diminuição do deslocamento) durante o intervalo de tempo em temperatura de patamar. A expansão pode estar associada ao estágio final da sinterização com a solidificação e crescimento de grão. Finalmente, o ciclo térmico termina com o aumento do deslocamento (contração) no pico (4), devido à diminuição da temperatura e o descarregamento da pressão uniaxial.

Figura 42 – Sinterização da amostra 5%TiC, com pressão de 20 MPa.



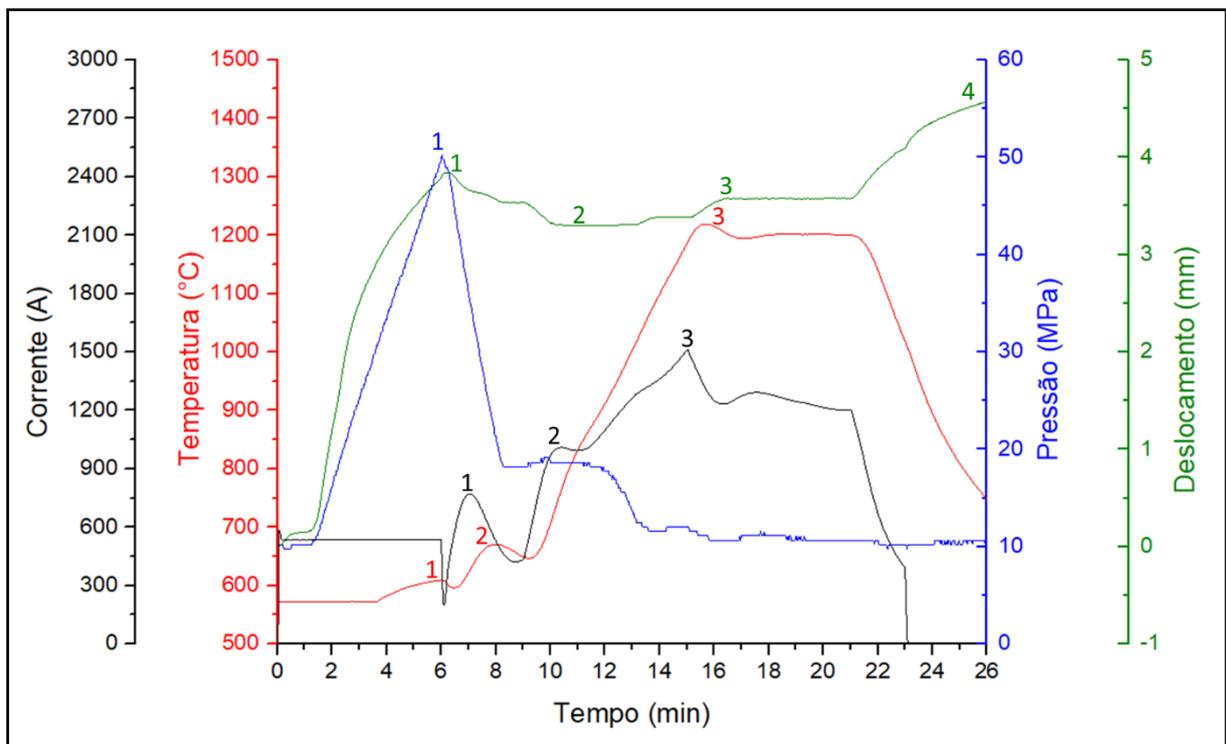
Fonte: Autora (2022).

A Figura 48 mostra os resultados do monitoramento para a amostra MDHSS-25TiC, o qual pode ser considerado similar ao das outras amostras sem pressão, MDHSS-15TiC e MDHSS-35TiC. Por ela é possível identificar, através da curva de deslocamento, que nos primeiros 6 minutos existe o deslocamento mecânico do pó (pico 1), devido à aplicação de pressão uniaxial pelos punções de grafite até o valor de 50 MPa (prensagem), pico (1), que causa o primeiro rearranjo de partículas com o aumento de contato entre si. Nota-se um grande deslocamento inicial de aproximadamente 4 mm. Isto é apenas o acomodamento inicial das partículas soltas do pó, que para esta amostra estavam muito menos compactadas. A temperatura, medida pelo pirômetro e controlada pela máquina, se mantém estável entre 600 e 650°C entre os minutos 6 e 9, pico (1) e (2). Enquanto isso, na curva de pressão ocorre o descarregamento, a partir do 6º minuto, pico (1), até a pressão de trabalho 2,2 MPa (pressão mínima de trabalho ou sem pressão). No descarregamento mecânico percebe-se uma diminuição do deslocamento de aproximadamente 0,6 mm, caracterizado por uma linha constante (2) na curva de deslocamento. A partir do minuto 9 a máquina de SPS começa a elevar a temperatura no ciclo térmico em função do tempo. Tem-se um pico na curva de corrente elétrica em (2) e depois (3), quando se atinge a temperatura de trabalho, 1200°C, pico (3) na curva de temperatura. No período em que ocorre a rampa de aquecimento até o minuto 15, na curva de deslocamento tem-se uma contração (*shrinkage*) de apenas 0,33 mm, entre os picos

(2) e (3). Durante o período de patamar térmico não se observa expansão no deslocamento. Após o patamar térmico ocorre o resfriamento, que implica em contração na curva de deslocamento, pico (4), e descarregamento mecânico.

Ao comparar os gráficos da operação de sinterização com pressão e sem pressão, principalmente os dados de deslocamento, espera-se encontrar maior nível de porosidade nas amostras tratadas sem pressão.

Figura 43 – Sinterização da amostra 25%TiC, sem pressão aplicada.



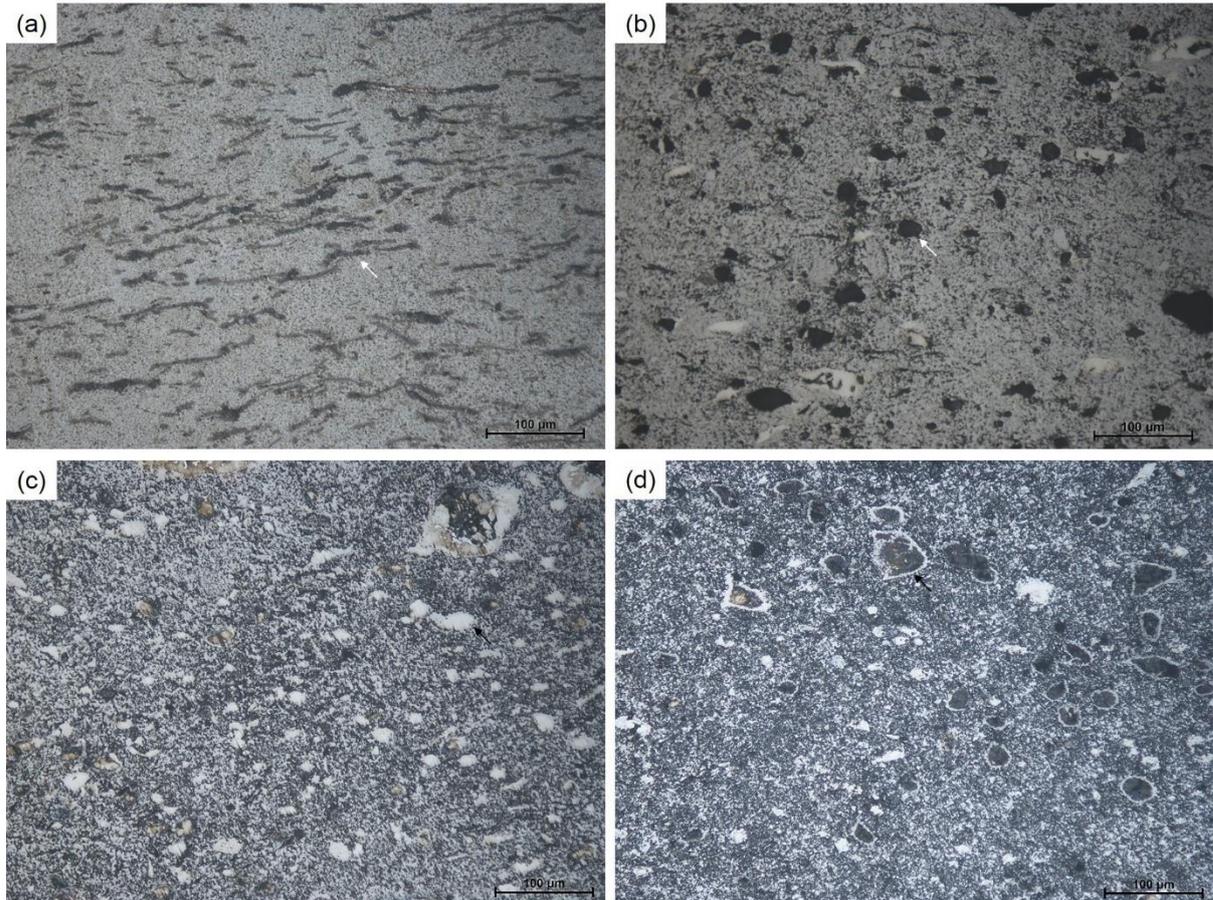
Fonte: Autora (2022).

### 4.3 Microscopia

A microscopia óptica seção transversal das amostras é apresentada na Figura 49. Analisando as micrografias notou-se que as amostras MDHSS-5TiC (Figura 49 (a)) e MDHSS-15TiC (Figura 49 (b)) apresentaram fase escura em forma de veios e globular, respectivamente, como também observado por Braschi *et al.* (2017). Compreende-se que o formato de veios é devido à aplicação da pressão uniaxial (20 MPa) durante a sinterização, enquanto o formato esferoidal ocorreu por causa da baixa pressão aplicada (2,2 MPa), aqui considerado como ausência de carga. Com isso, supõe-se a deformação plástica atuando no sistema com 5%TiC como mecanismo de transporte de massa, além dos difusionais, que também devem estar ocorrendo nas demais amostras. Para MDHSS-25TiC (Figura 49 (c)) a microestrutura está mais

homogênea com alguns aglomerados de cor clara, indicado pela seta; no entanto, sem grande presença de fase escura. O mesmo pode ser observado para a amostra MDHSS-35TiC (Figura 49 (d)); porém, nesta são observados alguns aglomerados circundados por uma segunda fase.

Figura 44 – Microscopia óptica: (a) MDHSS-5TiC; (b) MDHSS-15TiC; (c) MDHSS-25TiC; (d) MDHSS-35TiC.



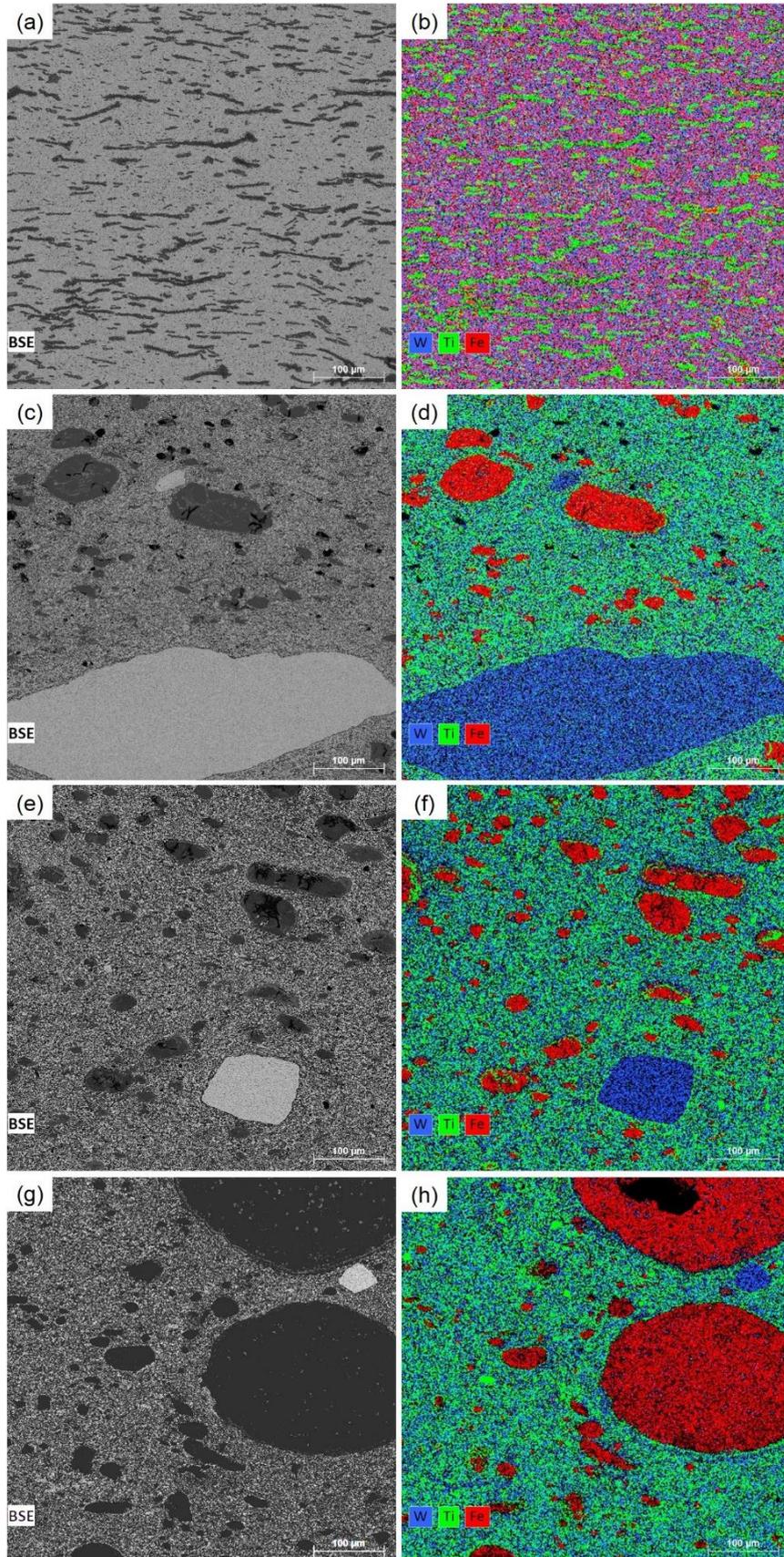
Fonte: Autora (2022).

Na sequência torna-se necessário investigar a presença dos principais elementos (MD, W; HSS, Fe; e, TiC, Ti) na microestrutura para dar suporte à compreensão das fases presentes (claras e escuras). Na Figura 50 tem-se imagens em MEV e mapeamento dos elementos por EDS. Para a amostra MDHSS-5TiC, Figura 50 (a) e (b), tem-se W e Fe dispersos homogeneamente na matriz e nos veios nota-se, em uma análise preliminar, a presença de Ti (fase escura). Para a amostra MDHSS-15TiC, Figura 50 (c) e (d), a microestrutura muda, possivelmente, por causa da ausência de pressão, influenciando no processo termodinâmico de transporte de massa, e por efeito do aumento do teor de TiC. Ao comparar com a Figura 49 (b) a fase arredondada escura é Fe, evidenciado na Figura 50 (d), e sugerindo a ocorrência de ferritização. Nota-se que o Ti está bem distribuído na matriz, ao contrário do Fe. Embora, o W esteja na matriz, ele também aparece na forma segregada, que é a fase clara vista na Figura 49

(b). Logo, as fases isoladas contendo Fe e W, notadas na Figura 50 (c) e (d), evidenciam a ocorrência de transporte de massa. Para a amostra MDHSS-25TiC, embora na micrografia por microscopia óptica a segregação contendo Fe não seja muito evidente, Figura 49 (c), ela ocorre, como mostrado na Figura 50 (e) e (f) em uma dimensão um pouco menor e mais homogeneizada na matriz. Por outro lado, analisando a Figura 49 (c) e Figura 50 (e) e (f) tem-se mais fases segregada de W (clara). O Ti também está bem disperso na matriz. Finalmente, para a amostra MDHSS-35TiC, observando a Figura 49 (d) e Figura 50 (g) e (h), nota-se segregação de Fe com dimensões maiores do que na amostra com 25%TiC. Também se nota segregação de W e pequenos aglomerados contendo Ti. A partir das amostras com 15%TiC até 35%TiC, não se tem mais o efeito da pressão. Logo, a mudança na microestrutura é função do teor de TiC, sendo que as micrografias das amostras com 25%TiC e 35%TiC se assemelham mais do que aquela com 15%TiC. Citou-se segregação de W, porque a partir das análises dos elementos químicos não se observou a presença de Co circundando o WC. No compósito sinterizado o W é provido do metal duro (WC-Co, 93% em massa de WC) e do HSS (14% de W em massa).

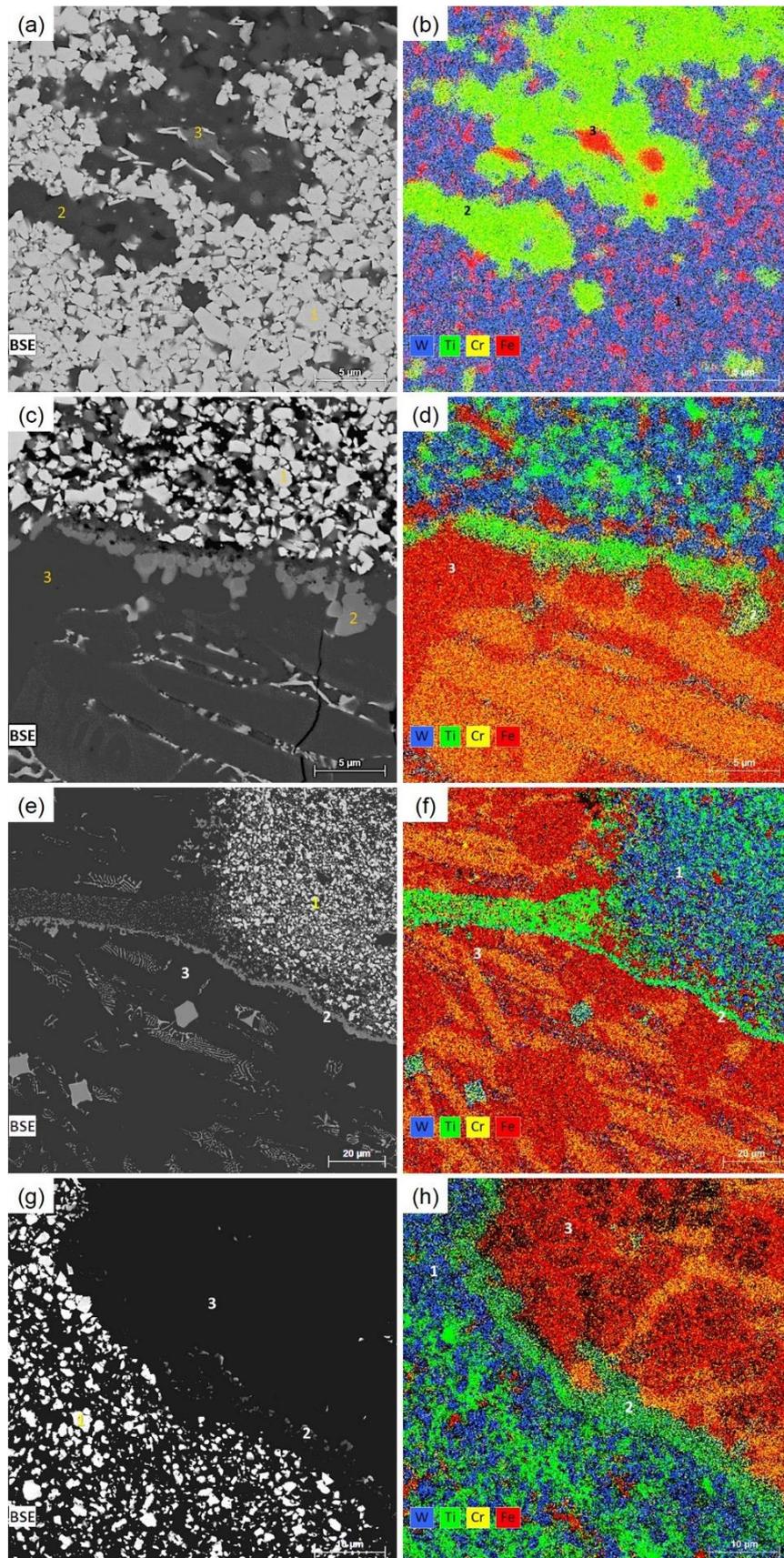
Na Figura 51 tem-se as ampliações da ordem de 5.000 a 10.000x que auxiliam na compreensão das fases discutidas.

Figura 45 – MEV e mapeamento por EDS: (a) MDHSS-5TiC; (b) EDS MDHSS-5TiC; (c) MDHSS-15TiC; (d) EDS MDHSS-15TiC; (e) MDHSS-25TiC; (f) EDS MDHSS-25TiC; (g) MDHSS-35TiC; (h) EDS MDHSS-35TiC.



Fonte: Autora (2022).

Figura 46 – MEV/EDS a partir de 5000x: (a) MDHSS-5TiC; (b) EDS MDHSS-5TiC; (c) MDHSS-15TiC; (d) EDS MDHSS-15TiC; (e) MDHSS-25TiC; (f) EDS MDHSS-25TiC; (g) MDHSS-35TiC; (h) EDS MDHSS-35TiC.



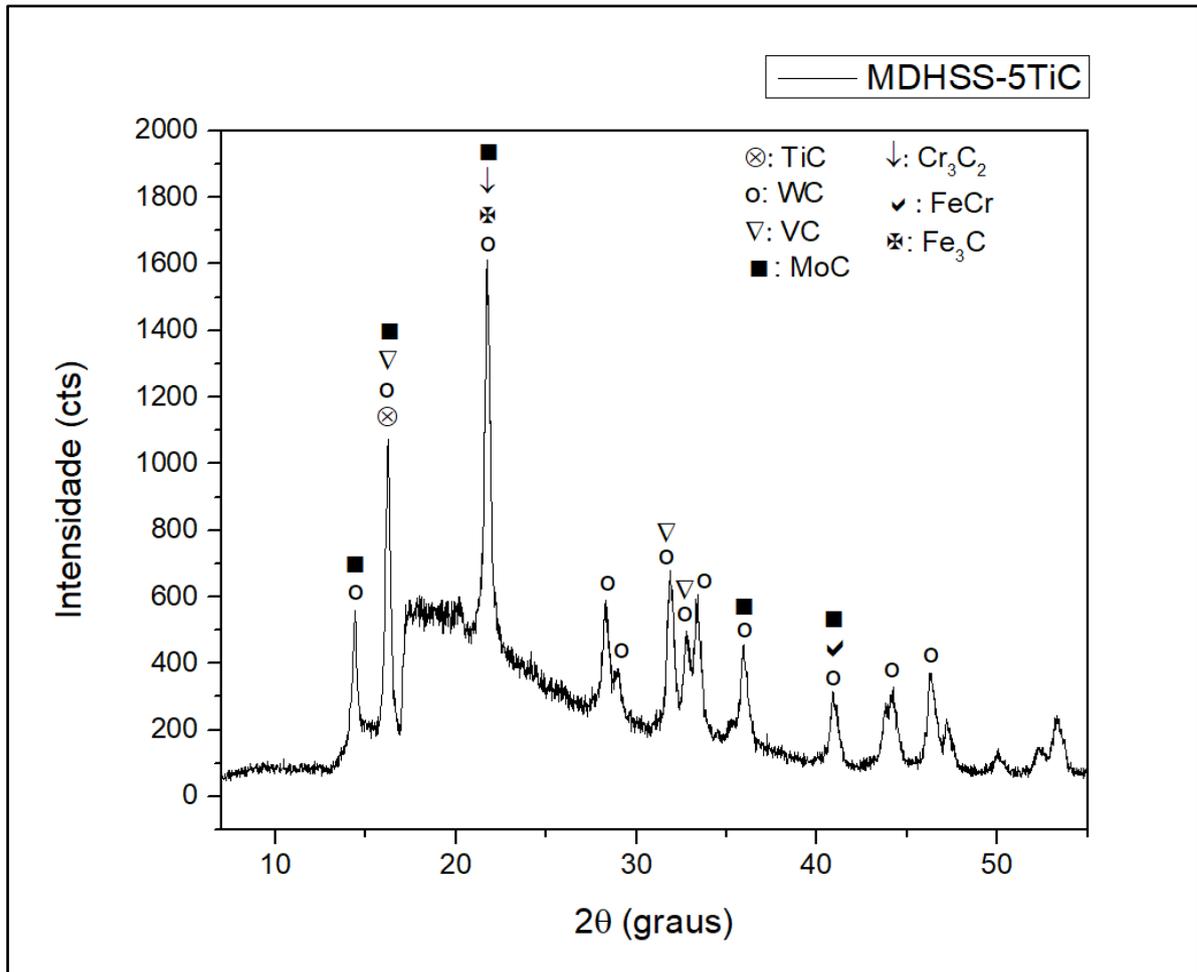
Fonte: Autora (2022).

Na Figura 51 (a) e (b) tem-se três fases numeradas. Na fase 1 tem-se uma estrutura bem poligonal, característica do WC, então o W detectado (fase clara, matriz) está se apresentando na forma de carboneto. Na fase 2, veios (fase escura), além do Ti, a análise permitiu identificar V e Cr, em intensidades semelhantes. O Ti vem do nanopó de TiC, o Cr e o V são utilizados no HSS, em geral, para formar carbonetos, auxiliar na têmpera, controlar tamanho de grão. Na fase 3 tem-se a presença de Fe, mas a análise também acusa Co. Na Figura 51 (c) e (d), o EDS sugere a formação de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Da Figura 51 (c) até (h) as fases numeradas se assemelham. Na fase 1 (clara) tem-se o WC. Na fase 2 identificou-se Ti e V nas bordas da fase escura, mencionada na Figura 49. E na fase 3 (escura), diferente da amostra com 5% TiC, as demais além do Fe presente na estrutura globular, verifica-se também Cr na forma de placas, o que sugere a formação carboneto, e Co. As micrografias das Figuras 50 e 51 evidenciam a ocorrência de mecanismos de difusão (GERMAN 1996; RAHAMAN, 2003), que também recebem a contribuição da diferença no tamanho de partícula entre os pós de metal duro e aço rápido, como observado por Eso, Frang e Griffo (2005) na sinterização de metal duro com diferentes tamanhos de partícula.

#### 4.4 DRX das amostras sinterizadas

Após a sinterização, uma nova análise DRX foi realizada nas amostras sinterizadas. Na Figura 52 mostra-se o difratograma para a amostra MDHSS-5TiC. O WC encontra-se muito presente no espectro, como esperado, devido a sua grande concentração na composição do metal duro, sendo o W um importante elemento, também formador de carboneto no aço-rápido. O WC foi detectado, principalmente, nas posições  $2\theta$ :  $14,4^\circ$ ;  $16,2^\circ$ ;  $21,7^\circ$  e  $31,8^\circ$ . O V se apresentou na forma de carboneto, como esperado, nas posições:  $16,2^\circ$ ,  $31,8^\circ$  e  $32,7^\circ$ . É um carboneto extremamente duro, que destaca a dureza a quente em ferramentas de corte. Contudo, o V é um elemento que, na ausência de C, promove a ferritização nos aços. O TiC foi detectado na posição  $2\theta$ :  $16,2^\circ$ . Além desses elementos, percebe-se a formação de outras fases no sinterizado, como, MoC ( $14,4^\circ$ ;  $16,2^\circ$  e  $21,7^\circ$ ), FeCr ( $29^\circ$ ;  $41^\circ$  e  $46,2^\circ$ ),  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $21,7^\circ$ ) e  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $21,7^\circ$ ), que não foram encontradas na análise de DRX dos pós. Nota-se o Mo e o Cr na forma de carbonetos, como esperado, apesar do Cr também aparecer combinado com o Fe. O cromo é responsável pela temperabilidade nos aços e atua no metal duro para o controle do crescimento de grão. Finalmente, tem-se o Fe formando cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

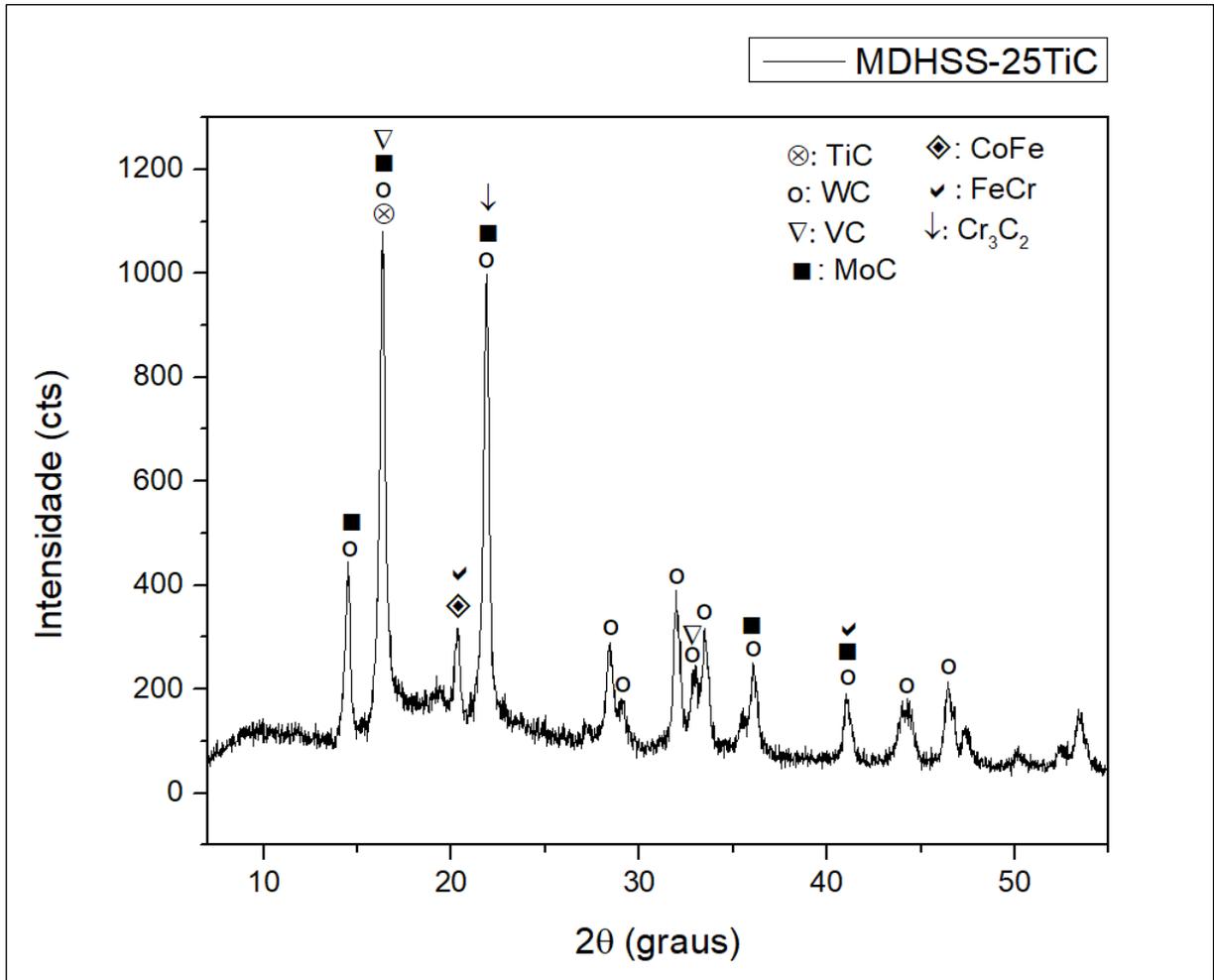
Figura 47 – DRX da amostra sinterizada MDHSS-5TiC (radiação Mo  $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 90 min).



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 53 apresenta-se o difratograma para a amostra MDHSS-25TiC, sabendo que a sua análise também é representativa para as outras amostras (15%TiC e 25%TiC) sinterizadas sem pressão. No difratograma observa-se a presença marcante do WC ao longo de todo o espectro. Destaca-se as principais posições  $2\theta$  em: 14,4°; 16,4°; 21,7° e 31,8°. O V foi detectado como carboneto, principalmente, nas posições: 16,4° e 31,8°. O TiC na posição: 16,4°. Destaca-se o Mo na forma de carboneto em: 14,4°; 16,4° e 21,7°. Além de FeCr em 20,3° e 41,1°. Nota-se que a ausência da pressão provoca alguma mudança no difratograma, bem como nas fases formadas. Por exemplo, não se observou formação de carboneto de ferro. Enfim, isso pode estar relacionado ao fato de que a pressão auxilia no processo termodinâmico de sinterização como força motriz para o transporte de massa.

Figura 48 – DRX da amostra sinterizada MDHSS-25TiC (radiação Mo  $\alpha$ , 40 kV/20 mA, passo 0,02°, tempo de 90 min).



Fonte: Autora (2022).

#### 4.5 Densidade

A determinação da densidade relativa das amostras foi feita utilizando as equações (29), (30), (31) e (32), descritas anteriormente no item 3.6. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 7, que contempla densidade teórica ( $\rho_t$ ), experimental ( $\rho_{exp}$ ) e relativa ( $\rho_{rel}$ ).

Tabela 7 – Dados obtidos no ensaio de densidade experimental das amostras sinterizadas.

Amostra	$\rho_t$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{exp}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{rel}$ [%]
MD Comercial	14,90	14,65	98,12±1,27
MDHSS-5TiC	11,89	11,62	97,77±0,49
MDHSS-15TiC	11,16	9,05	81,07±0,30
MDHSS-25TiC	10,43	8,12	77,83±0,22
MDHSS-35TiC	9,69	7,38	76,12±0,28

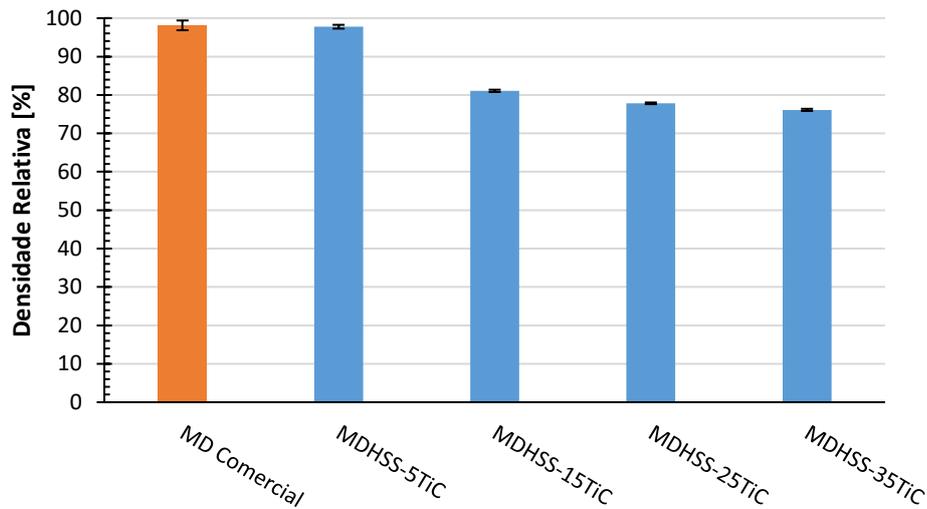
Fonte: Autora (2022).

A amostra MDHSS-5TiC sinterizada com pressão uniaxial de 20 MPa apresentou maior densidade relativa do que as demais tratadas sem pressão. Com isso nota-se que entre realizar a operação com ou sem pressão, deve-se dar preferência para a primeira opção, pois esta teve grande influência sobre a resposta. Carneiro, Machado e Rodrigues (2011) estudaram a influência da pressão uniaxial, no intervalo de 40 a 60 MPa, na sinterização por SPS de metal duro. Os resultados mostraram influência estatística significativa da pressão sobre a resposta. Braschi *et al.* (2017) obteve densidades relativas em torno de 96% sob pressão de 40 MPa e sem adição de TiC, quando sinterizou compósito envolvendo metal duro e aço rápido utilizando a mesma técnica de tratamento térmico. Ao comparar os resultados de densidade relativa entre a amostra comercial de metal duro (98,12%) e a amostra MDHSS-5TiC (97,77%), notou-se que a diferença foi mínima (0,35%), que está embutida no desvio-padrão médio.

Observou-se que o aumento do teor de TiC de 15 para 35% produziu uma ligeira queda na densidade relativa para as amostras de MDHSS sinterizadas nas mesmas condições (sem pressão), como pode ser visto na Figura 54. A falta de pressão altera a termodinâmica do transporte de massa, de modo que os mecanismos de difusão no contorno de grão, por dentro do retículo cristalino, escoamento plástico e até a diluição dos elementos na fase líquida não promoveram uma contração (*shrinkage*) significativa, a ponto de contribuir para que a sinterização fosse mais eficiente, com mínima porosidade (RAHAMAN, 2003). Os resultados também sugerem que o aumento no teor de TiC torna a sinterização mais difícil, necessitando de maior aporte térmico para se alcançar a completa densificação, sendo mais utilizado em condições de sinterização assistida com pressão. Por outro lado, o TiC tem a vantagem de ser um carboneto mais estável do que o WC, auxilia no controle da forma e tamanho do grão, melhorando muito a resistência ao desgaste (GERMAN, 1996).

A diferença de desvio padrão entre as amostras sinterizadas MDHSS-TiC e a comercial de MD pode estar relacionada a diferentes tamanhos de partículas de pó e técnicas de sinterização utilizadas. No entanto, em ambos os casos, os desvios são baixos. Espera-se que a presença de poros influencie nas propriedades mecânicas das amostras MDHSS-15TiC a MDHSS-35TiC.

Figura 49 – Comparação da densidade relativa entre a amostra de metal duro comercial e as sinterizadas por SPS.



Fonte: Autora (2022).

#### 4.6 Ensaios Mecânicos

Segundo German (1996), a densidade relativa ou o nível de porosidade interfere nas propriedades do material sinterizado. Neste item apresenta-se resultados de ensaio de macroindentação realizados com penetrador Vickers. Os resultados do número de dureza Vickers e da tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) são mostrados na Tabela 8, sabendo que as impressões admitidas são aquelas indicadas pela norma ASTM C1327-15:2019, que amparou o ensaio.

Tabela 8 – Dados resultantes dos ensaios de dureza Vickers e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ).

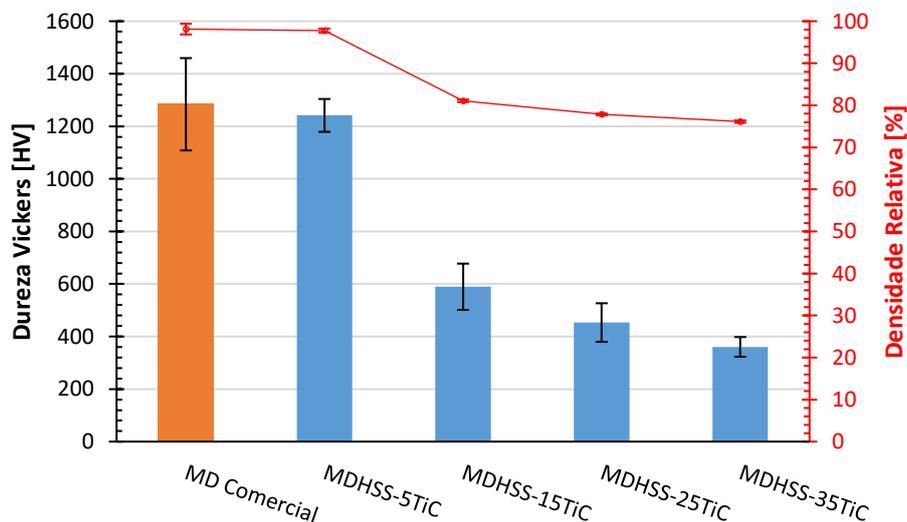
Amostra	$\rho_{rel}$ [%]	Dureza Vickers [HV]	$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
MD Comercial	98,12	1284±176	13,0±1,3
MDHSS-5TiC	97,77	1242±62	12,5±1,3
MDHSS-15TiC	81,07	589±88	13,3±1,0
MDHSS-25TiC	77,83	453±73	6,8±0,9
MDHSS-35TiC	76,12	361±37	5,0±0,2

Fonte: Autora (2022).

De acordo com a Tabela 8 para as amostras metal duro/aço rápido sinterizadas por SPS, nota-se que aquela tratada com apenas 20 MPa de pressão uniaxial, MDHSS-5TiC, obteve valor de dureza muito superior as demais sinterizadas sem pressão. Quando comparado o número de dureza Vickers desta amostra com a comercial, observa-se uma diferença de 42 HV, que está dentro do desvio padrão médio. Ao avaliar as amostras sinterizadas nas mesmas condições (sem pressão), 15% TiC a 35% TiC, tem-se uma diminuição da dureza de quase 40%.

Na Figura 55 ilustra-se a influência da densidade relativa sobre a dureza Vickers. Quando as amostras estão mais próximas da completa densificação, caso do MD comercial e do compósito MDHSS-5TiC, a dureza Vickers para ambos foi semelhante, mesmo o compósito tendo aproximadamente 26,5% em massa de HSS. A adição de carbonetos, como TiC, VC e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, detectados pela análise DRX, bem como ZrC, NbC ou TaC à mistura do pó inibem o crescimento de grãos de WC durante a sinterização, aumentando a dureza e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste (HAYASHI *et al.*, 1972; WEIDOW; ANDRÉN, 2011). Era esperado que o HSS diminuísse a dureza do compósito, quando comparado com o metal duro, todavia como os resultados de dureza estão muito próximos, a explicação pode estar relacionada ao efeito da adição de TiC. Embora a análise não seja muito justa, pois trata-se de materiais com composição química e tratamento (com e sem pressão) diferente, ao comparar MDHSS-5TiC com MDHSS-15TiC, a falta de pressão causou um aumento na porosidade, diminuindo drasticamente a dureza. Analisando os resultados para amostras sinterizadas nas mesmas condições (MDHSS-15TiC a MDHSS-35TiC), aumentando o teor de TiC, observa-se que a densidade relativa diminuiu (6,10%), assim como a dureza (38,7%). A perda de propriedade ocorre porque a porosidade diminui a resistência do material à penetração, e quanto maior o nível de porosidade, maior o efeito.

Figura 50 – Relação entre a densidade relativa e a dureza Vickers.



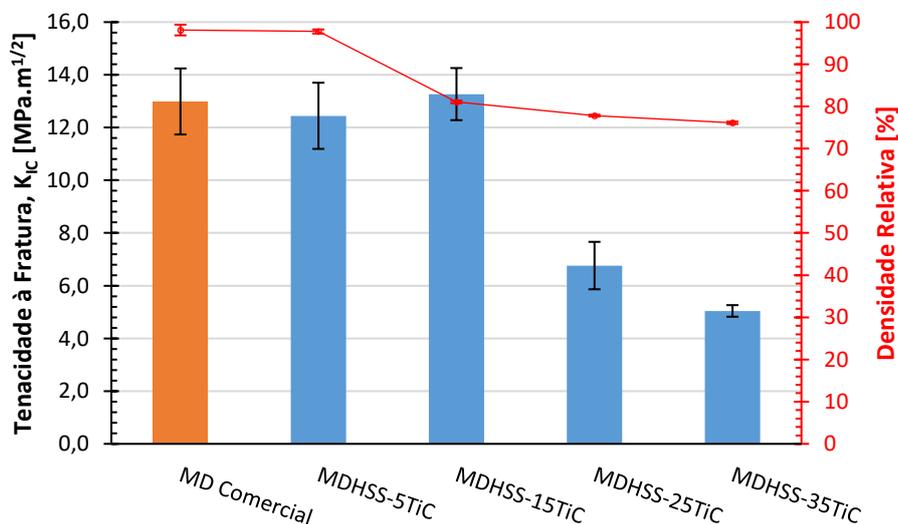
Fonte: Autora (2022).

Considerando os dados de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) apresentados na Tabela 8, nota-se que entre os compósitos MDHSS, a amostra que obteve maior valor de  $K_{IC}$  (13,3 MPa.m<sup>1/2</sup>) foi aquela contendo 15% TiC, sem pressão, contendo quase 19% de porosidade. A amostra de metal duro comercial obteve 13,0 MPa.m<sup>1/2</sup>. E a amostra 5%TiC, com aplicação de pressão, densa

obteve  $12,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Observa-se que os valores estão muito próximos, todavia esperava-se que a adição de HSS aumentasse mais a tenacidade à fratura em relação ao metal duro comercial. Isso pode ter ocorrido, quando se compara valores citados na literatura (UPADHYAYA, 2001), em que amostras de metal duro contendo TiC possuem valor de  $K_{IC}$  entre 8 e  $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . A amostra comercial testada não possuía adição de TiC. Maiores estudos devem ser executados para melhorar as evidências. Ao analisar os resultados para as amostras sinterizadas nas mesmas condições, nota-se, com exceção para MDHSS-15TiC, que com porosidade acima de 20% tem-se uma acentuada perda de propriedade mecânica.

Na Figura 56 ilustra-se a influência da densidade relativa sobre a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ). Para amostras densas (MD comercial e MDHSS-5TiC), os valores de  $K_{IC}$  são notavelmente semelhantes. Ao comparar o MDHSS-5TiC com o MDHSS-15TiC, há um aumento no valor médio do  $K_{IC}$ , mesmo com a queda da densidade relativa. De acordo com Meyers e Chawla (2009) e Kim *et al.* (2016), algum nível de porosidade pode ser capaz de absorver a energia de fratura, alterar o modo de fratura, além de influenciar no módulo de elasticidade, aumentando o  $K_{IC}$ . Acima do teor de 15%TiC, a baixa densidade relativa influencia drasticamente para a diminuição dos valores de  $K_{IC}$ .

Figura 51 – Relação entre a densidade relativa e a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ).

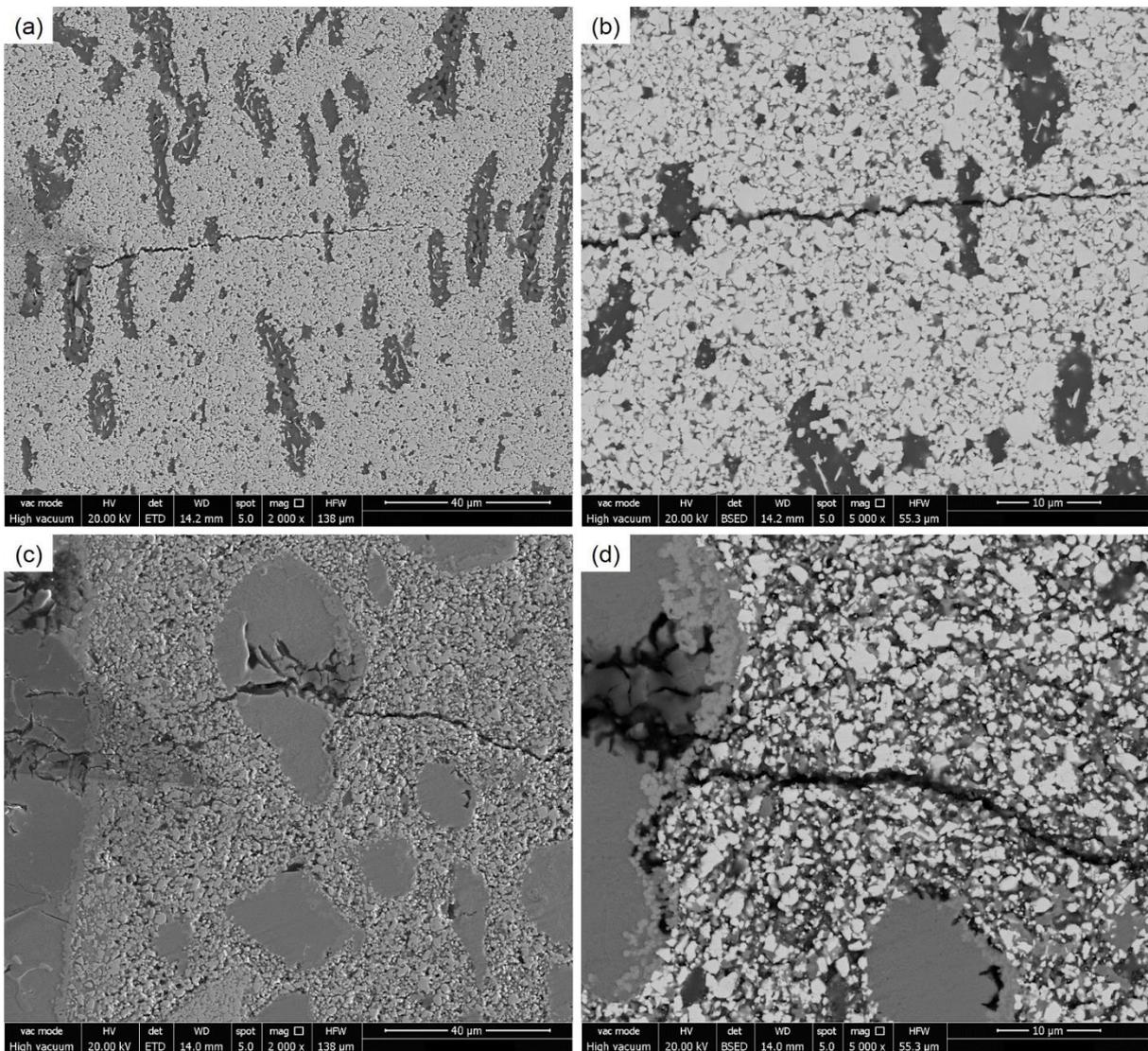


Fonte: Autora (2022).

Na Figura 57 tem-se imagens representativas de propagação das trincas, ilustrando amostra densa (MDHSS-5TiC), Figura 57 (a) e (b), e amostra porosa (MDHSS-25TiC), Figura 57 (c) e (d). As amostras densas apresentaram indentação com dimensões menores e comprimentos de trincas mais curtos do que as porosas. A análise por microscopia sugere que

as trincas, independentemente do nível de porosidade, propagam-se de modo intergranular e transgranular. Espera-se que em amostras densas, o aumento do teor de TiC deva aumentar o valor de  $K_{IC}$  até certo ponto, pois o carboneto pode atuar como uma barreira ao movimento das trincas, as quais podem mudar de direção ou causar a fratura do carboneto. Por sua vez, a partir de um determinado valor de concentração de TiC, o comportamento mecânico deve mudar, aumentando a dureza do compósito, tornando-o frágil, e, conseqüentemente, diminuindo o  $K_{IC}$ .

Figura 52 – (a) MDHSS-5TiC, impressão e propagação da trinca; (b) MDHSS-5TiC, ampliação da trinca; (c) MDHSS-25TiC, impressão e propagação da trinca; (d) MDHSS-25TiC, ampliação da trinca



Fonte: Autora (2022).

#### 4.7 Predição de tensão residual para um FGM em camadas

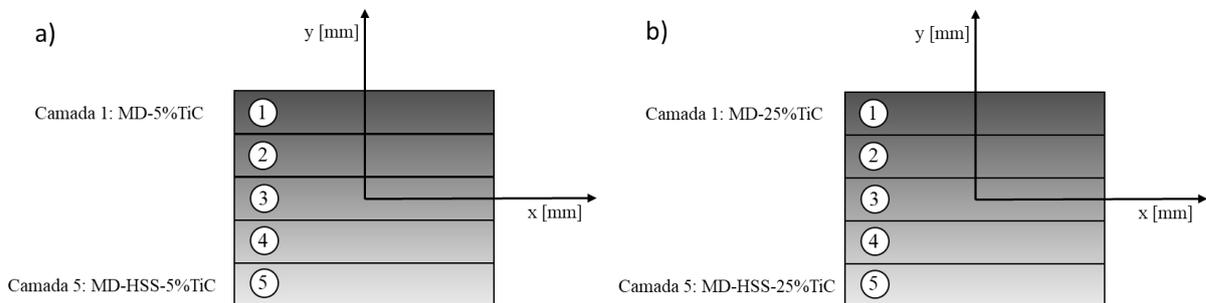
As tensões residuais para um FGM em camadas foram calculadas usando o modelo proposto de Ravichandran (1995), que é derivado do equilíbrio termo-elástico, assim, considera

o coeficiente de expansão térmica e o módulo de elasticidade variando com a fração de volume dos constituintes ao longo da espessura da amostra. O modelo é importante para projetar a quantidade de camadas do FGM, de modo que a tensão residual fique abaixo do limite de ruptura do material mais frágil.

A predição considerou dois FGM em camada, variando as frações de volume do metal duro (MD) e do aço rápido (HSS) ao longo da espessura da amostra, todavia mantendo a fração de TiC constante em 5% ou 25% no volume. Optou-se em utilizar estas concentrações, pois nos resultados preliminares com 5% a amostra apresentou melhores propriedades física e mecânicas, enquanto a 25% a microestrutura obtida se mostrou menos heterogênea, com possibilidade de se obter resultados promissores, após a sinterização com aplicação de pressão. Além disso, o teor de 25% está próximo daquilo que é utilizado comercialmente.

A tensão residual foi estimada na posição central das camadas, permitindo definir as suas quantidades, a partir de um valor de tensão inferior ao limite de ruptura do material. Na Figura 58 tem-se uma ilustração dos FGM propostos com 5 camadas.

Figura 53 – Projeto de um FGM MD-HSS-TiC com 5 camadas: (a) 5% TiC; (b) 25% TiC.



Fonte: Autora (2022).

Nas Tabelas 9 tem-se as tensões residuais estimadas na posição central das camadas de FGMs MD-HSS contendo 5% TiC e 25% TiC.

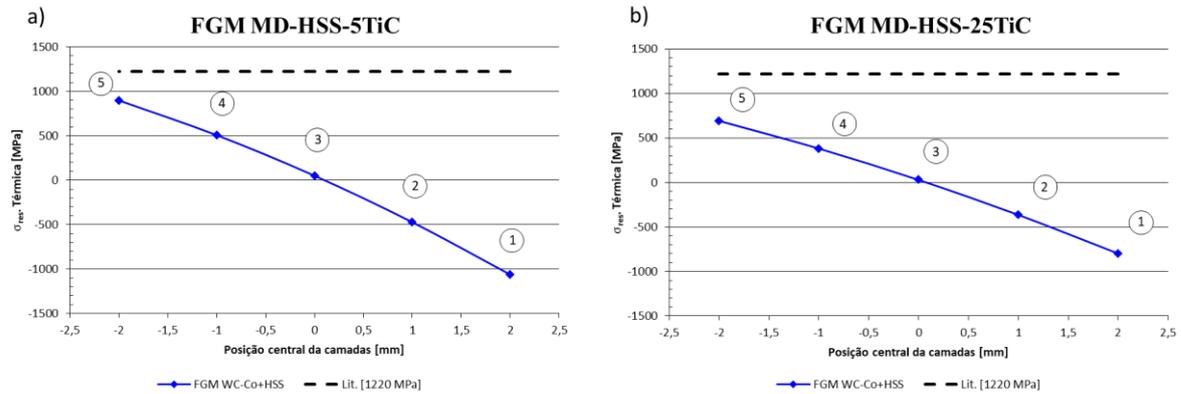
Tabela 9 – Tensões residuais calculadas para um FGM de 5 camadas com 5% TiC e com 25% TiC.

N° Camadas	y [mm]	FGM MD-HSS-5TiC	FGM MD-HSS-25TiC
		Tensão residual [MPa]	Tensão residual [MPa]
1	2	-1059,00	-795,30
2	1	-471,70	-361,50
3	0	49,66	30,95
4	-1	504,80	382,10
5	-2	893,60	692,10

Fonte: Autora (2022).

Na Figura 59 tem-se uma ilustração das tensões residuais estimadas no centro de cada camada.

Figura 54 – Tensões residuais térmicas estimadas no centro de cada camada dos FGM projetados: (a) 5% TiC; (b) 25% TiC.



Fonte: Autora (2022).

Analisando a Figura 59, em ambos FGMs, é possível notar que as duas primeiras camadas mais ricas em metal duro possuem natureza compressiva, o que é um resultado muito bom, considerando que uma ferramenta de corte para usinagem pode desenvolver trincas de origem mecânica e térmica, e a propagação das mesmas está relacionado com um campo tensão de tração na ponta (NOMURA et al., 1999; MACHADO et al., 2015). Logo, a primeira camada seria aquela a receber aresta de corte. As tensões compressivas podem estar ocorrendo, por causa do coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica do HSS ser maior e menor, respectivamente, do que o do metal duro. Com isso o aço rápido se expande e gera tensão compressão no metal duro. Por conduzir menos calor, no resfriamento, proporcionalmente, o HSS continua a comprimir o metal duro. O aumento do teor de HSS ao longo da espessura deve possibilitar o aumento gradual da tenacidade à fratura. O modelo de tensão residual sugere que as camadas mais ricas em HSS (4 e 5) possuem natureza trativa, todavia o valor mais crítico está abaixo do limite de ruptura (1220 MPa) (SHI et al., 2005). Com base nas estimativas, espera-se ao final da sinterização obter um FGM MD-HSS-TiC íntegro, sem trincas de origem térmica.

## 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados observou-se que a microestrutura mudou com a adição de TiC. Também se notou que uma pressão de 20 MPa é o suficiente para fornecer compósitos de MDHSS densos. No entanto, deve-se tomar cuidado para evitar o vazamento de fase líquida da matriz.

Ao aumentar o teor de TiC de 15 para 35% nas mesmas condições de sinterização, uma diminuição na densidade relativa foi observada. Portanto, o aumento no teor de TiC implica em utilizar maior temperatura, pressão e/ou tempo de sinterização para se conseguir a completa densificação do material.

A densidade relativa teve grande influência no número de dureza Vickers. De modo que o aumento da porosidade causou perda de propriedade. A densidade relativa também influenciou os resultados de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ). Foi observado maior valor de  $K_{IC}$  (13,3 MPa.m<sup>1/2</sup>) para a amostra MDHSS-15TiC, contendo 18% de porosidade. Acredita-se, que a porosidade neste caso pode ter atuado absorvendo a energia de fratura. Todavia, as amostras densas obtiveram valores aproximados: MDHSS-5TiC (12,5 MPa.m<sup>1/2</sup>) e MD comercial (13 MPa.m<sup>1/2</sup>). Para níveis de porosidade acima de 20% houve uma queda drástica da resposta.

Para a fabricação de um FGM MD-HSS, a composição de carboneto de titânio considerada foi aquela com 5%TiC e 25%TiC, na qual obteve-se para a primeira melhor densidade e propriedades mecânicas, enquanto para a segunda uma microestrutura menos heterogênea. Os cálculos de tensão residual permitiram projetar um FGM com 5 camadas, com predição de tensão residual compressiva na camada em que receberia as arestas de corte, de modo que se espera obter amostras livre de trincas de origem térmica e com um gradiente de propriedade mecânica ao longo da espessura, beneficiando a resistência à fratura. Logo, estes resultados contribuem para um maior desenvolvimento no sentido de se alcançar um compósito FGM de MD e HSS com aplicações em ferramentas de corte.

## **6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalhos futuros segue:

- Sinterizar amostras de FGM MD-HSS, conforme projetado;
- Promover as caracterizações físicas e mecânicas;
- Fabricar ferramentas de corte para usinagem;
- Executar ensaios de usinagem para avaliar o desempenho das ferramentas em FGM.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. ASM Handbook. **Powder Metal Technologies and Applications**. ASM International, v. 7, p. 2762, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM International. **ASTM C1327-15:2019** Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM International. **ASTM E92-17:2017** Standard test method for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials.

BAHRAMINASAB, M. GHAFFARI, S. ESLAMI-SHAHED, H. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti functionally graded material prepared by spark plasma sintering for orthopaedic applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 72, p. 82-89, 2017.

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.

BLACK, J.T.; KHOSER, R. A. **DeGarmo's materials and processes in manufacturing**. 11. Ed. New York: John Wiley & Sons Inc., p. 1250, 2012.

BOUCHAFA, A.; BENZAI, A.; TOUNSI, A.; DRAICHE, K.; MECHAB, I.; BEDIA, E. A. Analytical modelling of thermal residual stresses in exponential functionally graded material system. **Materials and Design**, v. 31, p. 560-563, 2010.

BÖHLER. S290 Microclean, 2000.

BRASCHI, G.; EIRAS, J.A.; BARBOSA, P.A.; DE ROSSI, W.; CARNEIRO, M.B. 2017. Desenvolvimento de material em gradação funcional de metal duro e aço rápido para ferramenta de corte. **Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. ABCM, 2017.

CHA, S.I.; HONG, S.H.; KIM, B. K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. **Materials Science and Engineering**, v. A351, p. 31-38, 2003.

CARNEIRO, M.B.; MACHADO, I.F.; RODRIGUES, D. Analysis of Sintering Parameters by SPS on Cemented Carbide. **Advanced Materials Research**, v. 223, p. 579-587, 2011.

DENG J.; CAN, T.; SUN, J. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC ceramic composites with the additions of solid lubricants. **Ceramics International**, v. 31, p. 249-256, 2005.

DUBE, C. L. PATIL, Y. KANPARA, S. KHIRWADKAR, S. KASHYAP, S. C. Microwave synthesis and mechanical characterization of functionally graded material for applications in fusion devices. **Bulletin of Materials Science**, v. 7, p. 1607-1611, 2014.

ESO, O.; FANG, Z.; GRIFFO, A. Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 23, p. 233-241, 2005.

ERICKSSON, M. RADWAN, M. SHEN, Z. Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 36, p. 31-37, 2013.

EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION – EPMA. **Introduction to powder metallurgy: the process and its products**. David Whittaker (Ed.), European Powder Metallurgy Association – EPMA, p. 4-6, 2008.

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

GERMAN, R. M; PARK, S. J. **Handbook mathematical relations in particulate materials processing: ceramics, powder metals, cermets, carbides, hard materials, and minerals**. New York: John Wiley & Sons, p. 419, 2008.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, p. 1022, 2010.

GRUJICIC, M.; ZHAO, H. Optimization of 316 stainless steel/alumina functionally graded material for reduction of damage induces by thermal residual stresses. **Materials Science and Engineering**, v. A252, p. 117-132, 1998.

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, K.; FUKU, Y.; SUZUKI, H. Effects of addition carbides on the grain size of WC-Co alloy. **Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy**, v. 19, n. 2, p. 67-71, 1972.

HANYALOGLU, C.; AKSAKAL, B; BOLTON, J.D. Production and indentation analysis of WC/Fe–Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals. **Materials Characterization**, v. 47, p. 315-322, 2001.

HUANG, Z. REN, X. LIU, M. XU, C. ZHANG, X. GUO, S. CHEN, H. Effect of Cu on the microstructures and properties of WC-6Co cemented carbides fabricated by SPS. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 62, p. 155-160, 2017.

INDUSTRY ARC. **Cutting Tools Market – Forecast (2020 - 2025)**. [s.d.]. Disponível em: <[INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. \*\*ISO 10545-3:2018\*\* Ceramic tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density.](https://www.industryarc.com/Report/16304/cutting-tools-market.html#:~:text=Cutting%20Tools%20Market%20Overview%3A&text=Industrialization%20and%20manufacturing%20are%20vital%20obligations%20for%20sustainable%20development%20of%20any%20economy.&text=The%20global%20cutting%20tools%20market,the%20forecast%20period%202019%2D2025.>”. Acesso em: 22 junho 2020.</p></div><div data-bbox=)

JHA, D. K.; KANT, T.; SINGH, R. K. Critical review of recent research on functionally graded plates. **Composite Structures**, v. 96, p. 833-849, 2013.

JI, W. ZOU, B. ZHANG, S. XING, H. YUN, H. WANG, Y. Design and fabrication of gradient cermet composite cutting tool, and its cutting performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 25-31, 2018.

KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S.R. **Manufacturing, Engineering and Technology**. 6. Ed. London: Prentice Hall, p. 1180, 2009.

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

KAWASAKI, A.; WATANABE, R. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials. **Ceramics International**, v. 23, p. 79-83, 1997.

KAWEESA, D. V.; SPILLANE, D. R.; MEISEL, N. A. Investigating the impact of functionally graded materials on fatigue life of material jetted specimens. **Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual International**. In: Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference, 2017.

KIM, Y.; JO, H.; ALLEN, J.L.; CHOE, H.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J. 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.

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

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

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

MACHADO, A.R.; ABRÃO, A.M.; COELHO, R.T.; DA SILVA, M.B. **Teoria da Usinagem dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher. 3ª Ed., p. 408, 2015.

MEYERS, A. M.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. Cambridge: Cambridge University Press, p. 856, 2009.

MIYAMOTO, Y.; KAYSSER, W. A.; RABIN, B. H.; KAWASAKI, A.; FORD, R. G. **Functionally graded materials: design, processing and applications**. New York: Springer, p. 330, 1999.

MOTT, M.; EVANS, J. R. G. Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing. **Materials Science and Engineering A**, v. 271, p. 344-352, 1999.

NANOAMOR. **Safety Data Sheet: Titanium Carbide (5216KE)**, v. 4.4, 2018.

NOMURA, T.; MORIGUCHI, H.; TSUDA, K.; ISOBE, K.; IKEGAYA, A.; MORIYAMA, K. Material design method for the functionally graded cemented carbide. **Refractory Metals & Hard Materials**, v. 17, p. 397-404, 1999.

ORRÙ, R.; LICHERI, R.; LOCCI, A. M.; CINCOTTI, A.; CAO, G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science and Engineering R**, v. 63, p. 127-287, 2009.

PELLIZZARI, M.; FEDRIZZI, A.; ZADRA, M. Spark Plasma Co-Sintering of Mechanically Milled Tool Steel and High Speed Steel Powders. **Materials**. v. 9, p. 482, 2016.

PELLIZZARI, M.; FEDRIZZI, A.; ZADRA, M. Spark Plasma Co-Sintering of hot work and High Speed Steel Powders for fabrication of a novel tool steel with composite microstructure. **Powder Technology**, v. 214, p. 292-299, 2011.

POMPE, W.; WORCH, H.; EPPLE, M.; FRIESS, W.; GELINSKY, M.; GREIL, P.; HEMPEL, U.; SCHARNWEBER, D.; SCHULTE, K. Functionally graded materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. A362, p. 40-60, 2003.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, p. 875, 2003.

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

SANDVIK. Cemented carbide powders, 2009.

SHEN, W.; YU, L.; LIU, H.; HE, Y.; ZHOU, Z.; ZHANG, Q. Diffusion welding of powder metallurgy high speed steel by spark plasma sintering. **Journal of Materials Processing Tech**, v. 275, 116383, 2020.

SHETTY, D.K.; WRIGHT, I.G.; MINCER, P.N.; CLAUER, A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets. **Journal of Materials Science**, 20, p. 1873-1882, 1985.

SHI, X. L.; SHAO, G. Q.; DUAN, X. L.; YUAN, R. Zh.; LIN, H. H. Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder. **Materials Science and engineering A**, v. 392, p. 335-339, 2005.

SOLA, A.; BELLUCCI, D.; CANNILLO, V. Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing. **Biotechnology Advances**, v. 34, p. 504-531, 2016.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: The Institute of Materials, p. 332, 1993.

TOKITA, M. Mechanism of Spark Plasma Sintering. **Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress**, Kyoto, Japan, p. 729-732, 2000.

TRENT, E. M.; WRIGHT, P. K. **Metal Cutting**. 4. ed. Butterworth-Heinemann, Boston, p. 446, 2000.

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 – an overview. **Materials and Design**, v. 22, p. 483-489, 2001.

UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. Cambridge, GBR: Cambridge International Science Publishing, p. 160, 2002.

XING, A.; JUN, Z.; CHUANZHEN, H.; JIANHUA, Z. Development of an advanced ceramic tool material—functionally gradient cutting ceramics, **Materials Science and engineering A**, v. 248, p. 125-131, 1998.

WANG, L.; ZHANG, J.; JIANG, W. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 39, p. 103-112, 2013.

WATANABE, Y.; SATO, H. Review fabrication of functionally graded materials under a centrifugal force, In: **Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry**, Dr. John Cuppoletti (Ed.), InTech, p. 360, 2011.

WEIDOW, J.; ANDRÉN, H. O. Grain and phase boundary segregation in WC–Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 1, p. 38-43, 2011.

YANG, K.; FENG, W. Z.; PENG, H. F.; LV, J. 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.

ZHAO, J.; AI, X.; DENG, J.; WANG, J. Thermal shock behaviors of functionally graded ceramic tools materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 847-854, 2004.

ZHU, J.; LAI, Z.; YIN, Z.; JEON, J.; LEE, S. Fabrication of ZrO<sub>2</sub>–NiCr functionally graded material by powder metallurgy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p. 130-135, 2001.