

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

PAULO ROBERTO RODRIGUES DE JESUS

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL CERÂMICO
À BASE DE ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL PARA
APLICAÇÕES BALÍSTICAS**

**RIO DE JANEIRO
2021**

PAULO ROBERTO RODRIGUES DE JESUS

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL CERÂMICO
À BASE DE ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL PARA
APLICAÇÕES BALÍSTICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes, D.Sc.
Vera Lúcia Arantes, D.Sc.

Rio de Janeiro

2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Rodrigues de Jesus, Paulo Roberto.

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL CERÂMICO À BASE DE ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL PARA APLICAÇÕES BALÍSTICAS / Paulo Roberto Rodrigues de Jesus. – Rio de Janeiro, 2021.

97 f.

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes e Vera Lúcia Arantes.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2021.

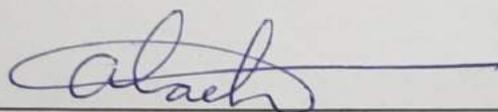
1. Materiais Cerâmicos. 2. Alumina. 3. Gradiente Funcional. 4. Aplicação Balística. i. Vieira Gomes, Alaelson (orient.) ii. Arantes, Vera Lúcia (orient.) iii. Título

PAULO ROBERTO RODRIGUES DE JESUS
PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM
MATERIAL CERÂMICO À BASE DE ALUMINA COM
GRADIENTE FUNCIONAL PARA APLICAÇÕES
BALÍSTICAS

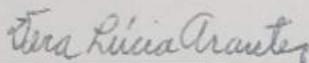
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes e Vera Lúcia Arantes.

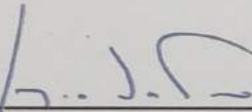
Aprovado em Rio de Janeiro, 30 de julho de 2021, pela seguinte banca examinadora:



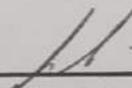
Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.Sc. do IME - Presidente



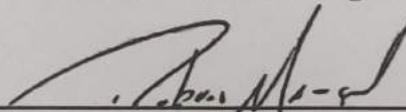
Prof(a). Vera Lúcia Arantes - D.Sc. da USP



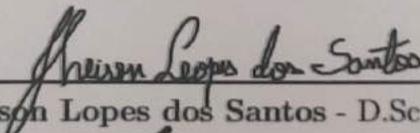
Prof. Sergio Neves Monteiro - Ph.D. do IME



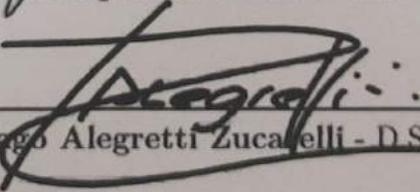
Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo - D.Sc. do IME



Pesq. Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal - D.Sc. do IPqM



Prof. Jheison Lopes dos Santos - D.Sc. da UCAM



Pesq. Tiago Alegretti Zucaelli - D.Sc. do IAE

Rio de Janeiro

2021

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte e origem da vida, por ter me dado saúde, força, foco e fé necessários para a realização deste trabalho.

À minha esposa Adriana, minha mãe Rosa, meu enteado Dudu e meu cachorro Buddy, por simplesmente tudo que são em todos os momentos da minha vida. A família é a base da minha essência e o meu suporte diário, iniciada pelo amor incondicional e pela educação recebidos de minha mãe, somados ao amor escolhido, ao companheirismo e apoio irrestrito de minha esposa, à amizade e aos desafios de educar o meu enteado e à camaradagem e alegria do meu cachorro.

Ao meu orientador Prof Alaelson, pela orientação, sabedoria e compreensão demonstradas em todos os momentos que precisei. Estendo os agradecimentos à Profa Vera, minha coorientadora, pela colaboração e por ter aberto as portas de sua pesquisa para este trabalho.

Aos professores do curso de Pós – Graduação em Ciência dos Materiais do IME, pelos conhecimentos transmitidos e ao Maj Pierre, chefe da STE, pela confiança e flexibilidade oferecida em um momento tão sensível que foi a prorrogação do meu curso. Às instituições e pessoas, que me deram apoio técnico fundamental para a confecção deste trabalho: IME, cito especificamente o Pedro Pobel do laboratório de materiais cerâmicos pelo seu grande apoio nos resultados de minha Tese, a Talita pelo auxílio na Difração de Raios X, o Rodolfo, Leandro e Danilo pela preparação de amostras no laboratório de metalografia e análises no MEV. Ao grupo de materiais do IPqM, em especial ao técnico Jairo pelo ensaio do método de imersão baseado no princípio de Arquimedes. Ao CETEM, em especial ao tecnologista Hudson e técnico Fábio pelas análises do tamanho de partícula. Ao Departamento de Engenharia de Materiais da EESC na USP, em especial à Profa Vera pelos ensaios de dilatométrica. Ao laboratório de materiais avançados da UENF, em especial o Prof. Marcelo Filgueira e técnico Renan, pela confecção e sinterização das amostras no SPS. Ao laboratório de materiais do CTEX, em especial o Cap Rodrigues, Ten Da Silva e técnicos Vitor e Francisco pelos ensaios dinâmicos na barra Hopkinson.

Aos amigos e colegas de longa e curta data, de dentro e de fora do IME, mas que estiveram sempre ao meu lado durante esta jornada. Muito obrigado!!!

RESUMO

Neste trabalho, utilizou-se aluminas com diferentes tamanhos de partículas como materiais-base ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{n})$) e 3 (três) aditivos de sinterização: nióbia (Nb_2O_5), fluoreto de lítio (LiF) e zircônia (ZrO_2). Com estes pós cerâmicos, preparou-se 5 (cinco) misturas diferentes: (1) 96% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 4% Nb_2O_5 , (2) 95,75% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 4% Nb_2O_5 + 0,25% LiF, (3) 95,5% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 4% Nb_2O_5 + 0,5% LiF, (4) 95% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{n})$ + 5% ZrO_2 e (5) 95% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 5% ZrO_2 . Processou-se os materiais com gradiente funcional (MGFs) pela técnica SPS. As 5 (cinco) misturas resultaram em 7 (sete) grupos de amostras diferentes: 2 (dois) grupos de controle e 5 (cinco) grupos de tratamento. Os grupos de controle foram constituídos por materiais homogêneos já analisados em pesquisas anteriores, enquanto os grupos de tratamento foram constituídos por MGFs contendo de 2 a 4 camadas distintas ao longo de suas respectivas espessuras. Caracterizou-se estes materiais quanto ao tamanho de partícula, difração de raios X, análise dilatométrica, densidade e MEV e submeteu-se os corpos de prova aos ensaios dinâmicos na barra Hopkinson. Os resultados comprovaram a existência dos MGFs e apresentaram os efeitos desta técnica de processamento nas propriedades mecânicas, térmicas e balísticas dos materiais analisados neste trabalho.

Palavras-chave: Materiais Cerâmicos. Alumina. Gradiente Funcional. Aplicação Balística.

ABSTRACT

In this work, aluminas with different particle sizes were used as base materials ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{n})$) and 3 (three) sintering additives: niobia (Nb_2O_5), lithium fluoride (LiF) and zirconia (ZrO_2). With these ceramic powders, 5 (five) different mixtures were prepared: (1) 96% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 4% Nb_2O_5 , (2) 95.75% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 4% Nb_2O_5 + 0.25% LiF , (3) 95.5% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 4% Nb_2O_5 + 0.5% LiF , (4) 95% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{n})$ + 5% ZrO_2 and (5) 95% $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{m})$ + 5% ZrO_2 . Functionally graded materials (FGMs) were processed using the SPS technique. The 5 (five) mixtures resulted in 7 (seven) different sample groups: 2 (two) control groups and 5 (five) treatment groups. The control groups were constituted by homogeneous materials already analyzed in previous researches, while the treatment groups were constituted by FGMs containing 2 to 4 distinct layers along their respective thicknesses. These materials were characterized for particle size, X-ray diffraction, dilatometric analysis, density and SEM and the specimens were submitted to dynamic tests on the Hopkinson bar. The results confirmed the existence of FGMs and showed the effects of this processing technique on the mechanical, thermal and ballistic properties of the materials analyzed in this work.

Keywords: Ceramic Materials. Alumina. Functional Gradient. Ballistic Application.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Blindagem utilizada por soldados russos durante a 2ª Guerra Mundial .	21
Figura 2.2 – Ilustração de um Sistema de Blindagem Multicamada	22
Figura 2.3 – MEV de uma amostra fraturada, mostrando a presença do AlNbO_4 . .	25
Figura 2.4 – Diagrama de fases para o sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	29
Figura 2.5 – Tenacidade (K_{IC}), cristalografia e teor de Y_2O_3	30
Figura 2.6 – Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia	31
Figura 2.7 – Diferenças entre os MGFs e os materiais homogêneos convencionais . .	33
Figura 2.8 – Ilustração da obtenção de um MGF por coprensagem	34
Figura 2.9 – Representação esquemática do MGF	36
Figura 2.10 – Configuração do ensaio DOP	36
Figura 2.11 – Exemplo de um corpo de prova MGF	37
Figura 2.12 – MGFs sinterizados por SPS: (a) simétrico (b) assimétrico	38
Figura 2.13 – Geometria e dimensões das amostras cerâmicas	39
Figura 2.14 – Representação esquemática do teste balístico	39
Figura 2.15 – Morfologias dos alvos e projetis após os testes balísticos	41
Figura 2.16 – Diagrama de reflexão e transmissão das ondas de tensão: (a) MGF $\text{B}_4\text{C}/\text{AA2024}$ (b) composição homogênea de $\text{B}_4\text{C}/\text{AA2024}$	41
Figura 2.17 – Placa com gradiente funcional	42
Figura 2.18 – Curva tensão x deformação obtida pelo modelo numérico	42
Figura 3.1 – (a) Curva padrão obtida no ensaio de dilatométrica (b) Taxa de retração linear em função da temperatura	49
Figura 3.2 – Equipamento de SPS da UENF	50
Figura 3.3 – Ciclo térmico realizado no SPS	51
Figura 3.4 – Ilustração esquemática dos corpos de prova obtidos pela técnica SPS .	52
Figura 3.5 – Ilustração real dos corpos de prova obtidos pela técnica SPS	52
Figura 3.6 – Barra Hopkinson do CTE _x	55
Figura 3.7 – Amostras “sacrifício” para proteção do sistema de barras	56
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica de Al_2O_3 (m).	58
Figura 4.2 – Distribuição granulométrica de Al_2O_3 (n).	58
Figura 4.3 – Distribuição granulométrica de Nb_2O_5	59
Figura 4.4 – Distribuição granulométrica do LiF	59
Figura 4.5 – Distribuição granulométrica de ZrO_2	59
Figura 4.6 – Difratoograma das misturas antes da sinterização.	61
Figura 4.7 – Difratoograma das misturas após a sinterização.	62
Figura 4.8 – Defeitos apresentados nos MGFs.	64

Figura 4.9 – Curvas obtidas no ensaio de dilatométrica.	66
Figura 4.10–Taxas de retração linear em função da temperatura.	67
Figura 4.11–Coeficiente de dilatação térmica linear em função da temperatura.	69
Figura 4.12–Curvas térmicas das taxas de aquecimento.	70
Figura 4.13–Curvas térmicas de todos os grupos.	71
Figura 4.14–Curvas térmicas dos grupos de controle.	72
Figura 4.15–Curvas térmicas dos grupos de tratamento.	73
Figura 4.16–Curvas térmicas dos grupos A, B, C e D.	74
Figura 4.17–Comparação entre as densidades relativas.	76
Figura 4.18–Comparação entre as porosidades aparentes.	78
Figura 4.19–Curvas tensão x deformação para todos os grupos.	80
Figura 4.20–Curvas taxa de deformação x tempo para todos os grupos.	80
Figura 4.21–Micrografia da camada (95,5% Al_2O_3 + 4% Nb_2O_5 + 0,5% LiF)	83
Figura 4.22–Propagação de fraturas intergranulares.	84
Figura 4.23–Propagação de trinca em amostra com 0,5% LiF sinterizada a 1400°C.	85
Figura 4.24–Camadas contendo 95,5% Al_2O_3 + 4% Nb_2O_5 + 0,5% LiF (à esquerda) e 95% Al_2O_3 + 5% ZrO_2 (à direita).	85
Figura 4.25–Composições e microestruturas diferentes em um mesmo MGF.	86
Figura 4.26–Regiões de interfaces formadas entre duas camadas dos MGFs.	87
Figura 4.27–Propagação da fratura de uma camada para outra em um MGF.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades dos cerâmicos x Efeitos no desempenho balístico	19
Tabela 2.2 – Propriedades do óxido de alumínio	23
Tabela 2.3 – Densificação de algumas composições investigadas	24
Tabela 2.4 – Propriedades do LiF	26
Tabela 2.5 – Propriedades da zircônia	28
Tabela 3.1 – Composição química da Al_2O_3 (m)	43
Tabela 3.2 – Análise química da nióbia	44
Tabela 3.3 – Análise química do fluoreto de lítio	44
Tabela 3.4 – Características da zircônia	45
Tabela 3.5 – Composição química das misturas	45
Tabela 3.6 – Propriedades do PEG.	46
Tabela 3.7 – Condições de processamento do SPS.	52
Tabela 3.8 – Grupos formados de corpos de prova.	53
Tabela 4.1 – Tamanhos de partículas e áreas superficiais encontrados.	60
Tabela 4.2 – Comportamentos térmicos das misturas.	67
Tabela 4.3 – Massas secas, úmidas e imersas de todas as amostras.	75
Tabela 4.4 – Densidades e porosidade aparente de todos os grupos.	75
Tabela 4.5 – Tensões de ruptura e taxas de deformação dos grupos de amostras. . .	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRABLIN	Associação Brasileira de Blindagem
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BSED	<i>Back-Scattered Electron Diffraction</i> (Detector de Elétrons Retroespalhados)
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CFC	Cúbica de Face Centrada
CTEx	Centro Tecnológico do Exército
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química de Vapor)
DCT	Departamento de Ciência e Tecnologia
DOP	<i>Depth of Penetration</i> (Medida de Profundidade de Penetração)
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ETD	<i>Everhart - Thornley Detector</i> (Detector de Elétrons Secundários)
FGM	<i>Functionally Graded Materials</i> (Materiais com Gradiente Funcional)
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
MCM	<i>Multilayer Ceramic Material</i> (Material Cerâmico Multicamada)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGFs	Materiais com Gradiente Funcional
NIJ	<i>National Institute of Justice</i> (Instituto Nacional de Justiça)
PCM	<i>Purity Ceramic Material</i> (Material Cerâmico Puro)

PEG	Polietilenoglicol
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição Física de Vapor)
SBMs	Sistemas de Blindagem Multicamadas
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> (Sinterização por Plasma de Centelha)
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense
USP	Universidade de São Paulo
ZTA	<i>Zirconia Toughened Alumina</i> (Alumina Tenacificada por Zircônia)

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coefficiente de Expansão Térmica Linear
L_0	Comprimento Inicial da Amostra
d_a	Densidade Aparente
D_a	Densidade Aparente Relativa
$\rho_{relativa}$	Densidade Relativa
ρ_{verde}	Densidade do Corpo a Verde
ρ_{sint}	Densidade do Corpo Sinterizado
ρ_0	Densidade Teórica
d_t	Densidade Teórica
e	Espessura
m_e	Massa Específica da Água
m_i	Massa Imersa
m_s	Massa Seca
m_u	Massa Úmida
p_a	Porosidade Aparente
p	Pressão Interna Mecânica
dL	Primeira Derivada da Variação Longitudinal
Δ	Taxa de Deformação
T	Temperatura de Sinterização
t	Tempo de Patamar
K_{IC}	Tenacidade à Fratura
v_a	Volume Aparente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	15
1.2	MOTIVAÇÃO	16
1.3	OBJETIVOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CERÂMICAS BALÍSTICAS	19
2.2	BLINDAGEM BALÍSTICA MULTICAMADA	20
2.3	ALUMINA	22
2.4	ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO	23
2.4.1	NIÓBIA	23
2.4.2	FLUORETO DE LÍTIO	25
2.4.3	ZIRCÔNIA	28
2.5	MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL	32
2.5.1	CONCEITOS GERAIS	32
2.5.2	PROCESSOS E MÉTODOS DE FABRICAÇÃO	33
2.5.3	TENSÕES RESIDUAIS	35
2.5.4	APLICAÇÕES	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	43
3.1.1	ALUMINA	43
3.1.2	NIÓBIA	44
3.1.3	FLUORETO DE LÍTIO	44
3.1.4	ZIRCÔNIA	44
3.2	MÉTODOS EMPREGADOS	45
3.2.1	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	45
3.2.2	TAMANHO DE PARTÍCULA	46
3.2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47
3.2.4	CONFORMAÇÃO	47
3.2.5	SINTERIZAÇÃO	48
3.2.6	ANÁLISE DILATOMÉTRICA	48
3.2.7	SPARK PLASMA SINTERING (SPS)	50
3.2.8	DENSIDADE APARENTE	53
3.2.9	COMPORTAMENTO DINÂMICO	54
3.2.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	56

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	58
4.1.1	TAMANHO DE PARTÍCULA	58
4.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	61
4.2	PRENSAGEM UNIAXIAL A FRIO E SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL	63
4.3	ANÁLISE DILATOMÉTRICA	65
4.4	SPARK PLASMA SINTERING (SPS)	69
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS	74
4.5.1	DENSIDADE APARENTE	74
4.5.2	COMPORTAMENTO DINÂMICO	79
4.5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	82
5	CONCLUSÕES	89
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O histórico de guerras pelo mundo sempre impulsionou a busca, o estudo e a pesquisa de novos materiais para serem empregados em blindagens balísticas. Adicionalmente, o cenário atual das grandes cidades mostra que a violência e os conflitos armados têm aumentado drasticamente nos últimos anos, reforçando o fato da suma importância de proteção pessoal ou material para o caso dos possíveis impactos de projéteis disparados por armas de fogo.

A blindagem balística pode ser definida como um equipamento ou item que seja capaz de promover a proteção contra quaisquer ameaças balísticas específicas dentro da sua área coberta, podendo ser concebido ou adicionado a qualquer indivíduo, veículo ou edificação (ABRABLIN, 2021).

Para um material específico ser considerado uma blindagem balística, ele precisa cumprir determinados critérios, tais como: proteção, poder de fogo e mobilidade. O critério de proteção está relacionado ao indivíduo, veículo ou prédio que necessita de defesa. O poder de fogo é concernente ao tipo de ameaça a qual a proteção está sujeita (munição cinética ou química). A mobilidade depende do tipo de material utilizado e da ameaça, pois para o mesmo material suportar diferentes ameaças, necessita de diferentes espessuras. Sendo assim, busca-se diminuir o peso da blindagem para aumentar a mobilidade, utilizando materiais como polímeros, cerâmicos e compósitos (BANDARU; AHMAD; BHATNAGAR, 2017; BENITEZ et al., 2017; HU et al., 2017; SILVA et al., 2018).

Até a metade do século passado, as blindagens balísticas consistiam basicamente de uma única camada de liga metálica, geralmente aço. Com a utilização de armamentos cada vez mais potentes e contendo munições com um alto poder destrutivo, estas blindagens monolíticas tornaram-se inviáveis para determinadas aplicações, incluindo a blindagem pessoal (coletes). Neste contexto, surgem como alternativa os sistemas de blindagens multicamadas (SBMs). Estes sistemas propiciam uma proteção mais leve e efetiva, não apenas absorvendo a energia do projétil, mas também impedindo a penetração de fragmentos provenientes do impacto balístico (MONTEIRO et al., 2017).

SBMs são sistemas híbridos de duas ou três camadas, que promovem uma sinergia entre as diferentes classes de materiais em uma única configuração para produzir a proteção balística mais eficiente. A camada frontal, usualmente, é formada por um material cerâmico, o qual caracteriza-se por ser um material duro, frágil e com elevada resistência à compressão. Tal material possui como principal objetivo dissipar grande parte da energia do impacto

balístico, além de promover a erosão, deformação e fragmentação da ponta do projétil (SILVA et al., 2014).

A segunda camada é composta normalmente por fibras sintéticas de alto desempenho, a qual tem o intuito de absorver a energia restante proveniente dos fragmentos do projétil e da cerâmica. A terceira camada, se houver, é formada geralmente por uma chapa de alumínio, que possui característica dúctil, com capacidade de deformar plasticamente e reter possíveis fragmentos remanescentes do projétil e camadas anteriores (MONTEIRO et al., 2015).

1.2 Motivação

A Seção de Engenharia de Materiais (SE/8) do Instituto Militar de Engenharia (IME) desenvolve e aperfeiçoa diferentes formas de processamento da alumina (Al_2O_3), a fim de otimizar as propriedades relevantes para empregos balísticos. A busca pela densificação máxima da alumina tem sido o foco de alguns trabalhos que foram e que estão sendo desenvolvidos no laboratório de materiais cerâmicos do IME.

Gomes (2004) verificou que a adição de 4% em peso de nióbia (Nb_2O_5) na alumina, possibilitou reduzir a temperatura de sinterização da mesma de 1600 °C para 1450 °C. Esta redução foi obtida conservando as propriedades mecânicas da alumina, e habilitando este sistema para emprego como o componente cerâmico da blindagem balística multicamada.

Jesus (2016) adicionou pequenas frações em peso (1%, 2% e 3%) de fluoreto de lítio (LiF) ao sistema cerâmico anterior, conseguindo uma nova redução da temperatura de sinterização para 1350 °C ao adicionar 1% em peso de LiF. Este aditivo possui um baixo ponto de fusão (845 °C), fato que o habilitou a ser empregado como agente de sinterização em presença de fase líquida. O objetivo principal do trabalho foi reduzir o custo de produção do componente cerâmico, ao mesmo tempo que mantinha ou até mesmo aumentava as suas propriedades mecânicas.

Santos (2016) prosseguiu e refinou o estudo anterior ao investigar adições menores e maiores que 1% de LiF. Experimentou neste trabalho, frações em peso de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25% e 1,5%, as quais foram adicionadas ao mesmo sistema cerâmico de Gomes (2004). Os resultados obtidos indicaram que a adição de 0,5% possibilitou uma densificação na ordem de 90%, para uma temperatura de sinterização relativamente baixa de 1300 °C. Além disso, observou um aumento de dureza no material e propriedades elásticas comparáveis com amostras sem LiF e sinterizadas a 1400 °C.

Demosthenes (2019) pesquisou o comportamento balístico de uma blindagem balística multicamada com cerâmica frontal e compósito de epóxi reforçado com tecido de buriti. Este trabalho realizou uma comparação dos resultados para os SBMs produzidos

com e sem LiF na camada cerâmica, a fim de verificar se a presença do aditivo com seu alto teor de densificação favorecia o SBM. Os resultados comprovaram que as cerâmicas com a presença do LiF não favoreceram a indentação na plastilina, pois apresentaram um aumento médio nas respectivas leituras.

A motivação principal desta Tese nasceu a partir da possibilidade de oferecer uma solução ao problema balístico do componente cerâmico. A ideia central foi conjugar e alternar diferentes camadas em um mesmo material, procurando uma maneira mais efetiva de influenciar a propagação das ondas de tensão no mesmo.

A técnica de processamento que permitiu a possibilidade de realização desta ideia central denomina-se na literatura como Materiais com Gradiente Funcional (MGFs). Consequentemente, outras motivações atreladas a esta técnica ocorreram durante a pesquisa, como por exemplo o estabelecimento de contato com o Departamento da Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP), contato este realizado através da Professora Dra Vera Lúcia Arantes, pesquisadora referência em MGFs e que se tornou felizmente a coorientadora deste trabalho.

Através do acordo de cooperação assinado entre o Departamento de Ciência e Tecnologia (DCT) do Exército Brasileiro e a USP, será possível dentre várias outras ações, a realização do compartilhamento de laboratórios e pesquisas com interesse comum entre o IME e a USP, possibilitando a continuidade da pesquisa iniciada nesta Tese.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste estudo foi processar e caracterizar um material cerâmico a base de alumina com gradiente funcional para aplicações balísticas. Para uma melhor compreensão da forma utilizada para alcançar este objetivo geral, foram elencados os seguintes objetivos específicos explorados neste trabalho:

- Obter corpos de prova sinterizados compostos por materiais cerâmicos com gradiente funcional à base de alumina;
 - Analisar o tamanho médio de partícula dos pós cerâmicos;
 - Verificar as fases presentes nas misturas antes da sinterização;
 - Determinar o comportamento térmico de cada mistura e MGF durante a sinterização;
 - Medir as densidades aparente das amostras sinterizadas;
 - Avaliar o comportamento dinâmico das cerâmicas obtidas;
 - Analisar a superfície dos corpos de prova fraturados estaticamente e dinamicamente;
- e

-
- Propor um novo componente cerâmico para ser utilizado como integrante do sistema de blindagem balística multicamada confeccionado no IME.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas Balísticas

Os materiais cerâmicos são compostos inorgânicos, formados com ligações predominantemente iônicas ou covalentes entre elementos metálicos e não metálicos, como por exemplo as que ocorrem nos óxidos, carbetos e nitretos (CALLISTER et al., 2021).

Podem ser divididos em duas classes: tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais não exibem propriedades excepcionais, e as mais utilizadas industrialmente incluem três componentes básicos: a argila, o quartzo e o feldspato. As cerâmicas avançadas são preparadas de forma a possuírem propriedades excepcionais, sejam elas mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas ou óticas, adequadas, portanto, para aplicações de engenharia (SANTOS, 2016).

As cerâmicas balísticas são classificadas como avançadas e têm sido alvo de pesquisa e desenvolvimento em sistemas balísticos de peso reduzido e alto desempenho. Precisam ter propriedades como alta dureza, resistência mecânica, rigidez e resistência à compressão. Tais características são necessárias, pois essa camada é responsável pela absorção de um percentual significativo, em torno de 55%, da energia cinética inicial do projétil (LUZ, 2014).

As propriedades podem ser associadas a determinados efeitos no desempenho balístico, conforme relacionado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades dos cerâmicos x Efeitos no desempenho balístico

Propriedades	Efeitos
Densidade	Peso do sistema de proteção
Dureza	Dano ao projétil
Módulo de elasticidade	Propagação das ondas de tensão
Resistência mecânica	Resistência a múltiplos impactos
Tenacidade à fratura	Durabilidade em campo

Fonte – Silva et al. (2014)

As cerâmicas balísticas mais utilizadas em sistemas de blindagem para proteção pessoal e de veículos são: alumina, carbetos de silício e carbetos de boro. Elas possuem elevado potencial para aprimorar os padrões atuais de desempenho balístico e suas propriedades servem para romper, quebrar e erodir o projétil (RAHBEEK et al., 2017).

O carbetos de boro é o que apresenta as melhores propriedades mecânicas: maior dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura e a menor densidade, entretanto

possui o maior custo de fabricação. O carbetto de silício possui propriedades mecânicas um pouco inferiores ao carbetto de boro, porém apresenta a vantagem de ter um custo inferior. Ambos, são utilizados em blindagens para calibres pesados. No entanto, a alumina é normalmente utilizada para calibres leves, mesmo suas propriedades sendo inferiores aos carbettos de boro e de silício, por ser a mais viável economicamente (LASALVIA; KIRIHARA; WIDJAJA, 2014).

A principal desvantagem das cerâmicas está no fato de que ao sofrerem um impacto, sua baixa tenacidade à fratura produz microtrincas que podem ser extensas e próximas ao ponto de impacto, provocando uma vulnerabilidade na cerâmica em resistir a novos impactos (PICKERING et al., 2017). Apesar disso, atualmente as cerâmicas têm seu uso bem difundido, principalmente em função de apresentarem propriedades como dureza elevada, maior rigidez, menor peso e custo comparativamente baixo em relação aos metais (POPA; DOBRITA, 2017).

A resposta balística de um material cerâmico está associada a sua microestrutura, composição química, constituição de fases, propriedades físicas e químicas. Uma propriedade não responde totalmente ao comportamento de uma cerâmica, mas somente uma união de diferentes propriedades proporciona um desempenho balístico satisfatório. Estas características devem nortear o “projeto microestrutural” de tais cerâmicos, já que todas as propriedades listadas são afetadas diretamente pela microestrutura do material, na forma de tamanho de grão, transformação de fases e porosidade. Assim sendo, o controle microestrutural é extremamente importante no desenvolvimento de uma cerâmica balística, pois as propriedades chaves para o desempenho balístico são dependentes desse controle (SILVA et al., 2014).

2.2 Blindagem Balística Multicamada

Até meados do século XX, as blindagens eram compostas basicamente de uma única camada de material metálico, em geral, aço. É possível ver um exemplo disso nas proteções balísticas utilizadas por soldados russos durante a Segunda Guerra Mundial, como mostrado nas Figuras 2.1(a) e 2.1(b). Tais proteções eram fabricadas em chapas de aço 36SGN, com 2 mm de espessura, pesando mais de 3,5 kg por placa, mas que em termos de performance mal se comparariam com uma proteção de hoje em dia.



Figura 2.1 – Blindagem utilizada por soldados russos durante a 2ª Guerra Mundial

Fonte – Adaptado de Filho (2018)

Difícilmente, um único material seria capaz de cumprir todos os pré-requisitos da fabricação de blindagens eficientes. Uma forma de solucionar essa situação foi a introdução de novas combinações de materiais leves e com melhor desempenho balístico, tais como compósitos de fibras e materiais cerâmicos (BÜRGER et al., 2012).

Durante a última década, diversos estudos foram feitos focando no desenvolvimento de sistemas de blindagens leves que utilizam materiais como cerâmicas avançadas e compósitos reforçados com fibras, e seu desempenho balístico para uso individual, em veículos e aplicações estruturais (TASDEMIRCI; TUNUSOGLU; GÜDEN, 2012).

As Blindagens balísticas multicamadas são compostas normalmente por duas a três camadas diferentes, que apresentam características inerentes para resistir ao impacto da munição de fuzil 7,62 mm, conforme apresentada na Figura 2.2

A camada frontal é formada por um material duro e frágil, que tem o objetivo de absorver energia e fragmentar o projétil. A camada intermediária utiliza um material com densidade menor que o cerâmico e tem a função de absorver uma parcela significativa da energia cinética produzida pelos estilhaços, tanto do cerâmico quanto do projétil (NASCIMENTO, 2017).

A terceira camada, quando necessária, é composta por uma chapa de alumínio que possui característica dúctil, com capacidade de deformar plasticamente e reter possíveis fragmentos remanescentes do projétil e camadas anteriores. A junção dos componentes utilizados para formar o SBM é feita através da união da placa de alumínio com a placa compósita e, posteriormente a esse sistema, são adicionados os corpos cerâmicos. A união é feita utilizando um adesivo de poliuretano de cura rápida, em uma camada extremamente fina de modo a evitar qualquer interferência nos testes balísticos (FILHO, 2018).

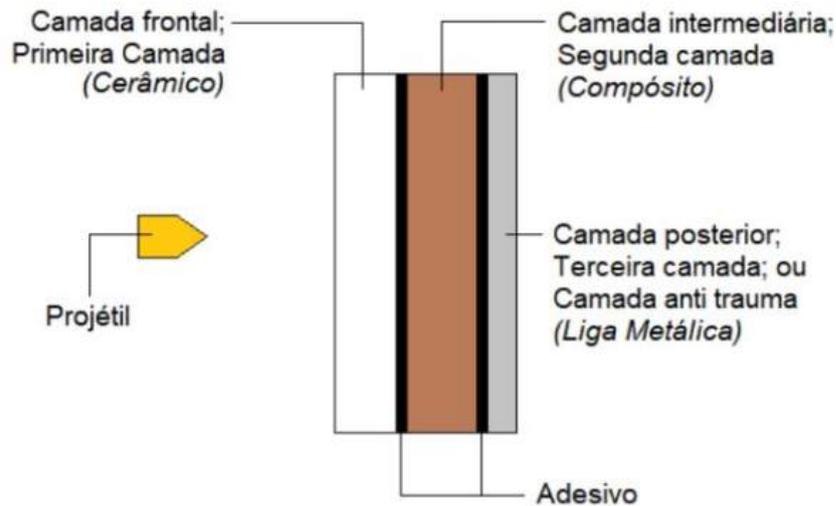


Figura 2.2 – Ilustração de um Sistema de Blindagem Multicamada

Fonte – Demosthenes (2019)

2.3 Alumina

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) representa cerca de 8% do mercado mundial das cerâmicas utilizadas em aplicações especiais. Com uma grande resistência à abrasão e ao desgaste, excelente refratariedade, alta resistência mecânica, além do seu baixo custo de produção em comparação a outros materiais cerâmicos, fazem com que a alumina seja de muito interesse para aplicações em engenharia (UEHARA, 2015).

É um material estrutural largamente utilizado com a melhor relação custo- benefício das cerâmicas avançadas no campo das blindagens balísticas, sendo utilizadas em sistemas contra projéteis de alta velocidade de impacto. Tal emprego se deve, entre outros fatores, à sua elevada dureza, capaz de fragmentar a ponta do projétil, auxiliando na dissipação de energia (CHAGAS, 2014).

Entretanto, suas desvantagens são a sua alta densidade (limitando o uso pessoal) e suas baixas resistências à flexão e tenacidade à fratura (limitando o nível de proteção), em comparação a outras cerâmicas balísticas (SILVA et al., 2014). A Tabela 2.2 apresenta algumas propriedades gerais da alumina.

Tabela 2.2 – Propriedades do óxido de alumínio

Propriedade	Valores
Densidade	3,98 g/cm ³
Dureza Vickers	26,5 GPa
Resistência à tração	282-551 MPa
Tenacidade à fratura	4,2-5,9 MPa.(m) ^{1/2}
Módulo de Elasticidade	380 GPa
Coefficiente de Poisson	0,22
Coefficiente de Expansão Térmica	7,4 x 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹
Condutividade Térmica	39 (W/m.K)
Temperatura de Fusão	2054 °C

Fonte – Callister et al. (2021)

2.4 Aditivos de Sinterização

No processamento cerâmico da alumina, o uso em pequenas concentrações de aditivos é um fator de grande relevância para o controle da sua microestrutura, e consequentemente nas suas propriedades. Como exemplos de aditivos, tem-se o óxido de manganês (MnO), óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO₂), dentre outros (GOMES, 2004).

Gomes et al. (2020) estudaram a influência das adições dos óxidos de nióbio, silício e magnésio em compostos de alumina sinterizados a 1400 °C pelo tempo de 3 horas. Foram verificados o aumento da presença de fase vítrea nos contornos de grãos da alumina e a melhoria das propriedades balísticas.

A seguir, receberam atenção especial e detalhada, os aditivos propostos e utilizados neste trabalho.

2.4.1 Nióbia

A nióbia ou óxido de nióbio (Nb₂O₅) apresenta-se na natureza no estado sólido, estável, inerte, branco e insolúvel em água (CHAGAS, 2014). É muito utilizado na fabricação de ligas especiais, nióbio metálico de alta pureza, niobatos de lítio, potássio e carburetos de nióbio, e também, em alguns processos de catálise, tais como hidrólise, esterificação, hidratação, desidratação, dentre outros, e em reações de oxidação. Entre os produtos finais que contêm óxido de nióbio, destacam-se as lentes ópticas, materiais eletrocerâmicos, baterias e catalisadores (SILVA, 2014).

A nióbia possui acentuado polimorfismo e com isso várias formas alotrópicas são encontradas. A forma mais estável, termodinamicamente, dos polimorfos da nióbia é a fase do H-Nb₂O₅, existente em temperaturas acima de 1000 °C (TRINDADE, 2012)

Na investigação da oxidação do óxido de nióbio entre 1200 °C a 1700 °C, foi observado que no intervalo de 1400 °C a 1500 °C, ocorreu uma alteração na dependência da temperatura de oxidação. Esta mudança foi associada com a transformação de fase da nióbia de sólido para líquido, já que a sua temperatura de fusão é de 1490° C. Em temperaturas superiores a 1500° C, a evaporação do óxido torna-se importante sendo evidenciada pela perda de peso. Acima de 1550° C, ocorre uma apreciável evaporação da nióbia, e em 1600° C há uma perda significativa de massa dos materiais (ACCHAR, 1985; GOMES, 2004)

Como já mencionado anteriormente, o uso de aditivos, em pequenas concentrações, pode promover um melhor controle da microestrutura da alumina. A nióbia foi utilizada com sucesso em diversos trabalhos, melhorando a densificação da alumina e possibilitando a redução da temperatura de sinterização de 1600°C para algo em torno de 1450°C (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014), com expressiva redução do custo de fabricação. A Tabela 2.3 apresenta alguns resultados relativos ao aumento da densificação obtido por Gomes (2004).

Tabela 2.3 – Densificação de algumas composições investigadas

Amostra	ρ_{verde} (g/cm ³)	ρ_{sint} (g/cm ³)	ρ_0 (g/cm ³)	Densific. (%)
A	2,025	3,413	4,023	84,8
A	2,037	3,342	4,023	83,1
A	2,014	3,483	4,023	86,6
B	2,025	3,588	4,023	89,2
B	2,037	3,561	4,023	88,5
B	2,014	3,615	4,023	89,9
F	2,021	2,202	3,999	55,1
F	2,04	2,187	3,999	54,7
F	2,001	2,218	3,999	55,5

Fonte – Adaptado de Gomes (2004)

Segundo Gomes (2004), as amostras com 4% de nióbia e sinterizadas a 1450 °C pelo tempo de 3 horas (amostras do grupo B da Tabela 2.3) foram as amostras com maior densificação, enquanto as amostras sem nióbia em sua composição e sinterizadas a 1400°C por 3 horas (amostras do grupo F da Tabela 2.3) foram as de menor densificação, o que indicou que não sinterizaram de forma satisfatória. As amostras com 4% de nióbia e sinterizadas a 1400 °C pelo tempo de 3 horas (amostras do grupo A da Tabela 2.3), também apresentaram elevada densificação, porém inferior às amostras do grupo B. A presença da nióbia promoveu a formação de precipitados de niobato de alumínio (AlNbO₄), como uma segunda fase nos contornos de grãos da alumina (TRINDADE, 2012), como ilustrada na Figura 2.3. Estes precipitados controlaram o crescimento dos contornos de grãos e intensificaram a eliminação de poros ao longo dessas fronteiras, resultando no

aumento da densidade das amostras pós-sinterização.

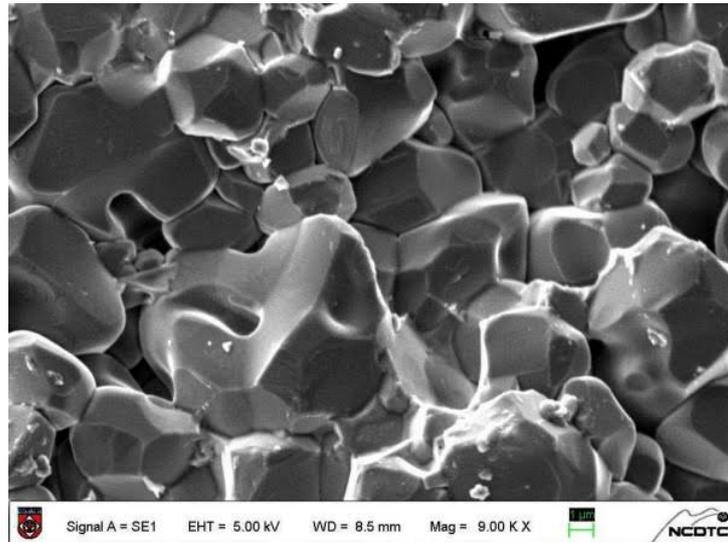


Figura 2.3 – MEV de uma amostra fraturada, mostrando a presença do AlNbO_4

Fonte – Trindade (2012)

O desempenho balístico das aluminas sem aditivos e sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ foi inferior ao das aluminas com nióbia sinterizadas a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, devido à fragmentação da primeira ter sido dado de modo transgranular, enquanto que na segunda foi dado de forma intergranular, o que gerou maior dissipação de energia no momento do impacto. Além disso, a nióbia aumentou a dureza do corpo cerâmico, o que contribuiu ainda mais para erodir a ponta do projétil de forma mais eficiente (TRINDADE; GOMES; LOURO, 2013).

2.4.2 Fluoreto de Lítio

O LiF é um sal branco, cristalino, inorgânico, iônico e sólido sob condições normais. Ele não apresenta higroscopicidade, capacidade que o material tem de absorver água como se fosse uma espécie de “esponja” e nem apresenta também polimorfismo, propriedade em que os sólidos cristalizam-se em mais de uma estrutura cristalina (SOUZA, 2008). A Tabela 2.4 apresenta algumas de suas propriedades.

Tabela 2.4 – Propriedades do LiF

Propriedades	Valores
Densidade	2,635 g/cm ³
Ponto de fusão	845 °C
Ponto de ebulição	1676 °C
Solubilidade em água	0,27g / 100 ml (18 °C)
Solubilidade em etanol	Insolúvel
Estrutura cristalina	Cúbica de face centrada (CFC)

Fonte – Souza (2008)

Dentre as propriedades apresentadas na tabela acima, destaca-se o fato deste aditivo possuir um baixo ponto de fusão (845°C), fato que o habilita a ser empregado como agente de sinterização em presença de fase líquida. A influência do LiF como aditivo de sinterização já foi alvo de análise em trabalhos anteriores. Meir et al. (2009) sinterizaram aluminato de magnésio transparente através da técnica SPS (Spark Plasma Sintering). Os pesquisadores utilizaram 1% (em peso) de LiF como aditivo de sinterização. O LiF foi capaz de molhar o espinélio e melhorar sua densificação a 1600°C.

Reimanis e Kleebe (2009) discutiram também o papel do LiF no processamento do espinélio MgAl₂O₄. Estes autores consideraram que o LiF inicialmente molhou o espinélio e formou uma fase líquida em temperaturas relativamente baixas, o que afetou tanto a taxa de densificação quanto o crescimento do grão.

Skaf (2012) identificou a concentração de LiF que resultasse em melhor desempenho de densificação na sinterização do espinélio. Este objetivo foi alcançado para a concentração de 1,5% em peso.

Baseado no papel do LiF nestes e em outros trabalhos, Jesus (2016) iniciou a pesquisa deste aditivo no sistema cerâmico da alumina adicionada com 4% em peso de nióbia, composto denominado nesta Tese como Al₂O₃ – 4% Nb₂O₅, no laboratório de materiais cerâmicos do IME, adicionando pequenas frações em peso (1%, 2% e 3%) de LiF a este sistema cerâmico.

A adição de 1% de LiF melhorou a densidade e a densificação das amostras sinterizadas, em todos os patamares investigados (1250 °C, 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C). Mais que isso, as amostras com 1% de LiF sinterizadas no patamar de 1400 °C (93,08% de densificação média) e no patamar de 1350 °C (91,08% de densificação média) atenderam ao objetivo principal deste trabalho. A finalidade foi aumentar a densificação do corpo cerâmico com redução da temperatura de sinterização, quando se comparou com os resultados obtidos por Gomes (2004) em seu sistema cerâmico sem LiF sinterizado a 1450 °C (89,2% de densificação média). Tudo indica que as adições de 2% e 3% de LiF excederam a solubilidade dos grãos sólidos de alumina na fase líquida proporcionada pela

fusão do LiF, desfavorecendo a densificação do sistema cerâmico.

Santos (2016) prosseguiu e refinou o estudo de Jesus (2016) ao investigar adições menores e maiores que 1% de LiF no mesmo sistema cerâmico anterior. Experimentou neste trabalho, frações em peso de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25% e 1,5%. Os resultados obtidos indicaram que a adição de 0,5% possibilitou uma densificação na ordem de 90%, para uma temperatura de sinterização relativamente baixa de 1300 °C. Além disso, observou um aumento de dureza no material e propriedades elásticas comparáveis com amostras sem LiF e sinterizadas a 1400 °C.

O comportamento dinâmico avaliado pela absorção de energia em impactos balísticos do composto cerâmico adicionado com 0,5% de LiF e sinterizado à uma temperatura de 1300°C, estatisticamente revelou uma absorção de energia equiparável ao do mesmo composto sinterizado à uma temperatura de 1400°C. Este resultado sugere que valores superiores de densificação, dureza e de módulo de elasticidade não implicam necessariamente em maior porcentagem de energia absorvida, o que evidenciou a porosidade como sendo um parâmetro importante na absorção de energia do projétil.

Demosthenes (2019) pesquisou o comportamento balístico de uma blindagem multicamada com cerâmica frontal e compósito de epóxi reforçado com tecido de buriti. Este trabalho realizou uma comparação dos resultados para os SBM produzidos com e sem LiF, a fim de verificar se a presença do aditivo com seu alto teor de densificação e dureza favorecia o SBM. Os resultados comprovaram que as cerâmicas com a presença do LiF não favoreceram a indentação na plastilina, pois apresentaram um aumento médio nas respectivas leituras.

Deve-se ter em mente que, uma maior dureza não conduz necessariamente o material cerâmico para um melhor desempenho balístico. A dureza deve estar combinada com outras propriedades e aspectos microestruturais, pois ela não atua de forma isolada (TRINDADE, 2012).

Lopes (2016) investigou a adição simultânea de LiF e MgO na alumina, para promover respectivamente a sinterização em presença de fase líquida e no estado sólido. O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—LiF}$ apresentou resultados de densificação muito baixos, o que levou a concluir a suma importância da presença de Nb_2O_5 neste sistema cerâmico para obtenção dos resultados de trabalhos anteriores.

Este resultado confirma uma das conclusões de Santos (2016), o qual afirmou que a presença das fases formadas entre Nb_2O_5 e LiF, tais como $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ e LiNbO_3 , contribuíram para melhorar o comportamento de densificação na sinterização da alumina, enquanto a presença da fase LiAl_5O_8 , oriunda da reação entre Al_2O_3 e LiF, foi prejudicial neste processo.

Silveira et al. (2020) estudaram o comportamento da sinterização da alumina com

pré-sinterização da nióbia e do fluoreto de lítio. A ideia central deste artigo foi colocar em prática a conclusão acima citada do trabalho de Santos (2016). As fases favoráveis à sinterização da alumina foram formadas separadamente, enquanto a fase desfavorável nem foi gerada.

Vale ressaltar ainda, mais dois trabalhos que destacaram também a importância do LiF nesse contexto. Santos et al. (2017) publicaram um artigo trabalho que mostrou a atuação do LiF como agente de sinterização na densificação e formação de fases no composto cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$. Resultados como densidade, difração de raios X, avaliação da microestrutura e análise térmica foram apresentados.

Santos et al. (2018) publicaram um trabalho que evidenciou o papel do LiF no aumento das propriedades mecânicas e elásticas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, tais como dureza e módulo de elasticidade, respectivamente. Além disso, o trabalho relatou o comportamento balístico deste composto cerâmico, concluindo que a porosidade também desempenha uma função relevante na absorção da energia de impacto do projétil.

2.4.3 Zircônia

A zircônia ou dióxido de zircônio (ZrO_2) é um óxido que apresenta relevantes propriedades, como elevadas dureza, resistência ao desgaste e choque térmico. A Tabela 2.5 apresenta algumas destas propriedades físicas, mecânicas e térmicas da zircônia.

Tabela 2.5 – Propriedades da zircônia

Propriedades	Valores
Densidade	6,1 g/cm ³
Ponto de fusão	2680 °C
Módulo de elasticidade	200 – 300 GPa
Coefficiente de expansão térmica	8 – 10 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Tenacidade à fratura	9 MPa.m ^{1/2}
Dureza Vickers	13 – 14 GPa

Fonte – Acchar e Segadães (2009)

A literatura relata diversos trabalhos anteriores, onde a zircônia foi utilizada em função do seu potencial para aumentar a tenacidade à fratura de compósitos cerâmicos. Entretanto, a zircônia, durante o aquecimento, passa por um processo de transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica, resultando em uma mudança de volume, que pode provocar desde tensões externas ou até mesmo a fratura do material (POUCHLY; MACA; SHEN, 2013).

Por conta disso, os corpos cerâmicos sinterizados com zircônia são produzidos com aditivos que estabilizam as fases de alta temperatura. Dentre os estabilizadores mais

adequados, tem-se o óxido de ítria (Y_2O_3) como um dos mais utilizados para a estabilização da zircônia (BIAŁAS et al., 2015).

A Figura 2.4 apresenta o diagrama de fases ZrO_2/Y_2O_3 . Nele é possível observar, a formação da fase tetragonal na temperatura aproximada de $520^\circ C$ até um percentual de 3% em mol de ítria, quantidade esta que contribui para a estabilização da fase tetragonal em temperaturas de sinterização entre $1400^\circ C$ a $1600^\circ C$.

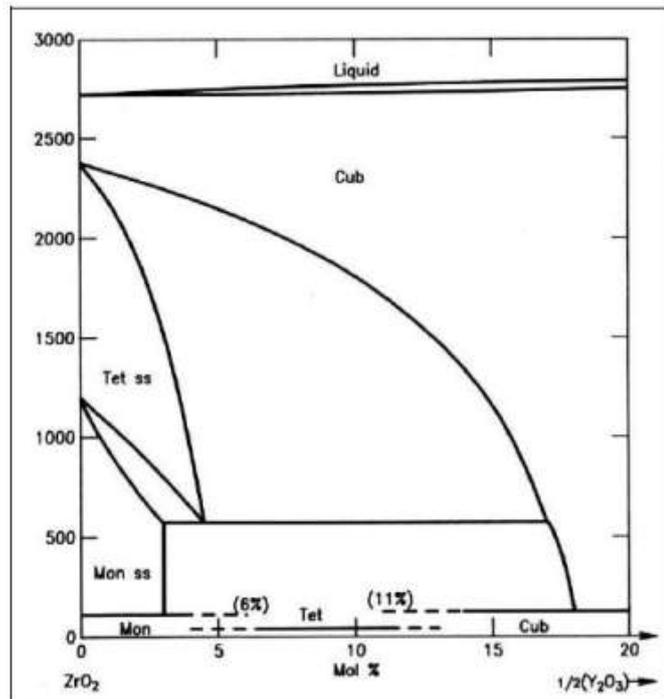
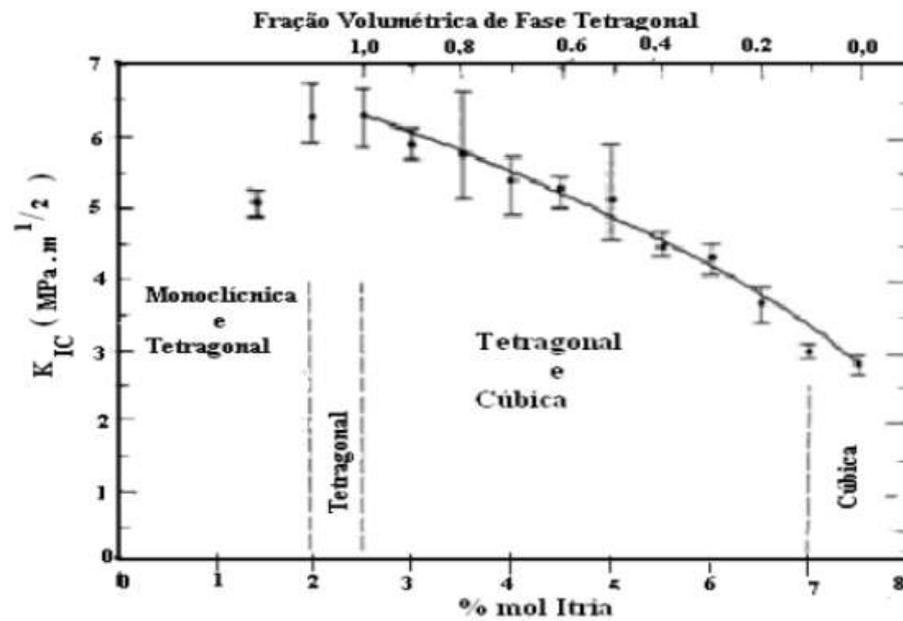


Figura 2.4 – Diagrama de fases para o sistema ZrO_2/Y_2O_3

Fonte – Tailor, Singh e Doub (2016)

A Figura 2.5 identifica uma relação entre o percentual de ítria adicionado à zircônia e os valores de K_{IC} . Nota-se pela figura, que uma adição aproximada de 3% em mol de ítria na zircônia, confere maior tenacidade à fratura.

Figura 2.5 – Tenacidade (K_{IC}), cristalografia e teor de Y_2O_3

Fonte – Piconi e Maccauro (1999)

O mecanismo de tenacificação da zircônia dispersa em uma matriz de alumina baseia-se na transformação de fase da zircônia, acompanhada de um aumento de volume e que confere um aumento da tenacidade à fratura (WANG; HUANG; WU, 2009). Este mecanismo atua por transformação martensítica da fase tetragonal para monoclinica, introduzida pelo campo de tensão de compressão na ponta da trinca, impedindo ou dificultando a sua propagação (WEIGELT et al., 2015).

Conseqüentemente, uma energia extra é requerida para que a trinca se propague ao longo da microestrutura cerâmica, fazendo com que ocorra um aumento da tenacidade à fratura, em um mecanismo conhecido como tenacificação por transformação induzida por tensão (ANDREIUOLO; GONÇALVES; DIAS, 2011), conforme ilustrado na Figura 2.6.

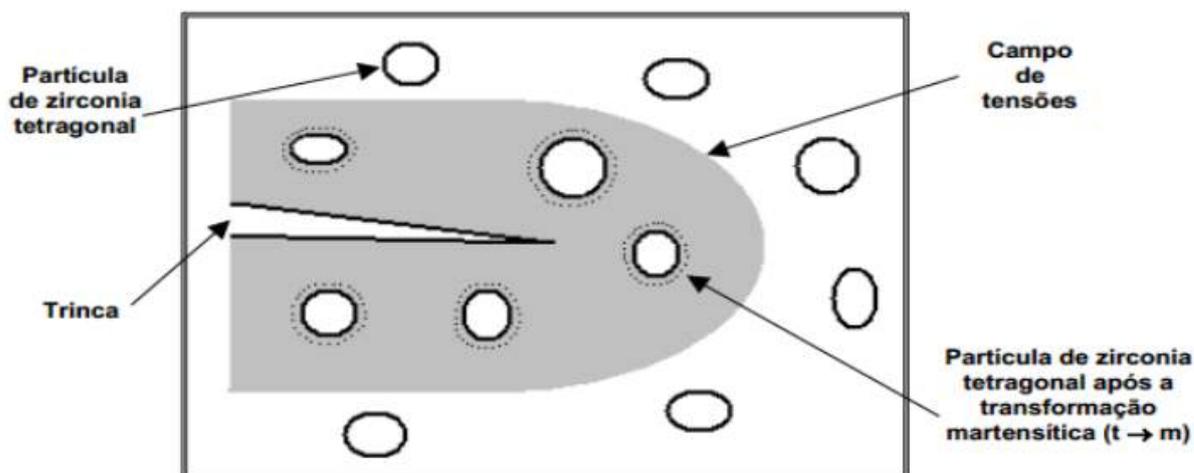


Figura 2.6 – Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia

Fonte – Andreiuolo, Gonçalves e Dias (2011)

É interessante lembrar, que entre os materiais em geral, as cerâmicas à base de alumina têm se destacado devido às suas propriedades superiores, como alta dureza, resistência a temperaturas elevadas, inércia química, alta resistência ao desgaste, dentre outras. Contudo, algumas características intrínsecas, como fragilidade e baixa tenacidade à fratura, limitam algumas de suas aplicações (BHOSALE; PAWADE; BRAHMANKAR, 2014).

Portanto, uma possível solução para minimizar estas limitações é a adição de zircônia como segunda fase uniformemente dispersa na matriz de alumina, combinando as vantagens de ambos os materiais (alta dureza e tenacidade à fratura), exibindo assim propriedades mecânicas superiores (KURTZ et al., 2014).

Compósitos de alumina e zircônia tetragonal são conhecidos como ZTA (alumina tenacificada por zircônia) e têm sido largamente utilizados devido à insolubilidade entre a alumina e zircônia, desde temperaturas ambientes até a faixa de temperaturas comumente utilizadas na sinterização (BEITOLLAHI; HOSSEINI-BAY; SARPOOLAKI, 2010).

Casellas et al. (1999) estudaram diferentes adições que variaram entre 0 a 30% de zircônia em volume nestes compósitos. Após a realização do procedimento experimental, os resultados mostraram que a adição de 5% conseguiu oferecer à matriz de alumina uma vantajosa e significativa tenacidade à fratura, resultante da transformação da fase tetragonal. Além disso, esta composição de zircônia foi capaz também de conferir o maior módulo de elasticidade dentre as adições analisadas.

A nióbia pode atuar como agente desestabilizante da estrutura cristalina tetragonal da zircônia, transformando parte desta zircônia em monoclinica durante o resfriamento, o que é indesejável para os efeitos em propriedades balísticas. O papel das vacâncias de

oxigênio tem sido relatado como fundamental, pois a estabilidade da zircônia aumenta com uma maior concentração das vacâncias de oxigênio (JIN et al., 2002).

O nióbio possui um raio iônico menor que a do zircônio, sua adição promove a formação de uma solução sólida, eliminando as vacâncias de oxigênio e permitindo a transformação da fase tetragonal para monoclínica. Da mesma forma, a zircônia pode reagir com a nióbia, formando um composto que reduz a quantidade de fase vítrea, limitando o poder da nióbia como um aditivo de sinterização em presença de fase líquida (YANG et al., 2004).

2.5 Materiais com Gradiente Funcional

2.5.1 Conceitos gerais

Os MGFs são definidos como materiais que possuem microestrutura, composição e propriedades específicas diferentes ao longo de sua espessura. Estas propriedades, muitas vezes, são superiores aos materiais homogêneos com os mesmos ou similares elementos, devido à sinergia envolvida nas peças com gradiente funcional (KAWASAKI; WATANABE, 1997).

Shiota e Miyamoto (1997) propôs uma definição mais abrangente, mas seguindo a mesma linha anterior, onde mencionou que os MGFs são materiais heterogêneos, geralmente caracterizados por gradientes e propriedades graduadas em uma, duas ou três dimensões. Os MGFs diferem dos materiais ditos homogêneos ou isotrópicos, pelos gradientes que os MGFs podem possuir quanto à composição, distribuição de fases, porosidade e tamanho de grão, dentre outros.

A Figura 2.7 apresenta basicamente algumas diferenças entre MGF e material homogêneo. Percebe-se que nos materiais homogêneos, as fases presentes, microestrutura e propriedades permanecem invariáveis ao longo da peça, enquanto no caso do MGF, nota-se uma mudança gradual na microestrutura, e por conseguinte, nas propriedades ao longo da peça.

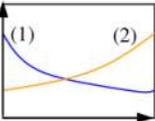
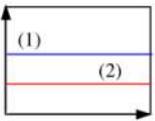
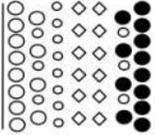
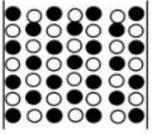
Função/propriedade	(1) Resistência mecânica (2) Condutividade térmica		
Estrutura/textura	Elementos constituintes: Cerâmica (○) Metal (●) Fibra (◇) Microporo (◊)		
Materiais	Exemplo	MGF	Homogêneo

Figura 2.7 – Diferenças entre os MGFs e os materiais homogêneos convencionais

Fonte – Dias (2011)

Os MGFs podem ser fabricados praticamente a partir de qualquer material. Existem poucas limitações sobre as aplicações que podem ser utilizados. Mahamood et al. (2012) citaram alguns campos onde as pesquisas sobre os MGFs foram desenvolvidas: Aeroespacial, Construção, Defesa, Energia, Eletrônica Óptica, Medicina e Usinagem.

Os autores mencionaram que uma das principais características dos MGFs é a sua capacidade para inibir a propagação de trincas. Esta propriedade os torna muito útil em aplicações de defesa, tais como materiais resistentes à penetração utilizados para blindagem e coletes à prova de projeteis.

2.5.2 Processos e Métodos de Fabricação

Antes de produzir um material com gradiente funcional, faz-se necessário conhecer sua aplicação e os tipos de solicitação que este material sofrerá, pois existem diversos parâmetros que podem ser controlados para se obter o gradiente funcional. Definidos estes passos iniciais, deve ser selecionado o processo de fabricação mais adequado.

Existem vários processos de fabricação de materiais com gradiente funcional, cada um com suas vantagens e limitações, e muitos deles podem ser aplicados para produzir peças cerâmicas. A utilização de cada um destes processos depende basicamente do tipo de gradiente e microestrutura desejada, assim como das propriedades dos materiais envolvidos (NETO, 2016).

Kieback, Neubrand e Riedel (2003) compararam os processos mais comuns para a fabricação dos MGFs. Vários deles têm sido reportados na literatura, tais como: colagem de barbotina, sinterização a laser, spray térmico, infiltração reativa e centrifugação de suspensão. Alguns processamentos baseiam-se em uma estrutura graduada, como a

metalurgia do pó, enquanto que outros desenvolvem materiais com gradientes contínuos como a deposição física de vapor (PVD) ou a deposição química de vapor (CVD).

Destes métodos, a metalurgia do pó ou coprensagem seguida de sinterização das peças é a mais utilizada, além de ser a mais econômica. Neste tipo de conformação por coprensagem dos pós, a espessura de cada camada é controlada por meio da quantidade de material e a pressão aplicada. A coprensagem baseia-se na compactação de pós de diferentes teores, contidos no interior de uma matriz rígida, que através da aplicação de pressão, contribui para a obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas, além de ter como vantagens o fato de ser um procedimento de conformação de elevada reprodutibilidade e fácil automação (HERENCIA, 1996). A Figura 2.8 ilustra a obtenção de um MGF a verde por coprensagem.

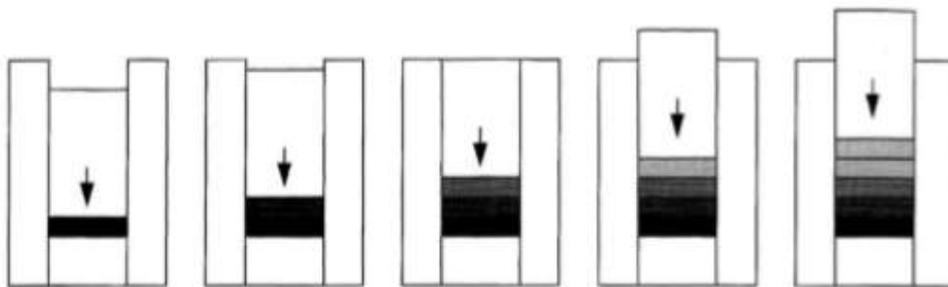


Figura 2.8 – Ilustração da obtenção de um MGF por coprensagem

Fonte – Herencia (1996)

No processo de coprensagem, existem basicamente dois métodos de aplicação de pressão durante a prensagem. Um método é a adição do pó de cada camada e compressão com a carga total antes da adição da camada seguinte, o que assegura uma interface plana e um mínimo de variação de densidade. O segundo método caracteriza-se pela adição de todas as camadas e compactação única com a pressão total, o que promove a aderência entre as camadas e as interfaces irregulares.

Por conta disso, Leushake et al. (1999) sugeriram uma ligeira compactação de apenas aproximadamente 10% da carga total, após a adição do pó de cada camada e finalizar com a aplicação de toda a carga, para maximizar os benefícios e vantagens de ambos os métodos.

Zhu et al. (2001) utilizaram a coprensagem para depositar camadas de uma liga Ni-Cr (20% Ni) com teores distintos de zircônia parcialmente estabilizada. Após a deposição de cada uma das camadas, realizaram uma pré-compactação antes de depositar a camada seguinte, para finalmente prensar isostaticamente a peça. É importante ressaltar, que embora haja difusão das fases entre as camadas, o gradiente permaneceu após a sinterização, o que significa que a coprensagem é um método eficiente para a fabricação de peças com gradiente funcional.

2.5.3 Tensões Residuais

Um MGF tradicional consiste de algumas camadas com diferentes composições químicas, que por sua vez, apresentam comportamentos mecânicos e térmicos diferentes. Estas características podem ocasionar o aparecimento de tensões residuais, resultantes dos valores distintos da retração linear de cada camada (AGUDELO, 2014).

Como cada camada em um MGF reage diferentemente sob uma mesma carga de compressão, esta variação pode desenvolver também tensões residuais nas regiões de interface, as quais podem vir a afetar a eficiência e a vida útil do material. A magnitude destas tensões pode ser reduzida, introduzindo uma camada intermediária, que pode redistribuir estas tensões de uma maneira mais desejada (MISHINA; INUMARU; KAITOKU, 2008).

As tensões residuais são a principal causa de trincamentos e delaminações. Pode-se amenizar estas tensões, através da compatibilização do comportamento térmico de cada camada. Além disso, é necessário ter o controle sobre determinadas variáveis, tais como tamanho de partícula, aditivos, pressão de compactação, forma de consolidação, temperatura de início de sinterização, taxa de retração e retração linear total (LEUSHAKE et al., 1999).

2.5.4 Aplicações

Conforme já mencionado, as aplicações dos MGFs se espalham por diferentes áreas da ciência e indústria, tais como aeroespacial, construção, defesa, energia, eletrônica óptica, medicina e usinagem, dentre outras. Além disso, os MGFs encontram-se presentes em todas as principais classes de materiais, como os metais, cerâmicos, polímeros e compósitos.

Alguns trabalhos contendo materiais cerâmicos e/ou aplicações balísticas foram mencionados a parte neste subitem, por conta da aproximação dos mesmos com a área de concentração e a linha de pesquisa desta Tese de Doutorado.

Gupta et al. (2012) pesquisaram a eficiência balística para pequenos calibres de um MGF composto por boreto de titânio (TiB_2) adicionado com duas proporções em peso diferentes (10% e 20%) de titânio (Ti), conforme ilustrado na Figura 2.9. O motivo destas adições foi obter um MGF com duas camadas distintas, onde a primeira apresentou uma face mais dura para erodir o projétil, enquanto a segunda camada caracterizou-se por uma face mais dúctil para absorver a energia residual de impacto.



Figura 2.9 – Representação esquemática do MGF

Fonte – Gupta et al. (2012)

A técnica de sinterização utilizada foi a SPS e as propriedades balísticas analisadas foram: profundidade de penetração do projétil, eficiência balística e análise das superfícies de fratura. O objetivo principal foi comparar estas propriedades apresentadas pelo MGF em questão com outras blindagens cerâmicas já avaliadas individualmente por este mesmo grupo de pesquisa, como TiB₂ – 10% Ti, TiB₂ – 20% Ti, silicato de molibdênio (MoSi₂) e carbeto de boro (B₄C).

O método utilizado para avaliar a eficiência balística foi através da medida da profundidade de penetração (DOP) do projétil na placa de material metálico colocado atrás da camada cerâmica analisada no respectivo ensaio, cuja configuração encontra-se ilustrada na Figura 2.10.

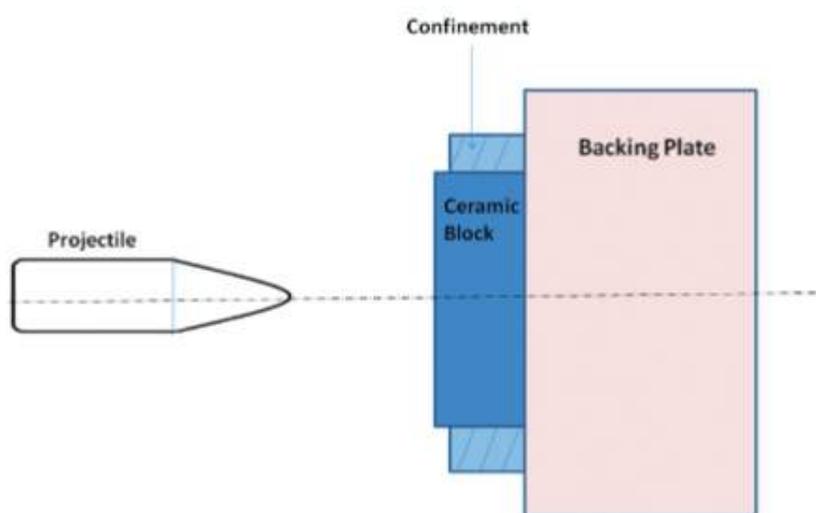


Figura 2.10 – Configuração do ensaio DOP

Fonte – Gupta et al. (2012)

Os resultados baseados no procedimento experimental acima permitiram concluir que o MGF apresentou uma maior eficiência balística e portanto conseguiu conjugar propriedades superiores quando comparado às blindagens contendo as camadas de forma

isoladas. Além disso, as profundidades de penetração foram semelhantes às blindagens contendo MoSi_2 e um pouco superiores às blindagens contendo B_4C .

Agudelo (2014) propôs em sua dissertação de mestrado um MGF a base de aço inox 316 e zircônia. A incorporação de metal e cerâmica em uma estrutura graduada permite a integração de muitas propriedades desejáveis que combinam ambas as vantagens do metal e da cerâmica. Estes materiais, além de despertar o interesse em diversas áreas tecnológicas, têm sido também considerados como uma alternativa na preparação de partes de motores de alta eficiência, ferramentas de corte e revestimentos estruturais para reatores químicos. O autor estudou materiais com níveis variados de aço inoxidável 316L e zircônia estabilizada com ítria, a fim de conjugar a capacidade de suportar altas temperaturas e resistência à corrosão do componente cerâmico com a alta resistência à tração e ductilidade do componente metálico, tornando este material menos susceptível a fraturas catastróficas.

As peças foram desenvolvidas pela técnica de coprensagem, variando-se as composições das camadas de aço / zircônia com os diferentes teores proporcionais de cada componente. A espessura de cada camada foi controlada por meio da seleção de quantidade de material depositado e da pressão aplicada. A Figura 2.11 ilustra um exemplo do corpo de prova, com as respectivas composições em cada camada.

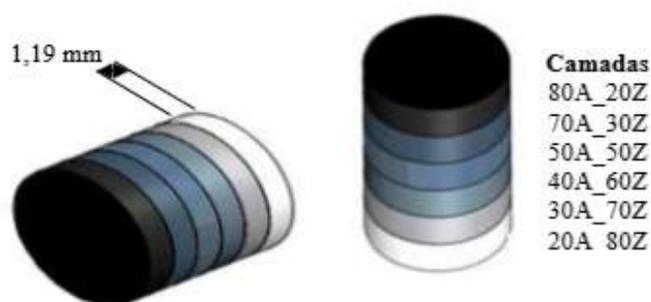


Figura 2.11 – Exemplo de um corpo de prova MGF

Fonte – Agudelo (2014)

Os resultados indicaram que a adição de zircônia ao aço inoxidável austenítico inibiu o aparecimento dos picos referentes aos carbeto de cromo. Além disso, esta adição produziu materiais com maiores densificações e foi observado uma relação entre os valores de dureza e o teor relativo de zircônia. Quanto maior o teor do pó de zircônia nas camadas para cada composição, mais alto foi o valor medido de dureza Vickers.

Uehara (2015) estudou um MGF a base de alumina e carvão de nióbio, no intuito de obter peças com uma alta dureza e boa tenacidade à fratura, a partir de diferentes técnicas de sinterização. O autor relatou que uma das maiores dificuldades no processamento destes materiais foi a sua densificação, prejudicada pela presença de partículas com alta refratariedade na matriz de alumina. Para superar este problema, utilizou 0,5% mol

de Nb_2O_5 como auxiliar de sinterização no composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NbC}$. Com este aditivo, foi possível melhorar a densidade do MGF que, segundo os resultados da microscopia eletrônica de varredura, apontou uma densificação em presença de fase líquida.

Mesmo assim, na sinterização em forno convencional com atmosfera redutora de grafite, as densidades das peças sinterizadas mostraram um nível elevado de porosidade, o que comprometeu as propriedades mecânicas. Mediante o processo de SPS, o gradiente projetado foi mantido com sucesso após a sinterização, e graças a alta densidade das peças obtidas, foi possível atingir elevadas durezas (até 24,3 GPa) e tenacidade à fratura ($\sim 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), fazendo com que estes materiais apresentassem potencial de aplicação como ferramentas de corte. A Figura 2.12 ilustra as composições e as medidas dos corpos de prova sinterizados pela técnica SPS.

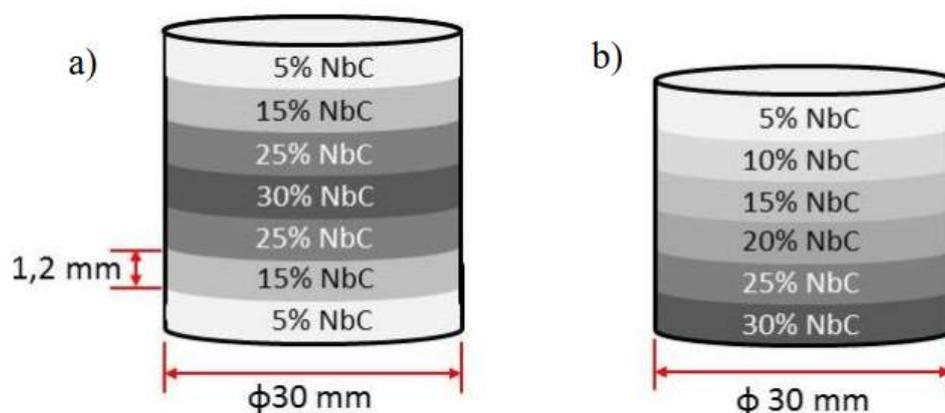


Figura 2.12 – MGFs sinterizados por SPS: (a) simétrico (b) assimétrico

Fonte – Uehara (2015)

Neto (2016), através também de sua dissertação de mestrado, pesquisou MGFs a base de alumina e zircônia estabilizada com ítria obtidos por coprensagem e sinterização em dois estágios. Este tipo de sinterização consiste em aquecer a peça conformada, até que esta apresente uma densidade relativa entre 75% e 92% da densidade teórica, e em seguida, submetê-la a um resfriamento rápido onde deve permanecer por um período até o fim da densificação.

Desta maneira, foi possível obter peças densas, com tamanho médio de grãos inferior ao obtido via sinterização convencional, melhorando suas propriedades mecânicas. A coprensagem, seguida da técnica de sinterização em dois estágios, foi eficiente em produzir peças com densidade aparente relativa de 98,1% da densidade teórica, valores de dureza entre 17,5 GPa a 18,4 GPa e valores de tenacidade a indentação variando entre 4,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a 9,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Huang e Chen (2016) analisaram a resistência balística ao impacto de um MGF cerâmico composto de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Baseados na NIJ (National Institute Justice) IV,

testes balísticos foram executados em três configurações diferentes de amostras cerâmicas: FGM (*Functionally Graded Material*), MCM (*Multilayer Ceramic Material*) e PCM (*Purity Ceramic Material*).

A geometria e as dimensões das amostras cerâmicas encontram-se na Figura 2.13, enquanto que a representação esquemática do teste balístico aparece na Figura 2.14.

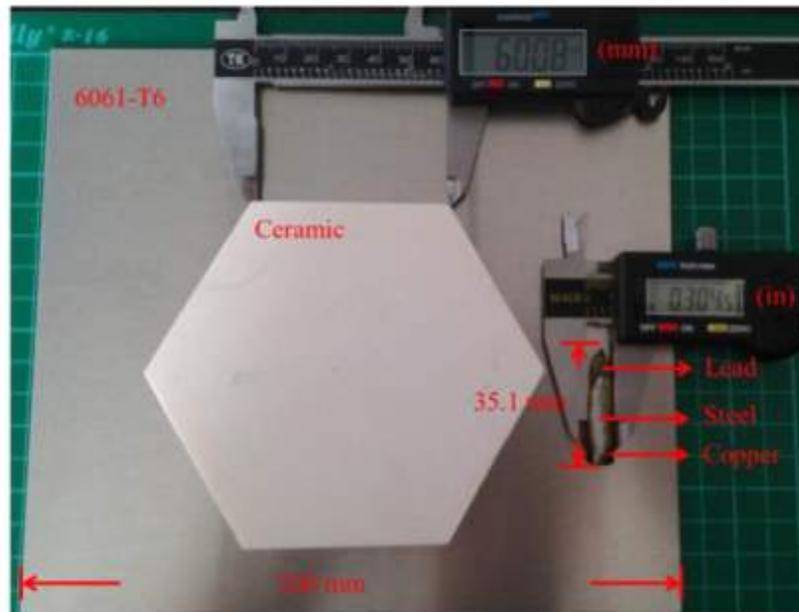


Figura 2.13 – Geometria e dimensões das amostras cerâmicas

Fonte – Huang e Chen (2016)

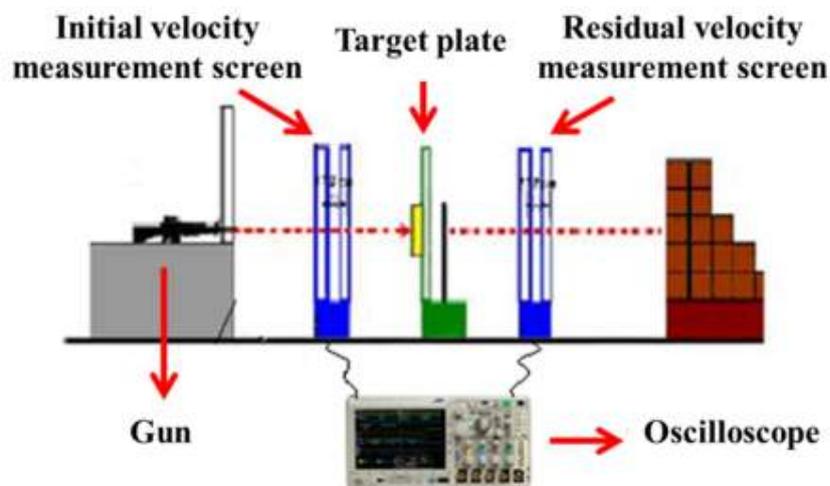


Figura 2.14 – Representação esquemática do teste balístico

Fonte – Huang e Chen (2016)

O software de elementos finitos ANSYS/LS-DYNA foi usado para simular a distribuição de tensões e a fratura nestas configurações de amostras, após o impacto balístico.

Com a realização dos procedimentos experimentais e das simulações, chegou-se ao resultado que a configuração FGM apresentou a melhor performance balística. Huang e Chen (2017) continuaram a pesquisa e os testes balísticos de MGFs a base de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Desta vez, ensaiaram amostras com 3 variações em suas composições: $\text{Al}_2\text{O}_3 / (0, 5, 10, 15\%) \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 / (0, 10, 20, 30\%) \text{ZrO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 / (0, 15, 30, 45\%) \text{ZrO}_2$. O procedimento experimental foi idêntico ao estudo anterior e os resultados mostraram que o MGF $\text{Al}_2\text{O}_3 / (0, 5, 10, 15\%) \text{ZrO}_2$ apresentou a melhor performance balística.

Karakoç, Karabulut e Çıtak (2018) investigaram as performances balísticas e mecânicas do carbetto de boro reforçado por uma liga de alumínio 6061 produzido pelo método da metalurgia do pó, enquanto Kırmızı, Arık e Çinici (2019) fizeram um estudo experimental do comportamento balístico e mecânico do carbetto de silício reforçado por uma liga de alumínio 7075.

Chao et al. (2019) pesquisaram o desempenho balístico para munições 7.62 mm de MGFs formados pelo carbetto de boro e uma liga de alumínio AA2024. Para comparação dos resultados, foram analisadas e testadas nas mesmas condições de ensaio, as seguintes configurações de amostras: 70-47-25 vol% $\text{B}_4\text{C}/\text{AA2024}$, 70-47 vol% $\text{B}_4\text{C}/\text{AA2024}$, 70 vol% $\text{B}_4\text{C}/\text{AA2024}$ e 47 vol% $\text{B}_4\text{C}/\text{AA2024}$.

As microestruturas dos alvos e dos projéteis foram investigadas. Os resultados indicaram que o MGF 70-47-25 vol% $\text{B}_4\text{C}/\text{AA2024}$ apresentou a melhor performance balística. Segundo os autores, o MGF com três camadas obteve maior resistência ao impacto balístico e menor profundidade de indentação do projétil, pois apresentou uma maior eficiência na reflexão e transmissão da propagação das ondas de tensão resultantes da colisão das munições nos corpos de prova. As FIGs. 2.15 e 2.16 ilustram estas afirmações.

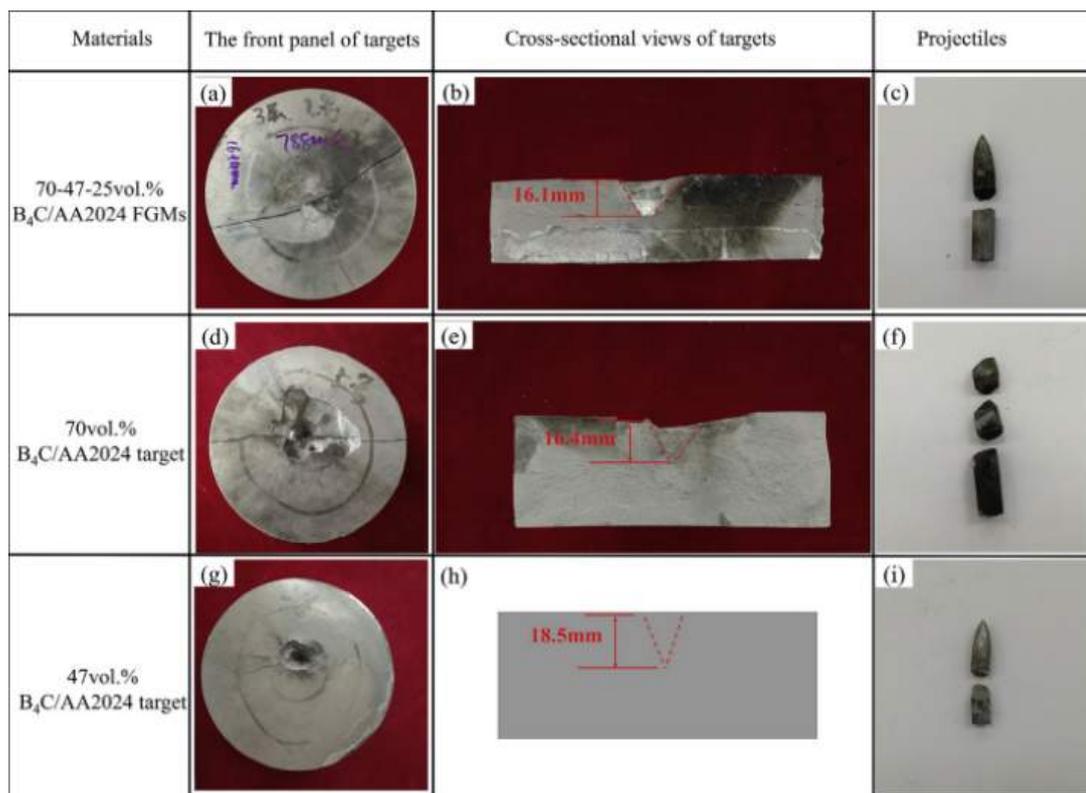


Figura 2.15 – Morfologias dos alvos e projetis após os testes balísticos

Fonte – Chao et al. (2019)

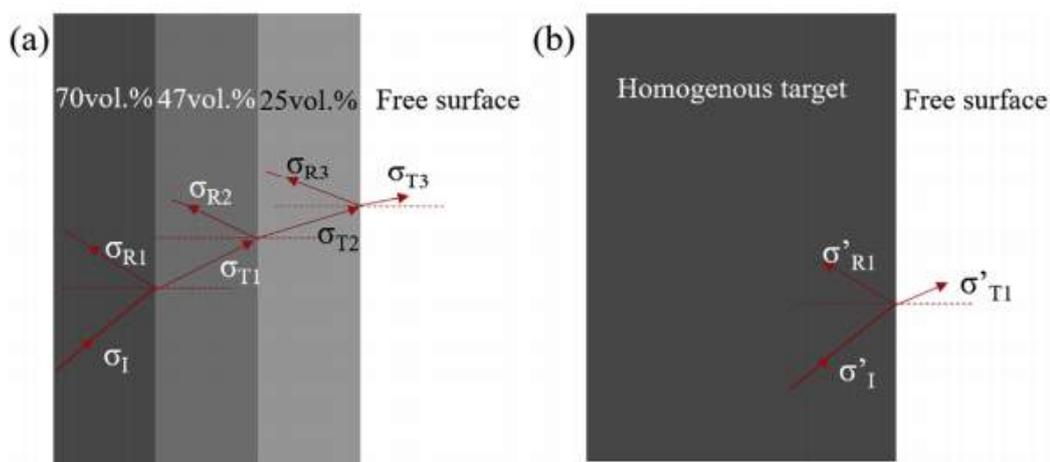


Figura 2.16 – Diagrama de reflexão e transmissão das ondas de tensão: (a) MGF B₄C/AA2024 (b) composição homogênea de B₄C/AA2024

Fonte – Chao et al. (2019)

Gunes et al. (2020) estudaram um modelo numérico por simulação de elementos finitos, desenvolvido especificamente para determinar a provável performance balística de placas com gradiente funcional formadas por um material metálico (Al 6061) e um material cerâmico (SiC), conforme apresentada na Figura 2.17.

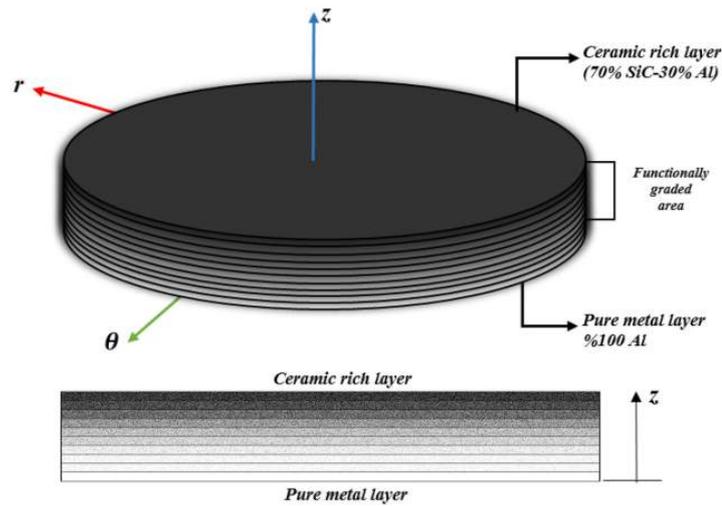


Figura 2.17 – Placa com gradiente funcional

Fonte – Gunes et al. (2020)

O algoritmo criado, para armazenar informações de comportamentos não-lineares, consistiu basicamente na variação da espessura das referidas placas e no ângulo de incidência do projétil com as mesmas, tendo como um dos mais importantes resultados a obtenção de propriedades intermediárias entre o metal e o cerâmico, como mostrado na Figura 2.18.

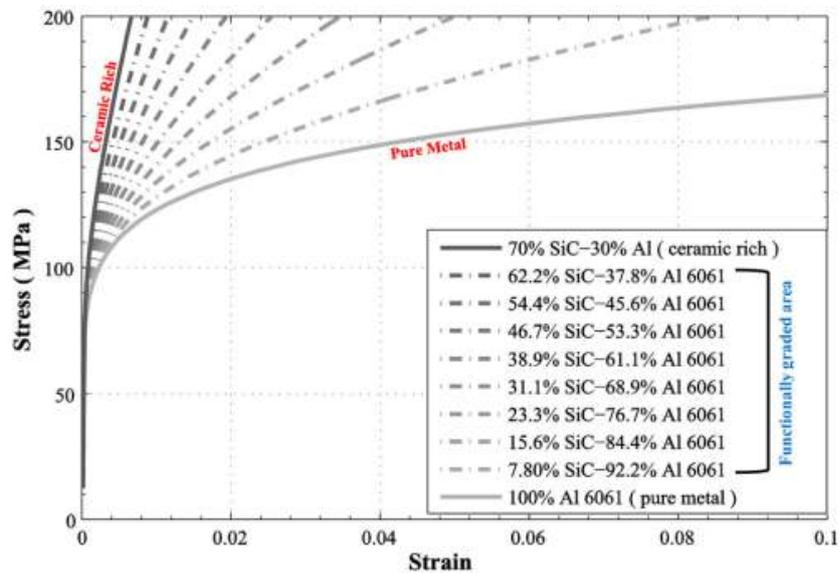


Figura 2.18 – Curva tensão x deformação obtida pelo modelo numérico

Fonte – Gunes et al. (2020)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho proposto visou processar e caracterizar um material cerâmico a base de alumina com gradiente funcional que possa vir a ser utilizado em aplicações balísticas. Nióbia, fluoreto de lítio e zircônia foram os aditivos incorporados na matriz de alumina, com a finalidade de obter composições químicas, microestruturas e propriedades diferentes nas camadas formadoras do MGF.

Vale ressaltar que, após uma extensa revisão bibliográfica sobre o assunto, não foram encontrados indícios e nem referências da utilização simultânea destes aditivos na alumina, nem em trabalhos envolvendo MGFs e tampouco em aplicações balísticas, o que faz deste trabalho uma contribuição original, inédita e inovadora no estudo destes materiais.

A seguir, são apresentados os materiais utilizados e os métodos empregados para o cumprimento dos objetivos propostos nesta Tese.

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Alumina

Dois tipos de alumina foram usados neste trabalho: uma adquirida na empresa nacional Treibacher Scheifmittel (Al_2O_3 (m)) e outra oriunda da empresa Skyspring Nanomaterials Inc. (Al_2O_3 (n)). Segundo esta empresa, a (Al_2O_3 (n)) possui 99,95% de pureza, área superficial de 9,5 m^2/g e 100% de fase alfa.

A Tabela 3.1 apresenta a composição química de Al_2O_3 (m), conforme informações fornecidas pela respectiva fabricante.

Tabela 3.1 – Composição química da Al_2O_3 (m)

Elemento	Análise	Especificação
Al_2O_3 (%)	99,4	Min. 99,1
SiO_2 (%)	0,04	Máx. 0,06
Fe_2O_3 (%)	0,04	Máx. 0,06
Na_2O (%)	0,11	Máx. 0,15
umidade a 300° C (%)	0,2	Máx. 0,5

3.1.2 Nióbia

O óxido de nióbio utilizado foi da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). A Tabela 3.2 apresenta a análise química desta nióbia, conforme informação do fabricante.

Tabela 3.2 – Análise química da nióbia

Elemento	Análise
Nb ₂ O ₅ (%)	99,5
Perda ao fogo (%)	0,1
Ta (ppm)	745
Ti (ppm)	240
Fe (ppm)	136
Si (ppm)	66
Sn (ppm)	95

3.1.3 Fluoreto de Lítio

O fluoreto de lítio adquirido foi da marca Dinâmica, cuja análise química é mostrada na Tabela 3.3, conforme informação do fabricante.

Tabela 3.3 – Análise química do fluoreto de lítio

Especificações	
Teor (%)	99,9
Perda por ignição (%)	0,5
Ferro (%)	0,005
Cloreto (Cl) (%)	0,005
Sulfato (SO ₄) (%)	0,05

3.1.4 Zircônia

O óxido de zircônio utilizado foi adquirido da empresa Tosoh Corporation. Caracteriza-se por ser uma zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3% em mol de ítria. A Tabela 3.4 apresenta algumas características deste respectivo material, conforme as informações fornecidas pela fabricante.

Tabela 3.4 – Características da zircônia

Especificações	
Y ₂ O ₃ ~(%mol)~	3
Tamanho de Partícula (µm)	~0.04
Y ₂ O ₃ ~(%p)	5.2 ± 0.5
HfO ₂ ~(%p)	5.0
Al ₂ O ₃ ~(%p)	0.1 ~ 0.4
SiO ₂ ~(%p)	≤ 0.02
Fe ₂ O ₃ ~(%p)	≤ 0.01
Na ₂ O (%p)	≤ 0.04
Pigment (%p)	-
Área superficial (m ² /g)	~16 ± 3

3.2 Métodos Empregados

3.2.1 Preparação das Misturas

Esta preparação consistiu na realização das etapas iniciais do processamento cerâmico: mistura, moagem, secagem, desaglomeração e peneiramento dos pós. Todo este processo foi realizado no laboratório de materiais cerâmicos do IME. As composições químicas de cada mistura estão descritas na Tabela 3.5, seguindo as proporções otimizadas de cada aditivo, conforme já mencionadas na Revisão Bibliográfica desta Tese.

Tabela 3.5 – Composição química das misturas

Mistura	Al ₂ O ₃ (%p)	Al ₂ O ₃ (%v)	Nb ₂ O ₅ (%p)	LiF (%p)	ZrO ₂ (%v)	Referência Bibliográfica
1	96 (a)	~	4	-	-	Gomes, 2004
2	95,75 (b)	~	4	0,25	-	Jesus, 2016 e
3	95,5 (c)	~	4	0,5	-	Santos, 2016
4	~	95 (d)	~	~	5	Casellas et al, 1999
5	~	95 (e)	~	~	5	

As misturas 4 e 5, quando transformadas matematicamente pela regra das misturas de % em volume (%v) para % em peso (%p), passam a exibir uma proporção de 92,48% Al₂O₃ e 7,52% ZrO₂.

O ligante orgânico utilizado na preparação das misturas acima foi o polietilenoglicol (PEG 400) da marca Vetec. Este ligante atua como plastificante, pois trata-se de um elemento tensoativo, que promove uma redução da tensão superficial da mistura cerâmica e, portanto, garante uma homogeneização mais eficiente dos pós processados (CHIMELLI, 2010).

O PEG oferece uma resistência mecânica mínima e necessária ao corpo verde, permitindo o seu manuseio entre as etapas de prensagem e sinterização. A Tabela 3.6 apresenta as propriedades do PEG, conforme indicação do fabricante.

Tabela 3.6 – Propriedades do PEG.

Elemento	Especificação
Metais pesados	Máx. 5 ppm
Resíduo após ignição	Máx. 0,1%
Cor (Apha)	Máx. 25
Viscosidade a 99 °C (CST)	6,8 – 8,0
Água	Máx. 0,2%
Óxido de Etileno	Máx. 10 ppm
Massa Molecular, calculado como OH	380 – 420
Limites De meq/deg	Máx. 0,25%
Índice de Hidroxila	267,1 – 295,3 mg KOH / g
1,4 – Dioxano	Máx. 10 ppm
pH	4,5 – 7,5

A homogeneização das misturas foi realizada durante a moagem, em um moinho de bolas de baixa energia, marca Marconi, modelo MA 500, durante um período de 8 horas. Após a moagem, foi realizada a etapa de secagem, com o objetivo de retirar a umidade presente. Para isto, o material foi colocado em uma estufa, marca Elka, na temperatura de 70°C para garantir a evaporação da umidade.

Em seguida, utilizou-se um almofariz para desaglomerar o pó, eliminando assim possíveis aglomerados remanescentes, colocando-se o material em um agitador de peneiras de abertura 0,355 mm (42 mesh), marca +GF+ tipo PSA, durante um intervalo de tempo de 3 minutos, para separação das partículas e obtenção da granulometria desejada. O material passante nesta peneira voltou a ser armazenado na estufa, para evitar a reabsorção de umidade, cujo fato seria indesejável no processamento.

3.2.2 Tamanho de Partícula

O analisador do tamanho de partículas utiliza a técnica de espalhamento da luz. Esta metodologia baseia-se no fato de que quando as partículas passam por um feixe laser, espalham luz em ângulos e intensidades diferentes, relacionados com o seu tamanho. Partículas pequenas produzem maiores ângulos de espalhamento e menores intensidades de luz (REED, 1995).

As análises de distribuição e tamanho de partículas foram realizadas em amostras na forma de pó dos 5 (cinco) materiais enumerados no item 3.1 deste trabalho, conforme recebidos dos seus respectivos fabricantes: os dois tipos de aluminas, nióbia, fluoreto de lítio

e zircônia. Inicialmente, o local dos ensaios foi o laboratório de pós cerâmicos do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), em um analisador de partículas da marca Cilas, modelo 1064, tempo de ultrassom de 60 segundos, utilização de água destilada para dispersar os pós cerâmicos e faixa de tamanhos medidos de 0,04 a 500 micrometros.

Para repetição e confirmação dos resultados obtidos, realizou-se um novo ensaio no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), em um analisador de partículas da empresa Malvern Panalytical, modelo Mastersizer 2000, utilização de água destilada como dispersante, 2000 rotações por minutos, sem ultrassom e faixa de tamanhos medidos de 0,1 a 1000 micrometros.

3.2.3 Difração de Raios X

A difração de raios X é um ensaio não destrutivo, que consiste em uma técnica para a determinação precisa de fases e estruturas cristalinas. Quando um feixe de raios X incide sobre um material, há um espalhamento sofrido pela interação deste com os átomos, dispostos em arranjo cristalino ou não. Para isso, mede-se a intensidade do feixe refletido e as distâncias interplanares, de acordo com a lei de Bragg, podendo ser realizada tanto nas amostras em forma de pó como em policristais (REED, 1995).

Este ensaio foi realizado no laboratório de difração de raios X do IME, utilizando o equipamento X'Pert Powder da Panalytical. Realizou-se o ensaio nas 5 (cinco) misturas de pós contidas na TAB. 3.5, antes e após a sinterização das mesmas. As análises ocorreram em uma tensão de 40 kV, corrente igual a 40 mA, faixa de varredura de 20° a 90°, passe de 0,02°, tempo de 2 segundos e feixe de cobre. A verificação das fases e estruturas cristalinas presentes nas amostras de forma qualitativa aconteceu por meio dos softwares X'pert HighScorePlus v3.7 e Match! da Crystal Impact.

3.2.4 Conformação

Inicialmente, houve diversas tentativas de conformação dos MGFs, utilizando-se uma prensa hidráulica da marca SKAY, com capacidade de 30 Ton, do laboratório de materiais cerâmicos do IME. A prensagem uniaxial a frio é um método simples, rápido e sempre foi bastante empregado com sucesso nas linhas de pesquisa anteriores a este trabalho. Porém, este tipo de prensagem encontrou problemas e dificuldades para obter MGFs a verde satisfatórios e reproduzíveis.

As tentativas passaram por 3 (três) pressões de compactação (50 MPa, 40 MPa e 30 MPa), 4 (quatro) matrizes metálicas (duas em forma de disco com 20 mm e 12 mm de diâmetro interno, uma terceira em forma quadrada com 27 mm de lado e uma quarta com seção reta hexagonal com aproximadamente 33 mm de lado e 10 mm de espessura) e 3 (três) métodos diferentes de aplicação de pressão realizados pela técnica da coprensagem.

3.2.5 Sinterização

Apesar dos problemas encontrados e dificuldades descritas no item anterior, tentou-se mesmo assim a sinterização de corpos de prova compactados pela prensagem uniaxial a frio. A escolha ocorreu pela análise visual da integridade das amostras menos afetadas após a compactação. A sinterização convencional foi realizada no forno marca JUNG, modelo LF0914, do laboratório de materiais cerâmicos do IME, seguindo rotas já consolidadas, otimizadas e adotadas em pesquisas anteriores neste mesmo laboratório (MORAIS et al., 2017; SILVEIRA et al., 2020)

- i. Aquecimento de 25 °C até 1400 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 3 °C/min;
- ii. Patamar de aquecimento de 1400 °C por 1h; e
- iii. Resfriamento de 1400 °C até 25 °C, utilizando uma taxa de resfriamento de 3 °C/min.

3.2.6 Análise Dilatométrica

Este ensaio tem uma importância fundamental nas pesquisas envolvendo MGFs, pois determina o comportamento térmico de cada mistura durante o processo de aquecimento, selecionando as melhores condições de sinterização na conformação final dos MGFs.

A amostra sofre um processo de expansão no início do aquecimento, até atingir a temperatura que começa a se contrair. Este ponto é definido como a temperatura de início de retração, a qual retrata também o início da sinterização. A Figura 3.1 (a) ilustra uma curva padrão obtida no ensaio de dilatometria, medindo-se a primeira derivada da variação longitudinal dL relativa ao comprimento inicial da amostra L_0 em função da temperatura de ensaio.

Pode-se determinar também, a taxa de retração das composições em função da temperatura. A curva indicará a temperatura de máxima taxa de densificação, assim como a temperatura na qual a sinterização é concluída, gerada por meio da primeira derivada de dL/L_0 (taxa de retração linear) em relação ao tempo e plotada versus a temperatura, conforme apresentada na Figura 3.1 (b).

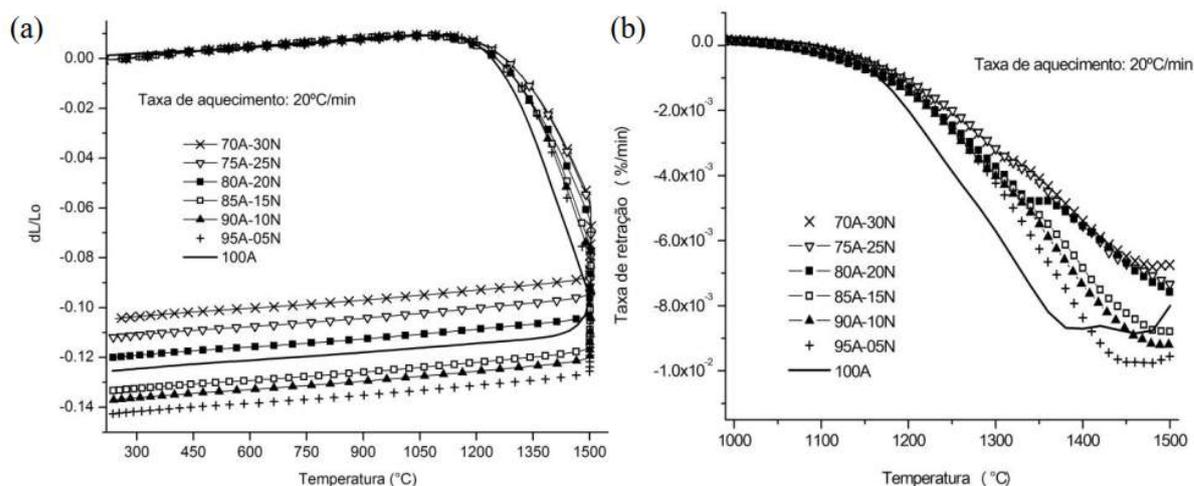


Figura 3.1 – (a) Curva padrão obtida no ensaio de dilatometria (b) Taxa de retração linear em função da temperatura

Fonte – Uehara (2015)

A maioria dos materiais sólidos se expandem quando aquecidos por volta de 2% desde a temperatura de 0K até a temperatura de fusão do material. O coeficiente de expansão térmica linear (α) indica o quanto as dimensões de um sólido mudam com a temperatura. Quando o sólido é aquecido, sua energia cinética e amplitude de vibração aumentam. Um sólido expande quando aquecido, porque a sua curva de energia de ligação é assimétrica. Quanto maior esta energia, mais profunda e simétrica é a curva e menor o coeficiente de expansão térmica linear.

A expansão térmica tem um papel chave quando 2 (dois) ou mais materiais são combinados em situações que são submetidos a mudanças de temperatura. Durante o aquecimento, o material com maior α vai sofrer uma tensão compressiva, enquanto o material com menor α sofre tensão trativa. Estas tensões podem resultar em trincamentos, delaminações e empenamentos. Por isto, é fundamental minimizar as diferenças de α em materiais em contato.

As análises dilatométricas foram realizadas nas 5 (cinco) misturas apresentadas na Tabela 3.5 deste trabalho, utilizando-se o dilatômetro marca Netzch, modelo DIL402, do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC na USP.

Partindo-se da temperatura ambiente, todas as amostras foram submetidas ao mesmo ciclo térmico: aquecimento a uma taxa de 5 $^{\circ}C/min$ até o valor de 1500 $^{\circ}C$, manutenção desta temperatura pelo tempo de 1 hora, seguido de um resfriamento a uma taxa de 10 $^{\circ}C/min$.

3.2.7 Spark Plasma Sintering (SPS)

Por conta das dificuldades descritas nos itens 3.2.4 e 3.2.5, foi imprescindível para dar continuidade a esta pesquisa, a busca por outro método para conformar e sinterizar as amostras cerâmicas com gradiente funcional. As prensagens a quente e isostática surgiram inicialmente como alternativas paralelas, mas que não se consolidaram como possíveis soluções.

A literatura apresenta diversos trabalhos contendo MGFs sinterizados com sucesso pela técnica SPS, o que evidencia a sua importância como uma ferramenta para a consolidação de materiais. Esta técnica tem se destacado perante outros métodos de sinterização devido às vantagens que incluem: menores temperaturas de sinterização, curto tempo de patamar e a possibilidade de consolidação de materiais extremamente difíceis de obter por outros métodos de sinterização.

O equipamento utilizado, conforme apresentado na FIG. 3.2, foi o da marca DR. Sinter LabTM, modelo SPS – 211 LX, da empresa Fuji Electronic Industrial CO, LTD, localizado no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) do Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).



Figura 3.2 – Equipamento de SPS da UENF

A técnica constituiu-se inicialmente, em revestir com uma folha de grafite a parede interna de uma matriz cilíndrica com diâmetro de 10 mm, entre os respectivos pistões. A intenção foi impedir a contaminação do conjunto e facilitar a remoção das amostras após a sinterização. Em seguida, preencheu-se esta mesma matriz com as misturas precursoras da Tabela 3.5 deste trabalho no formato de pó, envolvendo o referido conjunto com uma manta também de grafite, a qual apresentou uma abertura no meio de sua altura, para permitir a leitura da temperatura da superfície externa da matriz pelo pirômetro óptico. O próximo passo foi inserir o conjunto no interior da câmara, para aplicação da pressão mediante

os pistões, ao mesmo tempo que as misturas foram submetidas a altas temperaturas. É nesta parte especificamente que o SPS se diferencia das demais técnicas de sinterização, pela maneira em que a amostra é aquecida. Uma alta corrente elétrica direta pulsada foi aplicada diretamente sobre o molde e a amostra, através dos pistões diretamente para o pó, promovendo altas taxas de aquecimento, além da aplicação simultânea de pressão. Desta forma, a técnica possibilita a obtenção de materiais com altas densidades, enquanto a temperatura de sinterização é atingida rapidamente em alguns minutos.

O ciclo térmico realizado e as condições de processamento utilizadas estão apresentadas, respectivamente, na Figura 3.3 e Tabela 3.7, que resultaram na obtenção de corpos de prova sinterizados no formato de disco, cujas dimensões foram em média 10 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. As ilustrações esquemática e real dos corpos de provas estão mostradas, respectivamente, nas Figuras. 3.4 e 3.5.

Vale ressaltar que, com a utilização da técnica SPS nestas condições, pode-se finalmente obter MGFs sinterizados e sem a presença marcante de defeitos como trincas, delaminações e empenamentos aparentes e visíveis, tão decorrentes de quando se processou as mesmas misturas, através da prensagem uniaxial a frio seguida da sinterização convencional no forno.

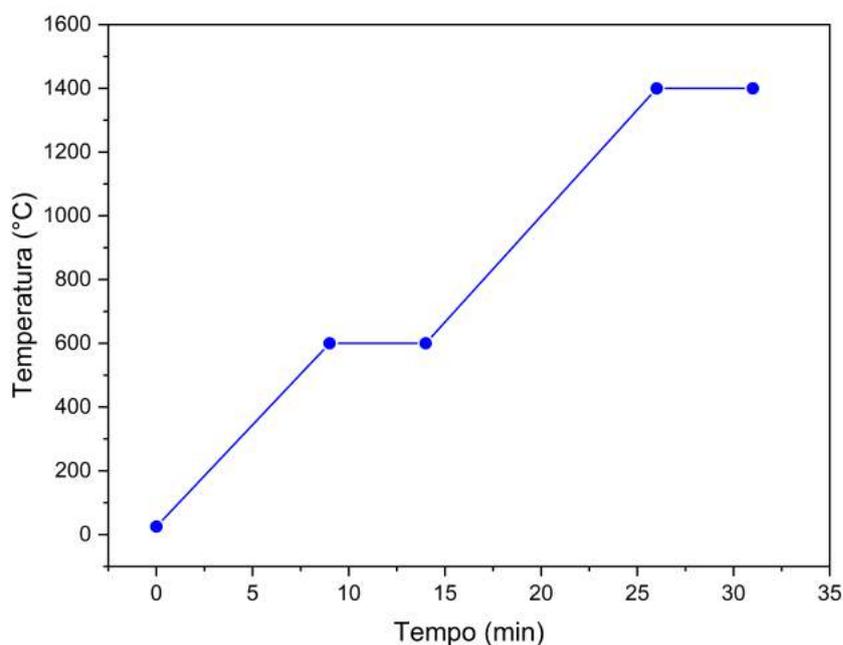


Figura 3.3 – Ciclo térmico realizado no SPS

Tabela 3.7 – Condições de processamento do SPS.

Pressão (MPa)	Temperatura de Sinterização (°C)	Taxas de aquecimento (°C/min)	Diâmetro das matrizes (mm)
50	1400 ~	25 / 65	10 / 20

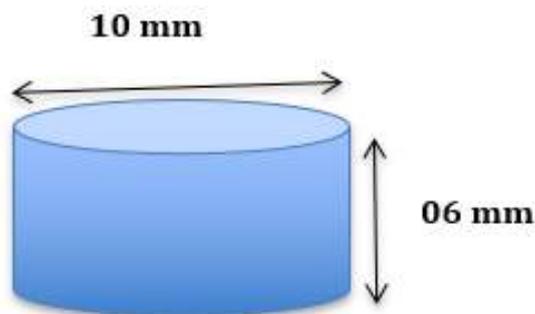


Figura 3.4 – Ilustração esquemática dos corpos de prova obtidos pela técnica SPS



Figura 3.5 – Ilustração real dos corpos de prova obtidos pela técnica SPS

As misturas da Tabela 3.5 resultaram em 7 (sete) grupos de amostras diferentes: 2 (dois) grupos de controle e 5 (cinco) grupos de tratamento. Os grupos de controle foram constituídos por materiais homogêneos já analisados em pesquisas anteriores (GOMES, 2004; JESUS, 2016; SANTOS, 2016), formados exclusivamente pelas misturas 1 ou 3.

Já os grupos de tratamento foram constituídos por MGFs contendo de 2 a 4 camadas distintas ao longo de suas respectivas espessuras, formados pela alternância das misturas de 1 a 5 da mesma TAB. 3.5.

É importante frisar e ressaltar que se fixou o volume ocupado por cada uma das camadas, ao mesmo tempo que eram conhecidas as suas respectivas densidades teóricas. Com isso, calculou-se a massa do pó de cada mistura para preenchimento da matriz, de tal forma que se obteve as mesmas espessuras em cada camada formadora do MGF.

A Tabela 3.8 apresenta os grupos formados, as suas respectivas quantidades de camadas, as misturas da Tabela 3.5 e espessuras de cada camada que compuseram os MGFs.

Tabela 3.8 – Grupos formados de corpos de prova.

Grupos		Quantidade de camadas	Misturas da TAB. 3.5	Espessura de cada camada
Controle	A	Uma	1	6 mm
	B	Uma	3	6 mm
Tratamento	C	Duas	1 e 3	3 mm
	D	Três	1, 2 e 3	2 mm
	E	Três	1, 3 e 4	2 mm
	F	Quatro	1, 2, 3 e 4	1,5 mm
	G	Quatro	1, 2, 3 e 5	1,5 mm

3.2.8 Densidade Aparente

A densidade aparente das amostras sinterizadas foram obtidas no laboratório de cerâmica do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), através do método de imersão baseado no princípio de Arquimedes, seguindo a norma ABNT NBR 16661:2017. A massa imersa foi medida com a amostra mergulhada em um bécher contendo água destilada. Após a leitura, as amostras foram removidas com uma pinça e envolvidas em um pano seco para retirar o excesso de água de sua superfície e novamente levadas até a balança para medição da massa úmida. Depois disso, as amostras foram encaminhadas para uma estufa de secagem por um período de 2 horas a uma temperatura de 100 °C e levadas novamente para a mesma balança digital, a fim de que pudessem ser obtidos os valores de massa seca.

Adquiridos os valores das massas úmidas (m_u), imersas (m_i) e secas (m_s) de todas as amostras, seguiu-se de acordo com a norma para o cálculo do volume aparente, porosidade aparente e densidade aparente. Neste ensaio, o líquido saturante empregado foi água destilada, cuja massa específica (m_e) adotada foi de 1 g/cm³.

O volume aparente (v_a) representa o volume do material sólido mais o volume dos poros abertos e fechados (EQ. 3.1). A porosidade aparente (p_a) é o quociente do volume dos poros abertos do corpo de prova pelo volume aparente do mesmo (EQ. 3.2). A densidade aparente (d_a) é representada pelo quociente da massa do corpo de prova seco pelo volume aparente (EQ. 3.3).

$$v_a(g/cm^3) = \frac{m_u - m_i}{m_e} \quad (3.1)$$

$$p_a(\%) = \frac{m_u - m_s}{v_a \cdot m_e} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

$$d_a(g/cm^3) = \frac{m_s}{v_a} \quad (3.3)$$

Substituiu-se a EQ. 3.1 nas EQs. 3.2 e 3.3, obtendo-se assim respectivamente, a porosidade aparente e a densidade aparente em função apenas das massas calculadas neste ensaio (EQs. 3.4 e 3.5).

$$p_a(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

$$d_a(g/cm^3) = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot m_e \quad (3.5)$$

A densidade relativa foi expressa como o quociente da densidade aparente pela densidade teórica (EQ. 3.6). A densidade teórica foi calculada pela regra das misturas, baseada nas densidades esperadas das misturas iniciais deste trabalho.

$$\rho_{relativa}(\%) = \frac{d_a}{d_{teorica}} \cdot 100\% \quad (3.6)$$

3.2.9 Comportamento Dinâmico

O estudo do comportamento dinâmico se dá por meio do aumento da taxa de deformação, onde a inércia e a cinética no interior do material são de grande importância. Este estudo envolve desde o entendimento físico-químico até o modelamento computacional, e pode ser aplicado na produção e avaliação de blindagens balísticas, em previsões de respostas a terremotos, soldagem por explosão, entre outros (MEYERS, 1994).

No comportamento quase-estático, os átomos ou moléculas se comportam de forma homogênea em relação à carga aplicada a uma velocidade constante. Na deformação dinâmica, tem-se a atuação de ondas de tensão, que permitem ao material obter respostas não homogêneas em seu interior, pois os átomos que estão na frente sentem a energia de impacto antes dos que estão mais afastados.

Existem alguns métodos que podem ser utilizados na produção de deformação dinâmica, tais como: chapas voadoras aceleradas explosivamente, armas eletromagnéticas e outros meios que permitem a liberação de uma intensa energia. A Barra Kolsky, conhecida

como Barra de pressão Hopkinson, tem sido amplamente aceita como ferramenta de caracterização para obter respostas dinâmicas dos materiais deformados em taxas intermediárias de deformação de aproximadamente $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ (CHEN; SONG, 2010).

Os ensaios dinâmicos foram executados no laboratório de materiais do Centro Tecnológico do Exército (CTEx). A Figura 3.6 apresenta a Barra Hopkinson utilizada. Ela é composta basicamente por 3 (três) barras: impactadora, incidente e transmissora, todas confeccionadas de aço maraging 350.

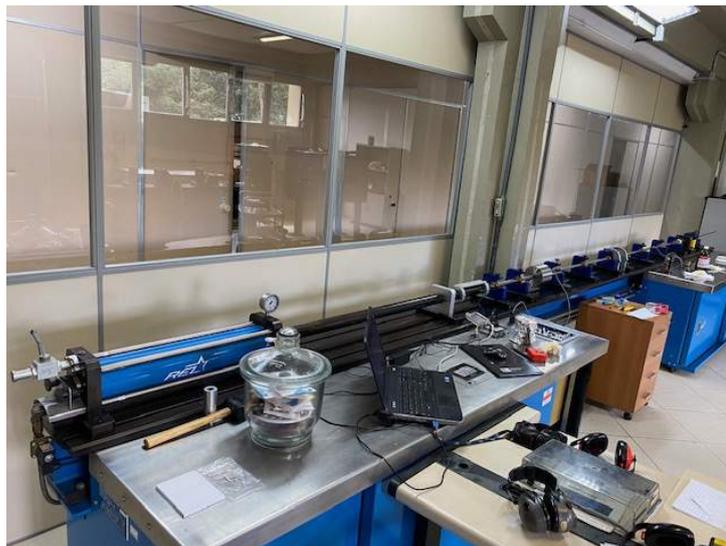


Figura 3.6 – Barra Hopkinson do CTEx

A barra impactadora aplica um impacto externo na barra incidente, gerando uma onda de tensão elástica, a qual é propagada para a amostra e, conseqüentemente, para a barra transmissora. Quando a onda chega na interface entre a barra incidente e a amostra, parte da onda é refletida e retorna, enquanto o restante é transmitido para a barra transmissora (CHEN; SONG, 2010).

As dimensões dos corpos de prova são um dos fatores que mais influenciam o experimento na barra Hopkinson. A razão de aspecto entre a espessura e o diâmetro do corpo de prova preferencialmente varia entre 0,5 a 1 (RAMESH, 2008). No caso específico deste trabalho, as amostras apresentaram em média 6 mm de espessura e 10 mm de diâmetro.

Paralelo a isto, foram utilizadas 4 (quatro) amostras “sacrifício” confeccionadas em forma de disco, com diâmetro igual a 25 mm e espessura 10 mm e feitas de aço maraging 350 para apresentar dureza e análise química muito próximas com o sistema de barras do equipamento. O objetivo foi proteger as barras incidente e transmissora no momento do impacto com as amostras cerâmicas, gerando simultaneamente a menor interferência possível no sinal e, conseqüentemente, nos resultados. A Figura 3.7 ilustra estas amostras utilizadas.



Figura 3.7 – Amostras “sacrifício” para proteção do sistema de barras

Strain-gauges foram posicionados sobre as barras, para medir os pulsos das ondas incidente, refletido e transmitido, com os quais através de relações matemáticas específicas, obtiveram-se os diagramas tensão-deformação e taxas de deformação-tempo. Além disso, amostras de cobre puro chamadas “pulso shaper”, com espessura de 0,87 mm, foram coladas na barra incidente por ocasião de cada ensaio. Elas funcionam como uma espécie de filtro mecânico, para amenizar os efeitos de dispersão, reduzindo as oscilações das curvas, melhorando o nível e a qualidade do sinal no momento de impacto entre a barra impactadora e a barra incidente. O tratamento dos resultados obtidos nestes ensaios dinâmicos foi realizado no software Sure-Pulse da empresa ReL, Inc.

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises das superfícies de fratura foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica do IME, em um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250. Antes de as amostras serem levadas ao microscópio, as superfícies de fratura passaram inicialmente por um processo de preparação e livre de contaminação.

Para isto, foi utilizado um sistema de deposição de película a alto vácuo da marca Leica, modelo EM ACE 600, para recobrimento metálico nestas superfícies. O objetivo foi produzir um revestimento condutivo de metal muito fino, no caso específico deste trabalho a deposição foi de ouro, para auxiliar no escoamento de condução dos elétrons durante as análises, favorecendo a visualização sem que ocorresse o fenômeno do carregamento.

Através da utilização de 2 (dois) detectores, Everhart – Thornley Detector (ETD) e Back-Scattered Electron Diffraction (BSED), respectivamente, um detector de elétrons

secundários (menor energia) e o outro de elétrons retroespalhados (maior energia), o MEV permitiu observar a morfologia e microestrutura das amostras, propagação de trincas, tipos de fraturas, formação de novas fases, tamanho de grão, topografia e composição.

Esta última, a composição, está relacionada diretamente com o BSED, o qual permitiu principalmente a diferenciação de camadas ao longo das superfícies dos MGFs, com uma especial atenção às regiões de interface. Estas áreas são críticas para a concentração de tensões residuais, oriundas das retrações lineares das diferentes camadas e o principal responsável por trincas e delaminações neste sistema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos pós cerâmicos

4.1.1 Tamanho de Partícula

De acordo com o item 3.2.2, as análises de distribuição e tamanho de partículas foram realizadas nas 5 (cinco) amostras em forma de pó dos materiais enumerados no item 3.1 deste trabalho, conforme recebidos dos respectivos fabricantes: os dois tipos de aluminas, nióbia, fluoreto de lítio e zircônia. As Figuras 4.1 a 4.5 apresentam as curvas de distribuição granulométrica obtidas, enquanto a Tabela 4.1 mostra os diâmetros e as áreas superficiais específicas dos tamanhos de partículas encontrados.

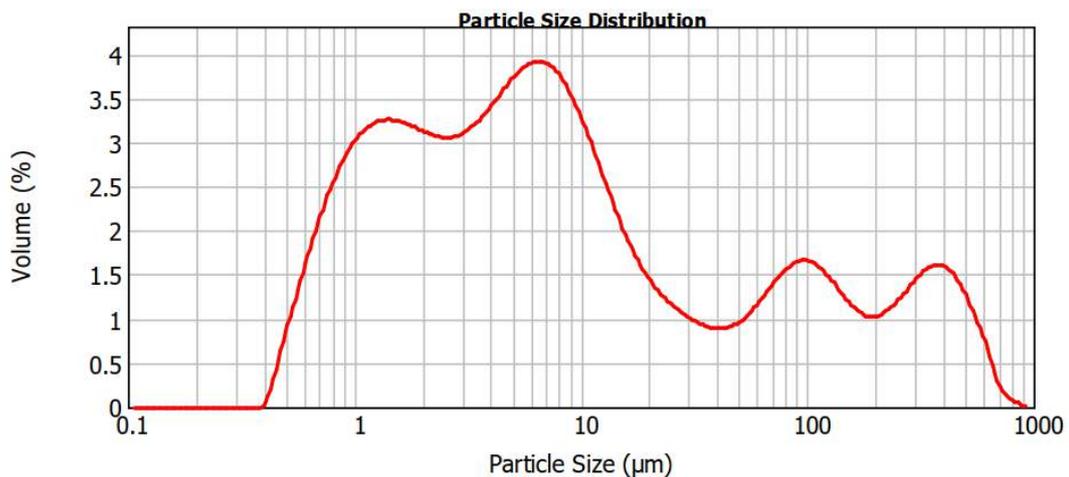


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica de Al_2O_3 (m).

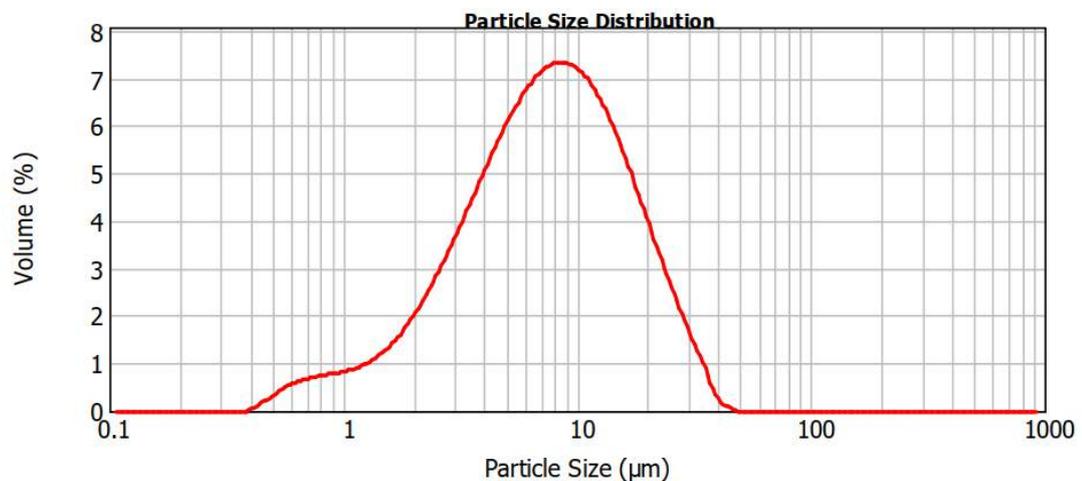


Figura 4.2 – Distribuição granulométrica de Al_2O_3 (n).

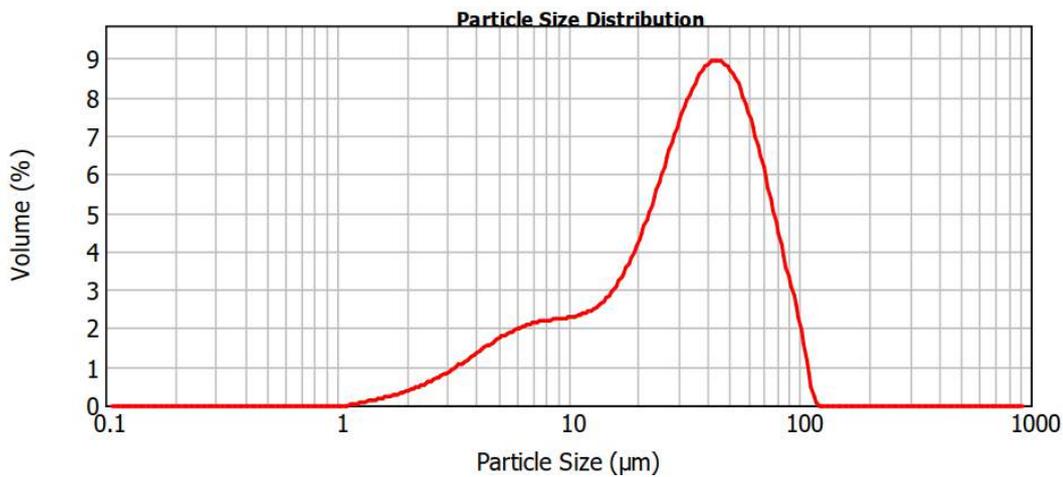


Figura 4.3 – Distribuição granulométrica de Nb₂O₅.

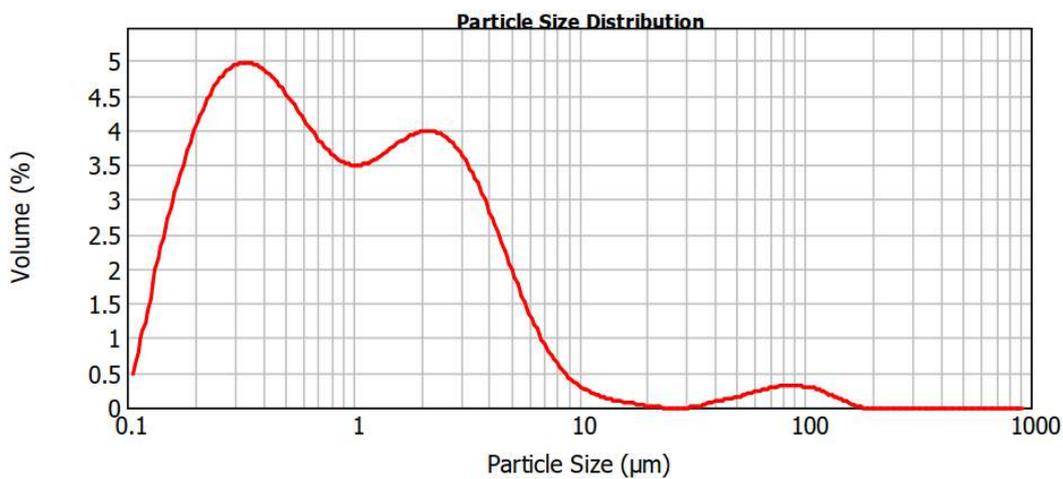


Figura 4.4 – Distribuição granulométrica do LiF.

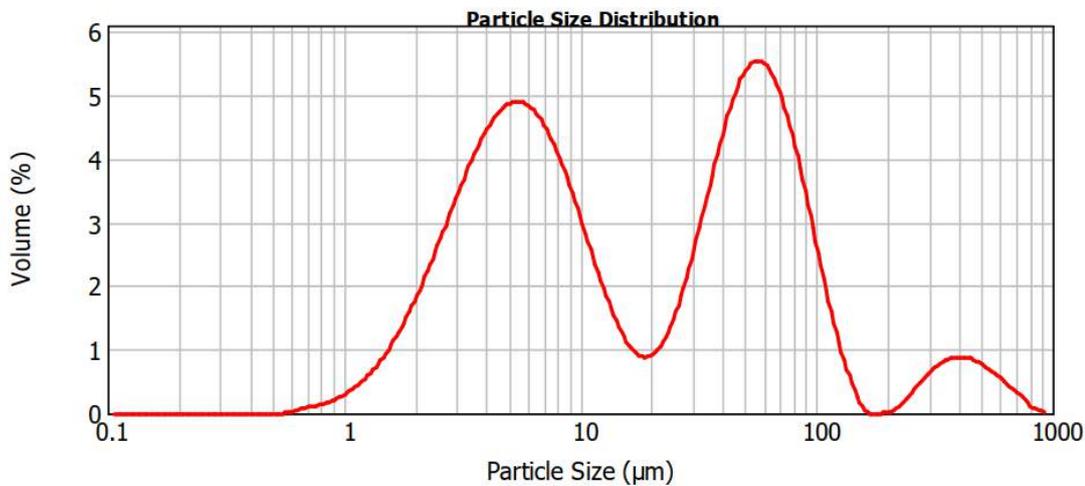


Figura 4.5 – Distribuição granulométrica de ZrO₂.

Tabela 4.1 – Tamanhos de partículas e áreas superficiais encontrados.

Material	Diâmetro em 10% (μm)	Diâmetro em 50% (μm)	Diâmetro em 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)	Área superficial específica (m^2/g)
Al_2O_3 (m)	0,999	6,366	206,427	2,907	2,06
Al_2O_3 (n)	2,182	7,461	19,538	4,462	1,34
Nb_2O_5	6,657	33,798	71,303	16,456	0,365
LiF	0,200	0,772	4,147	0,496	12,1
ZrO_2	2,832	13,728	92,323	7,185	0,835

A Tabela 4.1 permitiu observar que o tamanho médio de partícula da Al_2O_3 (m) (2,907 μm) é muito próximo do relatado pelo seu próprio fabricante (3 μm). Em contrapartida, o mesmo não ocorreu para Al_2O_3 (n) e a zircônia. Estes pós cerâmicos apresentaram tamanhos médios de partículas, respectivamente, de 4,462 μm e 7,185 μm , muito superiores aos especificados pelos seus respectivos fabricantes, de 140 nm e 0,04 μm . Possivelmente, os valores referem-se a aglomerados, que não foram devidamente dispersos no decorrer das análises.

Percebeu-se também pela leitura da Tabela 4.1, que os pós cerâmicos obtiveram diferenças bastante significativas em seus tamanhos de partículas e áreas superficiais específicas. Este fato pode fazer com que a completa densificação dos materiais formados por estes pós seja difícil de atingir. Em contrapartida, os pós cerâmicos apresentaram simultaneamente amplas distribuições no tamanho de partícula, o que segundo Mangulkar e Jamkar (2013) pode favorecer o empacotamento do material, pois os espaços vazios formados entre as partículas grandes podem ser preenchidos por partículas menores, reduzindo o volume de vazios.

Conforme o item 3.2.1 deste trabalho, a preparação das misturas consistiu na realização das etapas iniciais do processamento cerâmico: mistura, moagem, secagem, desaglomeração e peneiramento dos pós. A moagem realizada em um moinho de bolas de baixa energia não promove a cominuição, apenas a homogeneização dos pós cerâmicos. Contudo, o maceramento auxilia na dispersão das partículas, reduzindo os aglomerados e o peneiramento seleciona as partículas para melhorar o empacotamento e facilitar a densificação do material.

Estes resultados ajudam a compreender os possíveis efeitos do tamanho de partícula sobre a densidade do material. A formação de aglomerados produz efeitos negativos sobre a densificação e sabe-se segundo Yan et al. (2009), que uma dispersão homogênea das partículas de reforço em uma matriz otimiza a melhoria das propriedades mecânicas.

O tamanho de partícula é um dos parâmetros utilizados no controle da sinterização.

Jung e Choi (1998) abordaram que a introdução de um gradiente de partículas pode reduzir os efeitos deletérios das diferentes taxas de densificação, ao mesmo tempo que as variações no empacotamento dos pós podem causar deformações durante a sinterização.

Vale ressaltar ainda o importante fenômeno da percolação, a qual se traduz em um dos principais mecanismos de segregação. A percolação se dá preferencialmente em partículas menores, e em menor escala, nas mais densas. Em virtude da tendência que as partículas menores têm de percolar entre as maiores, este fenômeno pode possivelmente afetar e dificultar substancialmente a densificação.

4.1.2 Difração de Raios X

De acordo com o item 3.2.3, realizou-se a difração de raios X nas 5 (cinco) misturas de pós contidas na Tabela 3.5, antes e após a sinterização das mesmas. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os difratogramas obtidos.

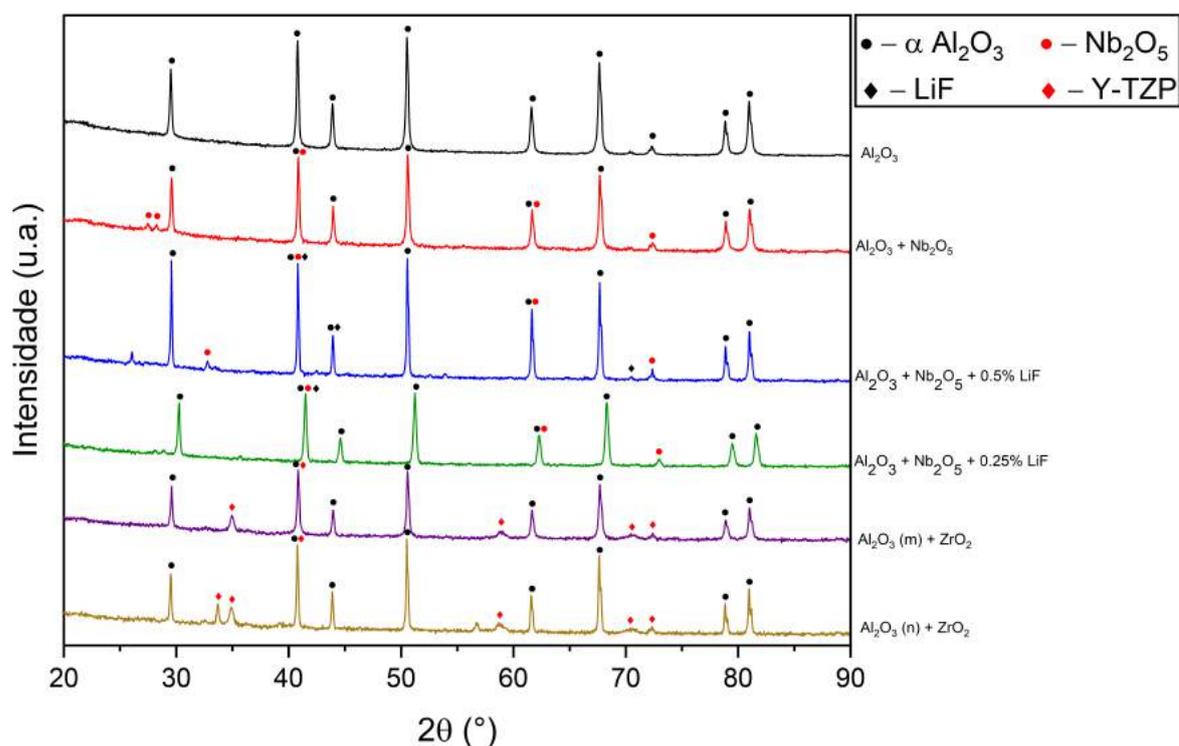


Figura 4.6 – Difratograma das misturas antes da sinterização.

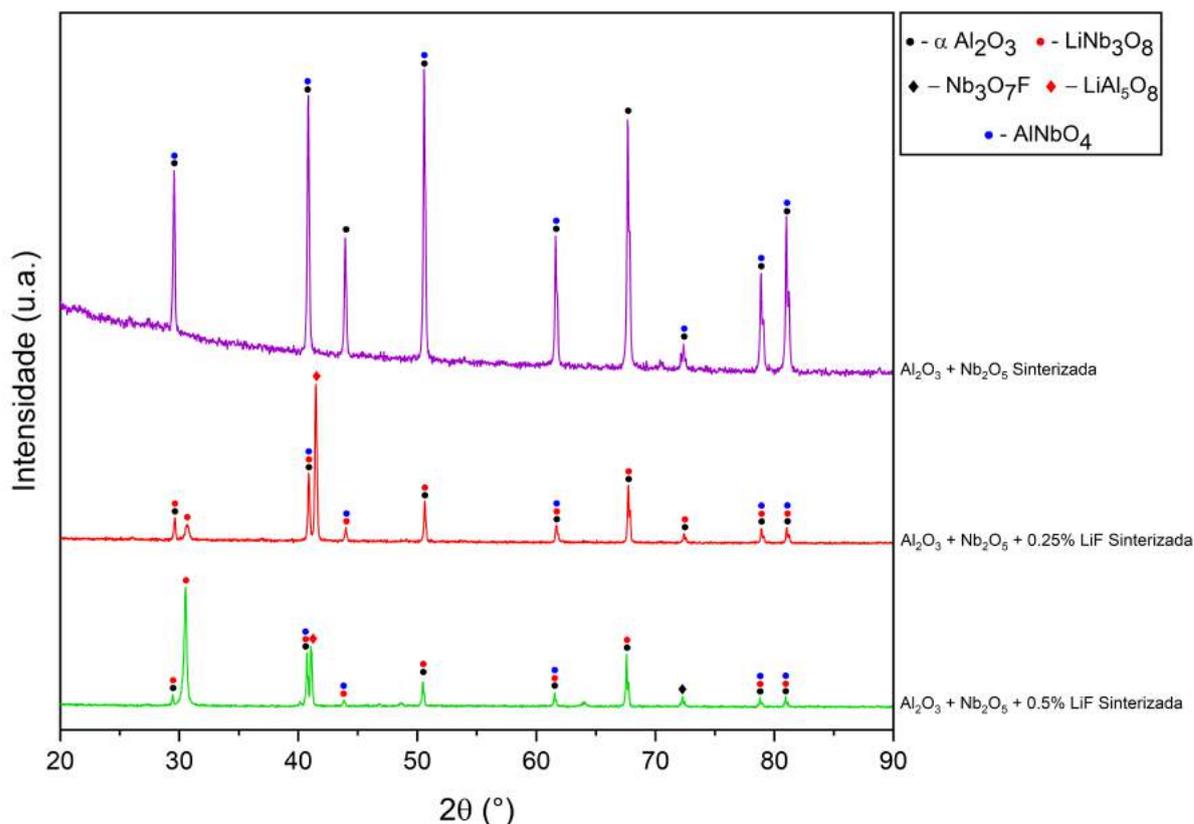


Figura 4.7 – Difratoograma das misturas após a sinterização.

A Figura 4.6 permitiu observar as fases formadas pelas misturas de pós cerâmicos antes da sinterização. Confirmou-se a presença de alumina na fase α e de estrutura romboédrica, enquanto a nióbia foi identificada em 2 (duas) fases distintas: uma com estrutura ortorrômbica e outra de estrutura monoclinica. O fluoreto de lítio apresentou uma única fase de estrutura cúbica encontrada e notou-se uma discreta elevação na intensidade dos picos de fluoreto de lítio com o aumento de sua adição.

Além disso, houve a detecção de duas fases da zircônia policristalina: uma fase tetragonal em quantidade majoritária e uma pequena quantidade da fase de zircônia monoclinica. Detecção esta esperada, por conta da zircônia estar adicionada com 3% em mol de ítria, que a permite permanecer estabilizada na fase tetragonal. De qualquer forma, é difícil identificar com segurança as presenças das fases cristalinas da zircônia, devido aos parâmetros de rede possuírem valores muito próximos e os picos de difração de raios X terem uma pequena diferença nos valores de 2θ , resultando em uma sobreposição de picos.

A Figura 4.7 permitiu observar as fases formadas pelas misturas de pós cerâmicos após a sinterização. A fase α da alumina foi novamente detectada, enquanto surgiram algumas outras fases decorrentes da sinterização entre alumina, nióbia e fluoreto de lítio, já identificadas em trabalhos anteriores.

O niobato de alumínio (AlNbO₄), resultante da síntese entre a alumina e a nióbia,

foi alvo de estudos como Gomes (2004) e Trindade (2012). Esta fase dirige-se para os contornos de grãos da alumina, controlando o crescimento dos contornos de grãos e intensificando a eliminação de poros ao longo dessas fronteiras, resultando no aumento da densidade das amostras pós-sinterização.

O niobato de lítio (LiNb_3O_8), o fluoreto de nióbio ($\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$) e o aluminato de lítio (LiAl_5O_8), resultantes da síntese entre alumina, nióbia e fluoreto de lítio, foram alvos de estudos como Jesus (2016), Santos (2016) e Silveira et al. (2020). A presença das fases formadas entre Nb_2O_5 e LiF , tais como $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ e LiNb_3O_8 , contribuíram para melhorar o comportamento de densificação na sinterização da alumina, enquanto a presença da fase LiAl_5O_8 , oriunda da reação entre Al_2O_3 e LiF , foi prejudicial neste processo.

A zircônia possui uma baixa solubilidade na alumina. O diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, apresentado na Figura 3.7 deste trabalho, mostrou uma pequena região de solubilidade da zircônia na alumina em temperaturas altas (aproximadamente 1% acima de 1600°C) formando uma solução sólida, sendo que as demais composições químicas resultam apenas em uma mistura de Al_2O_3 e ZrO_2 .

4.2 Prensagem Uniaxial a Frio e Sinterização Convencional

De acordo com os itens e , houve diversas tentativas de conformação por prensagem uniaxial a frio, seguida de sinterização convencional no forno, para obtenção dos MGFs sinterizados.

As tentativas passaram por 3 (três) pressões de compactação (50 MPa, 40 MPa e 30 MPa), 4 (quatro) matrizes metálicas (duas em forma de disco com 20 mm e 12 mm de diâmetro interno, uma terceira em forma quadrada com 27 mm de lado e uma quarta com seção reta hexagonal com 33 mm de lado e 10 mm de espessura) e 3 (três) métodos diferentes de aplicação de pressão durante a conformação.

A Figura 4.8 apresenta alguns dos defeitos que dificultaram a obtenção e a reprodutibilidade dos corpos de prova.



Figura 4.8 – Defeitos apresentados nos MGFs.

Os defeitos mais presentes e marcantes visualmente foram: trincas, delaminações, empenamentos e fraturas. Segundo Brito (2005), as fraturas podem ocorrer principalmente a altas pressões. A formação de delaminações geralmente está sujeita no momento da ejeção do corpo verde devido ao aumento da pressão durante a compactação. Além disso, podem ser observadas também fraturas cônicas, originadas pelo efeito mola, oriundo do alívio da pressão excessiva aplicada, contribuindo para a formação de tais defeitos.

Albaro (2001) afirmou que durante a prensagem uniaxial a frio, a pressão não é integralmente transmitida a todas as regiões da peça. Isto faz com que partes do corpo possuam diferentes gradientes de densificação, acarretando num processo inicial de fissura na sinterização, causada pela concentração de tensões.

De qualquer forma, apesar de todas as dificuldades encontradas, 3 (três) resultados podem ser mencionados: percebeu-se que, pressões menores de compactação (30 MPa), matrizes em forma de disco e aplicação de uma pré-carga inicial após a adição de cada camada, contribuíram para uma menor incidência de defeitos, pela análise visual da integridade das amostras.

Todas estas observações encontram amparo na literatura. Trindade (2012), ao estabelecer a otimização da pressão de compactação na prensagem uniaxial a frio em materiais cerâmicos à base de alumina e nióbia, comentou que baixas pressões propiciavam

um menor índice de defeitos internos, contudo geravam também densidades a verde insuficientes para boas densificações nos corpos de prova sinterizados.

Leushake et al. (1999), ao abordarem a técnica de coprensagem realizada em MGFs, afirmaram que o melhor método de aplicação foi uma ligeira compactação inicial de apenas aproximadamente 10% da carga total, após a adição do pó de cada camada, finalizando com a aplicação de toda a carga.

Sun, Sneller e Kwon (2009) das variáveis de processamento sobre a obtenção de MGFs alumina/zircônia conformadas por prensagem uniaxial. Eles ressaltaram as dificuldades do controle dessas variáveis na etapa de conformação, para otimizar a sinterização.

Klein (2002) relacionou os principais problemas associados ao processo de prensagem uniaxial aos gradientes de densidade e compacidade ao longo da peça a verde, tais como fraturas e empenamentos das peças obtidas.

Por conta de tudo isso, foi imprescindível para dar continuidade a esta pesquisa, a busca por outro método para conformar e sinterizar as amostras cerâmicas com gradiente funcional deste trabalho. Método este, que além de permitir a produção de peças com geometrias mais complexas, minimiza também os efeitos de gradientes de pressão ao longo da peça e seus efeitos deletérios de retração diferencial. Prensagem isostática a frio e prensagem a quente apareceram como alternativas iniciais, mas o caminho sugerido e seguido foi pelo *Spark Plasma Sintering* (SPS).

4.3 Análise Dilatométrica

De acordo com o item 3.2.6, realizou-se as análises dilatométricas nas 5 (cinco) misturas da Tabela 3.5. Inicialmente, foram encontradas as curvas de dilatometria, obtidas através da medição da primeira derivada da variação longitudinal dL relativa ao comprimento inicial das amostras L_0 em função da temperatura de ensaio. Estas curvas permitiram observar a temperatura de início de retração de cada mistura.

Neto (2016) frisou que é importante analisar também os valores de retração após todo o ciclo de queima, medido no dilatômetro para uma temperatura de 250°C aproximadamente, para compatibilização dos MGFs. Por isto, as curvas a seguir não contemplam apenas o aquecimento, mas também o resfriamento de cada mistura, conforme apresentadas na Figura 4.9.

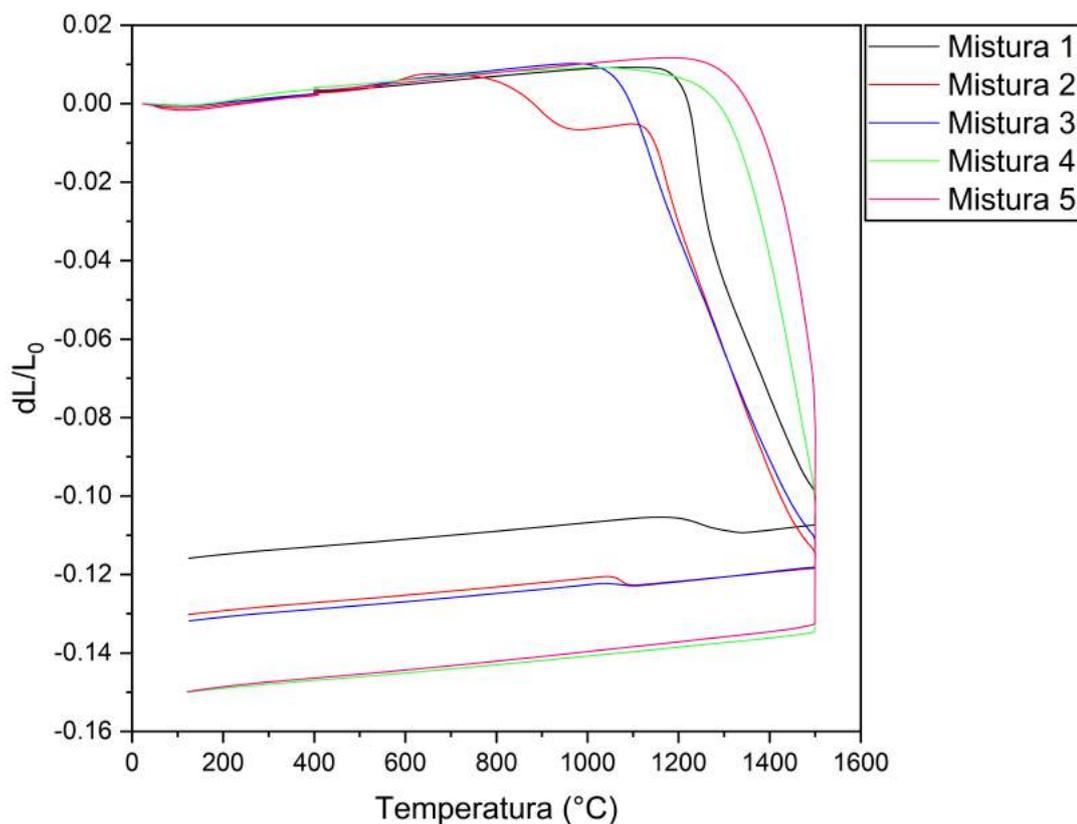


Figura 4.9 – Curvas obtidas no ensaio de dilatométrica.

Determinou-se também, a taxa de retração das composições em função da temperatura. As curvas foram geradas por meio da primeira derivada de dL/L_0 em relação ao tempo e plotadas versus a temperatura. Estas curvas, conforme apresentadas na Figura 4.10, permitiram observar a temperatura de máxima taxa de densificação de cada mistura.

Segundo Pouchly e Maca (2010), devido ao fato de que durante o resfriamento não ocorre nenhum evento térmico derivado da queima ou sinterização do compósito cerâmico, somente foram apresentadas as taxas de retração linear durante o aquecimento das amostras.

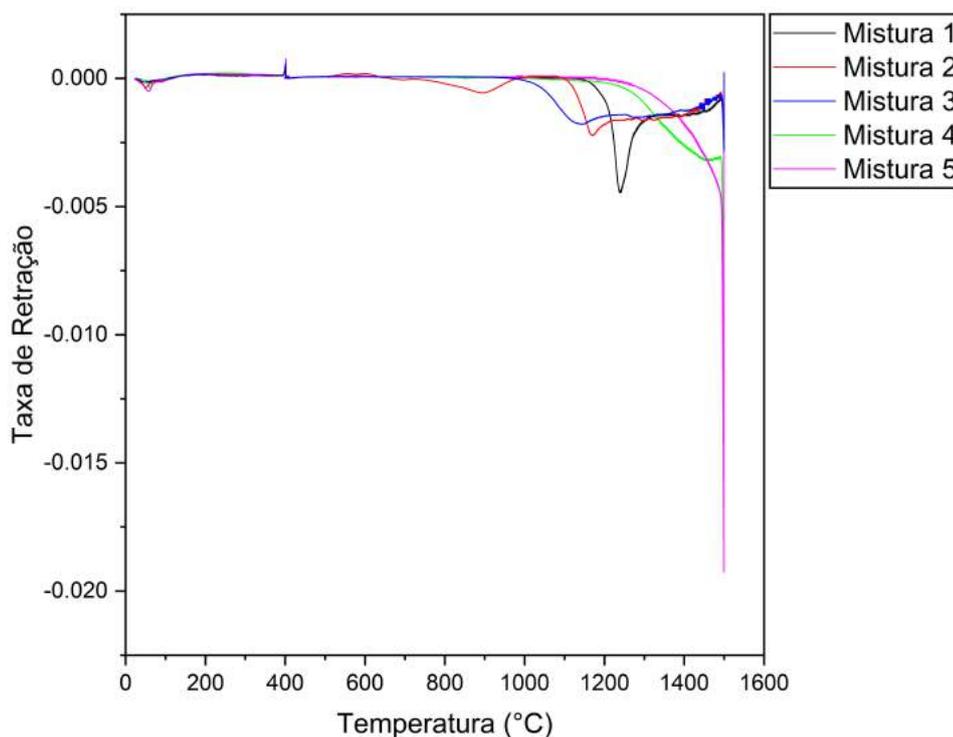


Figura 4.10 – Taxas de retração linear em função da temperatura.

De posse das temperaturas de início de retração e de máxima taxa de densificação de cada mistura, além das retrações ao final do aquecimento (1500 °C) e final do resfriamento (250 °C), foi possível montar a Tabela 4.2 e assim avaliar e comparar o comportamento térmico de cada mistura durante todo o ciclo de sinterização.

Tabela 4.2 – Comportamentos térmicos das misturas.

Misturas	Temp. de início de retração	Temp. de máx. taxa de densificação	Retração em 1500°C	Retração em 250°C	Retração no resfriamento
1	1091°C	1240°C	10,0%	11,4%	0,14
2	943°C	1170°C	11,5%	12,8%	0,11
3	956°C	1140°C	11,2%	13,0%	0,16
4	1005°C	1470°C	10,4%	14,8%	0,42
5	1170°C	1500°C	9,0%	14,8%	0,64

Jesus (2016) e Santos (2016) estudaram as influências do LiF como agente de sinterização em presença de fase líquida no composto cerâmico 96% Al₂O₃- 4% Nb₂O₅. O LiF tem baixo ponto de fusão (865 °C), fato este que possivelmente possibilitou as misturas 2 e 3 apresentarem o início da sinterização e máxima taxa de densificação em temperaturas significativamente mais baixas que as misturas 1, 4 e 5, conforme observou-se na Tabela 4.2.

Em contrapartida, percebeu-se também pela mesma tabela, que as misturas 4 e 5, formadas por Al_2O_3 e ZrO_2 , necessitaram de temperaturas mais elevadas para obter máxima taxa de densificação. Sun, Sneller e Kwon (2009) estudaram a otimização dos parâmetros de processamento para obtenção de MGFs à base de Al_2O_3 - ZrO_2 . Neste estudo, a temperatura de sinterização utilizada por eles realmente foi mais elevada, acima de 1500°C , para obtenção de melhores resultados.

Outro ponto importante, a destacar da Tabela 4.2, foram as retrações sofridas pelas misturas durante o processo de resfriamento. Conforme já mencionado, é importante analisar também os valores de retração após todo o ciclo de queima, medido no dilatômetro para uma temperatura de 250°C aproximadamente, para compatibilização dos MGFs. As retrações sofridas durante o resfriamento pelas misturas 1, 2 e 3 ficaram proporcionalmente bem próximas, 0,14, 0,11 e 0,16, respectivamente, enquanto as misturas 4 e 5 apresentaram retrações muito maiores que o conjunto de misturas anteriores, 0,42 e 0,64, respectivamente.

Wang, Chen e Hirai (2000) afirmaram que as misturas que compõem as diferentes camadas de um MGF devem ser cuidadosamente selecionadas e controladas, para minimizar tensões internas oriundas das distintas taxas de retração de cada camada. Portanto, existe a possibilidade de um MGF ter o seu projeto sensivelmente comprometido, caso as suas camadas contemplem misturas com análises dilatométricas significativamente diferentes entre elas.

Além disso, analisou-se também a variação do coeficiente de expansão térmica (α) durante todo o ciclo de aquecimento. Conforme já mencionado, a expansão térmica tem um papel chave quando 2 (dois) ou mais materiais são combinados em situações que são submetidos a mudanças de temperatura. Por isto, é fundamental minimizar as diferenças de α em materiais em contato. A Figura 4.11 apresenta as curvas em questão.

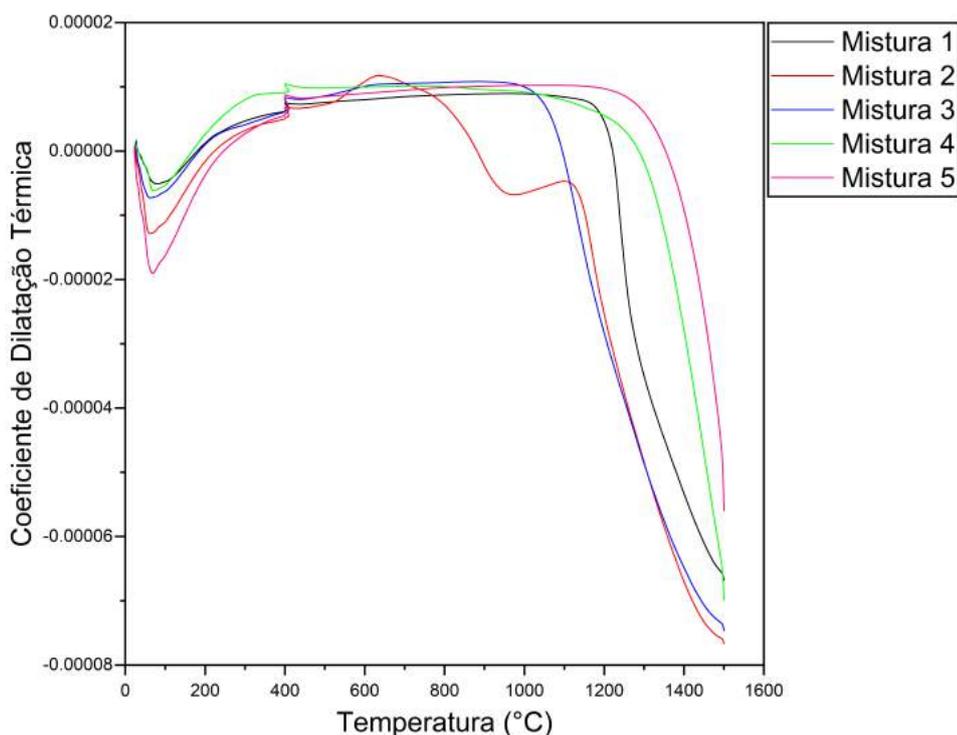


Figura 4.11 – Coeficiente de dilatação térmica linear em função da temperatura.

A Figura 4.11 permitiu observar que a mistura 2 destoou-se das demais curvas em um determinado trecho do aquecimento, entre 800°C a 1100°C, aproximando-se após isso novamente da mistura 3. Este comportamento da mistura 2 deve-se possivelmente à mesma atuação do LiF já citada anteriormente neste mesmo item. Esperava-se que as misturas 2 e 3, por conta da semelhança em suas composições químicas, apresentassem basicamente o mesmo comportamento em todo o ciclo de aquecimento.

De qualquer forma, ao final deste ensaio, percebeu-se novamente o mesmo padrão obtido anteriormente nas FIG 4.9 e 4.10: misturas 2 e 3 e misturas 4 e 5 bem próximas entre si, e a mistura 1 sempre mais próxima das misturas 2 e 3 do que das misturas 4 e 5. Notou-se também, uma tendência geral de aproximação das misturas 4 e 5 das demais, em temperaturas mais elevadas e acima do patamar de ensaio.

4.4 Spark Plasma Sintering (SPS)

De acordo com o item 3.2.7, procedeu-se com a sinterização dos corpos de prova dos grupos de controle e de tratamento pela técnica SPS, conforme a ordem, a quantidade e a composição química das camadas descritas na Tabela 3.8.

A Tabela 3.7 apresentou as condições de processamento. Utilizou-se inicialmente uma matriz circular com 20 mm de diâmetro, contudo o equipamento não conseguiu sinterizar o corpo de prova na temperatura solicitada. O sistema não atingiu a temperatura

programada por uma questão de limitação do equipamento. Quando se utilizou a matriz circular com 10 mm de diâmetro, a corrente máxima foi suficiente para sinterizar todas as amostras no patamar de 1400°C.

Em relação ao aquecimento, para saber qual taxa se ajustaria melhor às condições de processamento na sinterização, realizou-se 2 (dois) ciclos de aquecimento com as respectivas taxas (25 °C/min e 65 °C/min) em amostras contendo apenas a mistura 1 da Tabela 3.5 deste trabalho (96% Al₂O₃ + 4% Nb₂O₅). As curvas térmicas contendo cada uma das taxas de aquecimento estão apresentadas na Figura 4.12.

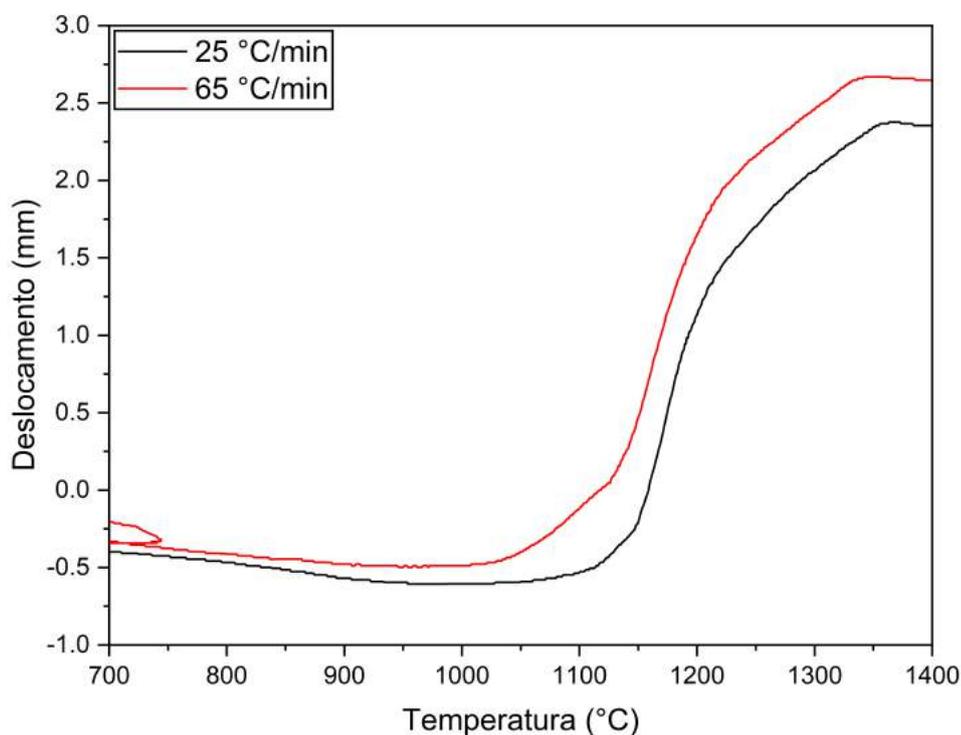


Figura 4.12 – Curvas térmicas das taxas de aquecimento.

O eixo y (deslocamento) representa os valores em mm de expansão (faixa negativa) e contração (faixa positiva) das amostras. Apesar do aquecimento ter sido iniciado na temperatura ambiente, as temperaturas só se ajustaram por volta dos 700 °C.

Isto porque, por conta da configuração do equipamento, o pirômetro óptico só iniciou o controle da temperatura a partir dos 574 °C. Por conta disso, o ciclo térmico ilustrado na Figura 3.3 apresentou uma isoterma de alguns minutos em 600 °C, justamente para regular este pirômetro óptico, de modo a realizar leituras mais confiáveis e ajustadas. Sendo assim, preferiu-se de uma maneira padronizada neste trabalho, iniciar a comparação das curvas térmicas a partir de 700 °C.

A Figura 4.12 permitiu observar que a maior taxa de aquecimento (65 °C/min) ofereceu melhores condições no decorrer de todo ciclo térmico no SPS, tais como: menores

valores de expansão e maiores valores na contração do material, além de uma menor temperatura para início da sinterização.

Estas informações vão de encontro com a literatura, pois Olevsky, Kandukuri e Froyen (2007) ao estudarem os impactos de altas taxas de aquecimento na consolidação de materiais por SPS, perceberam que a utilização de taxas maiores de aquecimento durante a sinterização permitiu a passagem rápida por mecanismos não densificantes como a difusão superficial, promovendo a ativação direta de mecanismos densificantes, tais como as difusões por contorno de grão e volumétrica, que passaram a predominar perante os demais mecanismos durante o aquecimento.

Desta forma, altas taxas de aquecimento promovem altas taxas de densificação, tornando possível também a sinterização com menores tempos de patamar. Por conta destes motivos, a taxa de aquecimento de 65 °C/min foi a utilizada na sinterização por SPS de todos os grupos de corpos de prova formados neste trabalho.

O SPS não foi apenas útil na sinterização das amostras. Enquanto a análise dilatométrica, descrita no item anterior, acompanhou o comportamento térmico de cada mistura, a técnica SPS monitorou todo o ciclo térmico das amostras sinterizadas. A Figura 4.16 apresenta as curvas de aquecimento de todos os grupos.

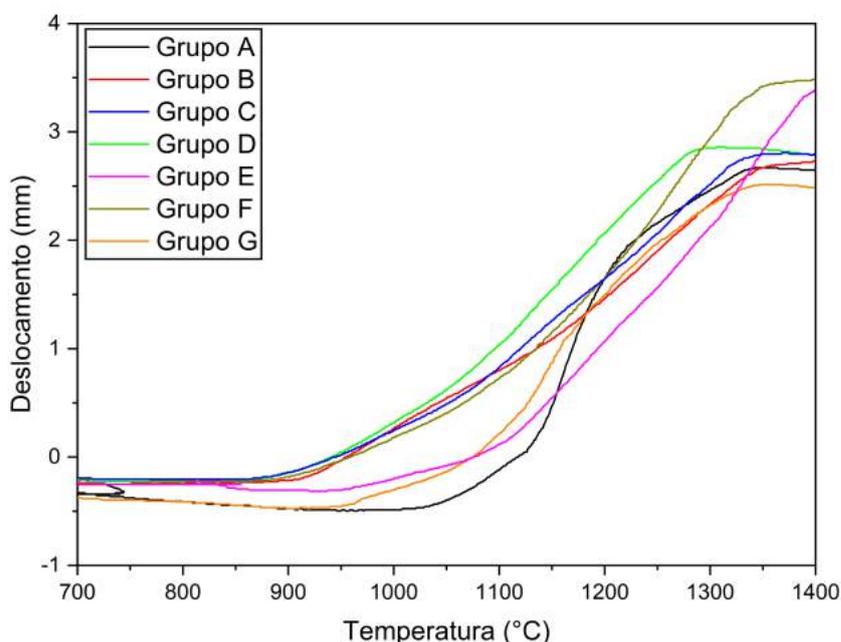


Figura 4.13 – Curvas térmicas de todos os grupos.

Para uma melhor compreensão, separou-se as curvas dos grupos de controle A e B na Figura 4.14. Lembrando que, conforme já apresentado na Tabela 3.8, A e B são grupos de controle, ambos formados por materiais homogêneos, compostos pela mistura 1 (96% Al_2O_3 + 4% Nb_2O_5) no grupo A e mistura 3 (95,5% Al_2O_3 + 4% Nb_2O_5 + 0,5% LiF) no grupo B.

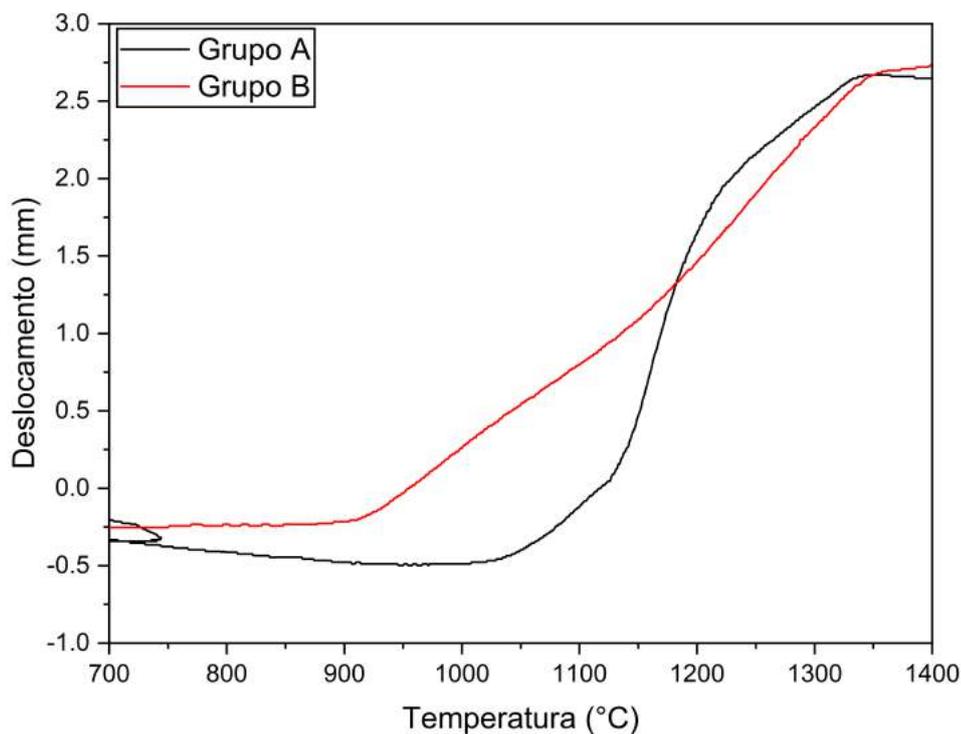


Figura 4.14 – Curvas térmicas dos grupos de controle.

A Figura 4.14 permitiu observar que o grupo B apresentou menores valores de expansão e maiores valores na contração até uma temperatura próxima de 1200 °C, além de uma menor temperatura para início da sinterização quando comparado ao grupo A. Estas observações sugerem que o comportamento térmico do grupo B provavelmente o auxilia a obter maiores densificações que o grupo A em patamares menores de sinterização. Na parte final do ciclo térmico, em patamares próximos a 1400 °C, já se percebe uma maior aproximação e similaridade entre as curvas em questão.

As curvas dos grupos de tratamento também foram separadas, conforme Figura 4.15. Os grupos C, D, E, F e G são formados por materiais com gradiente funcional, variando de 2 a 4 camadas, compostas pelas misturas de 1 a 5 da Tabela 3.5.

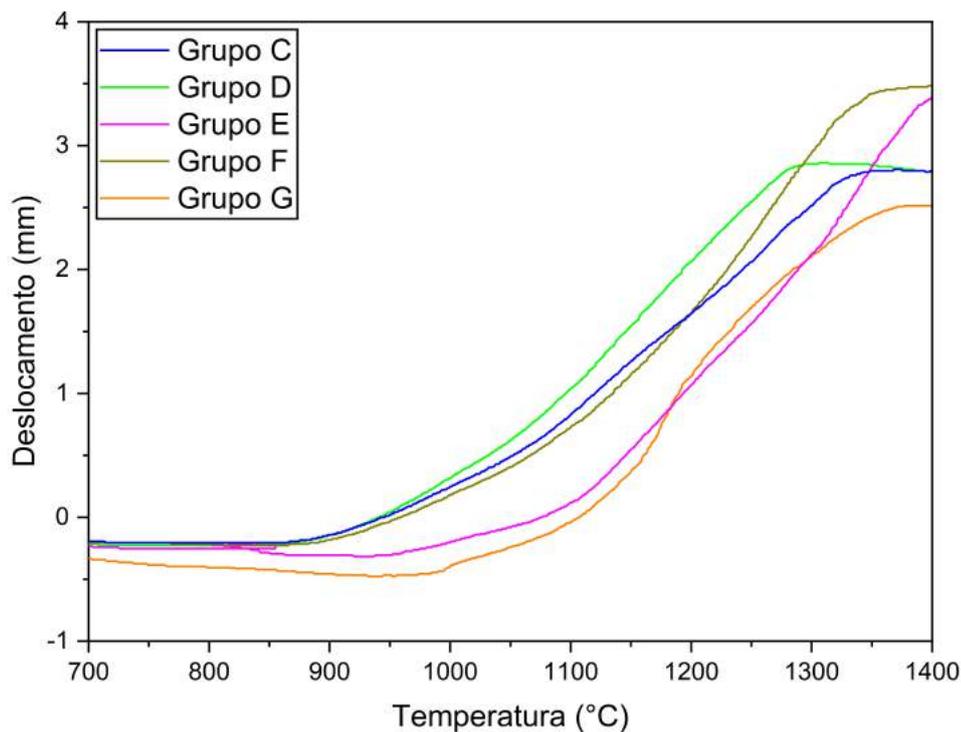


Figura 4.15 – Curvas térmicas dos grupos de tratamento.

Comparou-se de uma maneira geral, as curvas térmicas dos grupos de controle (Figura 4.14) com as dos grupos de tratamento (Figura 4.15). Percebeu-se com isso, uma significativa similaridade no comportamento térmico final das curvas dos grupos A, B, C e D, as quais encontram-se separadamente ilustradas na Figura 4.16.

Vale lembrar, que os grupos A, B, C e D possuem, em suas composições, camadas formadas pelas misturas 1, 2 e 3. Estas misturas, conforme já mencionado no item anterior, obtiveram análises dilatométricas bastante semelhantes entre si, o que possivelmente influenciou os grupos em questão apresentarem também comportamentos térmicos finais similares.

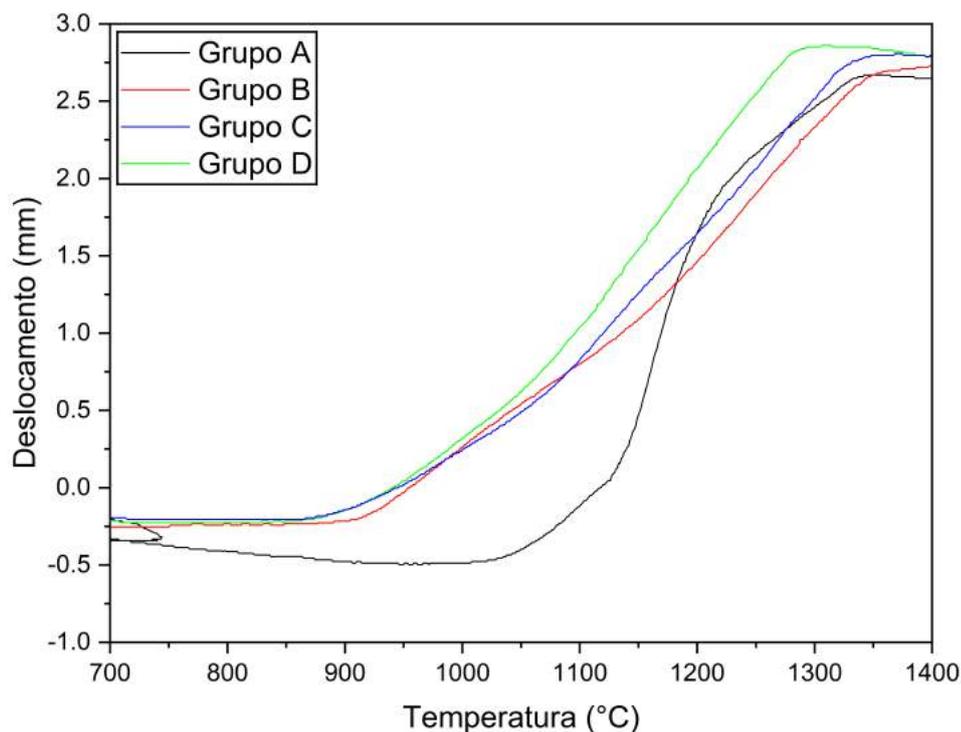


Figura 4.16 – Curvas térmicas dos grupos A, B, C e D.

As considerações realizadas acima mostraram que uma maior interação entre as camadas favorece o comportamento térmico do material. Tokita (1993), ao descreverem as potencialidades do SPS como método de fabricação de MGFs, inclusive em escala industrial, mencionou a importância de uma relação suave entre as camadas para uma maior eficiência na sinterização destes materiais.

Wang et al. (2020) discutiram a fabricação e a caracterização de MGFs formados por Ta10W – YSZ pela técnica SPS. Este estudo afirmou que, para reduzir as tensões térmicas entre duas camadas adjacentes de um MGF, principalmente nas regiões de interface, foi necessária a incorporação de uma ou mais camadas adicionais neste material, para suavizar a transição de propriedades ao longo dele.

4.5 Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados

4.5.1 Densidade Aparente

De acordo com o item 3.2.8, foram medidas as massas secas, úmidas e imersas, em gramas, dos 7 (sete) grupos de corpos de prova sinterizados. A Tabela 4.3 apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.3 – Massas secas, úmidas e imersas de todas as amostras.

Massas	Grupos						
	A	B	C	D	E	F	G
Seca	1,8639	1,8101	1,5400	1,6804	1,8897	1,8298	2,0012
	1,7575	1,8320	1,8239	1,8851	1,8442	1,8165	1,9206
	1,8939	1,7134	1,8044	1,8113	1,7315	1,7870	1,7914
	1,6224	1,5852	1,8925	1,9749	1,9832	1,7130	1,8826
	1,7844	1,7352	1,8161	1,7616	1,8432	1,8674	1,7923
Úmida	1,8689	1,8174	1,5445	1,6838	1,9027	1,8360	2,0140
	1,7636	1,8378	1,8389	1,8935	1,8496	1,8213	1,9306
	1,8959	1,7162	1,8168	1,8160	1,7384	1,7916	1,7976
	1,6227	1,5865	1,9003	1,9776	1,9904	1,7214	1,8958
	1,7878	1,7395	1,8232	1,7636	1,8507	1,8802	1,7994
Imersa	1,3576	1,3134	1,1132	1,2308	1,3687	1,2884	1,4379
	1,2958	1,3477	1,3286	1,3652	1,3541	1,3078	1,3815
	1,3986	1,2763	1,3165	1,3068	1,2675	1,3146	1,3073
	1,2077	1,1758	1,3767	1,4192	1,4259	1,2390	1,3573
	1,3150	1,2783	1,3159	1,2858	1,3455	1,3498	1,3095

De posse destes valores, utilizou-se as EQs. 3.4 a 3.6 para calcular a densidade aparente, densidade relativa e a porosidade aparente das amostras, cujos resultados estão mostrados na Tabela 4.4 a seguir. A densidade teórica foi calculada pela regra das misturas, baseada nas densidades esperadas das misturas iniciais deste trabalho. A Figura 4.17 compara as densidades relativas encontradas.

Tabela 4.4 – Densidades e porosidade aparente de todos os grupos.

Grupo	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade relativa (%)	Porosidade aparente (%)
Grupo A	3,78 ± 0,11	3,98	95,07 ± 2,76	0,69
Grupo B	3,77 ± 0,14	3,97	95,00 ± 3,82	0,90
Grupo C	3,59 ± 0,02	3,97	90,35 ± 0,50	1,87
Grupo D	3,61 ± 0,08	3,97	90,91 ± 2,02	0,83
Grupo E	3,62 ± 0,09	4,02	90,07 ± 2,24	1,55
Grupo F	3,54 ± 0,14	4,01	88,32 ± 3,58	1,44
Grupo G	3,56 ± 0,09	4,01	88,73 ± 2,29	1,84

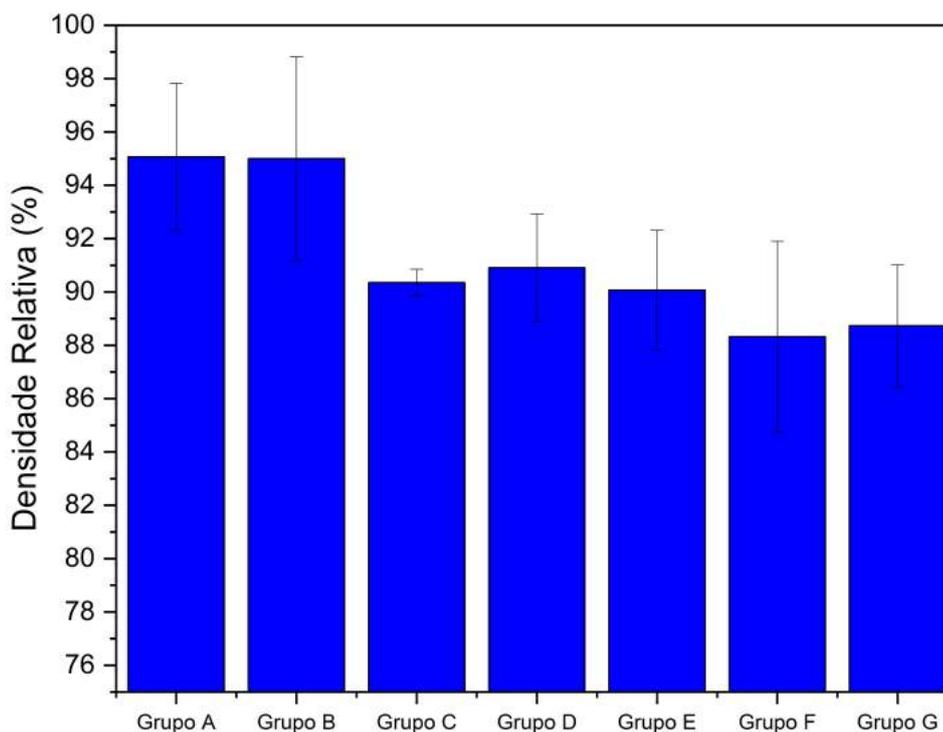


Figura 4.17 – Comparação entre as densidades relativas.

Os grupos A e B apresentaram as maiores densidades relativas dentre os grupos analisados neste trabalho. Como os grupos A e B são homogêneos, o aumento no número de camadas dos MGFs pode ter influenciado na redução da densidade relativa destes materiais, mesmo com a técnica SPS permitindo a obtenção de elevadas densidades relativas, próximas ou iguais às densidades teóricas dos materiais. Wang, Chen e Hirai (2000) analisaram alguns parâmetros que influenciaram na densificação da Al_2O_3 pela técnica SPS, tais como: pressão interna mecânica (p), temperatura de sinterização (T), espessura das amostras (e), taxa de aquecimento (Δ) e tempo de espera no patamar mais elevado da sinterização (t). Mantidas as mesmas condições ($\Delta = 200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t = 10 \text{ min}$), perceberam que o aumento da pressão interna mecânica (20 MPa a 40 MPa) elevou a densidade relativa das amostras (97% a 99%). Quando fixaram a $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$ e $p = 30 \text{ MPa}$, observaram que o aumento da taxa de aquecimento (50 $^\circ\text{C}/\text{min}$ a 300 $^\circ\text{C}/\text{min}$) elevou a densidade relativa das amostras (97,6% a 99%) e que taxas inferiores a 50 $^\circ\text{C}/\text{min}$ (20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ e 35 $^\circ\text{C}/\text{min}$), não atingiram a retração suficiente para uma boa densificação.

Quando estes mesmos autores mantiveram a $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 30 \text{ MPa}$ e $\Delta = 200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, puderam perceber que o aumento no tempo de espera (0 a 30 min) elevou a densidade relativa das amostras (92% a 99%), enquanto o aumento da espessura (3 a 8 mm) reduziu a densidade relativa das mesmas (99,4% a 97%).

Shen et al. (2002) estudaram a influência destas mesmas variáveis na densificação de materiais cerâmicos contendo Al_2O_3 pura e adicionada com 0,1% MgO. As faixas de

valores variaram entre 50 a 200 MPa para a pressão, 1175 a 1600 °C para a temperatura de sinterização, 50 a 600 °C/min para a taxa de aquecimento e 0 a 40 min para o tempo de espera. Os resultados obtidos pelos autores revelaram novamente, de uma maneira geral, que maiores pressões, temperaturas de sinterização, taxas de aquecimento e tempos de espera propiciam maiores densidades relativas aos materiais.

Em virtude disso, sugere-se que as densidades relativas ilustradas na Figura 4.17 poderiam ter sido significativamente maiores, utilizando-se condições de processamento ainda mais favoráveis na técnica SPS para o processo de densificação, principalmente no caso dos MGFs.

Analisando especificamente a temperatura de sinterização utilizada nesta Tese (1400 °C), ela foi inferior aos patamares geralmente empregados para sinterizar os compostos cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Isso pode explicar por que os MGFs dos grupos E, F e G apresentaram densidades relativas inferiores aos demais grupos. De qualquer forma, verificando estritamente apenas os grupos A e B, comparando-os materiais de mesma composição química, porém obtidos de formas diferentes em pesquisas anteriores (prensagem uniaxial a frio e sinterização convencional), notou-se um ganho considerável na densidade relativa destes grupos obtidos pela técnica SPS.

Gomes (2004) obteve densidades relativas em torno de 84% e Santos (2016) alcançou 91,75% nos compostos cerâmicos contendo 96% $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ e sinterizados a 1400 °C. Este trabalho conseguiu, nas mesmas condições, uma densidade relativa de 95,07% para o grupo A.

Quando se adicionou 1% LiF neste mesmo composto cerâmico anterior, Jesus (2016) obteve 91,08% de densidade relativa e Santos (2016) conseguiu 93,98% com a adição de 0,5% LiF, ambos materiais sinterizados também a 1400 °C. Este trabalho obteve, nas mesmas condições, uma densidade relativa de 95% para o grupo B. Além dos valores referentes às densidades relativas, a Tabela 4.4 apresentou também as porosidades aparentes dos grupos analisados. A Figura 4.18 ilustra estas comparações.

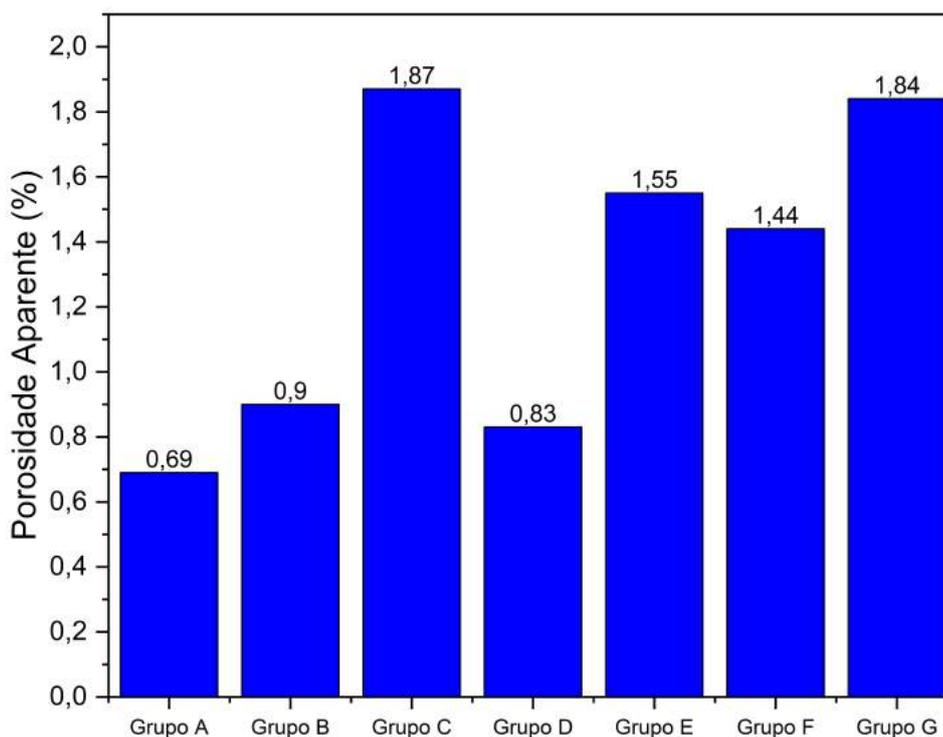


Figura 4.18 – Comparação entre as porosidades aparentes.

O grupo A apresentou a menor e o grupo C a maior porosidade aparente dentre os grupos analisados neste trabalho. De qualquer forma, observando os grupos de uma maneira geral, é notória a baixa porosidade aparente de todos eles, ao mesmo tempo que, as densidades relativas não se aproximaram tanto assim de 100%.

Isto significa que a totalidade da porosidade aparente encontrada se deve praticamente à presença marcante de poros fechados apenas. Este é um fator importante e positivo, pois a literatura reporta que poros abertos são conectados com a superfície e prejudiciais para a resistência mecânica, pois muitas fraturas iniciam-se em defeitos superficiais (SCHULLER; BIANCHI; AGUIAR, 2008).

Em contrapartida, os poros internos não estão conectados com a superfície, e podem surgir pelo fechamento de poros abertos por conta da evolução da sinterização. No decorrer da sinterização, a fração volumétrica de poros e a interconexão entre eles tendem a diminuir gradativamente, podendo até desaparecer. Os poros sofrem um processo de isolamento e assim a conexão com o exterior também tende a desaparecer. Os últimos poros do material são os fechados. Um material que não aparenta possuir poros abertos, pode ainda apresentar uma quantidade significativa de poros fechados (SANTOS et al., 2016).

4.5.2 Comportamento Dinâmico

De acordo com o item 3.2.9, avaliou-se o comportamento dinâmico dos corpos de prova sinterizados provenientes de todos os grupos formados neste trabalho. Vale a pena ressaltar a importância destas análises apresentadas na Tese. A barra Hopkinson é um equipamento com poucas unidades disponíveis no país, conseqüentemente, não existe ainda um acervo grande de trabalhos na literatura e muito menos em pesquisas anteriores no IME. Além disso, estas caracterizações possibilitam a verificação e comparação da aplicação balística dos materiais analisados.

Algumas dificuldades inerentes a estes ensaios dinâmicos não ocorreram ou foram superadas neste trabalho. O equipamento estava disponível e funcionou normalmente, os strain-gauges não arrebentaram durante a realização dos experimentos, as amostras “sacrifício” protegeram o sistema de barras, as faces dos corpos de prova estavam devidamente planas de uma maneira geral, cujas dimensões geométricas (espessura / diâmetro) respeitaram o intervalo necessário e os impactos foram centralizados nas amostras, gerando sinais suficientes para obtenção dos pulsos incidentes, refletidos e transmitidos.

Para cada um dos 7 (sete) grupos, realizou-se as caracterizações em 5 (cinco) amostras diferentes, totalizando assim 35 (trinta e cinco) ensaios dinâmicos. O tratamento dos dados obtidos foi realizado no software do equipamento, que por meio de relações matemáticas específicas, obteve os diagramas tensão-deformação e taxas de deformação-tempo oriundos de cada ensaio.

Através da utilização de um filtro global de carregamento de dados do próprio software, as 5 (cinco) curvas de cada grupo foram plotadas e traçou-se uma linha média (linha de tendência), a qual representou o melhor gráfico que poderia definir o comportamento dinâmico de cada conjunto de amostras.

As FIGs. 4.19 e 4.20 apresentam estas linhas de tendência das curvas tensão-deformação e taxas de deformação-tempo obtidas para cada grupo, enquanto a Tabela 4.5 mostra e compara os resultados alcançados.

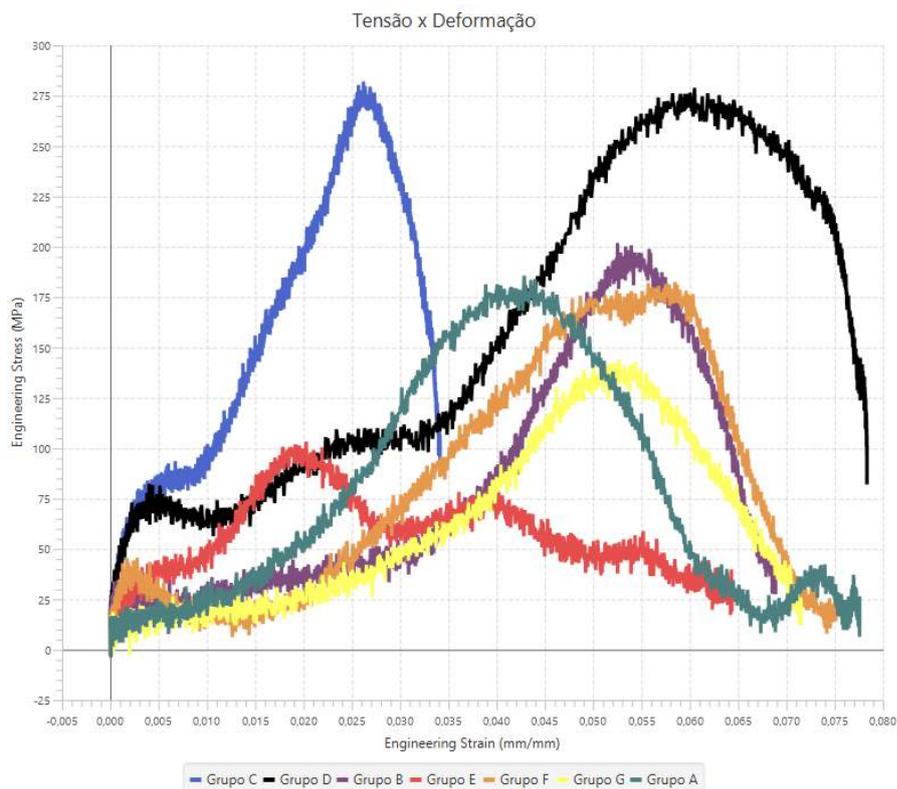


Figura 4.19 – Curvas tensão x deformação para todos os grupos.

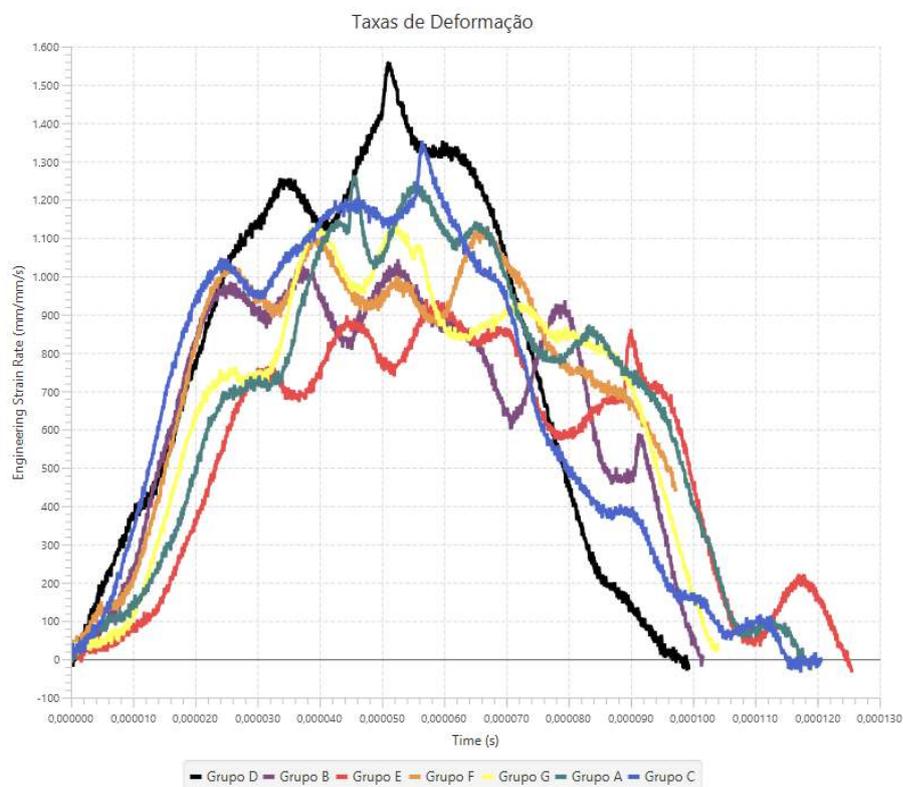


Figura 4.20 – Curvas taxa de deformação x tempo para todos os grupos.

Tabela 4.5 – Tensões de ruptura e taxas de deformação dos grupos de amostras.

Grupo	Tensão de ruptura (MPa)	Taxa de deformação (s^{-1})
A	186,83	1.000 a 1.250
B	202,33	800 a 1000
C	282,37	1.000 a 1.250
D	283,08	1.100 a 1.400
E	106,41	700 a 950
F	186,62	900 a 1.100
G	147,40	950 a 1.100

A norma NBR 15000 ABNT (2020) dispõe sobre a classificação e critérios de avaliação de blindagens para impactos balísticos. Existem diferentes níveis de exposição ao impacto, os quais são relacionados por classes baseadas no calibre e tipo de arma, na massa e velocidade do projétil. O referencial deste trabalho foi o nível III de blindagem, que oferece resistência e proteção à munição 7,62 x 51 mm, cuja massa nominal é de 9,7 g e velocidade de impacto de 838 m/s, resultando em uma energia cinética média total de 3.405,9 J.

Dentro de um sistema de blindagem multicamada, o principal objetivo do material cerâmico é absorver justamente grande parte desta energia cinética. Para isso, é necessária uma conjugação de fatores, dentre eles o limite de resistência mecânica, medido neste caso em forma de tensão de ruptura ou tensão de fratura, preferencialmente superior a 200 MPa, além de suportar a propagação de ondas de tensão provenientes do impacto balístico, medidas em forma de taxa de deformação, preferencialmente na faixa intermediária por volta de $1.000 s^{-1}$.

Com base nestas informações e nos valores apresentados na Tabela 4.5, pode-se afirmar baseado nos resultados obtidos, que os grupos D, C, na ordem decrescente, apresentaram os melhores comportamentos dinâmicos, superando os grupos A e B formados por materiais homogêneos. Estes grupos obtiveram valores de tensão de ruptura e/ou taxa de deformação esperados para uma camada cerâmica balística.

Os grupos D e C apresentaram densidades relativas inferiores aos grupos A e B. Este resultado vai de encontro com Santos (2016), o qual afirmou que valores superiores de densificação poderiam não resultar necessariamente em maior porcentagem de energia absorvida, evidenciando o papel da porosidade como sendo também um parâmetro importante neste processo, conforme observado também por Meyers (1994), referente à propagação de ondas de tensão.

O grupo A apresentou comportamento dinâmico melhor que o grupo B. Este resultado vai de encontro com Demosthenes (2019), a qual afirmou que nos testes balísticos realizados, as cerâmicas produzidas com 96% Al_2O_3 + 4% Nb_2O_5 apresentaram maior

eficiência, em até 20%, na indentação da plastilina, quando comparadas com as mesmas pastilhas cerâmicas dopadas com 0,5% LiF.

O grupo D é um MGF formado por 3 camadas compostas, respectivamente, pelas misturas 1, 2 e 3. O grupo C é um MGF formado por 2 camadas compostas, respectivamente, pelas misturas 1 e 3. Os grupos A e B são materiais homogêneos formados por uma única camada composta, respectivamente, pelas misturas 1 ou 3.

Estas informações permitem sugerir que o aumento no número de camadas favoreceu o comportamento dinâmico dos materiais analisados. Somado a isso, vale lembrar que tanto as análises dilatométricas das misturas 1, 2 e 3, como a sinterização por SPS dos grupos A, B, C e D, apresentaram, respectivamente, comportamentos dilatométricos e térmicos bastante semelhantes e próximos entre si.

Isso significa que as propriedades dos materiais apresentaram mudança suave e contínua de uma superfície à outra, minimizando problemas de interface e concentradores de tensões. Segundo a literatura, tensões internas causadas pela variação de propriedades mecânicas e térmicas em interfaces entre dois materiais distintos pode prejudicar a implementação de compósitos em camadas. No entanto, estas tensões podem ser reduzidas e redistribuídas de uma maneira planejada, incorporando-se uma camada intermediária entre os dois materiais (KIEBACK; NEUBRAND; RIEDEL, 2003).

Em contrapartida, apesar das misturas 4 e 5 terem apresentado desempenhos dilatométricos semelhantes entre si, tiveram comportamentos térmicos bem distintos das outras misturas. Este fato certamente influenciou os grupos E, F e G não obterem resultados satisfatórios nos ensaios dinâmicos.

Estes grupos apresentaram em seus projetos de MGFs, as misturas 4 ou 5 dispostas em camadas junto com as misturas 1, 2 e 3. E como visto em toda a literatura citada acima, não basta apenas simplesmente aumentar o número de camadas do MGF, é necessária também uma interação mais próxima e um perfil mais suave entre as respectivas camadas.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com o item 3.2.10, foram realizadas as análises das superfícies de fraturas das amostras. Cabe ressaltar que as fraturas ocorreram dinamicamente, fruto dos ensaios de comportamento dinâmico descritos no item anterior. Estas análises utilizaram basicamente 2 (dois) tipos de detectores, o ETD e o BSED, os quais favoreceram de uma maneira geral a observação da morfologia e microestrutura das amostras, propagação de trincas, tipos de fraturas, formação de novas fases, tamanho de grão, topografia e composição.

As formações de novas fases foram apresentadas e descritas neste trabalho no item 4.1.2, que discorreu sobre a difração de raios X. Dentre estas fases, trabalhos anteriores (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012) identificaram o niobato de alumínio (AlNbO_4)

precipitando-se nos contornos e inibindo o crescimento de grãos da alumina. A Figura 4.21 ilustra de uma forma bem visível esta formação.

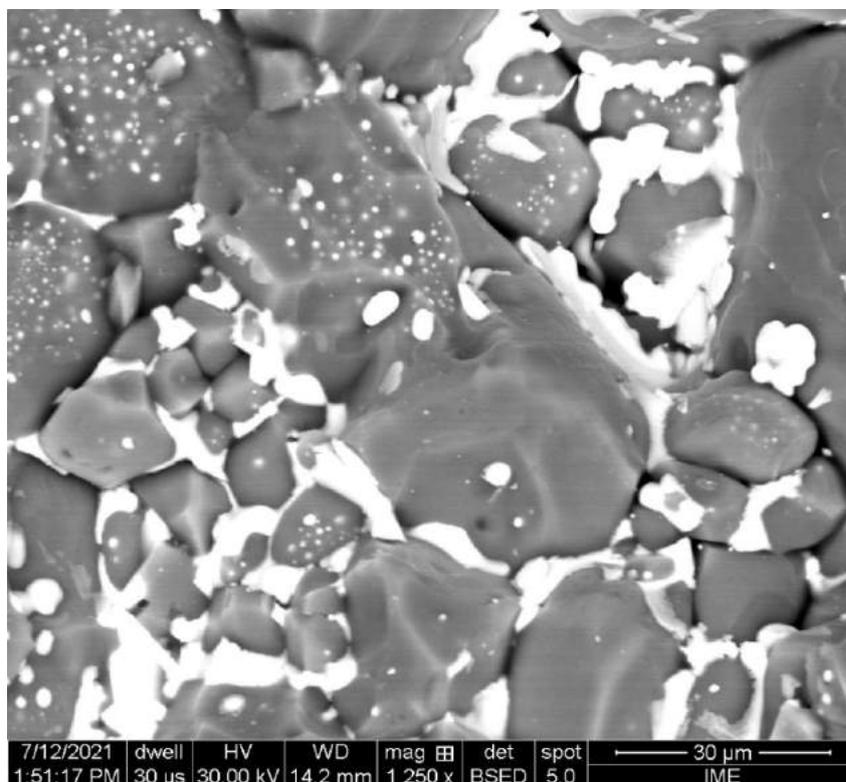


Figura 4.21 – Micrografia da camada (95,5% Al₂O₃ + 4% Nb₂O₅ + 0,5% LiF)

Uma das formas clássicas de classificar a fratura frágil é quanto ao modo da fratura ser transgranular ou intergranular. A fratura intergranular favorece o aumento no caminho para a passagem da trinca, durante a propagação da onda compressiva. Com isso, promove uma maior tenacidade à fratura e dissipação de energia, associadas com o mecanismo de deflexão de trinca. A Figura 4.22 permitiu observar as superfícies dos grãos multifacetadas e verificar que a propagação ocorreu predominantemente entre os grãos.

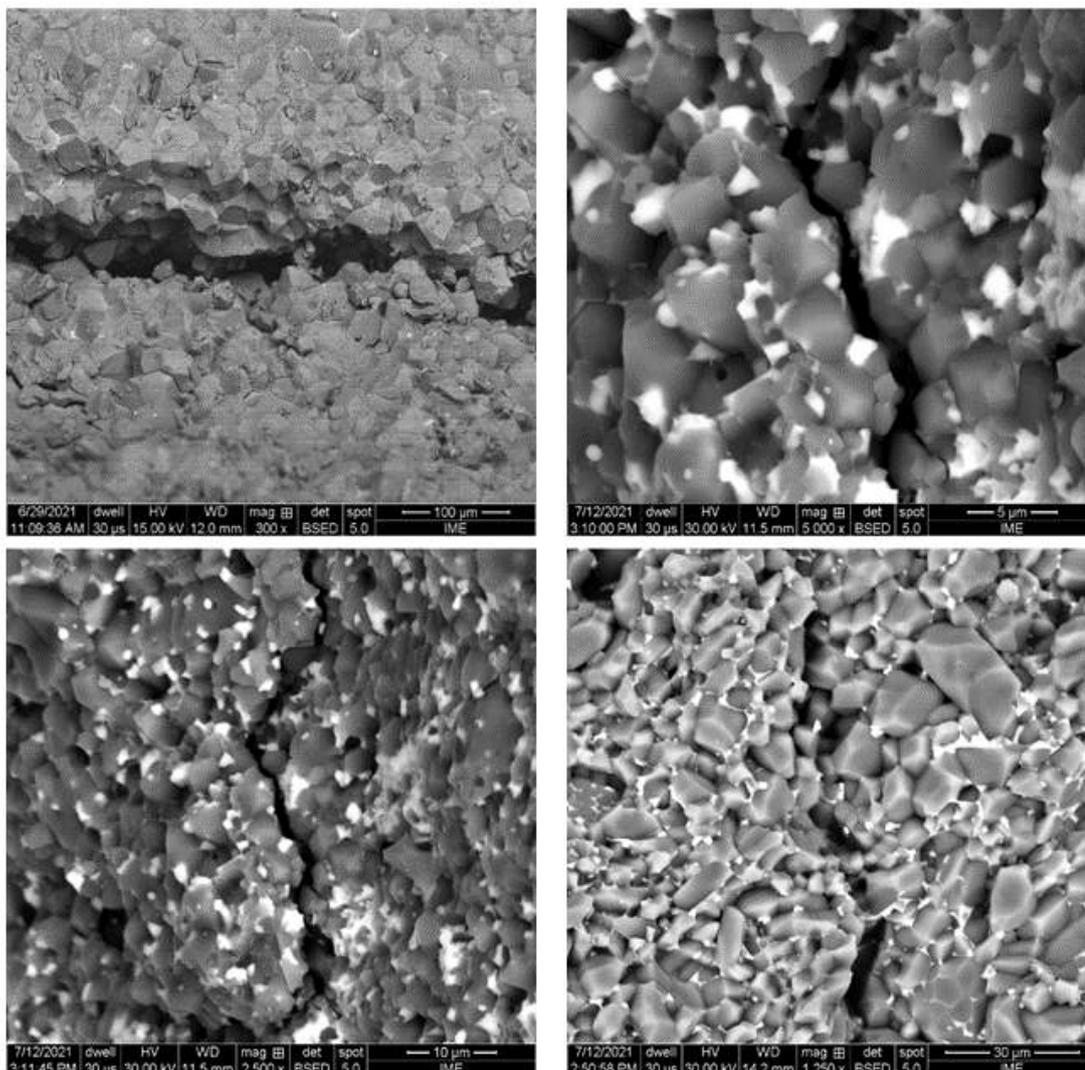


Figura 4.22 – Propagação de fraturas intergranulares.

Louro, Gomes e Costa (2001) avaliaram e concluíram que o desempenho balístico de cerâmicas formadas por alumina adicionada com 4% de nióbia e sinterizadas a 1450°C foi superior às cerâmicas formadas por alumina sem adição de nióbia e sinterizadas a 1600°C. A fragmentação neste último caso se deu de modo transgranular, o qual gerou baixa dissipação de energia no momento do impacto. A maior absorção de energia do projétil está associada à predominância de fratura intergranular nos contornos de grãos presente no primeiro caso.

Ainda em relação a estes 2 (dois) pontos iniciais anteriores, a formação de novas fases e o modo de fratura, vale ressaltar a semelhança das micrografias encontradas neste trabalho com as de Santos (2016), quando este autor ilustrou a propagação de trinca encontrada no composto cerâmico ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$) adicionado com 0,5% de LiF e sinterizado a 1400°C, conforme apresentada na Figura 4.23.

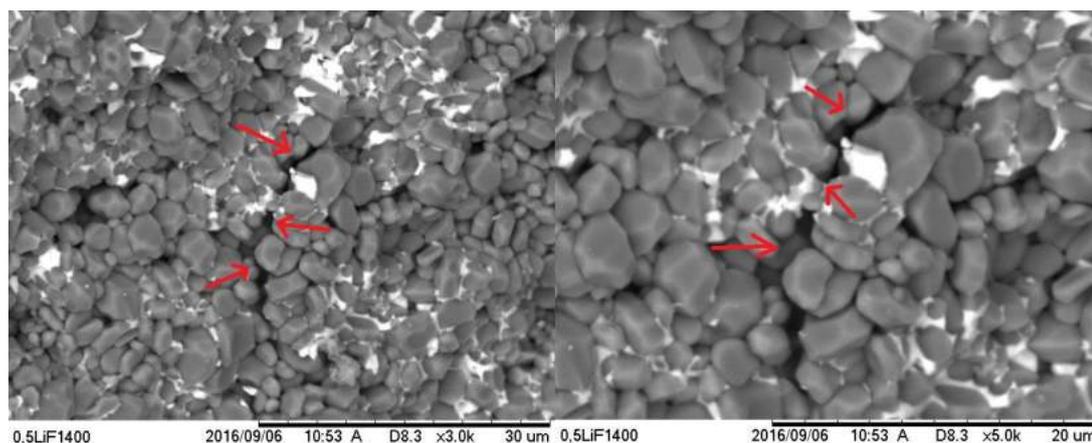


Figura 4.23 – Propagação de trinca em amostra com 0,5% LiF sinterizada a 1400°C.

Fonte – Adaptado de Santos (2016).

A Figura 4.24 apresenta lado a lado as micrografias representando camadas contendo Al_2O_3 , Nb_2O_5 e LiF de um lado e Al_2O_3 e ZrO_2 do outro. Percebeu-se de uma maneira geral que o tamanho de grão da 1ª camada foi superior à 2ª camada. Louro, Lindfors e Meyers (1988) já mencionavam que a nióbia promove o aumento do tamanho de grão da alumina, o que é uma característica desejável para um bom desempenho balístico.

Em contrapartida, de acordo com dados também retirados da literatura, a adição de partículas de zircônia tetragonal na estrutura da alumina promove uma diminuição no tamanho dos grãos formados, o que resulta em um aumento da tenacidade à fratura do material. Este efeito da diminuição do tamanho dos grãos ocorre em sistemas envolvendo a presença de uma segunda fase (neste caso ZrO_2) dispersa em uma matriz (neste caso Al_2O_3) (CASELLAS et al., 2003).

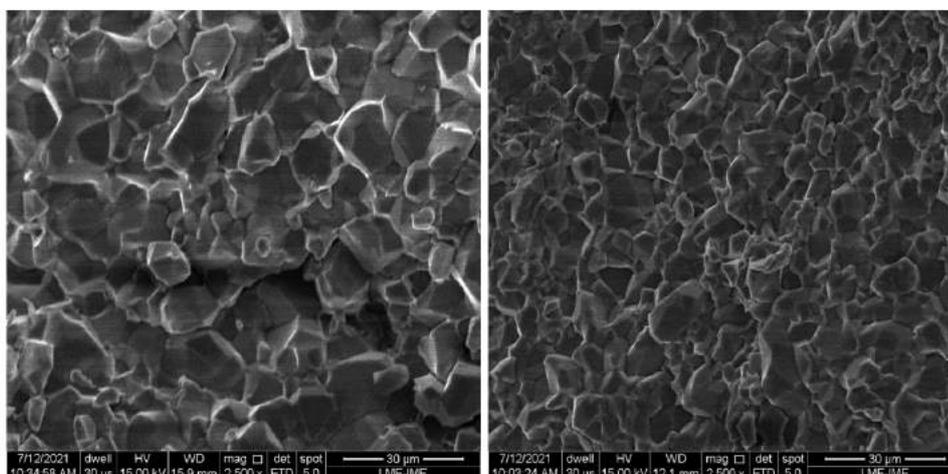


Figura 4.24 – Camadas contendo 95,5% Al_2O_3 + 4% Nb_2O_5 + 0,5% LiF (à esquerda) e 95% Al_2O_3 + 5% ZrO_2 (à direita).

O detector de elétrons retroespalhados permitiu observar a diferenciação de camadas ao longo das superfícies dos MGFs, com uma especial atenção às regiões de interface. Estas áreas são críticas para a concentração de tensões residuais, oriundas das retrações lineares das diferentes camadas e o principal responsável por trincas e delaminações neste sistema. A Figura 4.25 apresenta 2 (duas) micrografias que comprovam as diferenças na composição e microestrutura de camadas sobrepostas presentes nos mesmos MGFs.

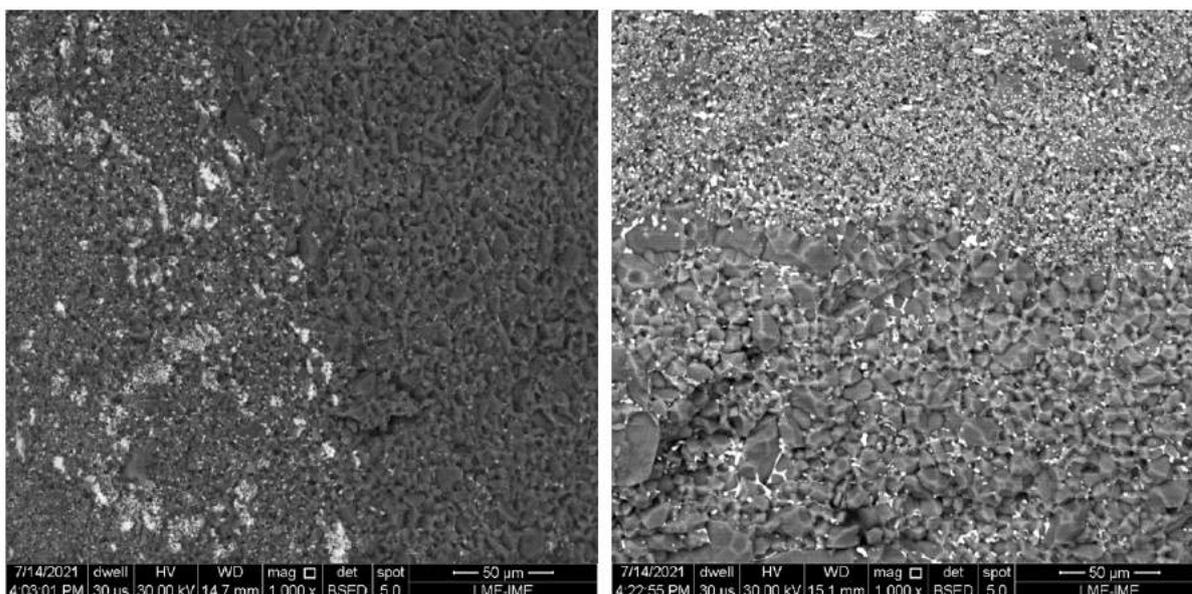


Figura 4.25 – Composições e microestruturas diferentes em um mesmo MGF.

A Figura 4.26 possibilitou detectar com clareza as fronteiras entre 2 (duas) camadas distintas dos MGFs. Ela mostra a presença de interfaces bem definidas nas zonas de transição e praticamente planas, graças à leve compactação feita após a deposição de cada camada. A ausência de trincas e delaminações nestas regiões, apesar das diferenças de retração linear entre as camadas, demonstra que foi possível produzir peças com gradiente funcional pela técnica de coprensagem.

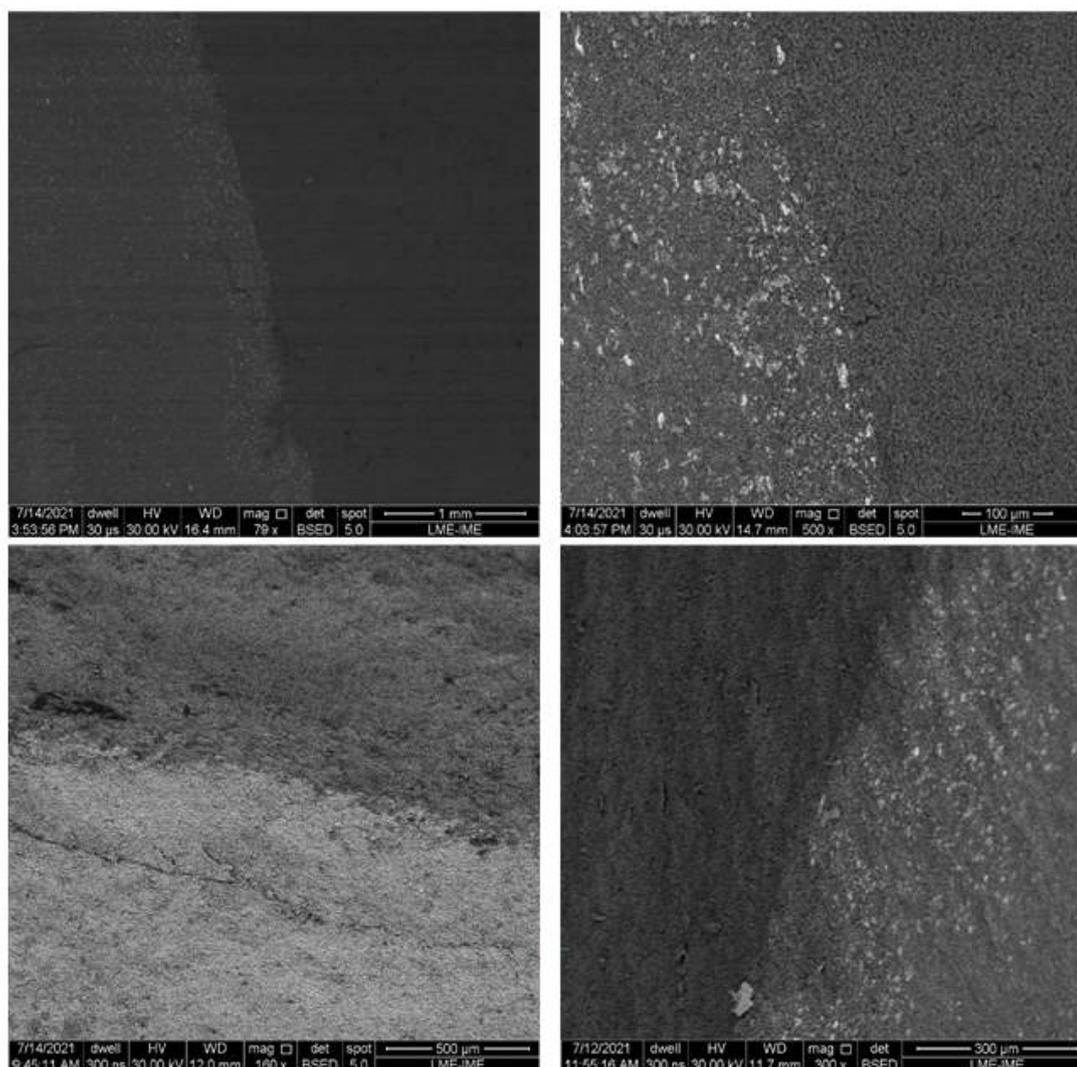


Figura 4.26 – Regiões de interfaces formadas entre duas camadas dos MGFs.

Huang e Chen (2016) analisaram a resistência balística ao impacto de um MGF cerâmico composto de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Baseados na NIJ (National Institute Justice) IV, testes balísticos foram executados em três configurações diferentes de amostras cerâmicas: FGM (Functionally Graded Material), MCM (Multilayer Ceramic Material) e PCM (Purity Ceramic Material). Através das observações no MEV, delaminações não foram encontradas entre as camadas da amostra FGM, o que retardou a propagação de trincas nestas regiões, resultando em uma estrutura com maior capacidade para suportar o impacto balístico.

A Figura 4.27 apresenta a propagação de uma fratura entre uma camada e outra do MGF. Percebe-se pelas micrografias, que houve uma espécie de ramificação da fratura em duas partes ao ultrapassar a região de interface entre estas camadas. Esta ramificação da fratura pode ter atenuado a sua energia de propagação, mostrando um papel muito semelhante que as regiões de interface tiveram na reflexão e transmissão da propagação das ondas de tensão, resultantes dos ensaios dinâmicos descritos no item anterior.

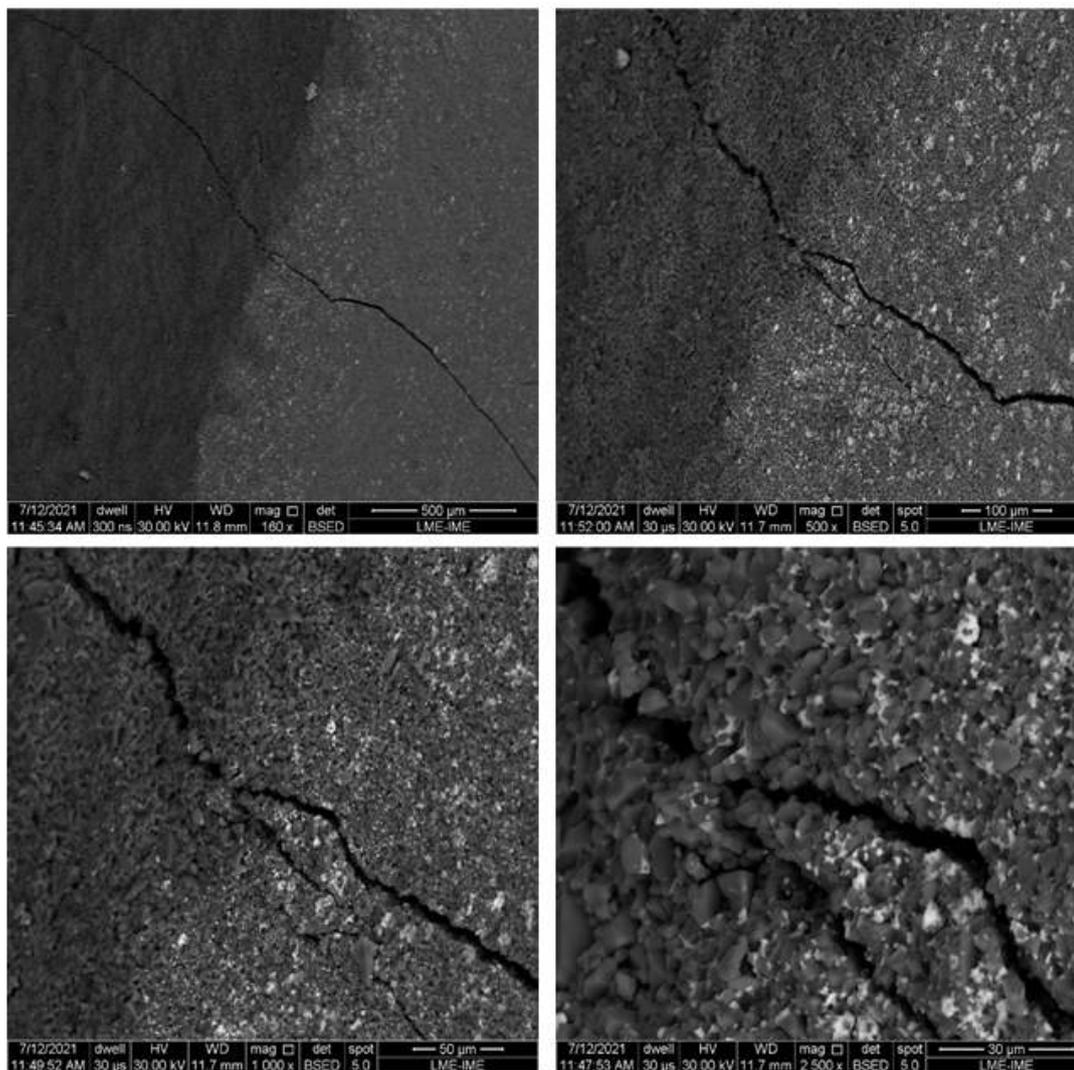


Figura 4.27 – Propagação da fratura de uma camada para outra em um MGF.

5 CONCLUSÕES

- Não foi possível conformar e sinterizar os MGFs, respectivamente, por prensagem uniaxial a frio e sinterização convencional no forno;
- As misturas 2 e 3, formadas por Al_2O_3 , Nb_2O_5 e LiF, apresentaram o início da sinterização e máxima taxa de densificação em temperaturas significativamente menores que as misturas 1, 4 e 5, enquanto estas duas últimas misturas, formadas por Al_2O_3 e ZrO_2 , necessitaram de temperaturas mais elevadas;
- As retrações sofridas durante o resfriamento pelas misturas 1, 2 e 3 ficaram proporcionalmente bem próximas, enquanto as misturas 4 e 5 apresentaram retrações muito maiores que o conjunto de misturas anteriores;
- A maior taxa de aquecimento ($65^\circ\text{C}/\text{min}$) ofereceu condições mais vantajosas no decorrer de todo ciclo térmico no SPS;
- O comportamento térmico do grupo B provavelmente o auxilia a obter maiores densificações que o grupo A em patamares menores de sinterização;
- Os grupos A, B, C e D obtiveram análises dilatométricas bastante semelhantes entre si, o que possivelmente influenciou os grupos em questão apresentarem também comportamentos térmicos finais similares;
- Os grupos A e B apresentaram as maiores densidades relativas dentre os grupos analisados neste trabalho, e por isso, o aumento no número de camadas dos MGFs pode ter influenciado na redução da densidade relativa destes materiais;
- Sugere-se que as densidades relativas poderiam ter sido significativamente maiores, utilizando-se condições de processamento ainda mais favoráveis na técnica SPS para o processo de densificação, principalmente no caso dos MGFs;
- A totalidade da porosidade aparente encontrada se deve praticamente à presença marcante de poros fechados apenas;
- Os grupos D e C, na ordem decrescente, apresentaram os melhores comportamentos dinâmicos, superando os grupos A e B formados por materiais homogêneos; e
- Observou-se nos MGFs a formação de AlNbO_4 nos contornos de grãos da alumina, a propagação de fraturas intergranulares e sua ramificação ao ultrapassar uma região de interface e diferentes tamanhos de grãos, composições e microestruturas em uma mesma amostra, validando a existência do MGF.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões deste trabalho, seguem abaixo algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Comprar um equipamento SPS para tornar mais viável a sinterização de MGFs;
- Projetar um MGF com o mesmo material-base e único aditivo cuja fração volumétrica varie suavemente ao longo da estrutura;
- Adotar um perfil de interface, preferencialmente, oclusivo ou texturizado, com o intuito de se maximizar a área de contato entre as sucessivas camadas e, por consequência, a adesão entre as mesmas;
- Alterar e/ou otimizar as condições de processamento no SPS, tais como: pressão, temperatura de sinterização; taxa de aquecimento e tempo de espera;
- Realizar os ensaios mecânicos de dureza e tenacidade à fratura; e
- Executar os testes balísticos.

REFERÊNCIAS

- ABRABLIN. 2021. 08 jan. de 2021. Disponível em: <<http://www.abrablin.com.br>>.
- ACCHAR, W. Dissertação de Mestrado, *Produção de alumina sinterizada com adições de nióbia*. Rio de Janeiro: [s.n.], 1985.
- ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 427–430, 2009.
- AGUDELO, L. G. Dissertação de Mestrado, *Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de aço inox 316 e zircônia*. São Carlos: [s.n.], 2014.
- ALBARO, J. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. parte iv: Extração da peça e resistência mecânica a verde. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 46–50, 2001.
- ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na odontologia restauradora. *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 68, n. 1, p. 49, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15000: Armour systems — ballistic protection part 2: Classification, requirements and test methods for flat materials*. Rio de Janeiro, 2020.
- BANDARU, A. K.; AHMAD, S.; BHATNAGAR, N. Ballistic performance of hybrid thermoplastic composite armors reinforced with kevlar and basalt fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 97, p. 151–165, 2017.
- BEITOLLAHI, A.; HOSSEINI-BAY, H.; SARPOOLAKI, H. Synthesis and characterization of al₂o₃-zro₂ nanocomposite powder by sucrose process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 21, n. 2, p. 130–136, 2010.
- BENITEZ, T.; GOMEZ, S. Y.; OLIVEIRA, A. P. N. de; TRAVITZKY, N.; HOTZA, D. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications. *Ceramics International*, Elsevier, v. 43, n. 16, p. 13031–13046, 2017.
- BHOSALE, S. B.; PAWADE, R. S.; BRAHMANKAR, P. Effect of process parameters on mrr, twr and surface topography in ultrasonic machining of alumina–zirconia ceramic composite. *Ceramics International*, Elsevier, v. 40, n. 8, p. 12831–12836, 2014.
- BIAŁAS, A.; KONDRATOWICZ, T.; DROZDEK, M.; KUŚTROWSKI, P. Catalytic combustion of toluene over copper oxide deposited on two types of yttria-stabilized zirconia. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 257, p. 144–149, 2015.
- BRITO, F. do V. Dissertação de Mestrado, *Processamento de cerâmicas porosas à base de sílica visando aplicações na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2005.
- BÜRGER, D.; FARIA, A. R. D.; ALMEIDA, S. F. D.; MELO, F. C. D.; DONADON, M. V. Ballistic impact simulation of an armour-piercing projectile on hybrid ceramic/fiber reinforced composite armours. *International Journal of Impact Engineering*, Elsevier, v. 43, p. 63–77, 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.; BLICBLAU, A.; BRUGGEMAN, K.; CORTIE, M.; LONG, J.; HART, J.; MARCEAU, R.; RYAN, M.; PARVIZI, R. et al. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: wiley, 2021.

CASELLAS, D.; NAGL, M.; LLANES, L.; ANGLADA, M. Fracture toughness of alumina and zta ceramics: microstructural coarsening effects. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 143, p. 148–152, 2003.

CASELLAS, D.; RAFOLS, I.; LLANES, L.; ANGLADA, M. Fracture toughness of zirconia–alumina composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Elsevier, v. 17, n. 1-3, p. 11–20, 1999.

CHAGAS, C. F. de M. *Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

CHAO, Z.; JIANG, L.; CHEN, G.; QIAO, J.; YU, Z.; CAO, Y.; WU, G. et al. The microstructure and ballistic performance of b4c/aa2024 functionally graded composites with wide range b4c volume fraction. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 161, p. 627–638, 2019.

CHEN, W. W.; SONG, B. *Split Hopkinson (Kolsky) bar: design, testing and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.

CHIMELLI, C. P. Dissertação de Mestrado, *Processamento, caracterização e propriedades do carbeto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2010.

DEMOSTHENES, L. C. da C. Dissertação de Mestrado, *Comportamento balístico de blindagem multicamada com cerâmica frontal e compósito de epóxi reforçado com tecido de buriti*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2019.

DIAS, C. M. R. *Fibrocimentos com gradação funcional*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FILHO, F. da C. G. Dissertação de Mestrado, *Avaliação do compósito de matriz epóxi reforçado com fibras de piaçava para aplicação em sistema de blindagem multicamadas*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2018.

GOMES, A. V. *Comportamento balístico de alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

GOMES, A. V.; JR, É. P. L.; JESUS, P. R. R. de; NASCIMENTO, L. F. C.; SANTOS, J. L. dos; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. Novel alumina compounds with niobia, silica and magnesia for ballistic armor. *Trans Tech Publ*, v. 1012, p. 196–201, 2020.

GUNES, R.; HAKAN, M.; APALAK, M. K.; REDDY, J. Numerical investigation on normal and oblique ballistic impact behavior of functionally graded plates. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Taylor & Francis, p. 1–17, 2020.

GUPTA, N.; PRASAD, V.; MADHU, V.; BASU, B. Ballistic studies on tib 2-ti functionally graded armor ceramics. *Defence Science Journal*, v. 62, n. 6, 2012.

- HERENCIA, A. J. S. Materiales cerámicos con función gradiente. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 35, n. 4, p. 247–256, 1996.
- HU, D.; ZHANG, Y.; SHEN, Z.; CAI, Q. Investigation on the ballistic behavior of mosaic sic/uhmwpe composite armor systems. *Ceramics International*, Elsevier, v. 43, n. 13, p. 10368–10376, 2017.
- HUANG, C.-Y.; CHEN, Y.-L. Design and impact resistant analysis of functionally graded al₂o₃-zro₂ ceramic composite. *Materials & Design*, Elsevier, v. 91, p. 294–305, 2016.
- HUANG, C.-Y.; CHEN, Y.-L. Effect of varied alumina/zirconia content on ballistic performance of a functionally graded material. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Elsevier, v. 67, p. 129–140, 2017.
- JESUS, P. R. R. de. Dissertação de Mestrado, *Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2016.
- JIN, X.; GAO, L.; KAN, Y.; CHEN, Y.; YUAN, Q. Effects of nb₂o₅ on the stability of t-zro₂ and the mechanical properties of ztm. *Materials Letters*, Elsevier, v. 52, n. 1-2, p. 10–13, 2002.
- JUNG, Y.-G.; CHOI, S.-C. Fabrication of 3y-tzp/sus304 functionally graded materials by slip casting; application of porous alumina molds. *Materials Letters*, Elsevier, v. 37, n. 6, p. 312–319, 1998.
- KARAKOÇ, H.; KARABULUT, Ş.; ÇITAK, R. Study on mechanical and ballistic performances of boron carbide reinforced al 6061 aluminum alloy produced by powder metallurgy. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 148, p. 68–80, 2018.
- KAWASAKI, A.; WATANABE, R. Concept and p/m fabrication of functionally gradient materials. *Ceramics international*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 73–83, 1997.
- KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H. Processing techniques for functionally graded materials. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 362, n. 1-2, p. 81–106, 2003.
- KIRMIZI, G.; ARIK, H.; ÇINICI, H. Experimental study on mechanical and ballistic behaviours of silicon carbide reinforced functionally graded aluminum foam composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 164, p. 345–357, 2019.
- KLEIN, L. C. Advanced ceramics processing. *Handbook of Materials Selection*, John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 1113–1128, 2002.
- KURTZ, S. M.; KOCAGÖZ, S.; ARNHOLT, C.; HUET, R.; UENO, M.; WALTER, W. L. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 31, p. 107–116, 2014.
- LASALVIA, J. C.; KIRIHARA, S.; WIDJAJA, S. *Advances in Ceramic Armor IX: A Collection of Papers Presented at the 37th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 27-February 1, 2013, Daytona Beach, Florida*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Incorporated, 2014.

- LEUSHAKE, U.; WINTER, A.; RABIN, B.; CORFF, B. General aspects of fgm fabrication by powder stacking. In: TRANS TECH PUBL. *Materials science forum*. [S.l.], 1999. v. 308, p. 13–18.
- LOPES, C. C. Dissertação de Mestrado, *O efeito da adição de LiF e MgO na sinterização da Al₂O₃*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2016.
- LOURO, L.; LINDFORS, A.; MEYERS, M. Stress-wave-induced damage in alumina. *Le Journal de Physique Colloques*, EDP Sciences, v. 49, n. C3, p. C3–333, 1988.
- LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; COSTA, C. R. C. d. Dynamic fragmentation of alumina with additions of niobia and silica under impact. In: *Proceedings of the 19th International Symposium of Ballistics, Interlaken, Switzerland*. [S.l.: s.n.], 2001. p. 7–11.
- LUZ, F. S. da. Dissertação de Mestrado, *Avaliação do comportamento balístico de blindagem multicamada com compósito de epóxi reforçado com fibra de juta*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2014.
- MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, E. T.; SHUKLA, M.; PITYANA, S. L. Functionally graded material: an overview. International Association of Engineers (IAENG), 2012.
- MANGULKAR, M.; JAMKAR, S. Review of particle packing theories used for concrete mix proportioning. *Contributory Papers*, v. 141, 2013.
- MEIR, S.; KALABUKHOV, S.; FROUMIN, N.; DARIEL, M. P.; FRAGE, N. Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by sps processing. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 2, p. 358–364, 2009.
- MEYERS, M. A. *Dynamic behavior of materials*. [S.l.]: John wiley & sons, 1994.
- MISHINA, H.; INUMARU, Y.; KAITOKU, K. Fabrication of zro2/aisi316l functionally graded materials for joint prostheses. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 475, n. 1-2, p. 141–147, 2008.
- MONTEIRO, S. N.; BRAGA, F. de O.; LIMA, E. P.; LOURO, L. H. L.; DRELICH, J. W. Promising curaua fiber-reinforced polyester composite for high-impact ballistic multilayered armor. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library, v. 57, n. 9, p. 947–954, 2017.
- MONTEIRO, S. N.; LIMA, É. P.; LOURO, L. H. L.; SILVA, L. C. D.; DRELICH, J. W. Unlocking function of aramid fibers in multilayered ballistic armor. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 46, n. 1, p. 37–40, 2015.
- MORAIS, A. P.; MARTINS, Y. B.; CARVALHO, B. E. O.; FURTUOSO, G. D.; SCHEEREN, G. V.; SANTOS, J. L.; COSTA, P. H.; JORGE, V. D.; GOMES, A. V. Estudo da densificação da alumina com adição de nióbia e fluoreto de lítio com variação do tempo de sinterização. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, p. 1–8, 2017.
- NASCIMENTO, L. F. C. *Caracterização do compósito de epóxi/fibra de malva para emprego em blindagem balística multicamada*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

- NETO, A. L. P. Dissertação de Mestrado, *Materiais com gradient funcional (MGF) a base de alumina (Al_2O_3) e zircônia estabilizada com ítria ($3Y-ZrO_2$) obtidos por coprensagem e sinterização em dois estágios*. São Carlos: [s.n.], 2016.
- OLEVSKY, E. A.; KANDUKURI, S.; FROYEN, L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 102, n. 11, p. 114913, 2007.
- PICKERING, E.; O'MASTA, M.; WADLEY, H.; DESHPANDE, V. Effect of confinement on the static and dynamic indentation response of model ceramic and cermet materials. *International Journal of Impact Engineering*, Elsevier, v. 110, p. 123–137, 2017.
- PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999.
- POPA, I.-D.; DOBRIȚA, F. Considerations on dop (depth of penetration) test for evaluation of ceramics materials used in ballistic protection. *Acta Universitatis Cibiniensis*, v. 69, n. 1, p. 162–166, 2017.
- POUCHLY, V.; MACA, K. Master sintering curve: a practical approach to its construction. *Science of Sintering*, v. 42, n. 1, p. 25–32, 2010.
- POUCHLY, V.; MACA, K.; SHEN, Z. Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 33, n. 12, p. 2275–2283, 2013.
- RAHBEK, D. B.; SIMONS, J. W.; JOHNSEN, B. B.; KOBAYASHI, T.; SHOCKEY, D. A. Effect of composite covering on ballistic fracture damage development in ceramic plates. *International Journal of Impact Engineering*, Elsevier, v. 99, p. 58–68, 2017.
- RAMESH, K. T. High rates and impact experiments. In: _____. *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics*. [S.l.]: Springer US, 2008. ISBN 978-0-387-30877-7.
- REED, J. S. Principles of ceramics processing. Wiley New York, 1995.
- REIMANIS, I.; KLEEBE, H.-J. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (mgal2o4). *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 7, p. 1472–1480, 2009.
- SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H.; MOHALLEM, N. D.; DS, O. O incrível mundo dos materiais porosos—características, propriedades e aplicações. *Química nova na escola*. São Paulo, v. 38, 2016.
- SANTOS, J.; MARÇAL, R.; JESUS, P.; GOMES, A.; LIMA, E.; MONTEIRO, S.; CAMPOS, J. D.; LOURO, L. Effect of lif as sintering agent on the densification and phase formation in al 2 o 3-4 wt pct nb 2 o 5 ceramic compound. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 48, n. 10, p. 4432–4440, 2017.
- SANTOS, J. L. dos. *Comportamento balístico de componente cerâmico à base de $Al_2O_3-Nb_2O_5-LiF$ em blindagem multicamada*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

- SANTOS, J. L. dos; MARÇAL, R. L. S. B.; JESUS, P. R. R. de; GOMES, A. V.; JR, E. P. L.; ROCHA, D. N. da; SANTOS, M. A. P. dos; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. Mechanical properties and ballistic behavior of lif-added al₂o₃-4 wt% nb₂o₅ ceramics. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 592–597, 2018.
- SCHULLER, D.; BIANCHI, E.; AGUIAR, P. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 54, p. 435–442, 2008.
- SHEN, Z.; JOHNSON, M.; ZHAO, Z.; NYGREN, M. Spark plasma sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 85, n. 8, p. 1921–1927, 2002.
- Lessons learnt in 7 years of fgm research at lausanne. In: SHIOTA, I.; MIYAMOTO, Y. (Ed.). *Functionally Graded Materials 1996*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1997. p. 15–20. ISBN 978-0-444-82548-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444825483500044>>.
- SILVA, A. O. da; MONSORES, K. G. de C.; OLIVEIRA, S. d. S.; WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N. Ballistic behavior of a hybrid composite reinforced with curaua and aramid fabric subjected to ultraviolet radiation. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 584–591, 2018.
- SILVA, L. C. *Comportamento balístico do compósito epóxi – curauá em blindagem multicamada*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- SILVA, M. D.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 60, p. 323–331, 2014.
- SILVEIRA, P. H. P. M. da; JESUS, P. R. R. de; RIBEIRO, M. P.; MONTEIRO, S. N.; OLIVEIRA, J. C. S. D.; GOMES, A. V. Sintering behavior of al₂o₃ ceramics doped with pre-sintered nb₂o₅ and lif. v. 1012, p. 190–195, 2020.
- SKAF, T. B. *Sinterização e Comportamento Dinâmico do Aluminato de Magnésio Aditivado com LiF e CaO*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- SOUZA, D. S. de. Dissertação de Mestrado, *Efeito de taxa de dose na modificação de fluoreto de lítio por irradiação com ions pesados*. Rio Grande do SUL: [s.n.], 2008.
- SUN, L.; SNELLER, A.; KWON, P. Powder selection in cosintering multi-layered ceramic functionally graded materials based on the densification kinetics curves. *Journal of composite materials*, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 43, n. 5, p. 469–482, 2009.
- TAILOR, S.; SINGH, M.; DOUB, A. Synthesis and characterization of yttria-stabilized zirconia (ysz) nano-clusters for thermal barrier coatings (tbc) applications. *Journal of Cluster Science*, Springer, v. 27, n. 4, p. 1097–1107, 2016.
- TASDEMIRCI, A.; TUNUSOGLU, G.; GÜDEN, M. The effect of the interlayer on the ballistic performance of ceramic/composite armors: Experimental and numerical study. *International Journal of Impact Engineering*, Elsevier, v. 44, p. 1–9, 2012.

TOKITA, M. Trends in advanced sps spark plasma sintering systems and technology functionally gradient materials and unique synthetic processing methods from next generation of powder technology. *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, The Society of Powder Technology, Japan, v. 30, n. 11, p. 790–804, 1993.

TRINDADE, W. *Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

TRINDADE, W.; GOMES, A. V.; LOURO, L. H. L. Elaboração de uma nova rota de eliminação de ligante da cerâmica de alumina. *Revista Militar de Ciência & Tecnologia*, v. 4, p. 71–79, 2013.

UEHARA, J. L. H. S. Dissertação de Mestrado, *Estudo de materiais com gradiente funcional (MGF) a base de alumina (Al_2O_3) e carbeto de nióbio (NbC) obtidos por diferentes técnicas de sinterização*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2015.

WANG, C.-J.; HUANG, C.-Y.; WU, Y.-C. Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics. *Ceramics International*, Elsevier, v. 35, n. 4, p. 1467–1472, 2009.

WANG, L.; ZHANG, C.; AGARWAL, A.; BHUSAL, S. Fabrication and characterization of functionally graded materials ta10w-ysz by sps. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Elsevier, v. 93, p. 105348, 2020.

WANG, S.; CHEN, L.; HIRAI, T. Densification of al₂o₃ powder using spark plasma sintering. *Journal of materials research*, Cambridge University Press, v. 15, n. 4, p. 982–987, 2000.

WEIGELT, C.; BEREK, H.; ANEZIRIS, C. G.; WOLF, S.; ECKNER, R.; KRUEGER, L. Effect of minor titanium additions on the phase composition of trip steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials. *Ceramics International*, Elsevier, v. 41, n. 2, p. 2328–2335, 2015.

YAN, W.; ZHANG, Y.; SUN, Y.; LI, D. Experimental and cfd study of unsteady airborne pollutant transport within an aircraft cabin mock-up. *Building and environment*, Elsevier, v. 44, n. 1, p. 34–43, 2009.

YANG, S.-Y.; LEE, J.-H.; KIM, J.-J.; LEE, J.-S. Sintering behavior of y-doped zro₂ ceramics: the effect of al₂o₃ and nb₂o₅ addition. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 172, n. 1-4, p. 413–416, 2004.

ZHU, J.; LAI, Z.; YIN, Z.; JEON, J.; LEE, S. Fabrication of zro₂–nicr functionally graded material by powder metallurgy. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 68, n. 1-3, p. 130–135, 2001.