

2 Materiais com Gradação Funcional

2.1. Características Físicas

Os primeiros exemplares de Materiais com Gradação Funcional (MGF) foram reportados na literatura em 1984 por um grupo de cientistas japoneses em [44,94]. Estes materiais sintéticos foram desenvolvidos para aplicações em proteção térmica. Concebidos originalmente para o controle das tensões em componentes expostos a altas temperaturas (da ordem dos 1600°C), como, em pás de turbinas a gás, em estruturas aeroespaciais, em células de combustível, em sistemas de conversão de energia utilizando materiais termoeletrônicos ou termiônicos. Os MGF são uma nova geração de compósitos formados por duas ou mais fases constituintes, cuja principal característica é possuir uma composição continuamente variável. Estes materiais foram concebidos de forma a aproveitar-se das propriedades físicas mais importantes de seus constituintes, característica geralmente não disponível nos materiais naturais ou compósitos. Como exemplo, pode-se citar a possível combinação das características de isolante térmico e de resistência à corrosão da cerâmica com a resistência mecânica e dureza dos metais.

Estas características físicas fazem do MGF um material com vantagens distintas e atraentes em uma vasta gama de aplicações na física, química, biologia, agricultura e medicina. Na engenharia especificamente inclui-se uma melhor distribuição das tensões residuais, o incremento de propriedades térmicas, da alta tenacidade à fratura, e dos reduzidos fatores de intensidade de tensões, quando comparados com outros compósitos ou materiais homogêneos. As principais diferenças na microestrutura e nas propriedades dos MGF quando comparados com compósitos convencionais estão ilustradas, esquematicamente, na Fig. 2.1[43]. Nesta figura faz-se a comparação qualitativa das propriedades e texturas dos materiais em duas placas: uma de MGF e outra de com um compósito convencional sem gradação funcional. Para o caso da placa de MGF a resistência

mecânica assim como sua resistividade térmica variam gradualmente ao longo da espessura, entanto, para a placa de compósito convencional essas propriedades se mantêm constantes ao longo da espessura. Da mesma forma, quanto à textura observa-se que a placa de MGF apresenta a fração volumétrica das fases constituintes continuamente variável ao longo da espessura, enquanto que para a placa feita com material compósito convencional a fração volumétrica é uniforme.

Materiais	Exemplo	Com gradação funcional	Sem gradação funcional
Função / Propriedade	① Resistência mecânica ② Resistividade térmica		
Estrutura / Textura	Elementos constituintes: Cerâmica (○) Metal (●) Fibra (◇+) Micropore (○)		

Figura 2.1 – Características dos MGF [43].

Os MGF estão geralmente associados a “compósitos particulados” com fração de volume de partículas variável, em uma ou em várias direções. Uma das vantagens da variação monotônica da fração de volume das fases constituintes é a redução da descontinuidade nas tensões, característica freqüentemente encontrada em compósitos laminados e, conseqüentemente, evitando-se os diversos problemas mecânicos associados com delaminação: concentração de tensões, propagação de trincas, falha de adesivo, etc.

Uma ilustração esquemática da microestrutura típica dos MGF com duas fases constituintes (fase cerâmica e fase metálica) esta apresentada na Fig. 2.2 [2], com formação de três regiões distintas. Numa primeira prevalece a constituição de material da fase cerâmica em relação ao da fase metálica. Assim, as partículas discretas da fase metálica são tratadas como reforço da fase cerâmica, que constitui-se em uma matriz continua. Na região intermediária ou de zona de transição, ambos os materiais apresentam-se essencialmente com a mesma fração volumétrica. Na terceira região há o predomínio em volume do material da fase metálica. Alternativamente, o MGF pode também apresentar-se com uma microestrutura morfológica associada a um “esqueleto”, como representado na Fig. 2.3 [91].

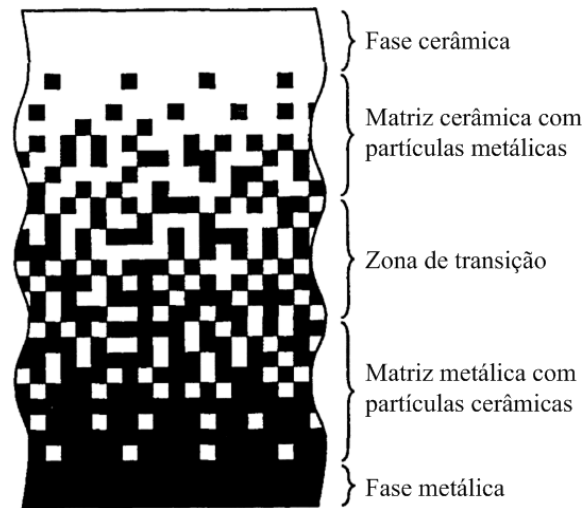


Figura 2.2 – MGF particulado caracterizado pelas frações de volume das fases constituintes graduadas numa direção (vertical) [2].

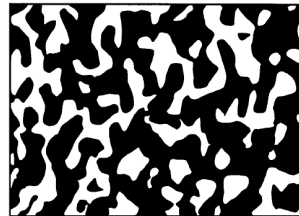


Figura 2.3 – Microestrutura do tipo “esqueleto” de um MGF [91].

Além da microestrutura semelhante a um compósito particular típico mostrado nas figuras 2.2 e 2.3, os MGF podem apresentar-se com uma arquitetura que resulta num comportamento ortotrópico. Típicos exemplos de MGF ortotrópicos, com microestruturas dos tipos lamelar e colunar, são obtidos por aspersão a plasma e por deposição física de vapor por feixe eletrônico, respectivamente, conforme mostrado na Fig. 2.4 [39,73].

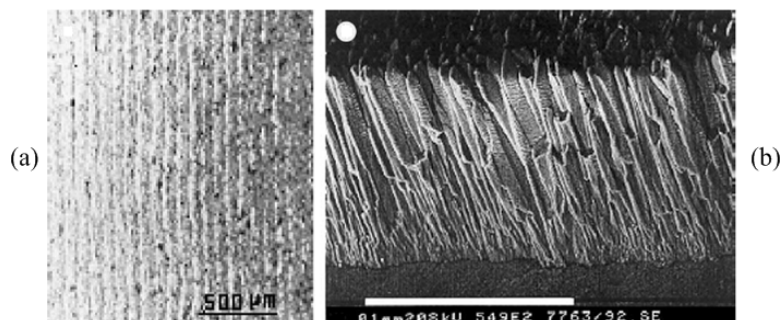


Figura 2.4 – (a) MGF Lamelar NiCrAlY-PSZ: processado por técnica de spray de plasma [73]; (b) MGF Colunar ZrO_2 - Y_2O_3 : revestimento de barreira térmica com porosidade graduada, processada por técnica de deposição física de vapor por feixe eletrônico [39].

Na obtenção do material em estruturas com gradação funcional pode-se especificar a distribuição dos materiais constituintes segundo características próprias e bem definidos. Por exemplo, um típico MGF representa um compósito particulado com uma distribuição prescrita das frações de volume das fases constituintes; a cerâmico-metal é uma delas considerada em diversas publicações recentes. Reddy et al. [12,21,68,70] propõem que a variação da fração de volume de cerâmica em um MGF cerâmico-metal, em função da coordenada z ao longo da espessura h , seja na forma

$$V_f = \left(\frac{z}{h} + \frac{1}{2} \right)^n \quad -\frac{h}{2} \leq z \leq \frac{h}{2} \quad (2.1)$$

onde n é um expoente positivo da equação que estabelece a quantidade e distribuição de cerâmica na placa. Note-se que além de $0 \leq V_f \leq 1$, para valores de n muito maiores do que a unidade ($n > 5$), a placa tende para ser majoritariamente metal enquanto com valores de n próximos de zero ($n < 0.1$) esta tende para ser majoritariamente cerâmica. Desta forma a escolha do valor de n permite “ajustar” o MGF em aplicações específicas. A variação da fração de volume V_f na espessura para uma larga faixa de valores de n está mostrado na Fig. 2.5. Pode-se verificar que a fração volumétrica de cerâmica tende assintoticamente para 1 para valores baixos de n uma placa de material cerâmico. De fato, com $n \rightarrow 0$ a fração de volume de cerâmica seria igual a 1 em toda a espessura. Adicionalmente, com valores altos de n a fração de volume de cerâmica tende assintoticamente para 0, ou para uma placa metálica. Com $n \rightarrow \infty$, $V_f \rightarrow 0$ indicando um material completamente metálico

Uma representação mais detalhada está mostrada nas figuras 2.6 e 2.7 [25] para valores de $n = 0.2$ e 2, respectivamente. Nestas, em gráficos sombreados é mostrada a mudança gradual nas propriedades dos materiais ao longo da espessura. A cor mais escura indica o material metálico e a cor clara indica material cerâmico. A região sombreada cinza é indicadora visual da mistura cerâmica-metal. A região de cor cinza escuro corresponde a uma mistura rica da fase metálica enquanto que a região cinza claro de mistura rica em material cerâmico. Adicionalmente, apresenta-se o gráfico da fração de volume de

cerâmica V_f , onde a área à esquerda da curva indica a cerâmica, enquanto a área à direita da curva indica metal.

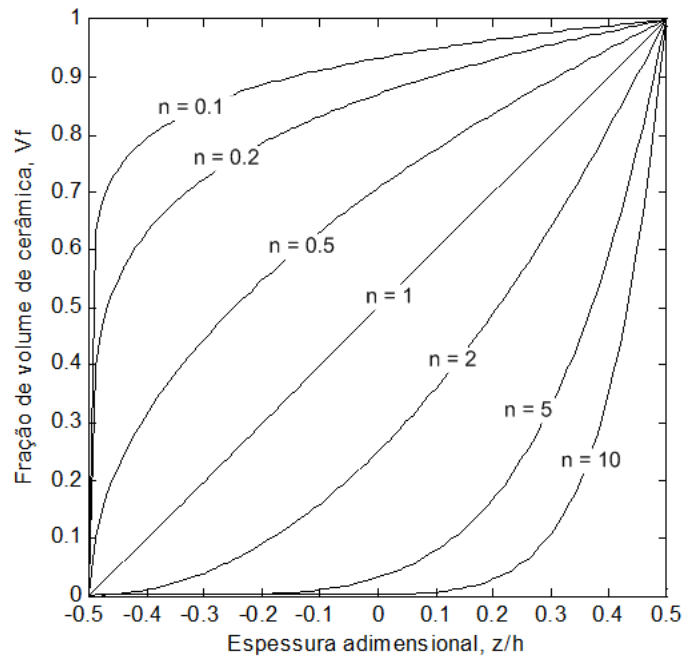


Figura 2.5 – Fração volumétrica de cerâmica, para valores distintos do expoente n na eq.(2.1).

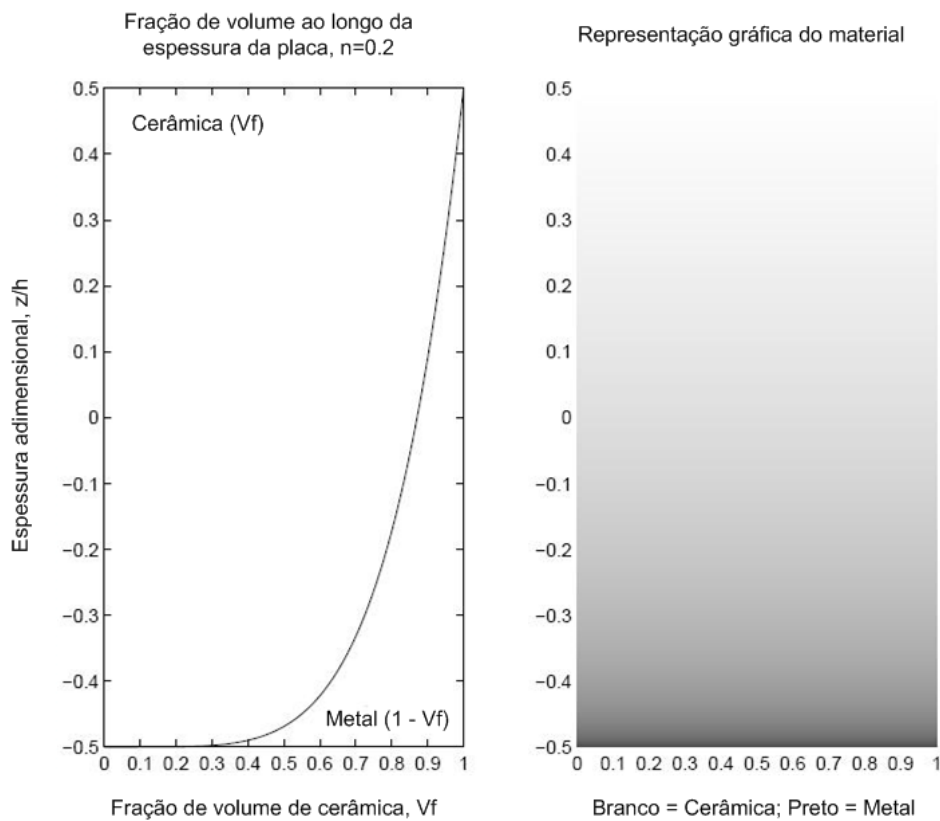


Figura 2.6 – Representação gráfica do material $n=0.2$ [25].

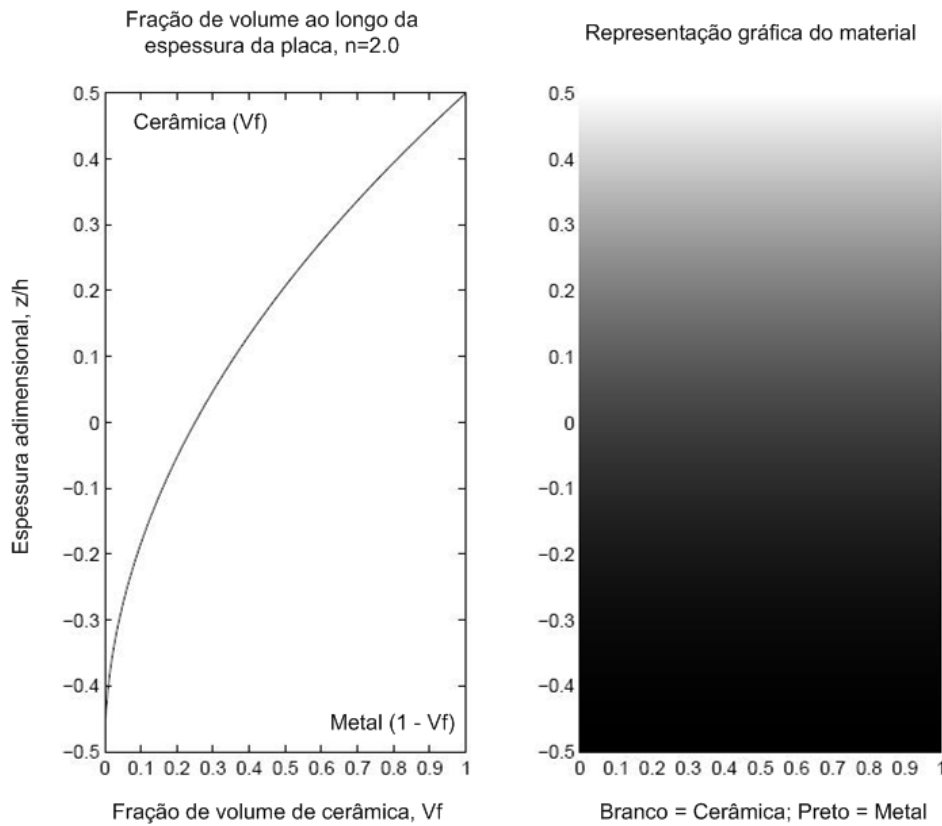


Figura 2.7 – Representação gráfica do material para $n=2.0$ [25].

A maioria dos MGF são obtidos utilizando-se o processo da metalurgia do pó em que materiais cerâmico e metálico são misturados num silo segundo uma fração de volume. Esta mistura é então pulverizada sobre uma lamina e rapidamente sinterizada usando-se laser. A gradação das propriedades do material é possível porque os materiais em pó podem ser misturados segundo uma lei de potência.

Outro método empregado na fabricação de revestimentos de MGF são as técnicas de aspersão térmica as quais estão agrupadas em três principais categorias: aspersão a chama, aspersão a arco elétrico e aspersão a plasma. Estas fontes de energia são usadas para aquecer o revestimento de material (em forma de pó, arame ou barra) para um estado derretido ou semi-derretido. As partículas aquecidas resultantes são aceleradas, chocando-se com um substrato para formar uma camada possuindo uma variação contínua na sua composição. A Fig. 2.8 apresenta a imagem do MGF YSZ/NiCoCrAlY fabricado mediante aspersão a plasma [40], obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

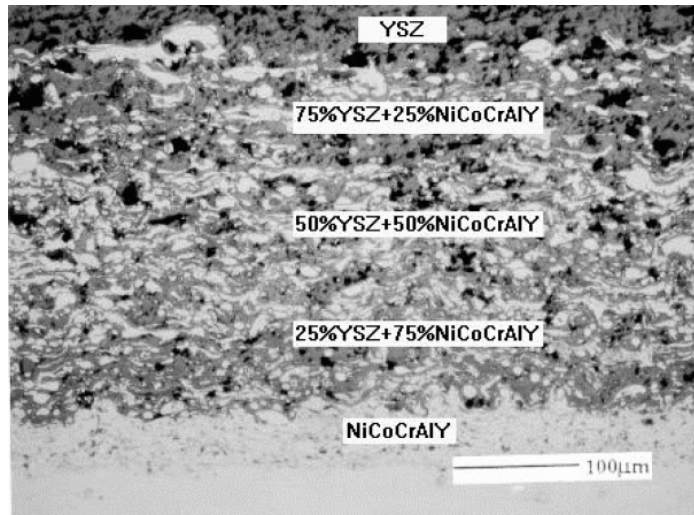


Figura 2.8 – Imagem em um MEV para um MGF YSZ/NiCrAlY [40].

Por suas características peculiares os MGF encontram aplicações em diversas áreas específicas tais como:

a) Aplicações em aeronáutica, para as quais os MGF foram originalmente desenvolvidos, com o atrativo de proporcionar a coexistência em um mesmo material de “propriedades opostas” tal como a propriedade de alta condutividade térmica dos metais e, de isolante térmico como a cerâmica. Ainda, são materiais de baixo peso, resistentes e duráveis e aplicáveis em uma ampla variedade de situações como material estrutural, material de conversão de energia e outros. Especialmente, esta é uma tecnologia vital na construção de foguetes e de estações espaciais. Os MGF são também aplicáveis nas paredes exteriores de aviões espaciais e componentes de motores de foguetes [47].

b) Com fins industriais os MGF foram recentemente identificados para a confecção de ferramentas de conformação. Com os materiais recentes apresentando dureza maior relativamente aos materiais naturais, devido ao incremento da tensão e da resistência térmica, estes são mais difíceis de serem usinados e conformados, demandando que novos materiais sejam empregados nas ferramentas industriais. Nestas aplicações, as características: de alta resistência ao desgaste e alta dureza são necessárias e podem ser atendidas empregando-se os MGF. Além destas, MGF também atendem as necessidades para o corte a seco de metais, no desenvolvimento de uma ferramenta que ao mesmo tempo seja autolubrificante e possua alta resistência térmica [24].

c) Na optoeletrônica, são muitas as oportunidades e aplicações de MGF, especialmente nos meios de comunicação, utilizando fibras ópticas. Estas requerem um maior volume da informação a ser transmitida e, uma das alternativas para minimizar esta dificuldade é utilizar-se de um sistema de comunicação com multiplexação do comprimento de onda de luz usando filtros ópticos. Isto pode ser feito especialmente, utilizando-se um filtro de índice de refração com gradação funcional, cuja estrutura permite apresentar um índice de refração variável na direção de transmissão da onda, continuamente com a frequência da onda. Assim, os sistemas de fibras ópticas de plástico com filtros de MGF poderão proporcionar uma transmissão de dados em altas taxas [42].

d) Problemas com a degradação do meio ambiente estão associados a uma longa lista de razões. Alguns deles relacionam-se aos níveis de CO₂, da dioxina e aos buracos na camada de ozônio. Outro importante problema é o lixo produzido na vida diária. A geração de potência termoelétrica a partir da queima de lixo nas cidades apresenta-se como fonte de energia alternativa em que materiais termoelétricos sejam usados no sistema de geração de potência. No passado, um só tipo de material era usado em ambas as regiões de alta e baixa temperatura. No entanto, por gradação funcional, uma função apropriada aplicada a cada região de temperatura apropriada do MGF, permitirá um sistema altamente eficiente [8].

e) A substituição de ossos por materiais biologicamente compatíveis na reparação de fraturas é uma das aplicações importantes, passíveis de utilizar-se MGF. Um novo material que possa substituir os ossos e as articulações e que tenha uma vida longa é então necessário. Não só deve exibir excelente dureza e resistência à corrosão, mas também boa compatibilidade biológica e inocuidade. A tecnologia dos MGF é aplicável na constituição de ossos artificiais, articulações e dentes. Também, a tecnologia de gradação estrutural pode ser aplicada na pesquisa médica para a prevenção do câncer. Uma delas é, por exemplo, no reforço na estrutura do colágeno [67].

2.2. Lei de Potência

Na equação de equilíbrio dinâmico incremental para *risers* escrita na forma matricial e apresentada mais adiante no capítulo 4, a gradação funcional do material será introduzida na forma de uma lei potência na matriz constitutiva elementar, representando a variação do módulo de elasticidade ao longo da espessura da seção tubular do *riser* na forma

$$E = E_0 r^\beta \quad (2.2)$$

onde r é uma coordenada radial adimensional na parede do *riser*, com $r_i/r_0 < r < 1$, e r_i e r_0 são os raios interno e externo, respectivamente.

Proposta similar para a lei de potência tem sido largamente utilizada na literatura. Como exemplo, na referência [89] Tutuncu e Ozturk apresentam soluções analíticas para tensões e deslocamentos em vasos de pressão de MGF cilíndricos e esféricos onde o módulo de elasticidade varia na espessura da parede de forma similar a mostrada na eq.(2.2). O uso da lei de potência exponencial na formulação de elementos finitos da equação de equilíbrio dinâmico apresenta a vantagem de que as integrações das matrizes de rigidez linear (K_L) e geométrica (K_G) na seção reta podem ser obtidas analiticamente como será observado no capítulo 4. Desta forma, a matriz constitutiva elementar para *risers*, no regime linear elástico, resulta em

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} E_0 r^\beta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{E_0 r^\beta}{2(1+\nu)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{E_0 r^\beta}{2(1+\nu)} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Os coeficientes E_0 e o β da lei de potência podem ser obtidos a partir de resultados experimentais. Como exemplo, a Fig. 2.9 apresenta a variação do módulo de elasticidade E para uma liga de TiC-Ni₃Al com a coordenada radial normalizada de uma viga de seção tubular de raio interno 4.2mm e raio externo 12.7mm, utilizando-se a aproximação por mínimos quadrados dos resultados experimentais fornecidos por Yin et al. [98]. Na viga tubular considerada, as fases de TiC e Ni₃Al estão nos raios interno e externo, respectivamente. Da Fig. 2.9 pode-se também observar que a aproximação por mínimos quadrados, representa

uma boa estimativa dos resultados experimentais quando comparado com o modelo numérico baseado na micromecânica de Yin et. al. [98] (linha tracejada na Fig. 2.9), obtendo-se um erro máximo de 13% com o primeiro método e 24% com o segundo, respectivamente. Uma nova variação para o módulo de elasticidade E é obtida na Fig. 2.10 para a mesma viga de seção tubular, no entanto, neste caso as fases de TiC e Ni₃Al no tubo foram invertidas.

Similarmente ao tratamento com o módulo de elasticidade descrito acima, considera-se a massa específica variável ao longo da coordenada radial r da seção tubular do *riser* segundo a lei de potência

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^\alpha, \quad r_i \leq r \leq r_o \quad (2.4)$$

onde os coeficientes ρ_0 e o α da lei de potência podem ser obtidos utilizando-se uma aproximação por mínimos quadrados de resultados experimentais ou numéricos disponíveis na literatura.

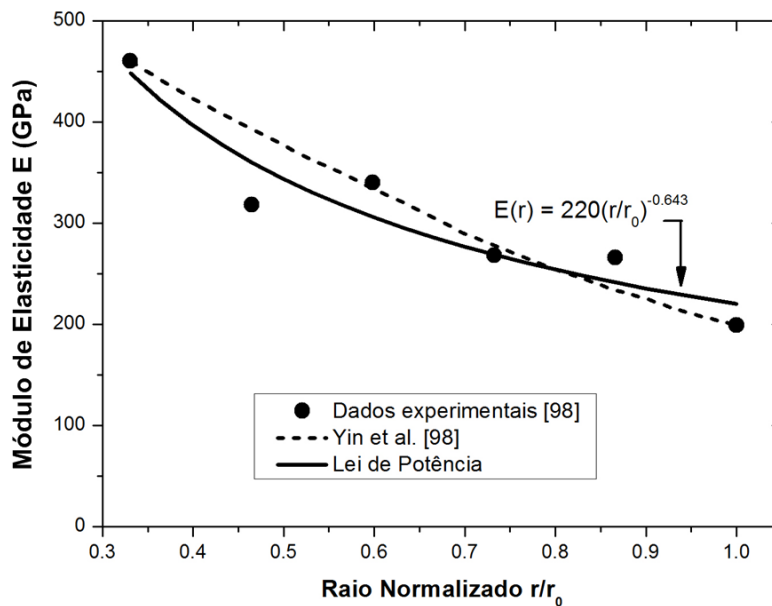


Figura 2.9 – Variação do Módulo de Elasticidade da liga TiC-Ni₃Al em uma viga de seção tubular, com TiC no raio interno e Ni₃Al no raio externo, respectivamente.

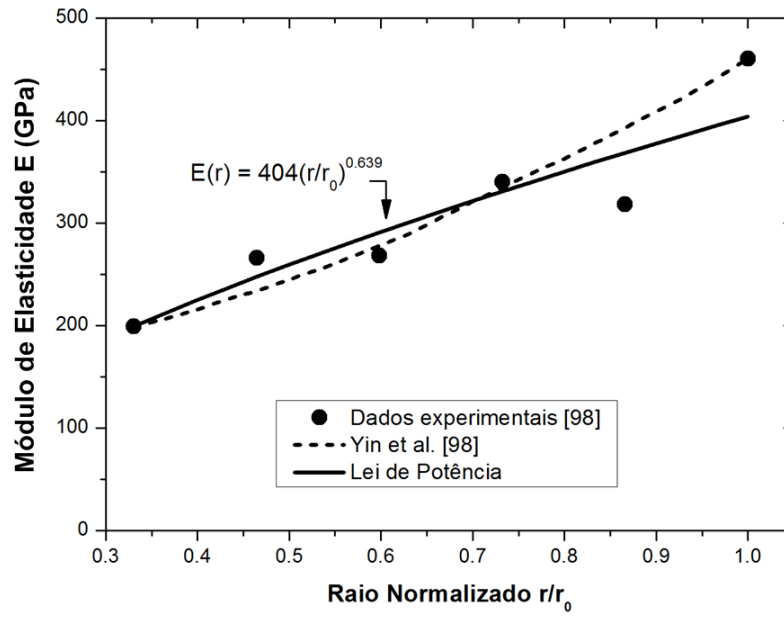


Figura 2.10 – Variação do Módulo de Elasticidade da liga TiC-Ni₃Al em uma viga de seção tubular, com TiC no raio externo e Ni₃Al no raio interno, respectivamente.