

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

**DAVI DE CARLI**

**FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM COMPÓSITO CERÂMICO**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC EM GRADAÇÃO FUNCIONAL COM WC-Co**

**VITÓRIA**

**2023**

DAVI DE CARLI

**FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM COMPÓSITO CERÂMICO  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC EM GRADAÇÃO FUNCIONAL COM WC-Co**

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Bertolete Carneiro

VITÓRIA

2023

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

---

D278f De Carli, Davi, 1995-  
Fabricação e avaliação de um compósito cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> TiC em gradação funcional com WC-Co / Davi De Carli. - 2023.  
110 f. : il.

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

1. Compósitos. 2. Materiais cerâmicos. 3. Metal duro. 4. Compósitos cerâmicos. 5. Dureza. 6. Tenacidade à fratura. I. Carneiro, Marcelo Bertolete. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621

---



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

FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM COMPÓSITO  
CERÂMICO  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  EM GRADAÇÃO FUNCIONAL  
COM WC-Co

**DAVI DE CARLI**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

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

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos  
(Examinador Interno – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. André Gustavo de Sousa Galdino  
(Examinador Externo – PROPEMM/UFES)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus pela benção de concluir essa dissertação de mestrado, mais uma conquista na minha vida. Por ter me inspirado para ter vontade, dedicação, persistência e sabedoria.

A Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica pela grande oportunidade. Aos Laboratório de Tecnologia Mecânica (LabTecMec), Laboratório de Nanometria Fotônica e o Tricorrmatt do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da UFES.

Ao professor orientador Dr. Marcelo Bertolete Carneiro, por toda dedicação, ensinamento e conselhos que me fizeram evoluir como aluno e como pessoa.

Aos professores e colegas que encontrei durante toda trajetória enquanto cursava o Programa. Agradeço em especial aos colegas Luma Gonçalves Fraga, Eduardo Sigler Jr. e Carlos Alberto Rosa Neto pela companhia e ajuda nos momentos em que estive no laboratório.

À Escola Politécnica da USP através da professora Dra. Izabel Fernanda Machado por colaborar com a utilização da infraestrutura do laboratório para a confecção das amostras utilizadas no trabalho.

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

E imensamente aos meus pilares, José Carlos (pai), Rosani (mãe), Lúcia (avó) e Andressa (segunda mãe), pelo apoio, confiança e suporte. A minha prima Julia De Carli pelo suporte e a minha namorada, Julia Sian, pelo companheirismo.

## RESUMO

Material em Gradação Funcional (Functionally Graded Material – FGM) é formado por um gradiente de dois ou mais materiais com propriedades distintas, em que a heterogeneidade da microestrutura permite a variação de propriedades em uma dada direção ao longo do volume da amostra. O processo de fabricação do FGM é um importante tema de pesquisa. Dentre os métodos utilizados, a metalurgia do pó (MP) se destaca, devido a ampla variedade de materiais e possibilidade de controle de geometria e microestrutura. O objetivo do trabalho é apresentar o projeto de um FGM cerâmico, fabricado pela MP utilizando a técnica de sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS). Além de caracterizar a microestrutura com gradiente em camadas, a densidade, a condutividade térmica, a dureza e a tenacidade à fratura do sinterizado. Os materiais utilizados na fabricação do FGM foram pós ultrafinos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pós nanométricos de 3Y-ZrO<sub>2</sub> e TiC, caracterizando o compósito cerâmico, além de pós finos de WC-Co. No projeto foi utilizado um modelo termomecânico unidimensional para a predição da tensão residual. As amostras foram sinterizadas por PECS a 1425°C, com tempo de patamar de 7 minutos, pressão uniaxial de 50 MPa e atmosfera em vácuo. A microestrutura foi caracterizada, principalmente, por microscopia eletrônica de varredura após a preparação metalográfica. A avaliação da densidade experimental foi feita pelo princípio de Arquimedes em uma balança semi-analítica e a densidade teórica a partir da regra das misturas inversa. Ensaios de dureza Vickers e tenacidade à fratura por método de indentação foram executados. A predição de tensão residual indicou tensão trativa nas camadas mais ricas em cerâmica, todavia abaixo do limite de resistência à fratura do material. Na análise por microscopia não foram observadas trincas devido a tensão residual ao longo da microestrutura. As diferentes frações de volume dos constituintes permitiram evidenciar o gradiente em camadas. O valor médio de densidade experimental e relativa foi de 6,12 g/cm<sup>3</sup> e 98,68%, respectivamente. O valor médio da condutividade térmica foi de 41,42 W/m°C. Observou-se variação de dureza ao longo do gradiente de 26,8 %, assim como de tenacidade à fratura (35,6%).

**Palavras chave:** Material em gradação funcional. Cerâmica. Densidade. Condutividade térmica. Dureza. Tenacidade à fratura.

## ABSTRACT

Functionally Graded Material (FGM) is made of two or more materials with distinct properties in a gradient form, allowing the change of properties in a given direction along the sample volume. The FGM manufacturing process is an important research theme, in which powder metallurgy (PM) highlights owing to a wide range of materials, microstructure, and shape control. This work aims to design a ceramic FGM, manufactured by PM using pulsed electric current (PECS) as a sintering technique. In addition to characterizing the stepped gradient microstructure, density, thermal conductivity, hardness, and fracture toughness.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine powder, 3Y-ZrO<sub>2</sub> and TiC nano powder, and WC-Co fine powder were the materials used to manufacture the FGM. A one-dimensional thermomechanical model was used to predict residual stress in the FGM. The samples were sintered at 1425°C with a dwell time of 7 minutes, uniaxial pressure of 50 MPa, and vacuum atmosphere. The microstructure was mainly characterized by scanning electron microscopy after metallographic preparation. The density evaluation was performed on a precision scale using Archimedes' principle, and the theoretical density was obtained from the inverse rule of mixtures. Vickers hardness test and fracture toughness by indentation method were carried out. Residual stress prediction indicated tensile stress in rich ceramic layers, however, below the material fracture strength. In the microscopic analysis, cracks due to residual were not observed along the microstructure. The different volume fractions of the constituents showed the stepped gradient. The average value of experimental and relative density was 6.12 g/cm<sup>3</sup> and 98.68%, respectively. The average value of thermal conductivity was 41.42 W/m°C. A change in Vickers hardness number (26.8%) as well as in fracture toughness (35.6%) was observed along the gradient.

**Keywords:** Functionally graded material. Ceramic. Density. Thermal conductivity. Hardness. Fracture toughness.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estruturas típicas do FGM: (a) Contínua e (b) Em camadas.....	18
Figura 2.2 – Representação esquemática da placa FGM: (a) placa FGM, (b) atuação das tensões de tração ( $\sigma_t$ ) e forças de compressão (F) e (c) momento gerado (M) .	20
Figura 2.3 – Tensão residual térmica estimada: (a) FGM $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 + \text{WC-Co}$ e (b) FGM $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC} + \text{WC-Co}$ .....	23
Figura 2.4 – Curvas de tensão-deformação por flexão em três pontos das amostras sinterizadas a 1050, 1400 e 1450°C.....	25
Figura 2.5 – Etapas para o processo de MP .....	26
Figura 2.6 – Atomização a gás: (a) Interno e (b) Externo.....	27
Figura 2.7 – Atomização à água.....	28
Figura 2.8 – Atomização centrífuga.....	28
Figura 2.9 – Modelos de misturadores: (a) Tambor rotativo, (b) Duplo cone rotativo, (c) Misturador de parafuso e (d) Misturador de palheta.....	29
Figura 2.11 – Estágios clássicos da sinterização .....	33
Figura 2.12 – Esfera e superfície plana para examinar a diferença de energia associada com a curvatura da superfície .....	34
Figura 2.13 – Mudanças na curvatura efetiva para ambas superfícies côncava e convexa com convergência para superfície plana.....	35
Figura 2.14 – Exemplo de microestruturas durante a sinterização em: (a) Estado sólido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); (b) Na presença de fase líquida (98W-1Ni-1Fe).....	38
Figura 2.15 – Mecanismos de transporte: (a) Transporte de superfície e (b) Transporte no volume.....	39

Figura 2.16 – Comportamento da sinterização conforme as interações de solubilidade durante a sinterização em fase líquida.....	40
Figura 2.17 – Estágios da sinterização com fase líquida .....	41
Figura 2.18 – Efeito dos parâmetros de sinterização na densificação .....	42
Figura 2.19 – Influência da temperatura, tempo e densidade a verde na densidade do sinterizado.....	43
Figura 2.20 – Representação esquemática da técnica PECS.....	46
Figura 2.21 – Variação da densidade relativa .....	47
Figura 2.22 – Indentador Vickers .....	51
Figura 2.23 – Espaçamento permitido entre indentações Vickers.....	52
Figura 3.1 – Esboço da geometria da amostra (em milímetros).....	56
Figura 3.2 – Balança de precisão modelo AD200 (Marte) e recipiente para o acondicionado das massas .....	60
Figura 3.3 – Preparação dos pós: (a) Esferas de aço inoxidável, (b) Agitador tipo Wagner (New Lab) e (c) Estufa modelo NL80/42 (New Lab) .....	60
Figura 3.4 – Máquina de PECS (SPS Syntex Inc.).....	62
Figura 3.5 – Preparação: (a) Molde de grafite; (b) Configuração pó-molde-máquina.....	63
Figura 3.6 – Posicionamento do molde na câmara da máquina PECS.....	63
Figura 3.7 – Ciclo térmico das amostras cerâmica e do FGM.....	64
Figura 3.8 – Ciclo térmico da amostra WC-Co.....	65
Figura 3.11– Configuração da balança com kit hidrostático para medição da massa suspensa ( $m_3$ ) .....	67
Figura 3.12 – Aparato experimental para aquisição de dados de condutividade térmica .....	68

Figura 3.13 – Durômetros: (a) Wolpert e (b) Zwick 3212B .....	70
Figura 4.1 – Imagens em MEV/EDS dos pós indicando os principais elementos químicos e a morfologia dos pós: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ e (b) $\text{WC-Co}$ .....	72
Figura 4.2 – DRX dos pós de trabalho: (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) $3\text{YZrO}_2$ ; (c) $\text{TiC}$ ; e (d) Pó misturado de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{YZrO}_2\text{-TiC}$ .....	73
Figura 4.3 – Difratoograma dos pós de $\text{WC-Co}$ .....	74
Figura 4.5 – Gráfico de monitoramento da sinterização da amostra de cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ) .....	78
Figura 4.6 – Gráfico de monitoramento da sinterização da amostra de metal duro ( $\text{WC-Co}$ ) .....	79
Figura 4.7 – Gráfico de monitoramento da sinterização da amostra de FGM .....	80
Figura 4.8 – Difratoograma da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ .....	81
Figura 4.9 – Difratoograma da amostra de $\text{WC-Co}$ .....	82
Figura 4.11 – Densidade experimental das amostras .....	84
Figura 4.12 – Imagens em MEV de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ : (a) Aumento de 500x; (b) Aumento de 5000x .....	85
Figura 4.13 – Imagens MEV/EDS do mapeamento químico da amostra de cerâmica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ .....	85
Figura 4.14 – Imagens MEV de $\text{WC-Co}$ : (a) Aumento de 500x; (b) Aumento de 5000x .....	86
Figura 4.15 – Imagens em MEV/EDS do mapeamento químico da amostra de metal duro $\text{WC-Co}$ .....	86
Figura 4.16 – Microscopia óptica do FGM .....	87
Figura 4.17 – Imagens MEV do FGM: (a) Camada 1; (b) Camada 2; (c) Camada 5, intermediária; (d) Camada 8 .....	88

Figura 4.18 – Imagens em MEV/EDS do mapeamento químico do FGM .....	89
Figura 4.19 – Análise química por EDS do FGM: (a) Análise de áreas por camada; (b) Análise em linha .....	90
Figura 4.20 – Imagem em MEV/EDS aglomerado no FGM: (a) Camada 2, destaque para o aglomerado, fase branca; (b) Fase branca, WC, forma poligonal característica; (c) Mapeamento químico da fase e borda .....	91
Figura 4.21 – Mapa de elementos entre as interfaces das camadas: (a) 1 e 2; (b) 2 e 3; (c) 4 e 5; e (d) 5 e 6 .....	92
Figura 4.23 – Variação no número de dureza para a amostra FGM .....	96
Figura 4.24 – Variação da tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) para amostra FGM .....	98
Figura 4.25 – Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca na amostra cerâmica $Al_2O_3-ZrO_2-TiC$ : (a) Indentação Vickers; (b) Início da propagação da trinca; (c) Final da propagação da trinca; e (d) Mapeamento químico, início da propagação da trinca .....	100
Figura 4.26 - Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca no WC-Co: (a) Indentação Vickers; (b) Início da propagação da trinca; (c) Final da propagação da trinca; e (d) Mapeamento químico, início da propagação da trinca .....	101
Figura 4.27 – Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca na primeira camada do FGM: (a) Indentação Vickers; (b) Propagação da trinca; e (c) Mapeamento químico, início da propagação da trinca .....	102
Figura 4.28 – Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca na oitava camada do FGM: (a) Indentação Vickers; (b) Início da propagação da trinca; (c) Final da propagação da trinca; e (d) Mapeamento químico, início da propagação da trinca.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Índice da densidade relativa .....	49
Tabela 3.1 – Informações dos pós .....	56
Tabela 3.2 – Características dos pós utilizados. ....	58
Tabela 3.3 – Composição das camadas do FGM. ....	58
Tabela 4.1 – Tensão residual predita .....	74
Tabela 4.2 – Resultados das densidades das amostras sinterizadas .....	83
Tabela 4.3 – Resultados de condutividade térmica (k) para as amostras sinterizadas .....	93
Tabela 4.4 – Número de dureza Vickers para amostras de cerâmica e metal duro. .	94
Tabela 4.5 – Número de dureza Vickers para amostra de FGM .....	95
Tabela 4.6 – Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) das amostras de cerâmica e metal duro.....	97
Tabela 4.7 – Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) da amostra de FGM .....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – Alumina

DRX – Difração de raios-X

EDS – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X

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

m- $\text{ZrO}_2$  – Fase monoclinica da zircônia

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

MP – Metalurgia do pó

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

TiC – Carbetto de titânio

t- $\text{ZrO}_2$  – Fase tetragonal da zircônia

WC-Co – Metal duro

$\text{ZrO}_2$  – Zircônia

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
1.1 OBJETIVO GERAL .....	17
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	17
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	18
2.1 MATERIAL EM GRADAÇÃO FUNCIONAL .....	18
<b>2.1.1 Tensão residual .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.2 Trabalhos relacionados .....</b>	<b>22</b>
2.2 PROCESSO DE METALURGIA DO PÓ .....	26
<b>2.2.1 Sinterização .....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.2 Características da sinterização .....</b>	<b>34</b>
<b>2.2.3 Classificação da sinterização e mecanismos de transporte de massa .....</b>	<b>37</b>
<b>2.2.4 Parâmetros de sinterização .....</b>	<b>42</b>
<b>2.2.5 Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (PECS) .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2.6 Sinterização de cerâmica a base de alumina e de metal duro por PECS ..</b>	<b>47</b>
2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SINTERIZADOS .....	50
<b>2.3.1 Densidade relativa .....</b>	<b>50</b>
<b>2.3.2 Dureza .....</b>	<b>51</b>
<b>2.3.4 Tenacidade à fratura .....</b>	<b>52</b>
<b>2.3.4 Difração de raios-X .....</b>	<b>54</b>
<b>2.3.5 Condutividade térmica .....</b>	<b>55</b>
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	56

3.1 MATERIAIS .....	56
3.2 PROJETO ESTRUTURAL DO FGM .....	57
3.4 MISTURA DOS PÓS .....	59
<b>3.4.1 Separação de Massas para Amostra Cerâmica .....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.2 Separação de Massas para Amostra de WC-Co .....</b>	<b>61</b>
<b>3.4.3 Separação de Massas para as Amostras de FGM .....</b>	<b>61</b>
3.5 SINTERIZAÇÃO .....	62
<b>3.5.1 Características gerais .....</b>	<b>62</b>
<b>3.5.2 Sinterização da amostra cerâmica e de FGM.....</b>	<b>64</b>
<b>3.5.3 Sinterização da amostra WC-Co .....</b>	<b>64</b>
3.6 SECCIONAMENTO E PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DAS AMOSTRAS...	65
3.7 DENSIDADE RELATIVA .....	66
3.8 CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	68
3.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	69
3.10 MICROSCOPIA.....	69
3.11 DUREZA E TENACIDADE À FRATURA .....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	72
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS .....	72
4.2 PREDIÇÃO DA TENSÃO RESIDUAL PARA A AMOSTRA DE FGM .....	74
4.3 SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	76
4.4 RESULTADOS DE DRX DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	80

4.5 DENSIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	83
4.6 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	84
4.7 CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	93
4.8 DUREZA.....	94
4.9 TENACIDADE À FRATURA ( $K_{Ic}$ ).....	97
5 CONCLUSÃO.....	104
6 TRABALHOS FUTUROS .....	105
REFERÊNCIAS.....	106

## 1 INTRODUÇÃO

O mecanismo de remoção de material pelo processo de usinagem, baseia-se na utilização de uma ferramenta fabricada com material de maior dureza e resistência do que a peça. Uma das aplicações de cerâmicas avançadas com função estrutural é como material para ferramenta de corte no processo de fabricação de usinagem (OTITOJU *et al.*, 2020). Wang e outros (2019) citam que as cerâmicas a base de  $Al_2O_3$  (alumina ou óxido de alumínio) englobam um grupo de material de ferramenta de corte ideal para a usinagem de aços endurecidos e de alta resistência, pois mantém elevada dureza (consequentemente elevada resistência ao desgaste) em altas temperaturas, além de serem resistentes a compressão e quimicamente estáveis. No entanto, estes materiais possuem baixa tenacidade à fratura, o que limita a sua aplicação, principalmente, quando comparada a um outro grupo de material de ferramenta chamado metal duro (de composição química básica WC-Co).

O desenvolvimento de novos materiais e ligas com elevada resistência mecânica e dureza, bem como novas técnicas de fabricação, contribuem para o surgimento, inclusive, de novos materiais de ferramentas de corte. Nesse contexto, pesquisadores japoneses na década de 1980 introduziram uma nova classe de materiais compósitos denominada de Material em Gradação Funcional (*Functionally Graded Material* – FGM). Essa categoria surgiu para ser uma possível solução às limitações que os materiais compósitos homogêneos exibem, quando submetidos a ciclos de variação de temperatura, devido a diferença entre os coeficientes de expansão térmica das fases constituintes, bem como baixa tenacidade à fratura, podendo falhar em serviço (MACHADO *et al.*, 2009; BOGGARAPU *et al.*, 2021).

Yang e outros (2015) definem FGM como materiais compósitos formados por dois ou mais materiais constituintes, em que ocorre uma variação gradual nas frações das fases ao longo da espessura. Essa característica leva a uma mudança gradativa nas propriedades mecânicas e térmicas no produto formado. Existem duas estruturas típicas para os FGMs: contínua e em camadas. Na primeira, a mudança da composição e/ou estrutura ocorre na forma de um suave degradê. Na segunda o gradiente ocorre na forma de camadas, dando origem a uma estrutura multicamadas com linhas discretas entre as interfaces (WATANABE; SATO, 2011). De acordo com Miyamoto *et al.* (1999), o conceito FGM é aplicado em vários campos de estudo como,

por exemplo, engenharia, biomateriais, eletrônicos, conversão de energia e óptica. Além disso, podem ser encontrados na natureza, como no bambu, concha, dente e osso.

O processo de fabricação do FGM é uma das áreas de pesquisa mais relevantes. Isso porque existem vários métodos relatados, que incluem a metalurgia do pó, deposição química a vapor e pela síntese à combustão. Dentre esses, a metalurgia do pó (MP) se destaca devido a ampla variedade de materiais que podem ser empregados, além de possibilitar o controle da geometria e microestrutura (MA; TAN, 2001). Pelo processo de metalurgia do pó, a fabricação dos FGMs consiste na compactação de pós metálicos ou cerâmicos em geometrias próximas às desejadas para, posteriormente, serem sinterizadas. Kang (2005) define a sinterização como uma técnica de processamento usada para produzir materiais com densidade controlada a partir de pós metálicos e/ou cerâmicos, fazendo uso de energia térmica. Além das técnicas convencionais, a sinterização pode ser realizada pela técnica comumente denominada *Spark Plasma Sintering* (SPS), mas também conhecida como sinterização por corrente elétrica pulsada, do inglês *Pulsed Electric Current Sintering* (PECS) (KALPAKJIAN; SCHMID, 2009; UPADHYAYA, 2002; WANG *et al.*, 2013).

Na combinação de um FGM metal-cerâmico, podem surgir tensões residuais durante o resfriamento após o processamento a elevadas temperaturas. Assim, essas tensões podem exceder a resistência à fratura da cerâmica, levando o aparecimento de trincas. Tais tensões ocorrem devido a diferença entre os módulos de elasticidade, coeficiente de expansão térmica e a compatibilidade química. Dessa forma, Ravichandran (1995) cita a importância de se utilizar um modelo termomecânico que considere a mudança gradual nas frações de volume dos constituintes para a predição da tensão residual, a fim de prever se a mesma não irá ultrapassar a tensão de ruptura do material mais frágil.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é projetar e fabricar um FGM a partir de cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ) e metal duro ( $\text{WC-Co}$ ) sinterizado por PECS. Além de avaliar propriedades físicas e mecânicas, bem como compará-las com as dos materiais homogêneos que o compõe.

## 1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Fazer uso de um modelo de predição de tensão residual para projetar o FGM, com intuito de evitar trincas de origem térmica;
- Fabricar pelo processo de metalurgia do pó amostras de: composto cerâmico ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ); metal duro ( $\text{WC-Co}$ ); e FGM  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC+WC-Co}$  com 8 camadas;
- Caracterização dos pós e sinterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X;
- Caracterizar e comparar as amostras sinterizadas quanto às propriedades físicas (densidade relativa e condutividade térmica) e mecânicas (dureza e tenacidade à fratura).

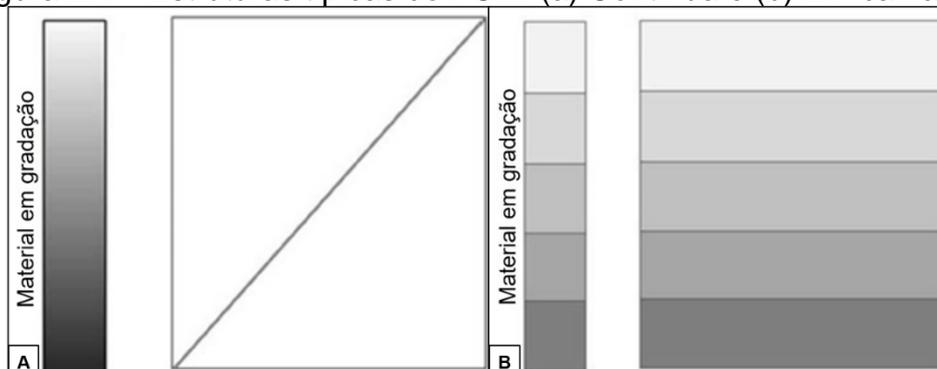
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 MATERIAL EM GRADAÇÃO FUNCIONAL

Material em Gradação Funcional, do inglês *Functionally Graded Material* (FGM), foi introduzido por pesquisadores japoneses na década de 1980 como uma nova classe de materiais compósitos. O FGM é formado por um gradiente em sua composição de dois ou mais materiais com propriedades distintas. Essa classe surgiu para ser uma solução a desvantagem que os materiais compósitos homogêneos exibem, quando são submetidos a aplicações em altas temperaturas, em que um dos seus constituintes podem se separar da matriz devido à diferença no coeficiente de expansão térmico. Além disso, a microestrutura heterogênea do FGM permite uma variação de propriedades no material, que não podem ser alcançados em materiais homogêneos (BOGGARAPU *et al.*, 2021).

Segundo Udupa, Rao e Gangadharan (2014), os FGMs podem ser caracterizados em duas estruturas típicas, contínua ou em camadas, conforme é mostrado na Figura 2.1. Na estrutura em gradação contínua, a mudança na microestrutura e composição ocorre continuamente com a posição, na forma de um degradê. Na estrutura em gradação por camadas, a característica da microestrutura ocorre pela mudança de composição química entre os constituintes ao longo das camadas, embora haja continuidade, a mudança entre camadas pode acontecer de forma abrupta, dando origem a uma estrutura multicamadas com possibilidade de existência de interface discreta entre elas.

Figura 2.1 – Estruturas típicas do FGM: (a) Contínua e (b) Em camadas



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

O conceito FGM é aplicado em vários campos de estudo como, por exemplo, engenharia, biomateriais, eletrônicos, conversão de energia, óptica e indústrias química. Além disso, podem ser encontrados na natureza em casos como bambu, concha, dente e osso. Na engenharia uma das aplicações pode ser encontrada na comercialização de ferramentas de corte, em que se faz gradação do carbetto de tungstênio/cobalto (WC/Co) e carbonitreto de titânio ((TiCN)-WC/Co) para melhorar as propriedades da ferramenta, dureza e a tenacidade à fratura, consequentemente aumentando-se o desempenho da mesma, quanto a velocidade de corte, avanço e vida (MIYAMOTO, 1999).

Apesar da vantagem de poder combinar propriedades de dois materiais distintos, o FGM possui suas desvantagens. Na combinação de metais com cerâmicos, as tensões residuais térmicas decorrentes do resfriamento depois do processamento em altas temperaturas e os problemas devido à baixa compatibilidade química são barreiras a serem ainda consideradas. Estes problemas ocorrem devido a grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais utilizados e módulo de elasticidade. Para solucionar o problema, em um sistema FGM deve-se considerar uma mudança gradual na fração de volume dos constituintes, para minimizar as tensões residuais térmicas decorrentes do resfriamento e/ou aquecimento (RAVICHANDRAN, 1995).

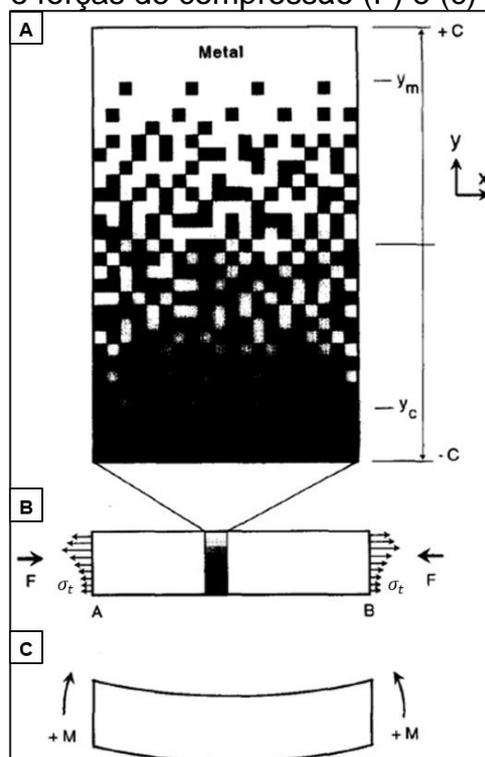
### **2.1.1 Tensão residual**

FGM decorre de uma mudança gradual em sua composição que, consequentemente, minimiza as tensões residuais térmicas que surgem durante as etapas de resfriamento e/ou aquecimento. Assim, torna-se essencial conhecer o efeito das proporções relativas de cada material na sua estrutura a fim de compreender a intensidade dessas tensões. Para tanto, este item baseia-se no modelo unidimensional de Ravichandran (1995) para o cálculo de tensão residual em um sistema FGM cerâmico-metal.

O modelo ilustrado na Figura 2.2(a) consiste em uma placa de FGM com espessura  $2c$ , na direção  $y$ , assumindo uma única dimensão na largura, direção  $z$  e infinitamente grande no comprimento, direção  $x$ . O FGM é composto no plano  $xy$  de

cerâmica na parte inferior e metal na parte superior. As frações de volume variam na direção  $y$  (espessura). No plano  $xz$  a composição é mantida constante.

Figura 2.2 – Representação esquemática da placa FGM: (a) placa FGM, (b) atuação das tensões de tração ( $\sigma_t$ ) e forças de compressão (F) e (c) momento gerado (M)



Fonte: Adaptado de Ravichandran (1995).

As mudanças nas proporções de cerâmica e metal fazem com que as propriedades mecânicas e termofísicas variem ao longo das camadas do FGM. O módulo de elasticidade ( $E$ ) varia em função da fração de volume ( $V$ ) e pode ser determinado pela equação (2.1). O coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) da mistura pode ser estimado pela equação (2.2). Essas equações são soluções baseadas na regra das misturas. Os subscritos  $m$  e  $c$  indicam metal e cerâmica, respectivamente (LANHE, 2004).

$$E(y) = E_m(1 - V_c) + E_c V_c \quad (2.1)$$

$$\alpha(y) = \alpha_m(1 - V_c) + \alpha_c V_c \quad (2.2)$$

As equações acima são consideradas uma aproximação razoável entre os dois constituintes da mistura, quando a diferença entre os coeficientes de expansão térmico for inferior a  $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Durante o processamento, após etapas de aquecimento e resfriamento do sistema FGM, tensões residuais podem surgir através de um equilíbrio de tensão devido a contração ou expansão, ou em razão ao equilíbrio de momento provocado pela distribuição assimétrica de tensão. Para determinar a tensão residual total ( $\sigma_{res}$ ), primeiramente, deve-se considerar que o FGM é levado para esfriar depois do processamento em alta temperatura, de forma que as camadas superiores ricas em metal se contraem mais que as camadas inferiores ricas em cerâmicas. Além disso, o FGM é restringido na direção  $x$  nos pontos A e B, conforme observado na Figura 2.2(b), e, para impedir a curvatura do plano na direção  $y$ , tensões se opoem a essas restrições na placa. Logo, as tensões de tração que surgem das restrições na direção  $x$  (contrações) são dadas pela equação (2.3).

$$\sigma_t(y) = \alpha(y)E(y)\Delta T \quad (2.3)$$

Em que  $\Delta T = T_p - 300$  (K),  $T_p$  é a temperatura na qual a placa FGM é sinterizada. Para eliminar está tensão de tração, basta supor uma força compressiva equivalente sobreposta a mesma, em que a magnitude pode ser determinada pela equação (2.4).

$$F = - \int_{-c}^c \alpha(y)E(y)\Delta T dy \quad (2.4)$$

A tensão compressiva,  $\sigma_c(y)$ , produzida pela força  $F$ , que varia na direção  $y$ , é dada pela equação (2.5).

$$\sigma_c(y) = -E(y) \frac{\int_{-c}^c \alpha(y)E(y)\Delta T dy}{\int_{-c}^c E(y) dy} \quad (2.5)$$

As tensões residuais parciais,  $\sigma_r(y)$ , na placa é dada pela superposição das tensões nas equações (2.3) e (2.5), conforme a equação (2.6) a seguir.

$$\sigma_r(y) = \alpha(y)E(y)\Delta T - E(y) \frac{\int_{-c}^c \alpha(y)E(y)\Delta T dy}{\int_{-c}^c E(y) dy} \quad (2.6)$$

Ressalta-se que todas as tensões aplicadas são válidas somente quando a placa permanece reta, ou seja, restringindo sua flexão. Caso considere ausência de tal restrição, a flexão surge a partir da assimetria no grau de contração na espessura da placa gerado pela diferença dos coeficientes de expansão térmico e módulos de

elasticidade. A tensão residual na placa FGM é a tensão de equilíbrio depois da remoção da restrição de curvatura. Quando esta é impedida, o momento gerado pela tensão de contração assimétrica deveria se anular pelo momento externo introduzido pela restrição. Esse momento é dado pela equação (2.7).

$$-M_t + \int_{-c}^c \sigma_t(y)ydy = 0 \quad (2.7)$$

Em que  $M_t$  é oposto ao momento gerado pelas tensões residuais,  $+M$ , como mostrado na Figura 2.2(c). Removida as restrições, surge uma tensão adicional à placa, de flexão ( $\sigma_b$ ), dada pela equação (2.8).

$$\sigma_b(y) = M_t E(y) E(y) \frac{y \int_{-c}^c E(y) dy - \int_{-c}^c E(y) y dy}{\int_{-c}^c E(y) dy \int_{-c}^c E(y) y^2 dy - \left[ \int_{-c}^c E(y) y dy \right]^2} \quad (2.8)$$

A tensão residual total ( $\sigma_{res}$ ) na placa FGM na ausência de restrição é dada pela soma de tensões da equação (2.8), usando a equação (2.7), e tensões residuais parciais da equação (2.6). Portanto, a tensão residual total na placa FGM pode ser estimada utilizando a equação (2.9).

$$\sigma_{res}(y) = E(y) \left[ \alpha(y) - \frac{A_1}{E_1} + \frac{\left\{ A_2 - \frac{A_1 E_2}{E_1} \right\} \{ y E_1 - E_2 \}}{\{ E_1 E_3 - E_2^2 \}} \right] \Delta T \quad (2.9)$$

Onde:

- $A_1 = \int_{-c}^c \alpha(y) E(y) dy;$
- $A_2 = \int_{-c}^c \alpha(y) E(y) y dy;$
- $E_1 = \int_{-c}^c E(y) dy;$
- $E_2 = \int_{-c}^c E(y) y dy;$
- $E_3 = \int_{-c}^c E(y) y^2 dy.$

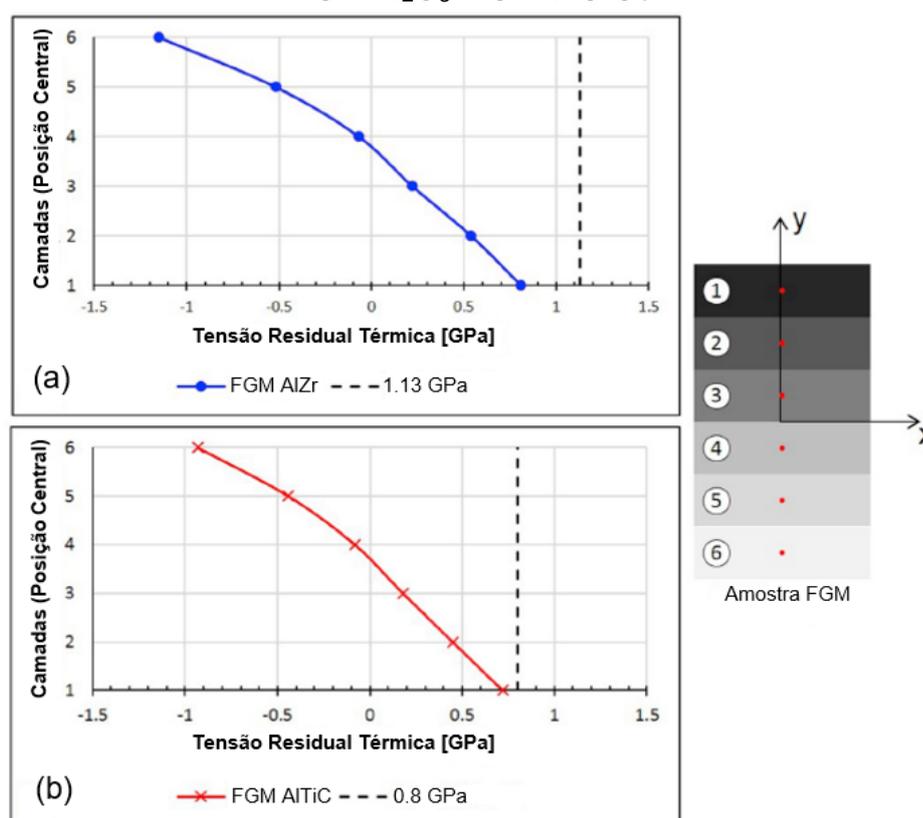
Nas equações acima, o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmico da cerâmica e do metal foram assumidos independentes da temperatura.

### 2.1.2 Trabalhos relacionados

Bertolete e outros (2020) utilizaram o conceito de FGM para a fabricação de amostras a partir de materiais de ferramentas de corte para usinagem. Os materiais

foram a base de alumina em gradação funcional com metal duro, formando seis camadas. Antes da confecção das amostras, os autores utilizaram o método de predição unidimensional termomecânico de Ravichandran. As tensões residuais térmicas previstas em cada camada e o valor de referência encontrados pelos autores estão ilustrados na Figura 2.3. O processo de fabricação utilizado foi a metalurgia do pó, e o método de sinterização foi por centelhamento, do inglês *Spark Plasma Sintering* (SPS). Esse processo de fabricação e os métodos de sinterização serão abordados nas seções posteriores. Os resultados evidenciaram amostras sem trincas de origem térmica, densas, com dureza e tenacidade à fratura da fase cerâmica próximas dos valores da literatura, além de aumento de resistência a flexão dos FGMs em relação as amostras homogêneas.

Figura 2.3 – Tensão residual térmica estimada: (a) FGM  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 + \text{WC-Co}$  e (b) FGM  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC} + \text{WC-Co}$



Fonte: Adaptado de Bertolete e outros (2020).

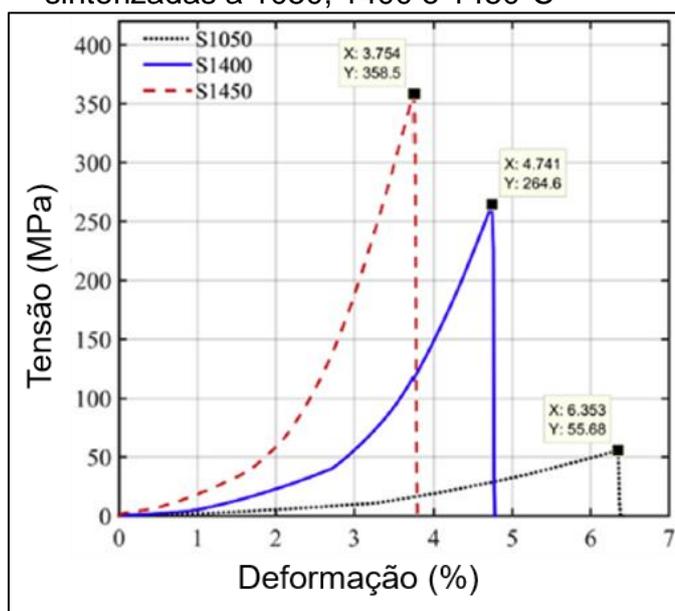
Na tentativa de encontrar novas combinações de materiais cerâmicos e metais para fabricar compósitos biocompatíveis, Fugii *et al.* (2018) estudaram o comportamento das propriedades mecânicas em FGMs fabricados a partir da alumina e titânio. Para fabricação, os autores utilizaram o processo de metalurgia do pó e

sinterizaram pelo método SPS. As frações de volume foram para primeira camada 100% de volume de titânio, diminuindo progressivamente em 20% o volume de titânio, enquanto a fração de volume de alumina aumentou em 20% até chegar à última camada com 100%, formando ao todo seis camadas. Porém, houve variação ao uso do titânio entre as amostras. Uma amostra foi formada com pós de alumina e pós de titânio, e a outra amostra foi formada por pós de alumina e pós de hidreto de titânio. A sinterização ocorreu sob vácuo, a uma pressão uniaxial de 30 MPa por 30 min. Os pós foram aquecidos até 600°C a uma taxa de aquecimento de 300°C/min, de 600 a 1000°C a uma taxa de 200°C/min, e de 1000 até 1300°C a uma taxa de 100°C/min. Para investigar o efeito das propriedades mecânicas ao longo das camadas do material, os autores utilizaram o ensaio de dureza Vickers e tenacidade à fratura a partir do ensaio de flexão de três pontos. Os autores obtiveram o FGM sem defeitos e delaminação quando fabricado de pós de alumina e titânio, entretanto, quanto ao FGM fabricado pelo pó de alumina e hidreto de titânio, observaram vários defeitos e trincas nas camadas em gradação. Foi observado o aumento gradual da dureza com o aumento na fração de volume de alumina para ambos materiais. Em contrapartida, a tenacidade a fratura diminuiu com o aumento na fração de volume de alumina, sendo maior no substrato de titânio.

Devido a temperaturas de sinterização relativamente maiores comparados com outros metais, o titânio e cobre são considerados mais favoráveis a serem usados com cerâmicos para formarem FGM. Todavia, desejando aplicações em áreas como automotiva e aeroespacial, em que metais leves são considerados por proporcionarem menor consumo de energia, Farahmand, Monazzah e Soorgee (2019) estudaram a estrutura de um FGM formado por alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e alumínio (Al). A configuração do FGM foi dividida em cinco camadas, onde a fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variou de 100% do volume na primeira camada e a quinta continha 60% do volume. As frações de volume de Al aumentaram em 10% por camada. As amostras foram fabricadas pelo método SPS com pressão de 40 MPa em três diferentes temperaturas de sinterização, 1050, 1400 e 1450°C. Foi avaliado o efeito da temperatura na microestrutura e nas propriedades mecânicas. Os dados obtidos estão ilustrados na Figura 2.4. Os resultados dos autores mostraram que com o aumento da temperatura de sinterização, a densidade da amostra sinterizada a 1450°C melhorou em 18 e 43% comparado com as sinterizadas a 1400°C e 1050°C. Observou-se também que a

resistência à flexão da amostra sinterizada a 1450°C teve um aumento de 36% e 544% em relação as amostras sinterizadas a 1400°C e 1050°C. Em contra partida, a deformação por flexão da amostra sinterizada a 1450°C diminuiu significativamente em relação a temperatura mais baixa de sinterização.

Figura 2.4 – Curvas de tensão-deformação por flexão em três pontos das amostras sinterizadas a 1050, 1400 e 1450°C



Fonte: Adaptado de Farahmand, Monazzah e Soorgee (2019).

Huang e Chen (2016) empregaram o conceito e FGM na fabricação de materiais de proteção, a fim de promover resistência balística. Os FGMs foram constituídos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ). Foi analisado a dureza, tenacidade a fratura e a capacidade de resistência ao impacto. Os materiais foram fabricados pelo processo de metalurgia do pó com método de sinterização sem pressão. Dois FGMs foram produzidos. O primeiro com 11 camadas, sendo a primeira camada 100% volume de alumina, com adição de 10% volume de zircônia por camada, sendo a última camada 100% volume de zircônia. O segundo FGM foi formado por quatro camadas, sendo a primeira camada 100% volume alumina, com adição de 10% de zircônia por camada, sendo a última cada 70% volume de alumina e 30% volume de zircônia. Os autores concluíram que com o aumento de camadas do FGM, houve o aumento da dureza e da tenacidade à fratura, conseqüentemente, aumentando a capacidade de resistência balística para o FGM.

## 2.2 PROCESSO DE METALURGIA DO PÓ

O processo de metalurgia do pó (*Powder Metallurgy* – MP) consiste na fabricação de peças através da compactação de pós metálicos ou cerâmicos em geometrias próximas às desejadas (*net-shape*) para, posteriormente, serem sinterizadas. Características relativas à fabricação de componentes com formatos complexos, a partir de ligas de alta resistência, têm tornado a MP competitiva em relação aos demais processos de fabricação tradicionais, tais como fundição, forjamento e usinagem. A MP tem ampla aplicação para materiais ferrosos, tais como ferros, aços e suas ligas, não ferrosos, cobre e suas ligas, alumínio, estanho, níquel, titânio e metais refratários, além de compósitos cerâmicos. As operações típicas que consistem o processo de metalurgia do pó são apresentadas na Figura 2.5 (KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009).

Figura 2.5 – Etapas para o processo de MP



Fonte: Adaptado de Kalpakjian e Schimid (2009).

A partir da figura acima nota-se que o processo de metalurgia do pó engloba etapas de fabricação dos pós, mistura, compactação, sinterização e operações de acabamento.

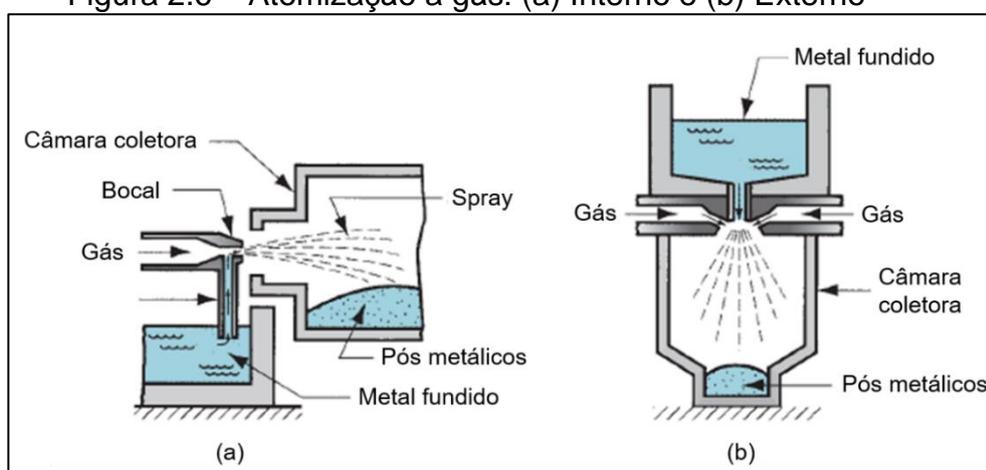
Segundo Upadhyaya (2002), a fabricação dos pós metálicos é classificada, principalmente, por três principais métodos (químico, mecânico e físico) cuja escolha deve ser relativa ao tipo de aplicação, as propriedades desejadas e a estrutura do produto final. O método químico pode ocorrer pela redução em estado sólido, gasoso, aquoso, ou pela decomposição de hidretos e carbonilas metálicas. O método mecânico para a formação de pós (cominuição) é dado pela combinação de quatro mecanismos básicos que são impacto, atrito, cisalhamento e compressão. É utilizado em materiais metálicos e cerâmicos que são frágeis, em alumínio e ferro, quando o

pó é requerido na forma de flocos. O método físico consiste nos métodos eletrolítico e atomização.

A atomização é um método versátil na produção dos pós metálicos por possibilitar ampla faixa de produção com taxa de 1 a 105 toneladas por ano e com tamanhos de partículas tipicamente inferior a  $150\ \mu\text{m}$  (DUNKLEY, 1998). O processo para atomizar consiste pela passagem forçada do metal líquido através de um pequeno orifício, em que o fluxo formado é desfeito por jatos de gás ou água, em que a turbulência gerada é responsável pela formação de gotículas finas e dispersas e, conseqüentemente, na produção dos pós. Fatores como a temperatura do metal fundido, a vazão, tamanho do bocal (orifício) e as características de posição angular dos jatos são considerados parâmetros para definir o tamanho e a forma das partículas (KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009). Segundo Upadhyaya (2002), normalmente, a atomização é classificada em gás, água e centrifuga.

- Atomização a gás: os gases normalmente utilizados são nitrogênio, argônio ou ar. O contato do fluxo de gás com o metal fundido pode ser interno ou externo ao bocal, conforme ilustrado na Figura 2.6. Os parâmetros típicos de pressão,  $14\ \text{a}\ 42 \times 10^5\ \text{Pa}$ , velocidade,  $50\ \text{a}\ 150\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  e a taxa de resfriamento é de  $10^2\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Este método é aplicado na produção de pós de superligas, titânio, aços rápidos e outros metais reativos. Resulta em pós com partículas mais esféricas.

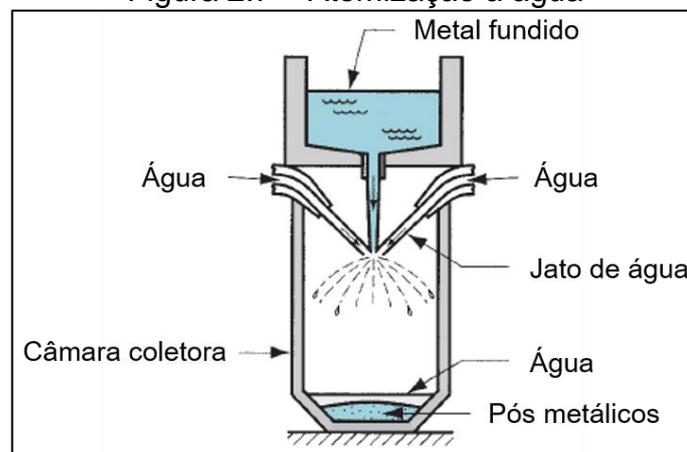
Figura 2.6 – Atomização a gás: (a) Interno e (b) Externo



Fonte: Adaptado de Groover (2010).

- Atomização à água: o fluxo de água a alta pressão é forçado no bocal com o objetivo de formar gotículas que entram em contato com o fluxo de metal, promovendo a atomização, conforme ilustrado na Figura 2.7. Os parâmetros típicos de pressão, 35 a 210 x10<sup>5</sup> Pa, velocidade, 15 a 40 m·s<sup>-1</sup> e a taxa de resfriamento é de 10<sup>3</sup> a 10<sup>4</sup> K·s<sup>-1</sup>. Este método é relevante na aplicação de aços de baixa e alta liga. A forma das partículas é mais irregular, sendo comum a presença de óxidos, todavia a taxa de produção é elevada.

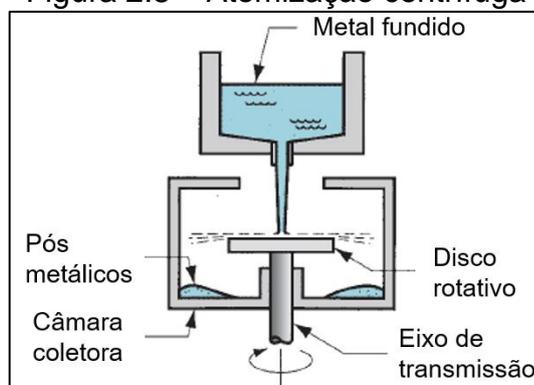
Figura 2.7 – Atomização à água



Fonte: Adaptado de Groover (2010).

- Atomização centrífuga: o fluxo de metal fundido é ejetado ao entrar em contato com o recipiente, prato ou disco, em movimento de rotação, as forças centrífugas quebram o feixe gerando gotículas que se solidificam, conforme ilustrado na Figura 2.8.

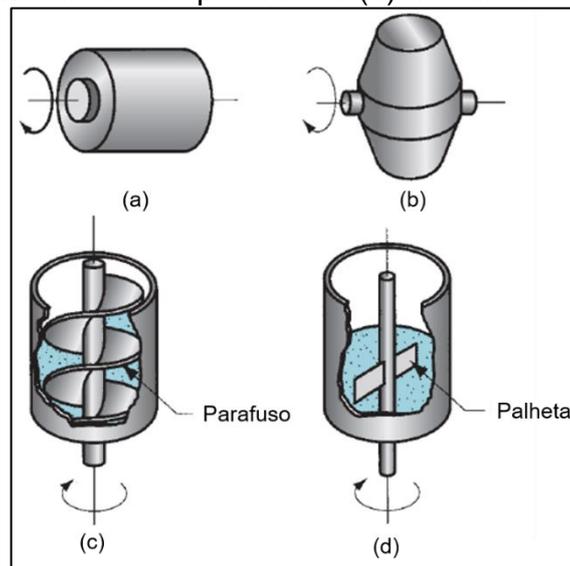
Figura 2.8 – Atomização centrífuga



Fonte: Adaptado de Groover (2010).

Seguindo as etapas do processo MP, após a fabricação dos pós ocorre a mistura. Nesta fase, diferentes constituintes do pó são misturados a fim de garantir homogeneidade nas características e propriedades físicas e mecânicas dos produtos. Além disso, durante a mistura, pode ser adicionado aditivos para garantir melhor desempenho dos pós durante as demais etapas do processo MP. Os lubrificantes, por exemplo, são os aditivos responsáveis pela redução do atrito entre as partículas do pó e a matriz de compactação, aumentando a vida útil, além de melhorar a fluidez do pó dentro das matrizes (KALPAKJIAN; SCHIMD, 2009). Alguns modelos de misturadores são apresentados na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Modelos de misturadores: (a) Tambor rotativo, (b) Duplo cone rotativo, (c) Misturador de parafuso e (d) Misturador de palheta



Fonte: Adaptado de Groover (2010).

De acordo com Groover (2010), a etapa de compactação é dada pela aplicação de alta pressão nos pós a fim de que obtenham a forma desejada da peça. No processo convencional, a compactação é feita por prensagem, no qual dois punções pressionam os pós contidos em uma matriz. Como resultado, a densidade da peça é melhorada, diminuindo a presença de poros. A compactação pode ser aplicada por prensas hidráulica, mecânica ou a combinação das duas. A faixa de pressão aplicada é de 70 MPa para pós de alumínio até 700 MPa para pós de aços e ferros.

A penúltima etapa é a sinterização. Nesta, as partículas dos pós que foram compactadas sob pressão em matriz serão unidas sob uma elevada temperatura, porém menor que a temperatura de fusão do constituinte de maior quantidade,

formando um corpo sólido coerente (UPADHYAYA, 2002). O conceito de sinterização será detalhado na seção posterior.

A última etapa do processo MP são as operações de acabamento. Para Kalpakjian e Schmid (2009), esta fase tem o objetivo aplicar recursos para melhorar os produtos da MP, após a fase de sinterização, com o propósito de transmitir características específicas. As operações de acabamento são: usinagem, produzindo várias geometrias através das operações de fresamento, furação, rosqueamento, e retificação para alcançar melhores tolerâncias dimensionais e acabamento superficial; conformação; tratamentos superficiais para melhorar a aparência e a resistência ao desgaste e corrosão; e tratamento térmico para melhorar ou adequar as propriedades mecânicas.

### **2.2.1 Sinterização**

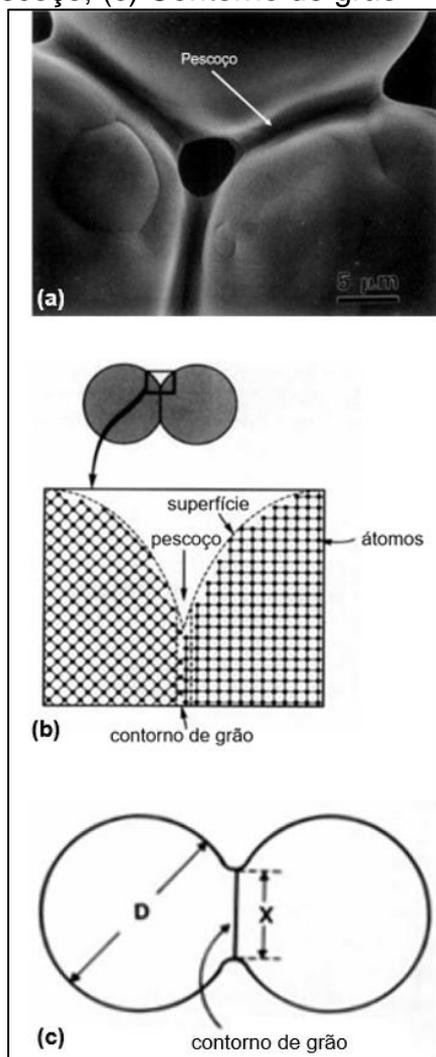
Sinterização é um processo pelo qual ocorre a união de partículas do pó de um determinado material que foi compactado em uma matriz, gerando um corpo sólido, coerente, a partir do estabelecimento de ligações químicas entre as partículas. Essas ligações são influenciadas por energia térmica. Dessa forma, a sinterização é um tratamento térmico que ocorre a elevadas temperaturas, devendo esta ser menor que a temperatura de fusão do constituinte com maior volume na composição (UPADHYAYA, 2002).

De acordo com German (1996), antes de ser submetido a elevada temperatura, a estrutura inicial formada pelo pó é denominada de compacto. Esta ocorre na etapa de compactação e o objetivo é que o pó assume a forma desejada da peça e que a densidade seja aumentada. Durante a compactação, os pós não preenchem completamente os espaços, formando um conjunto de vazios conhecidos como porosidade. A densidade do compacto antes da sinterização é definida como densidade verde. A sinterização promove a ligação entre as partículas do pó, a partir de eventos de transporte de massa, que ocorrem em escala atômica. A estrutura formada é predominantemente sólida, pois é comum a presença de algum nível de porosidade. Neste caso a densidade do sinterizado pode ser expressa como uma fração ou porcentagem da densidade teórica de determinado sólido (livre de poros), na qual a fração de volume da fase sólida ( $V_S$ ) é dado por  $V_S = \rho/\rho_T$ , em que  $\rho$  é a

densidade experimental e  $\rho_T$  é a densidade teórica do material. A fração de volume da porosidade ( $V_p$ ) é dada por  $V_p = 1 - V_s$ . O estudo da densidade é muito importante, pois relaciona com a cinética da sinterização e correlaciona com várias propriedades dos materiais sinterizados.

Em materiais cristalinos as partículas do pó são compostas por átomos formando um arranjo cristalino. Quando as partículas começam a se unir durante a sinterização, surge uma região ao redor do ponto de contato denominada pescoço, ilustrado na Figura 2.10(a). A formação do pescoço contém uma zona de ligação atômica interrompida, onde os cristais se encontram, denominada contorno de grão, conforme mostrado na Figura 2.10(b). A sinterização depende de como os átomos se movem para o crescimento do pescoço, assim, uma outra medida para a evolução da sinterização, embora mais complexa de execução, é a razão do tamanho do pescoço, dado por  $X/D$ , em que  $X$  é o diâmetro do pescoço e  $D$  o diâmetro da partícula, indicado na Figura 2.10(c) (GERMAN,1996).

Figura 2.10 – Sinterização: (a) Formação do pescoço, (b) Razão do tamanho do pescoço; (c) Contorno de grão



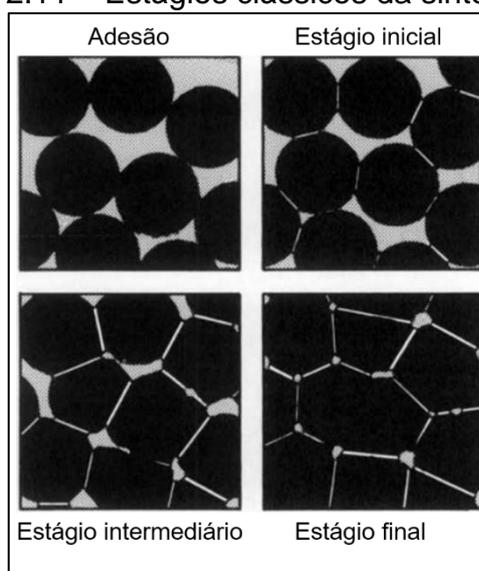
Fonte: Adaptado de German (1996).

Durante a sinterização ocorrem alterações da área superficial da partícula do pó em relação ao seu valor inicial. A área de superfície ( $S$ ) diminui do valor da área inicial ( $S_0$ ). Essa perda de área superficial é medida pelo parâmetro adimensional  $\Delta S/S_0$ , em que  $\Delta S/S_0 = (S_0 - S)/S_0 = 1 - S/S_0$ . Esse parâmetro também fornece uma medida do grau de sinterização.

No tratamento térmico é comum observar a contração (*shrinkage*) do sinterizado, que se refere à diminuição das dimensões lineares do sinterizado. Para materiais em que ocorre formação de fase líquida transiente com solubilidade na fase sólida observa-se expansão (*swelling*), relacionada com o aumento das dimensões lineares. A variação da dimensão linear, pode ser feita pela divisão da mudança da dimensão do compacto ( $\Delta L$ ) pela dimensão inicial ( $L$ ).

Os estágios da sinterização são divididos em quatro, representados na Figura 2.11. O primeiro estágio é a adesão, com ocorrência de rearranjo e reempacotamento. Consiste de um conjunto de partículas comprimidas em contato e em aquecimento. Dependendo do material do pó compactado, as ligações iniciais das partículas variam de pontos de contato, como acontece em materiais cerâmicos, até interfaces altamente deformadas, como ocorre em metais. A adesão ocorre devido a energia de superfície entre as partículas do pó. Como as partículas possuem orientação aleatória, elas rotacionam para diminuir a energia do sistema, tendo como consequência o reempacotamento. O estágio inicial da sinterização caracteriza-se pelo crescimento de pescoço, os contatos crescem de tamanho e ocorre uma grande perda da área superficial. À medida que as partículas começam a ficar menos evidentes, tem-se o estágio intermediário da sinterização. Este é caracterizado por uma estrutura tubular de poros arredondados que fica aberta em relação à superfície permitindo a passagem de gases. Algumas estruturas sinterizadas são finalizadas neste estágio para preservar a estrutura porosa. Além disso, neste estágio tem-se grande densificação e crescimento de grão. Finalmente, no estágio final da sinterização, tem-se o encapsulamento dos poros, com tendência a se tornarem esféricos. Estes não estão mais em contato com a superfície, são conhecidos como poros fechados. Tem-se extensivo crescimento do grão, mas com menor taxa de densificação (GERMAN,1996; Rahaman, 2003).

Figura 2.11 – Estágios clássicos da sinterização



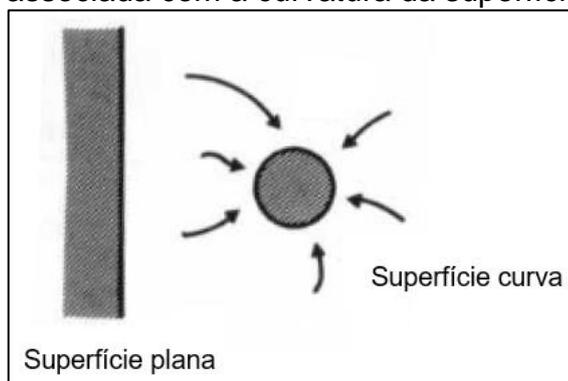
Fonte: Adaptado de German (1996).

## 2.2.2 Características da sinterização

Segundo German (1996), o processo de sinterização em um nível microestrutural inicia-se à medida que ocorre o crescimento de pescoço no contato entre partículas. A formação do pescoço, como dito anteriormente, são eventos de transporte de massa que ocorrem em nível atômico que eliminam a energia de superfície. Assim, para compreender a operação torna-se importante avaliar a energia de superfície e mobilidade atômica.

A energia de superfície pode ser avaliada pela área superficial. Partículas pequenas possuem altas áreas superficiais e maior energia por unidade de volume, conseqüentemente, promove uma sinterização mais rápida. Para análise desse comportamento, considera-se o modelo geométrico ilustrado na Figura 2.12, que consiste de uma partícula esférica próxima de uma superfície plana de mesmo material.

Figura 2.12 – Esfera e superfície plana para examinar a diferença de energia associada com a curvatura da superfície



Fonte: Adaptado de German (1996).

A esfera de diâmetro ( $D$ ) possui volume ( $V$ ) e a área superficial ( $A$ ) dados pelas equações (2.10) e (2.11).

$$V = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (2.10)$$

$$A = \pi D^2 \quad (2.11)$$

O volume da esfera representa o agrupamento de  $n$  átomos, cada um com o volume atômico de  $\Omega$ , ou seja,  $V = n\Omega$ . Se a esfera sofrer mudança na quantidade de

átomos igual a  $dn$ , ocorre uma mudança no diâmetro ( $dD$ ) e no volume ( $dV$ ) igual a equação (2.12).

$$dV = \Omega dn = \frac{\pi D^2 dD}{2} \quad (2.12)$$

Entre a superfície plana e a esfera existe uma diferença de potencial químico ( $\Delta U$ ), devido a elevada área de superfície por unidade de volume da esfera. Essa diferença de potencial químico está relacionada com a mudança da energia da superfície devido a adição de novos átomos, dada pela equação (2.13), em que  $\gamma$  é a energia de superfície específica.

$$\Delta U = \gamma \frac{dA}{dn} = \gamma \cdot 2\pi D \frac{dD}{dn} \quad (2.13)$$

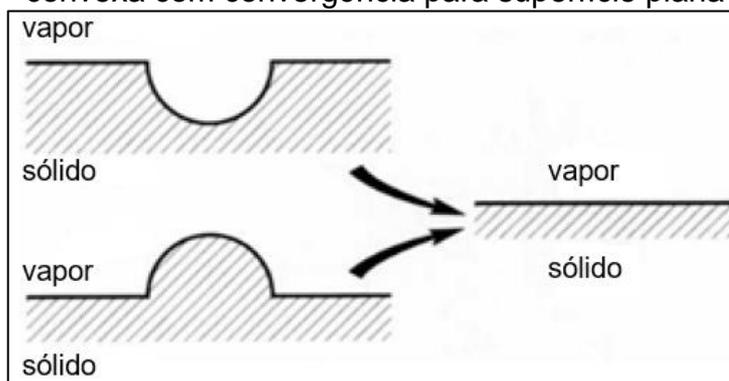
Modificando a equação (2.12) de modo que fique em função  $dD/dn$  e substituindo na equação (2.13), a diferença de potencial químico entre uma superfície plana e uma esfera é dada pela equação (2.14).

$$\Delta U = \frac{4\gamma\Omega}{D} \quad (2.14)$$

A equação (2.14) demonstra que o excesso de energia por átomo em uma esfera depende inversamente do tamanho da partícula, inferindo que quanto menor seu tamanho, maior o seu potencial químico.

Em um sistema que consiste de diferentes formas de superfície, como ilustrado na Figura 2.13, a superfície do sólido côncavo tende a preencher, enquanto a superfície do sólido convexo tende a achatar, formando uma superfície plana.

Figura 2.13 – Mudanças na curvatura efetiva para ambas superfícies côncava e convexa com convergência para superfície plana



Fonte: Adaptado de German (1996).

O compacto é formado pela mistura de poros e partículas, e o efeito da sinterização é eliminar a curvatura da superfície. O poro entre as partículas usa a massa da superfície convexa para preencher os vazios, onde a curvatura é côncava. Nesta situação, com a adição de átomos na forma de esfera leva-se ao aumento de uma tensão ( $\sigma$ ) que trabalha contra o crescimento de volume, dada pela equação (2.15).

$$\sigma dV = \Delta U dn \quad (2.15)$$

Substituindo as equações (2.12) e (2.14) na (2.15), a tensão efetiva, que representa a tensão associada com a curvatura da superfície, na esfera é dada pela equação (2.16).

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} \quad (2.16)$$

Na sinterização a altas temperaturas, essa tensão direciona o fluxo de massa para gerar a ligação entre as partículas a fim de remover a curvatura da superfície e formar um plano. Assim, conforme  $D$  aumenta tendendo ao infinito, a  $\sigma$  diminui tendendo a zero. Portanto, ocorre um aumento na escala da microestrutura e a diminuição da área superficial.

Nem toda a energia de superfície está disponível para sinterização. Quase todo contato entre partículas, em um sólido cristalino, envolverá contorno de grão com uma energia associada. Os contornos de grão são regiões defeituosas com alta mobilidade atômica, de modo que os mecanismos de sinterização descrevem o caminho do fluxo de massa. Na maioria dos pós inorgânicos, os mecanismos de difusão são dominantes. Outros mecanismos incluem transporte por vapor, escoamento plástico, escoamento viscoso e escalada de discordância. Para a maioria dos materiais, a sinterização ocorre por meio de vários mecanismos, embora com um dominante.

De acordo com German (1996), a temperatura de sinterização permite a quebra de ligações para que ocorra a mobilidade atômica, de modo que o transporte de massa dependerá de uma tensão aplicada, por exemplo a curvatura da superfície. A quantidade de locais atômicos vazios ou o número de átomos com energia suficiente para se movimentar depende da relação de temperatura de Arrhenius expressa na equação (2.17).

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Em que:

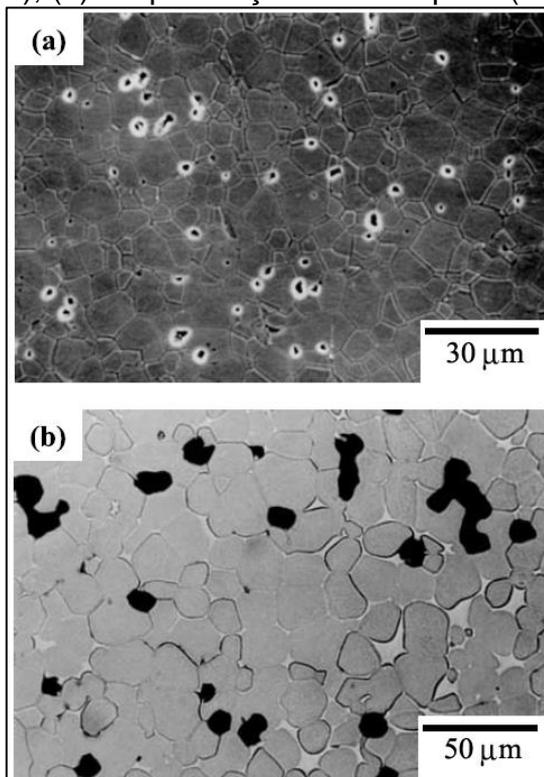
- $\frac{N}{N_0}$  é a razão dos espaços vazios disponíveis ou átomos ativos;
- $Q$  é a energia de ativação;
- $R$  é a constante dos gases;
- $T$  é a temperatura absoluta.

A sinterização acontece de maneira mais rápida em temperaturas mais altas devido ao aumento do número de locais disponíveis ou átomos ativos. Sendo assim, a temperatura é um parâmetro dominante na definição de um ciclo de sinterização. Outros fatores importantes incluem o tamanho da partícula, a pressão aplicada, a formação de uma fase líquida, o tempo de sinterização, a taxa de aquecimento e a atmosfera do processo.

### 2.2.3 Classificação da sinterização e mecanismos de transporte de massa

A sinterização pode ser classificada como estado sólido ou com presença de fase líquida. Na Figura 2.14 tem-se exemplos de microestrutura que ilustra as duas categorias. No primeiro caso, Figura 2.14(a), tem-se uma microestrutura de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) parcialmente sinterizada em estado sólido com contornos de grão bem definidos. Na Figura 2.14(b), existe ocorrência de fase líquida durante a sinterização, na qual é possível distingui-la como o ligante, na cor cinza mais clara, entre as fases contendo W que é o constituinte de maior teor no compósito. As porções escuras em ambas figuras representam poros isolados (KANG, 2005).

Figura 2.14 – Exemplo de microestruturas durante a sinterização em: (a) Estado sólido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); (b) Na presença de fase líquida (98W-1Ni-1Fe)



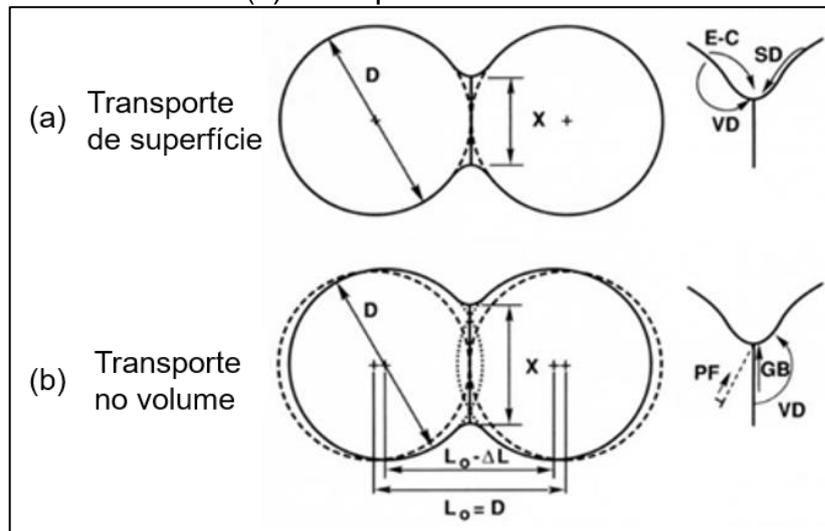
Fonte: Adaptado de Kang (2005).

Segundo German (1996), existem duas formas comuns de sinterização de estado sólido no meio industrial. Uma objetivando a completa densificação, em que a sinterização ocorre em temperaturas relativamente mais altas. A outra baseando-se em resistência com pouca mudança dimensional, na qual existe a necessidade da presença de poros nos materiais.

A sinterização estado sólido, de maneira geral, ocorre segundo os estágios clássicos de sinterização, em que existem mecanismos de transporte que descrevem os caminhos pelos quais a massa pode se mover em resposta a força motriz. Na Figura 2.15 é mostrado um modelo de duas esferas que representa as duas classes de mecanismos de transporte de massa: na superfície e no volume. Nesse contexto, os movimentos dos vazios e átomos servem de base para o entendimento de como os poros são eliminados e de como ocorre a densificação, por meio dos mecanismos de transporte de massa. As vacâncias e os átomos se movem ao longo das superfícies das partículas por difusão superficial (SD). Na evaporação-condensação (E-C) a massa evapora da superfície de menor curvatura, o transporte ocorre através dos espaços entre os poros, com condensação (depósito) sobre a superfície de maior

curvatura. Na difusão no volume (VD), ocorre movimentação de vazios da superfície com deposição na superfície, fluxo de vazios do contorno de grão para a superfície do pescoço ou por movimentação de discordâncias. Difusão no contorno de grão (GB) permite o fluxo de massa do contorno de grão com deposição no pescoço, promovendo a eliminação de vazios. Escoamento plástico (PF) ocorre com a movimentação de discordâncias durante o aquecimento, promovendo a aniquilação de vazios e a movimentação de discordâncias para um novo plano de deslizamento (GERMAN, 1996).

Figura 2.15 – Mecanismos de transporte: (a) Transporte de superfície e (b) Transporte no volume



Fonte: Adaptado de German (1999).

Conforme a Figura 2.15, os mecanismos de transporte de massa pela superfície (E-C, SD e VD) proporcionam o crescimento do pescoço, mas sem mudança no espaçamento entre as partículas, ou seja, sem alteração dimensional e sem completa densificação. O fluxo de massa origina e termina na superfície da partícula. Enquanto que os mecanismos de transporte de massa no volume (VD, GB e PF) proporcionam densificação (contração), portanto, existe grande variação dimensional ( $\Delta L$ ), e crescimento de pescoço. A massa origina e se desloca do interior da partícula em direção ao espaço (GERMAN, 1996).

Existem duas variações de sinterização com presença de fase líquida. A fase líquida persistente, que existe ao longo de praticamente toda a porção do ciclo de sinterização em alta temperatura, com a ocorrência típica em pó pré-ligado ou mistura de pós com indução de fusão de uma ou mais fases. A outra variante é a sinterização

com um transiente de fase líquida, cujo o líquido presente desaparece durante o ciclo de sinterização devido à dissolução no sólido ou pela formação de uma nova fase.

As vantagens da sinterização com fase líquida são melhor taxa de transporte de massa, conseqüentemente maior taxa de sinterização; o molhamento da fase líquida sobre as partículas sólidas de diferentes tamanhos, produz uma força capilar que elimina a porosidade e reduz a área interfacial; a taxa de difusão, o estabelecimento de ligações químicas, bem como a densificação é maior, quando comparado com a sinterização de estado sólido; finalmente, isso implica em maior produtividade e diminuição dos custos (KANG, 2005).

Como ilustrado na Figura 2.16, a densificação está associada com a baixa solubilidade da fase líquida no sólido, combinado com a alta solubilidade do sólido no líquido. Neste caso, a fase líquida persiste durante parte do ciclo térmico, um exemplo é a sinterização do metal duro, WC-Co. Em condição oposta, quando se tem alta solubilidade do líquido no sólido e baixa solubilidade do sólido no líquido, tem-se uma fase líquida transiente com ocorrência de expansão (*swelling*), Fe-Al. A combinação de baixa solubilidade líquido-sólido e sólido-líquido requer temperaturas de sinterização muito elevada para promover fase líquida significativa. Neste caso, a sinterização estado sólido acaba se tornando mais usual. Finalmente, a situação com alta intersolubilidade implica em uma combinação de densificação e expansão, que é influenciada pelos parâmetros de operação, como temperatura, tamanho de partícula, como exemplo o Cu-Sn (GERMAN, 1996).

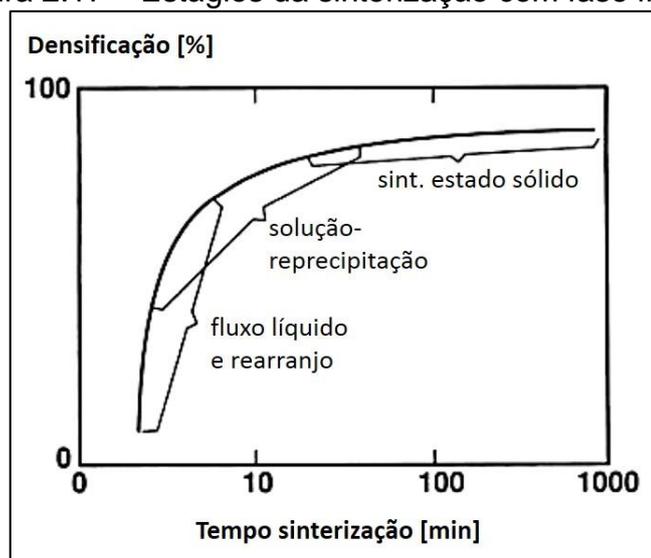
Figura 2.16 – Comportamento da sinterização conforme as interações de solubilidade durante a sinterização em fase líquida

		Solubilidade do sólido no líquido	
		baixa	alta
Solubilidade do líquido no sólido	baixa	Densificação limitada, rearranjo	Densificação extensiva
	alta	Expansão, líquido transiente	Efeito misto expansão e densificação

Fonte: Adaptado de German (1996).

Segundo Upadhyaya (2002) e Kang (2005), a sinterização com fase líquida acontecem em três estágios: rearranjo, dissolução e reprecipitação, e sinterização em fase sólida, conforme ilustrado na Figura 2.17. Em geral, é obedecida essa sequência de estágios, porém, pode ocorrer a sobreposição significativa para qualquer sistema específico.

Figura 2.17 – Estágios da sinterização com fase líquida



Fonte: Adaptado de Upadhyaya (2002).

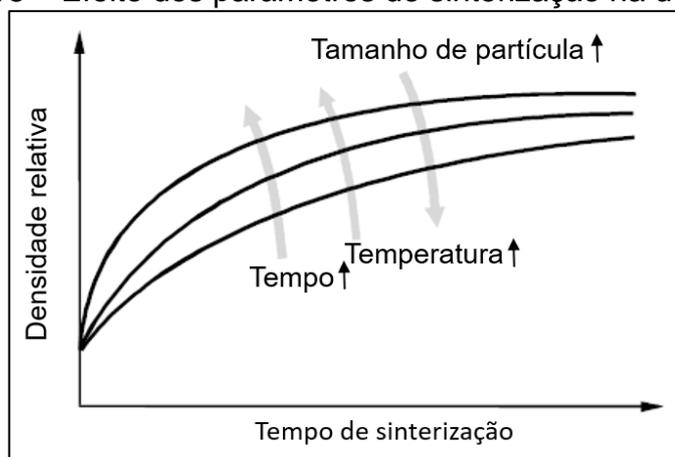
De acordo com a Figura 2.17, com o aumento da temperatura de sinterização forma-se fase líquida. Assim, o líquido flui entre os canais formados pelo contato entre as partículas de diferentes tamanhos, por causa da diferença de pressão capilar. As partículas sólidas se redistribuem ou se rearranjam na fase líquida. Isso porque elas se dissolvem na fase líquida, conseqüentemente existe uma mudança da viscosidade e diminuição contínua da taxa de densificação. Isso tudo depende da fração de fase líquida, tempo, tamanho da partícula, etc. No segundo estágio tem-se solução-reprecipitação, a solubilidade da partícula na fase líquida é inversamente proporcional ao seu tamanho. Então, o transporte de massa ocorre de pequenas partículas ou grãos para grãos maiores, por difusão através da fase líquida com crescimento de grão, este processo é chamado de *Ostwald ripening*. Na fase final tem-se a porosidade residual sendo eliminada por sinterização estado sólido, com formação de um rígido esqueleto, daquilo que era a fase líquida, entre grãos sólidos (GERMAN, 1996; UPADHYAYA, 2002; KANG, 2005). Esse tipo de sinterização ocorre no WC-Co, um dos materiais de trabalho desta dissertação.

Uma outra forma de categorização da sinterização é com ou sem aplicação de pressão durante o tratamento térmico. Nas técnicas com aplicação de pressão, o nível de porosidade residual no material é baixo. Nas técnicas de sinterização com aplicação de pressão hidrostática, utiliza-se um gás pressurizado para expelir os poros restantes, sendo muito útil no processamento de materiais que não respondem aos estágios tradicionais de sinterização, denominados materiais de baixa sinterabilidade. A pressão pode ser baixa, com densificação controlada por fluência difusional, ou seja, viscosidade combinada com difusão nos contornos de grãos e no volume. Alternativamente, na sinterização em altas pressões, a densificação é rápida se a tensão efetiva exceder a tensão de escoamento do material. Geralmente, a aplicação da pressão pode ser feita de modo hidrostático, por exemplo Prensagem Isostática a Quente (*Hot isostatic pressing* – HIP) ou uniaxial, Prensagem a Quente (*Hot pressing* – HP) (GERMAN, 1996).

#### 2.2.4 Parâmetros de sinterização

Os parâmetros mais importantes envolvidos no processo de sinterização são variáveis termodinâmicas, como a temperatura, tempo, pressão e atmosfera. Todavia, também existem variáveis relacionadas ao material (pó), em destaque tamanho de partícula, que influenciam na sinterização. Na Figura 2.18 tem-se de maneira geral os efeitos de alguns parâmetros sobre a densidade relativa.

Figura 2.18 – Efeito dos parâmetros de sinterização na densificação

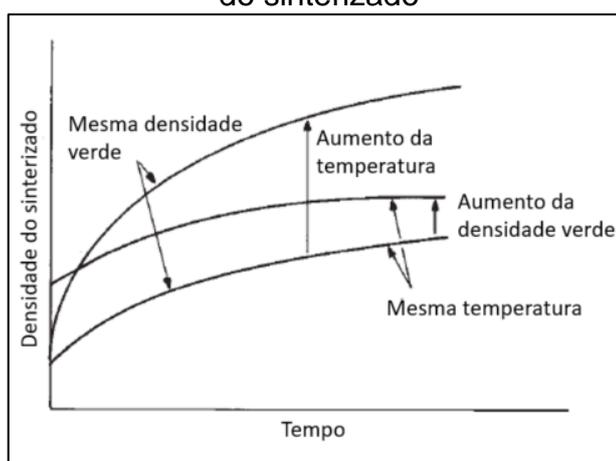


Fonte: Adaptado de Kang (2005).

A partir da Figura 2.18 nota-se que a densidade diminui com o aumento do tamanho da partícula. Por outro lado, o aumento da temperatura e do tempo de sinterização contribuem para o aumento da densidade relativa (KANG, 2005).

O aumento na temperatura de sinterização tem grande influência na taxa de densificação e na magnitude de qualquer outra mudança que ocorra durante a sinterização, o seu efeito é ilustrado na Figura 2.19. A partir da figura, é possível observar que o aumento da temperatura, para materiais com a mesma densidade a verde, proporciona maiores níveis de densidade para um mesmo intervalo de tempo. Embora a densificação se eleve com o aumento do tempo, como também pode ser observado na figura, o efeito é pequeno em comparação a temperatura. A perda da força motora com o acréscimo do tempo em qualquer temperatura é um dos motivos pelas quais é difícil a remoção de toda a porosidade durante a sinterização. Além disso, pode-se notar da figura que o aumento da densidade verde (maior pressão aplicada durante compactação dos pós a frio) também auxilia na densificação (UPADHYAYA, 2002).

Figura 2.19 – Influência da temperatura, tempo e densidade a verde na densidade do sinterizado



Fonte: Adaptado de Upadhyaya (2002).

Quando a sinterização é realizada com a aplicação de pressão externa, a mesma é referida como sinterização por pressão ou assistida por pressão. A aplicação da pressão resulta no aumento direto da força motora e na cinética da sinterização, levando ao aumento da taxa de densificação. Esse aumento faz com que a temperatura e o tempo de sinterização possam ser reduzidos durante a operação. Existem pelo menos duas técnicas mais comuns de sinterização assistida por pressão, a prensagem a quente (*Hot Pressing*, HP) e a prensagem isostática a quente (*Hot Isostatic Pressing*, HIP). A HP é usada para comprimir unidirecionalmente um pó compactado em uma matriz de grafite em elevada temperatura com uma pressão moderada de 20 a 50 MPa. Na HIP o compacto é encapsulado em uma câmara, de

modo que um gás inerte é usado para aplicar pressão isostaticamente e superior à do HP, com magnitude de até 300 MPa. O HIP pode ser utilizada na tentativa de se alcançar a completa densificação (KANG, 2005).

A vantagem de aumentar significativamente a taxa de densificação, devido a sinterização assistida por pressão, garante a possibilidade de se obter alta densidade com pequeno tamanho de grão. Essas características levam a propriedades superiores dos materiais sinterizados. Porém, uma possível desvantagem de se utilizar sinterização com aplicação externa de pressão seja o menor volume de produção por etapa de processamento, o que eleva o custo de produção. Por outro lado, o tempo de processamento é menor, o que também deve ser considerado. Além disso, a sinterização por pressão também tem a limitação quanto ao tamanho da peça, fazendo com que produtos maiores se tornam altamente caros e especializados para se produzir (RAHAMAN, 2003).

Por fim, a atmosfera é um parâmetro cujo uso e controle adequados são essenciais no processo de sinterização. De acordo com German (1996), durante o aquecimento, a primeira tarefa da atmosfera de sinterização é auxiliar na extração de contaminantes da superfície, incluindo elementos orgânicos utilizados para dar forma na prensagem a frio. Para cada material, há diferentes níveis de sensibilidade à atmosfera de sinterização. Além disso, outro papel importante é que muitos materiais se mostram instáveis com altas pressões de vapor durante a sinterização, fazendo com que uma atmosfera protetora seja necessária para inibir a volatilização e a perda de composição. Assim, existem vários tipos de atmosferas de uso geral, em todas essas, a principal preocupação são as pressões parciais dos reagentes e dos produtos em equilíbrio entre si na temperatura de sinterização. As diferenças entre algumas atmosferas são apresentadas a seguir:

- Ar: usado na sinterização de muitas cerâmicas de óxido e tem sido empregado com sucesso na sinterização de alumínio. Porém, o ar representa um ambiente não controlado com possíveis variações de umidade e outros constituintes importantes;
- Gases inertes: gases como argônio e hélio são úteis na sinterização de materiais reativos, pois possuem pouca interação termoquímica com o material do pó. Eles reduzem a evaporação e podem ser purificados a altos níveis;

- Vácuo: sob condições controladas, o vácuo fornece um ambiente limpo, porque auxilia na extração dos gases, reproduzível e não reativo. A sinterização a vácuo é preferida em casos que envolvem materiais altamente reativos, materiais que trabalham em altas temperaturas e materiais resistentes à corrosão.

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

Existem várias técnicas que promovem o processo de sinterização. Segundo Upadhyaya (2002), as técnicas convencionais são classificadas em sinterização sem ou com aplicação de pressão. Nas técnicas sem pressão (PS), a sinterização ocorre por meio de fornos contínuos ou de lote dotados de uma fornalha ou mufla, estanque ao gás para manter uma atmosfera redutora. Por outro lado, quando o processo de sinterização ocorre com a aplicação de pressão, as técnicas mais comuns são HP e HIP, discutidas no item anterior.

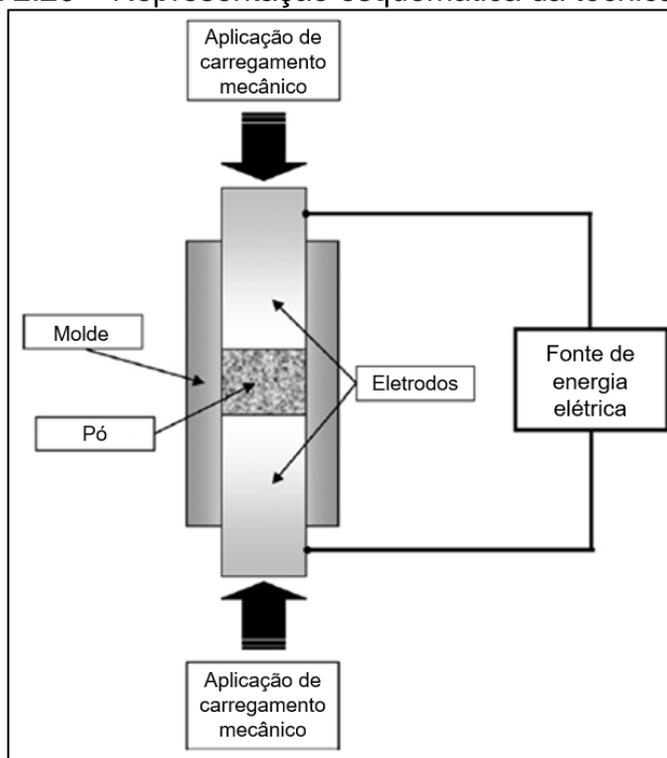
Além das técnicas convencionais, a sinterização pode ser realizada por técnicas avançadas, como a *laser*, microondas, ou por corrente elétrica pulsada – do inglês *Pulsed Electric Current Sintering* (PECS). Esta última, também é conhecida como técnica de sinterização assistida por campo elétrico – do inglês *Field Assisted Sintering Technique* (FAST), ou mais comum sinterização com formação de plasma ou por centelhamento – do inglês, *Spark Plasma Sintering* (SPS). O PECS é similar ao HP, pois utiliza uma carga uniaxial para compactar o pó durante o processo de sinterização (WANG; ZHANG; JIANG, 2013). Para Tokita (2000), é esperado encontrar um aumento na utilização do PECS na fabricação de materiais em gradação funcional (FGMs), compostos intermetálicos, cerâmicas reforçadas com fibras (FRC), compósitos de matriz metálica (MMC) e materiais nanocristalinos, o qual são difíceis sinterizar pelos métodos convencionais de sinterização.

A técnica PECS é caracterizada pelos avanços tecnológico e econômico em relação aos métodos de sinterização convencional devido a rápida taxa de aquecimento, baixa temperatura de sinterização, menor tempo de operação, consolidação de pós com dificuldades de sinterizar, não precisar de compactação a frio, menor sensibilidade para as características iniciais dos pós, taxas de rejeitos muito baixas, e manutenção das propriedades dos materiais consolidados (ORRÙ *et al.*, 2009). Devido a essas e outras características, o PECS é uma das técnicas de

processamento mais avançadas para criar volumes de materiais densos por meio de pós, possibilitando a sinterização de pós de tamanhos nanométrico próximo a completa densificação com mínimo crescimento de grão (WANG; ZHANG; JIANG, 2013).

O processo de sinterização por PECS pode ser esquematizado como ilustrado na Figura 2.20. Uma descarga elétrica na forma de pulso gerada por uma fonte de energia atua diretamente sobre o pó, com aplicação simultânea de carregamento mecânico uniaxial. A aplicação de corrente elétrica e pressão pode ser mantida constante durante todo ciclo ou variar durante os estágios de densificação. Os pós podem ser de materiais isolantes ou condutores. Estes são colocados em molde e aquecidos pela descarga de corrente elétrica. Em casos de pós condutores, o molde pode ser condutor ou isolante. Caso contrário, quando os pós são isolantes, o molde deve ser condutor para garantir o circuito elétrico fechado. Os pós condutores são aquecidos por efeito Joule e por transferência de calor do molde e dos eletrodos, enquanto para pós não condutores, estes são aquecidos por transferência de calor. Os moldes condutores podem ser fabricados de grafite, cerâmica condutora ou de aço (ORRÙ *et al.*, 2009).

Figura 2.20 – Representação esquemática da técnica PECS



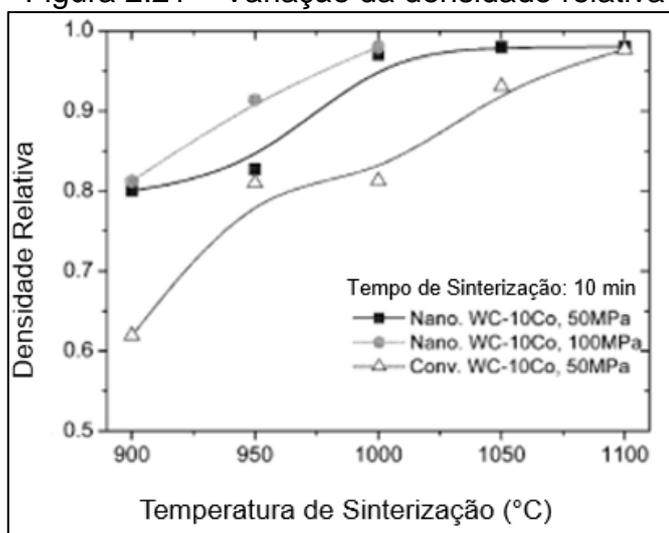
Fonte: Adaptado de ORRÙ *et al.* (2009).

De acordo com ORRÙ *et al.* (2009), a aplicação de corrente elétrica leva a um aquecimento rápido e eficiente, porém, são dependentes da geometria do conjunto formado pelo molde e amostra e de suas propriedades térmicas e elétricas, além da energia elétrica fornecida. Taxas de aquecimento altas como 1000°C/min são frequentemente alcançadas. Consequentemente, as faixas de tempo de processamento são da ordem de segundos a minutos dependendo do material, tamanho das partes, configuração e a capacidade do equipamento.

### 2.2.6 Sinterização de cerâmica a base de alumina e de metal duro por PECS

Cha, Hong e Kim (2003) estudaram o comportamento de pós nanométricos do compósito WC-10Co e compararam com pós finos, micrométricos (convencionais) de WC-10Co. Os pós do compósito nano-cristalino, com tamanho médio de partículas de 100 nm, foram misturados em meio líquido de etanol em moinho de bolas durante 24 h e, posteriormente, secos em um forno durante 24 h à 80°C. Para o pó convencional, com tamanho médio de partícula de 1,33 µm, a condição de mistura foi a mesma. As amostras foram sinterizadas por PECS durante 10 min na temperatura de patamar, variando entre 900 e 1100°C, sob uma pressão de 50 ou 100 MPa em vácuo. A taxa de aquecimento foi de 100°C/min. Foi observado que os pós do compósito nano-cristalino WC-10Co foram totalmente densificados em temperatura menor que 1050°C, enquanto o pó convencional, alcançou a completa densificação em 1100°C, como ilustrado na Figura 2.21.

Figura 2.21 – Variação da densidade relativa



Fonte: Adaptado de Cha, Hong e Kim (2002).

Zhao e outros (2008) investigaram as microestruturas e as propriedades de compósitos de WC-10Co fabricadas por PECS, utilizando uma combinação de pós puros na escala de submicrométrica de WC e nanométrica de Co e submicrométrica de WC micrométrica de Co. Sendo assim, o pó WC de diâmetro médio de 0,2  $\mu\text{m}$  foi combinado com o pó de Co com tamanhos médio de partícula de 28 nm e 45  $\mu\text{m}$ . Na combinação de pós submicrométrico de WC e nanométrico de Co, a razão de peso entre as bolas de moagem e os pós foi de 3:1, tendo a moagem ocorrido em meio de álcool puro por 48 h com rotação de 300 rpm. A mistura foi seca em um forno a vácuo por 24 h e depois colocadas no molde de grafite para serem consolidadas por PECS. A segunda combinação, entre os pós submicrométrico de WC com micrométrico de Co, teve o pré-tratamento com a moagem por bolas das partículas de Co na atmosfera a Ar durante 20 h com uma rotação de 500 rpm na temperatura ambiente, a fim de se obter partículas de Co micrométricas. Posteriormente, as partículas de WC e Co foram moídas por bolas pela mesma razão de peso 3:1, com rotação de 500 rpm na atmosfera de álcool puro por 24 h. Na sinterização, os pós misturados submicrométrico de WC e nanométrico de Co foram sinterizados com temperatura variando 1050 e 1200°C, sob uma pressão de 60 MPa e tempo de patamar de 10 min. A mistura de pós submicrométrico de WC e micrométrico de Co foram sinterizados a 1150°C, sob uma pressão de 60 MPa e com diferentes tempos de patamar de 5 e 10 min. Os resultados indicam que a mistura de pós submicrométrico de WC e micrométrico de Co tiveram maiores valores de dureza e tenacidade à fratura, enquanto os pós submicrométricos de WC e nanométrico de Co obtiveram maiores valores de densidade relativa e menor tamanho médio de grão, como esperado.

Meir, Kalabukhov e Hayun (2014) pesquisaram a densificação de compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  com várias frações de carbeto de titânio em temperaturas abaixo de 1500°C, com o foco na correlação entre as microestruturas dos compósitos e suas propriedades mecânicas. Os pós de alumina e carbeto de titânio foram misturados usando bolas de moagem de alumina durante 20 minutos. As composições dos pós misturados foram de alumina pura com 5, 10 e 20% em massa de carbeto de titânio. O processo de sinterização por PECS ocorreu na faixa de temperatura de 1300–1500°C em vácuo (1,3 hPa) sob uma pressão uniaxial de 60 MPa. A taxa de aquecimento foi de 25°C/min e o tempo de patamar na temperatura mais alta foi de

30 min. Os compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  alcançaram elevada densidade relativa ainda a  $1300^\circ\text{C}$ , conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Índice da densidade relativa	
Conteúdo nominal de TiC (%m)	Densidade Relativa (%)
$1300^\circ\text{C}$	
0	100,0
5	98,7
10	98,7
20	97,8
$1400^\circ\text{C}$	
5	99,5
10	99,5
20	99,7
$1500^\circ\text{C}$	
5	97,8
10	100,0
20	100,0

Fonte: Adaptado de Meir, Kalabukhov e Hayun (2014).

Zhang e outros (2006) estudaram a microestrutura e as propriedades de nano-compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  fabricados por PECS, misturados em moinho de bolas de alta energia. Os pós de titânio e grafite com fração molar de 1:0,95 foram misturados com pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com 300 nm de tamanho médio da partícula, para resultar um TiC contendo 40%*m* no produto final. A moagem foi conduzida utilizando uma série de bolas de aço endurecidas, com fração de massa de bola para pó de 13:1, sob atmosfera de argônio e velocidade de 480 rpm. Os pós misturados foram colocados dentro de um molde de grafite, sendo inserida uma folha de grafite dentro do molde a fim de prevenir a reação entre os pós e a parede do molde durante o processo de sinterização. As amostras foram sinterizadas em vácuo (pressão menor que 4 Pa), sob uma taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  e uma pressão de 50 MPa aplicada no estágio final do processo de sinterização e mantida constante. A temperatura foi mantida a  $1480^\circ\text{C}$  por 4 minutos antes de desligar a fonte de alimentação. Os autores concluíram que o moinho de bolas de alta energia proporcionou pós nanométricos do

compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ . Além disso, os compósitos mostraram uma excelente estabilidade, quase totalmente densos e com granulação fina, exibindo excelente propriedades.

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SINTERIZADOS

### 2.3.1 Densidade relativa

German (1996) cita a densidade como principal parâmetro envolvendo estudos de sinterização, sendo amplamente relatada em diversos estudos. Tal importância deve-se a sua relação direta com a cinética da sinterização e correlação com várias propriedades dos materiais sinterizados. Definida como massa ( $m$ ) por unidade de volume ( $V$ ), a densidade absoluta se difere da densidade relativa. Esta última é a razão entre a densidade experimental e a teórica, e representa um valor fracionário (percentual). A densidade absoluta depende da composição do material, enquanto a relativa permite evidenciar os eventos fundamentais da sinterização de maneira simples através de porcentagem da fase sólida, livre de porosidade.

Na determinação da densidade experimental ( $\rho_{exp}$ ) de materiais sinterizados, uma das normas empregadas é ABNT NBR ISO 10545-3 (2020). Essa norma utiliza como técnica o princípio de Arquimedes. No cálculo da densidade experimental é utilizada uma relação entre massas seca, úmida e suspensa conforme a equação (2.18).

$$\rho_{exp} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \cdot \rho_{H_2O} \quad (2.18)$$

Em que  $m_1$  é a massa seca,  $m_2$  é a massa úmida,  $m_3$  é a massa suspensa e  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água destilada ( $\text{g/cm}^3$ ), dependente da temperatura. A relação da densidade da água com a temperatura é dada pela equação (2.19) (GERMAN, 1996).

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315T \quad (2.19)$$

Em que  $T$  é a temperatura em graus Celsius.

De acordo com German e Park (2008), a densidade teórica ( $\rho_t$ ) pode ser obtida a partir da regra das misturas inversa, conforme a equação (2.20).

$$\frac{1}{\rho_t} = \frac{m\%_a}{\rho_a} + \frac{m\%_b}{\rho_b} \quad (2.20)$$

Em que  $\rho_a$  e  $\rho_b$  são as densidades dos materiais a e b, e  $m\%_a$  e  $m\%_b$  são as porcentagens em massa dos respectivos materiais utilizados.

Por fim, a densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) é dada pela relação entre a densidade experimental e teórica, de acordo com a equação (2.21)

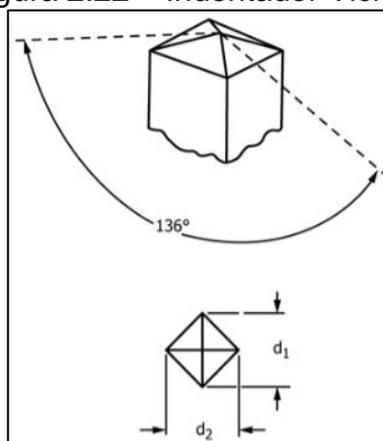
$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_t} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

### 2.3.2 Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica definida como a resistência que um material apresenta ao risco ou à deformação permanente quando aplicado uma carga por um penetrador com forma e material padronizados. A dureza de um material depende diretamente das forças de ligação entre os átomos, íons ou moléculas, e do escorregamento de planos atômicos. Os principais métodos para a determinação da dureza podem ser divididos em risco e penetração (GARCIA, 2002).

De acordo com a norma ASTM E92 (2017), nos ensaios por penetração, a dureza é avaliada a partir de medições de área ou profundidade da indentação provocado por um indentador padronizado, que foi forçado na superfície do material sob condições de carga estática especificada. Dentre os ensaios por penetração, o ensaio de dureza Vickers é caracterizado por possuir um indentador de diamante na forma de uma pirâmide de base quadrada, conforme ilustrado na Figura 2.22.

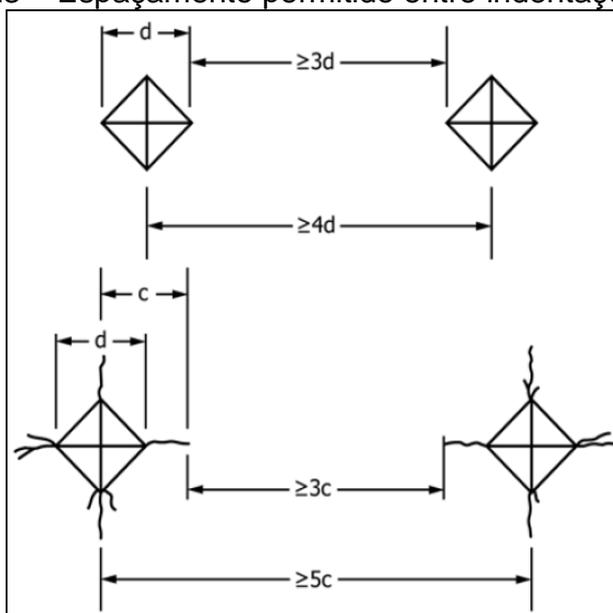
Figura 2.22 – Indentador Vickers



Fonte: ASTM E92 (2017).

A norma ASTM C1327 (2015) padroniza os ensaios de dureza Vickers em materiais cerâmicos avançados. O teste é dado pela aplicação de carga a uma velocidade de 0,015 a 0,070 mm/s. O tempo de aplicação da força deve ser de 10 a 15 s. A distância entre as indentações está ilustrado na Figura 2.23. O número de indentações varia de 5 a 10, conforme especificação. Por fim, o número de dureza Vickers (HV) é calculado a partir da equação (2.22).

Figura 2.23 – Espaçamento permitido entre indentações Vickers



Fonte: ASTM C1327 (2015).

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2.22)$$

Em que  $F$  é a carga aplicada em quilograma-força [kgf] e  $d$  é o comprimento médio das duas diagonais da indentação impressa no material em milímetros [mm].

### 2.3.4 Tenacidade à fratura

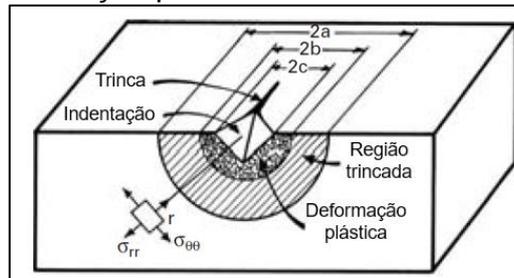
Segundo Dieter (1988), a tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) é uma propriedade do material definida como a força necessária para promover a propagação da trinca até a fratura. É uma propriedade independente do comprimento da trinca, geometria ou carga do sistema. A equação (2.23) é a equação básica para determinar tenacidade à fratura.

$$K_{Ic} = \sigma \sqrt{\pi \cdot a} \quad (2.23)$$

Em que  $\sigma$  é a tensão nominal e  $a$  é o comprimento da trinca.

Além da equação (2.23), existem outras maneiras para obter a tenacidade à fratura. Uma delas é a partir dos ensaios de dureza que utilizam indentadores cônico ou piramidal. Na Figura 2.24 ilustra uma representação esquemática das regiões provocada pela indentação.  $\sigma_{\theta\theta}$  representa a componente das tensões tangencial de tração e  $\sigma_{rr}$  representa a componente das tensões radial de compressão. Após as aplicações das cargas nos materiais frágeis, as tensões de tração geradas pelos indentadores podem gerar trincas típicas na superfície do material. O comprimento dessas trincas pode ser utilizado para o cálculo de tenacidade à fratura-no modo plano de deformação (I). Assim, a tenacidade à fratura pode ser obtida utilizando equação (2.24) (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Figura 2.24 – Representação esquemática da indentação formando uma região de deformação plástica e trinca semicircular



Fonte: Adaptado de Meyers e Chawla (2009).

$$K_{Ic} = \delta \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{a^{3/2}} \quad (2.24)$$

Em que  $\delta$  é o fator geométrico que depende da indentação ( $\delta = 0,016 \pm 0,004$  para indentação Vickers),  $E$  [GPa] é o módulo de Young,  $H$  é o valor da dureza [GPa] e  $P$  é o valor da carga aplicada [N].

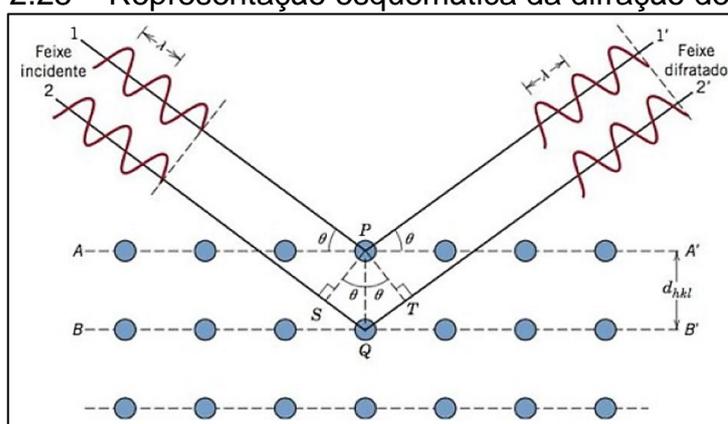
Meyers e Chawla (2009) alertaram, em alguns casos, instabilidades nas condições de equilíbrio que podem surgir após a remoção da carga. Dependendo das situações, podem ocorrer o crescimento lento das trincas, tornando a medida de  $a$  dependente desse intervalo de tempo. Nesses casos, para evitar erros nas medições, a carga  $P$  deve ser ajustada para o bom desenvolvimento das trincas, tais que alcancem  $a > 2c$ .

### 2.3.4 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada na caracterização de materiais e componentes. Sua versatilidade torna-a adequada em várias utilizações como, por exemplo, a identificação quantitativa de fase, determinação da estrutura cristalina e medições de tensões residuais (Rivero e Ruud, 2008). Huang e outros (2022) afirma que o DRX é um dos métodos mais difundidos usados na caracterização de estruturas cristalinas.

Quando um feixe de raios-X monocromático e em fase incide sobre um material sólido, conforme ilustrado na Figura 2.25, uma fração desse feixe é dispersa em várias direções quando colidem a cada átomo ou íon (obstáculo) encontrado durante a trajetória do feixe. Materiais como cromo, cobre, cobalto ou molibdênio são usados como fontes para a geração desses fótons de raios-X. A dispersão desse feixe ocorre se a dimensão de seu comprimento de onda for menor ou similar à distância interatômica no material em análise. Esses fótons se difratam de acordo com ângulo  $\theta$ . Essa distribuição angular e a intensidade difratada pode ser utilizada na identificação das fases cristalinas presentes na amostra a partir da lei de Bragg, conforme a equação (2.25) (CALLISTER, 2008; BRUGEMANN; GERNDT, 2004).

Figura 2.25 – Representação esquemática da difração de raios-X



Fonte: Callister (2008).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.25)$$

Em que  $n$  é a ordem de reflexão (qualquer número inteiro),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X (na ordem de 0,06 a 0,22 nm),  $d$  é o espaçamento característico da estrutura cristalina e  $\theta$  é ângulo entre o feixe incidente e o feixe disperso.

### 2.3.5 Condutividade térmica

Segundo Incropera e outros (2008), a transferência de calor pode ocorrer por três mecanismos: condução, convecção e radiação. A condução pode ser definida pela transferência de energia através das interações entre partículas mais energéticas para as menos energéticas. Na convecção, a transferência de calor é dada pelo movimento molecular aleatório (difusão) e pelo movimento macroscópico do fluido. Por fim, a radiação é a energia emitida pela matéria que apresenta uma temperatura não-nula.

A condução térmica pode ser definida pela equação (2.26).

$$\dot{Q} = k \cdot A \frac{\Delta T}{L} \quad (2.26)$$

Em que  $\dot{Q}$  representa a taxa de calor transferida (W),  $k$  é condutividade térmica (W/m°C), propriedade que demonstra a habilidade do material em transferir calor,  $A$  é a área (m<sup>2</sup>),  $\Delta T$  é a diferença entre as fontes de calor (°C) e  $L$  é a distância entre as fontes (CALLISTER, 2008).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram pós ultrafinos de óxido de alumínio ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99,99% pureza), nanopós de óxido de zircônia estabilizado com óxido de ítria (3Y-ZrO<sub>2</sub>, 99,5% pureza) e carbeto de titânio (TiC, 98% pureza), e pós finos de metal duro (WC-6Co, contendo ainda 0,15%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). Na Tabela 3.1 é apresentado as características dos pós utilizados.

Tabela 3.1 – Informações dos pós

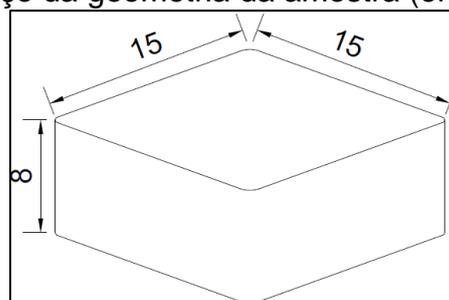
Material	Tamanho médio da partícula [ $\mu$ m]	Densidade [ $g/cm^3$ ]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	3,97
3Y-ZrO <sub>2</sub>	0,04	5,90
TiC	0,08	4,93
WC-6Co	1,50	14,90

Fonte: NanoAmor.

O trabalho consiste no projeto e fabricação de amostras em FGM de cerâmica (Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC) com metal duro (WC-Co), assim como na fabricação de amostras de cerâmica homogênea e de metal duro para fins de comparação com o FGM. Para tanto, foram fabricadas quatro amostras: duas de FGM, uma cerâmica e uma de metal duro.

Todas as amostras foram projetadas para assumirem a geometria, ilustrada na Figura 3.1. De acordo com o dimensionamento, o volume teórico ( $V$ ) de cada amostra foi de 1800 mm<sup>3</sup> (ou 1,8 cm<sup>3</sup>).

Figura 3.1 – Esboço da geometria da amostra (em milímetros)



Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.2 PROJETO ESTRUTURAL DO FGM

As frações de volume para cada camada do FGM foram definidas ou projetadas a partir da predição da tensão residual ( $\sigma_{res}$ ). Esta verificação torna-se necessária a fim de evitar possíveis trincas ou delaminações no FGM durante a sinterização. Para predição das tensões residuais, foi utilizado o modelo termomecânico de Ravichandran, apresentado na seção 2.2 da Revisão da Literatura. O modelo considera que a tensão residual ocorre devido a um equilíbrio de tensões de tração e compressão, e por equilíbrio de momento, levando as tensões de flexão entre as camadas.

A tensão residual na peça surge a partir da variação dos constituintes ( $Al_3O_2$ - $ZrO_2$ - $TiC$  e  $WC$ - $Co$ ) que fazem com que as propriedades mecânicas e termofísicas variem ao longo das camadas do FGM ( $y$ ). O módulo de elasticidade ( $E$ ) e o coeficiente de expansão térmico ( $\alpha$ ) variam em função da fração de volume ( $v$ ) e podem ser determinados fazendo uso da regra das misturas, conforme as equações (3.1) e (3.2), respectivamente.

$$E(y) = E_{AlZrTiC}(1 - v) + E_{WC-Co}v \quad (3.1)$$

$$\alpha(y) = \alpha_{AlZrTiC}(1 - v) + \alpha_{WC-Co}v \quad (3.2)$$

A tensão residual ( $\sigma_{res}$ ) foi calculada a partir da equação (3.3).

$$\sigma_{res}(y) = E(y) \left[ \alpha(y) - \frac{A_1}{E_1} + \frac{\{A_2 - \frac{A_1}{E_1}E_2\} \{yE_1 - E_2\}}{\{E_1E_3 - E_2^2\}} \right] \Delta T \quad (3.3)$$

Em que,

- $A_1 = \int_{-4}^4 \alpha(y)E(y)dy;$
- $A_2 = \int_{-4}^4 \alpha(y)E(y)ydy;$
- $E_1 = \int_{-4}^4 E(y)dy;$
- $E_2 = \int_{-4}^4 E(y)ydy;$
- $E_3 = \int_{-4}^4 E(y)y^2dy.$

As informações referentes ao módulo de elasticidade ( $E$ ) e o coeficiente de expansão térmico ( $\alpha$ ) dos materiais estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Características dos pós utilizados

Material	Módulo de Elasticidade [GPa]	Coeficiente de expansão térmico [ $10^{-6}\text{C}^{-1}$ ]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	8,5
3Y-ZrO <sub>2</sub>	220	10,8
TiC	450	7,6
WC-6Co	630	5,5

Fonte: Xing *et al.* (1998); Pastor *et al.* (2001); Hayashi *et al.* (2005); Upadhyaya (2001).

A partir do modelo de tensão residual o FGM foi projetado para possuir 8 camadas com variação na fração de volume dos constituintes entre as camadas, conforme exibido na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição das camadas do FGM

Camada	Composição (% vol.)	
	Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> +TiC	WC-Co
1 <sup>a</sup>	100	-
2 <sup>a</sup>	95	5
3 <sup>a</sup>	90	10
4 <sup>a</sup>	85	15
5 <sup>a</sup>	80	20
6 <sup>a</sup>	75	25
7 <sup>a</sup>	70	30
8 <sup>a</sup>	65	35

Fonte: Produção do próprio autor.

Na primeira camada, tem-se 100% de fração de volume do compósito cerâmico Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+TiC. Incrementos de 5% de fração de volume de WC-Co foram realizados a cada camada, de modo que a última camada é composta de 65% vol. de Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+TiC e 35% vol. de WC-6Co.

### 3.4 MISTURA DOS PÓS

#### 3.4.1 Separação de Massas para a Amostra Cerâmica

Inicialmente foram preparados os pós para formação do compósito cerâmico. A composição definida foi uma fração de 70% vol. de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% vol. de 3Y-ZrO<sub>2</sub> e 20% vol. de TiC. Para o cálculo da massa dos materiais, foram utilizadas as equações (3.4) a (3.7). A partir dos valores mássicos foi determinado a densidade teórica ( $\rho_{AlZrTiC}$ ) do compósito cerâmico, equação (3.8), para posterior cálculo das frações mássicas do compósito cerâmico para cada camada do FGM. Com isso separou-se as massas das fases cerâmicas para promover a mistura dos pós.

$$m_{Al_2O_3} = V_{amostras} \cdot 0,7 \cdot \rho_{Al_2O_3} \quad (3.4)$$

$$m_{ZrO_2} = V_{amostras} \cdot 0,1 \cdot \rho_{ZrO_2} \quad (3.5)$$

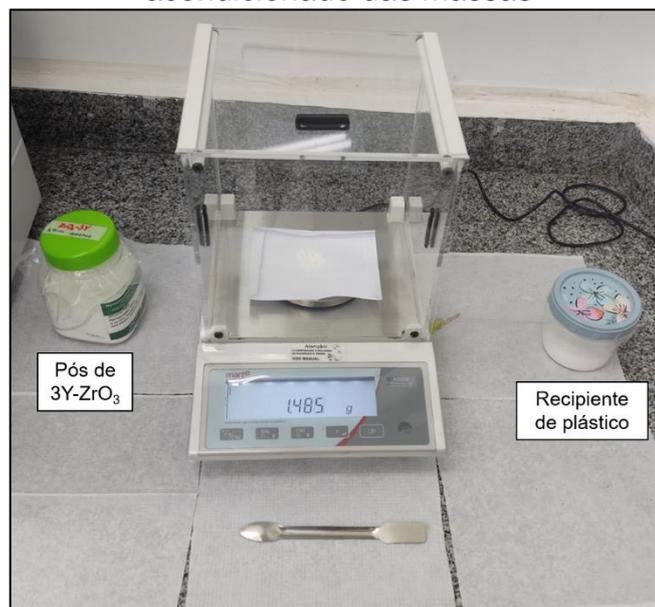
$$m_{TiC} = V_{amostras} \cdot 0,2 \cdot \rho_{TiC} \quad (3.6)$$

$$m_{amostra} = (m_{Al_2O_3} + m_{ZrO_2} + m_{TiC}) \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{\rho_{AlZrTiC}} = \frac{\%m_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}} + \frac{\%m_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} + \frac{\%m_{TiC}}{\rho_{TiC}} \quad (3.8)$$

A medição das massas foi realizada em uma balança de precisão, modelo AD200 (Marte) com resolução de 0,001 g, e os pós foram acondicionados em recipiente de polipropileno, conforme ilustrado na Figura 3.2.

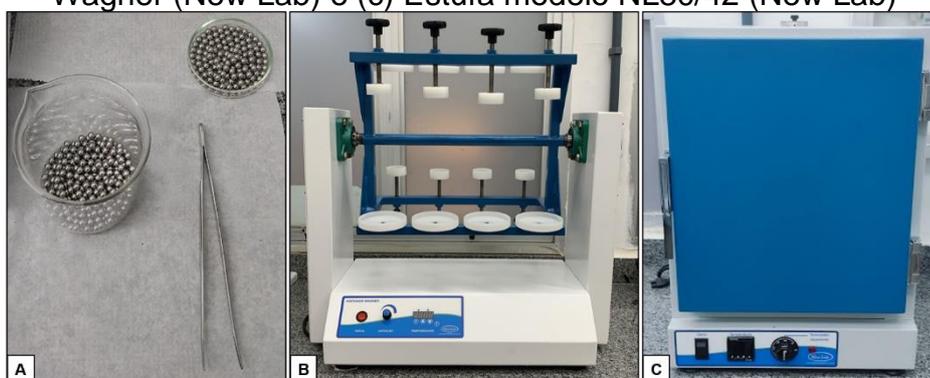
Figura 3.2 – Balança de precisão modelo AD200 (Marte) e recipiente para o acondicionado das massas



Fonte: Produção do próprio autor.

Após a medição das massas, a mistura dos pós foi realizada em duas etapas. Primeiro, os pós de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $3\text{Y-ZrO}_2$  foram misturados durante um período de 24 h em meio líquido de álcool isopropílico, 60 ml, na presença de elementos de moagem na proporção mássica de 6:1 e rotação do agitador em 60 rpm. Na Figura 3.3 (a) e (b) é mostrado os elementos de moagem e o agitador tipo Wagner (New Lab) utilizado na mistura. Em seguida, os pós foram secos na temperatura de  $50^\circ\text{C}$  em uma estufa modelo NL80/42 (New Lab), ilustrada na Figura 3.3 (c), até total evaporação do líquido.

Figura 3.3 – Preparação dos pós: (a) Esferas de aço inoxidável, (b) Agitador tipo Wagner (New Lab) e (c) Estufa modelo NL80/42 (New Lab)



Fonte: Produção do próprio autor.

Na segunda etapa, foram acrescentados os pós de TiC no recipiente que continha os pós de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $3\text{Y-ZrO}_2$ . Novamente, foram misturados no agitador citato durante um período de 24 h em meio líquido de álcool isopropílico, 60 ml, na

presença de elementos de moagem na proporção mássica de 6:1 e rotação de 60 rpm. Posteriormente, os pós foram secos na estufa citada à 50°C até total evaporação do líquido. Após mistura, os pós foram levados novamente ao agitador durante 4 h para serem desaglomerados.

### 3.4.2 Separação de Massas para Amostra de WC-Co

Após a preparação dos pós para formação do compósito cerâmico, foi realizado a separação da massa de WC-Co para confecção da amostra. Para o cálculo da massa foi utilizada a equação (3.9). A densidade teórica ( $\rho_{WC-Co}$ ) do metal duro foi fornecida pelo fabricante.

$$m_{WC-Co} = V_{amostra} \cdot \rho_{WC-Co} \quad (3.9)$$

### 3.4.3 Separação de Massas para as Amostras de FGM

Finalizada a preparação do material metal duro, iniciou-se a separação dos pós para as camadas do FGM. Para isso, fez uso da fração de volume definida para cada camada apresentada pela Tabela 3.3. Para o cálculo da massa dos materiais, foram utilizadas a equação 3.10 para a camada 1 e para as demais camadas a equação (3.11), em que se faz o produto do volume da camada pela densidade do constituinte, vezes a sua fração de volume na camada, bem como a soma da fração complementar do outro constituinte da camada, vezes sua densidade. O volume de duas amostras foi considerado para o cálculo da quantidade de massa. Foram utilizados uma balança de precisão na medição das massas e os recipientes semelhantes aos citados anteriormente para acondicionar os pós. A separação dos pós de WC-6Co, como dito anteriormente, baseou-se na densidade do pó e volume. Para cada camada, foi considerado uma espessura de 1 mm.

$$m_{1^{a}Camada} = (V_{camada} \cdot \rho_{Al_2O_3+ZrO_2+TiC}) \quad (3.10)$$

$$m_{2 a 8^{a}Camada} = (V_{camada} \cdot \rho_{Al_2O_3+ZrO_2+TiC} \cdot \%v_{Al_2O_3+ZrO_2+TiC} + V_{camada} \cdot \rho_{WC-6Co} \cdot \%v_{WC-Co}) \quad (3.11)$$

Após a separação das massas foram adicionados 60 ml de álcool isopropílico e elementos de moagem na proporção 6:1 aos 7 recipientes, correspondente às camadas 2 a 8, uma vez que os pós da camada 1 havia sido misturado previamente.

Os recipientes foram agitados com rotação de 60 rpm, durante 24 h no agitador tipo Wagner. Posteriormente, foram levados a estufa a 50°C e mantidos até a total evaporação do meio líquido. Em seguida, os pós foram levados novamente ao agitador por um período de 4 h a fim de promover a desaglomeração.

### 3.5 SINTERIZAÇÃO

#### 3.5.1 Características gerais

A sinterização das amostras foi realizada pela moderna técnica de sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS), utilizando a máquina de PECS modelo 1050 (SPS Syntex Inc.), ilustrado na Figura 3.4. Esse equipamento permite controlar o ciclo de temperatura e pressão de maneira automática. Além disso, na máquina são integrados o sensoriamento de deslocamento, temperatura e pressão atmosférica da câmara.

Figura 3.4 – Máquina de PECS (SPS Syntex Inc.)

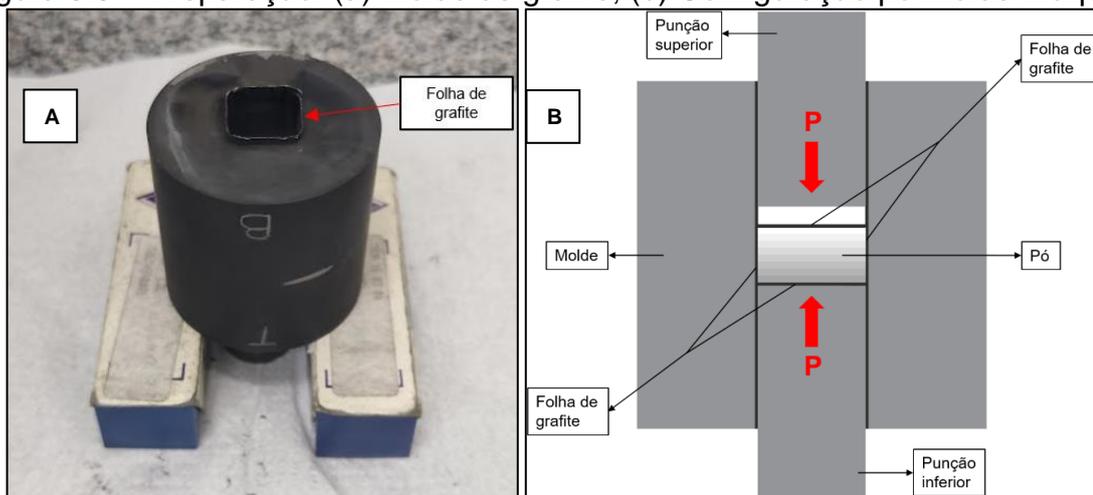


Fonte: Produção do próprio autor.

A massa dos pós necessária para fabricar cada amostra, com a sua respectiva fração de volume dos constituintes, foi colocada dentro de um molde de grafite classe MBIS60X (Morganite), ilustrado na Figura 3.5 (a). Para as amostras em FGM as massas das camadas são colocadas uma após a outra em sequência. As dimensões do molde eram 50 mm de diâmetro externo e 50 mm de altura. O furo interno, com geometria similar ao da amostra, possuía dimensão de 15,3 x 15,3 x 50 mm. Na Figura 3.5 (b) tem-se o esquema do pó no interior do molde. Entre a superfície interna do molde e os pós e entre as faces internas das punções e dos pós foi inserido folhas de grafite Grafoil GBT (Morganite). Esse procedimento foi realizado com objetivo de

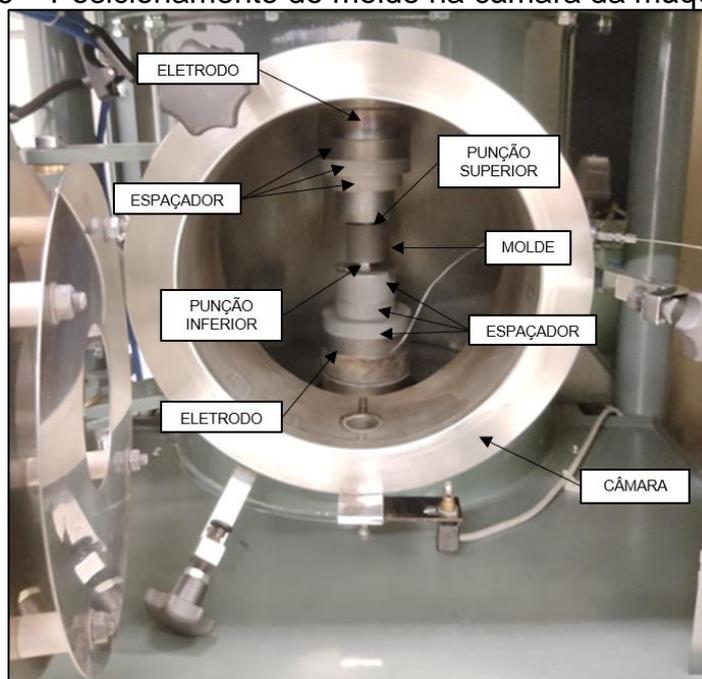
evitar a aderência dos pós ao molde, bem como facilitar a remoção da amostra após a sinterização. Na Figura 3.6 tem-se o posicionamento do molde dentro da câmara da máquina PECS. Nota-se que o molde foi posicionado entre as punções/eletrodos da máquina, em que a compactação e a sinterização da amostra ocorrem simultaneamente.

Figura 3.5 – Preparação: (a) Molde de grafite; (b) Configuração pó-molde-máquina



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 3.6 – Posicionamento do molde na câmara da máquina PECS



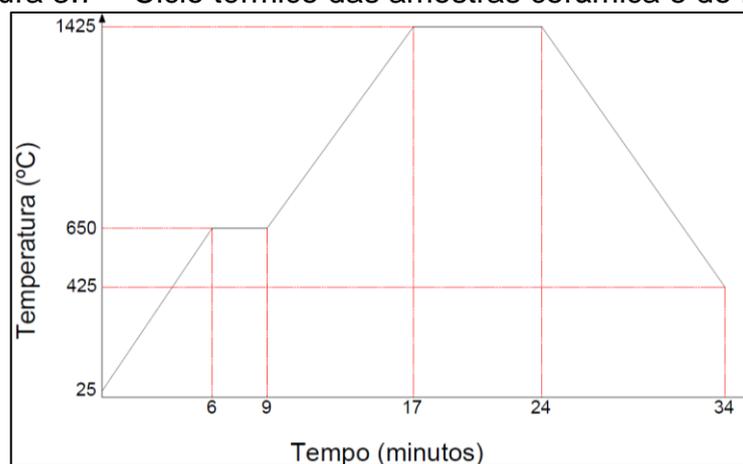
Fonte: Produção do próprio autor.

Todas as amostras foram sinterizadas a uma pressão uniaxial de 50 MPa e uma atmosfera em vácuo de ~10Pa. Além disso, foi utilizado o mesmo padrão de pulso de corrente elétrica 12 On 2 Off com 3,3 ms de duração de pulso.

### 3.5.2 Sinterização da amostra cerâmica e de FGM

Na sinterização da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  e das amostras de FGM, a temperatura de sinterização foi de  $1425^\circ\text{C}$  com o tempo de patamar de 7 minutos. A taxa de aquecimento da temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) até  $650^\circ\text{C}$  foi de  $105^\circ\text{C}/\text{min}$ , e de  $650^\circ\text{C}$  até  $1425^\circ\text{C}$  foi de  $95^\circ\text{C}/\text{min}$ . O tempo total de processamento foi de 34 minutos. A taxa de resfriamento foi, aproximadamente, de  $100^\circ\text{C}$ . Na Figura 3.7 está ilustrado ciclo térmico de sinterização.

Figura 3.7 – Ciclo térmico das amostras cerâmica e do FGM

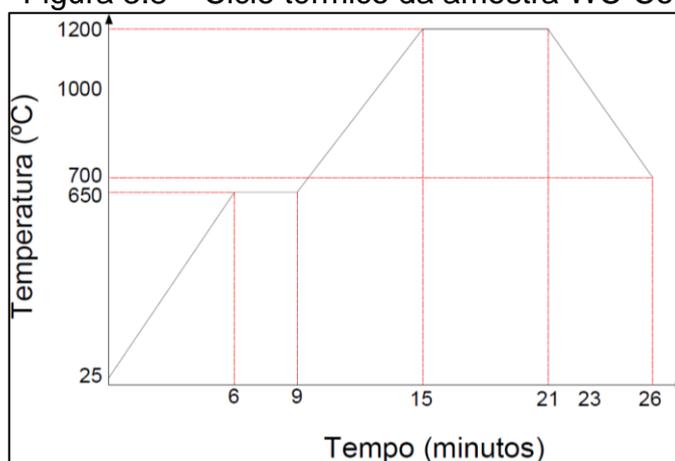


Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.5.3 Sinterização da amostra WC-Co

Na amostra de WC-6Co, a temperatura de sinterização foi de  $1200^\circ\text{C}$  com o tempo de patamar de 7 minutos. A taxa de aquecimento a partir da temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) até  $650^\circ\text{C}$  foi de  $105^\circ\text{C}/\text{min}$ . De  $650^\circ\text{C}$  até  $1200^\circ\text{C}$ , a taxa de aquecimento foi de  $95^\circ\text{C}/\text{min}$ . O tempo total de processamento foi de 26 minutos. A taxa de resfriamento foi, aproximadamente, de  $100^\circ\text{C}$ . Na Figura 3.8 é ilustrado o ciclo térmico da sinterização.

Figura 3.8 – Ciclo térmico da amostra WC-Co



Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.6 SECCIONAMENTO E PREPARAÇÃO METALGRÁFICA DAS AMOSTRAS

Depois da etapa de sinterização, as amostras foram seccionadas ao meio em uma cortadora metalográfica IsoMet 5000 (Buehler) com disco diamantado 15 HC (Buehler), como ilustrado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Seccionamento: (a) Cortadora metalográfica IsoMet 5000; (b) Corte da amostra cerâmica



Fonte: Produção do próprio autor.

Uma parte das amostras seccionadas foram separadas para análise da densidade relativa, abordada na próxima seção. A outra parte das amostras seccionadas foram embutidas em uma prensa embutidora metalográfica a quente modelo EFD 30 (Fortel), ilustrada na Figura 3.10 (a), com resina fenólica (baquelite) para, posteriormente, realização de microscopia, difração de raios-X e ensaios de dureza e tenacidade à fratura.

Figura 3.10 – Preparação de amostra: (a) Embutidora; (b) Lixadeira e politriz



Fonte: Produção do próprio autor.

As superfícies das amostras embutidas foram desbastadas em uma Lixadeira e Politriz Metalográfica de Velocidade Variável modelo PLFDV (Fortel), ilustrada na Figura 3.10 (b). Para isso, as superfícies das amostras embutidas foram pressionadas levemente em contato com uma superfície plana de vidro contendo pó de carbeto de silício (SiC) suspenso em água. Nessa etapa de desbaste, as granulometrias do pó de SiC utilizados foram de #400, #600 e #1000. Posteriormente, as amostras foram polidas em pano de Nylon PSA (Buehler) com pasta diamantada MetaDi II (Buehler) com tamanho de partícula de 15, 6 e 1  $\mu\text{m}$  utilizando a politriz citada.

### 3.7 DENSIDADE RELATIVA

A análise da densidade relativa foi realizada em adaptação a norma NBR ISO10545-3:2020, apresentado na seção 2.4.2 da Revisão da Literatura. Na primeira etapa, foram aferidas a massa suspensa ( $m_3$ ) das amostras cujo a água estava à 26°C. Para isso, foi utilizada uma balança de precisão modelo AD200 (Marte) com precisão de 0,001 g e kit hidrostático. Na Figura 3.11 tem-se o aparato experimental. Antes da medição da massa suspensa, as amostras foram aquecidas em água destilada na temperatura de ebulição por duas horas. Após serem aquecidas, as amostras permaneceram imersas em água destilada até atingirem a temperatura ambiente. Foram feitas 15 medições em cada amostra, monitorando a temperatura da água com um termômetro tipo espeto modelo TM879 (Equitherm).

Figura 3.11– Configuração da balança com kit hidrostático para medição da massa suspensa ( $m_3$ )



Fonte: Produção do próprio autor.

Após as medições da massa suspensa, foi realizado a medição da massa úmida ( $m_2$ ). Para isso, a amostra foi retirada da água destilada, removido o excesso de água com pano de microfibra umedecido, seguido pela medição da massa. Ao todo, foram realizadas 15 medições. Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma estufa a 110°C durante um período de 24 h. Assim, na última etapa, foram realizadas 15 medições de massa seca ( $m_1$ ) para cada amostra.

Com os resultados das medidas das massas suspensa, úmida e seca, a partir das equações (3.18) e (3.19), foram calculadas as densidades experimentais das amostras de cerâmica, metal duro e FGM.

$$\rho_{exp} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.18)$$

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315T \quad (T = 26^\circ C) \quad (3.19)$$

A densidade teórica da amostra cerâmica ( $\rho_{t_{AlZrTiC}}$ ) foi obtida a partir da equação (3.20), conforme apresentado anteriormente.

$$\frac{1}{\rho_{t_{AlZrTiC}}} = \frac{\%m_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}} + \frac{\%m_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} + \frac{\%m_{TiC}}{\rho_{TiC}} \quad (3.20)$$

De maneira similar, utilizando a regra das misturas inversas, foi calculado a densidade teórica da amostra FGM ( $\rho_{t_{AlZrTiC+K_2O}}$ ), a partir da equação (3.21), com a soma da massa de metal duro e cerâmica presente em cada uma das 8 camadas.

$$\frac{1}{\rho_{t_{AlZrTiC+K20}}} = \frac{\%m_{K20}}{\rho_{K20}} + \frac{\%m_{Al_2O_3-ZrO_2-TiC}}{\rho_{Al_2O_3-ZrO_2-TiC}} \quad (3.21)$$

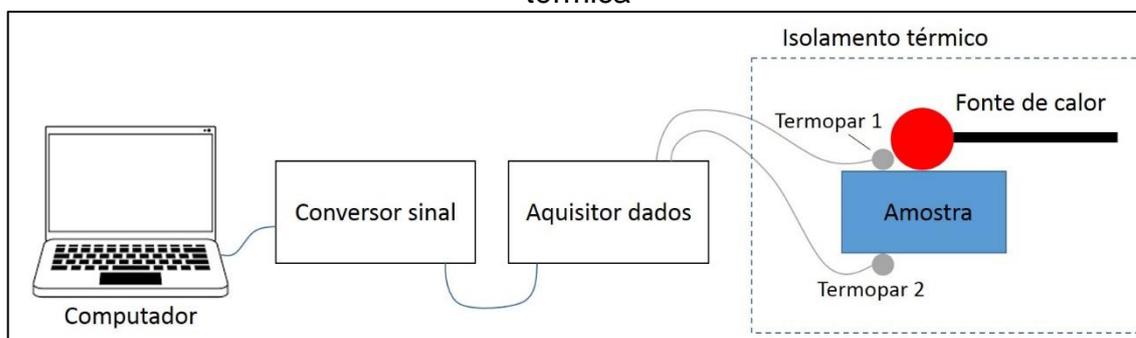
Por fim, foi determinada a densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) das amostras a partir da equação (3.22).

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_t} \cdot 100\% \quad (3.22)$$

### 3.8 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A fonte de calor foi posicionada em uma das faces das amostras. No caso do FGM na face com compósito cerâmico  $Al_2O_3-ZrO_2-TiC$  (camada 1). Um termopar foi posicionado na face junto com a fonte de calor. O segundo termopar foi posicionado na face oposta da amostra. A amostra, os termopares (1 e 2) e a fonte de calor foram isoladas do meio ambiente por uma manta de lã de vidro. Para tanto, utilizou-se uma fonte de calor de 25 W e termopares de tipo K. O calor foi conduzido de uma face a outra e os dados foram adquiridos por um aquisitor A202 (Contemp) a uma taxa de 1 ponto por segundo. O sinal foi convertido por um conversor D501 USB (Contemp), de modo que o mesmo foi monitorado e registrado em um computador. A aquisição de dados ocorreu por 1 hora e 30 minutos até que o sistema fonte de calor-amostra-termopares estivessem em regime constante. Na Figura 3.12 tem-se uma imagem ilustrativa do aparato experimental. Alcançado o regime, a temperatura dos dois termopares foi registrada para o cálculo da condutividade térmica ( $k$ ), conforme a equação (2.25). O procedimento experimental foi repetido algumas vezes, de modo a ter três observações por amostra.

Figura 3.12 – Aparato experimental para aquisição de dados de condutividade térmica



Fonte: Produção do próprio autor.

$$\dot{Q} = kA \frac{\Delta T}{L} \quad (3.23)$$

### 3.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A identificação das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{Y-ZrO}_2$ ,  $\text{TiC}$  e  $\text{WC-Co}$  nos pós e nas amostras sinterizadas foram determinadas usando um difratômetro de raios-X modelo Ultima IV (Rigaku). A fonte de radiação monocromática de molibdênio (Mo) de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 0,07093 nm, operando a uma tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. O tempo de aquisição de dados foi de 45 minutos, com ângulos de 7 a  $55^\circ$  e passo angular de  $0,02^\circ$ . Todas análises de resultados foram feitas por comparação de padrões.

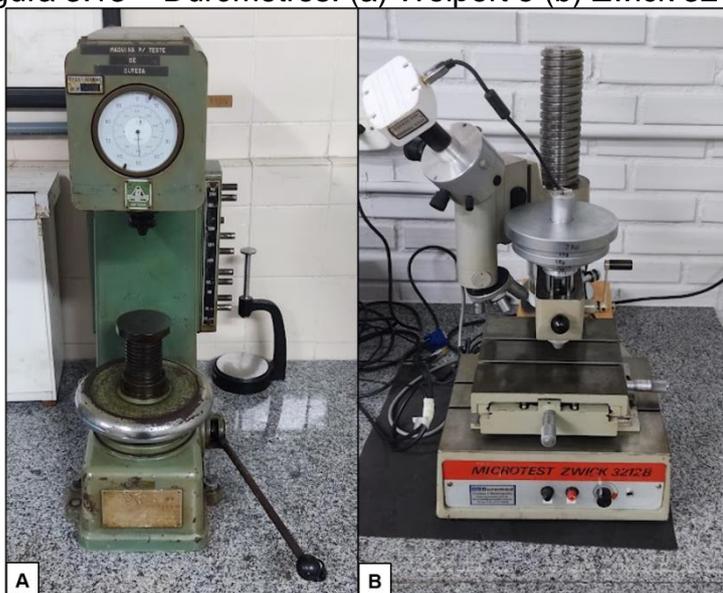
### 3.10 MICROSCOPIA

Foi utilizado a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscópio modelo QUANTA FEG650 (FEI), na caracterização das amostras. Por meio da espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), Quantax (Bruker), foi realizado uma análise para detectar a composição química predominante das amostras, bem como evidenciar o gradiente na amostra FGM. Além do MEV foi utilizada a técnica de microscopia óptica (MO), microscópio Eclipse MA200 (Nikon), na geração das imagens das indentações feitas durante o ensaio de dureza Vickers. Tais imagens foram analisadas para permitir a caracterização mecânica das amostras.

### 3.11 DUREZA E TENACIDADE À FRATURA

A caracterização mecânica dos sinterizados iniciou-se com os ensaios de dureza Vickers. Para isso, dois durômetros foram utilizados, ilustrados na Figura 3.13, ambos estavam calibrados. Na amostra de  $\text{WC-Co}$ , o durômetro usado foi o Wolpert. Nas amostras de cerâmica e FGM foi utilizado o durômetro Zwick 3212B.

Figura 3.13 – Durômetros: (a) Wolpert e (b) Zwick 3212B



Fonte: Produção do próprio autor.

Os ensaios de dureza foram realizados em adaptação à norma ASTM C1327-15. Em todas as amostras foram realizadas 10 indentações. Na amostra de WC-6Co a carga ( $P$ ) utilizada foi de 15 kgf. Na amostra cerâmica, a carga foi de 5 kgf. Na amostra FGM da 1ª a 5ª camada foi usada a carga de 5 kgf e da 6ª a 8ª camada, carga de 10 kgf. As cargas foram selecionadas de tal modo que, após indentações, fossem geradas trincas na superfície das amostras. O comprimento dessas trincas foi utilizado para determinar a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) do material, conforme discutido na Seção 2.3.4 da Revisão da Literatura.

A partir dos dados coletados, foi calculado o número de dureza Vickers (HV) e em [GPa] para as amostras de cerâmica, metal duro e FGM (para as 8 camadas) utilizando a equação (3.24),  $P$  em [kgf], e equação (3.25),  $P$  em [N], sabendo que  $d$  (comprimento médio da diagonal das indentações) em [mm].

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (3.24)$$

$$HV = 0,0018544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (3.25)$$

Após os ensaios de dureza, com auxílio do microscópio Eclipse MA200 (Nikon), foram medidos os comprimentos das trincas geradas pelo indentador. Com o comprimento médio das mesmas ( $a$ ) em [m], resultados de dureza ( $H$ ) em [GPa] e módulo de elasticidade ( $E$ ) em [GPa], foi calculado a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) das

amostras em [MPa.m<sup>1/2</sup>], deformação plana, modo I de abertura, a partir da equação (3.26).

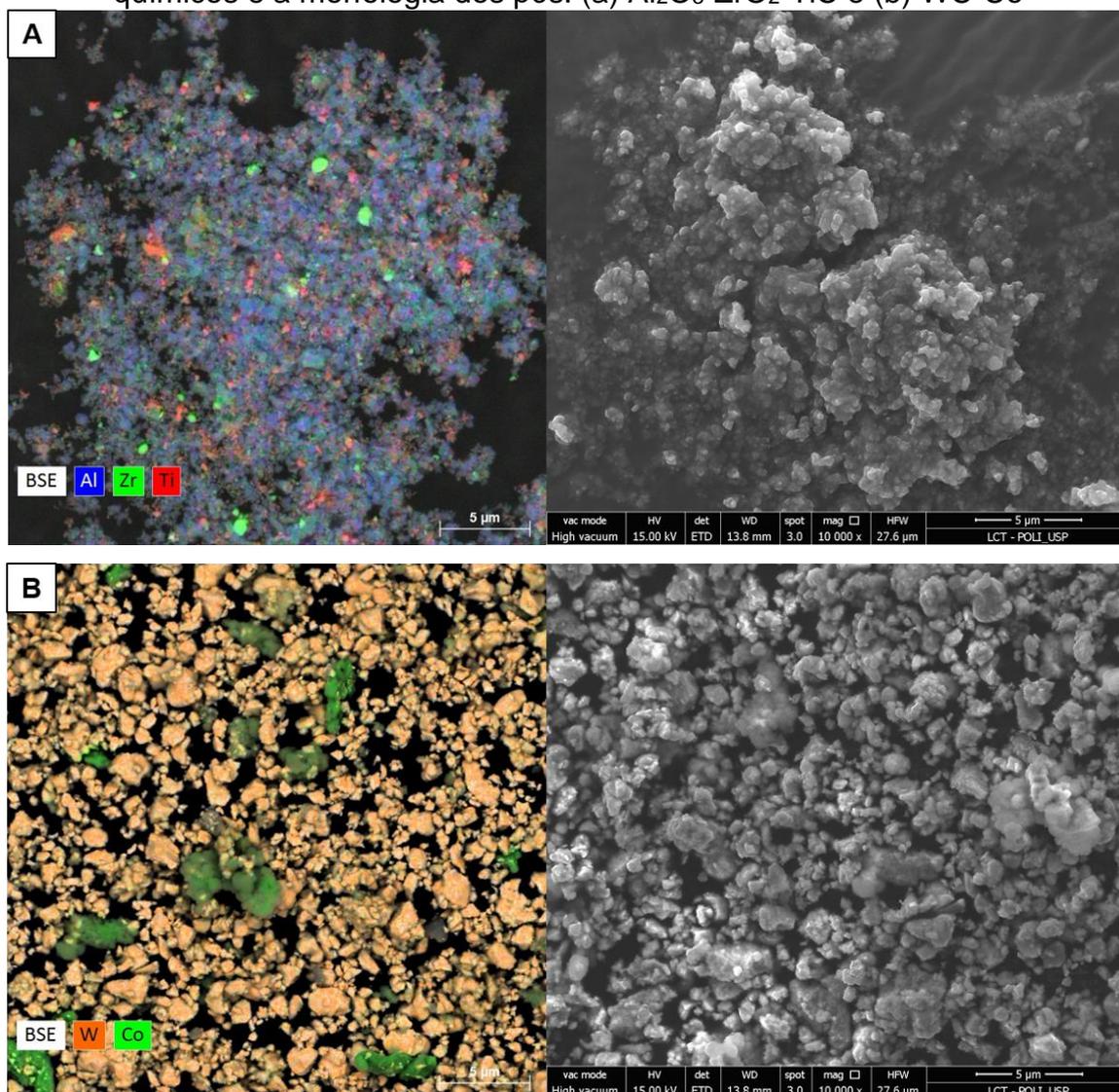
$$K_{Ic} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{a^{3/2}} \quad (3.26)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Na Figura 4.1 tem-se o mapeamento químico e morfologia dos pós utilizados para sinterização das amostras. Nota-se pelas imagens que existe tendência dos pós do compósito cerâmico ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ) misturado se aglomerarem, evidenciando a elevada energia de superfície, justificada pelo tamanho de partícula que varia de nanométrico a ultrafino. Também se nota que o tamanho da partícula dos pós de metal duro (WC-Co) são maiores (pós finos) e que estas estão menos aglomeradas. Na imagem o mapeamento químico identifica os principais elementos que compõe os pós.

Figura 4.1 – Imagens em MEV/EDS dos pós indicando os principais elementos químicos e a morfologia dos pós: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  e (b) WC-Co

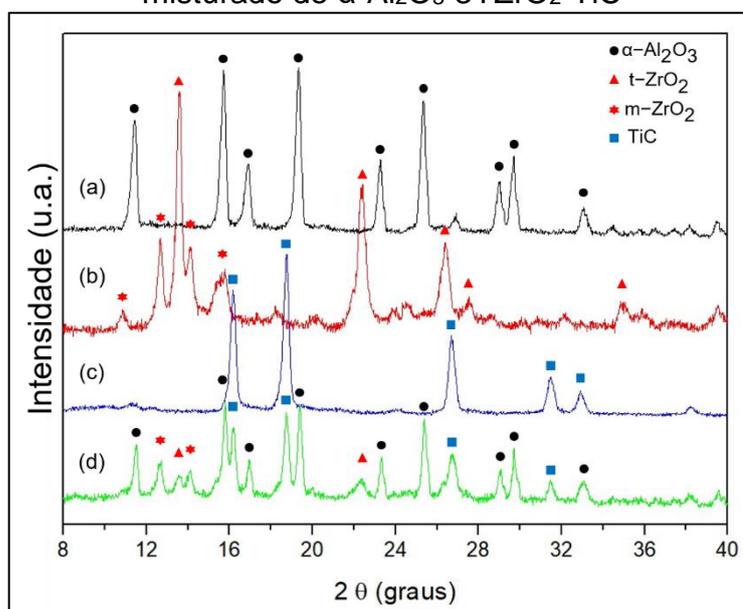


Fonte: Produção do próprio autor.

Antes da sinterização foi realizado a análise das fases presentes nos pós de trabalho por meio da técnica de difração de raios-X. As fases foram detectadas a partir da comparação da intensidade dos picos e a posição  $2\theta$  com fichas cristalográficas padrão.

O difratograma dos pós de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{YZrO}_2$ , TiC, e da mistura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{YZrO}_2\text{-TiC}$  está ilustrado na Figura 4.2.

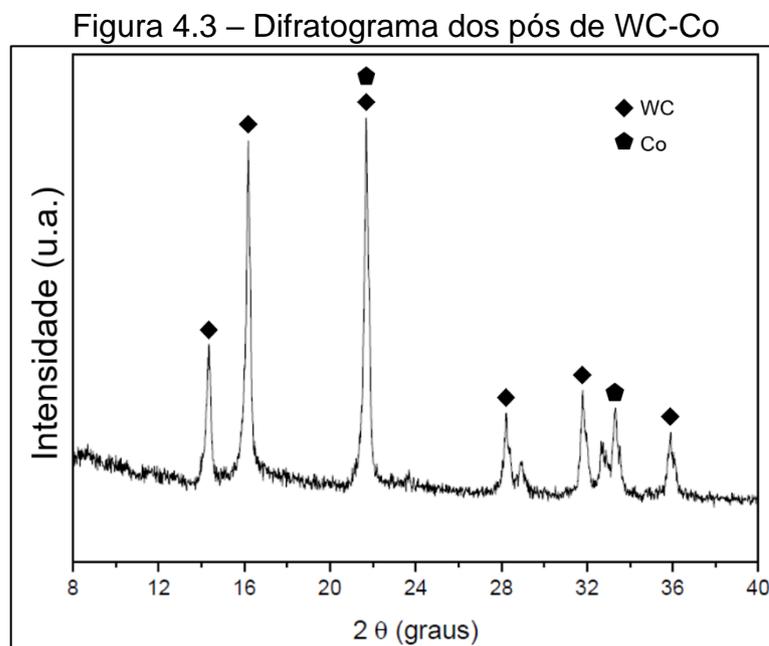
Figura 4.2 – DRX dos pós de trabalho: (a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $3\text{YZrO}_2$ ; (c) TiC; e (d) Pó misturado de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{YZrO}_2\text{-TiC}$



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.2 (a) tem-se o difratograma do pó  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (alumina), apresentando os principais picos na posição  $11,70^\circ$ ,  $15,98^\circ$ ,  $17,14^\circ$ ,  $19,58^\circ$ ,  $23,52^\circ$ ,  $25,93^\circ$ ,  $29,25^\circ$ ,  $29,92^\circ$  e  $33,27^\circ$ . Na Figura 4.2 (b) tem-se o difratograma do pó  $3\text{Y-ZrO}_2$ , mostrando a presença das duas fases: monoclinica e tetragonal. A fase monoclinica ( $\text{m-ZrO}_2$ ) teve os principais picos em  $11,02^\circ$ ,  $12,88^\circ$ ,  $14,34^\circ$  e  $15,54^\circ$ . Os principais picos da fase tetragonal ( $\text{t-ZrO}_2$ ) foi observada nas posições  $13,82^\circ$ ,  $22,60^\circ$ ,  $26,45^\circ$ ,  $26,70^\circ$  e  $35,35^\circ$ . Na Figura 4.2 (c) ilustra-se o difratograma do pó de carbeto de titânio (TiC), tendo seus principais picos localizados a  $16,32^\circ$ ,  $18,87^\circ$ ,  $26,81^\circ$ ,  $31,54^\circ$ ,  $32,98^\circ$ . Na Figura 4.2 (d) tem-se o difratograma da mistura dos pós  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{YZrO}_2\text{-TiC}$ , em que a identificação das fases mantém correspondência com a posição  $2\theta$  dos picos dos pós anteriores.

Na Figura 4.3 é apresentado o difratograma do metal duro (WC-Co). Nota-se que os principais picos de WC estão presentes nas posições  $2\theta$ : 14,37°, 16,18°, 21,69°, 28,22°, 31,78° e 35,87°. O Co está presente na posição  $2\theta$ : 21,69° e 33,30°.



Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.2 PREDIÇÃO DA TENSÃO RESIDUAL PARA A AMOSTRA DE FGM

Utilizando os dados da Tabela 3.2 de propriedades mecânica e termofísica nas equações descritas na seção 3.2 do Materiais e Métodos, tensões residuais foram previstas na posição central de cada camada do FGM e estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tensão residual prevista

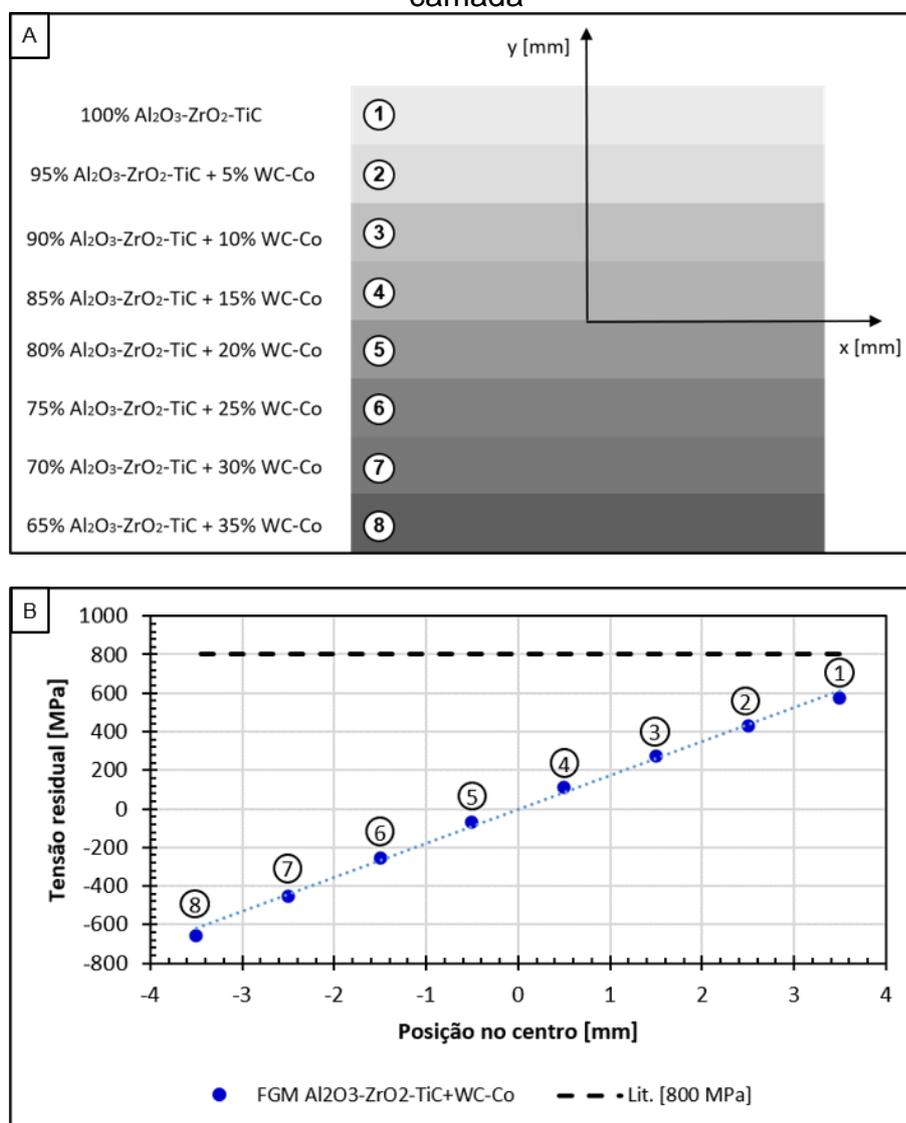
Camada	$\sigma_{res}$ [GPa]
1 <sup>a</sup>	0,57
2 <sup>a</sup>	0,43
3 <sup>a</sup>	0,27
4 <sup>a</sup>	0,11
5 <sup>a</sup>	-0,67
6 <sup>a</sup>	-0,25
7 <sup>a</sup>	-0,45
8 <sup>a</sup>	-0,66

Fonte: Produção do próprio autor.

A partir da Tabela 4.1 o sinal positivo indica a tensão residual de tração e o negativo de compressão. Ao analisar os resultados, nota-se que a camada 1 (100%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ) é a mais crítica, porque tem tensão trativa. Xu e outros (2001) sinterizaram amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  e obtiveram limite de resistência à ruptura de 0,82 GPa. Deng e outros (2005) sinterizaram amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  e relataram limite de resistência à ruptura de 0,80 GPa. Kumar, Durai e Sornakumar (2006) citaram limite de resistência a ruptura para ferramenta cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti [C, N] - ZrO}_2$ ) de 0,62 GPa. Bertolete e outros (2020) sinterizaram FGM  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC+WC-Co}$  com seis camadas e reportaram amostra integra após sinterização, além de limite de ruptura de 0,83 GPa. Apenas como referência, o limite de resistência à ruptura para o WC-6Co é de 2 GPa (UPADHYAYA, 2000). Considerando os dados citados da literatura, a tensão residual máxima predita está abaixo da menor tensão de ruptura, o que sugere que após a sinterização o FGM não apresentará trincas de origem térmica.

Na Figura 4.4 tem-se uma ilustração da distribuição das camadas (Figura 4.4 (a)) e da tensão residual predita na amostra FGM (Figura 4.4 (b)). Observa-se que à medida que o teor de WC-Co aumenta ao longo da espessura a tensão residual tende a se tornar compressiva, como resultado na extremidade oposta desenvolve-se as tensões de tração. Além da variação da tensão, nota-se também que a máxima tensão trativa predita está em torno de 0,22 GPa abaixo daquela reportada por Deng e outros (2005).

Figura 4.4 – Variação da tensão residual por camada: (a) Distribuição das camadas no FGM; (b) Gráfico das tensões residuais térmicas previstas calculadas do centro da camada



Fonte: Produção do próprio autor.

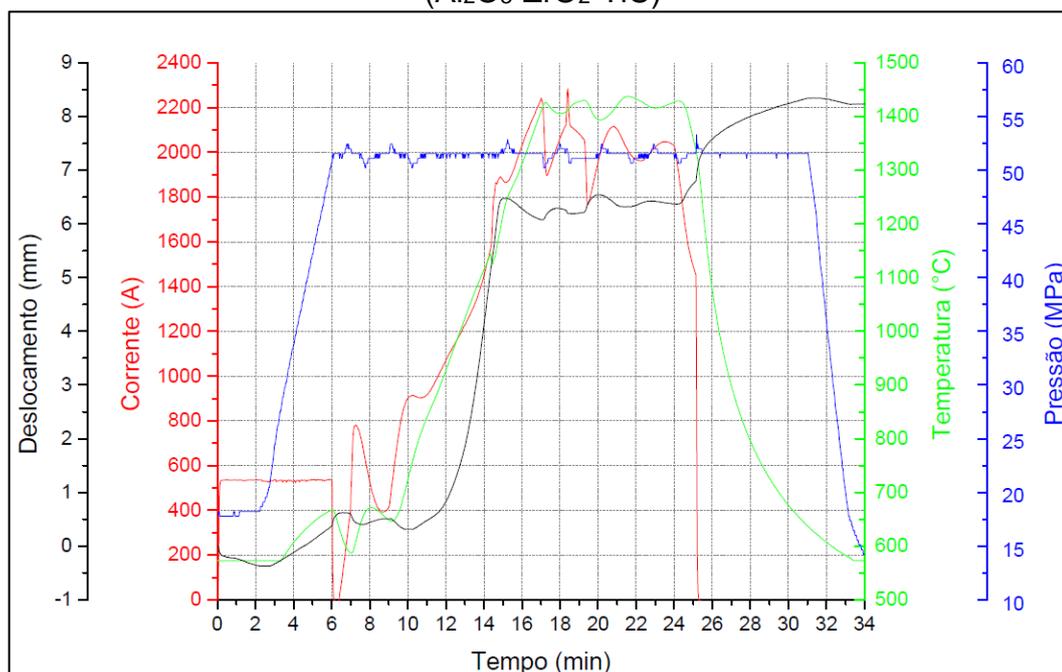
### 4.3 SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A máquina de sinterização por corrente elétrica pulsada permite o monitoramento de variáveis de processamento. Neste trabalho, foram monitoradas as variáveis de deslocamento, corrente, temperatura e pressão. As amostras do compósito cerâmico e FGM foram sinterizadas utilizando os mesmos parâmetros de temperatura (1425°C), pressão (50 MPa), tempo de permanência na temperatura de sinterização (7 min) e tempo de ciclo (34 min). Os parâmetros foram definidos com base na literatura (ZHANG *et al.*, 2005; MEIR; KALABUKHOV; HAYUN, 2014). Na

sinterização da amostra de metal duro os parâmetros foram alterados. A temperatura de sinterização foi de 1200°C, pressão de 50 MPa e a duração do ciclo foi de 26 minutos. As condições de sinterização foram definidas com base na literatura (CHA; HONG; KIM, 2003; ZHAO *et al.*, 2008).

Na Figura 4.5 ilustra-se o gráfico de monitoramento da sinterização da amostra cerâmica homogênea ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ). Nos primeiros 6 minutos ocorre a aplicação do carregamento mecânico uniaxial provocando um deslocamento compressivo da amostra de 0,7 mm, o que foi 3,5 vezes menor do que o deslocamento ocorrido no FGM, no mesmo intervalo de tempo. Este fato deve-se a presença de metal duro na amostra do compósito heterogêneo. O pirômetro só faz leitura a partir de 570°C, logo nestes primeiros 6 min o efeito térmico é muito pequeno, o que se espera é a ocorrência de adesão, rearranjo e reempacotamento. A partir do minuto 10 até o 16, com o aquecimento da amostra até a temperatura de 1425°C, ocorre um grande deslocamento até aproximadamente 6 mm. Nesta etapa evidencia-se o estágio intermediário clássico de sinterização, com significativa densificação (contração). Novamente, a amostra FGM contraiu 1,5 vezes mais. Na temperatura de patamar, em torno de 1425°C, observa-se que o deslocamento se manteve relativamente constante. Por fim, após o encerramento no fornecimento de energia para a amostra, ocorreu o resfriamento e mais contração, de modo que o deslocamento total foi de 8,10 mm. Nota-se ao longo do ciclo térmico que o sinal de temperatura acompanha o sinal de descarga de corrente elétrica.

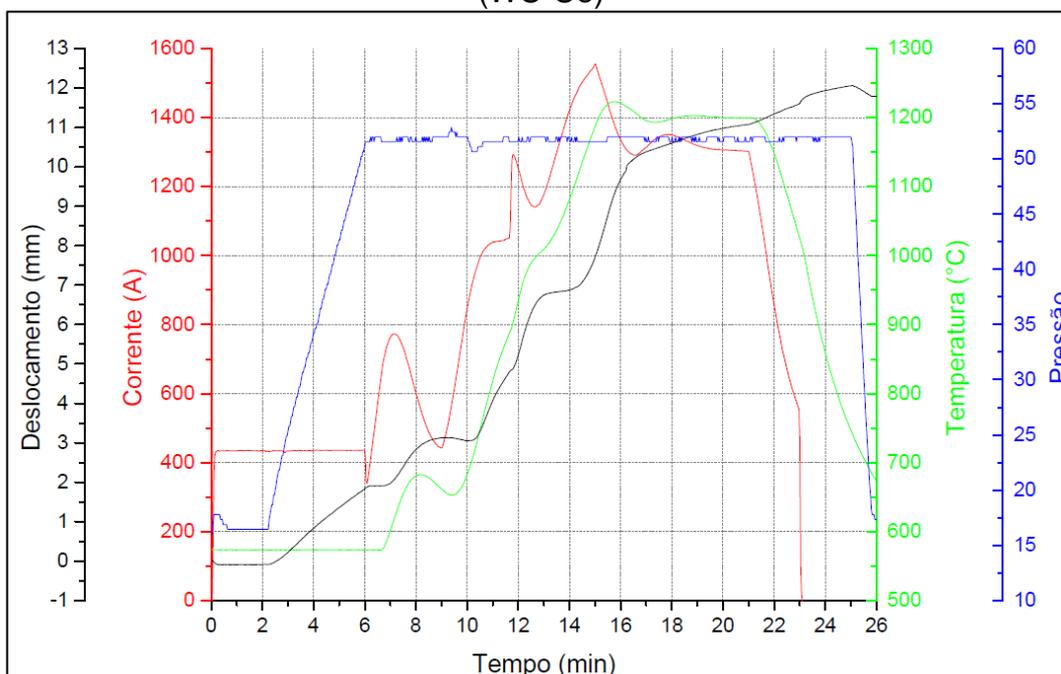
Figura 4.5 – Gráfico de monitoramento da sinterização da amostra de cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ )



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.6 ilustra-se o gráfico de monitoramento da sinterização da amostra de metal duro ( $\text{WC-Co}$ ). Nota-se nos primeiros 6 minutos, até atingir a pressão uniaxial de processo (50 MPa), a ocorrência de um deslocamento de 2,1 mm da amostra, sugerindo rearranjo e reempacotamento. A partir do minuto 10 até o 15, ocorre o aquecimento da amostra a uma taxa aproximada de  $105^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ . Simultâneo ao aquecimento, ocorre o deslocamento das punções comprimindo os pós. Ao final deste intervalo tem-se um deslocamento de aproximadamente 9 mm. O  $\text{WC-Co}$  forma uma fase líquida persistente a partir do  $\text{Co}$  (ligante). Ao longo deste intervalo de aquecimento até o final da temperatura de patamar térmico, minuto 21, espera-se formação da fase líquida com ação capilar, solubilidade sólido-líquido ( $\text{WC}_{(s)} \rightarrow \text{Co}_{(l)}$ ), rearranjo, solução de pequenos grãos na fase líquida e reprecipitação em grão maiores, bem como sinterização estado sólido. Posterior ao minuto 21, observa-se o resfriamento da amostra a uma taxa aproximada de  $120^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . Por fim, o deslocamento total foi de 12 mm ao final do processo de sinterização.

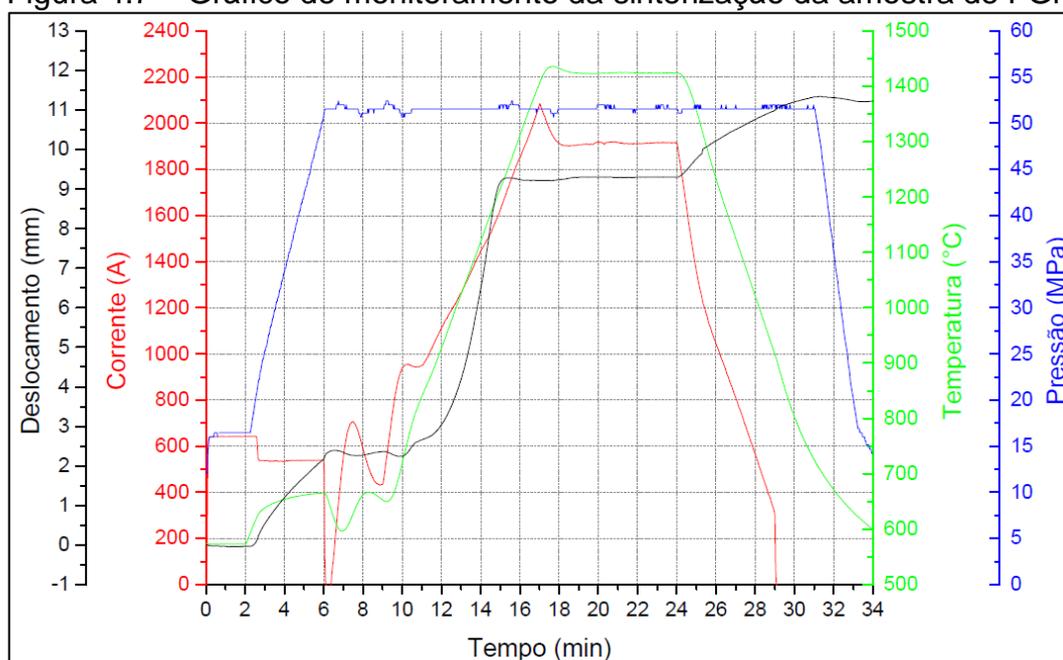
Figura 4.6 – Gráfico de monitoramento da sinterização da amostra de metal duro (WC-Co)



Fonte: Produção do próprio autor.

Finalmente, na Figura 4.7 ilustra-se o gráfico do monitoramento da sinterização para a amostra de FGM. Observa-se que nos primeiros 6 minutos ocorreu um aumento no deslocamento de 2,5 mm da amostra devido à pressão uniaxial aplicada pelas punções nos pós até a pressão de trabalho de 50 MPa. Neste período, espera-se a ocorrência de maior contato (adesão) entre partículas, rearranjo e reempacotamento, sabendo que o efeito térmico é pequeno, pois a temperatura está abaixo de 570°C. Do minuto 6 até o 10, o pirômetro/sistema de potência da máquina estabiliza a temperatura para iniciar a rampa de aquecimento. A partir do minuto 10 até 18, ocorre o aquecimento da amostra a uma taxa aproximada de 105°C/min até a temperatura de 1425°C. Simultâneo ao aquecimento, ocorre o deslocamento das punções comprimindo os pós de aproximadamente 9,15 mm. Essa grande contração se justifica pela formação de fase líquida do WC-Co, mas também pelo estágio intermediário da sinterização estado sólido. Entre os minutos 18 e 24, temperatura de patamar, tem-se uma ligeira contração e após o minuto 24, observa-se o resfriamento da amostra a uma taxa aproximada de 94°C/min até a temperatura de 600°C, com contração, ao final do tratamento o deslocamento foi de 11,5 mm.

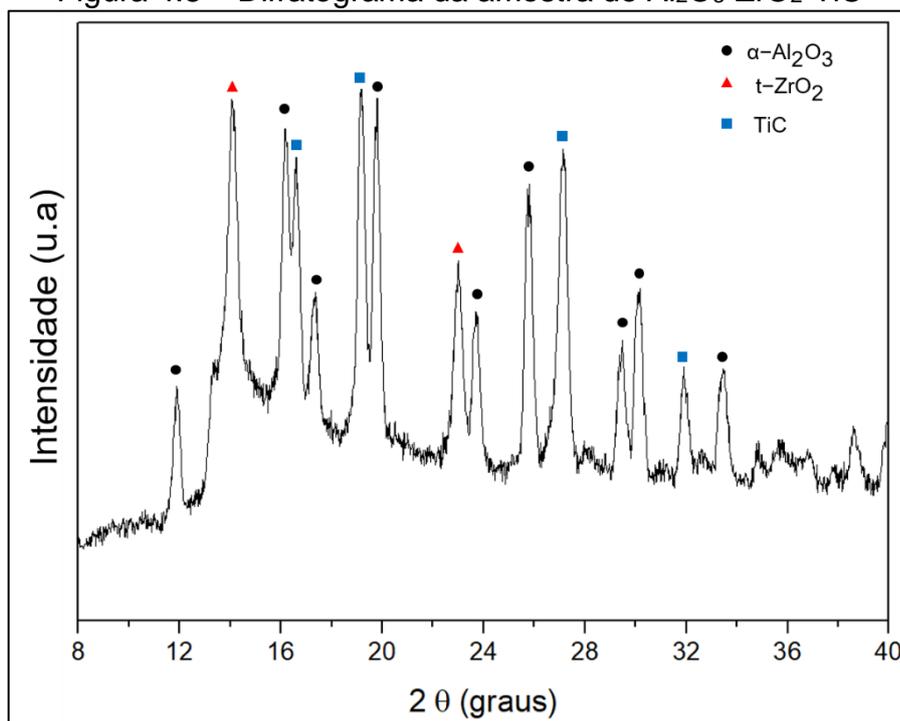
Figura 4.7 – Gráfico de monitoramento da sinterização da amostra de FGM



Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.4 RESULTADOS DE DRX DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

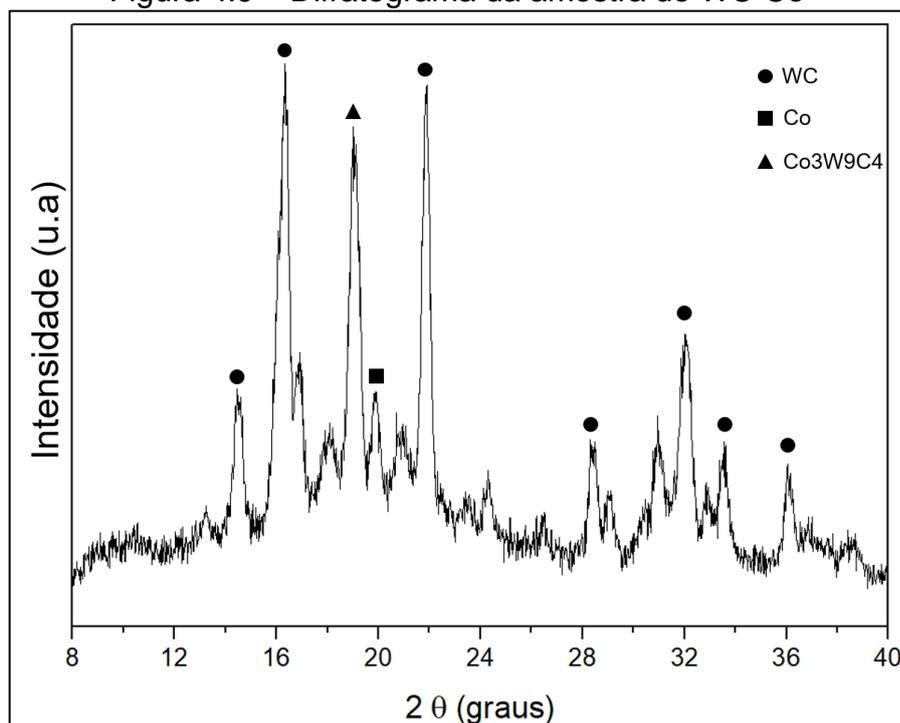
Após a etapa de sinterização, foi realizada uma nova análise de DRX nas amostras formadas. Na Figura 4.8 apresenta-se o difratograma do compósito cerâmico ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ). Os principais picos da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  estão na posição  $2\theta$ :  $11,70^\circ$ ,  $15,98^\circ$ ,  $17,14^\circ$ ,  $19,58^\circ$ ,  $23,52^\circ$ ,  $25,93^\circ$ ,  $29,25^\circ$ ,  $29,92^\circ$  e  $33,27^\circ$ . Para a fase TiC em  $16,32^\circ$ ,  $18,87^\circ$ ,  $26,81^\circ$  e  $31,54^\circ$ . Percebe-se que a fase monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ) desaparece na amostra sinterizada. Isso acontece durante o aquecimento na sinterização a zircônia estabilizada com ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Ela passa por uma mudança alotrópica da fase  $m\text{-ZrO}_2$  para a fase  $t\text{-ZrO}_2$ , que se mantém metaestável a temperatura ambiente. A dopagem com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  atua na redução da temperatura de transformação da zircônia monoclinica para tetragonal, proporcionando uma fase tetragonal metaestável durante o resfriamento até a temperatura ambiente (BONIECKI *et al.*, 2017). Os principais picos da fase  $t\text{-ZrO}_2$  estão na posição  $2\theta$ :  $13,82^\circ$  e  $22,60^\circ$ . Comparando com o difratograma dos pós da mistura, nota-se a presença de todos elementos, além da correspondência entre posições  $2\theta$  e fases.

Figura 4.8 – Difratoograma da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ 

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.9 apresenta-se o difratograma do metal duro. Nota-se a presença do elemento WC, principalmente, nas posições  $2\theta$ :  $14,41^\circ$ ,  $16,36^\circ$ ,  $21,98^\circ$  e  $32,19^\circ$ . O carbeto tungstênio cobalto ( $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$ ) na posição  $2\theta$  de  $18,97^\circ$ . Além do Co em  $19,83^\circ$ . A correspondência de posições  $2\theta$  e fases entre pós e sinterizado também foi observada.

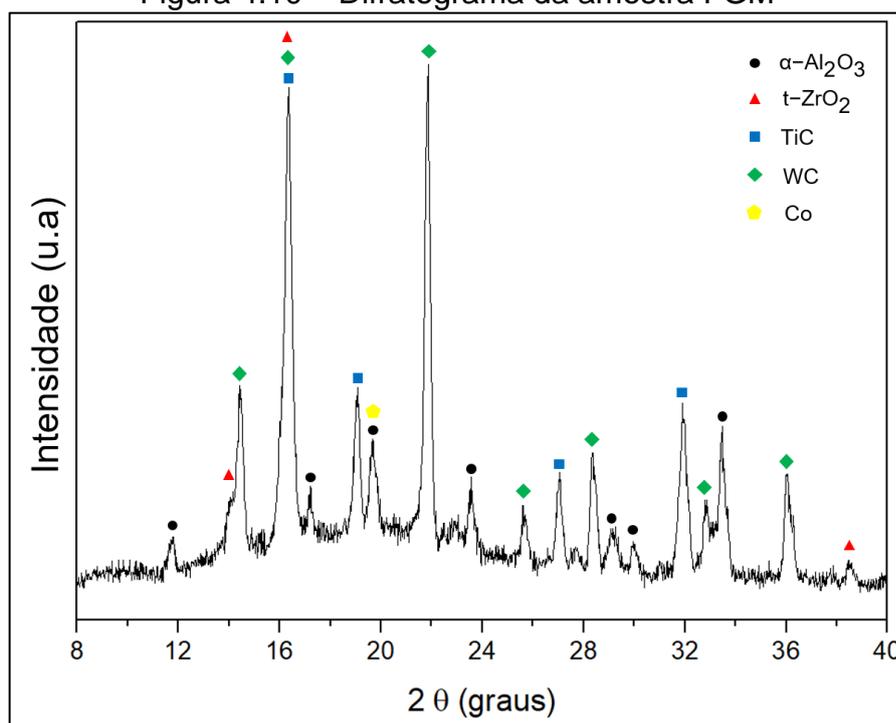
Figura 4.9 – Difratoograma da amostra de WC-Co



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.10 apresenta-se o difratograma da amostra de FGM. Comparando com os resultados anteriores e também com os dos pós, nota-se a presença dos elementos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiC, WC e o em posições muito próximas do que foi observado nos pós e nos sinterizados homogêneos. Percebe-se que a fase monoclinica da zircônia (m-ZrO<sub>2</sub>) também desapareceu no FGM sinterizado, devido à mudança alotrópica para fase tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) durante o aquecimento. Essa observação é importante, porque como foi previsto tensão residual, poderia ter como resultado algum nível da fase m-ZrO<sub>2</sub>, como efeito da tensão residual de tração, evidência que não se concretizou.

Figura 4.10 – Difratoograma da amostra FGM



Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.5 DENSIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A densidade é uma das variáveis mais importantes para evidenciar a eficiência da sinterização (GERMAN, 1996). Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados médios e desvio-padrão de densidade experimental ( $\rho_{exp}$ ), densidade teórica ( $\rho_t$ ) e densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) das amostras de cerâmica e metal duro e FGM sinterizadas.

Tabela 4.2 – Resultados das densidades das amostras sinterizadas

Amostra	$\rho_{exp}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_t$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{rel}$ [%]
Cerâmica (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC)	4,25 ± 0,02	4,36	97,38 ± 0,54
Metal duro (WC-Co)	13,61 ± 0,04	14,90	91,37 ± 0,26
FGM (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC + WC-Co)	6,12 ± 0,05	6,20	98,68 ± 0,74

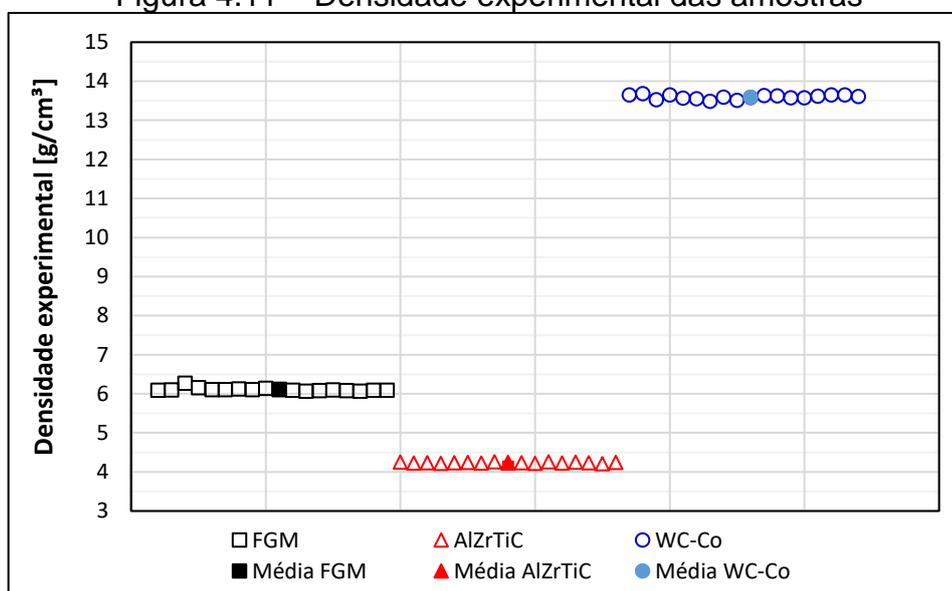
Fonte: Produção do próprio autor.

Conforme a Tabela 4.2, para a amostra de cerâmica, observa-se densidade experimental de 4,25 g/cm<sup>3</sup>, densidade teórica estimada de 4,36 g/cm<sup>3</sup> e densidade relativa de 97,38%, portanto, o nível de porosidade apresentado foi de 2,62%. Para a amostra de metal duro obteve-se densidade experimental de 13,61 g/cm<sup>3</sup>, densidade teórica estimada em 14,90 g/cm<sup>3</sup> e densidade relativa de 91,37%, alcançando um nível

de porosidade de 8,64%. Para a amostra FGM foi obtido uma densidade experimental de 6,12 g/cm<sup>3</sup>, densidade teórica de 6,20 g/cm<sup>3</sup> e densidade relativa de 98,68%, consequentemente, tendo 1,32% de porosidade. Os resultados indicam elevada densidade relativa para as amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC e FGM. Além disso, a presença da fase líquida do WC-Co no FGM contribuiu para aumentar a densidade relativa em 1,3%. A maior porosidade para o WC-Co deve estar associada ao grande volume da amostra sinterizada (1,5 x 1,5 x 0,8 cm). Embora, os parâmetros de sinterização utilizados sejam comuns para este material, de acordo com a literatura citada anteriormente, a amostra sinterizada neste trabalho era mais espessa. Possivelmente, mais tempo de processamento ou maior aporte térmico, permitiria um nível de porosidade menor.

Destaca-se que a densidade experimental para o FGM se posiciona entre a densidade do WC-Co e do compósito cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC, conforme pode ser visto na Figura 4.11. Esta é a primeira evidência prática do efeito do gradiente em uma propriedade física.

Figura 4.11 – Densidade experimental das amostras



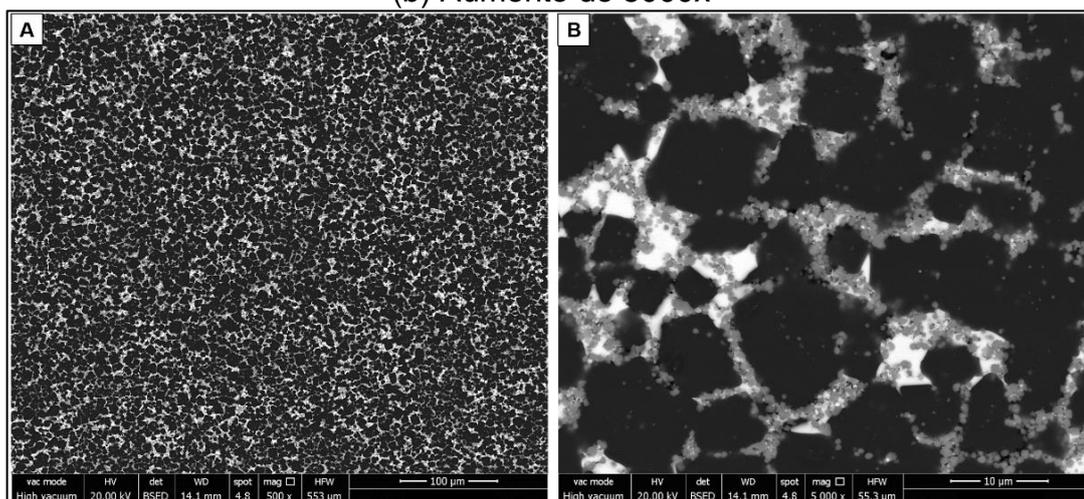
Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Na Figura 4.12 tem-se imagens em MEV em diferentes aumentos do compósito cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC. Nas imagens destaca-se a matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com coloração escura e as fases de TiC e ZrO<sub>2</sub> em tons mais claros, respectivamente. A Figura 4.12

(a) sugere que a mistura dos pós permitiu a sinterização de uma amostra bem homogênea. Dada a elevada densidade relativa (97,38%), a porosidade não está tão aparente, mas pode-se notar na Figura 4.12 (b) pequenos pontos pretos entre as fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{-TiC}$ .

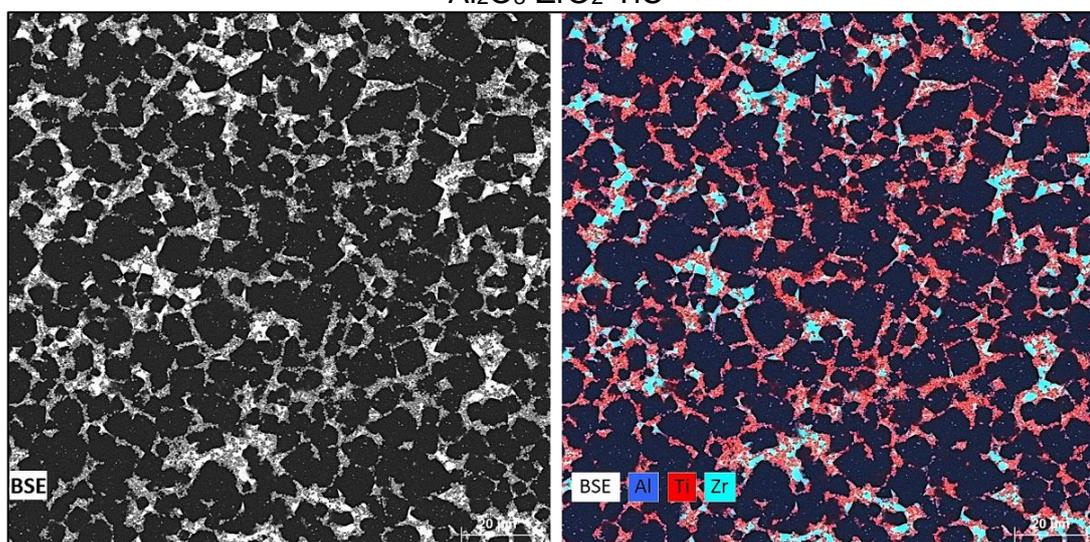
Figura 4.12 – Imagens em MEV de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ : (a) Aumento de 500x; (b) Aumento de 5000x



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.13 tem-se o mapeamento químico da amostra de cerâmica, em que se evidencia a matriz em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al em azul escuro), o TiC em cinza ou em vermelho (Ti) no mapeamento químico e a  $\text{ZrO}_2$  branca ou em verde (Zr). Nota-se que as fases de  $\text{ZrO}_2$  e TiC se posicionam entre as fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e que o TiC está bem distribuído e sobre a fase de  $\text{ZrO}_2$ .

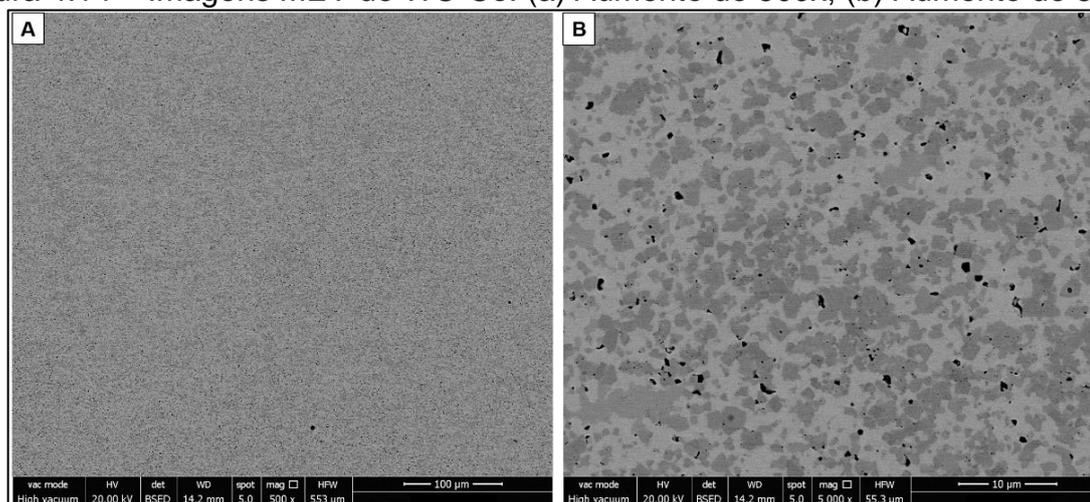
Figura 4.13 – Imagens MEV/EDS do mapeamento químico da amostra de cerâmica  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.14 tem-se imagens MEV em diferentes aumentos para o WC-Co (metal duro). Dada a densidade relativa de 91,37%, nota-se a presença de poros (cor preta) bem distribuídos na Figura 4.14 (a) e em destaque na imagem ampliada, Figura 4.14 (b). Destaca-se WC com a fase mais clara e a mais escura o Co.

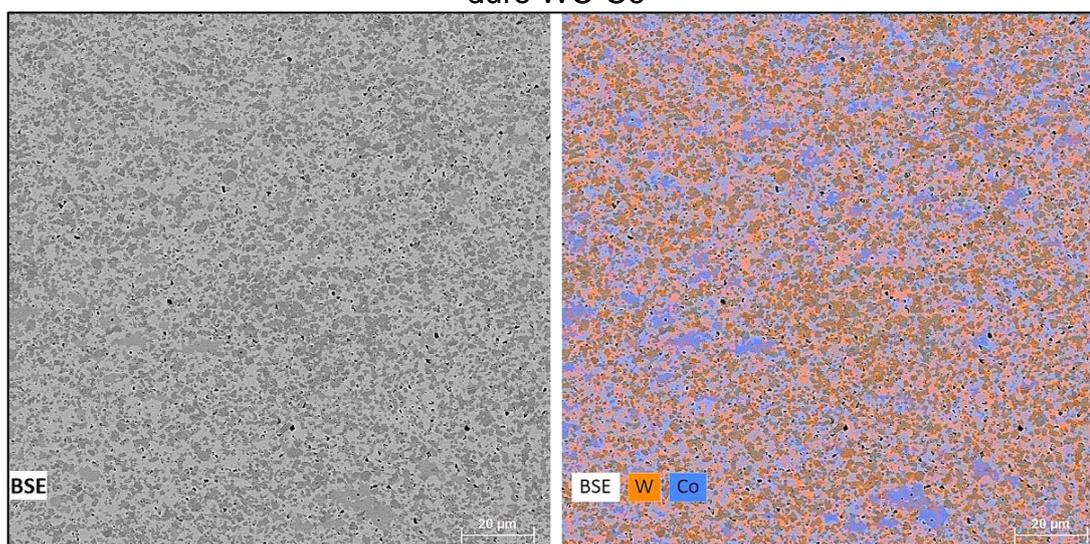
Figura 4.14 – Imagens MEV de WC-Co: (a) Aumento de 500x; (b) Aumento de 5000x



Fonte: Produção do próprio autor.

O mapa químico da amostra de metal duro, ilustrada na Figura 4.15, evidencia a presença de WC, fase mais clara, representada no mapeamento em laranja (W) e o Co, fase mais escura, em azul no mapa. Nota-se que o WC está circundado pelo Co, ocorrendo inclusive um gradiente na cor laranja. Compreende-se que o carbeto está cimentado. Destaca-se ainda a porosidade em preto.

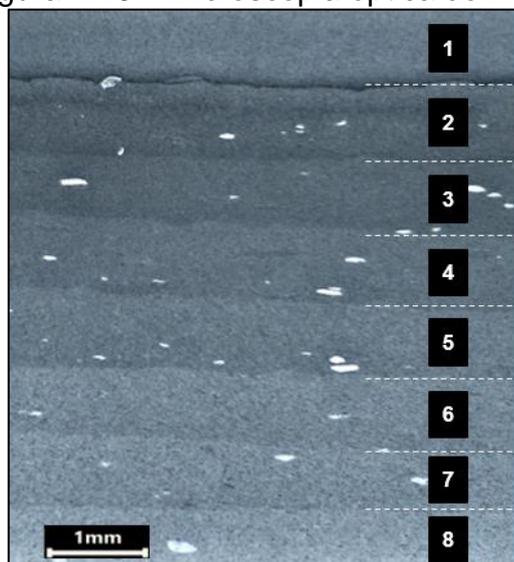
Figura 4.15 – Imagens em MEV/EDS do mapeamento químico da amostra de metal duro WC-Co



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.16 é apresentada uma micrografia feita por microscopia óptica do FGM. Nota-se que as 8 camadas estão bem definidas, sendo a primeira camada 100%vol. de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  e nas camadas intermediárias houve o acréscimo de WC-Co, sendo a última camada composta de 65%vol. de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  e 35%vol. de WC-Co. Além disso, observa-se a ausência de trincas entre as camadas intermediárias (delaminação) e perpendiculares ao longo da seção transversal, demonstrando que o modelo de predição de Ravichandran (1995) foi satisfatório. Porém, verifica-se a presença de manchas claras na microestrutura, que serão discutidas mais a diante.

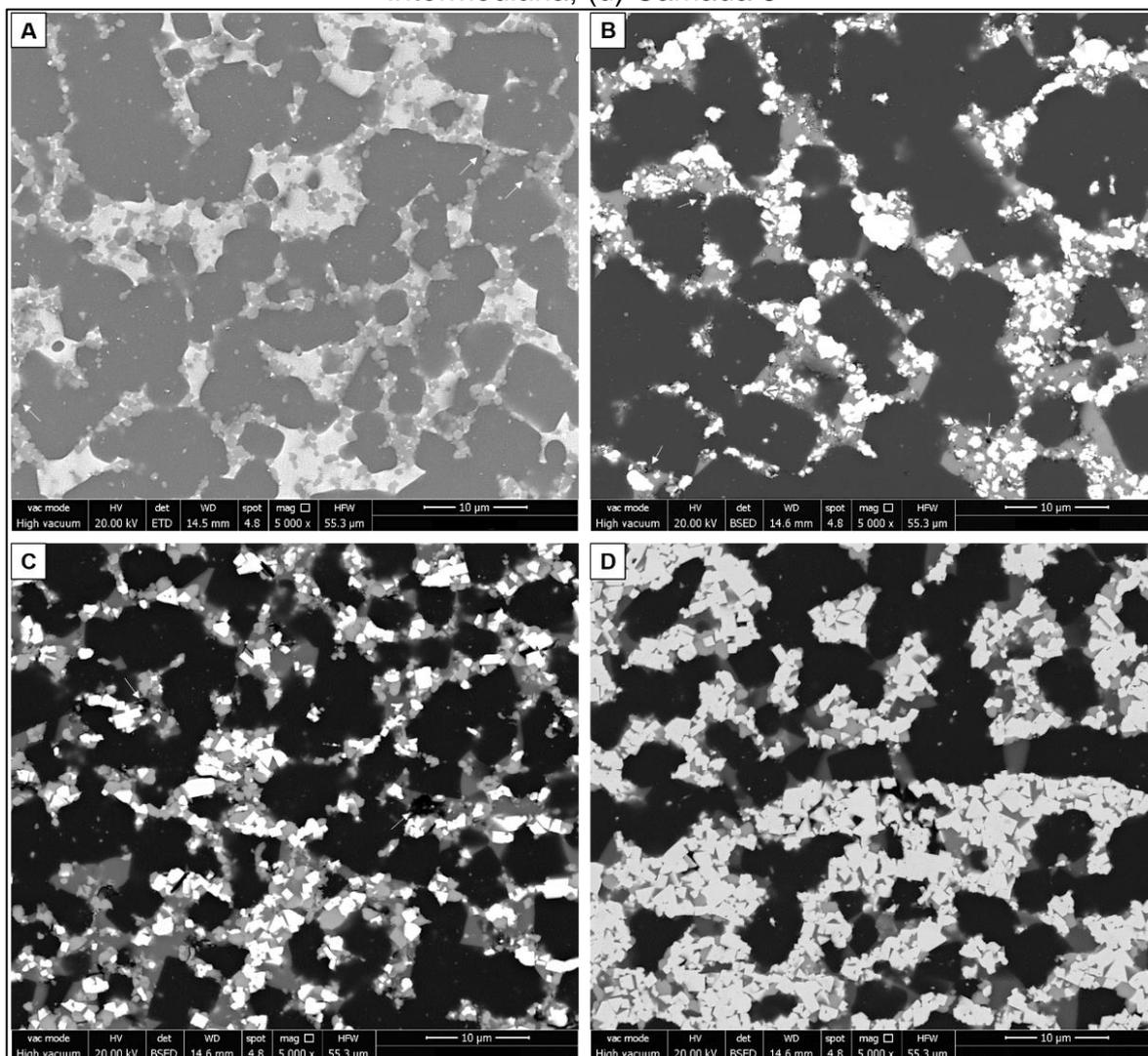
Figura 4.16 – Microscopia óptica do FGM



Fonte: Produção do próprio autor.

A amostra FGM alcançou elevada densidade relativa (98,68%). Logo, evidenciar a porosidade é difícil, porque é pouca e estaria mais localizada nas primeiras camadas, ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  ou devido à ausência de fase líquida. Nas Figuras 4.17 (a) e (b) têm-se imagens em MEV das camadas 1 e 2, em que se destaca através de setas brancas poros bem pequenos. Na Figura 4.17 (c) tem-se imagem similar da camada 5, intermediária, em que ainda se pode detectar algum traço de porosidade. Na Figura 4.17 (d) tem-se uma imagem da última camada, rica em WC-Co, e não se observa poros.

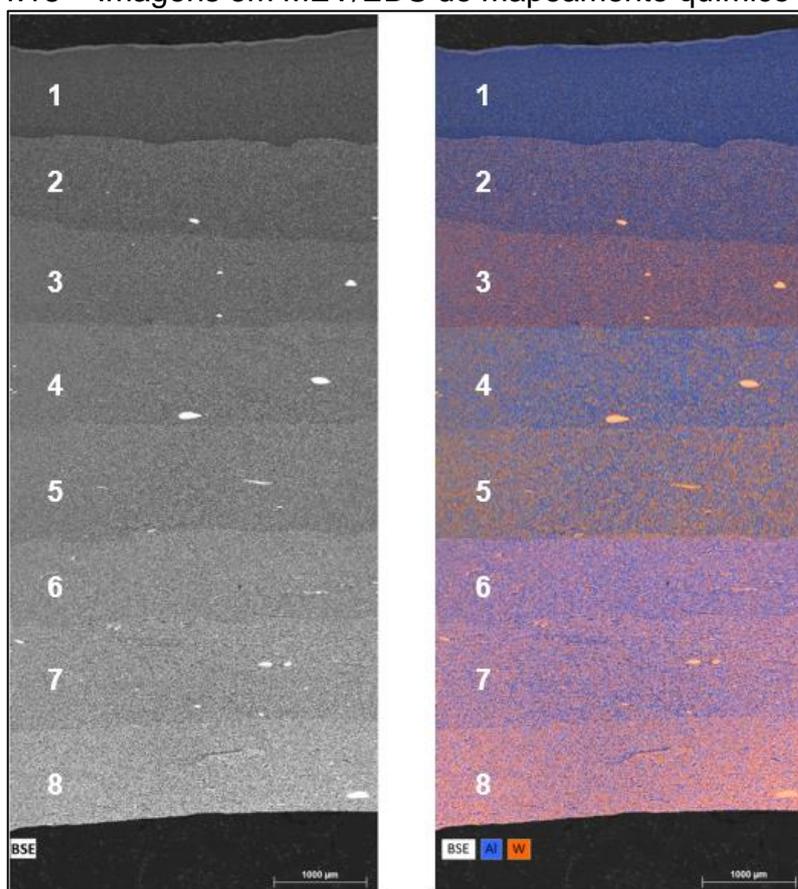
Figura 4.17 – Imagens MEV do FGM: (a) Camada 1; (b) Camada 2; (c) Camada 5, intermediária; (d) Camada 8



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.18 tem-se uma composição de imagens em MEV/EDS, representando o mapa dos principais elementos presente no FGM. As diferentes colorações nas imagens indicam a variação na composição química (gradiente), o que permite destacar as 8 camadas. No mapa químico o azul corresponde ao compósito cerâmico a base de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o laranja o metal duro (WC-Co). Embora a figura seja uma montagem de imagens, nota-se um aumento no tom da cor laranja, que representa aumento no teor da fase WC-Co no sentido da camada 8. Observa-se também um aglomerado de fases a partir da camada 2, que será discutido mais à frente.

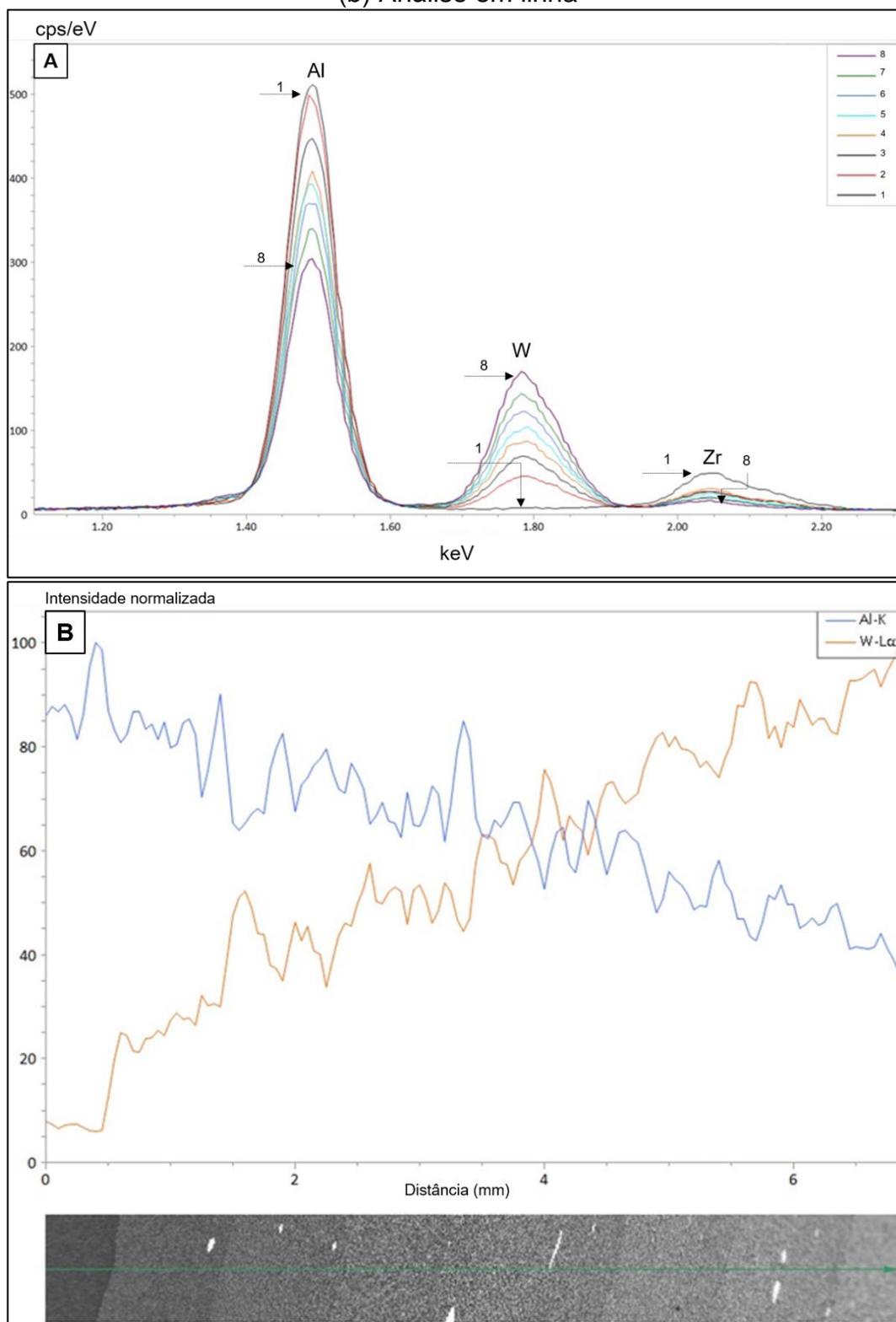
Figura 4.18 – Imagens em MEV/EDS do mapeamento químico do FGM



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.19 (a) tem-se os resultados de um EDS de uma área na região central homogênea de cada camada. Nota-se três picos próximos entre si, a sigla Al refere-se ao constituinte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ , W ao  $\text{WC-Co}$  e Zr a  $\text{ZrO}_2$ . As linhas numeradas de 1 a 8 correspondem as camadas em análise. Logo, a linha 1 (camada 1) tem elevada intensidade de Al e Zr, ou seja, elevado teor do compósito cerâmico, enquanto não se observa intensidade em W (metal duro). A partir da camada 2, a intensidade de Al e Zr diminui e W aumenta. A fase TiC não está representada no gráfico, porque ela está mais distante no eixo X. Na Figura 4.19 (b) tem-se um EDS feito em linha, em que se observa a diminuição na intensidade de Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ) e aumento de W ( $\text{WC-Co}$ ) da camada 1 para a camada 8. Ambas as figuras evidenciam a variação de composição química (gradiente) ao longo da espessura do sinterizado.

Figura 4.19 – Análise química por EDS do FGM: (a) Análise de áreas por camada; (b) Análise em linha

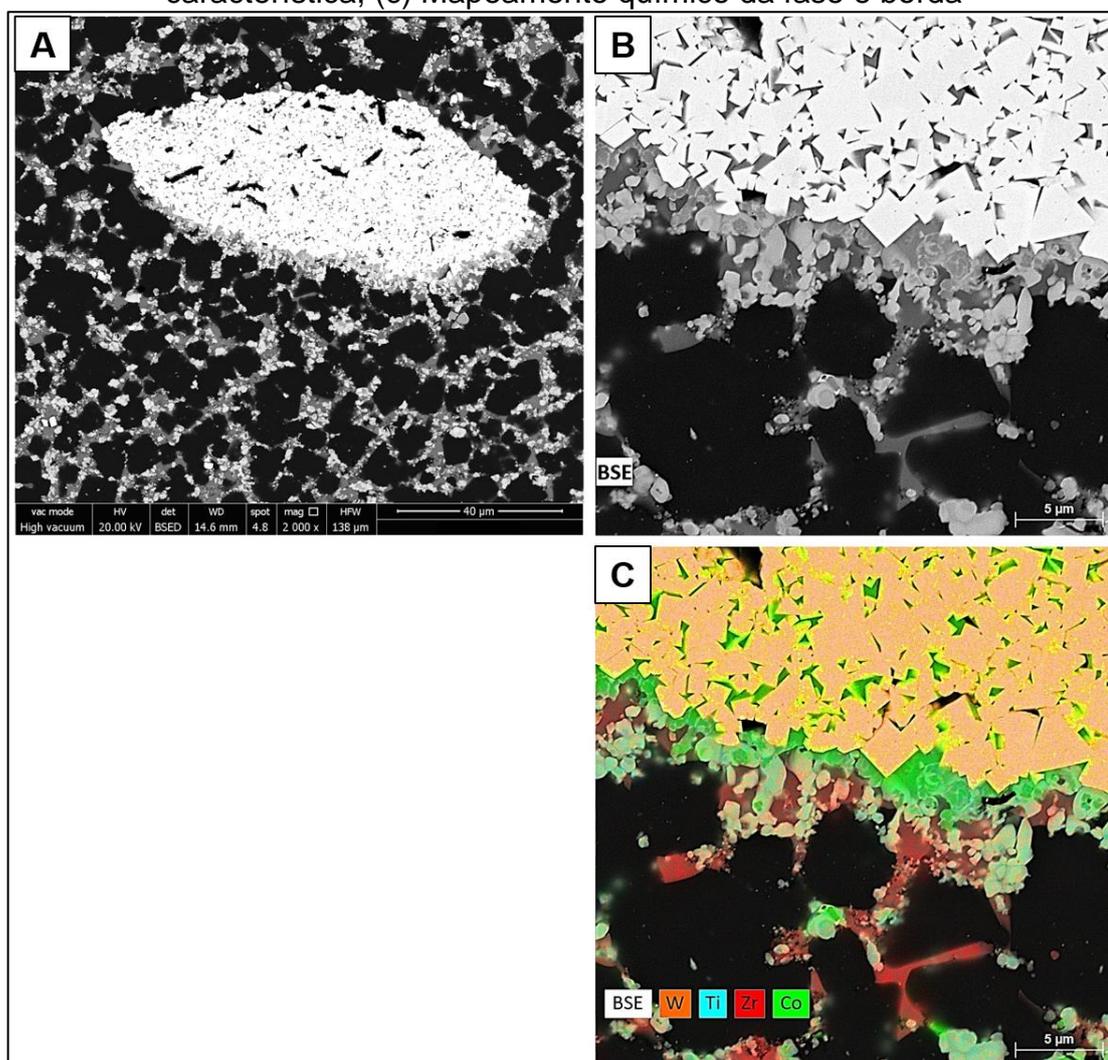


Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.18, na camada 2 existe uma aglomeração de uma fase clara. Na Figura 4.20 (a) tem-se o aglomerado em destaque circundado pelos elementos que

corresponde à camada: compósito cerâmico ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ), fase escura e cinza, e o metal duro, fase branca. Na Figura 4.20 (b) nota-se que a fase branca é WC, com a sua forma poligonal característica, correspondendo o metal duro. Na Figura 4.20 (c) tem-se o mapeamento químico evidenciando o WC-Co e na borda tem-se o compósito cerâmico. Como a sinterização é um processo termodinâmico, a temperatura, pressão, tempo, diferenças no tamanho de partícula e afinidade química, influenciam nos fenômenos de transporte de massa. Então, acredita-se que os aglomerados não são heterogeneidades da mistura dos pós, mas ocasionadas por movimentação de massa envolvendo os elementos que compõe o FGM.

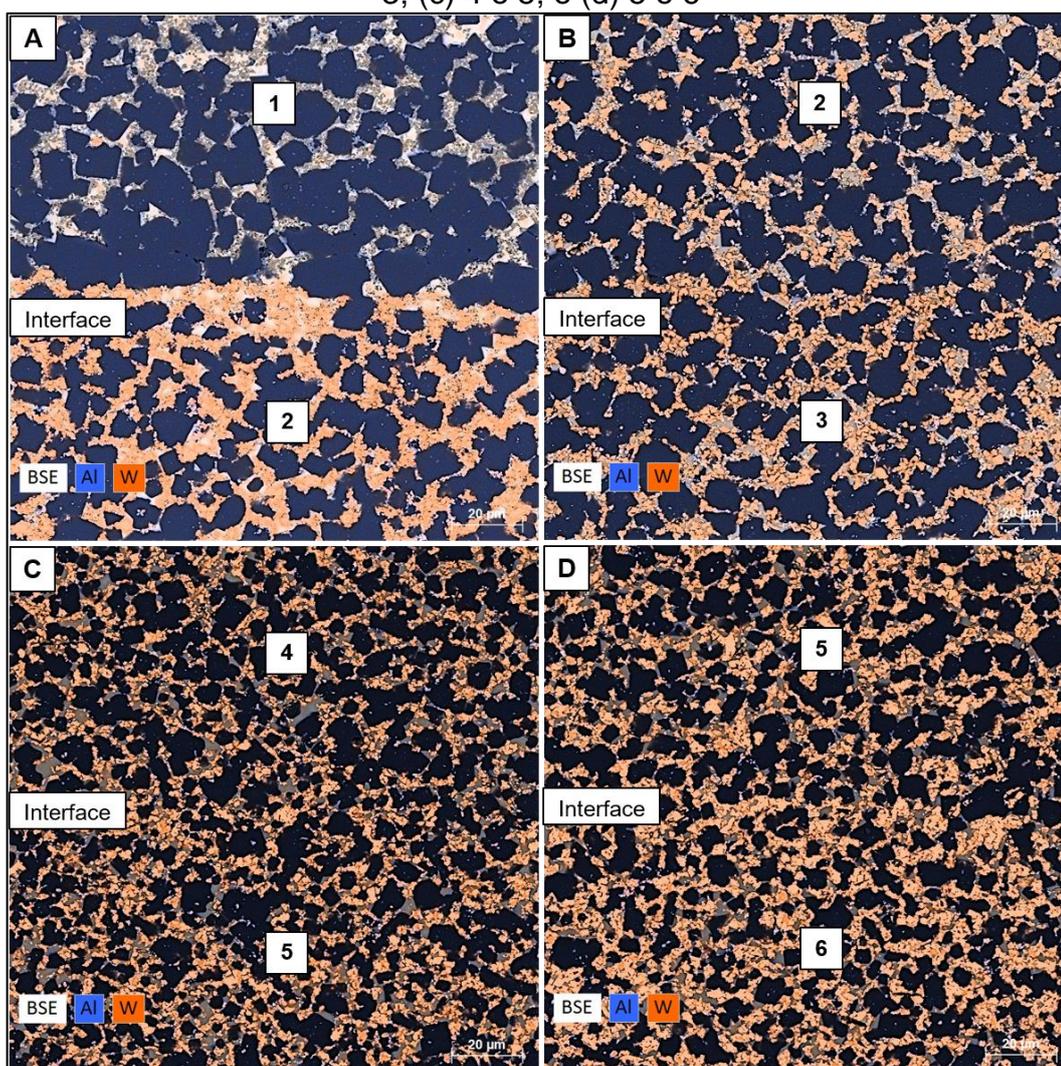
Figura 4.20 – Imagem em MEV/EDS aglomerado no FGM: (a) Camada 2, destaque para o aglomerado, fase branca; (b) Fase branca, WC, forma poligonal característica; (c) Mapeamento químico da fase e borda



Fonte: Produção do próprio autor.

O sucesso do FGM também está relacionado com a continuidade dos elementos entre as camadas. Na Figura 4.21 apresenta-se algumas interfaces entre camadas. Na Figura 4.21 (a) e (b) nota-se a interface entre as camadas 1 e 2 e 3 e 4, respectivamente. Observa-se que existe continuidade da alumina entre a primeira e a segunda camada, Figura 4.21 (a), assim como de metal duro entre a segunda e a terceira camada, Figura 4.21 (b), inclusive é possível notar o aumento no teor de WC-Co entre as camadas. Na Figura 4.21 (c) e (d) a distinção das interfaces 4 e 5 e 5 e 6 não é tão clara, devido a sutileza na variação das frações de volume dos constituintes, o que evidencia a continuidade entre os principais elementos ao longo das camadas. O gradiente permite que as tensões residuais térmicas sejam minimizadas, diminuindo a diferença de propriedades entre os constituintes (RAVICHANDRAN, 1995).

Figura 4.21 – Mapa de elementos entre as interfaces das camadas: (a) 1 e 2; (b) 2 e 3; (c) 4 e 5; e (d) 5 e 6



Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.7 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados médios e desvio-padrão de condutividade térmica ( $k$ ) para as amostras de cerâmica, metal duro e FGM sinterizadas.

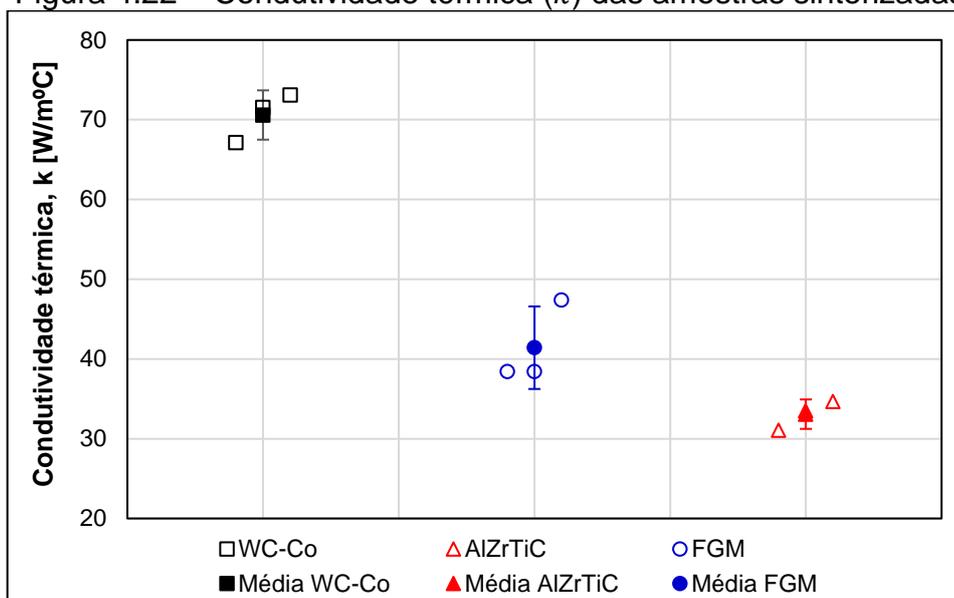
Tabela 4.3 – Resultados de condutividade térmica ( $k$ ) para as amostras sinterizadas

Amostra	$k$ [W/m°C]
Cerâmica (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC)	33,08 ± 1,85
Metal duro (WC-Co)	70,59 ± 3,09
FGM (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC + WC-Co)	41,42 ± 5,18

Fonte: Produção do próprio autor.

De acordo com a Tabela 4.3, o compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC obteve valor médio de 33,08 W/m°C. Kumar, Durai e Sornakumar (2006) citam valores de  $k$  para cerâmicas mista (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo [C,N]Ti e ZrO<sub>2</sub> ou TiC, TiN) variando entre 20 a 24 W/m°C. Para a amostra de WC-Co obteve-se valores médios de 70,59 W/m°C. Upadhyaya (2001) cita valor de condutividade térmica de 80 W/m°C para metal duro com composição similar ao utilizado no trabalho. Finalmente, para a amostra FGM o valor médio de condutividade térmica foi de 41,42 W/m°C. Destaca-se que houve um aumento de propriedade em relação ao compósito cerâmico de 25%. Essa melhora na condutividade está relacionada com a presença do metal duro, considerando que o volume de cerâmica a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no FGM é de 82% e o de metal duro 18%. Em comparação com o metal duro, o FGM tem um  $k$  aproximadamente 41% abaixo. A diferença entre os valores observados e os da literatura estão relacionados a limitação experimental, variação no tamanho de partícula dos pós e ligeira variação na composição química.

Na Figura 4.22 nota-se que o valor médio de condutividade térmica para o FGM se posiciona entre os valores médios do WC-Co e da cerâmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC. Logo, tem-se a segunda evidência de propriedade física do efeito do gradiente no volume.

Figura 4.22 – Condutividade térmica ( $k$ ) das amostras sinterizadas

Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.8 DUREZA

A caracterização mecânica dos sinterizados iniciou-se pelo ensaio de dureza. Na Tabela 4.4 apresenta-se os valores médios e desvios-padrão do número de dureza Vickers para as amostras do compósito cerâmico e metal duro.

Tabela 4.4 – Número de dureza Vickers para amostras de cerâmica e metal duro

Amostra	Dureza HV	Dureza [GPa]
Cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ )	$1457,13 \pm 77,49$	$14,29 \pm 0,76$
Metal duro (WC-Co)	$789,44 \pm 77,97$	$7,74 \pm 0,76$

Fonte: Produção do próprio autor.

O número de dureza Vickers médio obtido para o compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  foi de 1457 HV5 (14,3 GPa). Esses valores ficaram um pouco abaixo daqueles encontrados na literatura. A justificativa pode estar relacionada a diferenças na composição química, tamanho de partícula e parâmetros de sinterização. Xu e outros (2001) reportaram valores de dureza Vickers de 19,1 GPa para cerâmicas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30\%vol.TiC}$ . Deng e outros (2005) citaram valores de dureza de 20,0 GPa para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50\%vol.TiC}$ . Kumar, Durai e Sornakumar (2006) mencionaram dureza Vickers de 1930 HV (18,9 GPa) para ferramenta de corte cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti[C,N]-ZrO}_2$ ). Bertolete e outros (2020) citaram valores de dureza Vickers de 16,83 GPa para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ .

Quanto ao metal duro (WC-Co), o número de dureza Vickers obtido foi de 789 HV15 (7,7 GPa). Este valor ficou abaixo da literatura para composição química similar, por causa, principalmente, do nível de porosidade obtido, em torno de 9%. Ajustes nos parâmetros de sinterização permitem elevar os valores de densidade relativa e, conseqüentemente, refletir nos valores de dureza. Upadhyaya (2001) reportou número de dureza Vickers de 1580 HV30 (15,5 GPa) para WC-6Co. Raihanuzzaman e outros (2014) mencionaram valores de Vickers de 1500 HV (14,7 GPa) e 1700 HV (16,7 GPa) para WC-6Co com tamanho de grão médio e fino, respectivamente. Huang e outros (2017) citaram valores de 1728 HV30 (17 GPa) para WC-6Co.

Na amostra de FGM, o ensaio de dureza por indentação Vickers foi realizado em cada camada. O resultado é apresentado na Tabela 4.5.

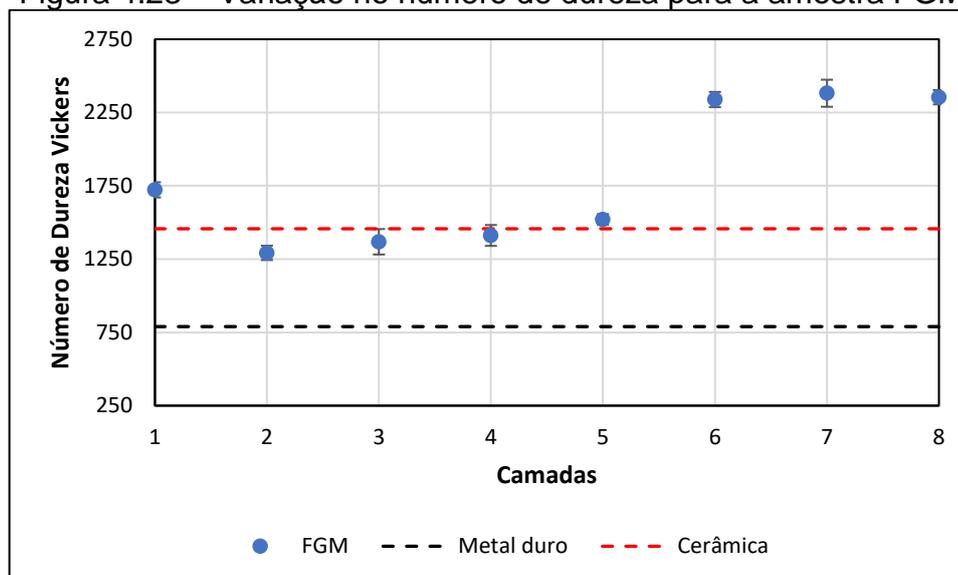
Tabela 4.5 – Número de dureza Vickers para amostra de FGM

Camada	Dureza HV	Dureza [GPa]
1	1722,59 ± 52,02	16,90 ± 0,51
2	1292,47 ± 48,85	12,68 ± 0,48
3	1368,36 ± 86,80	13,42 ± 0,85
4	1411,36 ± 71,18	13,85 ± 0,70
5	1520,65 ± 36,76	14,92 ± 0,36
6	2338,75 ± 51,99	22,94 ± 0,51
7	2381,78 ± 92,27	23,37 ± 0,91
8	2354,51 ± 48,76	23,10 ± 0,48

Fonte: Produção do próprio autor.

A partir da Tabela 4.5 nota-se que o número de dureza Vickers entre as camadas 6 e 8, mais ricas em WC-Co, estão próximos, mas superando 2000 HV (19,6 GPa). Essas camadas se caracterizam por serem uma mistura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC+WC-Co. Como mencionado anteriormente, o valor de dureza da cerâmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC se aproxima de 20 GPa e o de WC-6Co em torno de 16 GPa, logo esperava-se valores menores para essas camadas. Na sequência tem-se uma queda de propriedade no sentido da camada 1, embora o teor do compósito cerâmico aumente. Ainda assim, nota-se que a amostra FGM apresenta variação de propriedade ao longo da espessura como ilustrado na Figura 4.23.

Figura 4.23 – Variação no número de dureza para a amostra FGM



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 4.23 é formada por valores médios de dureza Vickers da cerâmica ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ) e do metal duro ( $\text{WC-Co}$ ) sinterizados por PECS, que balizam a variação de dureza ao longo da espessura do FGM. Os maiores valores de dureza entre as camadas 6 e 8 do FGM podem ser explicados pela tensão residual compressiva, mencionada no item 4.2 Predição da Tensão Residual, ver Tabela 4.1 e Figura 4.4, que pode ter provocado uma maior resistência à penetração do indentador, conseqüentemente, diminuindo a área da impressão. Além disso, a compactação com prensagem uniaxial, tem a tendência de promover regiões intermediárias, entre as punções, menos comprimidas. Isso ocorre porque a distribuição de pressão não é uniforme dentro da matriz, pelo fato de haver atrito entre as partículas dos pós e com a parede da matriz (KALPAKJIAN; SCHMID, 2010). Adicionado a este fato, a tensão residual de tração contribui bastante para a perda de propriedade no sentido das primeiras camadas. Todavia, a inflexão no valor da dureza entre a segunda e a primeira camada pode estar relacionada ao fato da primeira camada sofrer influência compressiva da outra face da punção, mas também por ser a região que sofre primeiro as descargas de corrente elétrica, logo aquece primeiro. Portanto, o valor de dureza na primeira camada deve ser resultado do equilíbrio de tensão residual trativa e compressiva imposta pela operação de sinterização. A variação de propriedade foi de 26,8%.

#### 4.9 TENACIDADE À FRATURA ( $K_{IC}$ )

A partir do ensaio de dureza Vickers, foi analisado a tenacidade à fratura das amostras ( $K_{IC}$ ) em condições de deformação plana, modo de carregamento I das amostras. Na Tabela 4.6 são apresentados os valores desta propriedade para as amostras de cerâmica e metal duro.

Tabela 4.6 – Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) das amostras de cerâmica e metal duro

Amostra	$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
Cerâmica (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC)	4,85 ± 0,43
Metal duro (WC-Co)	7,27 ± 0,48

Fonte: Produção do próprio autor.

O valor médio de  $K_{IC}$  obtido para o compósito cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC foi de 4,85 MPa.m<sup>1/2</sup>. Xu e outros (2001) reportaram valores de  $K_{IC}$  de 4,92 MPa.m<sup>1/2</sup> para cerâmicas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30%vol.TiC. Deng e outros (2005) citaram valores de 5,20 MPa.m<sup>1/2</sup> para cerâmicas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50%vol.TiC. Kumar, Durai e Sornakumar (2006) citaram valores de 4,50 MPa.m<sup>1/2</sup> para cerâmica comercial (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti[C,N]-ZrO<sub>2</sub>) utilizada como ferramenta de corte. Bertolete e outros (2020) reportaram valores de 4,59 MPa.m<sup>1/2</sup> para cerâmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC. Os valores obtidos para o compósito cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC estão próximos daqueles observados na literatura.

Por sua vez, o valor médio de  $K_{IC}$  obtido no WC-Co foi 7,27 MPa.m<sup>1/2</sup> e está abaixo daquilo que é reportado na literatura. A justificativa está relacionada ao nível de porosidade observado (9%), que influencia nas propriedades mecânicas. Upadhyaya (2001) reportou  $K_{IC}$  de 9,60 MPa.m<sup>1/2</sup> para WC-6Co. Raihanuzzaman e outros (2014) mencionaram valores de  $K_{IC}$  de 10,0 e 12,4 MPa.m<sup>1/2</sup> para WC-6Co com tamanho de grão fino e médio, respectivamente. Huang e outros (2017) obtiveram valores de 13,85 MPa.m<sup>1/2</sup> para WC-6Co.

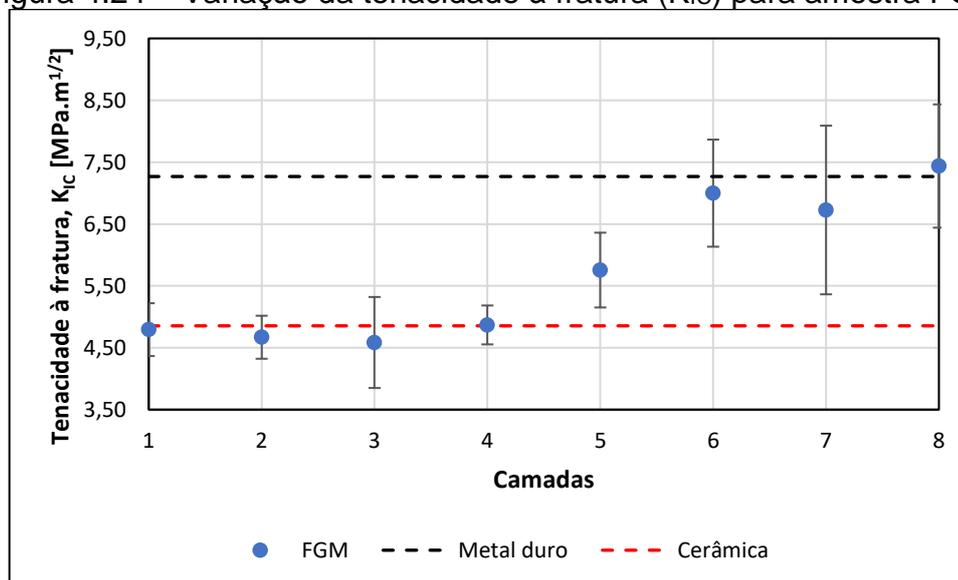
Na Tabela 4.7 tem-se os resultados de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) para cada camada do FGM.

Tabela 4.7 – Tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) da amostra de FGM

Camada	$K_{Ic}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
1	4,79 ± 0,43
2	4,67 ± 0,35
3	4,59 ± 0,74
4	4,87 ± 0,31
5	5,76 ± 0,60
6	7,00 ± 0,87
7	6,73 ± 1,36
8	7,44 ± 1,00

Fonte: Produção do próprio autor.

Da Tabela 4.7 observa-se que os valores de tenacidade à fratura aumentam da camada 1, rica em  $Al_2O_3-ZrO_2-TiC$ , em direção à camada 8, mais rica em WC-Co. A variação de propriedade ao longo da espessura fica mais evidente a partir da análise da Figura 4.24.

Figura 4.24 – Variação da tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) para amostra FGM

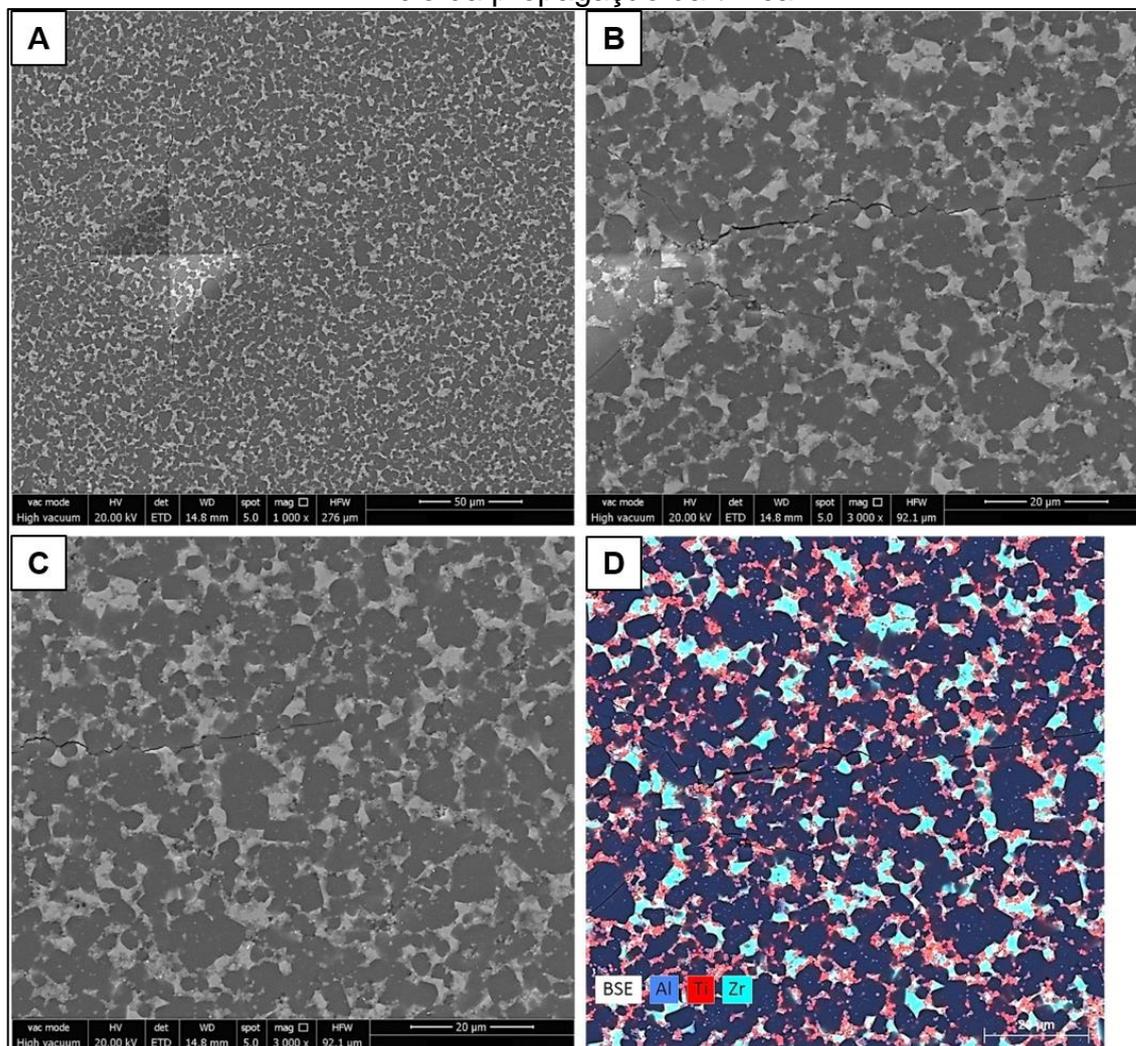
Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 4.24 é formada por valores médios de  $K_{Ic}$  da cerâmica ( $Al_2O_3-ZrO_2-TiC$ ) e do metal duro (WC-Co), que balizam a variação de propriedade do FGM ao longo da espessura. Observa-se um nítido gradiente de tenacidade à fratura, em que as primeiras camadas mais ricas de composto cerâmico ( $Al_2O_3-ZrO_2-TiC$ ) possuem valores menores de  $K_{Ic}$ , porém próximos dos valores da literatura para cerâmicas

mistas ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti[C,N]-ZrO}_2$ ). Conforme o teor de WC-Co aumenta no sentido da última camada, os valores de  $K_{IC}$  também aumentam alcançando o valor do WC-Co sinterizado. Esses valores de  $K_{IC}$  também são influenciados pela tensão residual compressiva, devido a prensagem uniaxial. A variação de propriedade entre a primeira e última camada foi de 35,6%.

Na Figura 4.25 (a) observa-se uma imagem representativa de uma macroindentação Vickers para o compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ . De acordo com a norma ASTM 1327-15:2019, esta é uma indentação aceitável para cerâmicas avançadas. Na Figura 4.25 (b) tem-se o início da propagação de uma trinca, no vértice da impressão. Na Figura 4.25 (c) tem-se o final da trinca. Na Figura 4.25 (d) tem-se o mapeamento químico do início da trinca, em que se observa que a mesma atravessa a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas também a contorna.

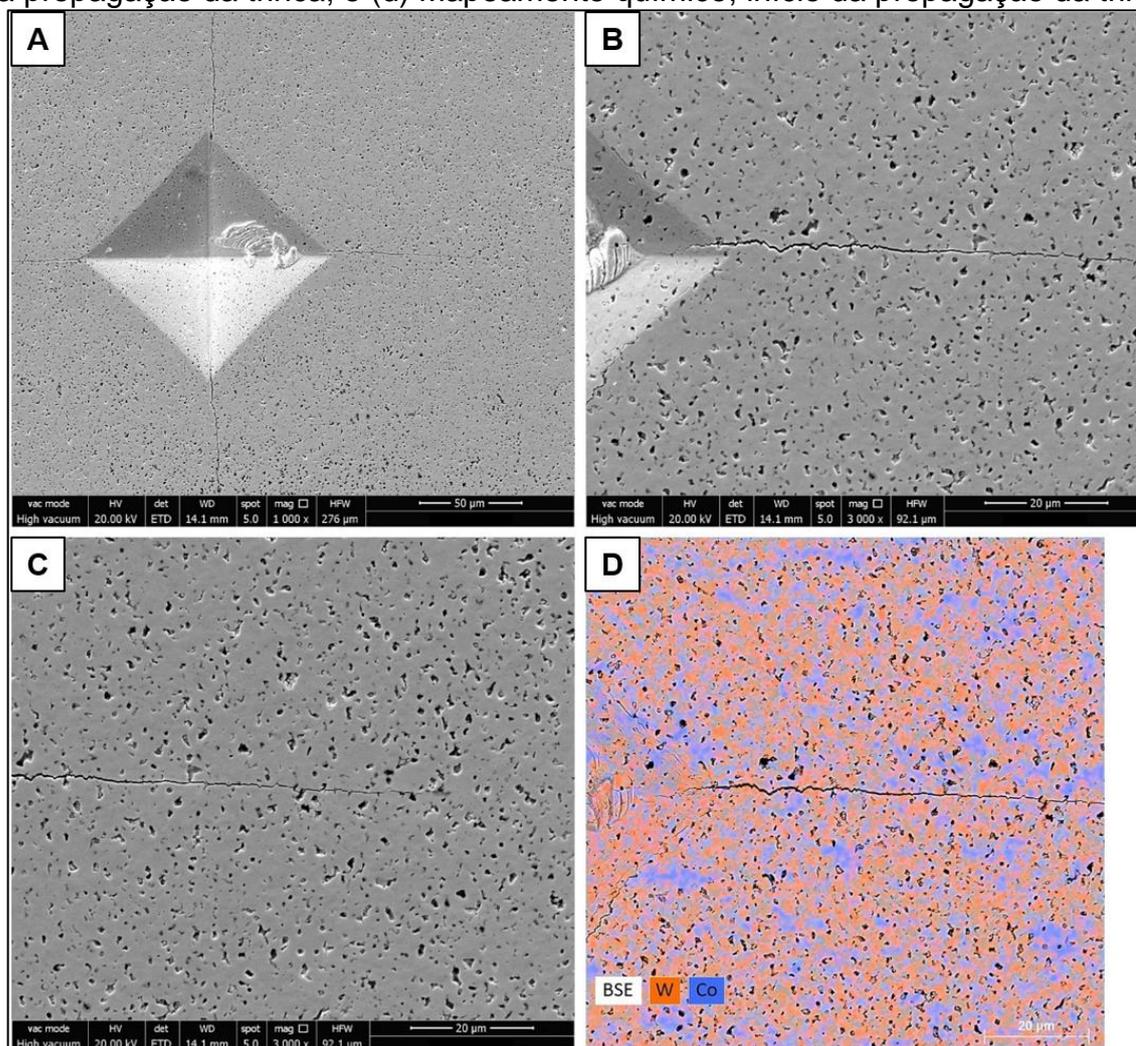
Figura 4.25 – Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca na amostra cerâmica  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ : (a) Indentação Vickers; (b) Início da propagação da trinca; (c) Final da propagação da trinca; e (d) Mapeamento químico, início da propagação da trinca



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.26 (a) observa-se uma imagem representativa de uma macroindentação Vickers para o WC-Co. A indentação também está de acordo com norma ASTM 1327-15:2019. Nota-se que a área da impressão é maior do que a da cerâmica  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ , porque a carga utilizada foi maior, além do material ser menos duro. É importante destacar que para avaliar  $K_{Ic}$  foi necessário ajustar a carga da indentação para garantir que o comprimento da trinca fosse maior que o comprimento médio da diagonal (MEYERS; CHAWLA, 2009). Além disso o número de dureza Vickers é proporcional a carga. Na Figuras 4.26 (b) e (c) tem-se o início e o final da trinca. Na Figura 4.26 (d) tem-se o mapeamento químico do início da trinca, em que se observa a trinca propagando pelas fases WC e Co.

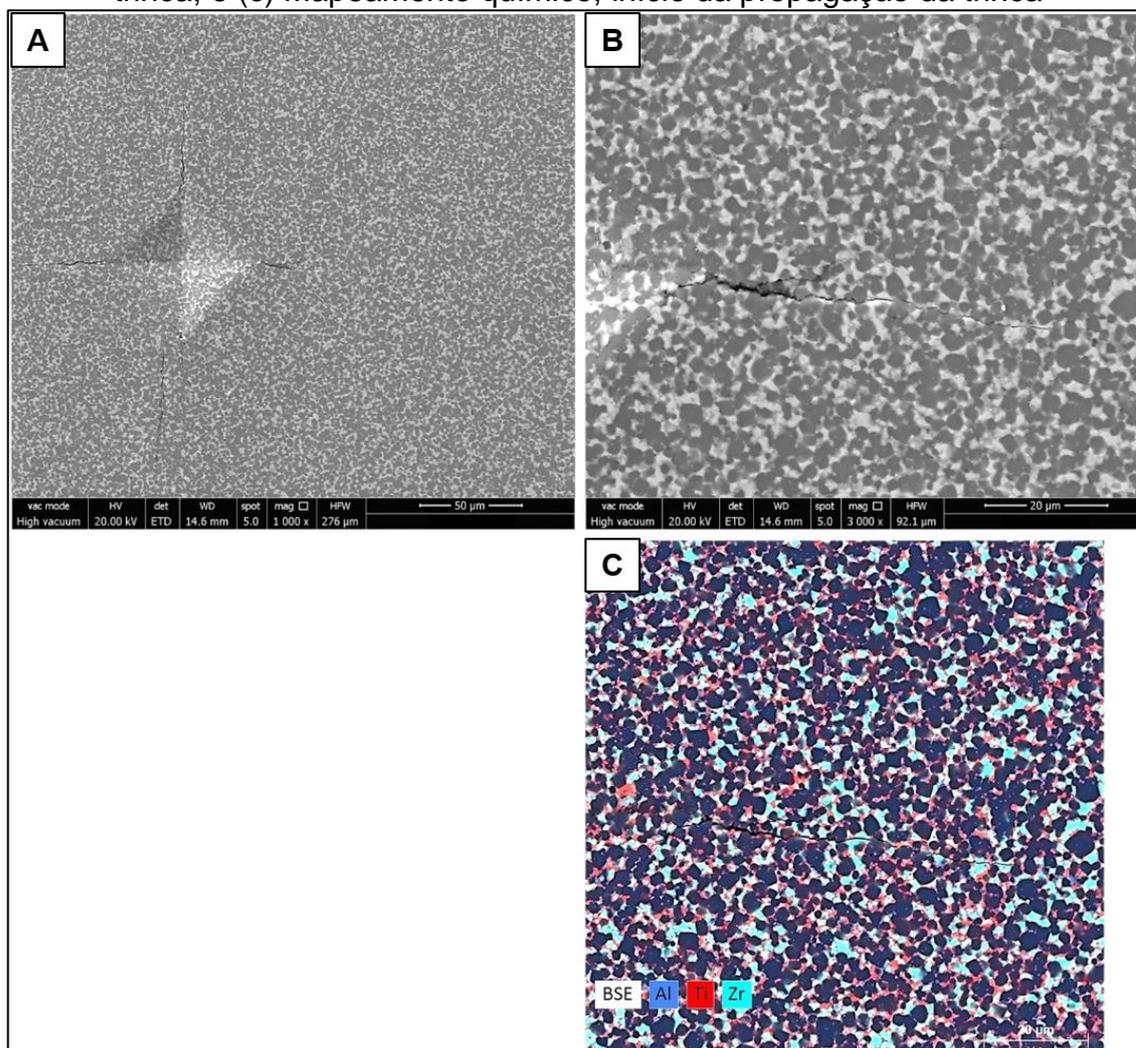
Figura 4.26 – Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca no WC-Co: (a) Indentação Vickers; (b) Início da propagação da trinca; (c) Final da propagação da trinca; e (d) Mapeamento químico, início da propagação da trinca



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 4.27 (a) tem-se uma imagem representativa de uma macroindentação Vickers da primeira camada do FGM. Na Figura 4.27 (b) nota-se a propagação da trinca. Na Figura 4.27 (c) tem-se o mapeamento químico, na qual se observa também a trinca. Ao analisar o comportamento da trinca a partir das Figuras 4.27 (b) e (c), nota-se que ela se propaga predominantemente entre a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{-TiC}$ .

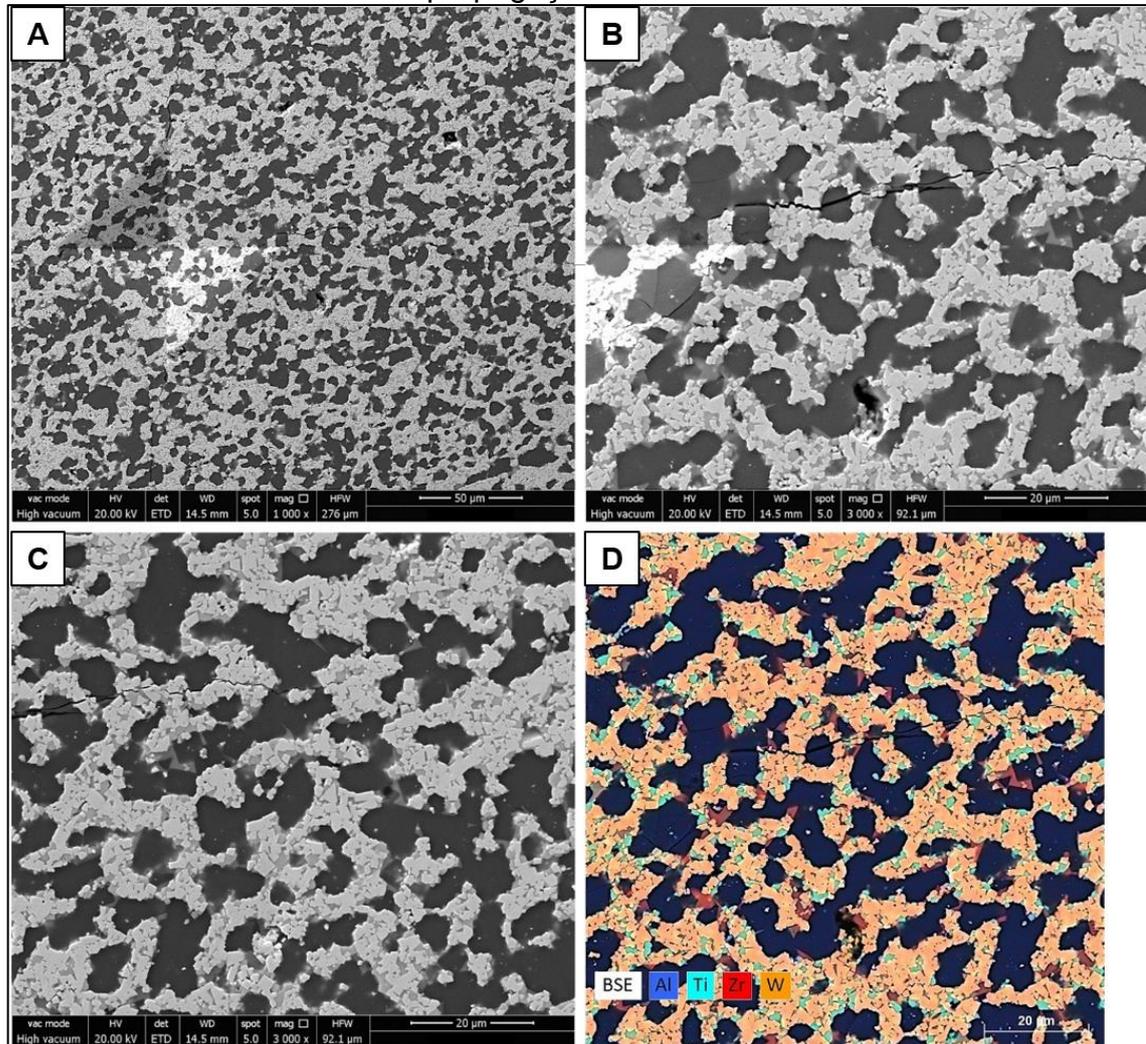
Figura 4.27 – Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca na primeira camada do FGM: (a) Indentação Vickers; (b) Propagação da trinca; e (c) Mapeamento químico, início da propagação da trinca



Fonte: Produção do próprio autor.

Finalmente, na Figura 4.28 (a) tem-se uma imagem representativa de uma macroindentação Vickers da oitava camada do FGM. Nas Figuras 4.28 (b) e (c) têm-se o início e o final da propagação da trinca. Na Figura 4.28 (d) tem-se o mapeamento químico com referência ao início da trinca. Ao analisar o comportamento da trinca a partir das Figuras 4.28 (b), (c) e (d), nota-se que ela atravessa a fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as fases  $\text{ZrO}_2$ -TiC-WC-Co. No WC-Co o comportamento da trinca é separar as partículas de WC. Os resultados sugerem que ao atravessar as fases  $\text{ZrO}_2$ -TiC-WC-Co a trinca perde mais energia de fratura.

Figura 4.28 – Imagem representativa da macroindentação Vickers e propagação da trinca na oitava camada do FGM: (a) Indentação Vickers; (b) Início da propagação da trinca; (c) Final da propagação da trinca; e (d) Mapeamento químico, início da propagação da trinca



Fonte: Produção do próprio autor.

## 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se concluir que:

- A análise por DRX permitiu detectar as principais fases dos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ,  $\text{WC-Co}$ , bem como do FGM. Notou-se a mudança da fase monoclinica da zircônia para a tetragonal metaestável, inclusive no FGM, em que foi previsto tensão residual de tração;
- O valor médio da densidade relativa dos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ,  $\text{WC-Co}$  e FGM foi 97,38%, 91,37% e 98,68%, respectivamente. Para a densidade experimental, o valor médio dos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ ,  $\text{WC-Co}$  e FGM foram 4,25, 13,61 e 6,12  $\text{g/cm}^3$ , respectivamente. Esses resultados denotam que o valor da densidade experimental do FGM se posicionou entre o compósito cerâmico e metal duro, sendo a primeira evidência de variação da propriedade física. Além disso, a sinterização pela moderna técnica PECS possibilitou na obtenção de compósitos de alta densidade;
- A segunda evidência de variação na propriedade física para o FGM foram os valores obtidos durante ensaio de condutividade térmica, em que o mesmo obteve o valor médio de 41,42  $\text{W/m}^\circ\text{C}$ , enquanto a cerâmica e o metal duro, 33,08 e 70,59  $\text{W/m}^\circ\text{C}$ , respectivamente;
- Em relação as propriedades mecânicas, embora o gradiente de dureza não tenha decrescido da cerâmica  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  para  $\text{WC-Co}$ , evidenciou-se a variação de 26,8% na propriedade ao longo da espessura do material. A predição de tensão residual compressiva nas camadas mais ricas em  $\text{WC-Co}$  contribui para a explicação destes resultados;
- A cerâmica e o metal duro obtiveram valores médios de tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) de 4,85 e 7,27  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente. Quanto ao FGM houve variação na propriedade (35,6%), com aumento da primeira para a oitava camada (mais rica em  $\text{WC-Co}$ );
- Por fim, os resultados indicam a viabilidade de se desenvolver materiais cerâmicos em gradação funcional aplicados a ferramentas de usinagem, todavia ainda existem desafios para diminuir a tensão residual que, conseqüentemente, influenciarão nas propriedades mecânicas.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos seguem:

- Estudar a influência das condições de sinterização para aumentar a densidade relativa do metal duro e cerâmica homogênea;
- Executar ensaio de flexão para determinar propriedades como módulo de elasticidade e resistência à flexão;
- Desenvolver metodologias para diminuir a tensão residual.

## REFERÊNCIAS

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM International. **ASTM E92-17: Standard test methods for vickers indentation and knoop hardness of metallic Materials**. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 10545-3: Placas cerâmicas – Parte 3: Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente**. Rio de Janeiro, p. 9, 2020.

BERTOLETE, M.C.; BARBOSA, P.A.; DE ROSSI, W.; FREDERICCI, C.; MACHADO, I.F. Mechanical characterisation and machining evaluation of ceramic cutting tools functionally graded with six layers. **Ceramics International**, v. 46, p. 15137-15145, 2020.

BRÜGEMANN, L.; GERNDT, K.E. Detectors for X-ray diffraction and scattering: a user's overview. **Nuclear Instruments and Methods in physics Research A**, v. 531, p. 292-301, 2004.

BOGGARAPU, V.; GUJJALA, R.; OJHA, S.; ACHARYA, S. State of the art in functionally graded materials. **Composite Structures**, v. 262, p. 1-29, 2021.

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

CHA, S.I.; HONG, S.H., KIM, B.K. Spark plasma sintering of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 351, p. 31-38, 2003.

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

DIETER, G.E. Mechanical Metallurgy. London: MCGrow-Hill Book Company, 751 p., 1988.

FARAHMAND, S., MONAZZAH, A.H., SOORGEE, M.H. The fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al FGM by SPS under different sintering temperatures: Microstructural evaluation and bending behavior. **Ceramics International**, v. 45, p. 22775-22782, 2019.

FUJII, T., TOHGO, K., IWAO, M., SHIMAMURA, Y. Fracture toughness distribution of alumina-titanium functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 766, p. 1-11, 2018.

GARCIA, A., SPIM, J.A., SANTOS, C.A. **Ensaio dos Materiais**. 2ª Edição. Rio de Janeiro, LTC, 378 p, 2012.

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

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

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

HUANG, C.; CHEN, Y. Effect of mechanical properties on the ballistic resistance capability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> functionally graded materials. **Ceramics International**, v. 42, p. 12946-12955, 2016.

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.

HUANG, W.; YANG, C.; MIAO, N.; LIN, C.; XU, W.; MARCELLI, A.; WEI, H. A novel temperature-dependent electrochemical system for electrode materials for time resolve X-ray Diffraction. **Scripta Materialia**, v. 211, artigo 114529, 2022.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A.S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 6ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

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

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

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

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

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

MEIR, S., KALABUKHOV, S., HAYUN, S. Low temperature spark plasma sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites. **Ceramics International**, v. 40, p. 12187-12192, 2014.

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

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

OTITOJU, T.A.; OKOYE, P.U.; CHEN, G.; LI, Y. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 85, p. 34-65, 2020.

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. Powder metallurgy technology. **Cambridge Int Science Publishing**, 2002.

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

RAIHANUZZAMAN, R.M.; XIE, Z.; HONG, S.J.; Ghomashchi, R. Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides — An overview. **Powder Technology**, v. 261, p. 1-13, 2014.

RAVICHANDRAN, K.S. Thermal residual stresses in a Functionally Graded Material system. **Materials Science and Engineering**, v. 201, p. 269-276, 1995.

RIVERO, I.V.; RUUD, C.O. Determination of the accuracy of phase analysis measurements on spherical surfaces through X-ray diffraction. **NDT&E International**, v. 41, p. 434-440, 2008.

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

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

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

WANG, X.; ZHAO, J.; CUI, E.; SONG, S.; LIU, H.; SONG, W. Microstructure, mechanical properties and toughening mechanisms of graphene reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC-TiC composite ceramic tool material. **Ceramics International**, 45, p. 10321-10329, 2019.

ZHANG, Y., WANG, L., JIANG, W., CHEN, L., BAI, G. Microstructure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering from high-energy ball milled reactants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3393-3397, 2006.

ZHAO, S., SONG, X., ZHANG, J., LIU, X. Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nanocrystalline WC-Co alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 473, p. 323-329, 2008.