

Desenvolvimento de uma metodologia de processamento para obtenção de materiais com variação contínua de funcionalidade

(Development of a processing methodology for obtaining materials with continuous variation of functionality)

F. S. Ortega¹; J. C. Andrade¹

¹Centro Universitário FEI

Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3.972 – São Bernardo do Campo - SP
ferortega@fei.edu.br

Resumo

Materiais com gradação de funcionalidade têm despertado crescente interesse devido às vantagens de se ter variação de certas propriedades ao longo de uma direção. Várias técnicas têm sido empregadas para desenvolver materiais com tais características, mas na maioria dos casos a variação de funcionalidade não ocorre continuamente, mas sim, em camadas, originando interfaces entre regiões com diferentes características. Este trabalho propõe uma metodologia de processamento para obtenção de um material com variação contínua de funcionalidade (MGF) ao longo do seu comprimento por meio da mistura controlada de duas suspensões estáveis com diferentes composições – um sistema composto por alumina (CL370) e o outro por aço inoxidável (17-4PH) – constituídas de partículas dispersas em uma solução aquosa de monômeros e dispersante. Tal sistema foi consolidado por meio da técnica gelcasting com posterior sinterização. Análises da variação de propriedades e microestrutura revelam que a composição varia continuamente ao longo do comprimento das amostras.

Palavras chave: Gradiente de funcionalidade, gelcasting, compósito de matriz metálica.

Abstract

Functionally graded materials have attracted increasing interest because of the advantages of having variation of certain properties along one direction. Several techniques have been used to develop materials with such characteristics, but in most cases the variation of functionality does not occur continuously, but rather, in layers, resulting in interfaces between regions with different characteristics. This work proposes a processing methodology to obtain a material with continuous variation of functionality (MGF) along its length through the controlled mixing of two stable suspensions with different compositions - a system composed of alumina (CL370) and the other by stainless steel (17-4PH) - consisting of particles dispersed in an aqueous solution of monomers and dispersant. This system was consolidated by the gelcasting technique with subsequent sintering. Analysis of the variation of properties and microstructure reveals that the composition varies continuously along the length of the samples.

Keywords: Functionality gradient, gelcasting, metal matrix composite.

INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais que atendam vários requisitos ao mesmo tempo tem sido cada vez mais frequente diante de demandas cada vez mais complexas da sociedade atual. Desde os anos 1960s tem crescido a busca por materiais que sejam mais duros, resistentes e mais leves para atender diversas aplicações incluindo a indústria aeroespacial, de construção civil e energia [1]. Uma alternativa que tem sido utilizada desde então é a fabricação de compósitos. Segundo Kaw (2006) [2], os materiais compósitos consistem na combinação de dois ou mais componentes que juntos produzem um material com performance superior que as de seus constituintes individualmente. Porém, em alguns casos, mesmo tendo vantagens em relação a utilização dos materiais individualmente, os materiais compósitos convencionais apresentam limitações. Quando há, por exemplo: gradiente térmico entre as superfícies interna e externa de uma peça; ou uma interface entre materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica como é o caso de metais e cerâmicas, se torna mais adequado utilizar materiais com gradação de funcionalidade (MGF).

Os materiais com gradação de funcionalidade podem ser projetados para funções específicas através da variação gradual da microestrutura e/ou composição, resultando em propriedades macroscópicas que se modificam também de maneira gradual em uma ou mais direções [3]. Desta forma, com a variação de suas propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e elétricas cada região do material pode ter exatamente as mesmas propriedades que são requeridas para determinada aplicação [4]. Isto pode resultar em um material mais leve, menos denso (na média) e com a utilização de compostos químicos somente nas proporções necessárias, o que contribui para a economia de recursos financeiros e ambientais.

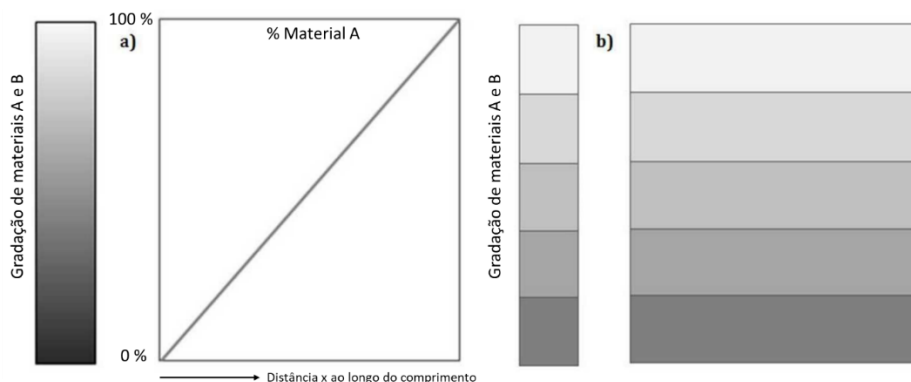
Outras vantagens da utilização dos MGFs são: uma distribuição suave das tensões térmicas, minimização ou eliminação de concentração de tensões e aumento da força de ligação quando comparados aos materiais compósitos convencionais formados por diferentes componentes unidos diretamente [5].

Há dois tipos de estruturas gradativas: as que são contínuas e as que são discretas. No primeiro caso, a mudança na composição e microestrutura varia continuamente com a posição. Já no segundo, a mudança ocorre de maneira discreta formando uma estrutura em camadas com interface entre as mesmas [6]. A Figura 1 exibe um diagrama esquemático de tais estruturas.

Várias técnicas têm sido empregadas para produzir MGFs na forma de revestimentos ou peças volumosas, porém para o último caso, a maioria dos processos resulta em variações discretas (em camadas) e não de forma contínua. Este trabalho tem por objetivo apresentar uma

metodologia que permita a obtenção de peças volumosas com variação contínua de sua microestrutura ao longo do comprimento utilizando a técnica de *gelcasting* para consolidação no molde com posterior sinterização.

Figura 1 - Tipos de estruturas gradativas: a) variação contínua de composição; b) variação discreta de composição, com presença de interfaces entre camadas com composições ligeiramente diferentes.



Fonte: Autor “adaptado de” Udupa; Rao; Gangadharan; 2014.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidas amostras de formato prismático com seção retangular de dimensões (7 x 10 x 110) mm obtidas através da mistura de suspensões concentradas de alumina e aço inoxidável por meio de um sistema de mistura com vazão variável desenvolvido para este trabalho, seguida da consolidação por *gelcasting* e sinterização em forno tubular a vácuo. As amostras foram sinterizadas a 1100 °C. A variação da composição/microestrutura ao longo do comprimento foi evidenciada visualmente, tanto na amostra a verde quanto na amostra sinterizada. A seguir são detalhados tais procedimentos.

Descrição do dispositivo de mistura com variação de vazão

O sistema utilizado para controle variável das vazões das duas suspensões, mistura e moldagem foi composto por: 1 microcontrolador ESP32 Dual Core – Espressif, 2 drivers WD TB6600 Wotiom, 1 fonte chaveada 48V 10A 500W, 2 motores de passo NEMA 23 - 24 kgfcm, 2 kits de fuso trapezoidal (passo 2 mm e diâmetro 8 mm) com castanhas, guias e blocos, 2 seringas com capacidade de 100 ml, mangueiras, 2 acopladores elásticos, 1 misturador estático MC10-24 (diâmetro interno: 10 mm, diâmetro externo 14 mm, comprimento: 276 mm) e suportes de madeira.

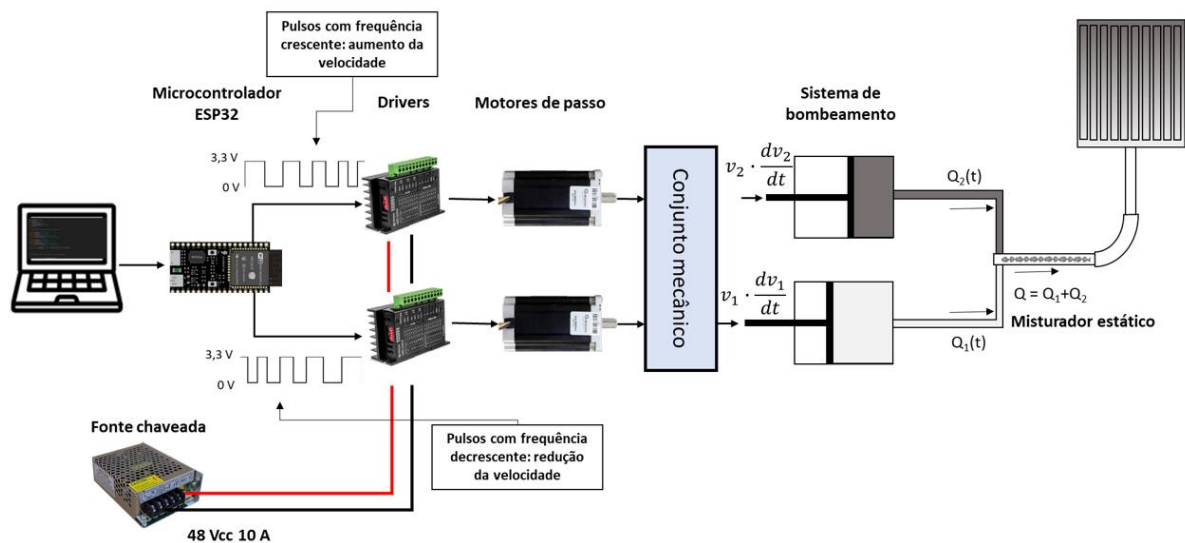
O controle das vazões foi conseguido por meio da variação da velocidade dos êmbolos das seringas que foram acionadas por contato direto através do conjunto formado pelos fusos,

castanhas, guias, blocos e suportes de madeira. Tal variação por sua vez, foi obtida pela mudança da rotação dos motores de passo ao longo do tempo.

Para controlar a rotação, foi desenvolvido um algoritmo através da IDE Arduino que, ao ser compilado e carregado na placa microcontroladora, a fez enviar pulsos elétricos aos *drivers*, acionando, então os motores de passo. Em um dos motores, tais pulsos foram programados de forma se ter aumento da frequência com o passar do tempo resultando em uma aceleração positiva. Já no outro motor houve programação para diminuição da frequência proporcionando uma aceleração negativa.

A alimentação elétrica do sistema foi feita através de uma fonte chaveada de tensão de saída, corrente e potência correspondentes a 48 Vcc, 10 A e 500 W respectivamente. Um esquema geral do sistema pode ser visto na Figura 2.

Figura 1 - Esquema geral do sistema de controle de mistura com vazões variáveis.



Um misturador estático de modelo MC10-24, utilizado normalmente na mistura de resinas epóxi, foi utilizado para efetuar a mistura das duas suspensões, tendo sua saída acoplada a um molde de alumínio com 10 cavidades de dimensões (7 x 10 x 110) mm.

Materiais

Para a preparação das suspensões, foram selecionados pós de aço inoxidável (17-4PH, Sumitomo, Japão) e de alumina (CL370, Almatiss, Alemanha). Os materiais utilizados e suas respectivas proporções na preparação das suspensões estão descritos na Tabela I. O dispersante é fabricado pela Dow-USA, e os demais reagentes são da Sigma-Aldrich.

Tabela I - Materiais usados para preparar a solução de monômeros e as suspensões de alumina e aço.

Solução de Monômeros	Suspensão de alumina		Suspensão de aço inox	
	Quantidade	(%p.)	Quantidade	(%p.)
Água destilada	507,68 g	80	507,68 g	80
Metacrilamida (MAM)	71,86 g	11,32	71,86 g	11,32
Hidroximetilacrilamida (HMAM)	48,90 g	7,71	48,90 g	7,71
Metileno bis-acrilamida (MBAM)	6,16 g	0,97	6,16 g	0,97
Suspensão	Quantidade	(%vol.)	Quantidade	(%vol.)
Volume da suspensão	80 ml	100	80 ml	100
Solução de Monômeros	31,64 ml	39,55	35,48 ml	44,35
Dispersante: ACUMER 9400	0,35 ml	0,44	0,52 ml	0,65
Alumina CL370	48 ml	60	44 ml	55
Catalisador: Tetrametiletenodiamina (TEMED)	~ 37 µl	-	~ 54 µl	-
Iniciador Persulfato de amônio (APS) (17 %P, solução aquosa)	~ 197 µl	-	~ 211,8 µl	-

Preparação das suspensões

Após a dosagem dos materiais segundo as proporções vistas na Tabela I, ambas as suspensões foram preparadas através da adição gradual dos pós em uma solução de monômeros (MBAM, HMAM e MAM) com agitação através de uma espátula. O dispersante (ACUMER 9400) foi inserido no sistema nesta etapa aqui chamada de pré-mistura.

Na sequência da pré-mistura, realizada de forma manual através de espátula, ambas as suspensões foram desaglomeradas individualmente sob alta taxa de cisalhamento, utilizando um agitador mecânico do tipo rotor-estator (Silverson L5M).

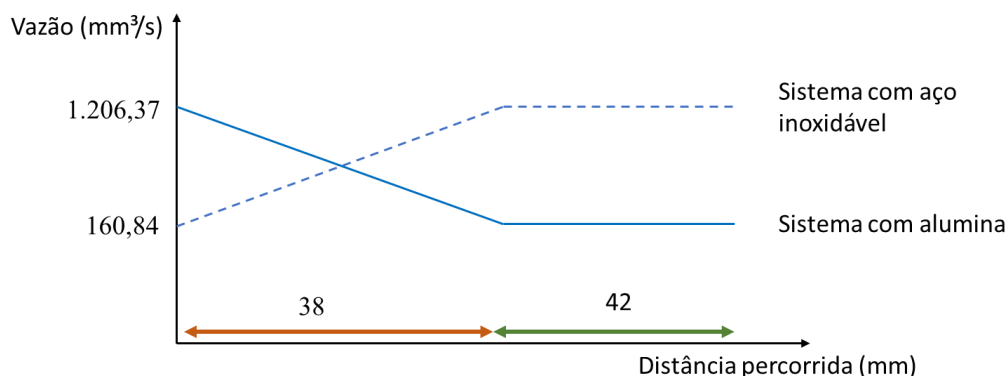
O catalisador (TMED) e o iniciador (APS) foram adicionados na etapa imediatamente anterior ao preenchimento das seringas para evitar que a gelificação se iniciasse antes do preenchimento do molde.

Obtenção de amostras a verde com variação gradual de funcionalidade

Após a homogeneização e desaglomeração das suspensões, cada uma delas foi vertida em uma seringa de 100 ml, as quais foram acopladas ao sistema de mistura.

O sistema foi programado para que a variação ocorresse nos 38 primeiros milímetros de cada seringa, proporcionando um volume de suspensão suficiente para preencher totalmente as 10 cavidades do molde. Após essa distância percorrida, ambos os sistemas mantiveram suas velocidades finais até o fim do percurso dos êmbolos das seringas, para garantir que o material ainda presente no interior do misturador estático fosse totalmente injetado no interior do molde, reproduzindo o gradiente de composição. O gráfico presente na Figura 3 ilustra tal processo.

Figura 3 - Representação de gráfico da vazão x distância percorrida por cada êmbolo da seringa.



Sinterização das amostras

Uma amostra foi pré-sinterizada, em caráter preliminar, em um forno tubular a vácuo a 1100°C durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Antes de proceder à sinterização, a amostra foi tratada a 550°C/2horas, sob vácuo, com taxa de aquecimento de 2°C/min., para remover todo o material orgânico remanescente do processo gelcasting, evitando assim a eventual ocorrência de trincas na peça decorrentes de uma remoção muito acelerada do gel.

Caracterização

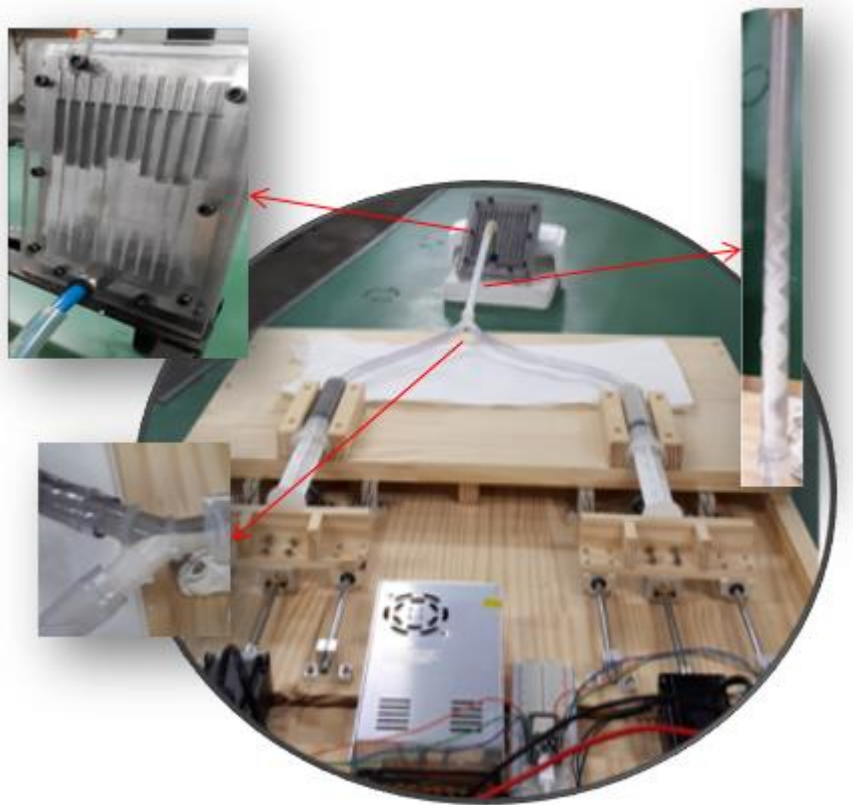
Para avaliar a efetividade da técnica em produzir amostras com variação de composição ao longo do comprimento, seccionou-se transversalmente uma amostra não-sinterizada em fatias de aproximadamente 8 mm de espessura e cada uma delas teve a densidade medida por picnometria de He (Micromeritics, Accupyc II 1340), após secagem por 24h em estufa a 130°C. Por fim, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura ao longo do comprimento da peça pré-sinterizada, para tentar identificar a eventual ocorrência de interfaces entre regiões de diferentes composições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obtenção das amostras

O sistema desenvolvido mostrou-se capaz de variar as vazões das suspensões conforme o previsto e misturá-las de modo a produzir uma gradação de composição durante o preenchimento do molde, como ilustra a Figura 4 e seus destaques. Após o preenchimento, houve gelificação da suspensão, resultando em amostras a verde com gradiente visível.

Figura 4 - Dispositivo para controle de vazões e mistura de duas suspensões em proporção continuamente variável que, posteriormente, preenchem o molde, proporcionando amostras prismáticas de seção transversal retangular com variação de composição ao longo do comprimento. Nos destaques são mostrados o molde sendo preenchido, a junção em Y e o misturador estático promovendo a homogeneização das suspensões que o percorrem.



A Figura 5-a apresenta uma amostra extraída do molde após secagem. Pode-se observar com clareza a variação contínua de composição, realçada pelo contraste na coloração das matérias-primas selecionadas para este experimento, sendo o pó de aço inox 17-4PH de cor cinza-escuro e a alumina branca. A Figura 5-b) exibe uma imagem da amostra, após queima a vácuo, a 1100°C, mostrando uma variação mais sutil de coloração.

Figura 5 – a) Amostra a verde (sem qualquer acabamento superficial) após gelificação, evidenciando a variação de composição ao longo do comprimento; b) Amostra após queima a 1100 °C sob vácuo.



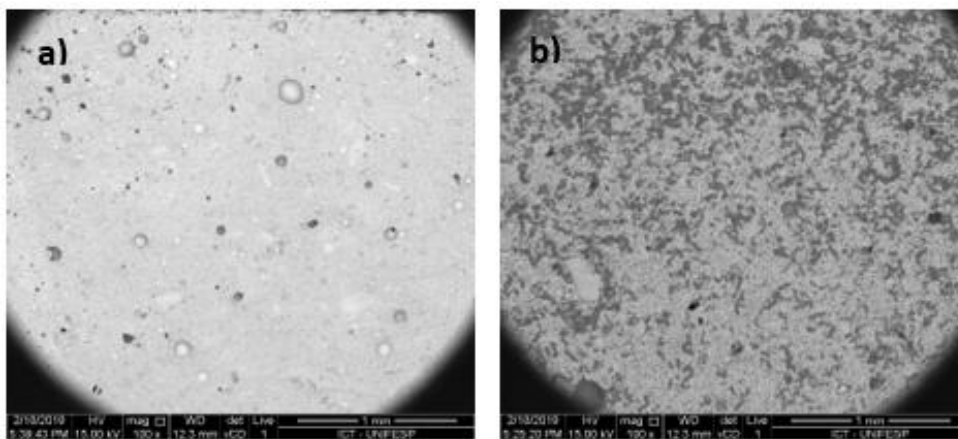
Uma avaliação das dimensões da peça, antes e após a sinterização pode ser vista na Tabela II, mostrando que não houve retração significativa durante o ciclo de queima, pois a temperatura empregada não foi suficiente para densificar qualquer das composições ao longo da peça. De fato, provavelmente formaram-se apenas os pescoços entre as partículas, gerando uma peça porosa. Em uma próxima etapa, será feita a queima em temperaturas superiores, permitindo avaliar a variação de retração e eventual ocorrência de tensões residuais na peça.

Tabela II – Altura (H) e largura (L) da amostra a verde e sinterizada, tomadas em ambas as extremidades e no centro da amostra.

	Região onde foram feitas medidas	H (mm)	L (mm)
Amostra a verde	Região de predominância de Alumina	9,52	7,36
	Centro da amostra	9,45	7,37
	Região de predominância do aço	9,45	7,40
Amostra sinterizada	Região de predominância de Alumina	9,48	7,36
	Centro da amostra	9,48	7,39
	Região de predominância do aço	9,48	7,40

A Figura 6 mostra duas micrografias, com baixa ampliação (100X) feitas em: uma região com predominância de alumina e em outra região de transição de alumina para aço inoxidável. Nota-se que a variação ocorre de maneira gradual, sem a presença de qualquer tipo de interface ou de camadas com composições distintas.

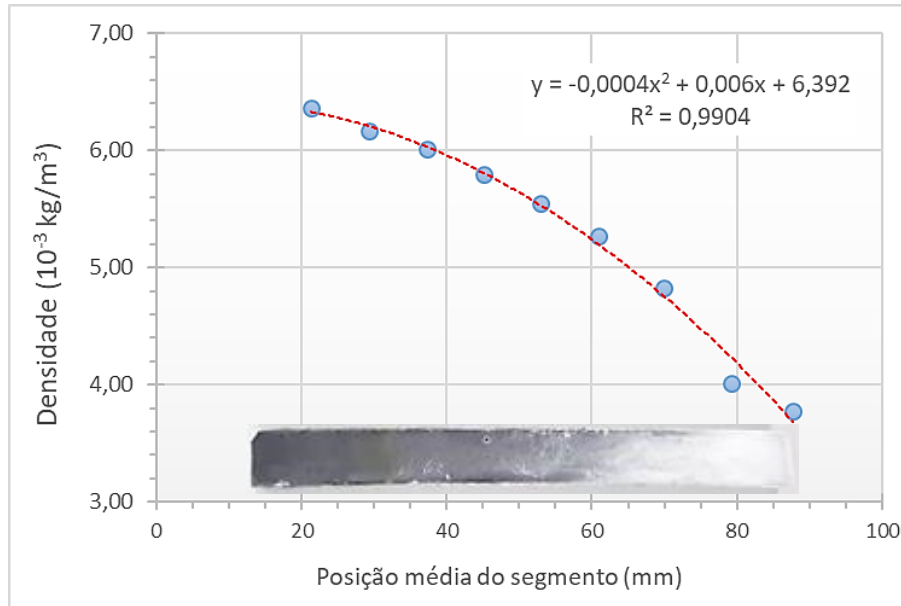
Figura 6 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura indicando: a) região com predominância de alumina; b) região de transição entre a alumina e o aço inoxidável.



O gráfico presente na Figura 7 exibe a variação de densidade ao longo do comprimento da amostra. Percebe-se a variação gradual desta propriedade ao longo do comprimento. As

densidades nos extremos de com predomínio de aço e de alumina foram de $3,78 \cdot 10^{-3}$ e de $6,31 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, respectivamente. Tais valores são ligeiramente inferiores aos valores de densidade teórica dos componentes devido à presença do gel polimérico na amostra a verde.

Figura 7 – Variação da densidade de cada segmento em função de sua posição média na amostra.



Embora a variação da velocidade de preenchimento tenha sido linear (Figura 3), o perfil de densidade variou de forma parabólica. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que o escoamento da suspensão durante o preenchimento do molde não ocorre conforme um perfil plano de velocidade, mas sim com um perfil parabólico, causando uma provável variação de composição através da seção transversal da amostra.

CONCLUSÕES

Foram produzidas amostras com variação contínua de funcionalidade utilizando suspensões de alumina e aço inoxidável e o processo gelcasting como técnica de conformação. O sistema eletromecânico desenvolvido permitiu variar linearmente as vazões das duas suspensões durante o preenchimento do molde, proporcionando amostras com variação contínua de composição ao longo de seu comprimento. Foi possível observar a olho nu a formação do gradiente de composição durante o preenchimento do molde, bem como nas amostras a verde e na peça sinterizada, embora neste caso, de maneira menos proeminente devido ao escurecimento da peça após a queima sinterização. Imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura ao longo do comprimento da peça evidenciaram a mudança gradual da composição, sem a formação de camadas ou de interfaces. Medidas de densidade

real de seções da amostra ao longo do comprimento comprovaram a variação gradual de composição, entre o aço inoxidável e a alumina. A metodologia desenvolvida se mostrou viável para produzir peças com variação contínua de composição e poderá ser aplicada a inúmeros sistemas cerâmicos ou metálicos. A técnica apresenta-se como uma ferramenta para uma série de novos estudos capazes de investigar, por exemplo: sistemas formados por outros materiais, tais como ligas de titânio e hidroxiapatita ou alumina-zircônia; um mesmo material produzido a partir de pós com diferentes granulometrias, proporcionando variação de porosidade ao longo de uma dada direção; estudo de tensões residuais decorrentes de diferentes taxas de retração na sinterização; fabricação de peças com variação de composição através de técnicas de manufatura aditiva.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao Centro Universitário FEI pela concessão da bolsa de estudos e ao Centro Universitário FEI, por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] CHAWLA, Krishan K. Composite Materials. 3. Ed., New York. Springer, 2012.
- [2] KAW, A.K.. Mechanics of Composite Materials. 2nd Edition, Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [3] NAEBE, Minoo; SHIRVANIMOGHADDAM, Kamyar. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. Applied Materials Today, v. 5, p.223-245, 2016.
- [4] GOLAK, Slawomir; DOLATA, Anna J. Fabrication of functionally graded composites using a homogenised low-frequency electromagnetic field. Journal of Composite Materials, v. 50, n. 13, p.1751-1760, 2015.
- [5] TSUKAMOTO, Hideaki. Microstructure and indentation properties of ZrO₂/Ti functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering. Materials Science and Engineering: A, v. 640, p.338-349, jul. 2015. Elsevier BV.
- [6] UDUPA, Gururaja; RAO, S. Shrikantha; GANGADHARAN, K.v.. Functionally Graded Composite Materials: An Overview. Procedia Materials Science, v. 5, p.1291-1299, 2014. Elsevier BV.