**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

LEONARDO GRAJALES AGUDELO

**Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de
aço inox 316 e zircônia**

**São Carlos
2014**

LEONARDO GRAJALES AGUDELO

**Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de
aço inox 316 e zircônia**

Versão Corrigida
(original na unidade)

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Vera Lúcia Arantes

**São Carlos
2014**

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL
DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU
ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE
CITADA A FONTE.**

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

G744m Grajales Agudelo, Leonardo
 Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de
 aço inox 316 e zircônia / Leonardo Grajales Agudelo;
 orientador Vera Lúcia Arantes. São Carlos, 2014.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de e Área de
Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, 2014.

 1. FGM. 2. Aço inox. 3. Zircônia. 4. Compósitos. I.
 Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **LEONARDO GRAJALES AGUDELO**.

Título da dissertação: "Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de aço inox 316 e zircônia".

Data da defesa: 19/03/2014

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. **Vera Lucia Arantes (Orientadora)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Marcio Raymundo Morelli**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Profa. Dra. **Kátia Regina Cardoso**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Cristina e Hermes, minha Irmã Lina Maria e a toda a minha família pela paciência, compreensão e incondicional apoio ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre comigo nas horas mais difíceis;

À Profa. Dra. Vera Lúcia Arantes pela orientação, confiança e paciência. Nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual;

Ao professor Dr. Manuel de Almeida Rollo, coordenador do Laboratório de Análise Térmica pela ajuda no uso dos equipamentos;

A os professores que, de alguma forma, contribuíram para minha formação, em especial: Rafael Salomão, Eduardo Bellini, Haroldo Cavalcanti, Jonas de Carvalho e Waldek Wladimir Bose Filho;

Ao SiMMaC-EESC-USP por facilitar os laboratórios para a fabricação e preparação das composições e MGFs deste trabalho;

Aos técnicos do laboratório SMM-EESC-USP, Pedro, Silvano, João, Tico e Douglas pela ajuda na realização deste trabalho experimental;

Ao secretário de Pós-graduação Victor Luiz Barioto e as secretárias do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP Priscila, Ana, Sirlene, Vanessa e Eliete pela amizade e por sempre me ajudarem em tudo que precisei;

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP: Lucíola, Jéferson e Juliana, Luiz Bonazzi, Otavio Gamboni, Oládio, Ricardo Aureliano, Marcelo Bacha, Rafael Sayama, Roger, Márcia, Carla, Danilo, Rogério, Vivian, Ricardo Foresto, Wagner, Erenilton, Marcos, Raul, José Sakihama, Antonio, Juba, Guilherme de Paula, Sandra, Cristina, Ramon, Ricardo Kramer, Regina, Leandro, Cezar, Barbara, Schuller, Dyego Monteiro, Elielson, Tamires Nossa e todos os outros que possa ter esquecido. Muito obrigado pelo companheirismo, amizade e boas conversas;

Ao programa de Pós-Graduação em ciência e Engenharia de Materiais da USP- São Carlos pela oportunidade de realização do curso de Mestrado, pela infraestrutura e formação acadêmica;

A Capes pelo suporte financeiro, na forma de bolsa de estudos, para o desenvolvimento desse trabalho;

A todos meus amigos Colombianos que de uma forma ou de outra estão sempre comigo.

Aos meus pais Hermes e Cristina por acreditarem em mim. Pela exemplar educação dada e por serem responsáveis por tudo que sou, obrigado por estarem sempre presentes na minha vida.

A minha Irmã Lina María, obrigado por acreditar em mim sem ela e o apoio de meus pais eu jamais estaria onde estou hoje, por isso que, é com muita alegria e satisfação que agradeço por me dar força e coragem durante minha caminhada e estar sempre comigo nas horas mais difíceis;

Agradeço a minhas avós Ana Julia e Esther Julia pelas orações;

Agradeço a todos os meus familiares pelo apoio, por sempre estarem presentes na minha vida e por acreditarem no meu trabalho;

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desse trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos!

“Dame agudeza, Señor, para entender, capacidad para retener, método y facilidad para atender, sutileza para interpretar y gracia abundante para hablar. Dame acierto al empezar, dirección al progresar y perfección al acabar”.

Santo Tomás de Aquino.

RESUMO

GRAJALES, A. L. **Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de aço inox 316 e zircônia**. 110p. Dissertação de Mestrado em Ciências & Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Materiais com gradiente funcional (MGF), a base de aço inoxidável e cerâmica têm despertado interesse em diversas áreas tecnológicas: estrutural, térmica, elétrica, biomédica e militar, e têm inspirado pesquisadores a combinar propriedades e características que não estão presentes em peças convencionais. Têm sido também considerados como uma alternativa na preparação de partes de motores de alta eficiência, ferramentas de corte e revestimentos estruturais para reatores químicos. A incorporação de metal e cerâmica em uma estrutura graduada permite a integração de muitas propriedades desejáveis que combinam ambas vantagens do metal e a cerâmica. Os componentes cerâmicos são capazes de suportar altas temperaturas e possuem alta resistência à corrosão, enquanto os componentes metálicos apresentam uma alta resistência à tração e alta ductilidade, e portanto são menos susceptíveis a fratura catastrófica. Neste trabalho, compósitos com níveis variáveis de aço inoxidável 316L e zircônia estabilizada com ítria, obtidos pelo processo de moagem de alta energia, foram preparados e caracterizados para determinar o comportamento térmico de cada composição, com o objetivo de planejar a sinterização dos MGFs com gradação de composição química. Difração de raios-x (DRX), análises de dilatometria e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas para os materiais compósitos com proporções diferentes de aço inoxidável e de zircônia, com o objetivo de analisar a influência da composição, como da taxa de aquecimento no comportamento dos compósitos selecionados durante a sinterização. Além disso, foram construídos por metalurgia do pó e caracterizados três peças de MGF. As peças de MGFs foram caracterizadas no microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Microanálise química foi feita pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o MGF1 e EDS - Line scan analysis das peças MGF2 e MGF3. Finalmente, as fases presentes nas peças foram medidas pela técnica de penetração Vickers. Os resultados dos ensaios dilatométricos para compósitos com teores de zircônia superiores a 50% e com taxas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min até 1200°C, apresentaram uma contração linear maior em torno a 900°C, e para composições com taxa de aquecimento de 15°C/min em torno a 1000°C, indicando que o processo de densificação se iniciou a temperaturas inferiores que as outras composições observadas nas curvas dilatométricas para essas mesmas taxas de aquecimento. Os DSC dos compósitos apresentaram uma mudança correspondente à precipitação dos carbeto de cromo próprios do aço inox austenítico. A adição de zircônia ao aço inoxidável inibiu a precipitação dos carbeto, indicado pelo aparecimento de um pico nas amostras composta somente pelo aço inoxidável.

Palavras-chave: MGF. Aço Inox. Zircônia. Compósitos.

ABSTRACT

GRAJALES, A. L. **Functionally graded materials (FGM) based on 316 Stainless Steel and Zirconia**. 110p. Dissertação de Mestrado em Ciências & Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Functionally graded materials (FGM) based on stainless steel and ceramics has aroused interest in many technological areas: structural, thermal, electrical, biomedical and military, and has inspired researchers to combine properties and features which are not present in conventional samples, and is considered to be an alternative in the preparation of high efficient motors parts, cutting tools and structural coatings for chemical reactors. The incorporation of metal and ceramic in a graduated structure allows the integration of many desirable properties that combine advantages of metallic and ceramic materials. Ceramic components are capable of withstanding high temperatures and have high corrosion resistance, while the metallic components provide a higher mechanical resistance, in particular ultimate tensile strength and ductility, and therefore less susceptible to catastrophic fracture. In this work, composites with variable levels of 316L Stainless Steel and Yttria Stabilized Zirconia, obtained by high-energy milling process, were prepared and characterized, in order to determine the thermal behavior of each composition, with the aim of planning the sintering of a FGM with gradation of chemical composition. X-rays diffractometry (XRD), dilatometric analyses and differential scanning calorimetry (DSC) were performed for composites materials with distinct proportions of Stainless Steel and Zirconia, with the objective of analyzing the influence of the composition, as the heating rate the behavior of Stainless Steel/Zirconia layers during sintering. Additionally, were built by powder metallurgy and characterized three samples of FGM. The samples of MGFs were characterized in the optical microscope and scanning electron microscope (SEM). Chemical microanalysis was done by the technique of energy dispersive spectroscopy (EDS) of FGM1 and EDS-Line Scan Analysis of samples and FGM2 and FGM3. Finally, the phases present in the samples were measured by Vickers penetration technique. The results of dilatometric tests for composites with levels higher than zirconia to 50 % and heating rates of 5 °C/min and 10°C/min up to 1200°C showed a greater linear shrinkage around 900°C, and compositions at a heating rate of 15°C/min to about 1000°C, indicating that the densification process is starting at temperatures below that observed in other compositions dilatometric curves for these same heating rates. The DSC of the composites showed a change corresponding to the chrome carbides precipitation own austenitic stainless steel. The zirconia addition to stainless steel inhibited the carbides precipitation, indicated by the appearance of a peak in the samples composed only of stainless steel.

Keywords: FGM. Stainless steel. Zirconia. Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama do gradiente da microestrutura metal/cerâmica (a), secção rica em metal (b), secção intermediária (c) e secção rica em cerâmica (d).....	32
Figura 2. Obtenção de MGF a verde por co- prensagem.....	33
Figura 3. Tensões residuais de um material laminar de materiais puros (a), com gradiente funcional laminado (b) e (c) e com gradiente contínuo (d).....	34
Figura 4. Zircônia: a) Cúbica b) Tetragonal e c) Monoclínica.....	37
Figura 5. Adição de óxido de ítria (Y_2O_3) permitindo a estabilidade cristalográfica da forma cúbica da zircônia (ZrO_2).....	38
Figura 6. Diagrama de fases dos sistemas ZrO_2/Y_2O_3	40
Figura 7. Esquema do mecanismo de tenacificação da zircônia por transformação de fase.....	41
Figura 8. Mecanismo de tenacificação por transformação da zircônia.....	42
Figura 9. Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca e a consequente transformação para a fase monoclínica.....	43
Figura 10. Desenvolvimento de tensões superficiais na cerâmica de zircônia, originadas pela transformação tetragonal – monoclínica.....	44
Figura 11. Diagrama de fases dos sistemas Fe-Cr.....	47
Figura 12. Adição de átomos de níquel no aço inox austenítico 316 são arranjados nas arestas do cubo e nos centros das faces.....	48
Figura 13. Metodologia de análise.....	53

Figura 14. Dimensões dos corpos de prova a verde.....	56
Figura 15. Exemplo do princípio funcional de um fluxo de calor no DSC.....	62
Figura 16. Diagrama do processamento na obtenção do MGF.....	63
Figura 17. Exemplo de corpo de prova MGF.....	64
Figura 18. Ciclos térmicos dos MGFs para taxas de aquecimento / resfriamento de 5°C/min e 10°C/min.....	65
Figura 19. Técnica de impressão Vickers para a medida de dureza na superfície do compósito MGF.....	67
Figura 20. Valores de retração linear em função da temperatura das composições com taxa de aquecimento a 5°C/min até 1200°C. (S5-SP1200).....	70
Figura 21. Valores de retração linear em função da temperatura das composições com taxa de aquecimento a 10°C/min até 1200°C. (S10-SP1200).....	71
Figura 22. Valores de retração linear em função da temperatura das composições com taxa de aquecimento a 15°C/min até 1200°C. (S15-SP1200).....	72
Figura 23. Difrátogramas dos diferentes compósitos para taxa de aquecimento de 5°C/min (a), 10°C/min (b) e 15°C/min (c) até 1200°C.....	74
Figura 24. Curvas DSC das composições com taxa de aquecimento a 5°C/min até 1200°C. (DSC S5-SP1200).....	76
Figura 25. Curvas DSC das composições com taxa de aquecimento a 10°C/min até 1200°C. (DSC S10-SP1200).....	78
Figura 26. Curvas DSC das composições com taxa de aquecimento a 15°C/min até 1200°C. (DSC S15-SP1200).....	80

Figura 27. Valores de densidade relativa variando o teor de zircônia para composições com taxa de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C.....	84
Figura 28. Micrografia do corte transversal da amostra MGF1.....	87
Figura 29. Micrografia do corte transversal da amostra MGF2.....	87
Figura 30. Micrografia do corte transversal da amostra MGF3.....	89
Figura 31. Micrografias das composições 80A_20Z (a), 70A_30Z (b), 40A_60Z (c), 30A_70Z (d), e 20A_80Z(e) presentes no MGF1.....	89
Figura 32. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MGF1 com superfícies polidas das composições 80A_20Z (a), 70A_30Z (b), 70A_30Z e 40A_60Z (c), 40A_60Z (d), 30A_70Z (e), 30A_70Z e 20A_80Z (f) e 20A_80Z(g).....	90
Figura 33. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MGF2 com superfícies polidas das composições 80A_20Z e 70A_30Z (a), 50A_50Z e 40A_60Z (b), 40A_60Z e 30A_70Z (c) e 20A_80Z (d).....	91
Figura 34. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MGF3 com superfícies polidas das composições 80A_20Z e 40A_60Z (a), 40A_60Z e 30A_70Z (b), e 20A_80Z (c).....	92
Figura 35. Micrografia eletrônica de varredura da amostra MGF1.....	93
Figura 36. Micrografia eletrônica de varredura da amostra MGF2.....	93
Figura 37. Micrografia eletrônica de varredura da amostra MGF3.....	94
Figura 38. Mapeamento da primeira camada 80A_20Z (a) e última camada 20A_80Z (b) da amostra MGF1, onde a cor amarela é a zircônia e a cor laranja é o aço Inox.....	96

Figura 39. Espectros da primeira camada 80A_20Z (a) e última camada 20A_80Z (b) da amostra MGF1.....	96
Figura 40. <i>EDS – Line Scan Analysis</i> do MGF2 para o elemento (Zr) ao longo da amostra.....	97
Figura 41. <i>EDS – Line Scan Analysis</i> do MGF3 para o elemento (Zr) ao longo da amostra.....	97
Figura 42. Microdureza Vickers das fases presentes na composição para cada camada no MGF1.....	98
Figura 43. Microdureza Vickers das fases presentes na composição para cada camada no MGF2.....	99
Figura 44. Microdureza Vickers das fases presentes na composição para cada camada no MGF3.....	99
Figura 45. Perfil de microdureza para MGF1.....	100
Figura 46. Perfil de microdureza para MGF2.....	101
Figura 47. Perfil de microdureza para MGF3.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da Zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizador e raio do Zircônio.....	38
Tabela 2. Classificação e alguns exemplos de aços inoxidáveis.....	46
Tabela 3. Características do pó de Zircônia TZ-3Y-E- Tosoh.....	51
Tabela 4. Características do pó de Aço Inox 316L – Brats.....	51
Tabela 5. Composições aço inox / zircônia.....	54
Tabela 6. Massas e volumes utilizados na preparação de misturas das diferentes composições.....	55
Tabela 7. Valores da retração linear para composições com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C.....	73
Tabela 8. Valores da temperatura (°C) dos picos do DSC S5-SP1200.....	77
Tabela 9. Valores da temperatura (°C) dos picos do DSC S10-SP1200.....	79
Tabela 10. Valores da temperatura (°C) dos picos do DSC S10-SP1200.....	80
Tabela 11. Valores da densidade aparente e densidade teórica das diferentes composições para velocidades de aquecimento 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min a 1200°C.....	82
Tabela 12. Valores da densidade aparente relativa para os compósitos contendo diferentes teores de zircônia	82
Tabela 13. Valores de retração linear das composições utilizadas na fabricação dos MGFs com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C.....	83

Tabela 14. MGFs sinterizados com taxas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min.....85

Tabela 15. Valores da densidade, densidade relativa, perda de massa e retração linear e total para as peças MGF1, MGF2 e MGF3 para taxas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min sinterizadas a 1200°C.....86

Tabela 16. Elementos químicos constituintes nas micrografias da Figura 35, além de sua porcentagem em peso e porcentagem atômica para o MGF 1.....95

LISTA DE ABREVIATURAS

MGF- Materiais com gradiente funcional.

DSC- Calorimetria exploratória diferencial.

ZrO₂- Óxido de Zircônia.

MEV- Microscópio eletrônico de varredura.

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva.

PSZ- Zircônia parcialmente estabilizada.

FSZ- Zircônia totalmente estabilizada.

Mg²⁺- Íon magnésio.

Ca²⁺- Íon cálcio.

Y³⁺- Íon ítria.

MgO- Óxido de magnésio.

CaO- Óxido de cálcio.

Y₂O₃- Óxido de ítria.

°C- Graus Celsius.

CFC- Cúbica de faces centrada.

AISI-SAE- American Iron and Steel Institute – Society of Automotive Engineers.

“A” - indica Aço inox 316L

“Z” - indica Zircônia estabilizada com ítria

Ø – Diâmetro.

Tn- Toneladas.

S5-SP1200- Taxa de aquecimento de 5°C/min até 1200°C.

S10-SP1200- Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1200°C.

S15-SP1200- Taxa de aquecimento de 15°C/min até 1200°C.

DRX- Difração de Raios-X.

g- Gramas.

h- Horas.

RPM- revoluções por minuto.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASTM - American Society For Testing and Materials.

c_p- calor específico

T_R- temperatura de referência.

T_P- temperatura da amostra.

SE- elétrons secundários.

BSE- elétrons retroespalhados.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1 Objetivos.....	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 Processo de fabricação de peças com gradiente funcional.....	31
2.2 Método de obtenção do MGF.....	33
2.3 Tensões residuais nos MGFs.....	34
2.4 Zircônia.....	36
2.4.1 Estabilização da Zircônia.....	36
2.4.2 Diagrama de fases do sistema ZrO_2/Y_2O_3	39
2.4.3 Fatores que influenciam a transformação tetragonal – monoclínica.....	40
2.4.4 Mecanismo de tenacificação da zircônia.....	41
2.5 Aço Inoxidável.....	44
2.5.1 Classificação dos aços inoxidáveis.....	44
2.5.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	44
2.5.3 Aços Inoxidáveis Ferríticos.....	45
2.5.4 Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	45
2.5.5 Aço inoxidável austenítico 316L.....	47
2.6 Compósito Metal/ Cerâmico.....	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 Materiais Utilizados.....	51
3.2 Metodologia de Análise.....	52
3.2.1 Preparação das Composições.....	52
3.2.2 Moagem.....	55
3.2.3 Secagem e Desaglomeração.....	56
3.2.4 Conformação dos Corpos de Prova.....	56
3.3 Determinação da densidade dos corpos de prova.....	57
3.3.1 Densidade Relativa.....	58
3.3.2 Perda de massa.....	58
3.3.3 Retração linear.....	59
3.3.4 Retração total.....	59

3.4	Análise dilatométrica.....	59
3.5	Difração de Raios-X.....	60
3.6	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	61
3.7	Conformação do Material com Gradiente Funcional (MGF).....	62
3.8	Sinterização.....	64
3.9	Caracterização dos corpos de prova MGF.....	65
3.9.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
3.9.2	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	66
3.9.3	Microdureza Vickers.....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1	Análise dilatométrica.....	69
4.2	Caracterização das fases presentes – DRX.....	73
4.3	Análise DSC – Calorimetria exploratória diferencial.....	75
4.4	Densidade.....	81
4.5	Preparação e caracterização das peças com gradiente funcional.....	85
4.6	Caracterização dos MGFs.....	86
4.7	Micro análise química por EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	94
4.8	<i>EDS- line scan analysis</i>	97
4.9	Dureza Vickers.....	98
5	CONCLUSÕES.....	103
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

1. INTRODUÇÃO

O termo Materiais com gradiente funcional (MGF) foi criado na década de 1980 por um grupo de cientistas japoneses, que inicialmente, desenvolveram peças para utilização como barreira térmica em estruturas aeroespaciais e reatores de fusão. Desde então, peças de alta resistência têm sido desenvolvidas utilizando os MGFs em componentes estruturais submetidos a altas temperaturas (Kawasaki e Watanabe, 1997), e têm sido considerados como alternativas na fabricação de partes de motores de alta eficiência e ferramentas de corte (Suresh, 2001).

Um MGF designa peças ou dispositivos que apresentam variação gradual de composição e/ou microestrutura com a posição, o que resulta em mudanças nas propriedades ao longo do volume na peça.

Materiais com Gradiente Funcional têm sido de considerável interesse em muitas áreas tecnológicas (He, Ma e Tan, 2009): estruturais, (Sun, Sneller e Kwon, 2008), térmicas (Bhattacharyya, Kumar e Kapuria, 2008), elétricas (Takagi *et al.*, 2003), biomédicas (Chu, 2003), e militares (Gooch *et al.*, 1999), e têm inspirado muitos pesquisadores a combinar propriedades e funcionalidades não encontradas em peças convencionais (Suresh, 2001).

Um dos maiores desafios ao se produzir estruturas heterogêneas, como no caso dos MGFs, é planejar as transições entre regiões com diferentes microestruturas, e selecionar os componentes adequados, assim como a técnica de manufatura apropriada para atingir uma continuidade entre as regiões com diferentes densidades ou coeficientes de expansão linear (Kieback, Neubrand e Riedel, 2003). Ademais, considerando sistemas cerâmicos ou metal/cerâmicos, durante a aplicação das técnicas devem ser consideradas a temperatura e o tempo de patamar durante a sinterização, assim como as taxas de aquecimento e resfriamento, onde geralmente as regiões com densidades, coeficientes de dilatação térmica linear, diferentes valores de porosidade total e tamanhos de poros podem contrair de forma desigual e desta forma ocorrer o aparecimento de tensões internas, causando trincas e danos na peça (Kawasaki e Watanabe, 1997; Kieback, Neubrand e Riedel, 2003; He, Ma e Tan, 2009). As etapas de processamento dos MGFs como a secagem e a sinterização devem ser adaptadas aos mesmos, tentando que o gradiente não se destrua ou altere de forma incontrollada (Kieback, Neubrand e Riedel, 2003).

A incorporação de metal e de cerâmica em uma estrutura graduada permite a integração de muitas propriedades desejáveis que combinam ambas vantagens do metal e a cerâmica (He, Ma e Tan, 2009), visto que os componentes cerâmicos são capazes de suportar altas temperaturas e possuem alta resistência a corrosão, enquanto os componentes metálicos apresentam maior tenacidade à fratura e reduzem a probabilidade de ocorrência de fratura catastrófica.

Os MGFs estudados nesse trabalho são compostos heterogêneos com teores variáveis de aço inoxidável 316L e Zircônia estabilizada com ítria, cuja variação da fração volumétrica dos constituintes, apresenta uma mudança suave e contínua de uma superfície a outra. A síntese destes pós foi realizada em um moinho planetário de alta energia, com atmosfera controlada, alcançando tamanhos finos de partículas com distribuição homogênea. Foram preparadas e caracterizadas diferentes composições de aço inox/zircônia para determinar o comportamento térmico de cada uma delas, pelas técnicas de análises dilatométrica e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para diferentes taxas de aquecimento, e estudar a influência do teor de ZrO_2 na retração linear e retração total das peças. Adicionalmente, foram construídas por metalurgia do pó e caracterizadas três peças de MGF, produtos das melhores combinações das composições anteriormente nomeadas, determinados a partir dos dados dos ensaios anteriores: das taxas de retração e valores de retração linear total das mesmas. As peças de MGFs foram caracterizadas no microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foi feita microanálise química pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da peça MGF1 e EDS- Line Scan Analysis das peças MGF2 e MGF3. Finalmente, as durezas das fases presentes nas superfícies das camadas dos MGFs foram medidas pela técnica de penetração Vickers.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Desenvolver peças com gradiente funcional (MGF) a base de aço inoxidável 316L e zircônia estabilizada com ítria.

Objetivos Específicos

- Caracterizar termicamente cada um dos compósitos com diferentes concentrações de aço inox/zircônia, obtidos por moagem de alta energia.
- Selecionar os compósitos com valores de retração linear próximos para atingir uma continuidade entre as regiões com diferentes densidades e coeficientes de dilatação térmica linear.
- Desenvolver e caracterizar os MGFs a base de aço inoxidável 316L/zircônia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Materiais com gradiente funcional (MGFs) são definidos como peças que apresentam composição, microestrutura e propriedades específicas superiores aos materiais homogêneos com os mesmos ou similares elementos (Kawasaki e Watanabe, 1997), dada a sinergia envolvida nas peças com gradiente funcional. Em um material com gradiente funcional, as propriedades mudam gradualmente com a posição, isto é, o gradiente no material é causado por uma variação contínua na microestrutura (Kieback, Neubrand e Riedel, 2003; He, Ma e Tan, 2009).

Um MGF tradicional consiste de várias camadas com diferentes composições químicas que, por sua vez, apresentam comportamentos térmicos diferentes. A variação de temperatura pode ocasionar o aparecimento de tensões térmicas residuais, causadas por valores distintos de retração linear de cada camada, além da deformação total da peça, devido às características heterogêneas ao longo do MGF.

Vários métodos já foram propostos para fabricar MGFs, os quais incluem: colagem de barbotina, sinterização a laser, spray térmico, infiltração reativa, centrifugação de suspensão, entre outros (Kieback, Neubrand e Riedel, 2003).

2.1 Processo de fabricação de peças com gradiente funcional

O processo de fabricação de um MGF geralmente pode ser dividido em duas etapas: a primeira é a construção/conformação do MGF e a segunda, consiste no tratamento térmico, normalmente sinterização, no caso de materiais cerâmicos ou metálicos obtidos por metalurgia do pó (Kieback, Neubrand e Riedel, 2003).

A incorporação de metal e de cerâmica em uma estrutura graduada permite a integração de muitas propriedades desejáveis que combinam ambas vantagens do metal e a cerâmica (He, Ma e Tan, 2009). A transição gradual de composição através de uma interface entre dois materiais (metal - cerâmico), essencialmente, pode reduzir as tensões térmicas

presentes na interface entre os mesmos, limitando com isso as tensões em lugares críticos e, portanto minimizando possíveis danos e o aparecimento de trincas. Similarmente, a força impulsora para o crescimento das trincas através da interface pode ser aumentada ou reduzida mediante a alteração dos gradientes das propriedades elásticas e plásticas através da interface (Suresh, 2001).

A Figura 1 mostra um diagrama do gradiente da microestrutura metal/ cerâmica com variação em sua composição (a), onde (b) representa secção rica em metal, (c) secção intermediária e (d) secção rica em cerâmica.

Figura 1. Diagrama do gradiente da microestrutura metal/cerâmica (a), secção rica em metal (b), secção intermediária (c) e secção rica em cerâmica (d). Fonte: (Grujicic e Zhao, 1998).

Basicamente, há dois processos para fabricar compósitos MGF: O primeiro, escolhido neste projeto, denomina-se materiais laminados com gradiente funcional, que têm uma estrutura em multicamadas, na qual um material laminar possui uma espessura determinada e varia sua composição química desde uma região até a outra. O segundo tipo de MGF, é chamado de materiais com gradiente funcional contínuo e se distinguem pela ausência de interfaces definidas no gradiente (Sánchez Herencia, 1996).

2.2 Método de obtenção do MGF

Na obtenção dos MGFs laminados, algumas técnicas podem ser utilizadas como, por exemplo: por via sólida, por via úmida e via vapor. As técnicas por via sólida envolvem múltiplos passos de preparação, como a mistura, a moagem, etapa de conformação e sinterização (Sánchez Herencia, 1996; Leitão, 2002). Por sua vez, na síntese via vapor, compostos químicos são depositados seletivamente na forma de partículas nanométricas de alta pureza. Essa técnica apresenta alto custo do equipamento e matérias-primas escassas. E por via úmida possibilita-se a produção de materiais homogêneos em formas complexas, fornecendo fácil controle estequiométrico dos metais envolvidos (Sánchez Herencia, 1996; Leitão, 2002).

O método escolhido neste trabalho, foi de moagem de alta energia seguido de co-prensagem de pós. A espessura de cada camada foi controlada por meio da quantidade de material e a pressão aplicada. A co-prensagem, se baseia na compactação de pós de diferentes teores de material contidos no interior de uma matriz rígida, através da aplicação de pressão, contribuindo na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas, além de ser um procedimento de conformação de elevada reprodutividade e facilidade de automação (Figura 2).

Figura 2. Obtenção de MGF a verde por co- prensagem. Fonte: (Sánchez Herencia, 1996).

2.3 Tensões residuais nos MGFs

Devido à variação de propriedades térmicas e mecânicas presentes nos materiais metálicos e cerâmicos, desenvolvem-se tensões residuais nas regiões de interface cerâmica/metal, as quais afetam o rendimento e vida útil da mesma, ocasionando trincas dentro da região cerâmica, acompanhado de deformação plástica pela formação e crescimento de vazios no metal (Grujicic e Zhao, 1998). A magnitude das tensões residuais pode ser reduzida como se estabelece em diversas investigações e redistribuídas de uma maneira desejada (Sánchez Herencia, 1996; Mishina, Inumaru e Kaitoku, 2008), introduzindo-se uma camada intermediária entre os dois materiais. Esta camada intermediária na região graduada deve ser composta por um número finito de camadas, cada uma com frações volumétricas distintas dos dois materiais, onde se obtêm diferentes espessuras destas camadas (Grujicic e Zhao, 1998).

Na figura 3, pode-se observar a representação das tensões residuais presentes nos materiais com gradiente funcional laminado e com gradiente funcional contínuo para diferentes números de camadas e composições em uma peça metal/cerâmica, onde, a magnitude das tensões residuais pode ser reduzida e redistribuída de uma maneira desejada. A diferença destes dois tipos de MGF se baseia pela presença ou ausência de interfaces definidas.

Figura 3. Tensões residuais de um material laminar de materiais puros (a), com gradiente funcional laminado (b) e (c) e com gradiente contínuo (d). Fonte: (Sánchez Herencia, 1996).

A mecânica de compactação depende da consistência e das propriedades reológicas do material. O pó com pequeno teor de umidade ou contendo um ligante preenche uma matriz metálica ao qual é aplicada uma determinada pressão, através de um punção, para a formação do compacto a verde.

A prensagem uniaxial compreende três estágios de compactação: preenchimento da matriz, compactação e conformação, e por último a ejeção. A matriz e os punções devem possuir elevada resistência à abrasão e ajuste deslizante para evitar que partículas do pó prensado penetrem no interstício entre a parede da matriz e a superfície externa lateral do punção durante a prensagem, provocando um desgaste prematuro do conjunto.

Ao se considerar materiais unidos entre si com diferentes coeficientes de expansão térmica ($17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o aço inox e $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para zircônia), durante o tratamento térmico, ocorre uma dispersão dos valores totais e taxa de deformação, o que faz com que a camada de maior coeficiente de expansão esteja submetida a uma tração residual, enquanto a camada com menor coeficiente de expansão encontre-se em compressão. Quando algum dos materiais não é capaz de suportar a tração ou a compressão à que se vêem submetidos, produzem-se trincas que degradam as propriedades das peças, impedindo seu uso para certas aplicações.

Ao introduzir uma camada de material (A+B) composto pela mistura dos dois materiais puros (A) e (B), o coeficiente de expansão de dita camada (A+B) é dado pela média ponderada dos valores de cada material, de modo que a deformação entre as camadas será menor e portanto as tensões das camadas também serão menores (Figura 3b). Se o número de camadas aumenta, as tensões residuais são minimizadas, de modo que a degradação nas propriedades também será menor (Figura 3c). Portanto, assim são desenvolvidos os materiais com gradiente funcional de estrutura contínua, sem interfaces definidas e ausentes de tensões de cisalhamento concentradas nas interfaces, sendo que as tensões são função das composições (figura 3d) (Sánchez Herencia, 1996).

No processo de fabricação dos materiais com gradiente funcional nesse trabalho a base de metal/cerâmica, têm sido selecionado o aço inox 316L e zircônia estabilizada com ítria por apresentar o aço inox limite de escoamento e resistência à tração inferiores aos outros tipos de aços austeníticos, além de ter boa resistência à corrosão e boa conformabilidade e

soldabilidade. A zircônia possui boa resistência à fratura, baixa condutividade térmica, elevada resistência à corrosão e coeficiente de expansão térmica semelhante à das ligas de aço.

Os materiais envolvidos são descritos a seguir:

2.4 ZIRCÔNIA

A Zircônia, ou óxido de zircônia, é um material cerâmico excepcional devido ao grande número de possíveis aplicações que vão desde ferramentas de corte até sensores de oxigênio. A zircônia pura é polimórfica na temperatura ambiente, passando por transformações de fase até seu ponto de fusão. Para aplicações de óxidos cerâmicos à base de zircônia, o óxido é modificado pela adição de estabilizantes da fase cúbica, os quais são adicionados em quantidades suficientes para formar a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) ou a zircônia totalmente estabilizada (FSZ) que têm a estrutura cúbica estável desde a temperatura ambiente até próxima do seu ponto de fusão.

2.4.1 Estabilização da Zircônia:

O interesse científico e tecnológico em zircônias estabilizadas é grande devido principalmente ao seu comportamento mecânico. Pode-se fazer uso da transformação tetragonal – monoclinica para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura de um compósito cerâmica/cerâmica ou cermeto.

A Zircônia exibe três formas polimórficas bem definidas:

A Zircônia apresenta estrutura monoclinica à temperatura ambiente e esta fase é estável até 1170°C, quando se transforma em tetragonal que é estável até 2370°C, quando se torna cúbica até próximo da temperatura de fusão a 2680°C (Leitão, 2002).

As estruturas cristalinas tetragonal e cúbica são obtidas em temperaturas altas e podem ser estabilizadas em temperaturas baixas, quando a zircônia é dopada com cátions que possuem números de valência pequenos como, por exemplo, os cátions alcalinos terrosos Mg^{2+} , Ca^{2+} e os cátions com terras raras Y^{3+} , que se incorporam à estrutura cristalina da zircônia.

Na figura 4, podem-se observar as estruturas cristalinas da Zircônia em suas formas cúbica, tetragonal e monoclínica.

Figura 4. Zircônia: a) Cúbica b) Tetragonal e c) Monoclínica. Fonte: (<http://www.keramverband.de/pic/bild12.gif> , acessada em 15/10/2012).

A transformação tetragonal a monoclínica é acompanhada por uma variação de volume (3-5%), suficiente para exceder a resistência do material e resultar na fratura do mesmo. Como consequência, não é possível a fabricação de componentes de zircônia pura, devido à falha espontânea que ocorre no resfriamento pós-sinterização.

A adição de óxidos estabilizadores com estrutura cúbica como MgO , CaO e Y_2O_3 permite a estabilidade cristalográfica da forma cúbica da zircônia desde a temperatura ambiente até próximo ao ponto de fusão (Figura 5). Isso, consequentemente, evita a expansão de volume que ocorre na mudança de fase tetragonal - monoclínica, que é prejudicial na fabricação de peças de zircônia (Leitão, 2002). Os estabilizadores mais adequados são óxidos cujos cátions possuam estrutura cristalina cúbica e razão da diferença entre raios dos cátions em relação ao raio do zircônio inferior a 40%. A Tabela 1 apresenta alguns óxidos estabilizadores e suas respectivas razões percentuais.

Figura 5. Adição de óxido de ítria (Y_2O_3) permitindo a estabilidade cristalográfica da forma cúbica da zircônia (ZrO_2). Fonte: (<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/00/YSZ.jpg/220px-YSZ.jpg>, acessada em 21/11/2013).

Tabela 1. Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da Zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizador e raio do Zircônio.

Elemento	Raio Iônico (Å)	R(%)
Zr^{4+}	0,84	-
Ba^{2+}	1,42	+69
Ca^{2+}	1,12	+33
Ce^{4+}	0,97	+15
Hf^{4+}	0,83	+1
Mg^{2+}	0,89	+6
Sc^{3+}	0,87	+3,6
Sr^{2+}	1,26	+50
Y^{3+}	1,019	+21
Yb^{3+}	1,125	+36

2.4.2 Diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

No diagrama de fases da Figura 6 do sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, é possível observar a região de estabilidade da solução sólida tetragonal, cuja temperatura mínima de formação desta fase cristalina é da ordem de 250°C. A região da fase tetragonal em solução sólida se estende até aproximadamente 5% em mol de ítria. Isto, em conjunto com a temperatura baixa de transformação eutetóide da zircônia, que é em torno de 520°C, favorece a estabilização da fase tetragonal em temperaturas de sinterização entre 1400°C e 1600°C. A transformação da zircônia tetragonal em monoclinica é um fenômeno influenciado pela temperatura, vapor, tamanho de grão e pela concentração do óxido estabilizador (Sundh e Sjögren, 2006).

As cerâmicas de zircônia são geralmente produzidas na faixa entre 2,5% a 3,5% de Y_2O_3 com aquecimento a 1400-1500°C seguido de resfriamento rápido no forno, gerando assim policristais de ZrO_2 tetragonal. Materiais de zircônia parcialmente estabilizada também podem ser produzidos para teores de Y_2O_3 entre 3% e 6% em mol.

Uma quantidade de 3% mol de Y_2O_3 garante contra a instabilidade da homogeneidade química, quando uma transformação espontânea para a forma monoclinica pode ocorrer levando-se a uma degradação das propriedades mecânicas (Juárez *et al.*, 2000); enquanto uma concentração inferior a 2% parece oferecer queda na tenacidade à fratura devido à transformação de fase tetragonal para monoclinica (Nettleship e Stevens, 1987).

Na zircônia parcialmente estabilizada com ítria ocorre uma segunda fase tetragonal chamada T'. Esta segunda fase tetragonal é também chamada de “não transformável”, pois ela é resistente à transformação para monoclinica. Nessa fase há uma maior concentração de ítria do que na fase convencional, sendo mais difícil a sua diferenciação da fase cúbica (Esquivias *et al.*, 1996).

Figura 6. Diagrama de fases dos sistemas $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$. Fonte: ([http://www.azom.com/images/Article/Images/ImageForArticle_5780\(2\).jpg](http://www.azom.com/images/Article/Images/ImageForArticle_5780(2).jpg), acessada em 15/10/2013).

2.4.3 Fatores que influenciam a transformação tetragonal – monoclínica

A literatura relata que a fase tetragonal, cuja transformação para a fase monoclínica resulta no aumento da tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia, sofre a influencia de vários fatores. Cada fator influencia para que a transformação de fases cristalinas aconteça ou seja dificultada.

Dentre os fatores que influenciam a transformação tetragonal – monoclínica das cerâmicas de zircônia podem ser citados: defeitos (Alvarez *et al.*, 1998), partículas ou grãos (Jansen *et al.*, 1998; Subbarao, 1998), tipo e quantidade do dopante/estabilizante (Chang, Wang e Lee, 1997; Shi, Huang e Yan, 1998), energia do sistema (Hirano *et al.*, 1998) e temperatura (Hirano *et al.*, 1998).

2.4.4 Mecanismo de tenacificação da zircônia

A expansão de volume da transformação tetragonal- monoclínica pode ser usada como vantagem para aumentar tanto a tenacidade à fratura, quanto à resistência mecânica das cerâmicas e cermetos. Esta transformação de fase atua dificultando a propagação das trincas e aumentando assim, a tenacidade da peça (Figura 7). A estabilização parcial da zircônia através de óxidos como a ítria permite mantê-la na fase tetragonal metaestável em condições ambientes. Sendo assim, o campo de tensões em frente a uma trinca que se propaga faz com que essas partículas tetragonais mantidas metaestavelmente sofram transformação para a fase monoclínica estável. Acompanhando esta transformação, há um ligeiro aumento no volume da partícula e o resultado são tensões compressivas sobre as superfícies da trinca nas regiões próximas à suas extremidades, as quais tendem a estrangular e a fechar a trinca, obstruindo, dessa forma, o seu crescimento.

É conhecido na literatura o potencial da zircônia em aumentar tanto a resistência como a tenacidade de materiais cerâmicos, devido à transformação de partículas tetragonais metaestáveis induzidas pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca. A mudança de volume e deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do cerâmico à propagação da trinca (Nettleship e Stevens, 1987).

Figura 7. Esquema do mecanismo de tenacificação da zircônia por transformação de fase. Modificada da Fonte: (Callister e Rethwisch, 2007).

Na zircônia parcialmente estabilizada (3% - 4 % mol de Y_2O_3), a fase tetragonal é estável à temperatura ambiente, no entanto, sob um estado de tensão, poderá ocorrer a transformação tetragonal – monoclinica acompanhada do aumento de volume em cerca de 4,5% comprimindo a trinca e se opondo a sua propagação. Um aumento na resistência também é obtido, já que a energia associada à propagação da trinca é dissipada na transformação de fase tetragonal – monoclinica e nas forças compressivas geradas pela expansão volumétrica (Andreiulo, Gonçalves e Dias, 2011). Uma representação esquemática deste fenômeno é dada na Figura 8, onde o aumento volumétrico da transformação tetragonal – monoclinica comprime a trinca, dificultando sua propagação.

À medida em que a quantidade de óxido estabilizador é aumentada, ocorre a diminuição da energia livre associada à transformação e desta forma e partículas maiores são induzidas a permanecer na forma tetragonal metaestável (Nettleship e Stevens, 1987).

Figura 8. Mecanismo de tenacificação por transformação da zircônia. Fonte: (Andreiulo, Gonçalves e Dias, 2011).

A transformação da fase tetragonal para fase monoclinica, aliada a deflexão da trinca, pode desenvolver significativa melhoria na tenacidade da cerâmica de zircônia. Esta melhora é conseguida através de três diferentes mecanismos compreendendo microtrincas, aumento de tenacidade induzido por tensão e tensões superficiais compressivas:

- I. Aumento de tenacidade induzido por tensão: Uma trinca se propaga sob tensão, gerando um campo de tensões ao seu redor e principalmente na ponta da trinca. Como resultado, ocorre a transformação martensítica (fase tetragonal-

monoclínica), formando um campo de tensões compressivas próxima à ponta da trinca, que esta diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca (Cannon, 1989). Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da mesma. (Mamott *et al.*, 1991).

- II. Microtrincas: O aumento do volume gerado na transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induzem a nucleação de microtrincas na matriz. A trinca propaga-se até encontrar a partícula de fase monoclínica, depois é desviada e torna-se ramificada (Figura 9).

Figura 9. Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca e a consequente transformação para a fase monoclínica.

O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando consequentemente a tenacidade do corpo cerâmico. (Barinov e Krasulin, 1982).

- III. Tensões superficiais compressivas: Através de tratamentos mecânicos superficiais como retífica e polimento, ocorre a transformação da partícula, em que são desenvolvidas tensões de compressão na superfície da cerâmica (Figura 10). Como resultado, estas tensões aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica na superfície. A quantidade de fase monoclínica presente na superfície decresce rapidamente quando a superfície é cuidadosamente polida em camadas (Reed e Lejus, 1977).

Figura 10. Desenvolvimento de tensões superficiais na cerâmica de zircônia, originadas pela transformação tetragonal – monoclínica. Fonte: (Evans, 1985)

2.5 AÇO INOXIDÁVEL

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm no mínimo 11% de cromo, dado que, a partir deste teor, o cromo é suficiente para formar uma camada contínua de óxido de cromo em contato com o ar nas condições normais de temperatura e pressão. Esta camada atua como barreira que impede o avanço do processo corrosivo.

2.5.1 Classificação dos aços inoxidáveis

A classificação mais usada dos aços inoxidáveis é baseada na microestrutura que apresentam à temperatura ambiente. Nessas condições, são considerados os três grupos seguintes:

- I. Aços inoxidáveis Martensíticos.
- II. Aços inoxidáveis Ferríticos.
- III. Aços inoxidáveis Austeníticos.

2.5.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos:

São aços inoxidáveis com teores de carbono inferiores a 0,1%, teores de cromo entre 12% e 18% e teores de níquel entre 2% e 4%. Estes aços em altas temperaturas apresentam microestrutura austenítica, porém no resfriamento rápido a austenita presente transforma-se em martensita, conferindo dureza e resistência mecânica.

2.5.3 Aços Inoxidáveis Ferríticos:

São aços inoxidáveis que contêm de 16 a 30% de cromo, com teores de carbono inferiores a 0,5%. Quando o teor de cromo é alto e o carbono baixo, mantêm-se ferrítico mesmo em temperaturas relativamente altas, havendo apenas crescimento de grão. Teores de cromo muito elevados podem causar a formação da fase sigma, que se forma durante aquecimento prolongado entre 400°C e 500°C. Esta fase provoca queda de tenacidade e de ductilidade. Com tempos longos de aquecimento, entre 800°C e 850°C transforma-se em ferrita, restaurando a ductilidade e tenacidade.

2.5.4 Aços Inoxidáveis Austeníticos:

Nos aços inoxidáveis austeníticos a adição de níquel estabiliza a fase austenita à temperatura ambiente. Do mesmo modo que os aços inoxidáveis ferríticos, os austeníticos não sofrem transformação de fase com a mudança de temperatura. Em geral o teor de níquel varia entre 8 e 30%. Como desvantagem, apresentam sensibilidade à corrosão intergranular quando são expostos por longo tempo a temperaturas relativamente altas, principalmente quando os teores de carbono e cromo são mais altos, o que gera a formação de carbonetos nos contornos de grãos, que reduzem o teor de cromo na matriz, reduzindo a resistência a corrosão. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma estrutura cristalina Cúbica de faces centradas (CFC), que favorece a ductilidade e tenacidade.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma elevada resistência à corrosão, excelente soldabilidade, ductilidade superior ao dos aços ferríticos e martensíticos, propriedades criogênicas e resistência a elevadas temperaturas. Comparados com aços ao carbono possuem menor ponto de fusão, menor condutividade térmica, maior resistência elétrica e coeficientes de expansão térmica aproximadamente 50% maiores. Eles podem ser usados na indústria química, farmacêutica, para equipamentos hospitalares, aquecedores de ar, trocadores de calor, condensadores, filtros, válvulas e próteses humanas.

A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de aços inoxidáveis (martensíticos, ferríticos e austeníticos) designados pelo sistema AISI-SAE [*American Iron and Steel Institute – Society of Automotive Engineers*].

Tabela 2. Classificação e alguns exemplos de aços inoxidáveis.

Classificação	AISI-SAE	Exemplos
Martensíticos	Serie 400	410, 420, 431
Ferríticos		409, 430, 434
Austeníticos	Serie 200 - 300	304, 321, 316

Os tratamentos térmicos nos aços inoxidáveis são utilizados para produzir mudanças nas propriedades físicas, aliviar tensões residuais e aumentar resistência à corrosão. Frequentemente no mesmo tratamento pode se alcançar uma alta resistência à corrosão e ótimas propriedades mecânicas.

A serie 300 dos aços inoxidáveis austeníticos é mais comumente utilizada, com porcentagens de níquel entre 6 e 37% para estabilizar a austenita. Também contém molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio. Têm uma boa combinação de tenacidade e soldabilidade para serviços a baixas temperaturas. Esta serie pode se identificar porque são não magnéticos.

Na serie 200 o níquel esta em menor quantidade (até 6%) e mantém a estrutura austenítica com altos níveis de nitrogênio. O manganês entre 5 e 10%, é necessário para aumentar a solubilidade do nitrogênio na austenita. Caracterizam-se por ter um alto limite elástico e tensão de ruptura, mas sua ductilidade é baixa comparada com os aços inox da serie 300.

No diagrama de fases da Figura 11 do sistema Fe-Cr, pode-se observar a formação da fase sigma (σ) dos aços inoxidáveis austeníticos. Esta fase é rica em elementos estabilizadores de ferrita, como: cromo, molibdênio e silício. A precipitação dessa fase se inicia nos contornos de grão ou nas regiões de interface e é intensificada pela exposição a temperaturas da ordem de 700 a 900°C. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação da fase- σ . Sua formação nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre com comprometimento da resistência à corrosão devido ao empobrecimento do Cr e do Mo

presente ao redor da fase- σ formada na matriz. No diagrama de equilíbrio Fe-Cr da Figura 11 verifica-se que a solidificação se inicia com a formação da ferrita- δ . Por ter efeito ferritizante, o Cr reduz o campo de existência da austenita (γ), estabilizando a ferrita para teores superiores a 13% de cromo. Em temperaturas inferiores a 850 °C atinge-se o ponto de formação da fase- σ no diagrama de equilíbrio, em ligas contendo 20 – 70% de Cr quando expostas a temperaturas entre 500 e 850°C. Com altos teores de cromo, a fase- σ começa se a precipitar a partir da ferrita- δ a aproximadamente 820°C (Padilha, 1994).

Figura 11. Diagrama de fases dos sistemas Fe-Cr. Fonte: (<http://www.industrialheating.com/ext/resources/IH/Home/Images/ih0312-htdr-fig2-lg.jpg>, acessada em 26/03/2014).

2.5.5 Aço inoxidável austenítico 316L

Este tipo de aço cromo-níquel austenítico é o segundo mais popular aço inoxidável após Tipo 304, e faz parte da Série SAE 300. Possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e é amplamente disponível (Figura 12). Têm boa resistência à corrosão e excelente conformabilidade e soldabilidade (Tschiptschin e Pinedo, 2010).

Figura 12. Adição de átomos de níquel no aço inox austenítico 316 são arranjados nas arestas do cubo e nos centros das faces. Fonte: (<http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/wp-content/uploads/2013/09/Fig-31.png>, acessada em 15/11/2013).

O aço inox 316, tem entre 2-3% de Molibdênio em sua composição química que aumenta a sua resistência à corrosão. Este tipo de aço é muitas vezes referido como inoxidável "tipo naval", devido à sua maior resistência à corrosão por cloreto, portanto tornou-se um material muito adequado para utilização em ambientes de águas salgadas.

O aço tipo 316L é um variante do tipo 316 com um menor teor de carbono, com o limite de escoamento inferior e uma resistência à tração inferior. O aço inox 316L oferece melhor soldabilidade e reduz a possibilidade de corrosão em torno das áreas soldadas.

2.6 COMPÓSITO METAL/ CERÂMICO

Para fabricar um MGF metal/ cerâmico em camadas através de metalurgia do pó, pós individuais dos materiais de base devem ser misturados. A peça MGF consistirá dos materiais de base com as propriedades funcionais desejadas, e uma zona de ligação dos materiais de base constituídos por pós-misturados em quantidades variáveis que correspondem à arquitetura gradiente desejado.

Materiais com gradiente funcional tipicamente consistem de uma microestrutura composta que varia suas propriedades ao longo da peça. Produtos comuns como engrenagens devem ser resistentes o suficiente para suportar altas tensões de tração e torção, além de serem resistentes ao desgaste. Porém, combinar dois materiais diferentes pode ocasionar problemas

adicionais, tais como interfaces fracas e grandes diferenças nas propriedades como, por exemplo, nos módulos de elasticidade (Pines e Bruck, 2006).

Materiais com gradiente funcional a base de metal/ cerâmica têm sido o foco de intensas investigações devido a que estas estruturas compósitas proporcionam a combinação de ambas propriedades, tanto do metal como cerâmica (Jung e Choi, 1998). Particularmente, compósitos de aço inox/zircônia têm sido usados para aplicações industriais, sensores de oxigênio, barreiras térmicas, células de combustível, implantes dentários e próteses articulares (Muñoz *et al.*, 2006). Assim por exemplo, a dureza de um metal pode ser acoplada com a refratariedade de uma cerâmica, sem comprometer a resistência do metal ou a refratariedade da cerâmica (Ruys *et al.*, 2001).

Na atualidade, a zircônia de fase estabilizada vem sendo uma alternativa importante para substituir as estruturas de alumina usadas tradicionalmente, devido a sua grande resistência à fratura, elevadas propriedades mecânicas, baixa condutividade térmica, elevada resistência à corrosão, estabilidade em altas temperaturas e coeficiente de expansão térmica semelhante à das ligas de aço (Carlucci, 2008). O óxido de zircônio puro não pode ser usado para fabricar amostras cerâmicas sem estabilizadores. O papel destes estabilizadores (MgO, CaO e Y_2O_3) é reter a fase de alta temperatura, tetragonal, na temperatura ambiente, que dá à zircônia suas propriedades desejáveis de alta resistência (Leitão, 2002).

As interfaces geradas nos MGFs metal/cerâmicos têm uma serie de alterações na microestrutura do compósito, as quais podem ser criadas mediante camadas discretas ou através de variações contínuas conhecida com o nome de gradiente. Ao utilizar uma interface graduada pode se minimizar as diferenças de propriedades de um material para outro, no entanto, a fabricação de peças com estas interfaces tem seus problemas associados. Ao fabricar um MGF, tensões podem surgir devido a diferenças nas respostas termomecânicas do gradiente. Estas variações nas respostas termomecânicas resultam em tensões nas interfaces das camadas. Estudos anteriores de fabricação MGF, utilizando técnicas de processamento do pó, tais como: sinterização sem pressão, prensagem a quente e compressão isostática a quente, demonstraram que cada composição encolhe durante a sinterização a velocidades e quantidades diferentes, resultando em grandes deformações relativas entre as composições (Pines e Bruck, 2006).

Materiais compósitos metal/cerâmico submetidos a mudanças de temperaturas durante seu processamento ou durante seu serviço, podem gerar tensões internas como resultado da expansão térmica ou contração entre as fases constituintes. Esta variação térmica pode conduzir a deformação das diferentes camadas presentes na peça como consequência das propriedades elásticas e plásticas própria de cada composição (Pines e Bruck, 2006).

Um dos problemas na obtenção destes compósitos é o controle da espessura de cada camada, para diminuir as tensões residuais e obter peças com elevada resistência mecânica. Além de conseguir que a união entre as diferentes composições não degradem as propriedades por debilidade nas interfaces.

Devido às diferenças de propriedades térmicas e mecânicas em materiais cerâmicos e metálicos, tensões residuais desenvolvem-se em regiões próximas às interfaces metal/cerâmica durante a fabricação e sob carga térmica e mecânica em serviço. Estas tensões afetam o desempenho e o tempo de vida dos sistemas metal/cerâmico causando trincas dentro da cerâmica, acompanhado pela formação e crescimento de vazios no metal (Grujicic e Zhao, 1998).

As tensões residuais podem ser minimizadas e redistribuídas de uma maneira desejada se uma camada intermediária é colocada entre os outros materiais. A microestrutura e propriedades dentro destas camadas devem variar de forma gradual entre uma camada para outra (Grujicic e Zhao, 1998). As diferentes fases microestruturais presentes nas camadas nos MGF exercem diferentes funções devido às variações graduais das frações volumétricas dos materiais constitutivos. Isso significa que, as propriedades dos materiais apresentam uma mudança suave e continua de uma superfície à outra, eliminando assim problemas de interfaces e concentrações de esforços térmicos. Isso se baseia no fato que componentes cerâmicos são capazes de suportar altas temperaturas devido a suas características de resistência térmica, ao passo que os componentes metálicos proporcionam uma maior ductilidade e reduzem a possibilidade de fratura catastrófica.

Pode-se dizer que a principal vantagem do compósito metal/cerâmico frente às alternativas tradicionais é a possibilidade mediante o MGF de eliminar os esforços térmicos mediante a camada intermediária de composição gradual.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho são: Zircônia estabilizada com 3% em mol de ítria (Y₂O₃), TZ-3Y-E (LOTE Z306234P) da Tosoh Corporation, Japão. Tem um tamanho médio de partículas de 0,3µm (dado fornecido pelo fabricante). Na Tabela 3 se apresenta as características do pó fornecido pelo fabricante.

Tabela 3. Características do pó de Zircônia TZ-3Y-E- Tosoh.

CARACTERÍSTICAS DO PÓ	TZ-3Y-E
Y ₂ O ₃ (mol%)	3
Área Superficial específica (m ² /g)	16±3
CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL SINTERIZADO	TZ-3Y-E
Ponto de Fusão (°C)	2350
Densidade (g/cm ³)	6,05
Módulo de Elasticidade (GPa)	205
Coefficiente de Expansão (20-2000°C)x 10 ⁻⁶ K ⁻¹	8,0
Resistência flexão (MPa)*1	1200
Dureza (Hv 500g)	1300-1500

*1: JIS R1601 (3-point bending test)

O Aço Inoxidável utilizado foi o 316L da BRATS, Brasil. A Tabela 4 apresenta as características e composição química do pó fornecido pelo fabricante.

Tabela 4. Características do pó de Aço Inox 316L – Brats.

CARACTERÍSTICAS DO PÓ	316L
Ponto de Fusão (°C)	1361-1399
Densidade (g/cm ³)	7,99
Coefficiente de Expansão (20-100°C)x10 ⁻⁶ K ⁻¹	17,5
Módulo de Elasticidade (GPa)	193
Dureza (Hv30)	140

COMPOSIÇÃO (% em massa)									
C	Cr	Fe	MN	Mo	Ni	N	P	Si	S
0,080	16-18	62-72	2	2-3	10-14	0,010	0,045	0,75	0,030

Os aditivos utilizados neste trabalho foram o dispersante, o solvente e o ligante:

- O dispersante utilizado foi Disperlam L.A. da Lamberti, Brasil., lote P101443.
- O solvente utilizado foi o álcool Isopropílico da Quimesp Química Ltda, Guarulhos –SP., lote 08.252 de fórmula molecular C_3H_8O .
- O ligante ou plastificante utilizado neste trabalho foi o Polivinil Butiral (PVB).

3.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE

As principais etapas do processamento experimental estão representadas no fluxograma da Figura 13 indicando os parâmetros utilizados no processamento e metodologia de análise.

3.2.1 Preparação das Composições

Deste ponto em diante será utilizada a seguinte nomenclatura para os diferentes elementos e compósitos: “A” indica Aço inox 316L e “Z” indica Zircônia estabilizada com ítria. O índice XX representa o teor de Aço (% peso) ou teor de Zircônia (% peso) presente nos compósitos. Por exemplo, 80A_20Z significa compósito contendo 80% em peso de Aço inox e 20% em peso de Zircônia.

Figura 13. Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento dos materiais.

Neste trabalho, foram preparadas nove diferentes composições onde foi variado o teor de zircônia, descritas a seguir na tabela 5:

Tabela 5. Composições aço inox / zircônia.

Composições	Aço Inox (%)	Zircônia (%)
100A	100	-
90A_10Z	90	10
80A_20Z	80	20
70A_30Z	70	30
60A_40Z	60	40
50A_50Z	50	50
40A_60Z	40	60
30A_70Z	30	70
20A_80Z	20	80

Para cada composição, foi realizada moagem de alta energia, utilizando-se cilindros de zircônia ($\varnothing=5$ mm), com rotação de 750 rpm por 2h em álcool Isopropílico da Quimesp. Como dispersante foi utilizado o Disperlam L.A. da Lamberti (1 Gota) e como plastificante, o PVB (1% peso), ambos adicionados no início da moagem. A secagem foi realizada em temperatura ambiente e como técnica de conformação, foi empregada a prensagem uniaxial, onde foram obtidas peças com dimensões de 6,11 mm de diâmetro e 7,13 mm de comprimento aproximadamente.

As respectivas massas dos pós e de dispersante para as composições, bem como o volume de ligante e de solvente utilizados para sua preparação, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Massas e volumes utilizados na preparação de misturas das diferentes composições.

Composições	Inox (g)	ZrO ₂ (g)	Disperlam (gotas)	PVB (g)	Álcool isopropílico (ml)
100A	4,128	-	1	0,041	30
90A_10Z	3,715	0,413	1	0,041	30
80A_20Z	3,306	0,826	1	0,041	30
70A_30Z	2,890	1,238	1	0,041	30
60A_40Z	2,477	1,651	1	0,041	30
50A_50Z	2,064	2,064	1	0,041	30
40A_60Z	1,651	2,476	1	0,041	30
30A_70Z	1,238	2,888	1	0,041	30
20A_80Z	0,825	3,301	1	0,041	30

A seguir são apresentados os cálculos realizados na determinação das massas (razão 10/1) para a obtenção das amostras apresentadas na Tabela 6.

Por exemplo, a quantidade de pó utilizado para o cálculo das massas para amostra 80A_20Z (80% aço inox + 20% ZrO₂), corresponde a 10% do peso das esferas de zircônia (41,32 g) usadas para fazer a moagem, o que é igual a 4,132g.

Com o objetivo de conferir ao material resistência mecânica a verde adequada após da etapa de compactação, foi utilizado como plastificante o PVB (1% peso).

3.2.2 Moagem

A moagem é um processo físico que utiliza forças mecânicas para reduzir os tamanhos de partículas que constituem um pó cerâmico. A redução do tamanho de partículas ocorre devido ao impacto dos meios de moagem contra o material sob moagem e pelo atrito entre as partículas e as paredes no jarro do moinho.

As moagens foram realizadas em moinho de alta energia, Planetary Mill PULVERISETTE 4 classic line - Fritch. Foi utilizado jarro de zircônia (500 ml), cilindros de

zircônia da Fritch ($\varnothing = 5$ mm) e velocidade de moagem de 750 rpm durante 2h.

Os pós foram colocados dentro do jarro na Glove Box durante 10min para atingir uma atmosfera inerte e evitar a oxidação do pó metálico na moagem. Inicialmente, foram colocados os meios de moagem de zircônia, em seguida eram adicionados os pós: primeiro o pó de aço inox e depois o pó de zircônia. Após esta etapa era colocado o PVB (1% peso) já dissolvido no álcool isopropílico com o Disperlam (1 gota).

3.2.3 Secagem e Desaglomeração

Após cada uma das moagens, a secagem das composições foi realizada em temperatura ambiente. Após a secagem, os pós foram desaglomerados e peneirados utilizando peneiras da série Tyler (250 mesh), abertura de $63\text{ }\mu\text{m}$ /ABNT/ASTM 230.

3.2.4 Conformação dos Corpos de Prova

A técnica de conformação dos corpos de prova utilizada foi a prensagem uniaxial por ser de baixo custo, rápida e de fácil realização. Neste trabalho, utilizou-se a prensa hidráulica – Bovenau P15 ST- usando o método dos dois punções móveis e camisa flutuante, com a finalidade de uma distribuição mais homogênea da pressão no material compactado. A carga de prensagem foi de 2 toneladas e as dimensões dos corpos de prova a verde foram 6,11 mm de diâmetro por 7,13 mm de comprimento (Figura 14).

Figura 14. Dimensões dos corpos de prova a verde.

3.3 Determinação da densidade dos corpos de prova

Para a determinação da densidade das amostras compactadas, foram usados o Método Geométrico e o Método de Arquimedes.

Para densidade determinada pelo Método Geométrico, foram realizadas três medidas de cada uma das dimensões do corpo de prova utilizando um paquímetro digital-Mitutoyo, Brasil. para o cálculo do volume das mesmas. Em seguida, as amostras foram pesadas em uma balança de precisão Marconi AL500C.

A densidade foi obtida, pela razão:

$$d = \frac{m}{v} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: d =densidade (g/cm^3); m =massa (g); e v =volume (cm^3).

Massa / volume da amostra depois do ensaio dilatométrico. O volume é calculado para uma amostra de corpo cilíndrico.

$$V_{\text{cilindro}} = \pi * r^2 * h \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: $\pi=3,1416$; r =radio (mm); e h =comprimento (mm).

A determinação da densidade aparente baseada no princípio de Arquimedes foi verificada pelo volume de líquido deslocado pelo corpo sólido da amostra quando esta foi imersa em água destilada. Esta determinação de densidade foi feita seguindo a norma ASTM B962-13, onde as amostras foram pesadas em uma balança de precisão Marconi AL500C ainda secas (M_s), e a seguir foram imersas em óleo durante 4 horas no vácuo. Posteriormente, realizou-se a pesagem das amostras, chamadas de amostras imersas (M_i), pois a pesagem realizou-se com a amostra imersa na água, sobre uma rede metálica. Após a retirada do excesso de água da superfície da amostra, realizou-se novamente a pesagem da amostra,

chamada agora de massa úmida.

A densidade foi obtida, pela seguinte equação:

$$d_{arq} = \frac{Ms}{Mu - Mi} * d_{H_2O} \quad Eq. 3$$

Onde,

d_{arq} =densidade Arquimedes (g/cm^3); Ms =massa seca (g); Mu =massa úmida (g);
 Mi =massa imersa (g) e d_{H_2O} =densidade da água (g/cm^3).

3.3.1 Densidade Relativa

Fazendo a comparação entre as densidades dos corpos de prova e sua densidade teórica, para cada uma das composições com taxa de aquecimento a 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min, se obtém a densidade relativa dos mesmos. É dizer, a razão entre a densidade do compósito e a densidade teórica do material de referência.

A densidade relativa é seguida pela equação:

$$d_{rel} = \frac{d}{d_{teor}} * 100 \quad Eq. 4$$

Onde;

d_{rel} =densidade relativa(%); d =densidade (g/cm^3) e d_{teor} =densidade teórica (g/cm^3)

3.3.2 Perda de massa:

Para o cálculo da perda de massa, retração linear e retração total das amostras compactadas foram utilizadas as seguintes equações:

$$Pm = \frac{mi - mf}{mi} * 100 \quad Eq. 5$$

Onde:

Pm = perda de massa(%); mi = massa inicial a verde (g); e mf = massa final (g).

3.3.3 Retração linear:

A análise da retração dos corpos de prova foi realizada comparando-se os valores das suas dimensões geométricas. As fórmulas a seguir permitem obter a taxas de retração das peças:

$$Cl = \frac{hi - hf}{hi} * 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

Cl =Retração linear(%); hi =Comprimento inicial a verde(mm); e hf =Comprimento final(mm)

3.3.4 Retração total:

$$Ct = \frac{vi - vf}{vi} * 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

Ct =Retração total(%); vi =volume inicial a verde(mm³); e vf =volume final(mm³).

3.4 Análise dilatométrica

A técnica de dilatometria se baseia na medição da expansão de um material causada principalmente por reações químicas, absorção de gases ou outros processos que apresentem variações dimensionais sob o ciclo térmico programado. Muitos materiais apresentam uma expansão durante o aquecimento, segundo a equação:

$$\frac{\Delta L}{Li} = \alpha \Delta T \quad \text{Eq. 8}$$

O valor de α é função da estrutura e do tipo de ligações no sólido. Em geral, ligações fortes apresentam baixos valores de α . Normalmente os valores de α seguem a seguinte

ordem:

Cerâmicas < metais < polímeros

Depois da conformação dos corpos de prova a verde para as composições presentes na Tabela 5; utilizou-se um dilatômetro- DIL 402C on 18 TASC 414_4, Netzsch, Alemanha. para determinar a taxa de retração linear e retração total, com velocidades de aquecimento / resfriamento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min a 1200°C para selecionar as melhores condições de sinterização na conformação final dos Materiais com Gradiente Funcional - MGFs.

3.5 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x foi utilizada para identificação das fases cristalinas presentes nos diferentes compósitos, onde se obtém um conjunto de picos em um espectro de intensidade em função do ângulo 2 theta que constituem um difratograma e onde a intensidade varia de acordo com o material analisado.

Este meio de análise baseia-se no principio de espalhamento que um feixe monocromático de raios-x sofre quando incide sobre um material. Alguns destes feixes espalhados se cancelam, entretanto quando o raio-x atinge certos planos cristalográficos em ângulos específicos ocorre uma interferência construtiva, e tal fenômeno é chamado de difração de raios x a qual obedece a lei de bragg, conforme a seguinte equação:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde,

θ = metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção do feixe original;

λ = comprimento de onda ; n = múltiplo inteiro do comprimento de onda e

$2d_{hkl}$ = distância interplanar dos planos que difratam.

O análise por difração dos compósitos foi realizada no difratômetro PW3710 BASED da Phillips, utilizando a radiação Cu K α (1,54056 Å), voltagem 35KV e corrente de 20mA, com passos de 0,02° para o ângulo de detecção. A varredura foi realizada para o ângulo 2 θ na faixa de 0° a 100°.

3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Dentro das diferentes técnicas termoanalíticas, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede a diferença de calor associada entre uma amostra e uma referência em função da temperatura.

Com o auxílio do DSC 404 F1 Pegasus da Netzsch – Alemanha, foram analisadas as nove diferentes composições utilizadas neste projeto para taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min, com aquecimento até 1200°C. O DSC tem um forno e um sensor integrado com posições designadas para os cadinhos de amostra e referência. As áreas do sensor estão conectadas ao termopar, permitindo registrar a diferença de temperatura entre o lado da amostra e a referência.

Devido ao calor específico (c_p) da amostra, o lado da referência (cadinho vazio) geralmente aquece mais rápido do que o lado da amostra durante o aquecimento; isto é, a temperatura de referência (T_R , verde) aumenta ligeiramente mais rápido do que a temperatura da amostra (T_P , vermelho). As duas curvas apresentam comportamento paralelo a uma taxa de aquecimento constante até que uma reação ocorra na amostra (Figura 15).

No exemplo mostrado na Figura 15, A amostra começa a fundir no tempo t_1 . A temperatura da amostra não varia durante a fusão; A temperatura do lado da referência, entretanto, permanece inalterada e continua apresentando um aumento linear. Quando a fusão é completada, a temperatura da amostra também começa a aumentar novamente no tempo t_2 , apresentando um aumento linear novamente.

Figura 15. Exemplo do princípio funcional de um fluxo de calor no DSC. Fonte: http://holding.netzschcdn.com/uploads/pics/Messprinzip_600.png?1381911762, acessada em 27/11/2013.

O sinal da diferença das duas curvas de temperaturas (ΔT) é mostrado na parte inferior da imagem na Figura 15. Na seção do meio da curva, o cálculo da diferença gera um pico (azul) representando o processo de fusão endotérmico. Dependendo se a temperatura da referência foi subtraída da temperatura da amostra ou vice versa durante este cálculo, o pico gerado pode estar orientado para cima ou para baixo no gráfico. A área de pico está correlacionada com o teor de calor da transição (entalpia em J/g).

3.7 Conformação do Material com Gradiente Funcional (MGF)

A partir dos dados obtidos pela difração de raios-x e pelas curvas dilatométricas dos diferentes corpos de prova, foram determinadas as melhores composições de acordo com as taxas de aquecimento, na conformação dos corpos de prova MGF, em função da retração linear total e das taxas de retração de cada uma dos compósitos analisados.

Para obter os corpos de prova de material com gradiente funcional (MGF), utilizou-se o mesmo processo exposto anteriormente, obtendo as suspensões com as misturas dos pós de partida que formariam as camadas variando as composições. A continuação na Figura 16 apresentam-se as principais etapas do processamento na conformação dos MGFs.

Figura 16. Diagrama do processamento na obtenção do MGF.

Os MGFs foram conformados pela técnica de co-prensagem, variando-se as composições das camadas de compósitos aço/zircônia com os diferentes teores proporcionais de cada componente, de uma superfície até a superfície oposta. A espessura de cada camada foi controlada por meio da seleção da quantidade de material depositado e da pressão aplicada (0,2 g em cada gradiente). A Figura 17 ilustra um exemplo de corpo de prova MGF, com as respectivas composições em cada camada.

Figura 17. Exemplo de corpo de prova MGF.

3.8 Sinterização

A sinterização é uma das etapas fundamentais do processamento de materiais obtidos a partir de pós, pois nesta etapa ocorre a densificação do compósito. As sinterizações das amostras FGM do presente trabalho foram realizadas em forno com atmosfera controlada de gás argônio.

Para o planejamento dos ciclos térmicos para queima dos MGFs selecionados (Figura 18), foram utilizados os resultados obtidos pelas curvas dilatométricas, análise dos diagramas de fases e as informações fornecidas pelos próprios fabricantes das matérias primas. A temperatura de sinterização foi de 1200°C. O tempo de patamar foi de 2 horas e as taxas de resfriamento foram mantidas em 5°C/min (MGF1 e MGF2) e 10°C/min (MGF3) respectivamente, para evitar o surgimento de concentrações de tensões no material sinterizado durante o resfriamento.

Figura 18. Ciclos térmicos dos MGFs para taxas de aquecimento / resfriamento de 5°C/min (S5-SP1200) e 10°C/min (S10-SP1200).

3.9 Caracterização dos corpos de prova MGF.

Após a sinterização, os corpos de prova ou MGFs, foram caracterizados por Microscopia eletrônica de varredura, os elementos químicos presentes foram determinados por espectroscopia de energia dispersiva (*EDS-Energy dispersive x-ray detector*) e finalmente, foram analisados os comportamento relativos às propriedades mecânicas dos MGFs por médio da microdureza Vickers.

3.9.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As observações da microestrutura dos MGFs sinterizados foram realizadas em um microscópio eletrônico de Varredura, Inspect F-50 (FEI, Nederland) também chamado MEV-FEG.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de alta energia que ordenadamente varre a superfície da amostra. A interação do feixe com a amostra produz um grande número de respostas que podem ser convertidas em um sinal eletrônico.

Para a avaliação da morfologia das partículas, utiliza-se sinais emitidos pelos elétrons secundários (energia inferior a 50 eV), resultantes da ejeção de elétrons fracamente ligados. Estes elétrons não são muito afetados pelo número atômico do elemento constituinte da amostra, mas são bastante sensíveis aos campos magnéticos ou elétricos presentes na superfície da amostra.

Para observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi realizado através do embutimento das amostras em resina. Depois, realizou-se o desbaste automático e manual em lixas de água de 80 até 2000 mesh, para remoção total do material de embutimento e obtenção de uma superfície plana.

Após o desbaste manual, as amostras foram polidas com pastas de diamante. Durante esta etapa, as amostras foram observadas em microscópio Olympus BX60M para avaliação do processo de polimento, comportamento quanto aos riscos, poros e arrancamentos.

Ao final do polimento as amostras foram recobertas com um filme de prata que possibilitou a condução dos elétrons e permitiu o contraste no exame do microscópio. Foram obtidas imagens com o detector de elétrons secundários (SE) e o detector de elétrons retroespalhados (BSE) de alto contraste e baixa voltagem (vCD) do equipamento, para avaliação da homogeneidade da microestrutura. A voltagem utilizada foi de 20Kv.

3.9.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Com ajuda do espectroscópio de energia dispersiva (EDS), foi possível a determinação dos elementos químicos principais nas regiões de interesse nos MGFs. Quando o feixe de elétrons incide sobre o material na peça, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível no

ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes na amostra.

3.9.3 Microdureza Vickers

A dureza superficial dos compósitos MGFs foi determinada pelo uso da técnica de microdureza Vickers. Nesta técnica, a determinação da dureza está baseada no tamanho da impressão causada na superfície da peça pela carga aplicada no penetrador de diamante (Figura 19). Este penetrador tem formato piramidal, com seção quadrada. A norma utilizada foi ASTM E384-11 (*Standard Test Methods for Knoop and Vickers Hardness of Materials*)

Figura 19. Técnica de impressão Vickers para a medida de dureza na superfície do compósito MGF.

A microdureza do material é calculada usando a seguinte equação:

$$H_v = \frac{2P \operatorname{sen} \theta/2}{a^2} \quad \text{Eq.10}$$

Onde,

H_v = dureza Vickers (GPa); P = carga aplicada pelo penetrador (kgf);

θ = ângulo de inclinação do penetrador; a = comprimento médio da diagonal da impressão (cm).

Para a análise da dureza, as peças foram embutidas em resina para facilitar o processo de polimento de suas superfícies. As cargas aplicadas nas superfícies das peças foram de 50 gf durante 10 segundos para as fases presentes em cada camada pertencente em todos os MGF, e de 500 gf durante 10 segundos para fazer um perfil completo das peças. As marcas de penetração foram feitas utilizando um microdurômetro Digital LEICA VM HT MOT, pertencente ao Laboratório de Análises Térmico do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados os resultados obtidos após processos de moagem: análises dilatométrica, DSC e microdureza Vickers a que os pós e as peças MGF1, MGF2 e MGF3 foram submetidos, com o objetivo de desenvolver, caracterizar e estudar peças com gradiente funcional (MGF).

4.1 Análise dilatométrica

Após conformação dos corpos de prova para as composições apresentadas na Tabela 5, utilizou-se o dilatômetro para determinar as taxas de retração linear e retração total, com velocidades de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C. O objetivo foi analisar a influência tanto da composição como da taxa de aquecimento no comportamento dos compósitos selecionados. Como descrito anteriormente, as taxas de aquecimento devem ser cuidadosamente selecionadas e controladas para minimizar tensões internas devido às taxas de retrações distintas e consequentemente, os danos nas peças.

Os resultados dos ensaios de dilatometria dos compósitos são apresentados nas figuras 20, 21 e 22 para taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C respectivamente. As curvas apresentam os valores de variação longitudinal em função da temperatura ($dL/L_0 = f(T)$), onde L_0 é o comprimento inicial da amostra. Estas curvas permitem avaliar a retração linear das peças durante os diferentes ciclos térmicos.

As curvas dilatométricas das figuras 20 e 21, para compósitos com taxas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min até 1200°C respectivamente, são similares na retração linear dos compósitos com teores de zircônia superiores a 50%. Composições com teores superiores de zircônia para cada taxa de aquecimento analisadas, apresentam uma contração linear maior, se comparado às outras composições das figuras 20 e 21. Estas composições apresentam início de retração linear em torno de 900°C, o que indica que o processo de densificação se iniciou em temperaturas inferiores que as outras composições observadas nas curvas dilatométricas. Por outro lado, as curvas dilatométricas da figura 22 para taxa de aquecimento de 15°C/min até 1200°C apresentam o início de retração linear em torno de 1000°C.

Figura 20- Valores de retração linear em função da temperatura das composições com taxa de aquecimento a 5°C/min até 1200°C. (S5-SP1200).

Na figura 20, pode-se observar que as composições com teores de zircônia de 20%, 30%, 60%, 70% e 80% com taxa de aquecimento de 5°C/min têm comportamentos dilatométricos similares e muito próximos enquanto retração linear a diferencia das demais, submetidas a mesma taxa de aquecimento, indicando que a composição com teor de 100% aço inox e as composições com 10%, 40% e 50% de teor de zircônia apresentam um valor de contração linear variável (maior ou menor) se comparado ao grupo de composições descritas inicialmente. Além, pode-se observar que ao aumentar o teor de zircônia nas diferentes composições e comparando com a composição de referência de 100% aço inox, o processo de densificação acontece a temperaturas inferiores e muito mais rápido que do aço inox puro.

Figura 21- Valores de retração linear em função da temperatura das composições com taxa de aquecimento a $10^{\circ}C/min$ até $1200^{\circ}C$. (S10-SP1200).

Pode-se observar na figura 21, que composições com teores de zircônia de 20%, 60%, 70% e 80% com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ têm comportamentos dilatométricos próximos enquanto retração linear a diferença das composições com teores de zircônia de 10%, 30%, 40%, 50% e aço inox 100% na mesma taxa de aquecimento. Como foi descrito na figura 20, o processo de densificação das diferentes composições acontece com maior velocidade em amostras com maior teor de zircônia.

Figura 22- Valores de retração linear em função da temperatura das composições com taxa de aquecimento a 15°C/min até 1200°C. (S15-SP1200).

Na figura 22, pode-se observar que as composições na taxa de aquecimento de 15°C/min apresentam comportamentos dilatométricos similares e muito próximos enquanto retração linear a diferença da composição 100% aço inox. Ao aumentar o teor de zircônia nas diferentes composições e comparando com a composição de referência de 100% aço inox, o processo de densificação acontece a temperaturas inferiores e muito mais rápido que do aço inox puro.

Na Tabela 7, são apresentados os valores de retração linear para composições com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min obtidos nos ensaios de dilatométrica. As composições com teores de zircônia superiores a 50% apresentam valores de retração linear superiores às demais composições em cada uma das taxas de aquecimento.

Tabela 7. Valores da retração linear para composições com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C.

Composições	Retração linear (%)		
	S5-SP1200	S10-SP1200	S15-SP1200
100A	0,12	0,11	0,14
90A_10Z	4,81	1,51	4,15
80A_20Z	2,29	5,31	5,91
70A_30Z	3,00	3,89	6,72
60A_40Z	4,29	7,10	4,84
50A_50Z	4,66	4,59	7,88
40A_60Z	5,42	7,89	7,26
30A_70Z	5,21	7,07	4,80
20A_80Z	5,78	6,19	5,94

4.2 Caracterização das fases presentes - DRX

Os difratogramas das composições submetidas ao ensaio de dilatométricas com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C são apresentados na figura 23. Pode-se observar que as fases presentes nos compósitos foram Zircônia monoclinica (“Baddeleyite- ZrO_2 ”), Óxido de ferro (“Hematite – Fe_2O_3 ”), e Austenita ($Fe-\alpha$). A composição com aço inox puro para as diferentes taxas de aquecimento apresentam carbeto de cromo (Cr_3C_2). Picos equivalentes ao Cromo (Cr) estão presentes por ser o elemento de maior quantidade próprios do aço inoxidável 316L austenítico.

Figura 23- Difratoigramas dos diferentes compósitos para taxa de aquecimento de 5°C/min (a) , 10°C/min (b) e 15°C/min (c) até 1200°C.

4.3 Análise DSC – Calorimetria exploratória diferencial

Os resultados dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial apresentados nas figuras 24, 25 e 26, representam as curvas de DSC para os diferentes compósitos com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C.

Nas figuras 24, 25 e 26, pode-se observar que, para composições com teores de zircônia inferiores a 20%, os sistemas apresentam três picos. Há um primeiro pico a 328°C aproximadamente, um segundo pico a 422°C e o terceiro pico, o mais pronunciado, que corresponde à transformação da fase sigma do aço inox, a 1100°C aproximadamente. Para composições com teores de zircônia superiores a 30%, as curvas passam a apresentar, além dos primeiro e terceiro picos, um pico na faixa entre 1032 °C e 1090°C.

Os eventos térmicos das composições são representados como desvios da linha base (Zero), tanto para eventos endotérmicos como exotérmicos e estas mudanças abruptas da linha base indicam uma transformação. A 328°C, esta variação está relacionada à evaporação do ligante e dispersante presentes nas composições. O próximo evento a 422°C, corresponde à precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos de grão que são responsáveis pela fragilização do aço austenítico (Wasnik *et al.*, 2003). O terceiro pico, que ocorre próximo a temperatura de 1042°C, está relacionado à transformação de fases de tetragonal a monoclínica da zircônia, o qual varia de acordo com o teor de zircônia. A presença de aço inox parece exercer uma influência sobre a temperatura de transformação da zircônia, deslocando o pico para esquerda para 1100°C.

Figura 24- Curvas DSC das composições com taxa de aquecimento a 5°C/min até 1200°C. (DSC S5-SP1200).

Na figura 24, pode-se comparar o comportamento térmico da composição contendo somente aço inox com as composições com adição de zircônia, submetidas a taxa de aquecimento de 5°C/min. A 311°C, ocorre evaporação e decomposição dos aditivos de processamento. O último pico corresponde à transformação da fase sigma própria do aço inox austenítico. As composições restantes apresentam o desaparecimento do pico a 421 °C e o aparecimento de um pico adicional a 1042°C aproximadamente, produto da transformação de fase de tetragonal a monoclinica da zircônia (pico 3), sendo que este pico sofre um deslocamento progressivo para esquerda com o aumento do teor de zircônia na composição.

Os valores das temperaturas correspondentes aos picos de DSC para as composições com taxa de aquecimento de 5°C/min são apresentados na Tabela 8. Pode-se observar que os diferentes picos para todas as composições apresentam valores de temperatura próximos nesses eventos. O pico 3 ocorre para composições com teores de zircônia superiores a 30%, onde há uma transformação de fase de tetragonal a monoclínica da zircônia, ocasionando o deslocamento da curva para esquerda dos picos 3 e 4, e simultaneamente, diminuindo a temperatura da transformação.

Tabela 8. Valores da temperatura (°C) dos picos do DSC S5-SP1200.

Composição	Temperatura (°C)_S5-SP1200			
	P1	P2	P3	P4
100A	307			1144
90A_10Z	314			1135
80A_20Z	308			1123
70A_30Z	317			1122
60A_40Z	316		1053	1120
50A_50Z	308		1044	1115
40A_60Z	308		1042	1112
30A_70Z	311		1040	1110
20A_80Z	312		1032	1104

Figura 25- Curvas DSC das composições com taxa de aquecimento a 10°C/min até 1200°C. (DSC S10-SP1200).

Pode-se comparar, na figura 25, o comportamento térmico da composição contendo somente aço inox com as composições com adição de zircônia, para testes de DSC com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os eventos térmicos presentes para as composições são similares ao da figura 24. A 330°C ocorre evaporação do ligante e dispersante. A próxima mudança corresponde à precipitação dos carbonetos de ferro, ricos em cromo a 422°C. Os últimos picos correspondem às transformações do aço inox e a zircônia a 1155°C e 1074°C respectivamente. Os picos sofrem um deslocamento para esquerda com o aumento do teor de zircônia nas composições. Pode-se observar na Tabela 9, os valores dos picos presentes na análise, onde os picos apresentam um valor de temperatura muito próximos entre as composições. O aparecimento do pico 2 ocorre para composições com teores de zircônia inferiores a 10%. O pico 3 ocorre para composições com teores de zircônia superiores a 30%, onde há uma transformação de fase de tetragonal a monoclinica da zircônia, ocasionando o deslocamento da curva para esquerda dos picos 3 e 4, a temperaturas de 1074°C e 1147°C, aproximadamente.

Tabela 9. Valores da temperatura (°C) dos picos do DSC S10-SP1200.

Composição	Temperatura (°C)_S10-SP1200			
	P1	P2	P3	P4
100A	325	422		1177
90A_10Z	331			1175
80A_20Z	334			1156
70A_30Z	330			1151
60A_40Z	333		1082	1146
50A_50Z	334		1079	1164
40A_60Z	329		1074	1146
30A_70Z	332		1073	1146
20A_80Z	330		1061	1135

Na figura 26, o comportamento térmico das composições para taxa de aquecimento de 15°C/min apresentam comportamentos próximos aos das figuras 24 e 25. A 342°C aproximadamente ocorre a evaporação do ligante e dispersante. O próximo evento corresponde à precipitação dos carbonetos de ferro, ricos em cromo, a 448°C. Os últimos picos correspondem às transformações do aço inox e a zircônia a 1170°C e 1090°C respectivamente. Os picos sofrem um deslocamento para esquerda com o aumento do teor de zircônia nas composições. Pode-se observar na Tabela 10, os valores dos picos presentes na análise, os quais apresentam um valor de temperatura muito próximos entre as composições. O aparecimento do pico 2 ocorre para composições com teores de zircônia inferiores a 10%. O pico 3 ocorre para composições com teores de zircônia superiores a 30%, onde há uma transformação de fase de tetragonal a monoclínica da zircônia, ocasionando o deslocamento da curva para esquerda dos picos 3 e 4, a temperaturas de 1090°C e 1170°C, aproximadamente.

DSC S15-SP1200

Figura 26- Curvas DSC das composições com taxa de aquecimento a 15°C/min até 1200°C. (DSC S15-SP1200).

Tabela 10. Valores da temperatura (°C) dos picos do DSC S10-SP1200.

Composição	Temperatura (°C)_S15-SP1200			
	P1	P2	P3	P4
100A	328	440		1200
90A_10Z	344			1198
80A_20Z	343			1174
70A_30Z	345			1164
60A_40Z	346		1104	1150
50A_50Z	341		1090	1148
40A_60Z	349		1092	1185
30A_70Z	345		1089	1161
20A_80Z	338		1077	1149

Segundo Wasnik *et al.*, a transformação que pode sofrer um aço inox austenítico na faixa de temperatura entre 320°C até 620°C é a precipitação dos carbonetos de ferro, ricos em cromo nas fronteiras de grão. A adição de molibdênio no aço melhora a resistência à corrosão, mas pode dar início à formação de diferentes tipos de carbonetos e fases intermetálicas, como no caso dos carbonetos de cromo (Wasnik *et al.*, 2003). Além disso, Alvarez *et al.*, Leitão, Sundh e Sjögren, em seus estudos mostraram, que a transformação de fase da zircônia tetragonal a monoclínica é um fenômeno influenciado pela temperatura e pela concentração do óxido estabilizador a 1170°C aproximadamente, igual que acontece neste estudo (Alvarez *et al.*, 1998; Leitão, 2002; Sundh e Sjögren, 2006).

A adição do teor de zircônia no aço inox 316L inibiu o aparecimento do pico correspondente ao carboneto de cromo, comum em aços austeníticos. A presença dos carbonetos é deletéria, pois provoca aumento da corrosão intergranular (Cihal, 1984; Sedriks, 1996). Como pode ser visto nas figuras 24, 25 e 26, a diminuição nas taxas de aquecimento deslocam os picos para temperaturas mais baixas, dado que um aquecimento mais lento aproxima a transformação do equilíbrio.

4.4 Densidade

A seguir, são apresentados, na Tabela 11, os valores de densidade teórica, densidade aparente para as composições com diferentes taxas de aquecimento a 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C. Composições com teores superiores a 50% de zircônia apresentam uma diminuição na densidade aparente para cada uma das diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 11. Valores da densidade aparente e densidade teórica das diferentes composições para velocidades de aquecimento 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min a 1200°C.

		S5-SP1200	S10-SP1200	S15-SP1200
Composições	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
100A	8,00	5,72	6,02	6,40
90A_10Z	7,79	5,38	6,28	6,36
80A_20Z	7,58	6,16	6,42	6,17
70A_30Z	7,37	6,36	6,45	6,38
60A_40Z	7,16	6,26	6,20	5,97
50A_50Z	6,95	5,60	5,56	5,61
40A_60Z	6,74	5,03	5,39	5,94
30A_70Z	6,53	4,65	5,06	4,80
20A_80Z	6,32	4,54	4,48	4,51

A densidade teórica do composto diminui com o aumento da zircônia na composição. A densidade aparente foi determinada pelo princípio de Arquimedes, e está representada na Tabela 12 em termos de porcentagem da densidade teórica, para as composições nas diferentes taxas de aquecimento. Os valores da densidade aparente para compósitos com teores de zircônia superiores a 50% são menores quando comparados com as outras composições para as diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 12. Valores da densidade aparente relativa para os compósitos contendo diferentes teores de zircônia .

Composição	Densidade Aparente relativa (%)		
	S5-SP1200	S10-SP1200	S15-SP1200
100A	71,50	75,25	80,00
90A_10Z	69,06	80,62	81,64
80A_20Z	81,27	84,70	81,40
70A_30Z	86,30	87,52	86,57
60A_40Z	87,43	86,59	83,38
50A_50Z	80,58	80,00	80,72
40A_60Z	74,63	79,97	88,13
30A_70Z	71,21	77,49	73,51
20A_80Z	71,84	70,89	71,36

A partir dos dados anteriores, das curvas dilatométrias e curvas DSC dos diferentes compósitos, foram determinadas as melhores composições para fabricar os MGF em função da taxa de aquecimento, por apresentar comportamentos térmicos similares, por apresentar maior densificação e retração linear muito próxima entre as mesmas. A seguir é apresentada, na Tabela 13, as composições escolhidas e a retração linear para cada taxa de aquecimento.

Tabela 13. Valores de retração linear das composições utilizadas na fabricação dos MGFs com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C.

Composição	Retração Linear (%)		
	S5-SP1200	S10-SP1200	S15-SP1200
80A_20Z	2,29	5,31	5,91
70A_30Z	3,00	3,89	6,72
50A_50Z	4,66	4,59	7,88
40A_60Z	5,42	7,89	7,26
30A_70Z	5,21	7,07	4,80
20A_80Z	5,78	6,19	5,94

Pode-se observar na Tabela 13, que para compósitos submetidos a diferentes taxas de aquecimento, em composições com adição de zircônia inferior de 50%, a retração linear aumenta. As peças com teores superiores de zircônia, não apresentam uma relação direta com as taxas de aquecimento.

Com relação à influência da taxa de aquecimento, para composições com teores superiores a 50% de aço inox, observa-se, na figura 27, que a densidade relativa diminui com o incremento no valor das taxas de aquecimento, diferentemente do comportamento de peças com composições contendo teores inferiores a 50% de aço inox, onde a influência na taxa de aquecimento não apresenta uma tendência evidente.

Figura 27- Valores de densidade relativa variando o teor de zircônia para composições com taxa de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min até 1200°C.

Composições com teores inferiores a 50% de zircônia apresentam um incremento na densidade relativa para cada uma das diferentes taxas de aquecimento. Por outro lado, composições com teores superiores a 50% de zircônia apresentam valores de densidade relativa menor. Resultados similares foram obtidos por He, Z.; Ma, J. e Tan, G os quais atribuem a densidade relativa mais elevada a compósitos com maior teor de aço, devido ao ponto de fusão mais baixo do que o material cerâmico, e portanto, menor temperatura de sinterização para alcançar a densificação rapidamente. Segundo esses autores a densidade relativa diminui com o aumento do teor de aço e o retardo na densificação da matriz é devido à existência de inclusões não sinterizáveis (He, Z. Et al.,2009).

Foi observado, por Bhattacharyya, Kumar e Kapuria que com o aumento do número de camadas, a porosidade diminui em um sistema Al/ SiC e Ni/Al₂O₃ aumentando a densificação. Isto devido a uma melhor ligação entre duas camadas consecutivas onde as propriedades na peça tornam-se graduais, já que, em amostras com várias camadas as interfaces com descontinuidade na composição fornecem uma fonte adicional de formação de poros ((Bhattacharyya, Kumar e Kapuria, 2008).

4.5 Preparação e caracterização das peças com gradiente funcional

Baseado nos dados dos ensaios dilatométricos e ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentados anteriormente, as melhores combinações das composições foram determinadas. Considerou-se, na seleção das composições, as taxas de retração e valores de retração linear. As melhores combinações estão apresentadas na Tabela 14. As amostras denominadas MGF1 e MGF2 foram sinterizadas a uma temperatura de 1200°C com taxa de aquecimento de 5°C/min, por apresentar valores de retração linear muito próximo entre as composições nessa taxa de aquecimento. A amostra denominada MGF3 foi sinterizada na mesma temperatura dos MGF1 e MGF2, mas com taxa de aquecimento de 10°C/min e com os mesmos critérios de retração linear. A sinterização dos MGFs foi realizada em forno com atmosfera controlada de argônio a temperatura de 1200°C, com patamar de 2 horas.

Tabela 14. MGFs sinterizados com taxas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min.

	Composição	Taxa de Aquecimento
MGF 1	80A_20Z	5°C/ min
	70A_30Z	
	40A_60Z	
	30A_70Z	
	20A_80Z	
MGF 2	80A_20Z	5°C/ min
	70A_30Z	
	50A_50Z	
	40A_60Z	
	30A_70Z	
MGF 3	20A_80Z	10°C/ min
	80A_20Z	
	40A_60Z	
	30A_70Z	
	20A_80Z	

As propriedades dos MGFs são apresentadas na Tabela 15. Os resultados indicam que as cerâmicas sinterizadas com uma maior taxa de aquecimento, apresentam maior densidade relativa, o que é um indicador indireto das mesmas, exibindo melhores propriedades mecânicas (tenacidade à fratura) porque o tamanho do maior poro atua como amplificador de tensões. A adição de Zircônia no Aço inox melhora a tenacidade das peças MGF devido à transformação de fase tetragonal para monoclinica na zircônia, aumentando a resistência das peças cerâmicas à propagação da trinca. Adicionalmente, o material cerâmico trabalha como barreira térmica ao material metálico evitando a oxidação das peças.

Tabela 15. Valores da densidade, densidade relativa, perda de massa e retração linear e total para as peças MGF1, MGF2 e MGF3 para taxas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min sinterizadas a 1200°C.

MGF	Densidade (g/cm³)	Densidade relativa (%)	Perda de massa (%)	Retração linear (%)	Retração total (%)
MGF 1	5,250	76,0	2,71	5,97	19,37
MGF 2	6,153	74,0	2,14	9,37	29,88
MGF 3	5,303	97,6	2,25	6,27	20,91

Estudos realizados por Sheikhzadeh e Sanjabi, mostram que a densidade máxima das peças obtidas do sistema Aço Inox/TiC foi em torno de 6,7 g/cm³, produzidas em moinho de alta energia durante 40h de tempo de moagem (Sheikhzadeh e Sanjabi, 2012), um valor um pouco superior ao obtido neste trabalho para as peças MGFs, mas em 2h de tempo de moagem.

4.6 Caracterização dos MGFs

Foram feitas as micrografias das amostras MGF 1, MGF2 e MGF3 no microscópio óptico (figuras 28, 29 e 30) com o objetivo de observar as interfaces presentes nas peças MGF ao igual que as transições entre as composições de cada camada na amostra.

Na figura 28 pode-se observar o corte transversal da amostra MGF1, tomada no microscópio óptico, o qual apresenta o perfil da peça onde se varia o teor de zircônia para camadas com composições de 80, 70, 60, 30 e 20%.

Figura 28. Micrografia do corte transversal da amostra MGF1.

Na figura 29, observar-se o corte transversal da amostra MGF2, tomada no microscópio óptico, o qual apresenta a variação na porcentagem do teor de zircônia de 80, 70, 60, 50, 30 e 20% de um lado da peça até o outro.

Figura 29. Micrografia do corte transversal da amostra MGF2.

Na figura 30, pode-se observar o corte transversal da amostra MGF3, a qual apresenta o perfil da peça onde se varia a porcentagem no teor de zircônia para camadas com composições de 80, 70, 60, e 20%.

Figura 30. Micrografia do corte transversal da amostra MGF3.

Além disso, foram feitas micrografias de cada camada presentes no FGM 1 (figura 31), onde pode se observar a distribuição uniforme em cada uma das composições: 80A_20Z (a), 70A_30Z (b), 40A_60Z (c), 30A_70Z (d), e 20A_80Z(e). A zircônia estabilizada com ítria está representada pela cor cinza escuro, o Aço inoxidável 316L pela cor cinza claro e os poros pela cor preta.

Figura 31. Micrografias das composições 80A_20Z (a), 70A_30Z (b), 40A_60Z (c), 30A_70Z (d), e 20A_80Z(e) presentes no MGF1.

As micrografias das seções transversais polidas do MGF1, MGF2 e MGF3 foram obtidas no MEV com a utilização de elétrons retroespalhados (figura 32, 33 e 34). A diferença de contraste está associada com o número atômico das fases. Regiões claras correspondem a números atômicos altos (ZrO_2) e regiões escuras correspondem a baixo número atômico (Aço inox).

Figura 32. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MGF1 com superfícies polidas das composições 80A_20Z (a), 70A_30Z (b), 70A_30Z e 40A_60Z (c), 40A_60Z (d), 30A_70Z (e), 30A_70Z e 20A_80Z (f) e 20A_80Z(g).

Pode-se observar nas figuras 32(c) e 32(f), a interface que separa cada uma das camadas com composições 70A_30Z da 40A_60Z, e 30A_70Z da 20A_80Z, respectivamente.

Figura 33. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MGF2 com superfícies polidas das composições 80A_20Z e 70A_30Z (a), 50A_50Z e 40A_60Z (b), 40A_60Z e 30A_70Z (c) e 20A_80Z(d).

Figura 34. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra MGF3 com superfícies polidas das composições 80A_20Z e 40A_60Z (a), 40A_60Z e 30A_70Z (b), e 20A_80Z (c).

Pode-se observar na figura 34(a) a interface que separa a composição 80A_20Z da 40A_60Z. Nessa figura 34 (b) e 34 (c), pode-se observar a distribuição homogênea dos compósitos 30A_70Z e 20A_80Z respectivamente.

A seguir, estão apresentadas as micrografias dos perfis completos dos MGFs (figura 35, 36 e 37), onde é possível visualizar as interfaces entre cada gradiente de composição, sendo que as regiões claras correspondem à ZrO_2 e as regiões escuras correspondem ao Aço inox. A figura 36, correspondente ao MGF2 apresenta uma distribuição homogênea das fases presentes nas composições, onde pode-se observar uma transição gradual entre as interfaces da peça. A diferença do MGF1 e MGF3 (figura 35 e 37 respectivamente) que apresentam uma

distribuição homogênea das fases nos compósitos, mas possuem transições mais marcadas entre as interfaces. Como descrito anteriormente as combinações das composições foram escolhidas por apresentar comportamentos térmicos similares, por isso sua diferença no tamanho das micrografias.

Figura 35. Micrografia eletrônica de varredura da amostra MGF1.

Pode-se observar na figura 35 o MEV da peça MGF1, onde existe uma variação marcada nas transições das diferentes camadas ao longo da peça, representadas pelos diferentes cores geradas pelos teores das composições e a distribuição das fases nos compósitos que têm dentro das mesmas camadas e as interfaces.

Figura 36. Micrografia eletrônica de varredura da amostra MGF2.

A figura 36 corresponde ao MEV da peça MGF2, a qual apresenta uma distribuição homogênea das fases presentes nas composições, onde pode-se observar uma transição gradual entre as interfaces da peça de um jeito suave e contínuo, desde a composição 80A_20Z até a composição na camada 20A_80Z.

Figura 37. Micrografia eletrônica de varredura da amostra MGF3.

Pode-se observar na figura 37, a microestrutura da peça MGF3, onde existe uma variação marcada nas transições das diferentes camadas ao longo da peça, representadas pela variação nas composições e a distribuição das fases nos compósitos.

Pode ser visto nas imagens de MEV da secção transversal das peças MGFs, que as microestruturas dos sistemas têm uma mudança de gradiente de composição ao longo da direção da espessura, mostrado que foi conseguida uma boa integração entre camadas, e sem rachaduras e sem delaminação na microestrutura. Para os MGF produzidos, poros isolados foram deixados após da sinterização, indicando as densidades relativamente elevadas para estas peças MGFs.

4.7 Micro análise química por EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Na microanálise por EDS, foi possível a determinação dos elementos químicos principais, através de sinais espectrográficos gerais e pontuais, associados a mapeamentos das regiões de interesse nos MGFs. No caso do mapeamento do MGF 1, foi possível visualizar de forma bastante clara a natureza e a distribuição espacial dos elementos químicos, através de colorações distintas, bem como gradientes de concentração, por intermédio das respectivas tonalidades.

Com o auxílio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conseguiu se determinar o óxido de zircônio e o óxido de ferro presentes na amostra da peça MGF1. A Tabela 16 apresenta os elementos químicos constituintes das micrografias da figura 32, além de sua porcentagem em peso e porcentagem atômica para o MGF 1.

Tabela 16. Elementos químicos constituintes nas micrografias da Figura 32, além de sua porcentagem em peso e porcentagem atômica para o MGF 1.

Figura	32 (a)		32 (b)		32 (c)		32 (d)		32 (e)		32 (f)		32 (g)	
ELEMENTO	PESO (%)	ATÔMICO (%)	PESO (%)	ATÔMICO (%)	PESO (%)	ATÔMICO (%)	PESO (%)	ATÔMICO (%)	PESO (%)	ATÔMICO (%)	PESO (%)	ATÔMICO (%)	PESO (%)	ATÔMICO (%)
Zr	17,71	10,32	23,76	13,63	36,30	19,75	46,76	23,75	53,93	25,93	55,76	25,55	58,99	25,83
Fe	52,57	50,05	47,37	44,40	35,47	31,52	25,03	20,77	17,46	13,71	14,37	10,75	10,00	7,15
O	4,84	16,09	6,40	20,95	10,69	33,16	15,56	45,08	19,43	53,25	22,25	58,13	25,28	63,12
Mo	1,58	0,87	1,23	0,67	1,06	0,55	1,00	0,48	0,81	0,37	0,87	0,38	0,94	0,39
Cr	13,31	13,61	12,24	12,32	9,64	9,20	7,11	6,34	5,09	4,29	4,11	3,31	2,89	2,22
Ni	9,99	9,05	9,01	8,03	6,80	5,75	4,53	3,58	3,28	2,45	2,63	1,88	1,90	1,29

Os dados da Tabela 16 foram fornecidos pelo equipamento EDS e apresenta de forma qualitativa o aumento e diminuição do óxido de zircônia e do aço inox gradualmente desde a camada 80A_20Z até a 20A_80Z para cada camada que faz parte da amostra MGF1. Além da identificação dos minerais, fez-se o mapeamento da distribuição espacial dos elementos químicos das composições 80A_20Z e 20A_80Z do MGF1 gerando mapas composicionais dos elementos nomeados.

A Figura 38 apresenta como estão distribuídos espacialmente a zircônia e o aço Inox nas micrografias que representam a primeira camada 80A_20Z e a última camada 20A_80Z no MGF 1, onde a cor amarela é a zircônia e a cor laranja é o aço Inox presentes em ambas micrografias e nos mapas da direita na figura. É possível observar, que os poros encontram-se dentro das fases de zircônia, sendo evidente, a diminuição dos poros desde a primeira camada até a última camada como retrata o mapeamento. A distribuição homogênea das fases dentro das composições fica evidente na figura 38 como resultado do excelente processo e tempo de moagem.

Figura 38. Mapeamento da primeira camada 80A_20Z (a) e última camada 20A_80Z (b) da amostra MGF1, onde a cor amarela é a zircônia e a cor laranja é o aço Inox.

Na figura 39, são apresentados os espectros da primeira e última camada da amostra MGF1, onde se destacam os seguintes elementos: Cr, Ni, Mo e Fe presentes no Aço Inox 316L e Zr e O presentes no óxido de Zircônia (ZrO_2).

Figura 39. Espectros da primeira camada 80A_20Z (a) e última camada 20A_80Z (b) da amostra MGF1.

4.8 EDS- line scan analysis

Esta técnica foi empregada para os MGF 2 e MGF3 e apresenta as quantidades do elemento zircônio em função da posição na amostra ao longo de uma linha base. Como auxílio desta técnica, é possível determinar gradientes de concentração das composições dentro das amostras. As figuras 40 e 41 mostram a variação do teor do elemento (Zr) nas composições de uma face a outra, nas peças de MGF selecionadas.

Figura 40. EDS – Line Scan Analysis do MGF2 para o elemento (Zr) ao longo da amostra.

A figura 40 mostra a variação do elemento Zr desde a camada 80A_20Z até a camada 20A_80Z na peça MGF2.

Figura 41. EDS – Line Scan Analysis do MGF3 para o elemento (Zr) ao longo da amostra.

A figura 41 mostra a variação do elemento Zr desde a camada 80A_20Z até a camada 20A_80Z na peça MGF3.

Pode-se observar no EDS das peças MGF2 e MGF3, que as distribuições das fases presentes nos diferentes compósitos variam gradualmente com a posição, delimitando as interfaces entre as camadas. Permitindo observar as regiões ricas em zircônio que aumentam no percorrer da peça ao longo da linha base das figuras.

4.9 Dureza Vickers

A dureza das fases nas superfícies de cada camada para os MGF1, MGF2 e MGF3 sinterizados, foram medidas pela técnica de penetração Vickers e os valores obtidos são mostrados na figura 42, 43 e 44. Estes valores são referentes a média de 10 medições feitas para cada fase presente em cada camada nos MGFs, com uma carga aplicada de 50 gf durante 10 segundos.

Figura 42. Microdureza Vickers das fases presentes na composição para cada camada no MGF1.

Figura 43. Microdureza Vickers das fases presentes na composição para cada camada no MGF2.

Figura 44. Microdureza Vickers das fases presentes na composição para cada camada no MGF3.

Nos gráficos, observa-se que existe uma relação entre o valor de dureza medido com a quantidade do pó de aço inox 316L misturado com o pó de Zircônia estabilizada com ítria. Quanto maior a quantidade do pó de zircônia presente na composição, mais alto é o valor medido da dureza. Sendo assim, o valor mais alto de microdureza foi obtido nas camadas 20A_80Z para cada MGF. Nas outras camadas os valores de dureza variam porque dependem da heterogeneidade da microestrutura.

Os valores de dureza Vickers obtidos neste trabalho são coerentes com os dados da literatura, segundo os estudos realizados por He, Ma e Tan e Mishina, Inumaru e Kaitoku para um sistema ferro/alumina e um sistema ZrO_2 /AISI316L. Esses trabalhos mostraram que a dureza diminui com o aumento do teor de ferro, sendo explicada esta tendência pela combinação das composições nas diferentes camadas na peça (Mishina, Inumaru e Kaitoku, 2008; He, Ma e Tan, 2009). Um trabalho semelhante foi realizado por Bhattacharyya, Kumar e Kapuria, onde também se obteve um aumento dos valores de dureza, com o aumento do teor de material cerâmico nas diferentes camadas ((Bhattacharyya, Kumar e Kapuria, 2008).

A seguir, é apresentado, nas Figuras 45, 46 e 47, os perfis de dureza nas superfícies dos MGFs começando pela camada 80A_20Z, com uma carga aplicada de 500 gf durante 10 segundos, onde se observa claramente a mudança dos valores de uma camada até a outra.

Figura 45. Perfil de microdureza para MGF1.

Na figura 45, pode-se observar o perfil de microdureza da peça MGF1, a qual apresenta uma variação nos valores de dureza descontínuos, gerando uma densidade menor se comparando com os outros perfis de microdureza devido a maior porosidade na peça.

Figura 46. Perfil de microdureza para MGF2.

Pode-se observar na figura 46 o perfil de microdureza da peça MGF2, a qual apresenta uma variação nos valores de dureza um pouco mais contínuos e com outros valores muito próximos para considerar se um crescimento linear.

Figura 47. Perfil de microdureza para MGF3.

Na figura 47, pode-se observar o perfil de microdureza da peça MGF3, a qual apresenta uma variação nos valores de dureza suaves e contínuos, sendo esta peça MGF aquela que possui a melhor densidade relativa com um valor de 97,6%.

5. CONCLUSÕES.

- Foram obtidos compósitos a base de aço inoxidável 316/zircônia, com 9 teores relativos de zircônia diferentes. Esses compósitos foram caracterizados por duas técnicas de análise térmica: dilatometria e calorimetria exploratória diferencial.
- As curvas dilatométricas para compósitos com teores de zircônia superiores a 50% e com taxas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min até 1200°C respectivamente, apresentam uma contração linear maior, se comparado às outras composições nas mesmas taxas de aquecimento. Estas composições apresentam início de retração linear em torno de 900°C, o que indica que o processo de densificação se iniciou em temperaturas inferiores se comparado com o aço inox puro. Por outro lado, as curvas dilatométricas para compósitos com teores de zircônia superiores a 50% e taxa de aquecimento de 15°C/min até 1200°C apresentam o início de retração linear em torno de 1000°C.
- Os resultados dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos apresentaram uma mudança correspondente à precipitação dos carbeto de cromo próprios do aço inox austenítico. A adição de zircônia ao aço inoxidável austenítico inibiu o aparecimento dos picos referentes aos carbeto de cromo. A diminuição das taxas de aquecimento deslocaram os picos correspondentes à transformação da zircônia à esquerda para temperaturas mais baixas, aproximando a transformação do equilíbrio.
- A análise do compósito metal-cerâmico mostrou que a adição de zircônia produziu compósitos com maiores densidades. A densidade teórica diminui gradualmente com o aumento de zircônia na composição. Cerâmicas sinterizadas com taxas de aquecimento maiores, apresentam maiores valores de densidade relativa. Para composições com teores inferiores a 50% de zircônia, a retração linear e a densidade relativa aumentaram nas diferentes taxas de aquecimento.

- Foram desenvolvidas três peças com gradiente funcional (MGF) a base de aço inoxidável 316L e zircônia estabilizada com ítria, pela técnica de co-prensagem. Com respeito às propriedades mecânicas, foi observado que existe uma relação entre valores de dureza e o teor relativo de zircônia. Quanto maior o teor do pó de zircônia nas camadas para cada composição, mais alto é o valor medido da dureza vickers.
- A análise pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os diferentes MGFs se mostrou uma ferramenta poderosa na identificação das fases presentes com diferentes composições, enquanto a técnica de microanálise química, EDS, permitiu o mapeamento dos elementos químicos principais e sua distribuição espacial em regiões pontuais ao longo do MGF. Observou-se, como esperado, uma variação suave e contínua do teor de zircônia ao longo das peças, independentemente da taxa de aquecimento e com incremento do número de camadas nas mesmas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, vêm apresentadas sugestões para trabalhos futuros, no sentido de complementar a dissertação aqui apresentada. Dentre elas, podem-se destacar:

- Estudar a influência da zircônia sobre o fenômeno de precipitação dos carbeto de cromo em aços austeníticos.
- Estudar a cinética de sinterização dos compósitos a base de aço inox 316/zircônia obtidos por metalurgia do pó.
- Estudar detalhadamente o comportamento do coeficiente de expansão térmica dos compósitos aço inox/zircônia.
- Estudar o comportamento de curva-R de peças com gradiente funcional a base de cermetos.
- Estudar detalhadamente o comportamento da microdureza em função dos dados obtidos para os diferentes MGFs.
- Fabricar e caracterizar MGFs com taxas de aquecimento de 15°C/min.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ALVAREZ, M. R. et al. Structural and textural study on $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1201-1210, // 1998. ISSN 0955-2219.
- ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. A zircônia na Odontologia Restauradora. **Rev. bras. odontol**, v. 68, n. 1, p. 49-53, 2011.
- BARINOV, S.; KRASULIN, Y. L. Subcritical crack growth in brittle materials in microcracking conditions. **Strength of Materials**, v. 14, n. 9, p. 1256-1261, 1982. ISSN 0039-2316.
- BHATTACHARYYA, M.; KUMAR, A. N.; KAPURIA, S. Synthesis and characterization of Al/SiC and Ni/ Al_2O_3 functionally graded materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 487, n. 1-2, p. 524-535, 2008. ISSN 0921-5093.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. Wiley New York, 2007.
- CANNON, W. R. Transformation Toughened Ceramics. **Structural Ceramics**, p. 195, 1989. ISSN 0323152201.
- CARLUCCI, C. L. **Avaliação da Resistência de União Entre Infra-Estrutura de Zircônia e Cerâmica de Cobertura Comparado Com um Sistema Metal-Cerâmico**. 2008. 64 Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- CHANG, W.-K.; WANG, A. A.; LEE, Y.-H. Oxygen-induced structural change of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 249, n. 1-2, p. 251-255, 3/15/ 1997. ISSN 0925-8388.
- CHU, C. C. Biodegradable polymeric biomaterials: an updated overview. **Biomaterials**, p. 95-115, 2003.
- CIHAL, V. **Intergranular corrosion of steels and alloys**. Elsevier, 1984. ISBN 0444996443.
- ESQUIVIAS, L. et al. Short-range order of yttria doped zirconia powders studied by X-ray absorption (II). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 239, n. 1, p. 71-76, 5/15/ 1996. ISSN 0925-8388.
- EVANS, A. G. Engineering property requirements for high performance ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. 71, n. 0, p. 3-21, 5// 1985. ISSN 0025-5416.
- GOOCH, W. A. et al. Development and ballistic testing of a functionally gradient ceramic/metal applique. 1999, Trans Tech Publ. p.614-621.

- GRUJICIC, M.; ZHAO, H. Optimization of 316 stainless steel/alumina functionally graded material for reduction of damage induced by thermal residual stresses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 252, n. 1, p. 117-132, 1998. ISSN 0921-5093.
- HE, Z.; MA, J.; TAN, G. Fabrication and characteristics of alumina–iron functionally graded materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1, p. 815-818, 2009. ISSN 0925-8388.
- HIRANO, M. et al. Fabrication, electrical conductivity and mechanical properties of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia ceramics. **Solid State Ionics**, v. 111, n. 1–2, p. 161-169, 8/1/ 1998. ISSN 0167-2738.
- JANSEN, S. R. et al. Effects of grain size and ceria addition on ageing behaviour and tribological properties of Y-TZP ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 5, p. 557-563, 5// 1998. ISSN 0955-2219.
- JUNG, Y.-G.; CHOI, S.-C. Fabrication of 3Y-TZP/SUS304 functionally graded materials by slip casting; application of porous alumina molds. **Materials Letters**, v. 37, n. 6, p. 312-319, 12// 1998. ISSN 0167-577X.
- JUÁREZ, R. E. et al. Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate–citrate combustion route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 2, p. 133-138, 2// 2000. ISSN 0955-2219.
- KAWASAKI, A.; WATANABE, R. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials. **Ceramics International**, v. 23, n. 1, p. 73-83, 1997. ISSN 0272-8842.
- KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H. Processing techniques for functionally graded materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 362, n. 1, p. 81-106, 2003. ISSN 0921-5093.
- LEITÃO, F. **Obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria com diferentes teores de sílica**. 2002. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
- MAMOTT, G. et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of materials science**, v. 26, n. 15, p. 4054-4061, 1991. ISSN 0022-2461.
- MISHINA, H.; INUMARU, Y.; KAITOKU, K. Fabrication of $\text{ZrO}_2/\text{AISI316L}$ functionally graded materials for joint prostheses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 475, n. 1-2, p. 141-147, 2008. ISSN 0921-5093.
- MUÑOZ, M. C. et al. Adhesion at metal– ZrO_2 interfaces. **Surface Science Reports**, v. 61, n. 7, p. 303-344, 9// 2006. ISSN 0167-5729.

- NETTLESHIP, I.; STEVENS, R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—A review. **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 3, n. 1, p. 1-32, // 1987. ISSN 0267-3762.
- PADILHA, A. F. Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e propriedades. Editora Hemus, São Paulo, 1994. pag. 95-100.
- PINES, M. L.; BRUCK, H. A. Pressureless sintering of particle-reinforced metal–ceramic composites for functionally graded materials: Part I. Porosity reduction models. **Acta materialia**, v. 54, n. 6, p. 1457-1465, 2006. ISSN 1359-6454.
- REED, J. S.; LEJUS, A.-M. Affect of grinding and polishing on near-surface phase transformations in zirconia. **Materials Research Bulletin**, v. 12, n. 10, p. 949-954, 10// 1977. ISSN 0025-5408.
- RUYS, A. J. et al. Functionally graded electrical/thermal ceramic systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10–11, p. 2025-2029, // 2001. ISSN 0955-2219.
- SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steel, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY (1996). 1996.
- SHEIKHZADEH, M.; SANJABI, S. Structural characterization of stainless steel/TiC nanocomposites produced by high-energy ball-milling method at different milling times. **Materials & Design**, 2012. ISSN 0261-3069.
- SHI, Y.; HUANG, X.; YAN, D. Toughening of hot-pressed ZrSiO₄ ceramics by addition of Y-TZP. **Materials Letters**, v. 35, n. 3–4, p. 161-165, 5// 1998. ISSN 0167-577X.
- SUBBARAO, E. C. Grain size effects in advanced ceramics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, n. 1–2, p. 3-11, 2/15/ 1998. ISSN 0927-7757.
- SUN, L.; SNELLER, A.; KWON, P. Fabrication of alumina/zirconia functionally graded material: From optimization of processing parameters to phenomenological constitutive models. **Materials Science and Engineering: A**, v. 488, n. 1-2, p. 31-38, 2008. ISSN 0921-5093.
- SUNDH, A.; SJÖGREN, G. Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. **Dental Materials**, v. 22, n. 8, p. 778-784, 8// 2006. ISSN 0109-5641.
- SURESH, S. Graded materials for resistance to contact deformation and damage. **Science**, v. 292, n. 5526, p. 2447-2451, 2001. ISSN 0036-8075.
- SÁNCHEZ HERENCIA, A. J. Materiales cerámicos con función gradiente. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 35, n. 4, p. 247-256, 1996. ISSN 0366-3175.

- TAKAGI, K. et al. Fabrication and evaluation of PZT/Pt piezoelectric composites and functionally graded actuators. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 10, p. 1577-1583, 2003. ISSN 0955-2219.
- TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L grau F138 nitretado sob plasma a baixa temperatura. **Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 137-141, 2010.
- WASNIK, D. N. et al. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 2, p. 135-141, 7// 2003. ISSN 1359-6462.