

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
JAQUISON DE CARVALHO ANDRADE

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE PROCESSAMENTO PARA
OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM VARIAÇÃO CONTÍNUA DE
FUNCIONALIDADE**

São Bernardo do Campo

2020

JAQUISON DE CARVALHO ANDRADE

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE PROCESSAMENTO PARA
OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM VARIAÇÃO CONTÍNUA DE
FUNCIONALIDADE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais e Processos. Orientado pelo Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega.

São Bernardo do Campo

2020

de Carvalho Andrade, Jaquison.

Desenvolvimento de uma metodologia de processamento para obtenção de materiais com variação contínua de funcionalidade / Jaquison de Carvalho Andrade. São Bernardo do Campo, 2020.

89 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega.

1. Materiais com gradação de funcionalidade (MGF). 2. Gelcasting. 3. Suspensões com alto teor de sólidos. 4. Reologia. I. dos Santos Ortega, Fernando, orient. II. Título.

Aluno: Jaquison de Carvalho Andrade

Matrícula: 217113-0

Título do Trabalho: Desenvolvimento de uma metodologia de processamento para obtenção de materiais com variação contínua de funcionalidade.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega

Data da realização da defesa: 27/02/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega Ass.: _____

Prof. Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura Ass.: _____

Profª Drª Eliandra de Sousa Trichês Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Dedico este trabalho aos meus pais, à minha irmã, à minha esposa, à minha filha e a todos que contribuíram com apoio, paciência e incentivo durante esta caminhada pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família que sempre me apoiou com amor, paciência e incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega, pelo grande apoio, por todos os ensinamentos, pela compreensão e pela ajuda nas metas e objetivos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao Centro Universitário FEI pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Centro Universitário FEI, por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da FEI pela qualidade de ensino e apoio ao aperfeiçoamento acadêmico e pessoal.

Ao Prof. Dr. Gilberto Pereira pelas observações e sugestões de melhoria deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Fabrizio Leonardi e Paulo Eduardo Batista de Mello do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI por suas sugestões no desenvolvimento do sistema de mistura utilizado neste trabalho.

Ao Sr. André de Souza da “Oficina de Brinquedos Tuk-Tuk” pelo apoio na construção da estrutura do dispositivo.

Aos professores Flavio Guimarães e Fernando Koyanagi dos canais do Youtube “Brincando com Ideias” e “Fernando K”, respectivamente, pela introdução ao mundo dos microcontroladores e sua programação.

Ao Dr. Daniel Rodrigues da “BRATS – Filtros Sinterizados Pós Metálicos Especiais” pelo apoio com a sinterização das amostras.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Uma vida pequena é aquela que nega a
vibração da própria existência”

Mario Sergio Cortella

RESUMO

Os Materiais com Gradação de Funcionalidade (MGF) são aqueles que possuem variação de propriedades ao longo de uma ou mais direções. Eles são uma alternativa aos compósitos convencionais em aplicações que possuem gradientes de solicitações (mecânicas, térmicas, elétricas etc.) ou quando se quer reduzir os efeitos negativos causados pela incompatibilidade de materiais aplicados diretamente um sobre o outro, caso de metais revestidos com componentes cerâmicos. Há várias técnicas de produção de MGFs, porém, a maioria delas resulta em uma gradação discreta em peças volumosas (*bulks*) o que, para muitas aplicações, pode ser um fator negativo já que ocorre mudança abrupta de propriedades entre as camadas. O objetivo de estudo desta pesquisa foi, portanto, o desenvolvimento de uma metodologia para obter materiais volumosos com gradação contínua de funcionalidade a partir da mistura de sistemas particulados e consolidação pelo processo de *gelcasting*. Os sistemas utilizados foram suspensões de aço inoxidável e alumina, sendo esta última empregada com duas distribuições de tamanho de partícula para avaliar o efeito desta variável sobre o processamento e propriedades do material formado. Tais suspensões foram otimizadas quanto a concentração ideal de dispersante e introduzidas em um misturador estático em proporção variável através de um dispositivo composto por seringas, mangueiras, motores de passo e fusos controlados por uma placa microcontroladora, de modo que a suspensão na saída do misturador fosse transferida para um molde com uma variação contínua de composição. Foram definidos alguns perfis de gradação – ao longo do comprimento de todas as peças produzidas ou em regiões específicas delas. A consolidação da suspensão no interior do molde foi feita através do processo *gelcasting*, razão pela qual foram preparadas com altos teores de sólido, mas com viscosidade compatível com o sistema de vazão variável. Com o objetivo de compatibilizar as temperaturas de sinterização entre o aço inoxidável e a alumina, foi aplicado um aditivo composto por dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de cobre (CuO) em uma proporção de 4:1 em peso. Resultados de dilatometria de amostras antes da mistura evidenciaram a densificação da alumina após sinterização a 1400 °C. A gradação formada apresentou-se macroscopicamente visível no corpo verde. A análise dos corpos de prova sinterizados foi realizada por meio da obtenção de algumas propriedades ao longo do seu comprimento, tais como retração após sinterização, densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética. A gradação foi constatada por meio da observação da variação destas propriedades ao longo do comprimento total das amostras ou em regiões específicas previstas para gradação. A metodologia se mostrou viável para a produção de peças volumosas com funcionalidade variando continuamente ao

longo do comprimento, porém estudos futuros devem ser realizados para melhorar a densificação das regiões ricas em alumina, que ficaram aquém do esperado.

Palavras-chave: Materiais com gradação de funcionalidade (MGF). *Gelcasting*. Suspensões com alto teor de sólidos. Reologia

ABSTRACT

Functionally Graded Materials (FGM) are those that have variation of properties along one or more directions. They are an alternative to conventional composites in applications that have stress gradients (mechanical, thermal, electrical etc.) or when you want to reduce the negative effects caused by the incompatibility of materials applied directly on each other, in the case of metals coated with ceramic components . There are several techniques to produce FGMs, however, most of them result in a discrete gradation in bulky parts which, for many applications, can be a negative factor since there is an abrupt change of properties between the layers. The objective of this research study was, therefore, the development of a methodology to obtain bulky materials with continuous gradation of functionality from the mixture of particulate systems and consolidation by the gelcasting process. The systems used were suspensions of stainless steel and alumina, the latter being used with two particle size distributions to evaluate the effect of this variable on the processing and properties of the formed material. Such suspensions were optimized for the ideal dispersant concentration and introduced into a static mixer in a variable proportion through a device composed of syringes, hoses, stepper motors and spindles controlled by a microcontroller board, so that the suspension at the mixer outlet was transferred to a mold with a continuous variation of composition. Some gradation profiles have been defined - along the length of all parts produced or in specific regions of them. The consolidation of the suspension inside the mold was done through the gelcasting process, reason why they were prepared with high levels of solid, but with viscosity compatible with the variable flow system. In order to harmonize the sintering temperatures between stainless steel and alumina, an additive composed of titanium dioxide (TiO_2) and copper oxide (CuO) was applied in a proportion of 4: 1 by weight. Results of sample dilatometry before mixing showed the densification of alumina after sintering at 1400 °C. The gradation formed was macroscopically visible in green body. The analysis of the sintered specimens was performed by obtaining some properties along its length, such as shrinkage after sintering, density, apparent porosity and ferromagnetic phase content. The gradation was verified by observing the variation of these properties along the total length of the samples or in specific regions planned for gradation. The methodology proved to be viable to produce bulky pieces with functionality varying continuously along the length, however future studies should be carried out with to improve the densification of the regions rich in alumina, that were far from expected.

Keywords: Functionally Graded Materials (FGM). Slurries with high solids content. Rheology

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura com gradiente de funcionalidade do colmo de bambu.....	19
Figura 2 - Tipos de estruturas gradativas.....	20
Figura 3 – Variação das tensões ao longo da seção transversal de um anel de pistão e a mudança gradual da proporção do reforço de nanotubos de carbono (CNTs) entre a região de mínima e máxima tensões.....	21
Figura 4 – Esquema geral do processo thermal spray.	23
Figura 5 - Produção de MGFs tubulares através de fundição centrífuga.	25
Figura 6 - Obtenção de estruturas laminadas ou com variação de funcionalidade por meio de slip casting.....	26
Figura 7 – Etapas do processo gelcasting e esquema representativo da etapa de gelificação..	28
Figura 8 - Curvas de fluxo de alguns tipos de fluidos.	30
Figura 9 - Representação gráfica do comportamento tixotrópico	32
Figura 10 - Composição dos sistemas obtidos dos sistemas particulados em meio líquido.....	35
Figura 11 - Suspensões de alumina (esquerda) e de aço inoxidável (direita).....	39
Figura 12 - Conjunto acionador das seringas	40
Figura 13 - Tela do aplicativo desenvolvido para controle do dispositivo de mistura.....	41
Figura 14 - Esquema geral do dispositivo de mistura	42
Figura 15 - misturador estático utilizado para misturar as suspensões antes do preenchimento do molde.....	43
Figura 16 - Conexão em Y	43
Figura 17 - Sistema montado para controle de vazões e mistura de duas suspensões a preencherem o molde com variação de composição segundo perfil de gradação escolhido....	44
Figura 18 - Perfil 1: Gradação prevista ao longo de todo o comprimento das amostrasFonte: Autor.....	45
Figura 19 - Perfil 2: Preenchimento com aproximadamente 50% de alumina + aproximadamente 50% de gradaçãoFonte: Autor	45
Figura 20 - Perfil 3: Preenchimento com aproximadamente 33% alumina + 33% gradação + 33% aço inoxidável	46
Figura 21 – Representação das regiões onde foram obtidas as medidas de comprimento, largura e profundidade	47
Figura 22 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de aço inoxidável, alumina CT 3000 SG e alumina CL 370	48

Figura 23 - Percentual acumulado de tamanhos de partículas para o aço inoxidável e as aluminas CT 3000 SG e CL 370	49
Figura 24 - Curvas de fluxo para suspensões de aço inoxidável 17-4PH com diferentes concentrações de dispersante.....	50
Figura 25 - Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento para suspensões de aço inoxidável 17-4PH contendo diferentes concentrações de dispersante.....	51
Figura 26 - Viscosidade aparente de suspensões de aço inoxidável 17-4PH em função da concentração de dispersante para duas taxas de cisalhamento distintas.....	52
Figura 27 - Curvas de fluxo para suspensões de alumina CT 3000 SG com diferentes concentrações de dispersante.....	53
Figura 28 - Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento para suspensões de alumina CT 3000 SG contendo diferentes concentrações de dispersante	53
Figura 29 - Viscosidade aparente de suspensões de alumina CT 3000 SG em função da concentração de dispersante para duas taxas de cisalhamento distintas.....	54
Figura 30 - Curvas de fluxo das suspensões de aço inoxidável 17-4PH, de alumina CT 3000 SG e alumina CL 370	55
Figura 31 - Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento para suspensões de aço inoxidável 17-4PH, alumina CT 3000 SG e alumina CL 370.....	55
Figura 32 - Resultado da dilatometria realizada para a alumina CT 3000 SG com e sem aditivo e para o aço inoxidável 17-4PH.....	56
Figura 33 - Resultado da dilatometria realizada para a alumina CL 370 com aditivo e para o aço inoxidável 17-4PH.....	57
Figura 34 - Densidade Aparente, Densidade Volumétrica e Porosidade Aparente para a alumina CT 3000 SG com diferentes teores de aditivo	57
Figura 35 - Densidade Aparente, Densidade Volumétrica e Porosidade Aparente para a alumina CL 370 com diferentes teores de aditivo	58
Figura 36 - Viscosidade aparente de suspensões de alumina CL 370 em função da quantidade de aditivo para duas taxas de cisalhamento distintas.....	58
Figura 37 - Imagem obtida durante o preenchimento das cavidades do molde, destacando a gradação de composição que se forma à medida que o molde é preenchido.	59
Figura 38 - Comparativo entre o comportamento das misturas no misturador estático para a alumina CL 370 e para a alumina CT 3000 SG.....	60
Figura 39 - Amostras a verde extraídas de cada lote produzido.....	61
Figura 40 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 01	61

Figura 41 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 02	62
Figura 42 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 03	62
Figura 43 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 04	63
Figura 44 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 05	63
Figura 45 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 06	63
Figura 46 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 01	65
Figura 47 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 02	66
Figura 48 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 03	67
Figura 49 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 04	68
Figura 50 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 05	69
Figura 51 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 06	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 MATERIAIS COM GRADAÇÃO DE FUNCIONALIDADE.....	18
2.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MATERIAIS COM GRADAÇÃO DE FUNCIONALIDADE.....	22
2.2.1 Processos de fase gasosa	22
2.2.2 Processos de fase sólida	23
2.2.3 Processos de fase líquida	24
<i>2.2.3.1 Sedimentação</i>	<i>24</i>
<i>2.2.3.2 Solidificação direcional</i>	<i>24</i>
<i>2.2.3.3 Fundição centrífuga</i>	<i>24</i>
<i>2.2.3.4 Slip Casting (colagem de barbotina)</i>	<i>25</i>
<i>2.2.3.5 Tape Casting</i>	<i>26</i>
<i>2.2.3.6 Gelcasting</i>	<i>26</i>
2.3 REOLOGIA DE SUSPENSÕES E DISPERSÃO	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MATERIAIS	34
3.2 METODOLOGIA.....	36
3.2.1 Caracterização dos pós através da distribuição do tamanho de partículas	37
3.2.2 Otimização da concentração de dispersante	37
3.2.3 Preparação das suspensões	38
3.2.4 Descrição do dispositivo de mistura com variação de vazão	39
3.2.5 Estudo dos efeitos da adição aditivos na retração, densidade e porosidade aparente de amostras-base de alumina após sinterização	44
3.2.6 Obtenção de amostras a verde com variação gradual de funcionalidade	45
3.2.7 Sinterização das amostras	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS POR ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	48
4.2 OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSANTE	50
4.3 RETRAÇÃO, DENSIDADES E POROSIDADE APARENTE DAS AMOSTRAS-BASE.....	56
4.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS A VERDE	59
4.5 RETRAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	61
4.6 DENSIDADE, POROSIDADE APARENTE E TEOR DE FASE FERROMAGNÉTICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	64
5 CONCLUSÕES.....	72
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS.....	75
APÊNDICE A – Código-fonte (algoritmo) usado para programar o microcontrolador.	78
APÊNDICE B – Código fonte do aplicativo desenvolvido para controle do dispositivo de mistura.....	84

1 INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais que atendam vários requisitos ao mesmo tempo tem sido cada vez mais frequente diante de demandas cada vez mais complexas das tecnologias atuais. Desde os anos 1960 tem crescido a busca por materiais que sejam mais duros, resistentes e mais leves para atender diversas aplicações, incluindo a indústria aeroespacial, de construção civil e energia (CHAWLA, 2012). Em situações nas quais há gradientes de solicitações (mecânicas, térmicas, elétricas etc.) ou quando se quer reduzir os efeitos negativos causados pela incompatibilidade de materiais aplicados diretamente um sobre o outro, os Materiais com Gradação de Funcionalidade (MGF) apresentam-se como uma alternativa, pois possuem como característica fundamental a mudança gradual de suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas etc. ao longo de uma ou mais direções, em decorrência de alterações em sua microestrutura e/ou composição. Isto permite uma melhor adaptação às características requeridas por uma aplicação específica e os coloca como possíveis soluções de problemas estruturais nas áreas aeroespacial, de energia, automotiva, de defesa entre outras (GOLAK; DOLATA, 2015).

Há diversas técnicas utilizadas na fabricação de materiais com gradação de funcionalidade, que são classificadas de acordo com a fase na qual os substratos são aplicados, podendo ser: de fase gasosa; de fase líquida; ou de fase sólida (KAWASAKI; WATANABE, 1995). Pode-se produzir gradientes contínuos ou discretos, revestimentos e/ou peças volumosas dependendo do tipo de processamento empregado. Entretanto, a imensa maioria dessas técnicas resulta em materiais cuja funcionalidade varia de forma discreta, e não contínua, em peças volumosas resultando em interfaces entre regiões com composição e/ou microestrutura ligeiramente diferentes e que se sucedem gradativamente ao longo de uma direção. Frequentemente tais materiais têm sido denominados “Materiais com Gradiente de Funcionalidade”, em uma tradução equivocada do termo inglês “*Functionally Graded Materials*”.

Alguns exemplos de processos de fabricação de MGFs em peças volumosas são: sedimentação, solidificação direcional, fundição centrífuga, colagem de barbotina e metalurgia do pó (através da compactação de várias camadas de pós com diferentes materiais). Com exceção dos métodos solidificação direcional e fundição centrífuga, os demais produzem peças volumosas com uma gradação discreta. A técnica solidificação direcional tem a limitação de só poder ser utilizada em metais ou em cerâmicas fundidas para solidificação direcional de

composições eutéticas e a fundição centrífuga tem o inconveniente de somente produzir peças em formato cilíndrico.

Um outro método que pode ser usado na fabricação de MGFs é o processo *gelcasting* (NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016). Esta técnica de conformação fluida consiste na gelificação de uma suspensão com alto teor de sólidos, após a moldagem, através da formação de uma rede polimérica reticulada através de polimerização *in situ* de monômeros (XIE et al., 2012). O hidrogel resultante percola as partículas da suspensão, mantendo-as em suas posições, de modo que esta transforma-se de um fluido viscoso em um sólido elástico. A peça a verde – produto obtido após a secagem, com acabamento superficial e anterior à sinterização (REED, 1995) – tem boa resistência mecânica e apresenta-se na forma quase final.

Este processo permite obter peças com geometria complexa sem a necessidade de utilização de equipamentos de pressão com custo relativamente alto, como é o caso daqueles usados em moldagem por injeção (PSIUK et al., 2015). Tem sido empregado também na fabricação de materiais porosos, quando associado à espumação da suspensão ou em conjunto com uma fase de sacrifício, na forma de emulsões (MONTANARO et al., 2019; SEPULVEDA et al., 2000). Cuidados devem ser tomados quanto aos aspectos reológicos, que resultam de uma combinação de fatores, tais como a estabilização das suspensões (dispersão do pó), concentração de sólidos e distribuição de tamanho de partículas. Idealmente, as suspensões devem resultar em peças com a mínima porosidade e o melhor acabamento possíveis (TALLON; FRANKS, 2011).

Embora Naebe e Shirvanimoghaddam (2016) tenham citado o *gelcasting* como um processo de obtenção de Materiais com Gradação de Funcionalidade através do trabalho desenvolvido por Park et al. (2008), este não produziu uma gradação contínua e sim discreta a partir da fabricação de materiais por *dip-coating* utilizando substratos preparados por *gelcasting*.

1.1 OBJETIVOS

Com o intuito de aproveitar as características dos sistemas particulados em meio líquido (dispersão, movimentação e organização espacial de partículas) e a versatilidade da técnica *gelcasting*, este trabalho estabeleceu como objetivo principal: desenvolver uma metodologia que permita a obtenção de MGFs em peças volumosas com variação contínua de funcionalidade utilizando o *gelcasting* como técnica de consolidação. Esta metodologia baseou-se na variação contínua da proporção com que dois sistemas particulados de composições distintas, dispersos

em meio líquido (suspensões), foram misturados e posteriormente moldados, consolidados e sinterizados. Para variar de forma controlada a composição da mistura de suspensões, construiu-se um dispositivo contendo dois motores de passo assistidos por um microcontrolador (ESP32 Dual Core, Espressif) que, ao acionar de maneira independente um par de fusos trapezoidais e atuadores, provocaram o deslocamento com velocidades controladas dos êmbolos de seringas contendo as suspensões. Essas foram injetadas em um misturador estático e, após percorrê-lo, foram introduzidas em um molde contendo 10 cavidades prismáticas de seção retangular.

Para avaliar a metodologia e o dispositivo construído, estabeleceram-se alguns perfis de gradação (ao longo de todas as amostras ou em regiões específicas delas) e foram selecionados como sistemas particulados um composto metálico (aço inoxidável) e outro cerâmico (alumina). Considerando o desafio associado à elevada dissimilaridade entre eles e a possibilidade de se obter peças capazes de combinar elevada dureza com boa tenacidade, alguns objetivos secundários foram estabelecidos:

- a) preparar suspensões estáveis, com alta concentração de sólidos e comportamento reológico adequado para o processo;
- b) identificar e avaliar um sistema de aditivos para reduzir a temperatura de sinterização da alumina a um nível compatível com o do aço inoxidável 17-4PH;
- c) produzir corpos de prova com variação da microestrutura/composição ao longo do seu comprimento ou em regiões específicas utilizando o *gelcasting* como técnica de consolidação;
- d) caracterizar algumas propriedades (como retração após queima, densidade, porosidade aparente e interação ferromagnética) ao longo das amostras produzidas, para verificar a hipótese de obtenção de um gradiente contínuo de composição;
- e) avaliar o efeito da distribuição de tamanho de partículas de um dos componentes (alumina) sobre o processamento e as propriedades do material obtido.

Nas seções a seguir são apresentados conceitos relativos aos Materiais com Gradação de Funcionalidade, seus métodos de fabricação, o processo *gelcasting*, reologia e estabilização de suspensões com alto teor de sólidos, além do detalhamento da metodologia empregada, seus resultados, discussões e perspectivas futuras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor compreensão da metodologia e dos conceitos empregados neste estudo, se faz necessário apresentar uma revisão que aborda, na sequência, os seguintes temas: materiais com gradação de funcionalidade (MGF), seus processos de fabricação, processo *gelcasting* e reologia de suspensões.

2.1 MATERIAIS COM GRADAÇÃO DE FUNCIONALIDADE (MGF)

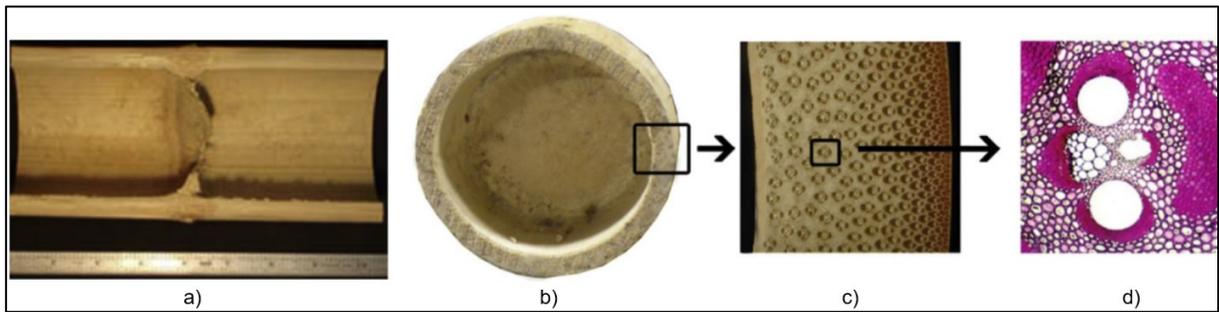
Os materiais com gradação de funcionalidade (MGF) possuem variação gradual de propriedades ao longo de uma ou mais direções (ERDEMIR et al., 2015).

Apesar de sua utilidade ter sido reconhecida em artigos teóricos publicados em 1972 por Bever et al., os processos de fabricação de materiais com esta característica eram limitados até então, o que fez com que o início de seu desenvolvimento fosse postergado para a década seguinte (KIEBACK; NEUBRAND; RIDEL, 2003; NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016). Foi em 1987 no Japão que, devido a um projeto nacional para desenvolvimento de materiais super-resistentes ao calor para propulsores e estruturas de aviões espaciais, o termo "Material com Gradação de Funcionalidade" (*Functionally Graded Materials*) foi inicialmente empregado (KAWASAKI; WATANABE, 1995). Desde então, pesquisas têm sido feitas com o objetivo de desenvolver metodologias para obtenção de materiais com estas características.

Embora sejam objeto de pesquisas para produção de materiais avançados de engenharia, alguns exemplos de MGFs são encontrados na natureza. É o caso dos tecidos de ossos e dentes de animais (MAHAMOOD et al., 2012). Outro material com gradação de funcionalidade encontrado em estado natural é o bambu. Segundo Gottron, Harries e Xu (2014), há uma variação gradual da densidade de fibras celulósicas entre a parede interna e a externa dos colmos que vai de 10% a 15% (parede interna) a cerca de 60% (parede externa). A figura 1 exibe esta variação.

As fibras de celulose, as quais conferem resistência aos colmos, estão dispostas em torno dos feixes vasculares responsáveis pelo transporte de água e seiva. Tal configuração permitiu que os bambus evoluíssem para resistir às cargas primárias da natureza: seu peso próprio e cargas laterais devido aos ventos (NOGATA; TAKAHASHI, 1995 apud GOTTRON; HARRIES; XU, 2014).

Figura 1 - Estrutura com gradiente de funcionalidade do colmo de bambu.



Fonte: Autor “adaptado de” Gottron, Harries e Xu, 2014.

Legenda: a) Seção longitudinal de dois colmos unidos pelo nó; b) seção transversal do colmo; c) seção da parede do colmo onde pode ser visto o aumento gradual entre a parede interna e externa de feixes vasculares e, por consequência, de fibras de celulose; d) feixe vascular.

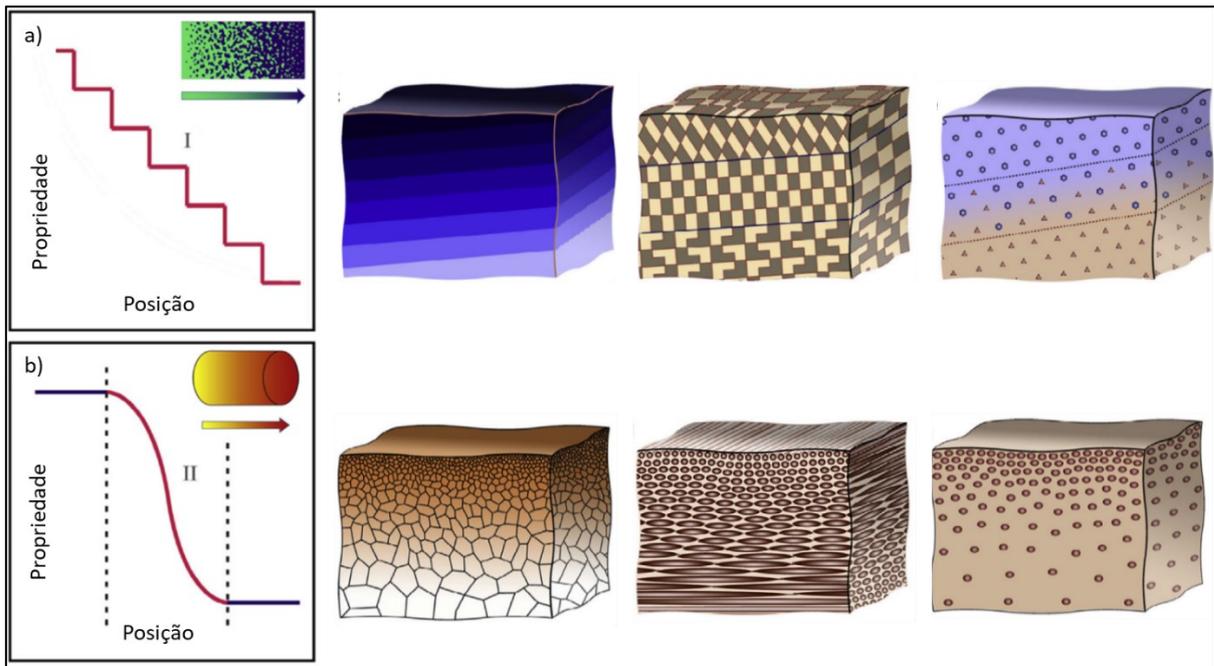
Os materiais com gradação de funcionalidade podem ser projetados para funções específicas através da variação gradual da microestrutura e/ou composição, resultando em uma modificação de propriedades macroscópicas também de maneira gradual em uma ou mais direções pré-determinadas (NAEBE, SHIRVANIMOGHADDAM, 2016).

Desta forma, com a variação de suas propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e elétricas cada região do material pode ter exatamente as mesmas propriedades que são requeridas para determinada aplicação (GOLAK; DOLATA, 2016). Isto pode resultar em um material mais leve, menos denso (na média) e com a utilização de compostos químicos somente nas proporções necessárias, o que contribui para a economia de recursos financeiros e ambientais.

Outras vantagens da utilização dos MGFs são: uma distribuição suave das tensões térmicas, minimização ou eliminação de concentração de tensões e aumento da força de ligação quando comparados aos materiais compósitos convencionais formados por diferentes componentes unidos diretamente (TSUKAMOTO, 2015).

Há dois tipos de estruturas gradativas: as que são contínuas e as que são discretas. No primeiro caso, a mudança na composição e microestrutura varia continuamente com a posição. Já no segundo, a mudança ocorre de maneira discreta formando uma estrutura em camadas com interface entre elas (UDUPA; RAO; GANGADHARAN; 2014). A figura 2 exhibe um diagrama esquemático de tais estruturas.

Figura 2 - Tipos de estruturas gradativas.



Fonte: Autor “adaptado de” Zhang et al.; 2014

Legenda: a) variação discreta de composição, com o desenvolvimento de interfaces entre camadas com composições ligeiramente diferentes; b) variação contínua de composição.

Alguns tipos de gradações podem ser desenvolvidos a depender da rota de processamento utilizada. Gradientes de porosidade, de composição química em materiais monofásicos, de fases e tamanho de grãos em materiais multifásicos podem ser obtidos através de processos de metalurgia do pó, por exemplo (KIEBACK; NEUBRAND; RIDEL, 2003).

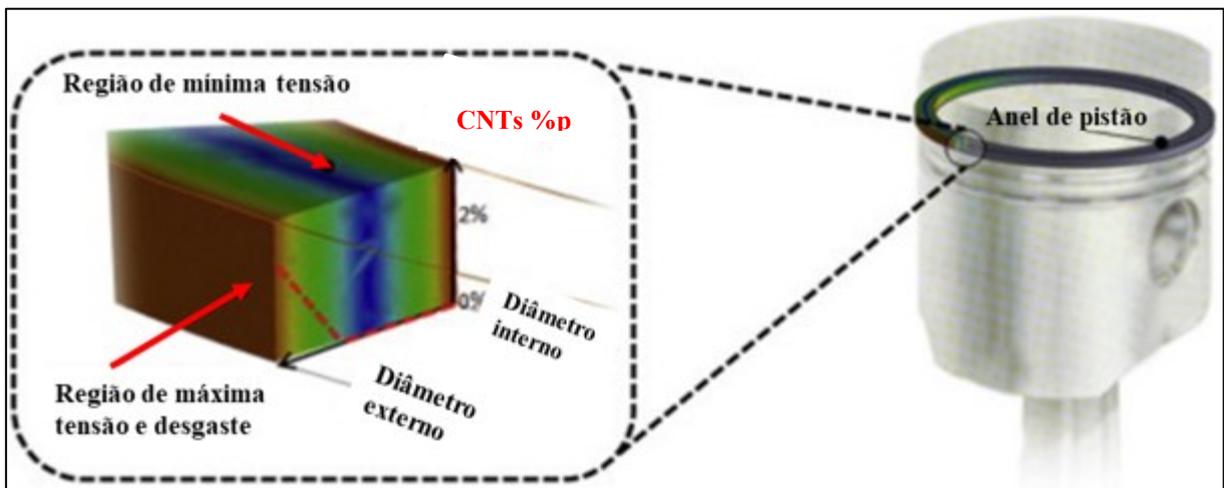
Quanto às áreas de aplicação, Mahamood et al. (2012) indicam algumas principais:

- a) aeroespacial: devido a variação de propriedades, os MGFs podem resistir a altos gradientes térmicos, tornando-os adequados para serem utilizados em componentes de foguetes, estruturas de aviões espaciais etc.;
- b) medicina: podem ser desenvolvidos materiais biocompatíveis que tenham a característica de gradiente em sua estrutura para substituir tecidos naturais, como os de ossos e dentes, por exemplo;
- c) defesa: a capacidade de inibir a propagação de trincas é um dos principais recursos dos materiais com gradação de funcionalidade, desta forma, podem ser utilizados em aplicações que exijam resistência à penetração como escudos e coletes à prova de balas, por exemplo;
- d) energia: podem ser utilizados em dispositivos de conversão de energia e como revestimentos protetores de lâminas de turbinas a gás devido a capacidade de atuar como barreira térmica (suavização das tensões térmicas);

- e) optoeletrônica: em materiais com índice de refração graduados e em discos de armazenamento magnético de mídia;
- f) outras aplicações: revestimentos de ferramentas de corte, componentes de motores de automóveis, trocadores de calor, sensores, reatores nucleares etc.

A figura 3 exibe um exemplo de aplicação na área automotiva correspondente ao desenvolvimento de anéis de pistão com variação gradual de reforço entre as paredes internas e externas.

Figura 3 – Variação das tensões ao longo da seção transversal de um anel de pistão e a mudança gradual da proporção do reforço de nanotubos de carbono (CNTs) entre a região de mínima e máxima tensões.



Fonte: Autor “adaptado de” Carvalho et al., 2015.

Segundo Carvalho et al. (2015), para desempenhar adequadamente seu papel, os anéis de pistão dos motores de combustão devem ter algumas propriedades fundamentais tais como: alto módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste na superfície em contato com a parede do cilindro, alta resistência a fadiga e habilidade para reter óleo no ponto morto baixo e no alto. O processo convencional para se obter peças com estas características é composto pela junção de materiais cerâmicos e metálicos, porém, devido a diferença dos coeficientes de expansão térmica, ocorre delaminação do revestimento quando submetido a altas temperaturas. Para resolver este problema, a solução proposta foi a de desenvolver anéis com diferentes propriedades ao longo da seção através da variação gradual da quantidade de reforço que, neste caso, foi composto de nanotubos de carbono (CNTs) em uma matriz de liga de Al-Si.

2.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MATERIAIS COM GRADAÇÃO DE FUNCIONALIDADE

Após a publicação do primeiro artigo sobre fabricação de materiais com gradação de funcionalidade em 1987, vários outros estudos foram realizados a respeito deste tema com o intuito de aperfeiçoar metodologias que proporcionassem a obtenção de gradação em revestimentos (*coatings*) ou em peças volumosas (*bulks*) (KAWASAKI; WATANABE, 1995).

Segundo Kieback, Neubrand e Ridel (2003), Naebe e Shirvanimoghaddam (2016), independentemente do processo empregado, há duas etapas para a produção de materiais com gradação de funcionalidade. A primeira é a gradação, que corresponde a obtenção de uma estrutura gradualmente heterogênea. Já o segundo passo é a consolidação desta estrutura, que normalmente consiste na secagem e sinterização ou solidificação.

De uma maneira geral, os métodos para fabricação de MGFs são classificados em três categorias: processos gasosos, líquidos e sólidos (KAWASAKI; WATANABE, 1995). Alguns destes processos podem ter como produtos revestimentos (*coatings*) ou peças volumétricas (*bulks*) e, em ambos os casos, produzir gradientes discretos ou contínuos.

Recentemente, tem surgido trabalhos que apontam para uma nova classificação de métodos de fabricação de MGFs. Trata-se da Manufatura Aditiva que consiste na seletiva deposição de camadas individuais de um único ou de vários materiais com possibilidade de controle local de composição e microestrutura (ZHANG et al., 2019).

A seguir são apresentados alguns destes métodos classificados de acordo com a fase na qual ocorre o processamento.

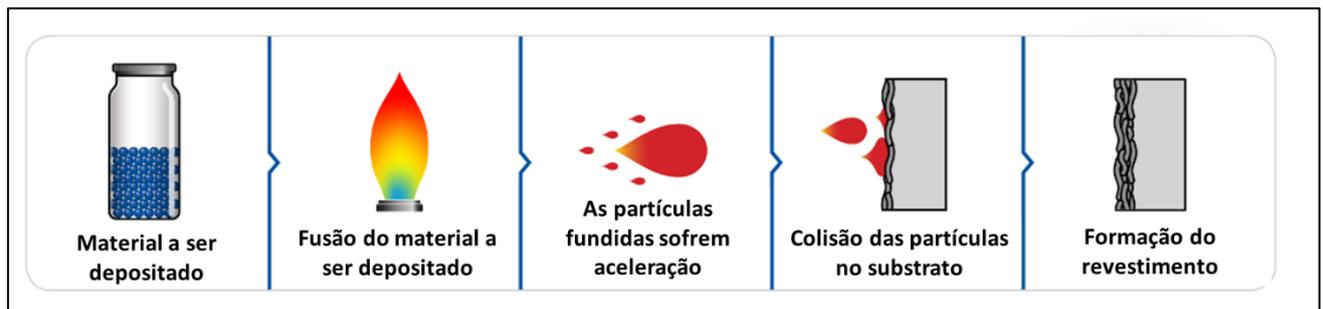
2.2.1 Processos de fase gasosa

Segundo Kawasaki e Watanabe (1995), os processos gasosos são caracterizados pelo controle das taxas de fluxo de gases e/ou temperatura, que pode produzir filmes ou placas com gradientes de funcionalidade.

É o caso da Deposição Química a Vapor (CVD - *chemical vapor deposition*). Tal método consiste na deposição de materiais através de uma fonte de gases - normalmente obtidos de brometos, hidretos e cloretos - usando diversas fontes de energia tais como: calor, plasma ou luz. Através da mudança da temperatura em que ocorre a deposição, da pressão dos gases, de suas proporções e vazões pode-se obter um gradiente de composição desejado cuja espessura máxima pode atingir até 10 mm (HIRAI, 1995).

Outro processo de fase gasosa é o *thermal spray*, que consiste na formação de um revestimento através da aspersão de partículas fundidas cuja composição varia entre a camada mais interna (substrato) e a mais externa (interface com o meio ambiente). Os materiais - na forma de pós, varetas ou arames - são introduzidos em uma chama de combustão ou plasma e acelerados em direção ao substrato sofrendo fusão durante este percurso. Ao colidirem com o substrato, sofrem achatamento e rápida solidificação formando um depósito de materiais através de sucessivas colisões. Ao se controlar as proporções dos materiais empregados pode-se variar a composição da camada formando um MGF (SAMPATH et al., 1995). A figura 4 ilustra tal processo.

Figura 4 – Esquema geral do processo *thermal spray*.



Fonte: Autor “adaptado de” Flame Spray Technologies, 2018.

2.2.2 Processos de fase sólida

A principal técnica de fabricação de MGFs através da fase sólida é a metalurgia do pó (MP). Basicamente, ela consiste na combinação de pós de materiais de acordo com uma formulação desejada seguida da distribuição espacial destas misturas para formar o gradiente com as posteriores etapas de compactação e sinterização (MAHAMOOD et al., 2012).

Corpos a verde com estrutura gradativa discreta podem ser obtidos facilmente através da compactação a seco de camadas de pós com diferentes composições (NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016). Segundo Kieback, Neubrand e Riedel (2003), este processo apresenta algumas desvantagens tais como:

- mudanças discretas;
- número limitado de camadas;
- a espessura das camadas individuais normalmente não pode ser inferior a 1 mm;
- processo descontínuo de fabricação resultando em menor produtividade.

Estruturas gradativas contínuas podem ser produzidas por processos de conformação que utilizam aspersão de pós (*spray forming process*), porém somente para estruturas de pouca espessura, ou por centrifugação, que forma gradientes contínuos pela diferença de densidade das partículas ao serem submetidas a um molde rotativo. Este último só é aplicado para formar peças de formato cilíndrico (NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016; KIEBACK; NEUBRAND; RIDEL, 2003).

2.2.3 Processos de fase líquida

Os processos aqui considerados como sendo de fase líquida são aqueles onde os materiais estão em estado fundido ou em suspensões. Alguns processos que utilizam esta fase como rota de processamento para obtenção de materiais com gradação de funcionalidade são descritos a seguir.

2.2.3.1 Sedimentação

Diaz et al. (2000) demonstrou ser possível obter um material com gradação de funcionalidade a partir da diferença de taxas de sedimentação de partículas de pós presentes em meio líquido e do controle de dispersão do sistema. Tais diferenças se devem a características tais como: densidade, forma e tamanho das partículas. Neste caso, é possível trabalhar com partículas de diferentes composições, resultando em um gradiente de composição, ou com um sistema homogêneo, no qual apenas o tamanho das partículas varie, levando a um gradiente de estrutura.

2.2.3.2 Solidificação direcional

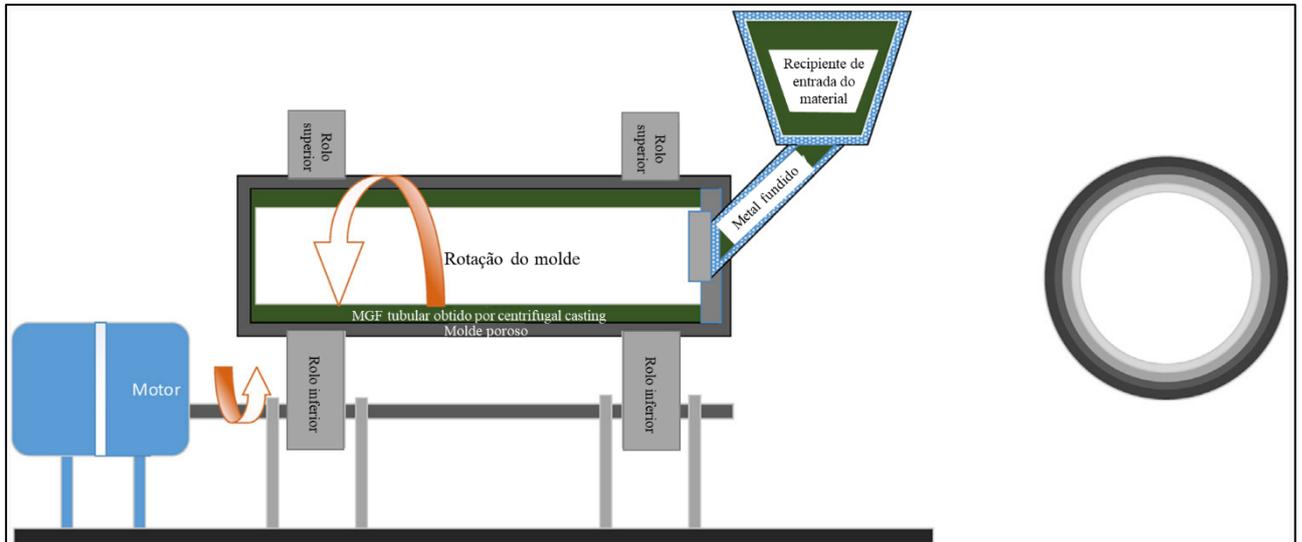
Através da aplicação de um gradiente térmico controlado durante a solidificação, pode-se obter diferentes tamanhos de grãos ao longo de uma determinada direção, conferindo ao material uma característica de gradação estrutural (NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016).

2.2.3.3 Fundição centrífuga

Para produção de MGFs utilizado em peças cilíndricas cuja gradação desejada seja na direção radial e os componentes tenham diferenças de densidade, pode-se recorrer a técnica

conhecida como fundição centrífuga. Neste processo, um dos materiais (reforço) é misturado em um metal fundido (NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016). Através das forças gravitacional e centrífuga, ocorre segregação das partículas de reforço e do líquido resultando em um gradiente de composição radial mantido com o posterior controle do processo de solidificação (ARSHA et al., 2015). A figura 5 ilustra este processo.

Figura 5 - Produção de MGFs tubulares através de fundição centrífuga.



Fonte: Autor “adaptado de Naebe, Shirvanimoghaddam, 2016.

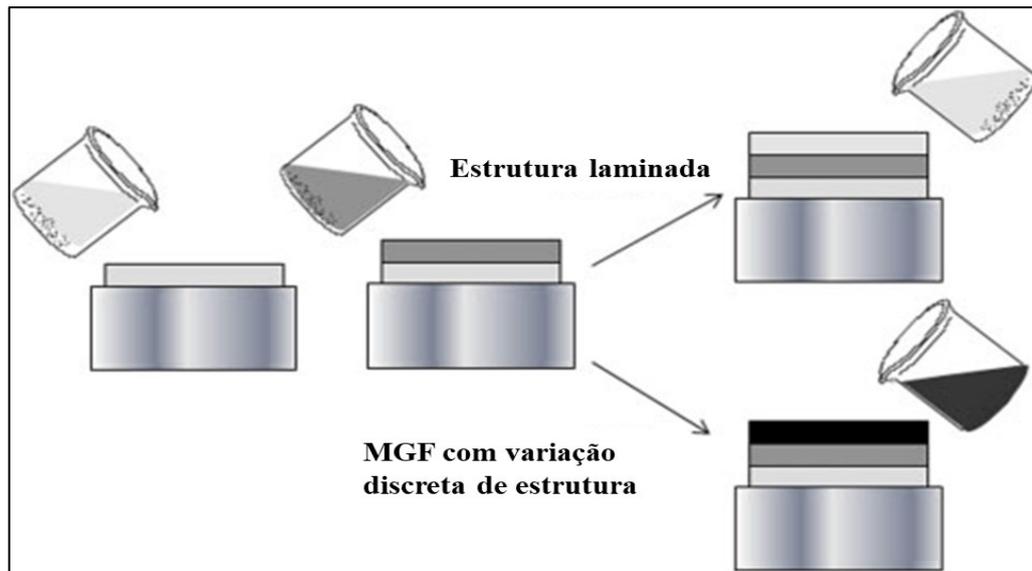
Legenda: a rotação do molde somada às diferenças de densidade entre os materiais produz uma variação de composição na seção transversal.

2.2.3.4 Slip Casting (colagem de barbotina)

O slip casting (colagem de barbotina) é um processo de conformação cerâmica tradicional, que consiste em verter uma suspensão em um molde poroso preenchendo-o. Através da sucção da água contida na suspensão por meio das forças de capilaridade presentes nos poros do molde, ocorre concentração e coagulação de partículas na região próxima à superfície do molde (REED, 1995). Como resultado, obtém-se peças com a geometria interna do molde.

Algumas variações deste método incluem a aplicação de pressão na suspensão, vácuo no molde, ou centrifugação para aumentar a taxa de conformação. Segundo Moreno (2012), é possível obter estruturas com gradação de funcionalidade utilizando este método de forma sequencial. Vertendo suspensões com diferentes composições e conhecendo as taxas de formação da parede de cada uma delas, pode-se obter estruturas laminadas ou graduadas conforme pode ser visto na figura 6.

Figura 6 - Obtenção de estruturas laminadas ou com variação de funcionalidade por meio de *slip casting*



Fonte: Autor “adaptado de” Moreno, 2012

Legenda: Dependendo do método empregado pode-se obter: estruturas laminadas, se suspensões com composições diferentes forem vertidas de maneira intercalada e repetitiva; ou estruturas com variação gradual de funcionalidade, se diversas suspensões com composições diferentes forem vertidas de maneira sequencial e não repetitiva.

2.2.3.5 *Tape Casting (colagem de fitas)*

Segundo Reed (1995), este processo consiste na formação de fitas finas obtidas a partir de suspensões concentradas contendo ligantes e plastificantes. As fitas são formadas quando a suspensão concentrada é transportada através de uma base rolante passando sob uma lâmina que reduz sua seção transversal até uma determinada espessura. Também pode-se formar folhas vertendo a suspensão em uma superfície plana e fazendo a lâmina deslizar sobre a suspensão espalhando-a até formar uma fina camada. O produto a verde é flexível e apresenta uma superfície lisa. Yeo, Jung e Choi (1998) demonstraram ser possível obter materiais com gradação de funcionalidade através da sobreposição de camadas de diferentes composições obtidas por *tape casting* (colagem de fitas).

2.2.3.6 *Gelcasting*

O *gelcasting* consiste em uma técnica de conformação líquida, que utiliza o processamento coloidal, com o qual peças próximas ao formato final podem ser obtidas por meio da polimerização *in situ* de monômeros em suspensões com alto teor de sólidos (XIE et al., 2012). A rede polimérica resultante apresenta alta densidade de ligações cruzadas, mantendo

a forma da peça sem remoção de líquido, além de atuar como fase ligante, proporcionando boa resistência mecânica a verde (MORISSETTE; LEWIS, 2000).

Este tipo de conformação foi primeiro desenvolvido nos anos 1990s no Grupo de Processamento Cerâmico da Divisão Metal e Cerâmica do Oak Ridge National Laboratory (ORNL) em Oak Ridge, Estados Unidos (YANG; YU; HUANG, 2011). Embora inicialmente tenha sido concebido para materiais cerâmicos, pesquisas posteriores aplicaram esta técnica também na metalurgia do pó, como uma alternativa a rotas convencionais de conformação, tais como a prensagem uniaxial, que possui como desvantagens principais o gradiente de densidade e a limitação de geometrias para fabricação de peças (SANTOS et al., 2007).

Segundo Tallon e Franks (2011), o processo de *gelcasting* pode ser classificado através de diferentes critérios, principalmente: pela natureza dos monômeros (baseados em acrilamida ou seus derivados, polissacarídeos ou outros), pelo tipo de solvente (aquoso ou não-aquoso) e pelo mecanismo de gelificação que pode ser induzido quimicamente ou termicamente.

Montanaro et al. (2019) apontam que, desde os estudos publicados nos anos 1990s, o interesse a respeito deste tema tem crescido, principalmente devido às vantagens desta técnica de processamento, dentre as quais destacam-se:

- a) versatilidade: apesar de ter sido utilizada para produzir peças com elevada densidade, tem sido utilizada para produzir peças porosas;
- b) capacidade de produzir peças com geometria complexa;
- c) facilidade de implantação: pode ser usada para produção em massa;
- d) alta resistência a verde: resistência a tração acima de 3 MPa podem ser obtidas, garantindo inclusive boa usinabilidade a verde;
- e) baixo conteúdo de material orgânico e fácil remoção de ligante durante a queima;
- f) alta homogeneidade de propriedades do material.

Entretanto, apesar das vantagens listadas anteriormente, Yang, Jialing e Huang (2011), ressaltam que a gelificação e secagem podem induzir tensões internas e microtrincas no corpo verde, com influência na confiabilidade da peça final. Deve-se levar em consideração que, quanto maior a peça, mais prejudicial será o efeito de tensões residuais.

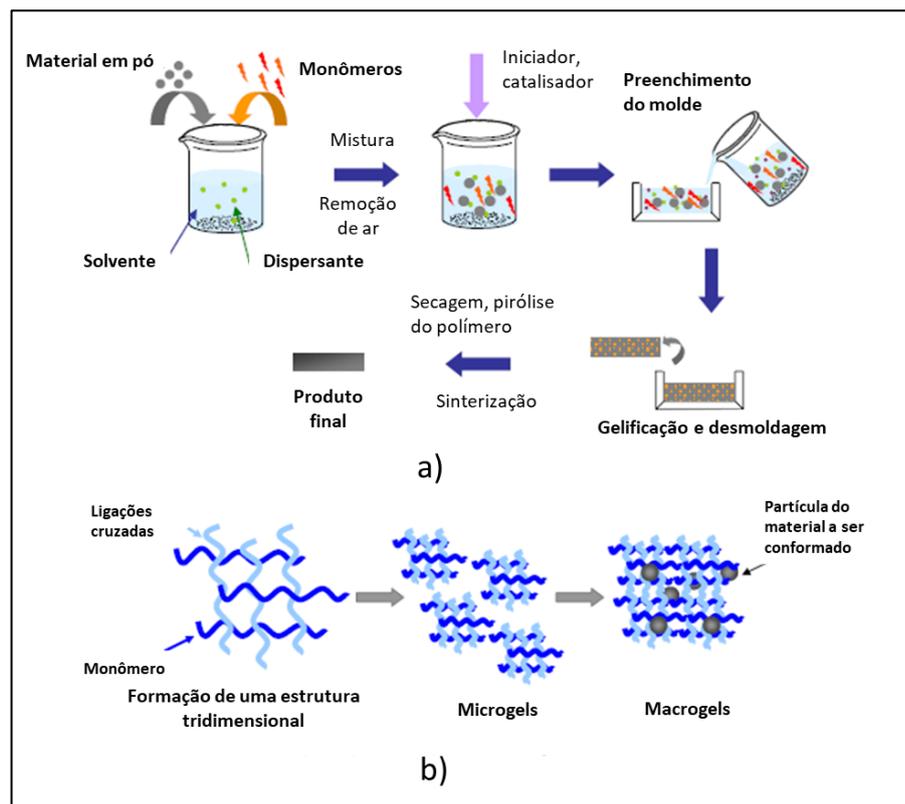
Os aspectos reológicos e de dispersão também devem ser considerados para que se tenham suspensões com baixa viscosidade e sem formação de agregados.

Segundo Tallon e Franks (2011), o processo para obtenção de peças através de *gelcasting* é composto das seguintes etapas (que também podem ser vistas na figura 7):

- a) obtenção da solução de monômeros: monômeros são adicionados ao solvente;
- b) inclusão dos pós e dispersante;

- c) mistura e remoção de bolhas de ar;
- d) aplicação de catalizador e iniciador;
- e) moldagem: a suspensão é vertida no molde;
- f) gelificação: a polimerização e formação de ligações cruzadas resultam em um hidrogel com estrutura reticulada tridimensional;
- g) desmoldagem;
- h) secagem, usinagem (se necessário) e sinterização.

Figura 7 – Etapas do processo *gelcasting* e esquema representativo da etapa de gelificação.



Fonte: Tallon e Franks, 2011.

Legenda: a) etapas do processo *gelcasting*. O material em pó é inserido em uma solução de monômeros contendo também dispersante. O sistema é então misturado e há remoção do ar. Em seguida, o molde é preenchido e, após certo tempo, ocorre a gelificação, com posterior desmoldagem. A peça a verde é secada (ocorre pirólise do polímero formado) e sinterizada dando origem ao produto final. b) representação esquemática do processo de gelificação. Após aplicação do iniciador e catalisador, cadeias poliméricas com ligações cruzadas começam a ser formadas dando origem aos microgels. Após certo tempo, os microgels evoluem para estruturas tridimensionais rígidas de modo a manter as posições das partículas do pó em posições fixas resultando na peça a verde.

Como relatado anteriormente, apesar de ser uma técnica inicialmente empregada em materiais cerâmicos, o *gelcasting* também passou a ser utilizado em materiais metálicos. Segundo Janney (1996) há vantagens e desvantagens no uso de pós metálicos quando

comparados aos pós cerâmicos. Uma das vantagens é que, devido ao tamanho maior das partículas de pó, é mais fácil dispersá-las do que as de tamanho menor (partículas cerâmicas) já que possuem menor energia superficial e estão menos suscetíveis às forças coloidais (de Van der Waals e eletrostáticas). Outra vantagem é o maior tamanho dos poros na peça a verde que proporciona maiores taxas de secagem e menores tensões capilares. As desvantagens são: devido a maior densidade, os pós metálicos tendem a sedimentar na suspensão; as peças obtidas por este método são mais suscetíveis a sofrerem empenamentos já que são mais pesadas.

Segundo Santos et al. (2007), é possível produzir corpos a verde obtidos de pós de aço inoxidável através do *gelcasting* apesar de defeitos no acabamento superficial devido à tendência à formação de espuma ocasionada por compostos orgânicos usualmente aplicados na metalurgia do pó. O uso de pós isentos de aditivos de processamento, neste caso, pode minimizar a tendência à formação de bolhas.

Por se tratar de uma técnica de processamento coloidal, o *gelcasting* deve sempre começar pela preparação de uma suspensão bem dispersa e com baixa viscosidade para permitir o correto preenchimento do molde e evitar a formação de aglomerados de partículas as quais afetam a densidade e a microestrutura dos compactos a verde. Todos os aditivos necessários (monômeros, ligantes, surfactantes, dispersantes, iniciadores etc.) devem ser otimizados em termos reológicos antes da etapa de gelificação (TALLON; FRANKS, 2011). Desta forma, a estabilização e a reologia da suspensão são alguns dos principais parâmetros do processo.

2.3 REOLOGIA DE SUSPENSÕES E DISPERSÃO

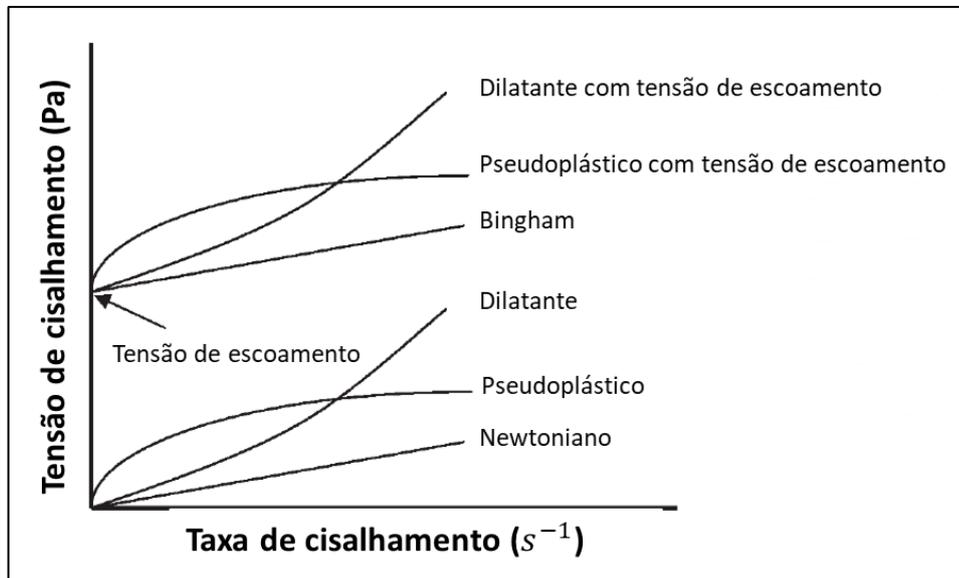
Como dito na seção anterior, a estabilização (dispersão) e os aspectos reológicos da suspensão são alguns pontos fundamentais a serem considerados antes da gelificação, pois interferem tanto no acabamento e densificação da peça final quanto nas etapas de processamento que dependam de fluidez da suspensão, como por exemplo: bombeamento ou preenchimento do molde.

Desta forma, a seguir serão apresentados conceitos fundamentais relativos ao comportamento reológico de fluidos que podem ser estendidos àqueles de sistemas particulados em meio líquido (suspensões).

Segundo Pandolfelli et al. (2000), o comportamento reológico dos materiais é normalmente descrito em função da relação entre a tensão aplicada e a correspondente taxa de deformação ou cisalhamento. Há alguns modelos que representam matematicamente o comportamento dos fluidos do ponto de vista reológico. A equação matemática que relaciona

estas duas variáveis é conhecida como equação de fluxo e a representação gráfica correspondente é denominada curva de fluxo (MACHADO, 2002). A figura 8 representa curvas de fluxo para alguns tipos de fluidos.

Figura 8 - Curvas de fluxo de alguns tipos de fluidos.



Fonte: Autor "adaptado de" Moreno, 2012.

Um parâmetro reológico que relaciona as taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) às tensões (τ) de cisalhamento é a viscosidade (η). Do ponto de vista físico, ela pode ser interpretada como uma medida da coesão entre as lâminas adjacentes de um fluido, sendo sua principal propriedade reológica já que indica sua facilidade em escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa (PANDOLFELLI et al., 2000).

Os fluidos que possuem viscosidade constante, independentemente da taxa de cisalhamento empregada, são classificados como Newtonianos. Já aqueles nos quais ocorre variação da viscosidade quando se altera a taxa de cisalhamento são conhecidos como Não-Newtonianos (EVERETT, 1988). No caso dos fluidos Newtonianos, a curva de fluxo é uma reta partindo da origem e a equação de fluxo correspondente é:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

O comportamento dos fluidos Não-Newtonianos que apresentam aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento é conhecido como dilatante. Já aqueles que apresentam redução da viscosidade com o acréscimo da taxa de deformação são chamados de pseudoplásticos (MACHADO, 2002). Em ambos os casos a equação de fluxo pode ser

descrita pela lei de potências (2), também conhecida como modelo de Ostwald de Waale, onde k é denominado índice de consistência – representa o grau de resistência do fluido durante o escoamento - e n é o índice comportamento ou de fluxo que indica o afastamento do fluido do modelo Newtoniano (MACHADO, 2002). Neste caso, a viscosidade passa a ser chamada de viscosidade aparente, já que para cada taxa de cisalhamento, assume um valor diferente.

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

Para os fluidos que exibem comportamento dilatante, n possui valor superior a 1. Já para o comportamento pseudoplástico, o valor de n é maior que 0 e menor que 1 (REED, 1995).

Alguns sistemas fluidos podem apresentar uma resistência ao início do escoamento sob determinados níveis de tensão. Neste caso, é necessário atingir um valor mínimo de tensão de cisalhamento para que o escoamento se inicie. Esta tensão, denominada tensão de escoamento, pode ter sua origem na aglomeração de partículas presentes no sistema, de modo a formar uma estrutura tridimensional rígida de partículas ao longo de toda suspensão (PANDOLFELLI et al., 2000). Tal comportamento pode ser descrito matematicamente acrescentando-se uma tensão de escoamento (τ_0) às equações 1 e 2, resultando nas equações (3) e (4), também conhecidas como modelo de Bingham e Herschell-Buckley, respectivamente (MACHADO, 2002).

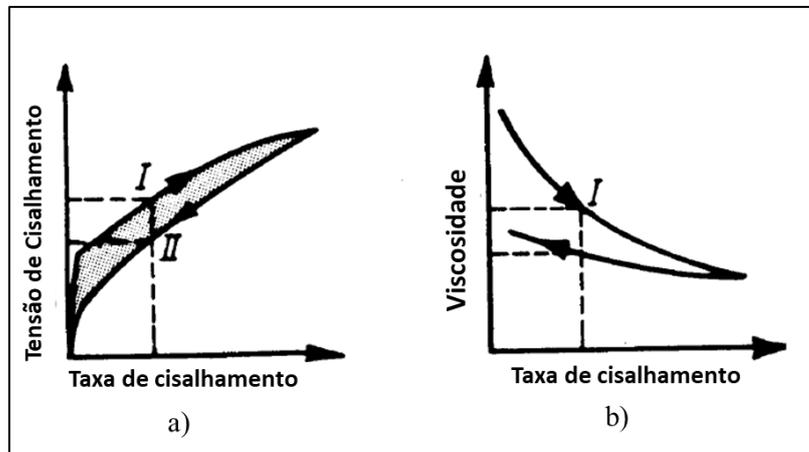
$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (4)$$

Para alguns sistemas, as propriedades reológicas não somente variam com as taxas de cisalhamento aplicadas, mas também com o tempo ou com o histórico de cisalhamento sofrido (REED, 1995). Quando a viscosidade aparente de um fluido sob cisalhamento constante diminui com o tempo, o comportamento é classificado como tixotrópico (PANDOLFELLI et al., 2000). Ele é característico não só de suspensões cujas partículas tendem a se orientar espacialmente na direção do fluxo, mas também daquelas que exibem uma interação entre partículas relacionadas ao tempo, como aquelas cujas as ligações levam a criação de uma estrutura tridimensional em repouso (estado de gel) que, com a aplicação de cisalhamento, tende a ser rompida diminuindo as tensões de cisalhamento e viscosidade (MACHADO, 2002). A figura 9 exhibe o comportamento de tais fluidos em relação a tensão de escoamento a) e a viscosidade aparente b). Segundo Schramm (2000), a área entre as curvas superior e inferior representa a magnitude da tixotropia.

Já os fluidos cuja viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento são conhecidos como reopéticos. Esse comportamento é raro podendo surgir quando a agitação melhora a ligação entre as unidades estruturais da suspensão (REED, 1995).

Figura 9 - Representação gráfica do comportamento tixotrópico



Fonte: Autor "adaptado de" Schramm, 2000.

Segundo Pandolfelli et al. (2000), em relação às suspensões com elevada concentração de sólidos e na presença de dispersantes, os principais fatores que afetam sua viscosidade são:

- a) concentração volumétrica de sólidos;
- b) características do meio líquido (viscosidade, densidade etc.);
- c) temperatura;
- d) características físicas das partículas, tais como:
 - distribuição granulométrica;
 - densidade;
 - formato;
 - área superficial;
 - rugosidade superficial etc.
- e) tipo de interação entre as partículas;
- f) concentração de moléculas dispersantes no meio líquido;
- g) peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante;
- h) espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas.

Obter suspensões estabilizadas (bem dispersas) é uma das etapas de vários processos cerâmicos, pois a eliminação de aglomerados de partículas pode trazer benefícios relacionados a reologia (menores valores de viscosidade facilitam os processos de transporte e conformação) e às características dos produtos conformados e sinterizados já que o estado de aglomeração das partículas rege a compactação dos produtos a verde e conseqüentemente daqueles sinterizados (PANDOLFELLI et al., 2000).

Segundo Moreno (2012), a estabilidade da dispersão de partículas em meio líquido é determinada pela interação entre as mesmas à medida que se aproximam umas das outras. Esta interação é regida pelas forças de atração e repulsão sendo a primeira delas conhecida como forças de Van de Waals (REED, 1995). Se as forças de atração superarem as de repulsão, agregados serão formados e a suspensão não será estabilizada (MORENO, 2012).

Portanto, para se obter suspensões dispersas, as forças de repulsão devem superar as de atração o que pode ser conseguido, segundo Pandolfelli et al. (2000), através de alguns mecanismos vistos a seguir:

- a) eletrostático: desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas devido a interação da superfície com o meio líquido;
- b) estérico: impedimento mecânico da aproximação de partículas através da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas;
- c) eletroestérico: soma dos efeitos eletrostático e estérico proveniente da adsorção de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção aborda os materiais utilizados e a metodologia empregada para obtenção dos materiais com variação contínua de funcionalidade utilizando *gelcasting* como técnica de conformação.

3.1 MATERIAIS

Para a preparação das suspensões, foram selecionados um tipo de pó metálico e dois de material cerâmico com e sem aditivos que serão descritos posteriormente. O pó metálico utilizado foi o aço inoxidável 17-4PH 10F ($D_{50} = 6,00 \mu\text{m}$) fornecido pela Sumitomo, Japão e os materiais cerâmicos foram duas aluminas: CT 3000 SG (área superficial específica de $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$, segundo o fabricante) e CL 370 (área superficial específica de $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$, segundo o fabricante), ambas fornecidas pela Almatris, Alemanha. A escolha de tais materiais pertencentes às classes metálica e cerâmica pode ser justificada tecnicamente e comercialmente já que a combinação das propriedades destes tipos de materiais em uma mesma peça é algo desejado em diversas aplicações que requerem elevada dureza e resistência à abrasão aliadas à alta tenacidade, por exemplo. Já de uma maneira específica, além da diferença de propriedades mecânicas (como tenacidade, dureza e resistência à abrasão), o emprego destes materiais é justificado pelo excelente contraste visual, pela diferença significativa de densidade e pela diferença de propriedades magnéticas entre os componentes, o que favorece a verificação da formação do gradiente.

Justifica-se a escolha de dois tipos de alumina pela diferença de distribuição de tamanhos de partículas ($D_{50} = 0,50 \mu\text{m}$ para a CT 3000 SG e $D_{50} = 2,50 \mu\text{m}$ para a CL 370), que conferem às suspensões preparadas com estes materiais diferentes características reológicas, além de comportarem-se de forma diferente durante a sinterização. Isto permite verificar como estes fatores podem impactar as etapas de processamento, a mistura com a suspensão de aço e as características das peças produzidas, indicando, desta forma, quais são as propriedades desejáveis das suspensões para um melhor desempenho da metodologia empregada neste estudo.

Com o objetivo de reduzir a temperatura de sinterização das aluminas a níveis compatíveis com a do aço inoxidável, foi utilizado aditivo específico composto por dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de cobre (CuO) em uma proporção de 4:1 em peso. Este sistema foi

definido com base no trabalho desenvolvido por Li et al. (2017) que descreve os efeitos de adição destes materiais na redução da temperatura de sinterização da alumina.

Posteriormente serão apresentados dados de um estudo desenvolvido para redução da temperatura de sinterização das aluminas utilizadas neste trabalho através da dilatométrica de amostras sinterizadas ao ar e à vácuo, além das medidas de densidade e porosidade aparente. Algumas amostras com alumina CL 370 foram moldadas anteriormente a este estudo, portanto não possuem estes aditivos.

A figura 10 ilustra as suspensões formadas e os respectivos sistemas obtidos.

Figura 10 - Composição dos sistemas obtidos dos sistemas particulados em meio líquido

Suspensão de aço 17-4PH 10F	+	Suspensão de alumina CL-370	=	Sistema A
Suspensão de aço 17-4PH 10F	+	Suspensão de alumina CL-370 + aditivo	=	Sistema B
Suspensão de aço 17-4PH 10F	+	Suspensão de alumina CT-3000 + aditivo	=	Sistema C

Fonte: Autor

A formulação da solução de monômeros encontra-se no quadro 01. Os materiais utilizados e suas respectivas proporções na preparação das suspensões de aço inoxidável 17-4PH, de alumina CL 370 sem aditivo, de alumina CL 370 com aditivo e de alumina CT 3000 com aditivo estão descritos no quadro 2. Todos os reagentes químicos são da marca Sigma-Aldrich, com exceção das aluminas e do aço inoxidável mencionados anteriormente, além do dispersante à base de poliacrilato de sódio (Acumer 9400, Dow).

Quadro 1 - Formulação da solução de monômeros

Solução de Monômeros	Quantidade	(%p.)
Água destilada	507,68 g	80
Metacrilamida (MAM)	71,86 g	11,32
Hidroximetilacrilamida (HMAM)	48,90 g	7,71
Metileno bis-acrilamida (MBAM)	6,16 g	0,97

Fonte: Autor

Quadro 2 - Materiais e suas proporções para obtenção das suspensões de aço e aluminas

	17-4PH		CL370		CL370+adit.		CT3000+adit.	
	Quant.	(%vol.)	Quant.	(%vol.)	Quant.	(%vol.)	Quant.	(%vol.)
Volume da suspensão (ml)	120	100						
Solução de Monômeros (ml)	53,6	44,7	52,3	43,7	52,4	43,7	52,3	43,6
Dispersante	0,39 ml	0,33	0,40 ml	0,33	0,40 ml	0,33	2,88 ml	2,4
Aço inox17-4PH 10 F	(514,8 g) 66 ml	55						
Tetrametileno-diamina (TEMED)	~ 81 µl	-	~ 52 µl	-	~ 52 µl	-	~ 54 µl	-
Persulfato de amônio (APS) (17 p%, solução aquosa)	~ 276,9 µl	-	~ 234 µl	-	~ 234 µl	-	~ 244 µl	-
Alumina (CL-370 ou CT3000SG)			(265,44 g) 67,2 ml	56	(258,83 g) ~67,2 ml	56	(257,31g) ~64,8 ml	54
Dióxido de Titânio (TiO ₂)					6,40 g		6,18 g	
Óxido de Cobre (CuO)					1,60 g		1,54 g	

Fonte: Autor

3.2 METODOLOGIA

Foram produzidas amostras de formato prismático com seção retangular de dimensões (7 x 10 x 110) mm obtidas através da mistura de uma suspensão concentrada de alumina (CT3000 SG, CL370 ou CL370 com aditivo) e uma de aço inoxidável, por meio de um sistema de mistura com vazão variável desenvolvido para este trabalho, seguida da consolidação por *gelcasting* e sinterização em forno a vácuo.

Os pós das aluminas e do aço inoxidável foram caracterizados utilizando a distribuição do tamanho de partículas a partir da técnica de difração a laser. Este dado é importante para auxiliar na previsão do comportamento reológico de cada suspensão e do empacotamento das partículas após a sinterização.

Com o objetivo de otimizar as propriedades reológicas das suspensões por meio da redução de suas tensões de cisalhamento e viscosidade, foram preparadas suspensões com diferentes concentrações de dispersante. Cada uma destas suspensões foi submetida a um viscosímetro com o qual foram obtidas as tensões de escoamento e viscosidade para uma faixa de taxa de cisalhamento a fim de determinar a concentração de dispersante mais adequada para otimizar as propriedades reológicas.

Foram feitas dilatometrias e medições de densidade e porosidade aparente de amostras-base – aqui definidas como aquelas obtidas de suspensões antes da mistura – através do Princípio de Arquimedes a fim de analisar os efeitos da aplicação de aditivos na alumina, a

retração após queima, a densidade e porosidade aparente de cada sistema, inclusive daquele formado pelo aço inoxidável.

As amostras foram sinterizadas a 1280 °C em forno a vácuo. A variação da composição/microestrutura ao longo do comprimento foi evidenciada visualmente nas amostras a verde e a partir de medidas de retração após queima em seções específicas, do percentual de fase ferromagnética presente, da densidade e porosidade aparente de regiões extraídas ao longo do comprimento das amostras.

A seguir são detalhados tais procedimentos.

3.2.1 Caracterização dos pós através da distribuição do tamanho de partículas

Os pós das aluminas e do aço inoxidável foram caracterizados quanto às suas distribuições do tamanho de partículas utilizando a técnica de difração a laser por via líquida (Microtrac Bluewave, EUA). Empregou-se cerca de 30 µl de solução aquosa (50% em peso) de poliacrilato de sódio (ACUMER 9400, Dow) como dispersante e aplicou-se 2 minutos de ultrassom, para auxiliar mecanicamente na dispersão das partículas, antes de iniciar o procedimento de medida. O ajuste da concentração de sólidos foi feito automaticamente pelo equipamento.

3.2.2 Otimização da concentração de dispersante

Foram preparadas 7 suspensões de aço inoxidável 17-4PH 10F e 7 de alumina CT 3000 SG cada uma delas com uma concentração (em relação a massa do pó) de dispersante diferente. Não houve necessidade de realizar este procedimento para a alumina CL 370 por já ter seu comportamento reológico conhecido com baixa viscosidade utilizando a concentração de 0,2% de dispersante em relação à massa do pó. No quadro 3, são encontradas as concentrações utilizadas para as suspensões de aço inoxidável (17-4PH 10 F) e de alumina CT 3000 SG.

Quadro 3 - Concentrações utilizadas nas suspensões de aço inoxidável e alumina CT 3000 SG

Identificação das amostras 17-4PH 10F	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Concentração de dispersante	0,02%	0,03%	0,05%	0,08%	0,10%	0,20%	0,30%
Identificação das amostras CT-3000 SG	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B
Concentração de dispersante	0,60%	0,80%	1,00%	1,30%	1,60%	1,90%	2,60%

Fonte: Autor

As suspensões foram caracterizadas em um viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro com o qual foram extraídas medidas de tensão de cisalhamento e viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

3.2.3 Preparação das suspensões

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

Na sequência da pré-mistura, realizada de forma manual através de espátula, as suspensões foram desaglomeradas individualmente sob alta taxa de cisalhamento, utilizando um agitador mecânico do tipo rotor-estator (Silverson L5M) e rotação ajustada para cerca de 5000 RPM, exceto para um dos lotes em que a suspensão de alumina CT 3000 SG com aditivo foi inserida em moinho de bolas com o objetivo de melhorar a mistura e a desaglomeração das partículas. No entanto, esta estratégia se mostrou ineficaz, pois, como será visto na seção “RESULTADOS e DISCUSSÕES”, a suspensão ficou anormalmente mais viscosa impactando os processos de mistura no misturador estático e o preenchimento do molde.

O catalisador (TMED) e o iniciador (APS) foram adicionados na etapa imediatamente anterior ao preenchimento das seringas para evitar que a gelificação se iniciasse antes do preenchimento do molde. A figura 11 exibe uma imagem das duas suspensões.

Figura 11 - Suspensões de alumina (esquerda) e de aço inoxidável (direita)



Fonte: Autor.

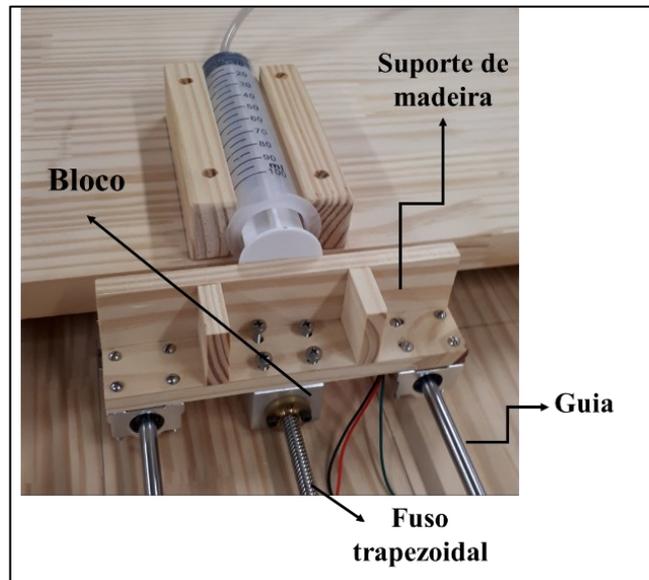
3.2.4 Descrição do dispositivo de mistura com variação de vazão

O sistema utilizado para controle variável das vazões das duas suspensões, mistura e moldagem foi composto por:

- a) 1 microcontrolador ESP32 Dual Core - Espressif;
- b) 2 drivers WD TB6600 Wotiom;
- c) 1 fonte chaveada 48V 10A 500W;
- d) 2 motores de passo NEMA 23 - 24 kgfcm;
- e) 4 botões sem retenção (push buttons);
- f) 2 kits de fuso trapezoidal (passo 2 mm e diâmetro 8 mm), com castanhas, guias e blocos;
- g) 2 seringas com capacidade de 100 ml;
- h) Mangueiras de silicone;
- i) 2 acopladores elásticos;
- j) 1 misturador estático MC10-24 (diâmetro interno: 10 mm, diâmetro externo 14 mm, comprimento: 276 mm);
- k) Suportes de madeira.

O controle das vazões foi conseguido por meio do comando da velocidade dos êmbolos das seringas que foram acionadas por contato direto através do conjunto formado pelos fusos, castanhas, guias, blocos e suportes de madeira conforme pode ser visto na figura 12.

Figura 12 - Conjunto acionador das seringas



Fonte: Autor

O controle da velocidade foi obtido através do controle da rotação dos motores de passo. Para controlá-la, foi desenvolvido um algoritmo através da IDE Arduino que permite, ao ser compilado e carregado na placa microcontroladora, o comando de velocidade por meio do envio de pulsos elétricos aos drivers que, por sua vez, acionam os motores de passo. Quando os pulsos são enviados de forma a se ter aumento da frequência com o passar do tempo, resulta em uma aceleração positiva. Já quando são enviados com diminuição da frequência proporcionam uma aceleração negativa. Se os pulsos tiverem frequência constante, obtém-se velocidade constante.

Com o intuito de facilitar o controle do dispositivo de mistura tornando-o mais amigável, foi desenvolvido um aplicativo (de nome GradFunc) para desktops Windows utilizando a linguagem Visual Basic. Uma imagem da tela deste aplicativo é mostrada na figura 13.

Figura 13 - Tela do aplicativo desenvolvido para controle do dispositivo de mistura



Fonte: Autor

O aplicativo é dividido em 3 seções. A primeira delas (área azul) chamada de “Conexão Porta Serial” tem a função de conectar o computador à placa microcontroladora através da porta serial. Através dela, pode-se dar o comando para escanear as portas seriais existentes e, caso exista alguma, estabelecer a comunicação dando ao usuário a possibilidade de envio de comandos e recebimento de informações do dispositivo.

A segunda seção (“Parâmetros do sistema”, área laranja) permite que sejam configurados alguns parâmetros físicos do dispositivo, como o passo do fuso trapezoidal, a quantidade de micropassos por volta e a quantidade de passos por milímetro. O aplicativo foi configurado para dois tipos de motores de passo diferentes sendo um deles do modelo NEMA 23, usado neste trabalho, e o outro do modelo NEMA 17, usado em um protótipo para testes. Esta seção permite ainda a configuração de parâmetros de processo (velocidades inicial e final) que resultarão nas vazões inicial e final das suspensões para formação das gradações.

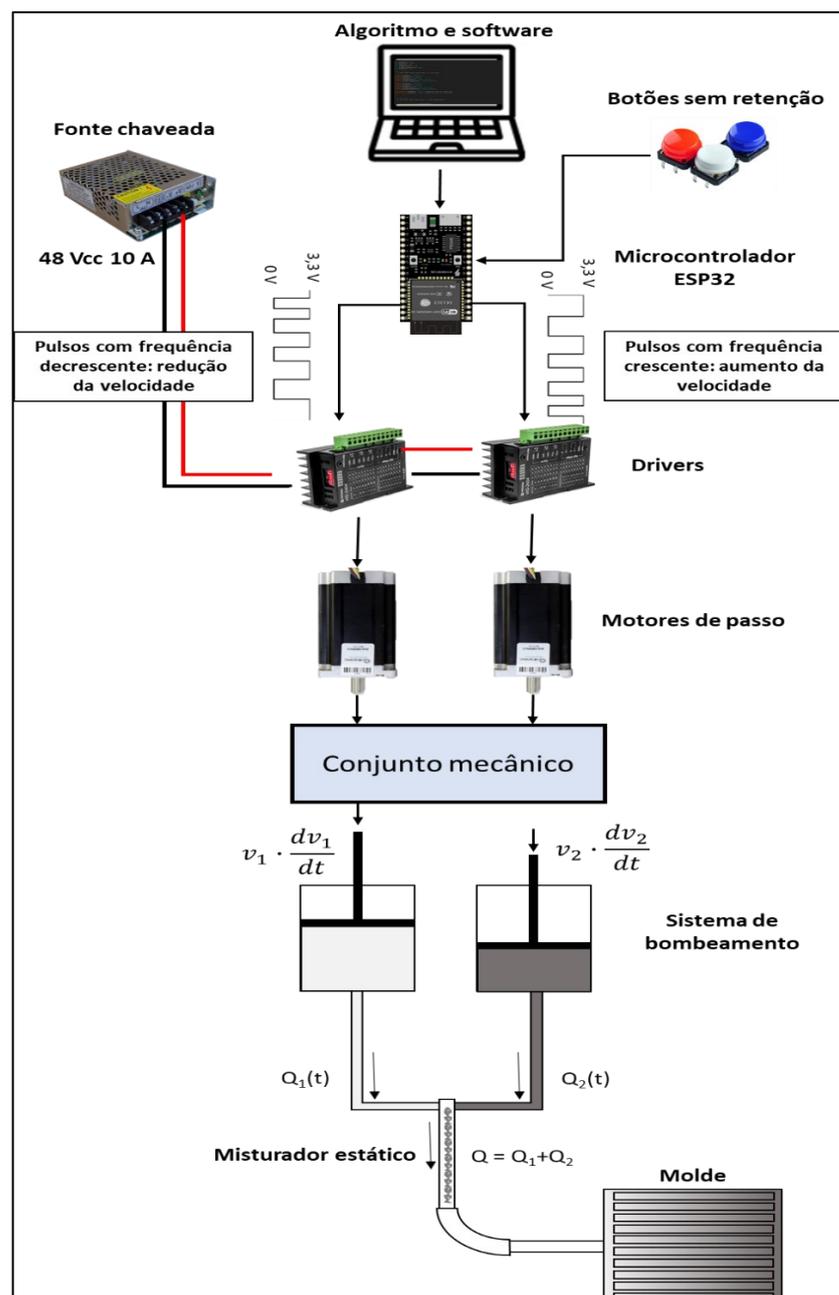
A terceira seção tem o nome de “Comando GradFunc” (área verde). Nela estão os comandos para controle da velocidade de deslocamento das seringas por meio dos botões sem retenção e para o acionamento do modo “Gradiente” que inicia e conclui de forma automática

os controles de velocidades/vazões dos sistemas resultando na gradação desejada. Nesta seção também há uma tela de retorno na qual são exibidos os últimos comandos dados ao dispositivo e as informações atualizadas do mesmo como posição atual dos êmbolos das seringas, aceleração e velocidades configuradas.

A alimentação elétrica do sistema foi feita através de uma fonte chaveada de tensão de saída, corrente e potência correspondentes a 48 Vcc, 10 A e 500 W respectivamente.

Um esquema geral do sistema pode ser visto na figura 14.

Figura 14 - Esquema geral do dispositivo de mistura



Fonte: Autor.

A mistura das duas suspensões, foi feita em um misturador estático de modelo MC10-24, utilizado normalmente na mistura de resinas epóxi, como mostra a figura 15.

Figura 15 - misturador estático utilizado para misturar as suspensões antes do preenchimento do molde



Fonte: Autor.

Legenda: a seta indica o sentido do fluxo.

Foram usadas mangueiras e uma conexão em Y para direcionamento dos fluxos e junção na entrada do misturador (figura 16).

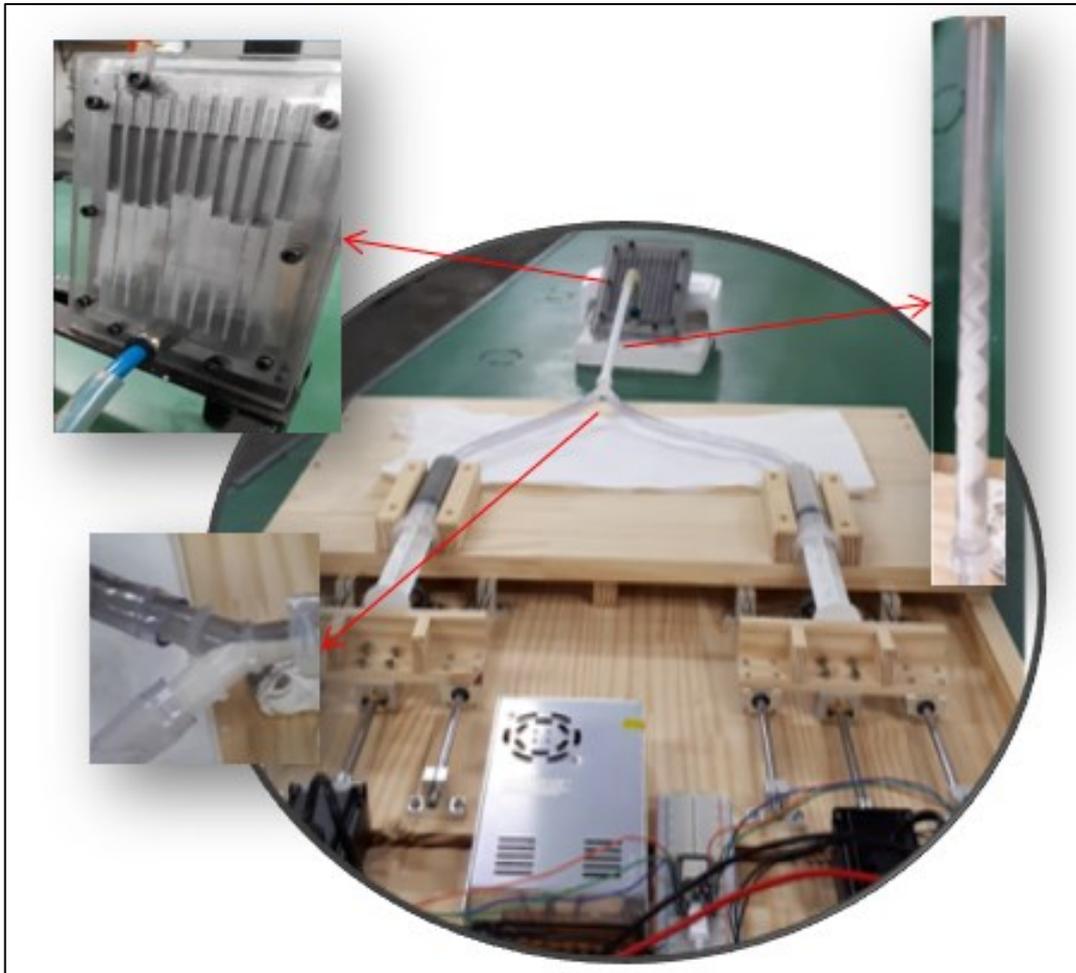
Figura 16 - Conexão em Y



Fonte: Autor.

Um molde de alumínio com 10 cavidades de dimensões (7 x 10 x 110) mm foi acoplado à saída do misturador estático para obtenção das amostras. A figura 17 exhibe uma imagem do sistema montado.

Figura 17 - Sistema montado para controle de vazões e mistura de duas suspensões a preencherem o molde com variação de composição segundo perfil de gradação escolhido



Fonte: Autor.

3.2.5 Estudo dos efeitos da adição aditivos na retração, densidade e porosidade aparente de amostras-base de alumina após sinterização

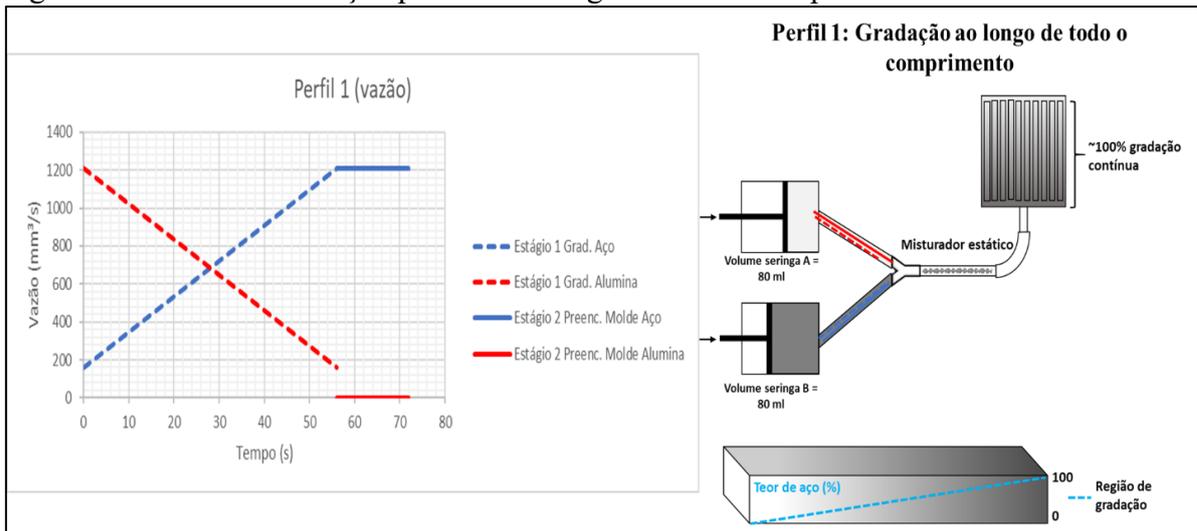
Foram produzidas amostras com diferentes quantidades de aditivos (3%p., 5%p. e 7%p.) por colagem de barbotina, na forma de pastilhas cilíndricas. Os ensaios de dilatométrica foram feitos com taxa de aquecimento constante de 10°C/min. até 1400°C, exceto para o aço, que foi aquecido até 1350°C, sob vácuo. Em ambos os casos, as amostras permaneceram por 10 minutos na temperatura máxima, antes do resfriamento, que ocorreu naturalmente (sem controle).

Através do Princípio de Arquimedes, mediu-se as densidades volumétrica e aparente além da porosidade aparente das amostras-base sinterizadas, conforme a norma ASTM C-373.

3.2.6 Obtenção de amostras a verde com variação gradual de funcionalidade

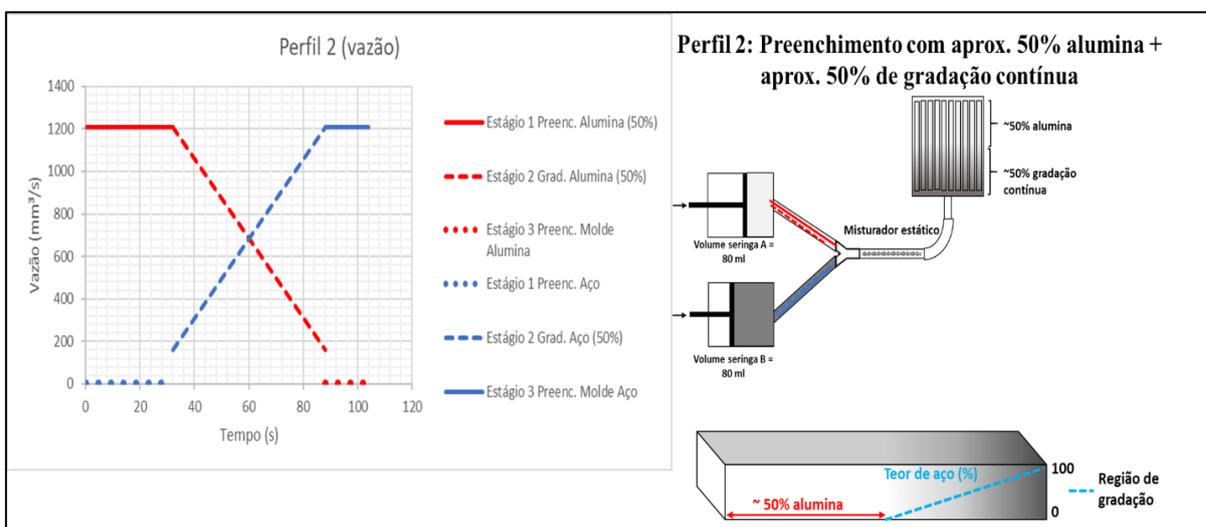
Após a homogeneização e desaglomeração das suspensões, cada uma delas foi vertida em uma seringa, as quais foram acopladas ao sistema de mistura. Foram ajustados parâmetros de velocidades no dispositivo resultando no controle de vazões para se obter alguns perfis de gradação, conforme podem ser vistos nas figuras 18, 19 e 20 a seguir:

Figura 18 - Perfil 1: Gradação prevista ao longo de todo o comprimento das amostras



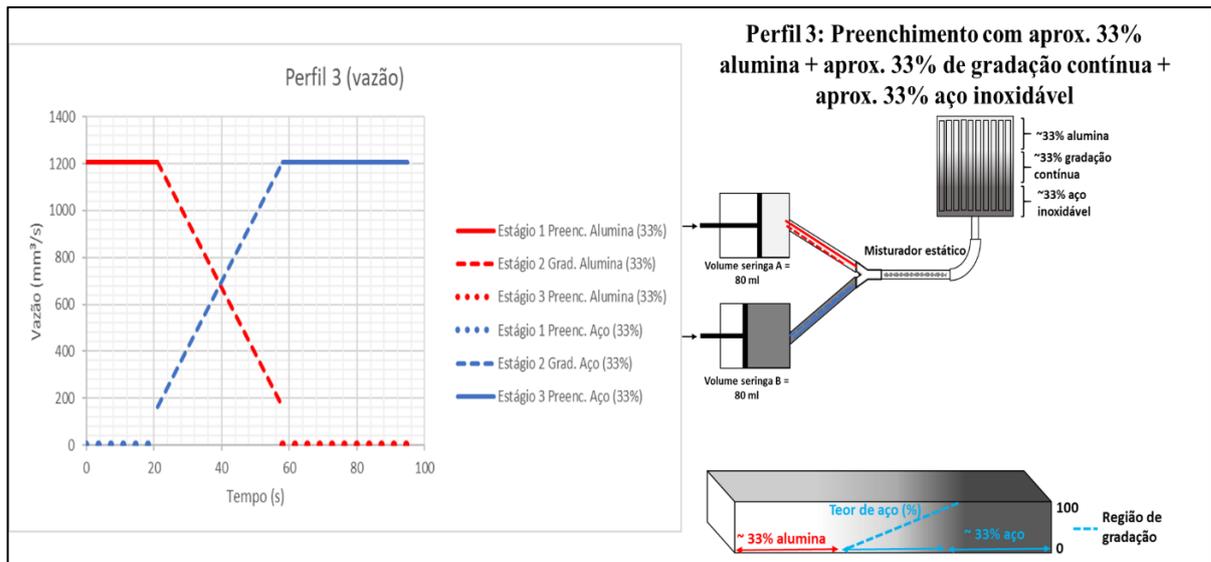
Fonte: Autor

Figura 19 - Perfil 2: Preenchimento com aproximadamente 50% de alumina + aproximadamente 50% de graduação



Fonte: Autor

Figura 20 - Perfil 3: Preenchimento com aproximadamente 33% alumina + 33% gradação + 33% aço inoxidável



Fonte: Autor

Foram moldados seis lotes de peças com diferentes combinações entre os perfis de gradação e as suspensões descritas na seção “Materiais” como “Sistemas A, B e C”.

O quadro 4 exibe tais combinações para cada lote.

Quadro 4 - Composição de cada lote em função dos materiais utilizados e do perfil de gradação aplicado

	Suspensões	Perfil de Gradação
Lote 01	17-4PH + CL-370	Contínuo (ao longo das peças)
Lote 02	17-4PH + CL-370	~50% alumina + 50% gradação
Lote 03	17-4PH + CL-370 + aditivo	~33% alumina + ~33% gradação + 33% aço
Lote 04	17-4PH + CL-370 + aditivo	Contínuo (ao longo das peças)
Lote 05	17-4PH + CT-3000 + aditivo	Contínuo (ao longo das peças)
Lote 06 (rep.)	17-4PH + CT-3000 + aditivo	Contínuo (ao longo das peças)

Fonte: Autor

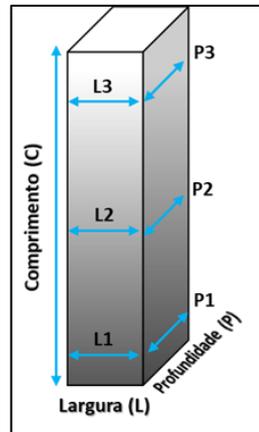
3.2.7 Sinterização das amostras

As amostras foram sinterizadas em forno a vácuo com taxa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo por uma hora em 1280 °C. Estes parâmetros são utilizados como padrão de sinterização do aço inoxidável na indústria na qual as amostras foram sinterizadas.

Após a sinterização, foram obtidas medidas:

- a) de retração em seções específicas (regiões com predominância de alumina, aço inoxidável e transição – figura 21);

Figura 21 – Representação das regiões onde foram obtidas as medidas de comprimento, largura e profundidade



Fonte: Autor

Legenda: A região mais escura representa o aço inoxidável enquanto a mais clara indica predominância de alumina

- b) do percentual de fase ferromagnética presente em regiões ao longo do comprimento e;
- c) da densidade e porosidade aparente de regiões extraídas ao longo do comprimento das amostras;

Para medir o teor da fase ferromagnética foi utilizado o ferritoscópio MP30, HELMUT FISCHER. Já para obter os valores de densidade e porosidade aparente ao longo das amostras, utilizando o Princípio de Arquimedes, seccionaram-se em segmentos de aproximadamente 11 mm de comprimento. As medidas de densidade aparente foram feitas conforme descrito na seção 3.2.5.

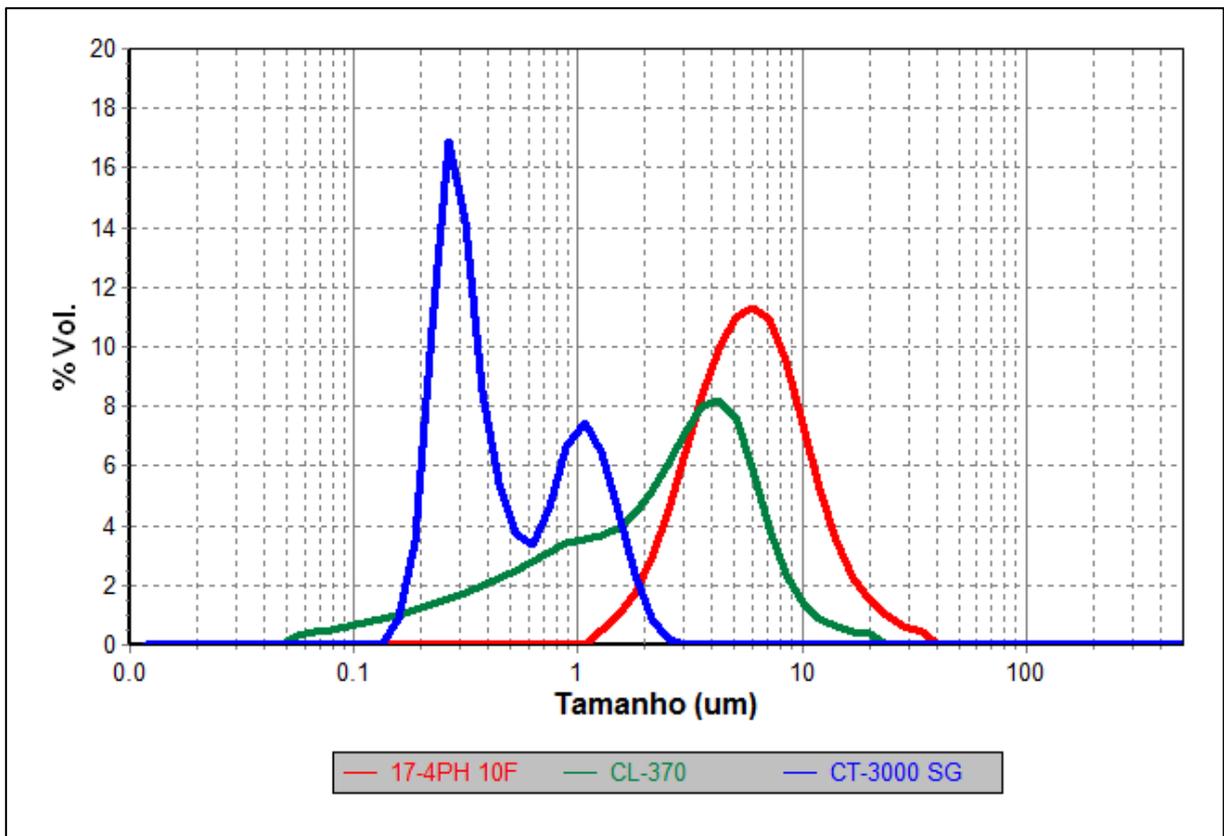
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS POR ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Através da medição dos tamanhos de partículas por meio da técnica de difração a laser foram obtidas as seguintes distribuições para cada um dos pós utilizados (figura 22):

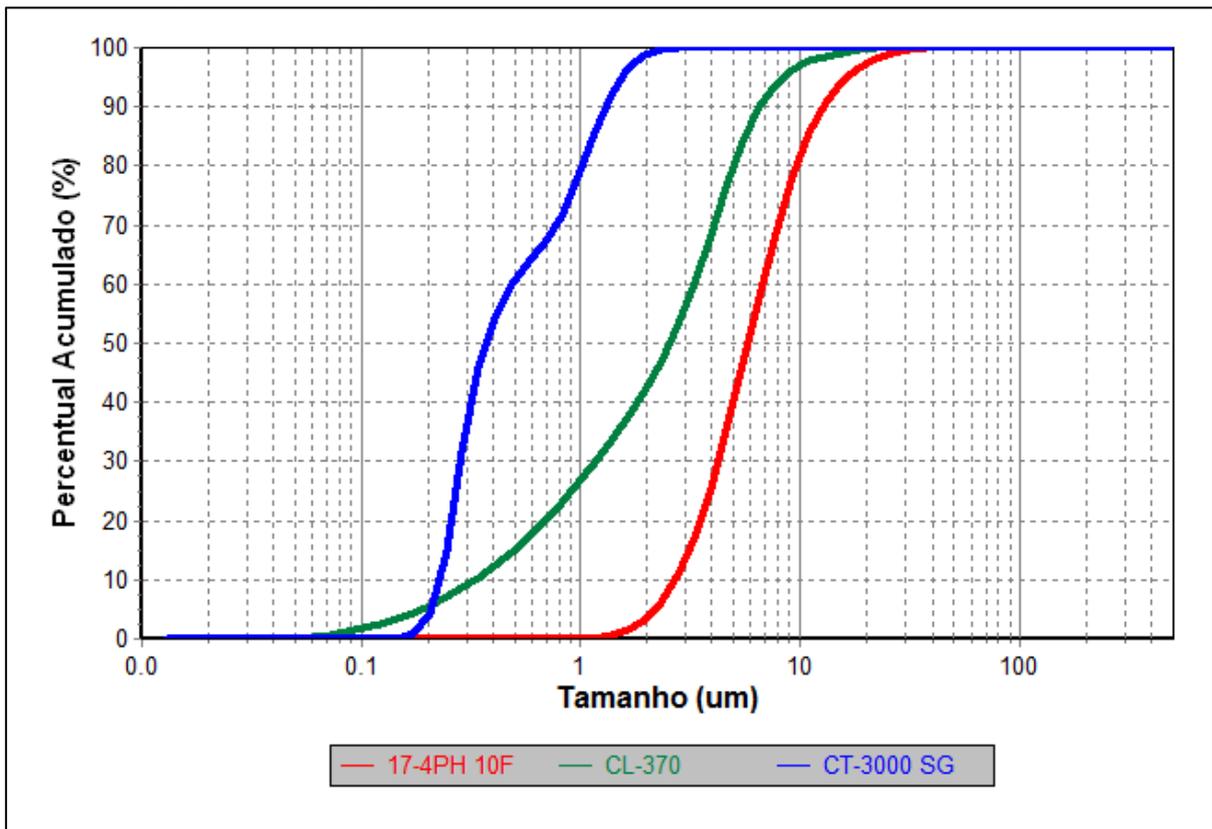
Figura 22 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de aço inoxidável, alumina CT 3000 SG e alumina CL 370



Fonte: Autor

O percentual acumulado de tamanhos de partículas é encontrado na figura 23.

Figura 23 - Percentual acumulado de tamanhos de partículas para o aço inoxidável e as aluminas CT 3000 SG e CL 370



Fonte: Autor

Quando comparadas entre si, as aluminas apresentam diferenças consideráveis em relação as suas distribuições de tamanho. As partículas da alumina CL 370 apresentam uma faixa de tamanhos maior que a da CT 3000 SG indicando uma tendência a um melhor empacotamento, já que partículas menores tendem a preencher os espaços vazios localizados entre as maiores. Além disto, as partículas da alumina CL 370 possuem um tamanho médio maior o que resulta em uma área superficial menor ($3,0 \text{ m}^2/\text{g}$) ocasionando em menores forças de superfície quando submetidas a um meio aquoso o que tende a reduzir a formação de aglomerados com consequentes viscosidades aparentes menores que aquelas para suspensões de CT 3000 SG.

No entanto, por ter uma área superficial maior ($7,5 \text{ m}^2/\text{g}$), a alumina CT 3000 SG tende a sinterizar com mais facilidade apresentando uma vantagem em relação a CL 370.

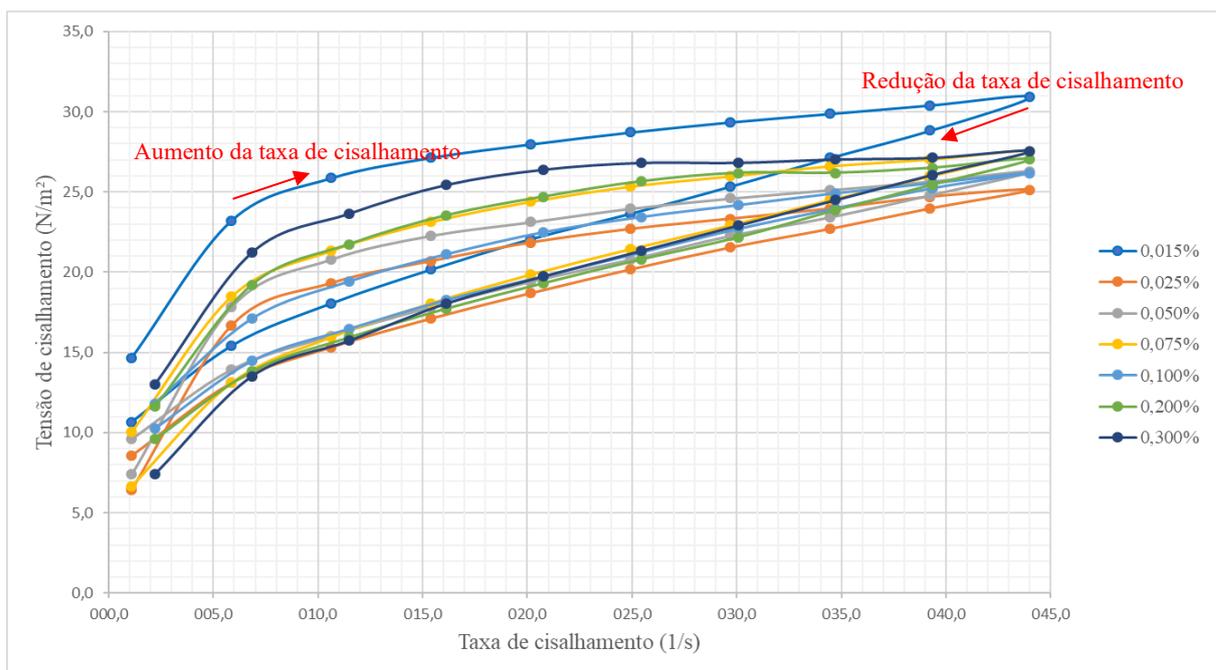
Quanto ao aço inoxidável 17-4PH 10 F, este apresenta um tamanho médio maior que os das duas aluminas e suas distribuição apresenta-se em escala micrométrica não existindo partículas com tamanhos inferiores a $1 \mu\text{m}$.

Em relação a mistura entre as suspensões obtidas com estes materiais, há um ponto de atenção já que a distribuição granulométrica irá variar ao longo de toda as peças conformadas, havendo regiões onde só há um tipo de suspensão e regiões onde as duas suspensões estarão misturadas em proporções variadas. Isto pode resultar em tensões internas na peça após secagem e sinterização, já que a retração poderá ocorrer com magnitudes diferentes ao longo da peça, pois distribuições de tamanhos de partícula diferentes resultarão em empacotamentos também diferentes.

4.2 OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSANTE

As tensões de cisalhamento e viscosidade em função da variação das taxas de cisalhamento são exibidas nas figuras 24 e 25, respectivamente, para as suspensões de aço com diferentes concentrações de dispersante.

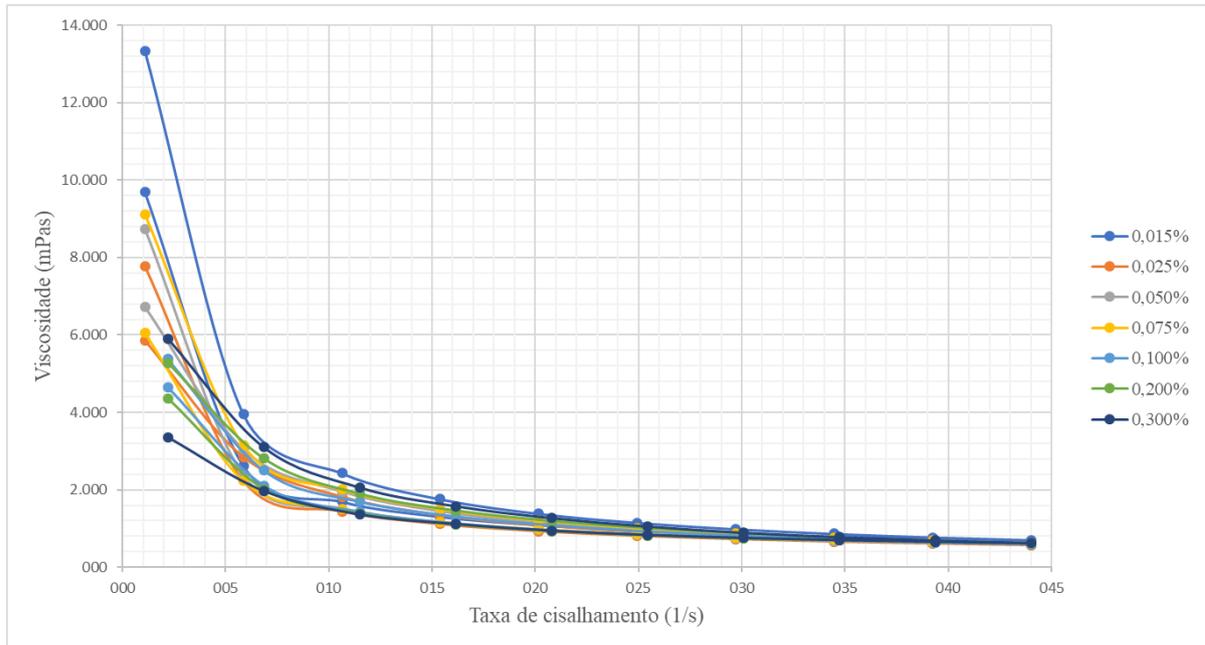
Figura 24 - Curvas de fluxo para suspensões de aço inoxidável 17-4PH com diferentes concentrações de dispersante



Fonte: Autor

Nota-se que, para todas as concentrações e dentro da faixa de taxa de cisalhamento analisada, as suspensões apresentaram característica tixotrópica. A curva de fluxo para a concentração de dispersante de 0,025% apresentou valores de tensão ligeiramente inferiores às demais à medida que a taxa de cisalhamento aumentou.

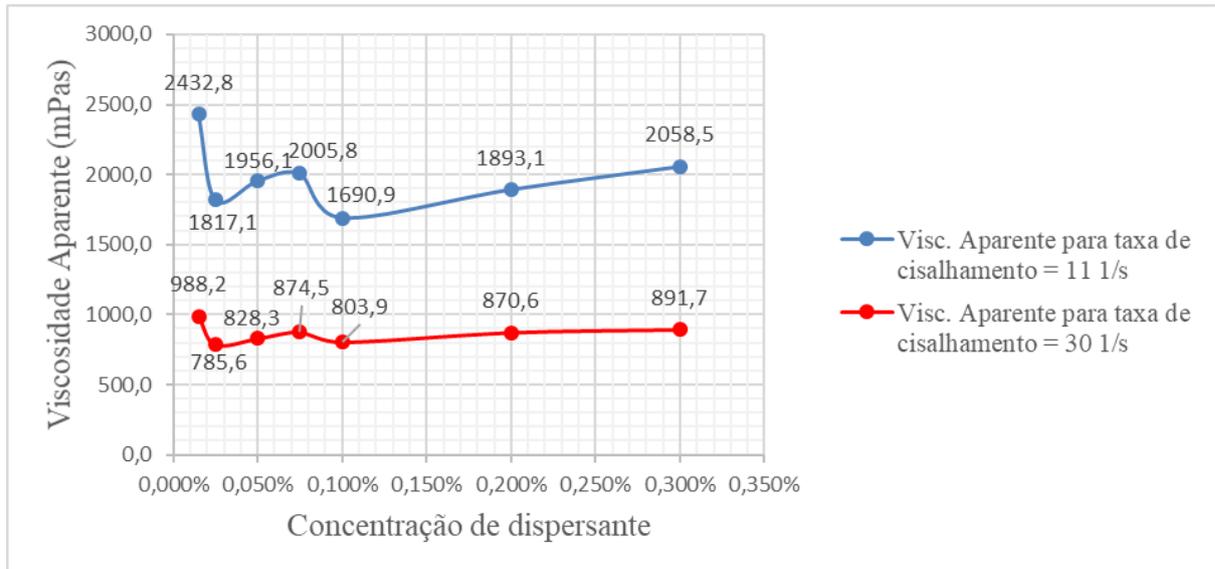
Figura 25 - Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento para suspensões de aço inoxidável 17-4PH contendo diferentes concentrações de dispersante



Fonte: Autor

As viscosidades aparentes diminuíram com o aumento das taxas indicando também um comportamento pseudoplástico, sendo esta uma característica importante para o processo já que em determinadas regiões do dispositivo (como na saída das seringas ou no próprio misturador) as taxas de cisalhamento tendem a ser altas e tal comportamento facilita o escoamento já que a viscosidade aparente tende a diminuir nesta situação. Como os valores de viscosidade aparente são bem próximos entre si, principalmente nas regiões de maior taxa de cisalhamento, foram coletados valores de viscosidade de cada suspensão para duas taxas diferentes – uma correspondente a 11 s^{-1} e a outra a 30 s^{-1} . Os resultados são apresentados na figura 26.

Figura 26 - Viscosidade aparente de suspensões de aço inoxidável 17-4PH em função da concentração de dispersante para duas taxas de cisalhamento distintas

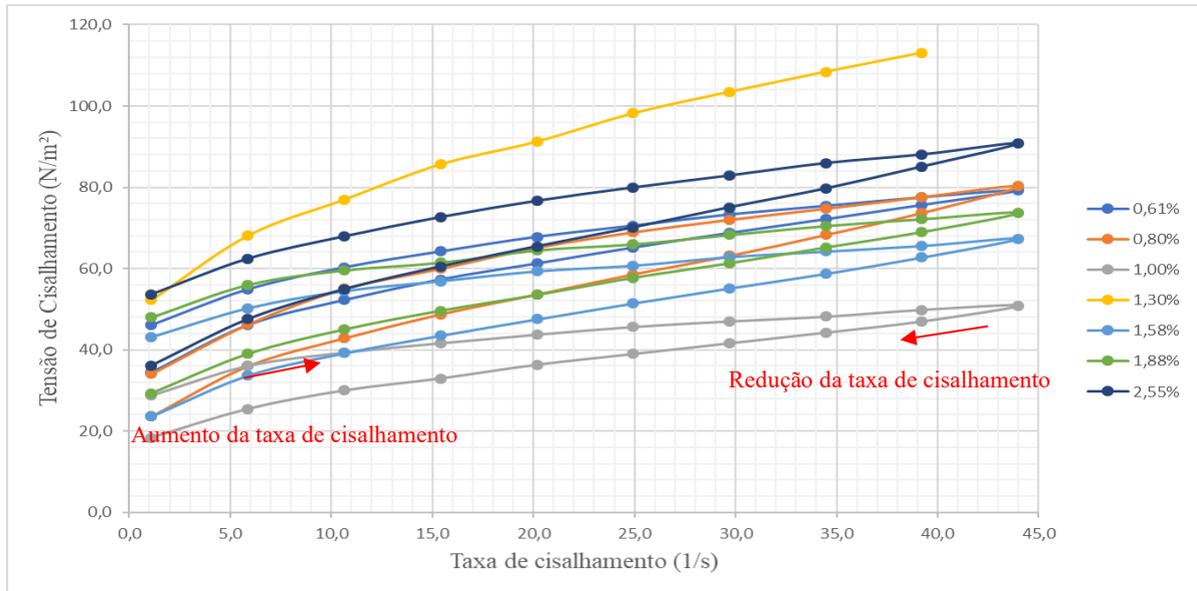


Fonte: Autor

Através do gráfico visto na figura 26, pode-se notar que, para concentrações inferiores a 0,100%, há oscilações de valores de viscosidade aparente. Embora a concentração de 0,025% resulte em um valor menor para a taxa de 30 s^{-1} , adotou-se como melhor escolha para a otimização, a concentração de 0,100% uma vez que erros na dosagem do dispersante irão produzir menor impacto na mudança de viscosidade além desta ter apresentado menor valor para esta concentração que as demais considerando a taxa de 10 s^{-1} .

Os mesmos comportamentos reológicos das suspensões de aço inoxidável podem ser observados para as de alumina CT 3000 cujas tensões de cisalhamento e viscosidade em função da variação das taxas de cisalhamento podem ser vistas nas figuras 27 e 28, respectivamente, embora os valores sejam bem maiores do que aqueles observados para as suspensões de aço inoxidável, mesmo com concentrações maiores de dispersante.

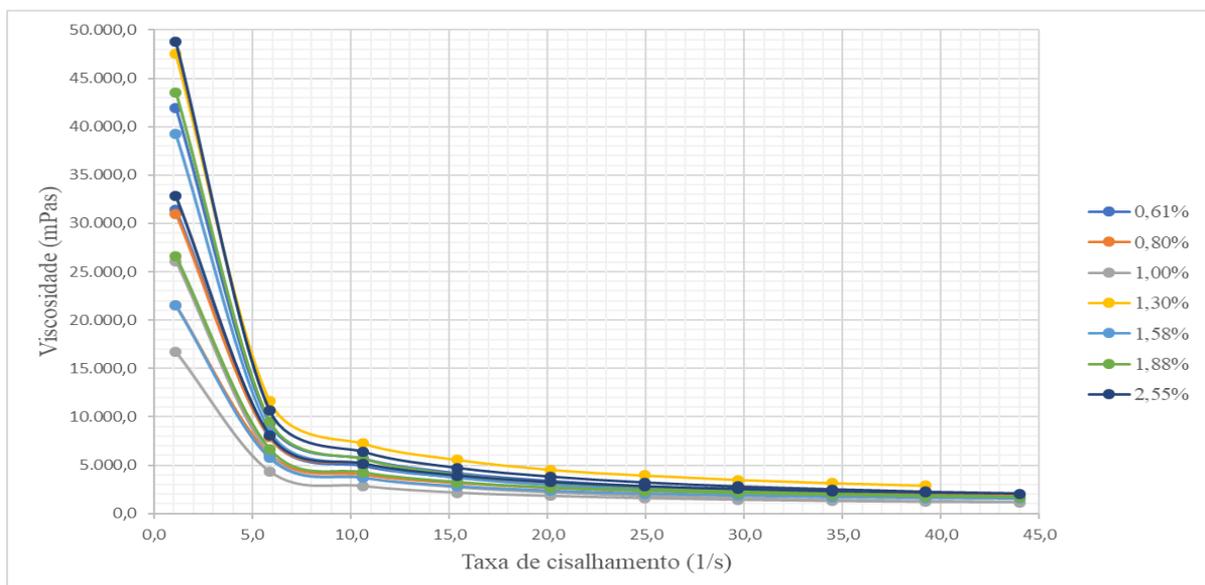
Figura 27 - Curvas de fluxo para suspensões de alumina CT 3000 SG com diferentes concentrações de dispersante



Fonte: Autor

A concentração de 1,3% provocou uma alta tensão de cisalhamento de tal modo que foi atingido o fundo de escala do viscosímetro e nem todos os pontos puderam ser obtidos. Para as demais concentrações, pode-se observar o comportamento tixotrópico sendo a suspensão com 1,00% de dispersante aquela que possui as menores tensões de cisalhamento para a faixa de cisalhamento analisada.

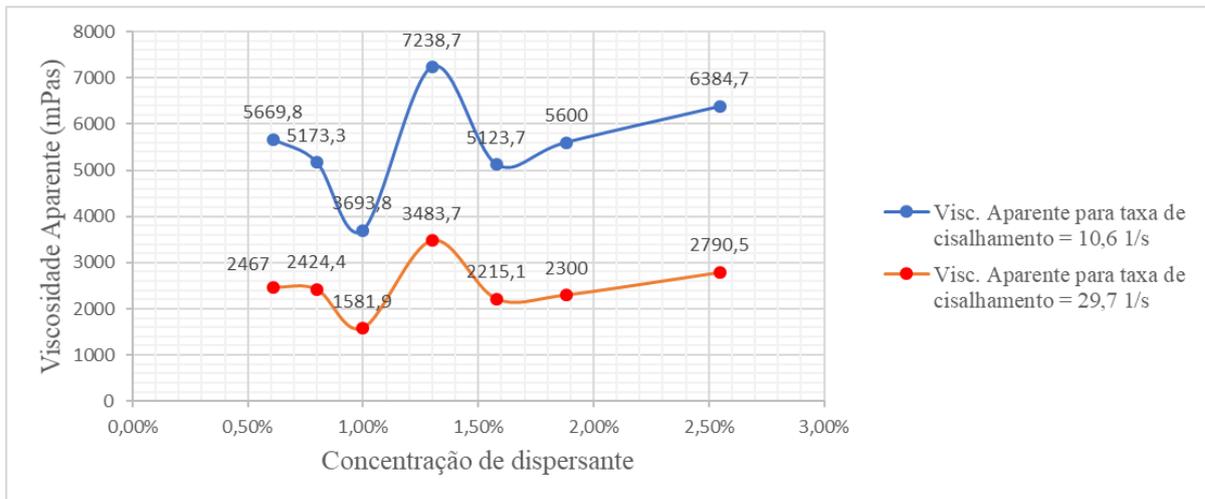
Figura 28 - Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento para suspensões de alumina CT 3000 SG contendo diferentes concentrações de dispersante



Fonte: Autor

Da mesma forma que para as suspensões de aço inoxidável, foram coletados valores de viscosidade de cada suspensão para duas taxas diferentes – uma correspondente a aproximadamente 11 s^{-1} e a outra a 30 s^{-1} . Os resultados são apresentados na figura 29.

Figura 29 - Viscosidade aparente de suspensões de alumina CT 3000 SG em função da concentração de dispersante para duas taxas de cisalhamento distintas



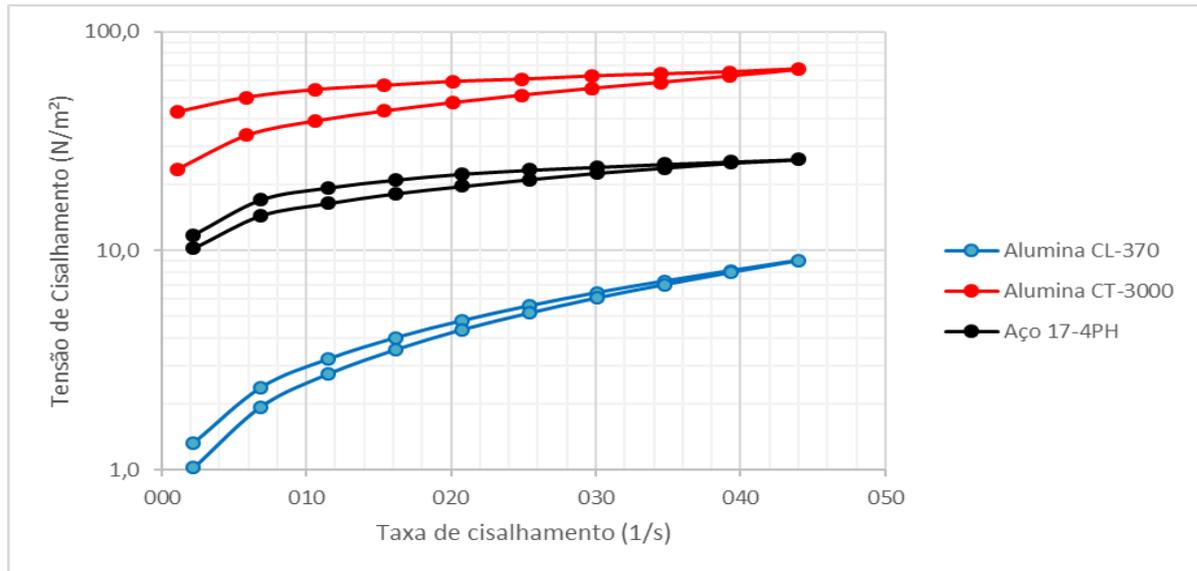
Fonte: Autor

Apesar de a concentração de 1,00% apresentar menores valores de viscosidade aparente para as taxas analisadas, erros na dosagem do dispersante poderiam resultar em variações abruptas. Adotou-se, portanto, a concentração de 1,58% que apresenta o segundo menor valor de viscosidade para as duas taxas analisadas e está imediatamente após a região de oscilação.

As figuras 30 e 31 exibem, respectivamente, a tensão de cisalhamento e viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as suspensões de aço inoxidável e alumina CT 3000 SG já com as concentrações de dispersante otimizadas além daquela obtida com pó de alumina CL 370 (com concentração de dispersante igual a 0,2%).

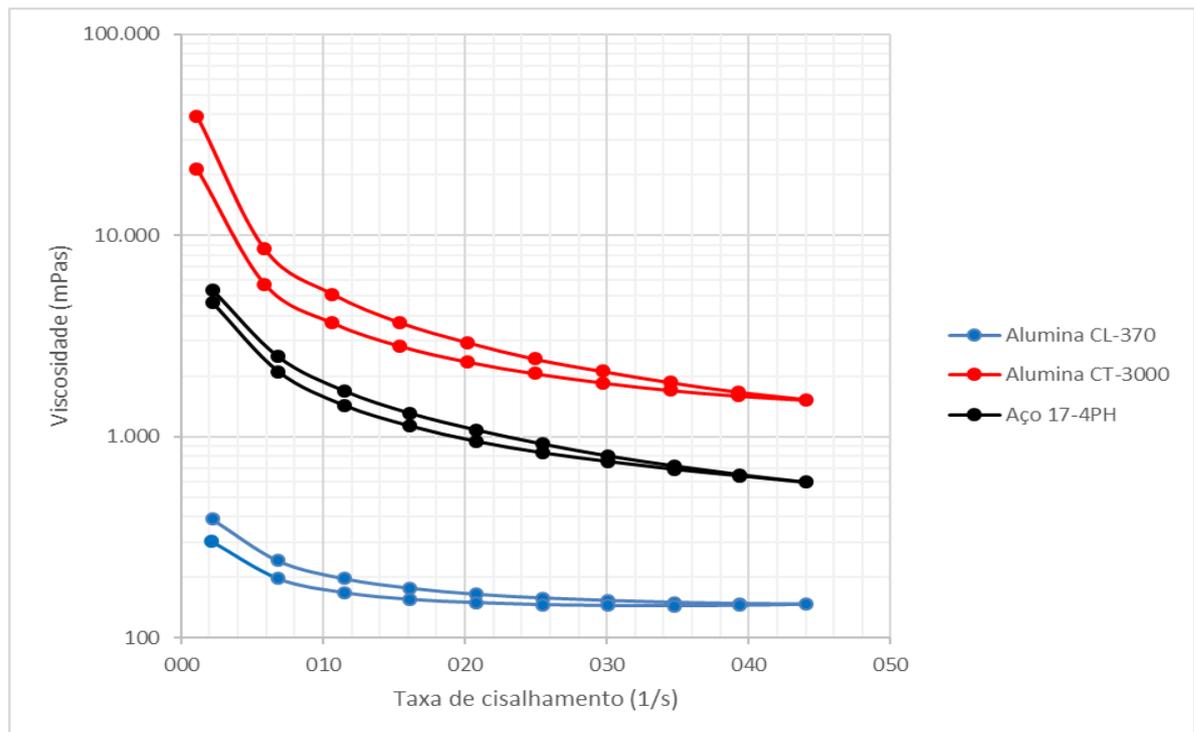
Como esperado, a alumina CL 370 apresentou tensões de cisalhamento e viscosidades aparentes inferiores a aquelas da CT 3000 SG para a faixa de taxas de cisalhamento analisadas. Tal fator é importante para analisar como estes comportamentos reológicos influirão no processamento (mistura de suspensões e preenchimento do molde) e no resultado (peças a verde e sinterizadas). O aço apresentou características reológicas intermediárias, o que auxilia na comparação de processamento entre as duas aluminas.

Figura 30 - Curvas de fluxo das suspensões de aço inoxidável 17-4PH, de alumina CT 3000 SG e alumina CL 370



Fonte: Autor

Figura 31 - Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento para suspensões de aço inoxidável 17-4PH, alumina CT 3000 SG e alumina CL 370

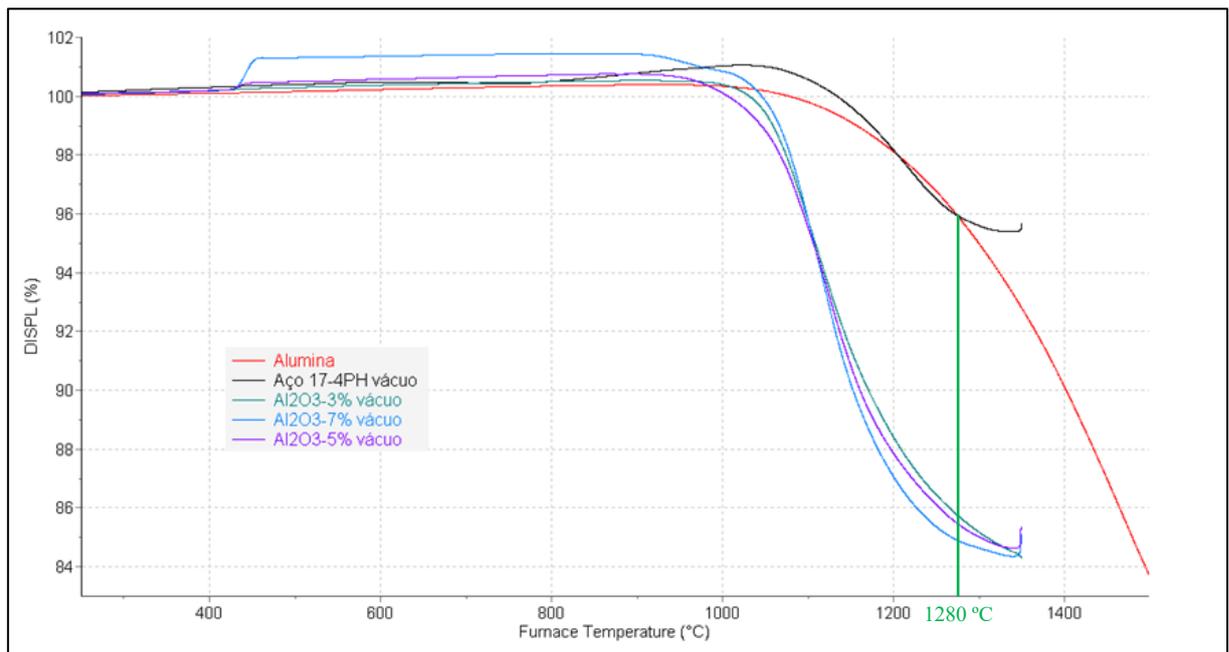


Fonte: Autor

4.3 RETRAÇÃO, DENSIDADES E POROSIDADE APARENTE DAS AMOSTRAS-BASE

A figura 32 exibe o resultado da dilatométrica para a alumina CT 3000 SG pura sinterizada ao ar e para amostras com adição de 3%, 5% e 7% em peso de aditivos sinterizadas a vácuo. O resultado da dilatométrica do aço inoxidável 17-4PH ao vácuo também foi incluído.

Figura 32 - Resultado da dilatométrica realizada para a alumina CT 3000 SG com e sem aditivo e para o aço inoxidável 17-4PH



Fonte: Autor

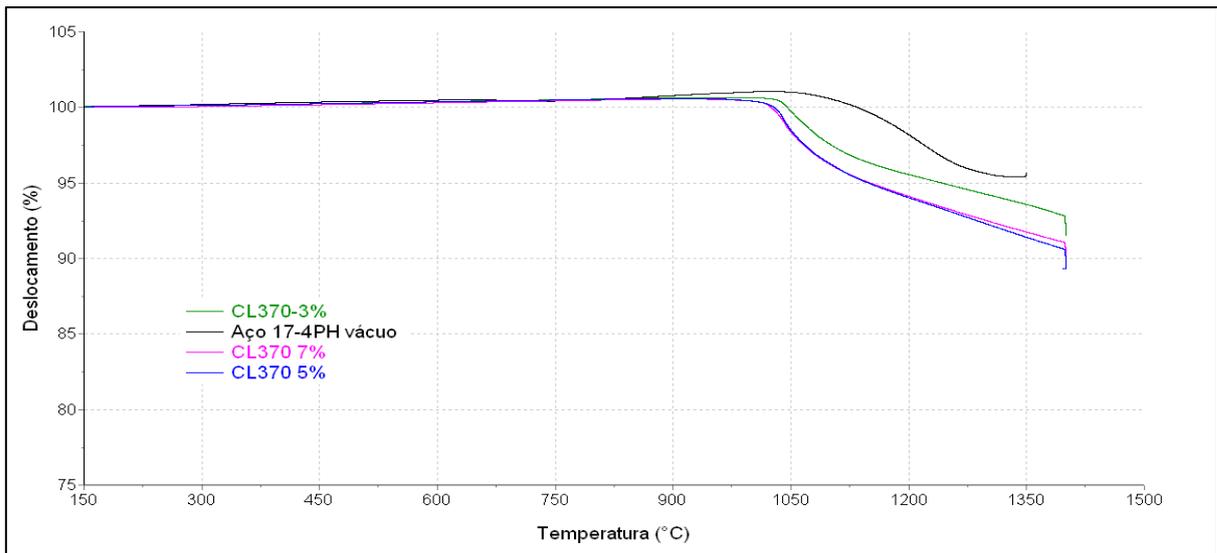
A partir da análise gráfica, verifica-se uma drástica redução na temperatura de sinterização, uma vez que a densificação das amostras aditivadas se completou (a cerca de 1380 °C) quando a densificação da CT 3000SG pura estava apenas em seus estágios iniciais. Nota-se ainda que a densificação das amostras aditivadas ocorreu na mesma faixa de temperatura de sinterização do aço 17-4PH.

A variação dos teores de aditivo não representou uma mudança significativa na retração quando comparados entre si.

A aproximadamente 1280 °C (temperatura na qual as amostras com gradação de funcionalidade foram sinterizadas) observou-se uma retração de aproximadamente 4% para o aço inoxidável e de 14% para as aluminas aditivadas.

Os resultados da dilatométrica para a alumina CL 370 estão representados na figura 33.

Figura 33 - Resultado da dilatometria realizada para a alumina CL 370 com aditivo e para o aço inoxidável 17-4PH

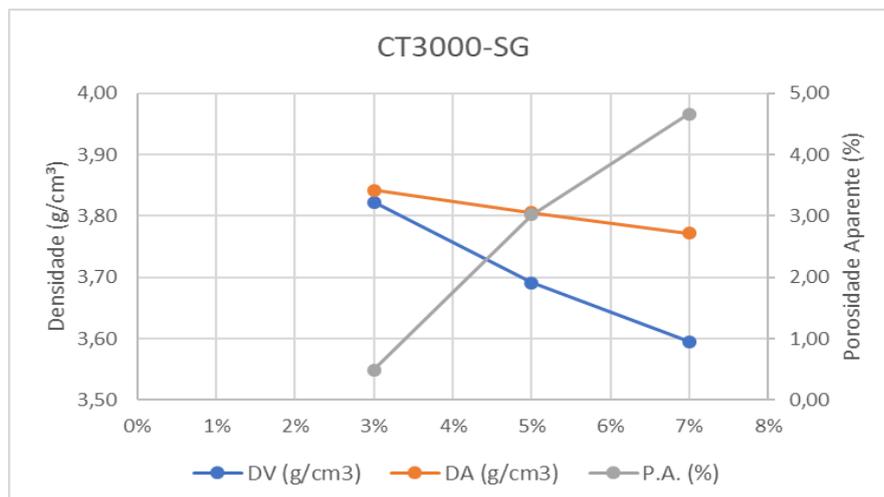


Fonte: Autor

Pode-se verificar, a partir da análise das curvas, que a densificação teve início a aproximadamente 1050 °C e a retração verificada a 1280 °C correspondeu a cerca de 5% para a alumina aditivada com 3% em peso e aproximadamente 7% para as aluminas aditivadas com 5% e 7% em peso.

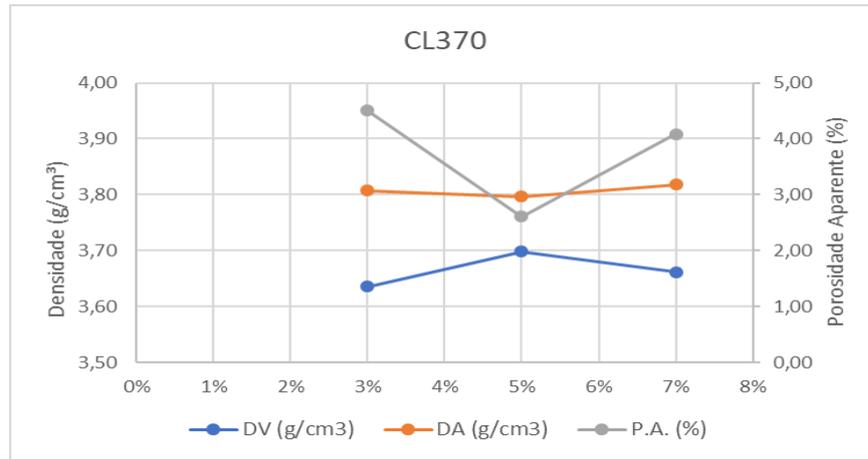
Após a dilatometria, foram obtidas medidas de Densidade Volumétrica (DV), de Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) das amostras de aluminas aditivadas CT 3000 SG e CL 370. Os resultados estão exibidos nas figuras 34 e 35, respectivamente.

Figura 34 - Densidade Aparente, Densidade Volumétrica e Porosidade Aparente para a alumina CT 3000 SG com diferentes teores de aditivo



Fonte: Autor

Figura 35 - Densidade Aparente, Densidade Volumétrica e Porosidade Aparente para a alumina CL 370 com diferentes teores de aditivo

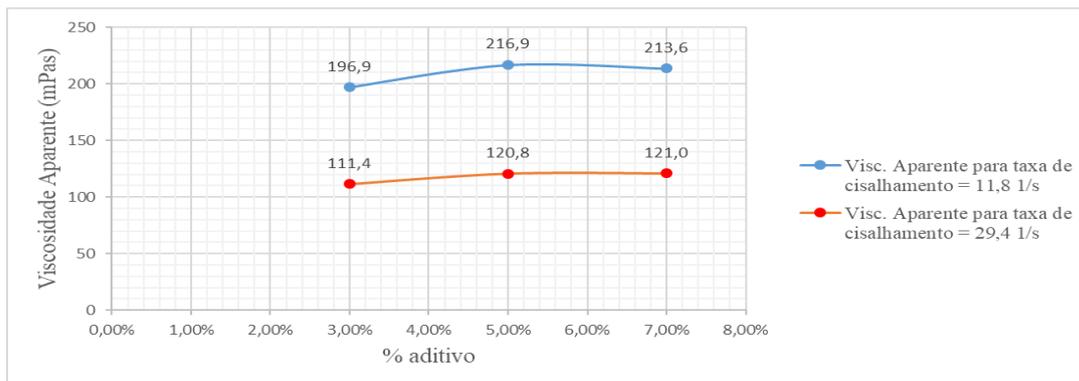


Fonte: Autor

Para as amostras de alumina CT 3000 SG, a que apresentou as maiores densidades aparente e volumétrica e uma menor porosidade aparente foi a com 3% de aditivo. Já para a alumina CL 370 a densidade não mudou muito com a variação de aditivo sendo que a porosidade aparente apresentou seu menor valor para a alumina com 5% de aditivo.

Resolveu-se adotar o aditivo com 3% para ambas aluminas. Esta escolha para a CT 3000 SG foi justificada pelo menor valor de porosidade aparente e maior de densidades. Já para a CL 370, a escolha foi justificada: para não incluir mais uma variável no processo; porque a variação não representou grandes modificações na densidade; e pelo fato de a alumina CL 370 com 3% de aditivo possuir uma viscosidade mais baixa em relação as demais para uma determinada faixa de valores de taxa de cisalhamento, como pode ser visto na figura 36 a seguir:

Figura 36 - Viscosidade aparente de suspensões de alumina CL 370 em função da quantidade de aditivo para duas taxas de cisalhamento distintas

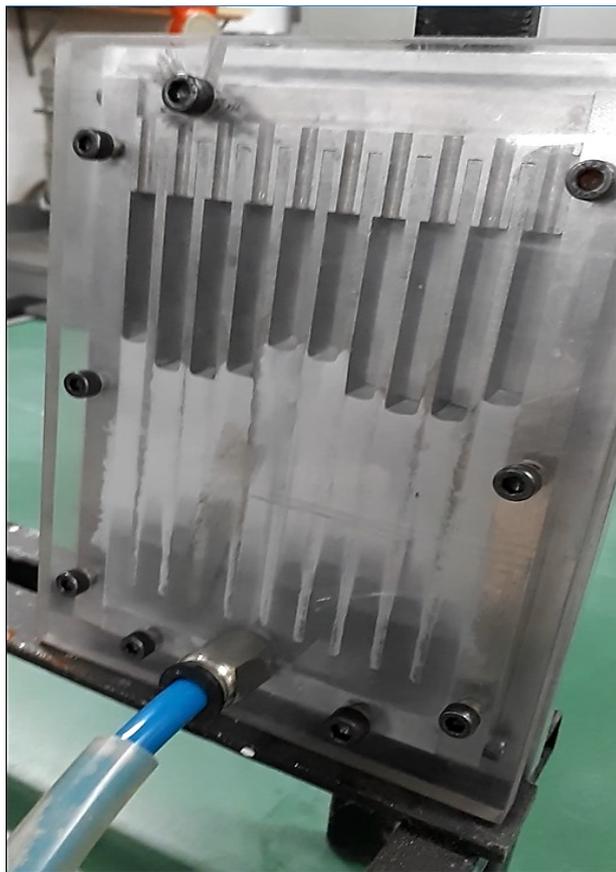


Fonte: Autor

4.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS A VERDE

O dispositivo desenvolvido mostrou-se capaz de variar as vazões das suspensões conforme o previsto e misturá-las de modo a produzir uma graduação de composição durante o preenchimento do molde, como ilustra a figura 37. No entanto, os melhores resultados foram aqueles para os sistemas compostos pela alumina CL 370 (com e sem aditivo).

Figura 37 - Imagem obtida durante o preenchimento das cavidades do molde, destacando a graduação de composição que se forma à medida que o molde é preenchido.

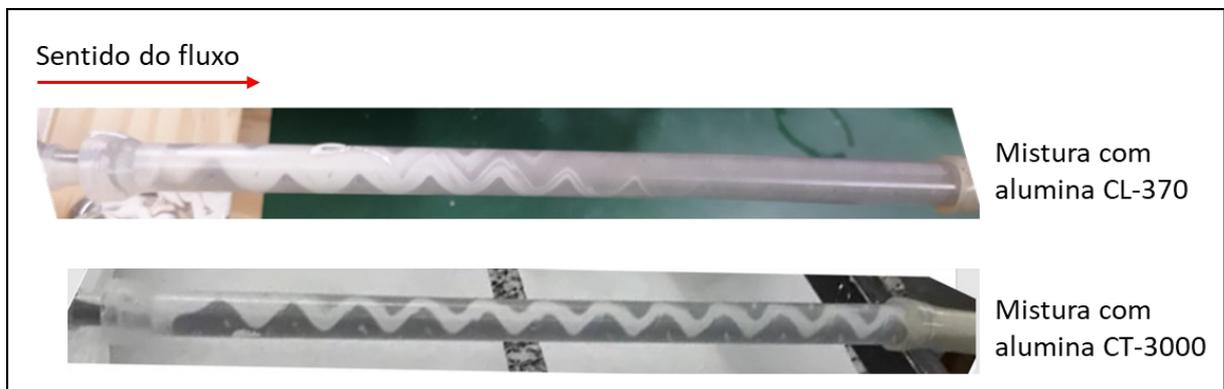


Fonte: Autor.

Após o preenchimento, houve gelificação das suspensões, resultando em amostras a verde com gradiente visível. Deve-se destacar que vários testes preliminares foram conduzidos até atingir a condição ideal de moldagem. Alguns dos problemas observados nos testes preliminares incluem o desenvolvimento de pressão excessiva dentro das conexões, decorrente de velocidades de deslocamento inadequadas dos êmbolos e a gelificação das amostras ainda durante a moldagem, impedindo o correto preenchimento do molde.

Os sistemas compostos pela alumina CT 3000 SG apresentaram maior dificuldade de processamento em relação àqueles compostos pelas suspensões de alumina CL 370. Verificou-se que durante o fluxo pelo misturador estático, parte da suspensão ficou retida em certas regiões o que pode ter prejudicado a eficiência da mistura e, conseqüentemente, a gradação. A figura 38 exibe um comparativo entre as misturas (no misturador estático) do aço inoxidável com as aluminas CL 370 e CT 3000. Tal comportamento ficou mais evidente quando um dos lotes (Lote 05) foi processado com uma das suspensões de alumina CT 3000 SG que havia sido misturada em moinho de bolas durante algumas horas. A suspensão ficou anormalmente mais viscosa. Supõe-se que isto tenha ocorrido devido a evaporação da solução durante a mistura.

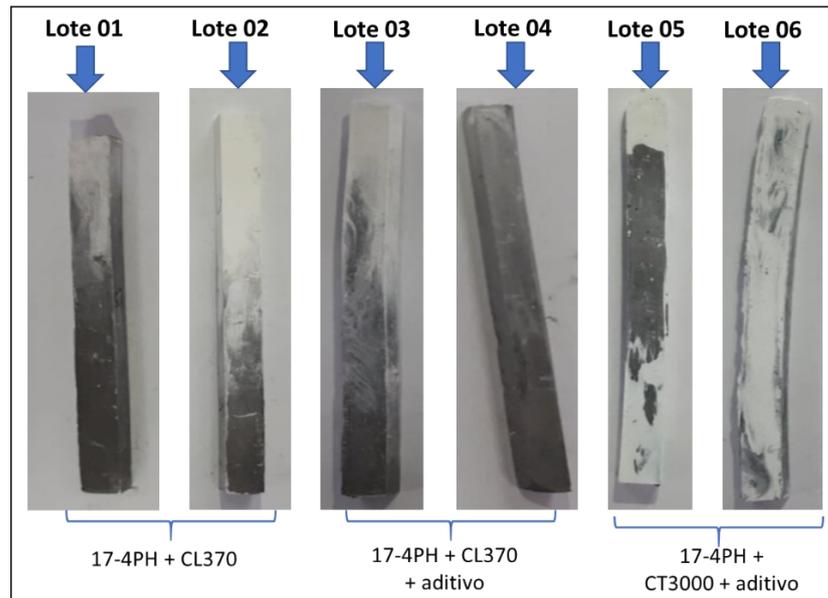
Figura 38 - Comparativo entre o comportamento das misturas no misturador estático para a alumina CL 370 e para a alumina CT 3000 SG



Fonte: Autor.

A Figura 39 mostra, para cada lote, uma amostra extraída do molde após a gelificação e secagem e sem algum acabamento superficial. Pode-se observar as regiões que predominantemente contém alumina e as que possuem variação de composição, através do contraste de coloração das matérias-primas selecionadas para este experimento, sendo o pó de aço inox 17-4PH de cor cinza-escura e a alumina branca.

Figura 39 - Amostras a verde extraídas de cada lote produzido



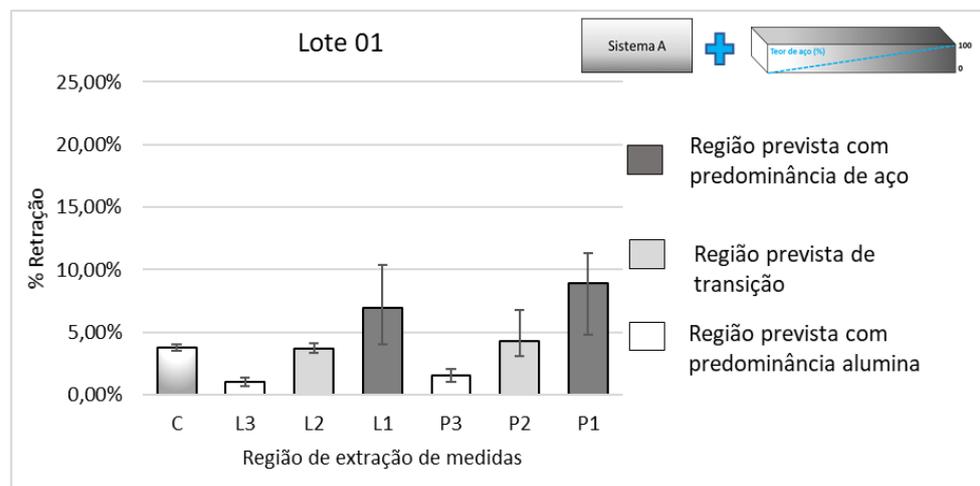
Fonte: Autor.

Pode-se notar também, que os perfis de graduação são melhor definidos, através da visualização das peças a verde, para os sistemas compostos por suspensões de alumina CL 370.

4.5 RETRAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

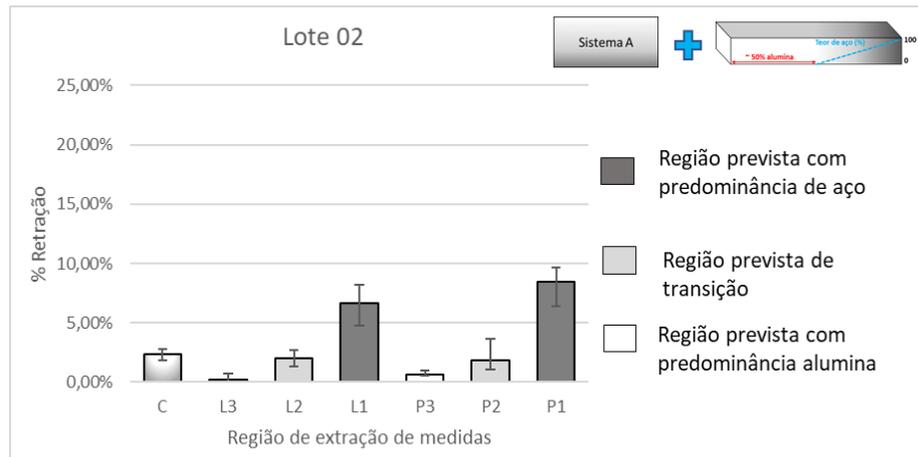
Os resultados de retração das amostras para cada lote são exibidos nas figuras 40, 41, 42, 43, 44 e 45 a seguir.

Figura 40 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 01



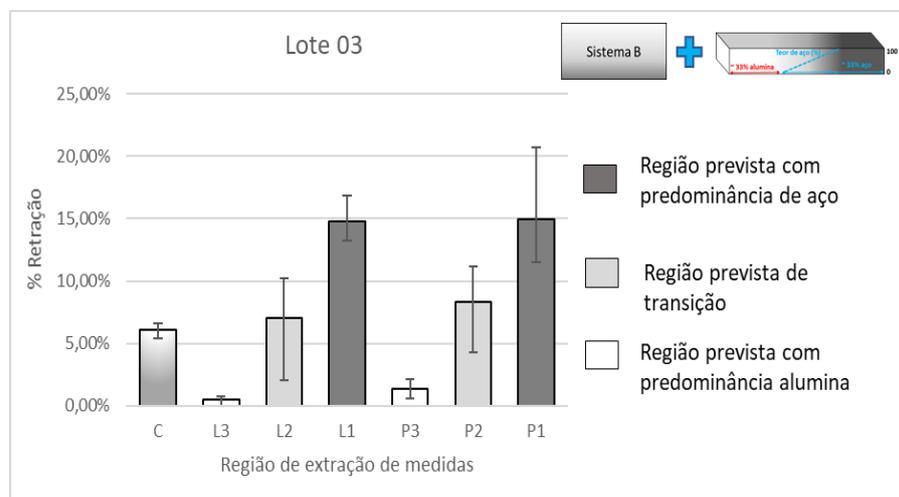
Fonte: Autor.

Figura 41 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 02



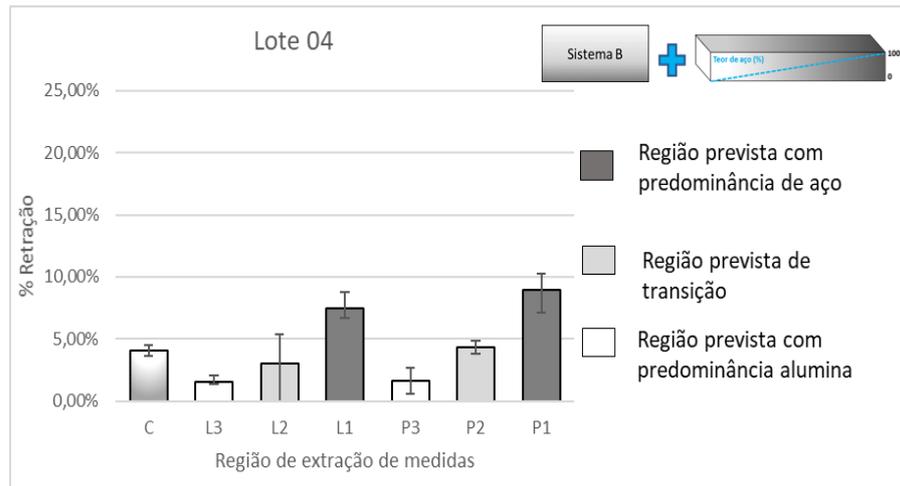
Fonte: Autor.

Figura 42 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 03



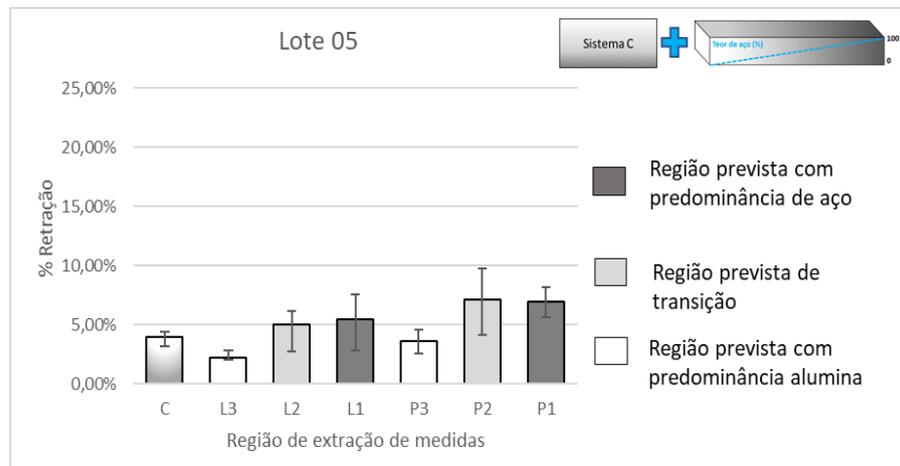
Fonte: Autor.

Figura 43 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 04



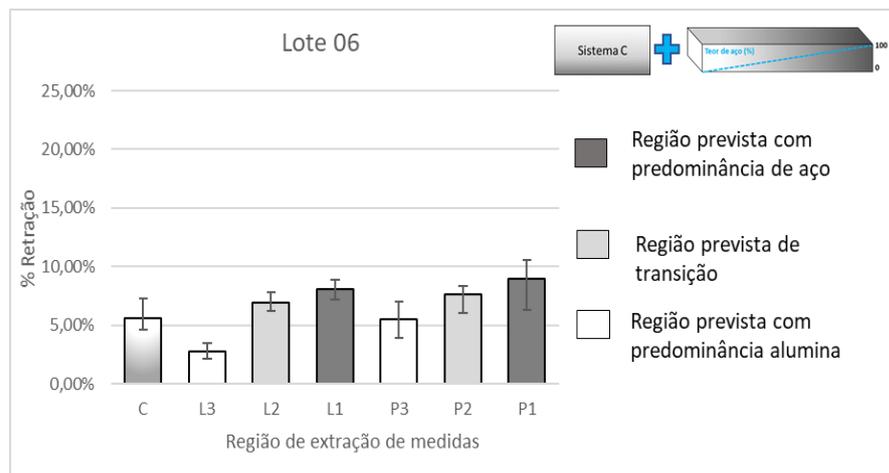
Fonte: Autor.

Figura 44 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 05



Fonte: Autor.

Figura 45 - Retração em regiões específicas das amostras extraídas do lote 06



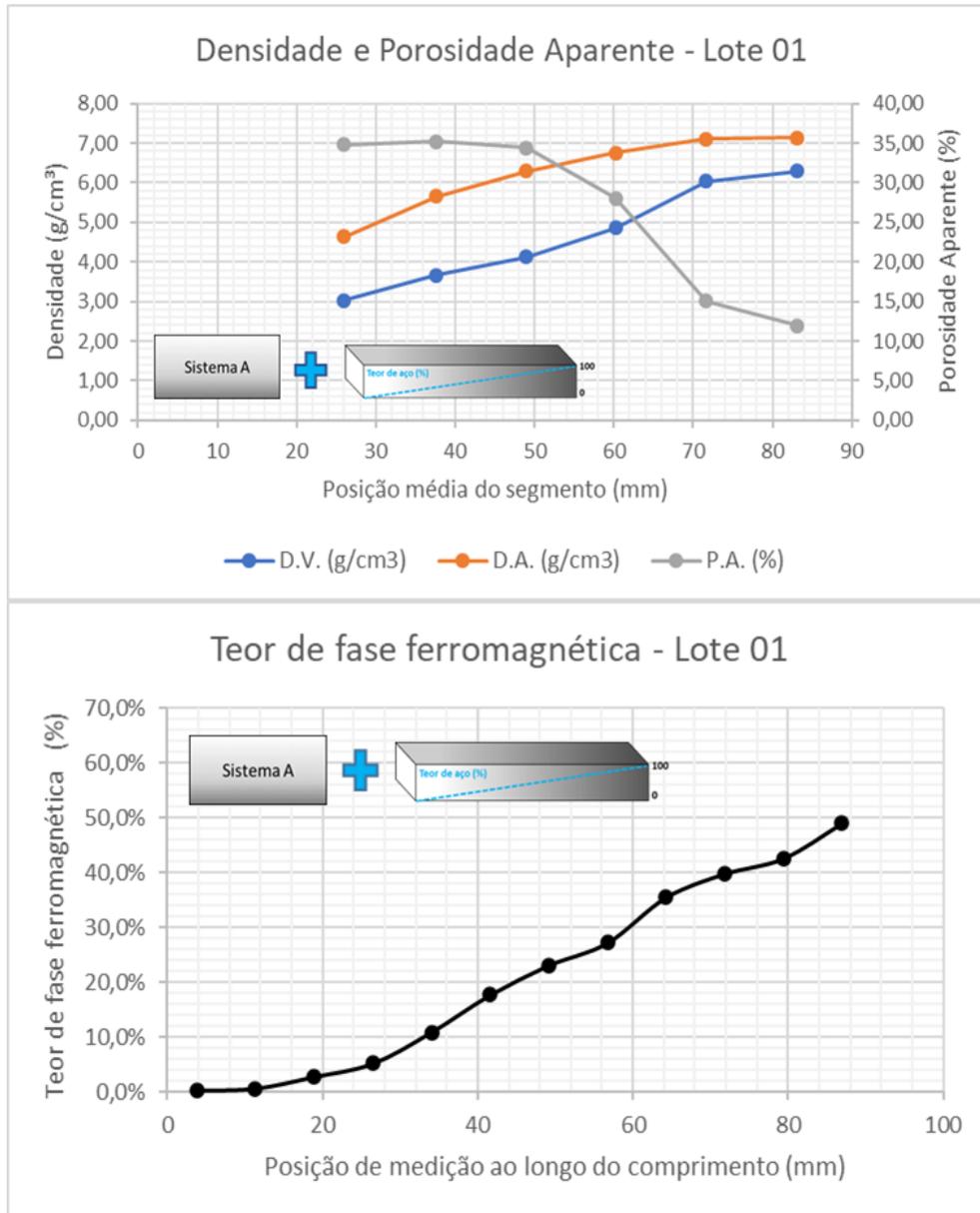
Fonte: Autor.

Os resultados mostraram que, para todos os lotes, as regiões com predominância de aço inoxidável retraíram mais que aquelas com predominância de alumina, mesmo para os sistemas aditivados. Este fato foi contrário àqueles obtidos a partir das dilatométricas das amostras-base. Uma possível explicação é que os sistemas podem ter reagido entre si anulando o efeito do aditivo. Outro fato que também foi bastante diferente das amostras-base foi a retração do aço inoxidável, que chegou a atingir mais de 10% em uma das amostras sendo que a retração esperada era de apenas 4%. Uma explicação para este fato é que as amostras-base foram obtidas a partir de colagem de barbotina, na qual observou-se uma elevada velocidade de formação de parede. Isso pode ter levado a um compacto com menor empacotamento de partículas, afetando a densificação. Por outro lado, as amostras obtidas por *gelcasting* foram produzidas com elevada concentração de sólidos, o que leva a uma auto-organização das partículas, gerando um compacto com alta densidade de empacotamento. Assim, admite-se que a densidade inicial do compacto utilizado na dilatométrica pode ter sido inferior à das amostras moldadas por *gelcasting*, embora tais valores não tenham sido medidos, levando à diferença de densificação observada após a sinterização.

4.6 DENSIDADE, POROSIDADE APARENTE E TEOR DE FASE FERROMAGNÉTICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

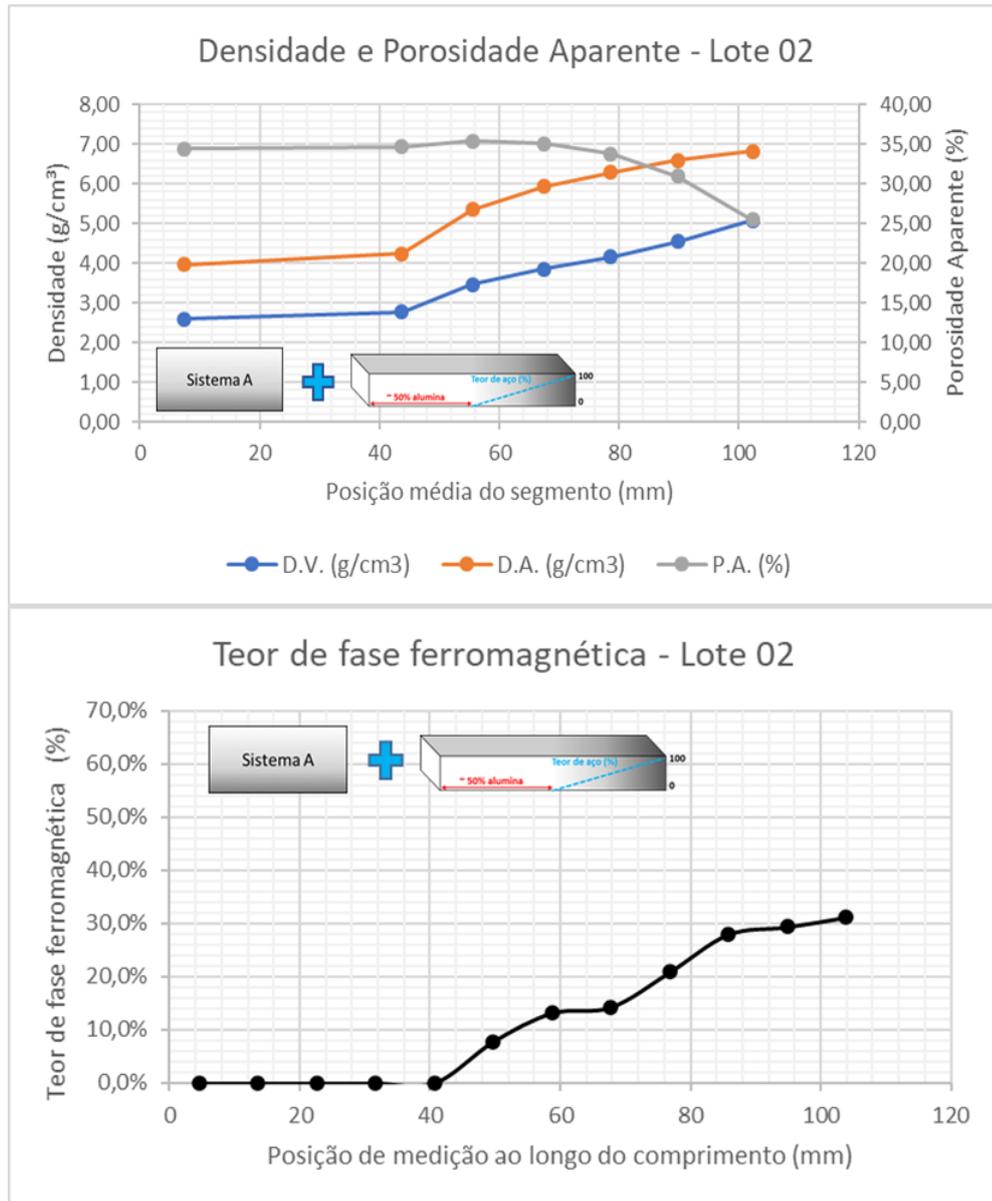
A seguir são apresentados os resultados das medições de densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética ao longo comprimento das amostras. Os resultados estão presentes nas figuras 46, 47, 48, 49, 50 e 51 que contém os dados dos lotes 01, 02, 03, 04, 05 e 06, respectivamente.

Figura 46 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 01



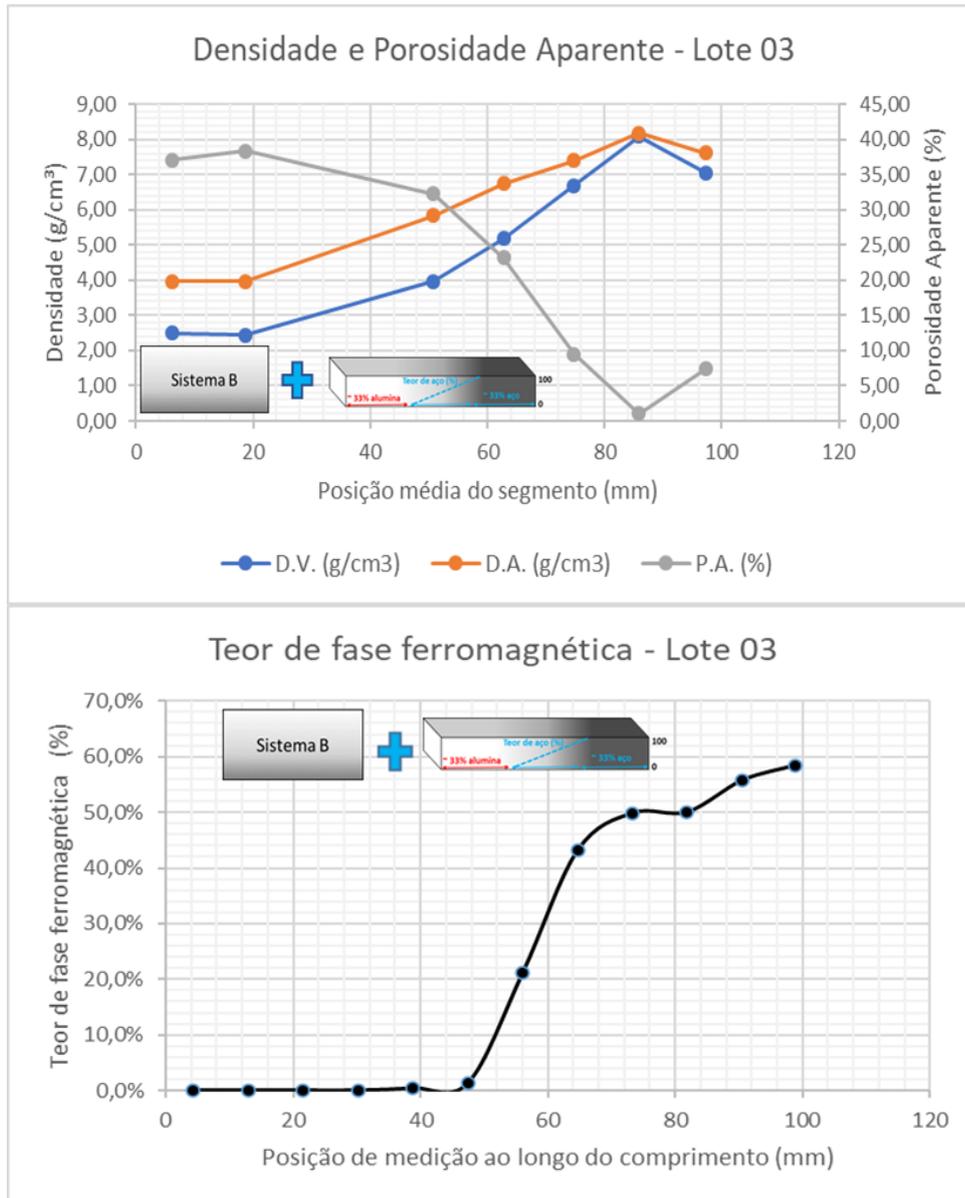
Fonte: Autor.

Figura 47 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 02



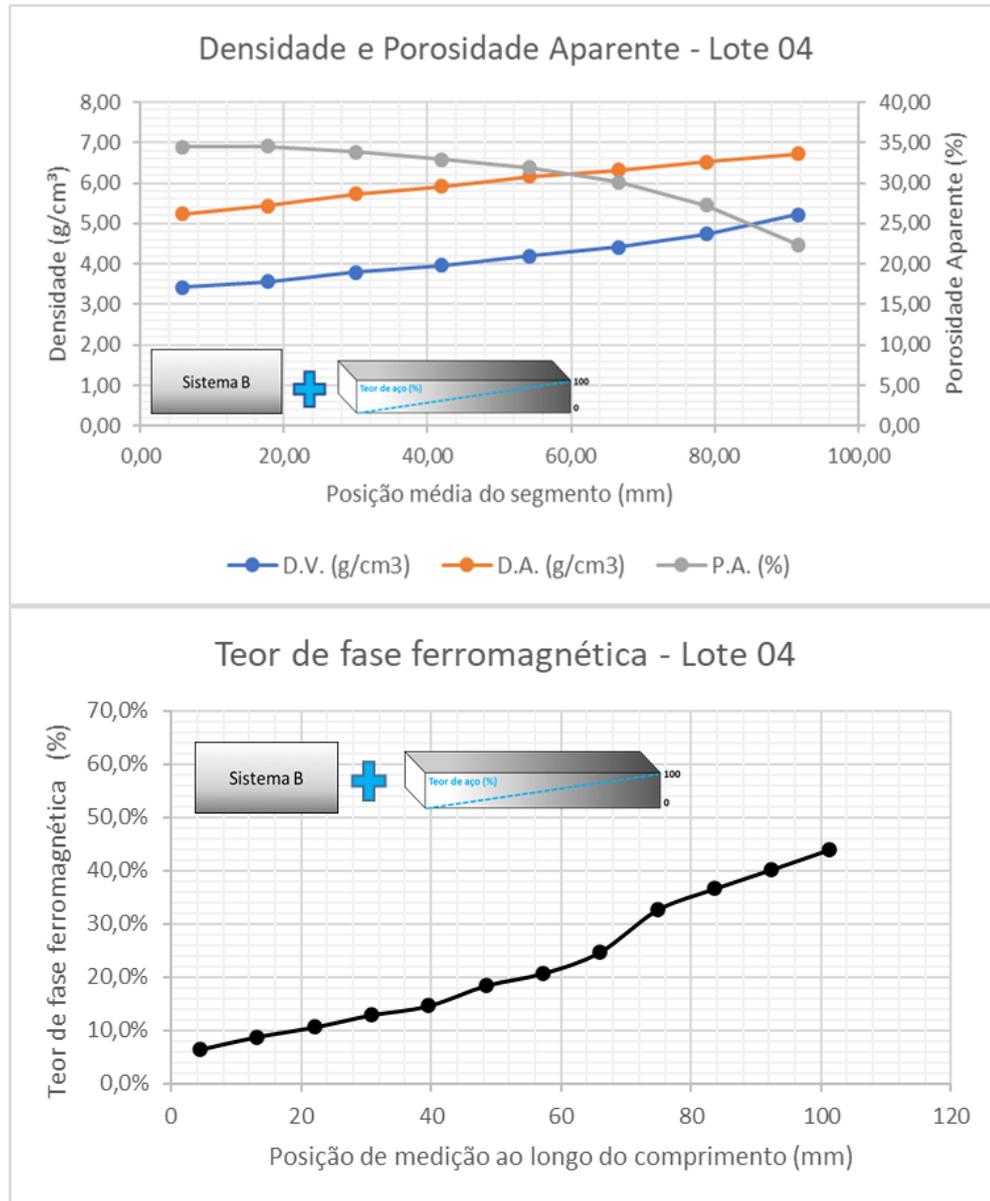
Fonte: Autor.

Figura 48 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 03



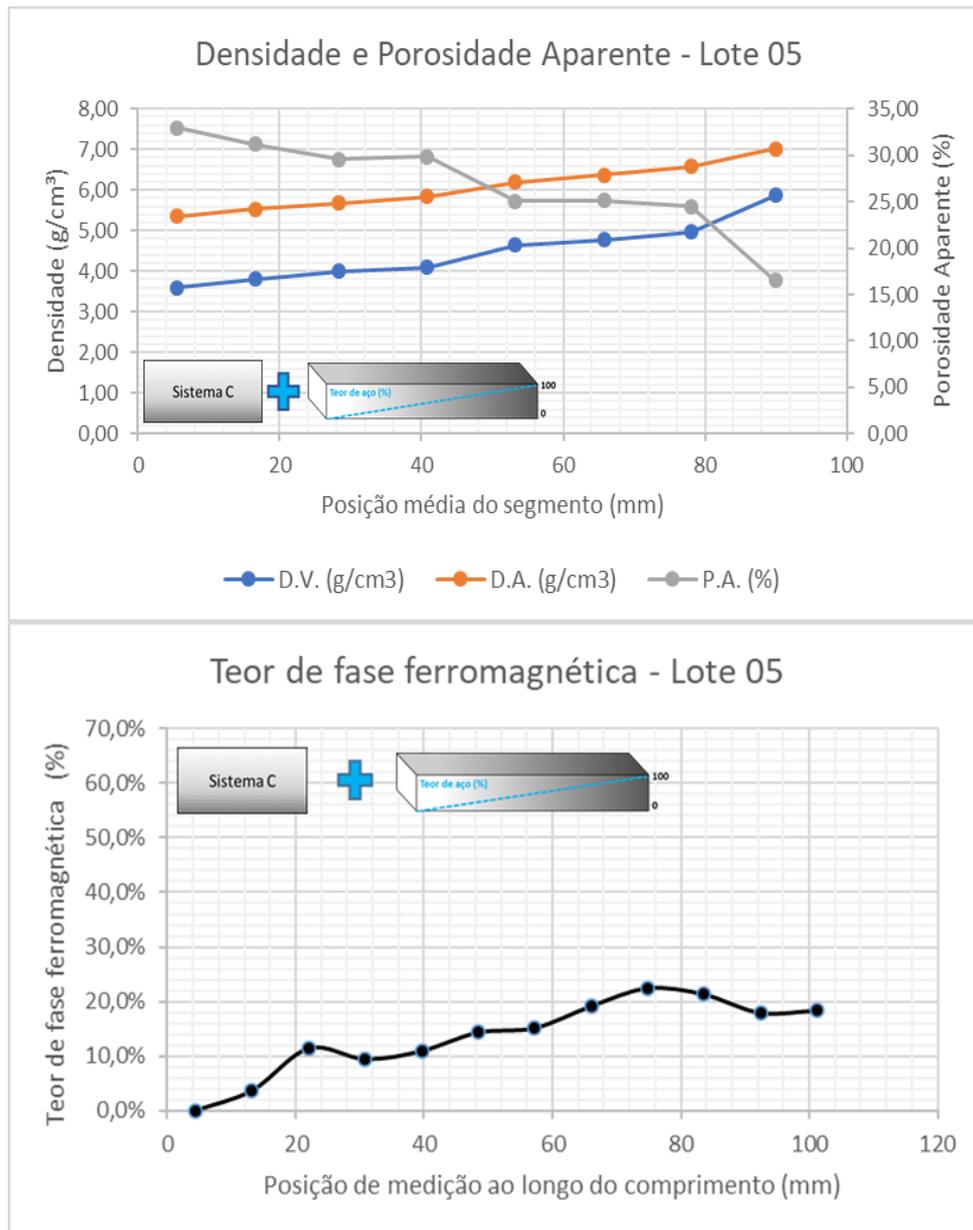
Fonte: Autor.

Figura 49 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 04



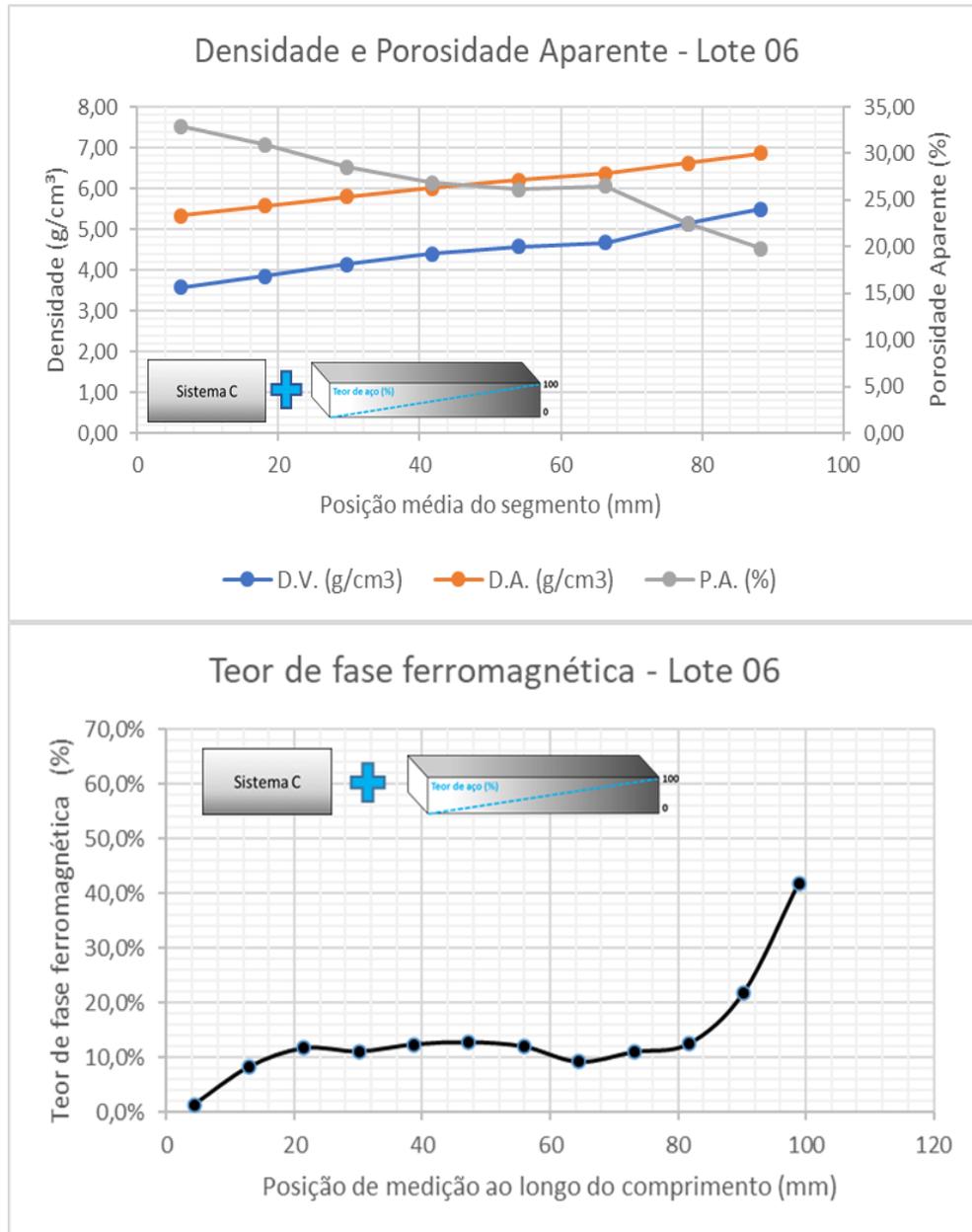
Fonte: Autor.

Figura 50 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 05



Fonte: Autor.

Figura 51 - Densidade, porosidade aparente e teor de fase ferromagnética para uma amostra extraída do lote 06



Fonte: Autor.

A partir da análise destes resultados, pode-se verificar que as variações de densidade (aparente e volumétrica) e de porosidade aparente acompanharam os perfis de gradação propostos para todas as amostras, havendo apenas um pequeno desvio na última seção da amostra do lote 03.

Os teores de fase ferromagnética também acompanharam os perfis de gradação para todas as amostras obtidas com a mistura entre o aço inoxidável e alumina CL 370, aproximando-se de uma reta nas regiões de gradação. As amostras obtidas a partir de suspensões de alumina

CT 3000 SG apresentaram anomalias quanto aos teores de fase ferromagnética, o que comprova que a viscosidade mais alta contribuiu para a ineficiência da mistura e conseqüentemente para a formação da gradação. Ainda assim, a amostra do lote 05 apresentou uma variação do teor de fase ferromagnética mais próxima do esperado para a região de gradação.

Tais resultados confirmam a capacidade da metodologia proposta em produzir amostras volumétricas com variação contínua de funcionalidade. Neste caso, a composição química foi variada continuamente entre dois compostos dissimilares, com efeitos visíveis sobre as propriedades avaliadas, ou seja, densidade e resposta magnética do material.

5 CONCLUSÕES

A metodologia proposta, fundamentada na mistura em proporção continuamente variável de duas suspensões com características diferentes, foi operacionalizada através do projeto, construção e avaliação de um equipamento capaz de variar a vazão volumétrica das suspensões no processo de mistura que precedeu a moldagem. O aplicativo desenvolvido para controlar a operação mostrou-se eficaz na dosagem dos componentes conforme perfis previamente planejados, permitindo produzir materiais com diferentes gradientes de composição. Foram produzidas amostras com gradação contínua de funcionalidade ao longo do comprimento, ou em regiões específicas, utilizando como materiais de partida uma cerâmica (alumina) e um metal (aço inoxidável).

A utilização de dois tipos de alumina com características distintas de distribuição de tamanho de partícula e área superficial proporcionou suspensões com comportamentos reológicos distintos, o que permitiu avaliar como essa variável interfere no processo de mistura com a suspensão de aço inoxidável e, conseqüentemente, nas características das amostras obtidas. Verificou-se que a maior viscosidade aparente da suspensão produzida com CT 3000 SG impactou negativamente o processo de mistura, resultando em amostras com maior heterogeneidade de composição. Por outro lado, o uso de suspensões de CL370, cuja viscosidade foi inferior à da suspensão de aço inoxidável, permitiu uma mistura mais eficiente no misturador estático, resultando em amostras com gradiente de composição bem definidos.

O processo *gelcasting* mostrou-se capaz de consolidar a suspensão em um espaço de tempo suficientemente curto para impedir que a composição das peças moldadas se alterasse, além de proporcionar resistência mecânica suficiente para as operações subsequentes de desmoldagem, secagem, acabamento superficial e sinterização.

A temperatura de sinterização da alumina foi significativamente reduzida com a adição de uma mistura de TiO_2 e CuO , em proporção de 4:1, em peso, deslocando-se para uma faixa de temperatura compatível com a da sinterização do aço 17-4PH. Tal resultado pôde ser comprovado através de ensaios de dilatométrica e de medidas de densidade aparente de amostras com diferentes teores de tais aditivos. Entretanto, ao combinar-se com o aço inoxidável para formar peças com gradiente de composição, a densificação das regiões ricas em alumina mostrou-se muito aquém do esperado, resultando em regiões com valores de porosidade aparente significativamente superiores àqueles verificados para as regiões ricas em aço. O motivo de tal comportamento não pôde ser esclarecido no contexto deste estudo e será investigado em trabalhos futuros.

Por fim, embora a metodologia, equipamento e aplicativo desenvolvidos tenham sido avaliados utilizando um sistema específico (alumina-aço inoxidável), não se verificou qualquer restrição ao uso de outros tipos de sistemas particulados, seja cerâmico-cerâmico, metal-cerâmico ou metal-metal, ou mesmo sistemas similares com diferentes distribuições granulométricas, no que se refere à fabricação de peças a verde. Estudos específicos deverão ser conduzidos para cada caso, visando compatibilizar temperatura de sinterização, retração linear e eventuais tensões residuais capazes de levar à ocorrência de trincas ou empenamento das peças.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento de uma metodologia de processamento, materializada na construção de um equipamento capaz de aplicá-la e um aplicativo capaz de controlar o processo poderá viabilizar estudos com diversos tipos de materiais com variação contínua de funcionalidade. A seguir são enumeradas algumas sugestões:

- a) Estudo de sistemas cerâmico-cerâmico que envolvam a formação de fases intermediárias, como por exemplo, alumina-sílica.
- b) Estudo de sistemas de mesma composição, mas com diferentes granulometrias, visando verificar-se o efeito da mistura em diferentes proporções entre tais componentes.
- c) Estudo de junções entre biomateriais tais como, titânio e hidroxiapatita, com uma transição gradual.
- d) Fabricação de materiais com gradiente de porosidade através da mistura de sistemas com diferentes concentrações de uma fase de sacrifício, como por exemplo, emulsões de óleos ou adição de partículas que possam ser posteriormente lixiviadas.
- e) Estudos de sistemas com diferentes concentrações de fundentes ou outros aditivos de sinterização, viabilizando estudos teóricos ou tecnológicos acerca do processo de sinterização de sistemas particulados.
- f) Desenvolver estudos envolvendo a compatibilização de temperaturas de sinterização muito distintas, tais como os compostos que foram estudados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ARSHA, A.g. et al. Design and fabrication of functionally graded in-situ aluminium composites for automotive pistons. **Materials & Design**, [s.l.], v. 88, p.1201-1209, dez. 2015. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.099>>. Acesso em: 15 ago. 2018.
- ASTM INTERNATIONAL. **C-373**: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. Pennsylvania, United States: Astm Int'l, 2006.
- CARVALHO, O. et al. Optimization of AlSi–CNTs functionally graded material composites for engine piston rings. **Materials & Design**, [s.l.], v. 80, p.163-173, set. 2015. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.018>>. Acesso em: 15 ago. 2018.
- CHAWLA, Krishan K. **Composite Materials**. 3. Ed., New York. Springer. 2012
- CORTELLA, Mário S. **Por que Fazemos o que Fazemos**. São Paulo. Editora Planeta. 2016
- DIAZ, M. et al. Wet processing of mullite/molybdenum composites. **Journal Of The European Ceramic Society**. Madrid, p. 1907-1914. fev. 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00066-2)>. Acesso em 01 set. 2018.
- ERDEMIR, Fatih et al. Corrosion and wear behavior of functionally graded Al2024/SiC composites produced by hot pressing and consolidation. **Journal of Alloys and Compounds**, 644 (2015) 589-596. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.216>>. Acesso em 17 ago. 2018.
- EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**. London. The Royal Society of Chemistry. 1988
- GOLAK, Slawomir; DOLATA, Anna J. Fabrication of functionally graded composites using a homogenised low-frequency electromagnetic field. **Journal Of Composite Materials**, [s.l.], v. 50, n. 13, p.1751-1760, 23 jul. 2015. SAGE Publications. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1177/0021998315596370>>. Acesso em: 17 ago. 2018.
- GOTTRON, Jennifer; HARRIES, Kent A.; XU, Qingfeng. Creep behaviour of bamboo. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 66, p.79-88, set. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.024>> Acesso em: 07 out. 2018.
- HIRAI, T.. CVD Processing. **MRS Bulletin**, 20(1), p. 45-47. 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/S0883769400048946>>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- JANNEY, Mark A. **Gelcasting Superalloy Powders**. Metals and Ceramics Division. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge. 5 fev. 1996.
- KAWASAKI, Akira; WATANABE, Ryuso. Concept and P/M Fabrication of Functionally Gradient Materials. **Ceramics International** v. 23. p. 73-83, out. 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00143-3)>. Acesso em: 17 ago. 2018.

KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H.. Processing techniques for functionally graded materials. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 362, n. 1-2, p.81-106, dez. 2003. Elsevier BV. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(03\)00578-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(03)00578-1)>. Acesso em: 13 jun. 2017.

LI, Haiyang et al. Low-temperature sintering of coarse alumina powder compact with sufficient mechanical strength. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 6, p.5108-5114, abr. 2017. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.024>>. Acesso em: 01 jun. 2019.

MACHADO, José Carlos V. **Reologia e Escoamento de Fluidos ênfase na Indústria do Petróleo**. 1 ed. Rio de Janeiro. Editora Interciência LTDA. 2002

MAHAMOOD et al. In: WORLD CONGRESS ON ENGINEERING, 2012, London. Proceedings. Functionally Graded Material: An Overview. London: Newswood Limited, 2012. 3 v.

MONTANARO, Laura et al. A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics. **Ceramics International**, [s.l.], v. 45, n. 7, p.9653-9673, maio 2019. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.079>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

MORENO, R. Colloidal processing of ceramics and composites. **Advances In Applied Ceramics**, [s.l.], v. 111, n. 5-6, p.246-253, ago. 2012. Informa UK Limited. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/1743676111y.0000000075>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

MORISSETTE, Sherry L.; LEWIS, Jennifer A.. Solid Freeform Fabrication of Aqueous Alumina–Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions. **J. Am. Ceram. Soc.** Illinois, p. 2409-416. mar. 2000. Disponível em: <https://scholar.harvard.edu/files/lewisgroup/files/solid_freeform_fabrication_of_aqueous_alumina-polyvinyl_alcohol_gelcasting_suspensions.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2017

NAEBE, Mino; SHIRVANIMOGHADDAM, Kamyar. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. **Applied Materials Today**, [s.l.], v. 5, p.223-245, dez. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2016.10.001>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

PANDOLFELLI V. C.; I. R. de Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**, Fazenda Arte Editorial, S. Paulo, SP (2000)

PSIUK, Bronisław et al. Impulse Excitation Technique IET as a non-destructive method for determining changes during the gelcasting process. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 3, p.3989-3996, fev. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.067>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

REED, James S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. Nova York: John Wiley, 1995.

SAMPATH, S., Herman, H., SHIMODA, N., & Saito, T. (1995). Thermal Spray Processing of FGMs. *MRS Bulletin*, 20(1), 27-31. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/S0883769400048880>>. Acesso em: 10 set. 2018.

SANTOS, R. F. et al. Consolidation and green body characteristics of gelcast metallic powder. *Powder Metallurgy*, [s.l.], v. 50, n. 1, p.91-93, mar. 2007. Informa UK Limited. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/174329007x186426>>. Acesso em: 9 jul. 2018.

SCHRAMM, Gebhard. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2. ed. Karlsruhe, Germany: Gebrueder Haake GmbH, 2000.

SEPULVEDA, Pilar et al. Properties of Highly Porous Hydroxyapatite Obtained by the Gelcasting of Foams. *Journal Of The American Ceramic Society*. São Paulo, p. 3021-3024. 7 jun. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01677.x>>. Acesso em: 15 dez. 2019.

TALLON, Carolina; FRANKS, George V.. Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review. *Journal Of The Ceramic Society Of Japan*. p. 147-160. jan. 2011. Disponível em: < https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/119/1387/119_1387_147/_pdf>. Acesso em: 12 set. 2018.

TSUKAMOTO, Hideaki. Microstructure and indentation properties of ZrO₂/Ti functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 640, p.338-349, jul. 2015. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.005>>. Acesso em: 24 out. 2018.

UDUPA, Gururaja; RAO, S. Shrikantha; GANGADHARAN, K.v.. Functionally Graded Composite Materials: An Overview. *Procedia Materials Science*, [s.l.], v. 5, p.1291-1299, 2014. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.442>>. Acesso em: 10 mai. 2017.

XIE, Rui et al. Gelcasting of alumina ceramics with improved green strength. *Ceramics International*, [s.l.], v. 38, n. 8, p.6923-6926, dez. 2012. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.027>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

YANG, Jinlong; YU, Juanli; HUANG, Yong. Recent developments in gelcasting of ceramics. *Journal Of The European Ceramic Society*, [s.l.], v. 31, n. 14, p. 2569-2591, nov. 2011. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.035>>. Acesso em: 02 ago. 2018.

YEO, Jeong-gu; JUNG, Yeon-gil; CHOI, Sung-churl. Design and microstructure of ZrO₂/rSUS316 functionally graded 2 materials by tape casting. *Materials Letters*, Seoul, v. 0, n. 37, p.304-311, 16 jun. 2011.

ZHANG, Chi et al. Additive manufacturing of functionally graded materials: A review. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 764, p.138209-138237, set. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.138209>>. Acesso em: 12 dez. 2019.

APÊNDICE A – CÓDIGO-FONTE (ALGORITMO) USADO PARA PROGRAMAR O MICROCONTROLADOR

```

#include <Arduino.h>
#include "soc/timer_group_struct.h"
#include "soc/timer_group_reg.h"
// Declaração de variáveis globais, constantes, criação de objetos e handles:
// DEclarando handles:
TaskHandle_t motor1Handle;
TaskHandle_t motor2Handle;

// Declarando pinos do motor 1:
const uint8_t pinDir1 = 26;
const uint8_t pinPulso1 = 27;
const uint8_t enable1 = 25;
const uint8_t pinBotaoHor1 = 16; // PARA FRENTE
const uint8_t pinBotaoAntiHor1 = 17; // PARA TRAS
const uint8_t pinFimdeCurso1 = 34;

//Declarando pinos do motor 2:
const uint8_t pinDir2 = 12;
const uint8_t pinPulso2 = 14;
const uint8_t enable2 = 5;
const uint8_t pinBotaoHor2 = 23; // PARA FRENTE
const uint8_t pinBotaoAntiHor2 = 22; // PARA TRAS
const uint8_t pinFimdeCurso2 = 19;

// Declarando os parâmetros iniciais que posteriormente poderão ser alterados via Serial
int meio_periodo = 52; //Parametro a ser definido para os motores 1 e 2 no controle com botões

double spm = 1600; // passos por mm

double maxSpeed = 1.5; // em mm/s
double minSpeed = 0.2; // em mm/s

long qtdpassos1 = 0;
double posicao1 = 0;
long qtdpassos2 = 0;
double posicao2 = 0;

double AcelGrad = 0;
double DistGrad = 100;

//Declarando as Strings:
String conteudo = "";
String recebido = "";

// Declarando as tasks:
void taskMotor2(void * pvParameters);
void taskMotor1(void * pvParameters);

// Declaração de funções globais:
String leStringSerial(){

char caractere;

// Enquanto receber algo pela serial
while(Serial.available() > 0) {

```

```

// Lê byte da serial
caractere = Serial.read();
// Ignora caractere de quebra de linha
if (caractere != '\n'){
    // Concatena valores
    conteudo.concat(caractere);
}
// Aguarda buffer serial ler próximo caractere
delay(10);
}
return conteudo;
}

void interpretador(String comando)
{
if (comando.startsWith("MP"))
{
    meio_periodo = comando.substring(2, comando.length()).toInt();
    Serial.print("Meio Periodo: ");
    Serial.print(meio_periodo);
    Serial.println(" microsegundos");
}
if (comando.startsWith("SPM"))
{
    spm = comando.substring(3, comando.length()).toDouble();
    Serial.print("Passos por mm = ");
    Serial.println(spm);
}
if (comando.startsWith("MXV"))
{
    maxSpeed = comando.substring(3, comando.length()).toDouble();
    Serial.print("Velocidade maxima: ");
    Serial.print(maxSpeed);
    Serial.println(" mm/s");
}
if (comando.startsWith("MIV"))
{
    minSpeed = comando.substring(3, comando.length()).toDouble();
    Serial.print("Velocidade minima: ");
    Serial.print(minSpeed);
    Serial.println(" mm/s");
}
if (comando.startsWith("QTP"))
{
    Serial.println("_____");
    Serial.print("Posicao do embolo 1: ");
    Serial.print(posicao1);
    Serial.println(" mm");
    Serial.print("Posicao do embolo 2: ");
    Serial.print(posicao2);
    Serial.println(" mm");
    Serial.print("Curso de gradiente: ");
    Serial.print(DistGrad);
    Serial.println(" mm");
    AcelGrad = (maxSpeed*maxSpeed-minSpeed*minSpeed)/(2*DistGrad);
    Serial.print("Aceleracao de gradiente: ");
    Serial.printf("%.5f",AcelGrad);
    Serial.println(" mm/s^2");
    Serial.print("Velocidade minima: ");
    Serial.print(minSpeed);
}
}

```

```

Serial.println(" mm/s");
Serial.print("Velocidade maxima: ");
Serial.print(maxSpeed);
Serial.println(" mm/s");
Serial.println("_____");
}
}

void ControleManualMotores(int meioPeriodo){

while (!digitalRead(pinBotaoHor1)) {
digitalWrite(pinDir1, HIGH); //sentido horario PARA FRENTE
digitalWrite(pinPulso1, HIGH);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
digitalWrite(pinPulso1, LOW);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
qtdpassos1++;
posicao1 = qtdpassos1*(1/spm);
DistGrad = 100 - posicao1;
}
while (!digitalRead(pinBotaoAntiHor1)) {
if (digitalRead(pinFimdeCurso1)){
digitalWrite(pinDir1, LOW); // sentido antihorário PARA TRÁS
digitalWrite(pinPulso1, HIGH);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
digitalWrite(pinPulso1, LOW);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
qtdpassos1--;
posicao1 = qtdpassos1*(1/spm);
DistGrad = 100 - posicao1;
}
}

else {
qtdpassos1 = 0;
posicao1 = 0;
DistGrad = 100;
}
}

while (!digitalRead(pinBotaoHor2)) {
digitalWrite(pinDir2, HIGH); //sentido horario PARA FRENTE
digitalWrite(pinPulso2, HIGH);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
digitalWrite(pinPulso2, LOW);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
qtdpassos2++;
posicao2 = qtdpassos2*(1/spm);
}
while (!digitalRead(pinBotaoAntiHor2)) {
if (digitalRead(pinFimdeCurso2)){
digitalWrite(pinDir2, LOW); // sentido antihorário PARA TRÁS
digitalWrite(pinPulso2, HIGH);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
digitalWrite(pinPulso2, LOW);
delayMicroseconds(meioPeriodo);
qtdpassos2--;
posicao2 = qtdpassos2*(1/spm);
}
}

else {
qtdpassos2 = 0;
posicao2 = 0;
}
}

```

```

    }
  }
  Serial.println("_____");
  Serial.print("Posicao do embolo 1: ");
  Serial.print(posicao1);
  Serial.println(" mm");
  Serial.print("Posicao do embolo 2: ");
  Serial.print(posicao2);
  Serial.println(" mm");
  Serial.print("Curso de gradiente: ");
  Serial.print(DistGrad);
  Serial.println(" mm");
  Serial.println("_____");
  delay(400);
}

```

```
void Motor1Aut(unsigned long PathSteps, double DesaccSpeedPeriod, double MaxSpeed, double Ac_c){
```

```

  digitalWrite(pinDir1, HIGH);
  for (long i = 0; i < PathSteps; i++) {

    DesaccSpeedPeriod = 1.0 / sqrt((MaxSpeed * MaxSpeed) + (2.0 * (Ac_c-1.0) * i));
    digitalWrite(pinPulso1, HIGH);//Altera o nível da porta STP do driver para nível alto
    delayMicroseconds(1000000*DesaccSpeedPeriod / 2);//Aguarda meio período
    digitalWrite(pinPulso1, LOW);//Altera o nível da porta STP do driver para nível baixo
    delayMicroseconds(1000000*DesaccSpeedPeriod / 2);//Aguarda meio período
    qtdpassos1++;
    posicao1 = qtdpassos1*(1/spm);
  }
  delay(100);
}

```

```
void Motor2Aut(unsigned long PathSteps2, double AccSPEEDPeriod2, double MinSpeed2, double Ac_c2){
```

```

  digitalWrite(pinDir2, HIGH);

  for (long i = 0; i < PathSteps2; i++) {

    AccSPEEDPeriod2 = 1.0 / sqrt((MinSpeed2 * MinSpeed2) + (2.0 * Ac_c2 * i));
    digitalWrite(pinPulso2, HIGH);//Altera o nível da porta STP do driver para nível alto
    delayMicroseconds(1000000*AccSPEEDPeriod2 / 2);//Aguarda meio período
    digitalWrite(pinPulso2, LOW);//Altera o nível da porta STP do driver para nível baixo
    delayMicroseconds(1000000*AccSPEEDPeriod2 / 2);//Aguarda meio período
    qtdpassos2++;
    posicao2 = qtdpassos2*(1/spm);
  }
  delay(100);
}

```

```
// Configurações iniciais:
```

```

void setup() {
  pinMode(pinDir1, OUTPUT);
  pinMode(pinPulso1, OUTPUT);
  pinMode(enable1, OUTPUT);
  pinMode(pinBotaoHor1, INPUT_PULLUP);
  pinMode(pinBotaoAntiHor1, INPUT_PULLUP);
  pinMode(pinFimdeCurso1, INPUT);

  pinMode(pinDir2, OUTPUT);
  pinMode(pinPulso2, OUTPUT);
}

```

```

pinMode(enable2, OUTPUT);
pinMode(pinBotaoHor2, INPUT_PULLUP);
pinMode(pinBotaoAntiHor2, INPUT_PULLUP);
pinMode(pinFimdeCurso2, INPUT);

digitalWrite(enable1, LOW); //habilita em low invertida
digitalWrite(enable2, LOW); //habilita em low invertida

Serial.begin(115200);

disableCore0WDT();

xTaskCreatePinnedToCore(
    taskMotor2, /* função que implementa a tarefa */
    "taskMotor2", /* nome da tarefa */
    80000, /* número de palavras a serem alocadas para uso com a pilha da tarefa */
    NULL, /* parâmetro de entrada para a tarefa (pode ser NULL) */
    1, /* prioridade da tarefa (0 a N) */
    &motor2Handle, /* referência para a tarefa (pode ser NULL) */
    0); /* Núcleo que executará a tarefa */

vTaskSuspend(motor2Handle);
xTaskCreatePinnedToCore(
    taskMotor1, /* função que implementa a tarefa */
    "taskMotor1", /* nome da tarefa */
    80000, /* número de palavras a serem alocadas para uso com a pilha da tarefa */
    NULL, /* parâmetro de entrada para a tarefa (pode ser NULL) */
    1, /* prioridade da tarefa (0 a N) */
    &motor1Handle, /* referência para a tarefa (pode ser NULL) */
    1); /* Núcleo que executará a tarefa */

vTaskSuspend(motor1Handle);

}

void taskMotor1(void * pvParameters){

    double ACC = (maxSpeed*maxSpeed-minSpeed*minSpeed)/(2*DistGrad) * spm;
    double MAX_SPEED = maxSpeed * spm;
    double MAX_SPEED_PERIOD = 1.0 / MAX_SPEED; //Periodo da velocidade máxima = 1/(velocidade máxi
ma)
    double DESACC_SPEED_PERIOD = MAX_SPEED_PERIOD;//Periodo da velocidade de desaceleração receb
e inicialmente o periodo da velocidade máxima
    unsigned long PATH_STEPS = DistGrad * spm; //Converte a distância da trajetória de milímetros para passos

    delay(100);

    Motor1Aut(PATH_STEPS, DESACC_SPEED_PERIOD, MAX_SPEED, ACC);
    delay(100);
    vTaskSuspend(motor1Handle);

}

void taskMotor2(void * pvParameters){

    double ACC2 = (maxSpeed*maxSpeed-minSpeed*minSpeed)/(2*DistGrad) * spm;
    double MIN_SPEED2 = minSpeed * spm;
    double MIN_SPEED_PERIOD2 = 1.0 / MIN_SPEED2; //Periodo da velocidade mínima = 1/(velocidade mínim
a)

```

```

double ACC_SPEED_PERIOD2 = MIN_SPEED_PERIOD2;//Período da velocidade de aceleração recebe inicialmente o período da velocidade mínima
unsigned long PATH_STEPS2 = DistGrad * spm; //Converte a distância da trajetória de milímetros para passos

delay(100);

Motor2Aut(PATH_STEPS2, ACC_SPEED_PERIOD2, MIN_SPEED2, ACC2);
delay(100);
vTaskSuspend(motor2Handle);

}

void loop() {
  if (Serial.available() > 0){
    // Lê toda string recebida

    conteudo = "";
    recebido = "";
    recebido = leStringSerial();
    interpretador(recebido);
  }
  if (recebido.startsWith("STM")){

    ControleManualMotores(meio_período);

  }
  if (recebido.startsWith("STL")){

    Serial.println("Modo automático ativado...");

    vTaskResume(motor2Handle);

    vTaskResume(motor1Handle);

    recebido = "";
    conteudo = "";
  }
  delay(100);
}

```

APÊNDICE B – CÓDIGO FONTE DO APLICATIVO DESENVOLVIDO PARA CONTROLE DO DISPOSITIVO DE MISTURA

```
Imports System.IO.Ports
```

```
Public Class GradFunc
```

```
    Private counter As Integer
```

```
    Private Sub broIDelay_Scroll(sender As Object, e As ScrollEventArgs) Handles broIDelay.Scroll
```

```
        Label1.Text = broIDelay.Value / 10
```

```
    End Sub
```

```
    Private Sub btnScanPorts_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnScanPorts.Click
```

```
        CmbPort.Items.Clear()
```

```
        Dim myPort As Array
```

```
        Dim i As Integer
```

```
        myPort = IO.Ports.SerialPort.GetPortNames()
```

```
        CmbPort.Items.AddRange(myPort)
```

```
        i = CmbPort.Items.Count
```

```
        i = i - 1
```

```
        Try
```

```
            CmbPort.SelectedIndex = i
```

```
        Catch ex As Exception
```

```
            Dim result As DialogResult
```

```
            result = MessageBox.Show("Porta serial não detectada", "Atenção !!!", MessageBoxButtons.OK)
```

```
            CmbPort.Text = ""
```

```
            CmbPort.Items.Clear()
```

```
            Call Form1_Load(Me, e)
```

```
        End Try
```

```
        CmbPort.DroppedDown = True
```

```
        btnConectar.Enabled = True
```

```
    End Sub
```

```
    Private Sub CmbPort_SelectedIndexChanged(sender As Object, e As EventArgs) Handles  
CmbPort.SelectedIndexChanged
```

```
    End Sub
```

```
    Private Sub CmbBaud_SelectedIndexChanged(sender As Object, e As EventArgs) Handles  
CmbBaud.SelectedIndexChanged
```

```
    End Sub
```

```
    Private Sub btnConectar_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnConectar.Click
```

```
        SerialPort1.BaudRate = CmbBaud.SelectedItem
```

```
        SerialPort1.PortName = CmbPort.SelectedItem
```

```
        SerialPort1.Open()
```

```
        If SerialPort1.IsOpen Then
```

```
            lblStatusCom.Text = "Porta serial conectada!"
```

```
            lblStatusCom.ForeColor = Color.Green
```

```
        End If
```

```
        GroupBox2.Enabled = True
```

```
        GroupBox3.Enabled = True
```

```
        btnDesconectar.Enabled = True
```

```
        btnConectar.Enabled = False
```

```
    End Sub
```

```
    Private Sub btnLigarLED_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnInfo.Click
```

```
        SerialPort1.WriteLine("QTP")
```

End Sub

```
Private Sub btnDesligarLED_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnModoAuto.Click
    SerialPort1.WriteLine("STL")
```

End Sub

```
Private Sub btnModoPiscar_Click(sender As Object, e As EventArgs)
    Dim delay As Double
    Dim qtpMPassos As Double = txtQtdMpassos.Text
    Dim passoFuso As Double = txtPassoFuso.Text
    Dim vel As Double = broIDelay.Value / 10
    delay = (passoFuso * 10 ^ 6) / (2 * vel * qtpMPassos)
    SerialPort1.WriteLine("MP" & delay)
```

End Sub

```
Private Sub Form1_Load(sender As Object, e As EventArgs) Handles MyBase.Load
    Windows.Forms.Control.CheckForIllegalCrossThreadCalls = False
    Me.CenterToScreen()
    CmbBaud.SelectedItem = "115200"
    lblStatusCom.Text = "Porta serial não conectada"
    lblStatusCom.ForeColor = Color.Red
    Label1.Text = broIDelay.Value / 10
    GroupBox2.Enabled = False
    GroupBox3.Enabled = False
    btnDesconectar.Enabled = False
    btnConectar.Enabled = False
```

```
    If SerialPort1.IsOpen Then
        SerialPort1.Close()
    End If
End Sub
```

```
Private Sub btnDesconectar_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnDesconectar.Click
    SerialPort1.Close()
    If SerialPort1.IsOpen <> True Then
        lblStatusCom.Text = "Porta serial não conectada"
        lblStatusCom.ForeColor = Color.Red
    End If
    GroupBox2.Enabled = False
    GroupBox3.Enabled = False
    btnDesconectar.Enabled = False
    btnConectar.Enabled = True
End Sub
```

```
Private Sub Form1_FormClosed(sender As Object, e As FormClosedEventArgs) Handles
MyBase.FormClosed
    If SerialPort1.IsOpen Then
        SerialPort1.Close()
    End If
End Sub
```

```
Private Sub SerialPort1_DataReceived(sender As Object, e As SerialDataReceivedEventArgs) Handles
SerialPort1.DataReceived
```

```
    RichTextBox1.Text &= SerialPort1.ReadLine()
```

```
End Sub
```

```
Private Sub RichTextBox1_TextChanged(sender As Object, e As EventArgs) Handles
RichTextBox1.TextChanged
    RichTextBox1.SelectionStart = RichTextBox1.Text.Length
    RichTextBox1.ScrollToCaret()
End Sub
```

```
Private Sub btnLimpar_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnLimpar.Click
    RichTextBox1.Text = ""
End Sub
```

```
Private Sub btnVerificar_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnSPM.Click
    SerialPort1.WriteLine("SPM" & txtSPM.Text)
End Sub
```

```
Private Sub TextBox1_KeyDown(sender As Object, e As KeyEventArgs) Handles TextBox1.KeyDown
    If e.KeyCode = Keys.Enter Then
        SerialPort1.Write(TextBox1.Text)
        TextBox1.Clear()
    End If
End Sub
```

```
Private Sub RadioButton1_CheckedChanged(sender As Object, e As EventArgs) Handles
RadioButton1.CheckedChanged
    txtPassoFuso.Text = "2"
    txtQtdMpassos.Text = "1600"
    txtSPM.Text = "800"
End Sub
```

```
Private Sub RadioButton2_CheckedChanged(sender As Object, e As EventArgs) Handles
RadioButton2.CheckedChanged
    txtPassoFuso.Text = "2"
    txtQtdMpassos.Text = "3200"
    txtSPM.Text = "1600"
End Sub
```

```
Private Sub btnModoManual_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnModoManual.Click
    SerialPort1.WriteLine("STM")
End Sub
```

```
Private Sub btnVmax_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnVmax.Click
    SerialPort1.WriteLine("MXV" & txtVMax.Text)
End Sub
```

```
Private Sub btnVmin_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnVmin.Click
    SerialPort1.WriteLine("MIV" & txtVMin.Text)
End Sub
```

```
Private Sub btnMP_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnMP.Click
    Dim delay As Double
    Dim qtpMPassos As Double = txtQtdMpassos.Text
    Dim passoFuso As Double = txtPassoFuso.Text
    Dim vel As Double = bro1Delay.Value / 10
    delay = (passoFuso * 10 ^ 6) / (2 * vel * qtpMPassos)
    SerialPort1.WriteLine("MP" & delay)
End Sub
```

```
Private Sub btnEnviar_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnEnviar.Click
    SerialPort1.WriteLine("SPM" & txtSPM.Text)
```

```
counter = 0  
Timer1.Enabled = True
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Timer1_Tick(sender As Object, e As EventArgs) Handles Timer1.Tick
```

```
    If counter = 1 Then  
        ' Exit loop code.  
        SerialPort1.WriteLine("MIV" & txtVMin.Text)  
        Timer1.Enabled = False  
        counter = 0
```

```
    Else  
        ' Run your procedure here.  
        ' Increment counter.  
        SerialPort1.WriteLine("MXV" & txtVMax.Text)  
        counter = counter + 1
```

```
    End If
```

```
End Sub
```

```
End Class
```