

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

**ANDERSON ALVES MOTA**

**PLACAS CERÂMICAS DE ALUMINA COM ADIÇÕES DE NIÓBIA E SÍLICA  
UTILIZANDO O MÉTODO DE GRADIENTE FUNCIONAL PARA APLICAÇÃO  
BALÍSTICA**

**RIO DE JANEIRO  
2023**

ANDERSON ALVES MOTA

PLACAS CERÂMICAS DE ALUMINA COM ADIÇÕES DE NIÓBIA E SÍLICA  
UTILIZANDO O MÉTODO DE GRADIENTE FUNCIONAL PARA  
APLICAÇÃO BALÍSTICA

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

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes, D.Sc.  
Paulo Roberto Rodrigues de Jesus, D.Sc.  
Marcelo Henrique Prado da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro

2023

©2023

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).

Mota, Anderson Alves.

PLACAS CERÂMICAS DE ALUMINA COM ADIÇÕES DE NIÓBIA E SÍLICA UTILIZANDO O MÉTODO DE GRADIENTE FUNCIONAL PARA APLICAÇÃO BALÍSTICA / Anderson Alves Mota. – Rio de Janeiro, 2023.

85 f.

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes, Paulo Roberto Rodrigues de Jesus e Marcelo Henrique Prado da Silva.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2023.

1. Materiais Cerâmicos. 2. Alumina. 3. Gradiente Funcional. 4. Aplicação Balística. i. Vieira Gomes, Alaelson (orient.) ii. Rodrigues de Jesus, Paulo Roberto (orient.) iii. Prado da Silva, Marcelo Henrique (orient.) iv. Título

**ANDERSON ALVES MOTA**  
**PLACAS CERÂMICAS DE ALUMINA COM ADIÇÕES**  
**DE NIÓBIA E SÍLICA UTILIZANDO O MÉTODO DE**  
**GRADIENTE FUNCIONAL PARA APLICAÇÃO**  
**BALÍSTICA**

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

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes, Paulo Roberto Rodrigues de Jesus e Marcelo Henrique Prado da Silva.

Aprovado em Rio de Janeiro, 15 de Março de 2023, pela seguinte banca examinadora:



---

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



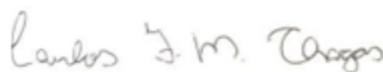
---

Maj. **Paulo Roberto Rodrigues de Jesus** - D.Sc do IME



---

Prof. **Marcelo Henrique Prado da Silva** - D.Sc. do IME



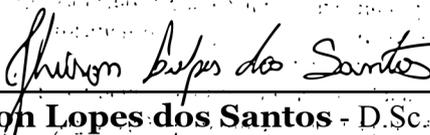
---

Prof. **Carlos Frederico de Matos Chagas** - D.Sc. do IME



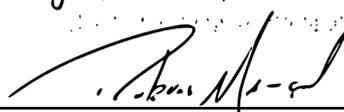
---

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



---

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



---

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

Rio de Janeiro

2023

## AGRADECIMENTOS

Primeiro e mais importante agradecer a Deus pelo dom da vida, por minha saúde, família e amigos. Agradecer a minha mãe, Neide, e aos meus avós, Alípio e Francisca, por toda educação que me deram. Aos meus irmãos, Michelle e Artur, pelo companheirismo e recepções nos momentos de férias do mestrado. Incrivelmente importantes para que eu me mantivesse focado no objetivo, e ao Exército Brasileiro por todas as oportunidades, em especial, este curso de pós-graduação.

Agradecimento especial aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia (PPGCM/IME) por todo o conhecimento transmitido, em especial ao Prof. Alaelson Vieira Gomes, meu orientador, pelo empenho durante todo o meu mestrado. À Professora Andersan por toda a dedicação à seção de pós-graduação e ao Laboratório de Metalografia, fundamentais neste trabalho. Ao Prof. Marcelo Prado, meu coorientador, por todo conhecimento passado na matéria de Processamento Cerâmico que, sem dúvidas, foi essencial para um bom planejamento e execução deste trabalho. Ao Maj Jesus, meu coorientador, uma das principais referências acadêmicas para este trabalho de Materiais com Gradiente Funcional, pelas orientações assertivas. Ao Maj Lúcio, tutor militar deste oficial, pelo apoio e orientação prestada durante todas as atividades. Gratidão também ao Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo pelo apoio nos testes balísticos que foram conduzidos. À Talita Gama de Souza e Thaíssa pelo apoio nos ensaios de DRX. Aos servidores civis Leandro Silva de Almeida e Danilo pelo apoio na realização das micrografias em microscopia ótica (MEV). À professora Amal do Laboratório de materiais cerâmicos, por todas as explicações durante a produção dos corpos de prova. Agradeço ao Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira e sua aluna Geovana Carla Gironi Delaqua, responsáveis pelo Laboratório de Materiais Avançados da UENF, pelo apoio no ensaio de dilatométrica. Por fim, agradeço aos meus colegas Maj Ramos, Cap Raíssa Gouvêa e Carolina Alencar pelos momentos de estudo e descontração nas matérias que cursamos juntos, vocês fizeram as matérias difíceis serem as mais fáceis com todo o apoio que me deram.

## RESUMO

Neste trabalho empregou-se alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com dois aditivos de sinterização Nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e Sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Com estes pós foram preparadas três misturas: (1) 96%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; (2) 95,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  + 0,4%  $\text{SiO}_2$ ; (3) 95,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  + 0,8%  $\text{SiO}_2$ . Com estas misturas de pós foram produzidos sete grupos de corpos cerâmicos, aqui chamados de Grupos de Estudo, três grupos de controle formados por corpos de prova homogêneos: grupo (A) da mistura (1), grupo (B) da mistura (2) e grupo (C) da mistura (3). E quatro grupos de tratamento formados por corpos de prova com gradiente funcional da seguinte forma: grupo (AB) uma camada da mistura (1) e uma da mistura (2), grupo (AC) uma camada da mistura (1) e uma da mistura (3), grupo (BC) uma camada da mistura (2) e uma da mistura (3) e, por fim, o grupo (ABC) uma camada da mistura (1), uma da mistura (2) e uma da mistura (3). Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X, análise dilatométrica, densidade e densificação, ensaio balístico e observadas as suas superfícies fraturadas em MEV. O resultado do ensaio balístico mostrou que não há diferença nos valores de energias absorvidas com um nível de confiança de 95%. Foi possível conformar e sinterizar amostras das misturas citadas com gradiente funcional utilizando prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional devido à similaridade de comportamento térmico das misturas de pós em toda curva de sinterização.

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

# ABSTRACT

In this work, alumina was used as base material ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with two sintering additives Niobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and Silica ( $\text{SiO}_2$ ). These powders were used to generate three different blend powders: (1) 96%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; (2) 95.6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  + 0.4%  $\text{SiO}_2$ ; (3) 95.2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  + 0.8%  $\text{SiO}_2$ . These powder mixtures were then employed to produce seven study groups, three control groups formed by homogeneous specimens: group (A) of the mixture (1), group (B) of the mixture (2) and group (C) of the mixture (3). Besides these, other four treatment groups formed by specimens with Functionally Graded Materials (FGM) as follow: group (AB) one layer of the mixture (1) and another layer of the mixture (2), group (AC) one layer of the mixture (1) and another of the mixture (3), group (BC) one layer of the mixture (2) and another of the mixture (3) and, finally, group (ABC) one layer of the mixture (1), one of the mixture (2) and one of the mixture (3). These groups were characterized employing X-ray diffraction, dilatometric analysis, density and densification and ballistic testing. Besides, fractured surfaces of the samples were observed in SEM. The result of the ballistic test demonstrated that there is no difference in the values of absorbed energies due to impact among the study groups, with a confidence level of 95%. It was possible to shape and sinter ceramics with Functionally Graded Material technique using uniaxial cold pressing and sintering in a conventional oven due to the similarity of the thermal behavior of the powder mixtures throughout the sintering curve.

**Keywords:** Ceramic Materials. Alumina. Functional Graded Materials. Ballistic Application.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Montagem de um Sistema de Blindagem Multicamada. . . . .	20
Figura 2.2 – Distribuição percentual dos elementos químicos na crosta terrestre. . .	22
Figura 2.3 – Relação entre a estrutura do silicato e o quociente de número de O/Si.	23
Figura 2.4 – Estruturas discutidas de posição do tetraedro em silicatos (a) oxigênio no vértice compartilhado – mais estável (b) aresta compartilhada (c) face compartilhada. . . . .	24
Figura 2.5 – Estrutura cristalina encontrada em um dos polimorfos da sílica a cristobalita. . . . .	25
Figura 2.6 – Diagrama de fases da sílica (SiO <sub>2</sub> ). . . . .	26
Figura 2.7 – Diagrama esquemático mostrando: (a) gradiente funcional descontínuo; (b) gradiente funcional descontínuo. . . . .	27
Figura 2.8 – Resumo dos tipos de processamento de MGF. . . . .	29
Figura 2.9 – Esquema do MGF utilizado no estudo. . . . .	30
Figura 2.10–Esquema de reflexão e transmissão das ondas de choque no material com gradiente funcional. . . . .	31
Figura 2.11–Fratura entre camadas do MGF analisado. . . . .	32
Figura 2.12–Estrutura das camadas dos materiais testados. . . . .	33
Figura 2.13–Principais etapas do processamento cerâmico. . . . .	34
Figura 2.14–Representação do movimento em um moinho de bolas durante a moagem.	35
Figura 2.15–Morfologia das fraturas: (a) "end capping"; (b) laminação; (c) formação de cones. . . . .	36
Figura 2.16–Estágios da Sinterização. . . . .	37
Figura 3.1 – Grupos de estudo. . . . .	43
Figura 3.2 – Espessura desejada de cada camada dos corpos de prova após sinterização.	46
Figura 3.3 – Velocidade residual do projétil variando a espessura da camada de material cerâmico. . . . .	46
Figura 3.4 – Rota de evaporação de ligante. . . . .	48
Figura 3.5 – Rota de sinterização realizada. . . . .	49
Figura 3.6 – Curva típica obtida no ensaio de dilatométrica. . . . .	50
Figura 3.7 – (a) Taxas de retração linear em função da temperatura. (b) Coeficiente de dilatação térmica linear em função da temperatura. . . . .	51
Figura 3.8 – Equipamento de DRX do laboratório do IME. . . . .	53
Figura 3.9 – Montagem para o teste Balístico. . . . .	55
Figura 3.10–Planejamento da face de impacto das amostras dos grupos de tratamento.	55
Figura 4.1 – Comparação das curvas dilatométricas das misturas 1, 2 e 3. . . . .	57

Figura 4.2 – Dimensões do corpo de prova considerados para o cálculo de $dL/L_0$ em função de variação da temperatura. . . . .	58
Figura 4.3 – Difratoograma das misturas dos pós antes da sinterização. . . . .	62
Figura 4.4 – Difratoograma das amostras dos grupos de controle (homogêneos) A, B e C. . . . .	63
Figura 4.5 – Difratoograma de comparação das camadas dos materiais com gradiente funcional com o material de referência A. . . . .	64
Figura 4.6 – Difratoograma de comparação das camadas dos materiais com gradiente funcional com o material de referência B. . . . .	65
Figura 4.7 – Difratoograma de comparação das camadas dos materiais com gradiente funcional com o material de referência C. . . . .	65
Figura 4.8 – Valores de energias absorvidas por grupo de amostra por série de disparos.	68
Figura 4.9 – Amostras preparadas para o ensaio balístico. . . . .	69
Figura 4.10–Fragmentos dos corpos de prova após os disparos. . . . .	70
Figura 4.11–Micrografias das superfícies de fratura dos CP dos grupos A (a), B (b) e C (c), respectivamente, em aumento de 10000X. . . . .	70
Figura 4.12–Fragmentos dos corpos de prova após os disparos. . . . .	71
Figura 4.13–Resultados do EDS nos pontos (1) e (2). . . . .	72
Figura 4.14–Comparação dos tipos de fratura na amostra com gradiente funcional AB lado A (a) com o material homogêneo A (b). . . . .	72
Figura 4.15–Comparação dos tipos de fratura (a) amostra com gradiente funcional AB lado B (b) material homogêneo B (c) gradiente funcional AC lado C (d) com o material homogêneo C. . . . .	73
Figura 4.16–Pontos considerados para EDS em micrografias dos grupos com gradiente funcional em aumento de 75X (a) material do grupo AB (b) material do grupo AC (C) material do grupo BC (d) material do grupo ABC. . . . .	74
Figura 4.17–Resultado de EDS para os pontos da Figura 4. 16 (a). . . . .	75
Figura 4.18–Resultado de EDS para os pontos da Figura 4.15 (b). . . . .	75
Figura 4.19–Resultado de EDS para os pontos da Figura 4.15 (c). . . . .	76
Figura 4.20–Resultado de EDS para os pontos da Figura 4.15 (d). . . . .	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação das propriedades de amostras de alumina com 4% de Nióbia e variação de sílica. . . . .	16
Tabela 2.1 – Propriedades gerais das cerâmicas de alumina. . . . .	21
Tabela 3.1 – Composição e teor de pureza da alumina utilizada neste trabalho. . . . .	40
Tabela 3.2 – Composição química da nióbia utilizada neste trabalho. . . . .	40
Tabela 3.3 – Especificações do Polietilenoglicol utilizado neste trabalho. . . . .	41
Tabela 3.4 – Especificações da cristobalita utilizada neste trabalho. . . . .	41
Tabela 3.5 – Composição em massa das misturas de pós. . . . .	42
Tabela 3.6 – Resumo da divisão dos grupos e misturas de pós. . . . .	44
Tabela 3.7 – Resultado das retrações lineares das três misturas de pós. . . . .	47
Tabela 3.8 – Densidade dos elementos constituintes das cerâmicas produzidas. . . . .	52
Tabela 4.1 – Comparação dos resultados da dilatometria entre as misturas de pós. . . . .	59
Tabela 4.2 – Densidade Teórica calculada das misturas. . . . .	59
Tabela 4.3 – Valores das densidades a verde calculados para os sete grupos de trabalho. . . . .	60
Tabela 4.4 – Densidades aparente e relativa média dos grupos de trabalho após sinterização das amostras. . . . .	61
Tabela 4.5 – Energias absorvidas por todas as amostras em cada grupo de trabalho em Joule (J). . . . .	66
Tabela 4.6 – Quadrado das energias absorvidas por todas as amostras em cada grupo de trabalho (Joule ao quadrado - $J^2$ ). . . . .	66
Tabela 4.7 – Valores calculados de SQ, QM e F. . . . .	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
CP	Corpo de Prova
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Espalhamento de Energia Dispersiva
GT	Grupos de Tratamento
GC	Grupos de Controle
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGF	Materiais com Gradiente Funcional
PEG	Polietilenoglicol

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho_t$	Densidade Teórica
$dL$	Primeira derivada do comprimento
$d_a$	Densidade Aparente
$D_a$	Densidade Aparente Relativa
$L$	Comprimento inicial da amostra
$E_i$	Energia Cinética incidente
$E_r$	Energia Cinética Residual
$m_l$	Massa específica do líquido
$m_i$	Massa imersa
$m_u$	Massa úmida
$m_s$	Massa seca
$V_i$	Velocidade de incidência
$V_r$	Velocidade Residual

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS	18
2.1.1	CERÂMICAS BALÍSTICAS	19
2.1.2	ALUMINA	20
2.1.3	NIÓBIA	21
2.1.4	SÍLICA	22
2.2	MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL	26
2.2.1	CONCEITOS E DEFINIÇÕES	26
2.2.2	TIPOS DE MGFS	27
2.2.3	MÉTODOS DE FABRICAÇÃO	28
2.2.4	APLICAÇÕES	29
2.3	PROCESSAMENTO CERÂMICO	34
2.3.1	ETAPAS DO PROCESSAMENTO CERÂMICO	34
2.3.1.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	34
2.3.1.2	COMINUIÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO	35
2.3.1.3	SECAGEM E GRANULAÇÃO	35
2.3.1.4	CONFORMAÇÃO	35
2.4	SINTERIZAÇÃO	37
2.4.1	ESTÁGIOS DE SINTERIZAÇÃO	37
2.4.1.1	ESTÁGIO INICIAL	38
2.4.1.2	ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO	38
2.4.1.3	ESTÁGIO FINAL	38
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>40</b>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	40
3.1.1	ALUMINA	40
3.1.2	NIÓBIA	40
3.1.3	POLIETILENOGLICOL	40
3.1.4	SÍLICA	41
3.2	MÉTODOS UTILIZADOS	42
3.2.1	VISÃO GERAL DOS GRUPOS DE TRABALHO	42
3.2.2	PROCESSAMENTO CERÂMICO	44

3.2.2.1	MOAGEM . . . . .	44
3.2.2.2	SECAGEM . . . . .	44
3.2.2.3	DESAGLOMERAÇÃO E PENEIRAMENTO . . . . .	45
3.2.3	PRENSAGEM . . . . .	45
3.2.4	SINTERIZAÇÃO . . . . .	47
3.2.5	DILATOMETRIA . . . . .	49
3.2.6	DENSIFICAÇÃO À VERDE . . . . .	51
3.2.7	DENSIDADE APARENTE E RELATIVA . . . . .	52
3.2.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X . . . . .	53
3.2.9	ENSAIO BALÍSTICO . . . . .	54
3.2.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPALHAMENTO DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) . . . . .	55
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>57</b>
4.1	DILATOMETRIA . . . . .	57
4.2	DENSIDADE À VERDE . . . . .	59
4.3	DENSIDADE RELATIVA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS . . . . .	60
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X . . . . .	61
4.4.1	DIFRATOMETRIA DOS PÓS . . . . .	61
4.4.2	DIFRATOMETRIA DOS CORPOS CERÂMICOS SINTERIZADOS . . . . .	62
4.5	ENSAIO BALÍSTICO . . . . .	66
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPALHAMENTO DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) . . . . .	69
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>ANEXO . . . . .</b>	<b>85</b>
7.1	ANEXO 1 - TABELA DE F PARA UM NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5%. . . . .	85

# 1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos têm sido bastante estudado e empregados como proteção balística. O principal motivo é um conjunto de características que eles possuem como baixa densidade, baixo custo, alta dureza e boa durabilidade. Esses atributos permitem que essa classe de material tenha um bom desempenho de resistência mecânica com uma densidade relativamente baixa, quando comparado com outros materiais que são empregados para essa finalidade (KOBAYASHI, 1996; BAUDÍN; TRICOTEAUX; JOIRE, 2014) .

O desenvolvimento de projéteis, de diferentes formas e com uma grande quantidade de energia, tem imposto desafios no progresso de novos materiais de proteção balística. Esse avanço causou uma evolução em sistemas de proteção balística individuais, que demonstram maiores exigências em requisitos para que esses novos sistemas sejam resistentes a danos, apresentem relativa flexibilidade e tenham peso adequado ao seu emprego, assim como uma capacidade eficiente de absorção de energia (YADAV *et al.*, 2016). A avaliação de uma cerâmica para uma dada utilização passa pela ponderação de variados fatores como a sua capacidade de dissipar energia, suas propriedades físicas, o tipo de processamento a que foi submetida e a sua microestrutura (MEDVEDOVSKI, 2010).

Neste escopo, alguns materiais se destacam dentre eles o carbetto de silício (SiC), carbetto de boro ( $B_4C$ ) e alumina ( $Al_2O_3$ ). Mesmo que os dois primeiros apresentem algumas características mais adequadas ao uso para proteção balística, como é o caso de suas densidades, a alumina tem sido mais aplicada para fabricação de materiais balísticos de proteção de veículos em função de seu processamento mais simples, de um menor custo e da sua melhor relação custo/benefício (SILVEIRA *et al.*, 2021).

Idealmente, quando se dimensiona um material para um determinado emprego, ele será responsável por suportar os principais conjuntos de esforços a que estará submetido, sejam eles de tração, compressão ou rotação. Diante dessa imposição de projeto, é raro encontrar algum material que, de forma isolada, garanta uma resposta adequada a todos (SILVA *et al.*, 2014).

Para minimizar estas limitações um método que se apresenta eficiente é a aplicação de dopantes na matriz do componente principal do material cerâmico. Estes aditivos ajudam a controlar o tamanho de grão durante a sinterização e, conseqüentemente, auxiliam no controle de propriedades físicas como densificação e resistência mecânica (MILAK *et al.*, 2015).

Neste escopo, foi desenvolvido pelo laboratório de materiais cerâmicos do IME, o sistema cerâmico a base de alumina adicionada em 4% em peso de nióbia ( $Nb_2O_5$ ). Um dos maiores ganhos em utilizar este aditivo nos corpos cerâmicos com matriz a base de alumina

foi a redução da temperatura de sinterização da alumina de 1600 °C para 1450 °C. Além deste grande avanço ter dado economicidade e praticidade na produção do corpo cerâmico final, esta redução de temperatura foi obtida conservando as propriedades mecânicas da alumina, habilitando este sistema para emprego como um componente cerâmico de blindagem balística (GOMES, 2004).

Além desta solução discutida, há outras formas de reduzir as limitações dos materiais cerâmicos utilizados de forma isolada. Outra bem explorada é a montagem de um sistema de blindagem multicamada formado por uma primeira camada de material cerâmico e outra de um material mais dúctil como compósitos reforçados com fibras (BÜRGER *et al.*, 2012; NASCIMENTO, 2017).

Contudo, devido ao grau de descontinuidade nas junções de seus componentes, estes materiais compósitos tendem a apresentar concentrações de tensão, tornando estes locais pontos favoráveis ao início de trincas que geram delaminações. Em contrapartida, por apresentarem transições mais contínuas entre seus elementos constituintes, os Materiais com Gradiente Funcional (MGF) tendem a ser mais vantajosos (WANG, 1983).

Um MGF é composto por várias camadas de materiais homogêneos em que há uma variação da fração volumétrica dos constituintes em cada camada. Essa variação é planejada de forma intencional para garantir que haja uma mudança progressiva na microestrutura do material ao longo de sua extensão (SHANMUGAVEL *et al.*, 2012).

Apesar desta vantagem, deve-se observar que produzir um material com gradiente funcional apresenta desafios, principalmente, se utilizada prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional. Um deles é conseguir produzir o corpo cerâmico final sem haver delaminações após a prensagem ou após a sinterização. De fato, essa adversidade pode resultar em materiais com delaminações e outros defeitos que impedem, inclusive, o material de ser sinterizado (JESUS, 2021).

A causa raiz dessas delaminações são as concentrações de tensão em virtude de diferentes comportamentos térmicos dos materiais empregados nas camadas (LEUSHAKE *et al.*, 1999).

Neste sentido, observa-se que o sistema alumina adicionado em 4% em peso de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e a mistura de alumina adicionada em 4% em peso de nióbia e 0,8% em peso de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) possuem propriedades de densificação muito semelhante, como pode ser observado na Tabela 1.1 (GOMES, 1999).

Além disso, pode-se observar que esses sistemas possuem microdureza razoavelmente diferentes, o que pode contribuir para que cada camada de um MGF montado com essas misturas apresente um comportamento semelhante a um sistema balístico desejado: primeira camada com alta dureza para promover a usinagem do projétil e demais camadas com maior capacidade de absorção de energia de impacto.

Tabela 1.1 – Comparação das propriedades de amostras de alumina com 4% de Nióbia e variação de sílica.

Amostra	Nióbia (%)	Sílica (%)	Microdureza (HV)	Densificação (%)
#3	4	0	1319 ± 135	87,2 ± 2,4
#4	4	0,8	775 ± 39	86,3 ± 1,4

Fonte: Adaptado de Gomes (1999).

Diante dessas características, o trabalho foi organizado de forma que todos os corpos de prova seriam derivados de três misturas de pós, formados a partir de uma base de alumina, 4% em peso de nióbia, e uma variação na concentração de sílica em 0%, 0,4% e 0,8% nas misturas 1, 2 e 3. Desta forma, a premissa principal deste trabalho é que essas misturas de pó apresentam uma semelhança de comportamento térmico suficientemente pequena para mostrarem uma boa sinterização, servindo como camadas em um material MGF, empregando prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional. Porém, apresentam uma diferença de dureza suficiente para que estes MGFs apresentem um desempenho balístico melhor do que os materiais homogêneos isolados.

Assim, esta pesquisa tem o objetivo de analisar a viabilidade do emprego de corpos cerâmicos com gradiente funcional para serem utilizados de forma isolada como proteção balística. Neste sentido, o trabalho intenciona o desenvolvimento, produção, caracterização e teste de corpos cerâmicos produzidos com gradiente funcional, com duas e três camadas, obtidos a partir do processamento com prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional.

## 1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver materiais cerâmicos utilizando a técnica de gradiente funcional, a partir de uma base de alumina, dopado com nióbia e sílica, variando a quantidade de sílica nas camadas do gradiente funcional, por meio de prensagem uniaxial a frio com sinterização convencional para a aplicação em blindagem balística.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Processar amostras em diferentes composições através de prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional;
- Verificar as propriedades físicas dos corpos de prova (CP) produzidos por meio dos Ensaio de Arquimedes, e Ensaio de Dilatometria;
- Estudar o comportamento balístico dos CP por meio de ensaio balístico; e

- 
- Caracterizar as fases e morfologia existentes a partir das Difractometria de Raios X (DRX), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Cerâmicos

Barsoum (2019) traz uma definição objetiva do que é um cerâmico, segundo o autor esta classe de materiais se trata de compostos sólidos que são obtidos por meio da aplicação de calor ou calor e pressão. Eles são formados por pelo menos dois elementos, em que um deles não pode necessariamente ser um metal. O outro ou outros elementos podem ser metais ou não metais. Ele tenta, a partir de outras definições, trazer um olhar mais simples e resumir os cerâmicos como aquilo que não é um metal, nem um polímero e nem um semicondutor.

A denominação cerâmica tem uma relação estreita com a origem e significado da palavra. A palavra cerâmica vem do grego *Keramikos* e significa matéria queimada, mostrando a relação com o seu processo de obtenção que, em geral, são expostos a altas temperaturas como parte final do processo de formação do corpo cerâmico (CALLISTER *et al.*, 2021).

Os materiais cerâmicos, em geral, são sólidos inorgânicos e não metálicos (preparados a partir de pó). Esses materiais possuem ponto de fusão relativamente alto e requerem altas temperaturas para o seu processamento. Normalmente, eles são constituídos por múltiplos elementos ou uma combinação de compostos, que podem ser silicatos, carbetos, boretos ou óxidos. Usualmente, apresentam ligações iônicas, porém, há diversos exemplos com uma combinação entre ligações covalente e iônica (OTITOJU *et al.*, 2020).

Em função dessas características, os cerâmicos possuem, geralmente, elevada dureza. Essa propriedade os torna mais propícios a terem um comportamento frágil, ou seja, usualmente absorvem pouca energia durante o processo de falha e, normalmente, essa fratura acontece em modo catastrófico. Como consequência, a grande maioria dos cerâmicos, em temperatura ambiente, rompem antes de apresentarem qualquer deformação plástica (HUANG; CHEN, 2016).

As cerâmicas são classificadas em dois grandes grupos, que são as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais são produzidas a partir de sólidos inorgânicos não metálicos e incluem argila (materiais plásticos), sílica (enchimento) e feldspato (fundentes), enquanto as cerâmicas avançadas são constituídas de óxidos, compostos de nitrato, carbonetos e silicatos (OTITOJU *et al.*, 2020).

As cerâmicas tradicionais são caracterizadas, principalmente, por microestruturas porosas bastante grosseiras, não uniformes e multifásicas. Elas são tipicamente formadas

pela mistura de argilas e feldspatos, seguidos por moldagem por deslizamento ou em uma roda de oleiro, queimando em um forno de chama para sinterizá-los e, finalmente, vitrificá-los. Em um estágio posterior de desenvolvimento, outras cerâmicas que não eram à base de argila ou silicato dependiam de matérias-primas muito mais sofisticadas, como óxidos binários, carbonetos, perovskitas e até materiais completamente sintéticos para os quais não existem equivalentes naturais. As microestruturas dessas cerâmicas modernas eram pelo menos uma ordem de grandeza mais finas e homogêneas e muito menos porosas do que as de suas contrapartes tradicionais (BARSOUM, 2019).

### 2.1.1 Cerâmicas Balísticas

O ser humano sempre teve a preocupação de se proteger de diferentes tipos de ameaças, sobretudo, de objetos cortantes e projéteis de combate. Para atingir esse objetivo, utilizou, ao longo da história, diferentes tipos de materiais. Esses materiais variam desde vestimentas de proteção pessoal feitas de couro nos escudos gregos, passando por múltiplas camadas de seda no Japão antigo, até as famosas armaduras com cota de malha durante a Idade Média. O desenvolvimento de novas fontes de ameaça quase sempre foi acompanhado de novas formas de proteção. Neste contexto, o moderno cenário de combate em operações militares, as táticas de guerra baseadas em tecnologia, as armas e munições na rua impõem o desenvolvimento de sistemas avançados de blindagem de proteção balística com normas modernas para a avaliação de requisitos múltiplos e complexos, tais como: resistência a danos, flexibilidade, baixo peso e considerável capacidade de absorção de energia (ABTEW *et al.*, 2019).

A cerâmica é um tipo de material que apresenta alta resistência e dureza, boa resistência ao desgaste, além de ótima propriedade mecânica. Portanto, eles são predominantemente usados em campos envolvendo eletrônica, automóveis, energia nuclear, aeroespacial, biomedicina e armas de proteção (HUANG; CHEN, 2016).

Projetos de blindagens combinando a utilização de diversos materiais, dispostos normalmente em camadas, tem sido objeto de estudo nos últimos anos, a fim de se otimizar a proteção balística com uma mínima densidade superficial do material final (GOMES, 1999).

Materiais cerâmicos normalmente formam a primeira camada e são aqueles que recebem o impacto inicial do projétil. Sua função é erodir a ponta do projétil dissipando grande parte da energia cinética, fragmentando sua massa e melhorando a distribuição da pressão do impacto sobre a segunda camada. A segunda camada da blindagem mista, também chamada de base, é formada por materiais dúcteis e têm como função absorver a energia cinética residual do projétil, dos estilhaços oriundos do projétil e da própria cerâmica através de sua deformação plástica (SILVA *et al.*, 2014).

Há algumas características importantes para a cerâmica que compõe a primeira camada de um sistema balístico, dentre elas se destacam alta dureza, boa resistência mecânica, e resistência a compressão. Para um sistema de blindagem multicamadas esses parâmetros são importantes pois essa primeira camada é responsável por atenuar aproximadamente 55% da energia de impacto do projétil, sendo a montagem do sistema feito de acordo com Figura 2.1 (DEMOSTHENES, 2019).

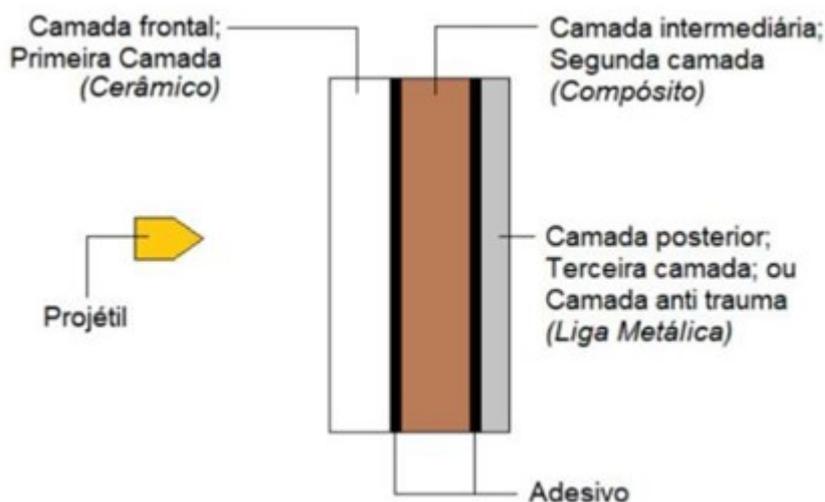


Figura 2.1 – Montagem de um Sistema de Blindagem Multicamada.

Fonte: Demosthenes (2019).

Os principais materiais cerâmicos para blindagem balística são a alumina, o carbetto de silício e o carbetto de boro (SILVA *et al.*, 2014).

Uma das vantagens do carbetto de boro e do carbetto de silício é que apresentam ambos maiores durezas que a alumina, de fato, o carbetto de boro só é superado pelo diamante e o nitreto de boro. Esses dois materiais, embora possuam melhor desempenho balístico que a alumina, e menores densidades, o que os tornam ideais para o emprego balístico, tem processos de fabricação bem mais complexos e por isso são menos empregados que a alumina que, além disso, possui um baixo custo e facilidade de ser obtida (SILVEIRA *et al.*, 2021).

### 2.1.2 Alumina

Óxido de alumínio ou, também conhecido por alumina, é um óxido anfótero que se comporta como ácido em meio básico e como base em meio ácido (ASKELAND; WRIGHT, 2018).

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é o material cerâmico mais comum usado na engenharia. Apresenta propriedades mecânicas de alta resistência e dureza, além de baixo custo, mas possui baixa

tenacidade, conforme dados da Tabela 2.1 (HUANG; CHEN, 2016).

Duas características tornam este óxido um dos mais utilizados no mundo: (1) a disponibilidade futura, pois as estimativas das reservas ocidentais garantem o seu fornecimento para vários anos e (2) propriedades adequadas para diversas utilizações como sua refratariedade, elevada dureza, elevada resistência ao ataque químico, resistência em temperaturas altas e baixas, rigidez dielétrica alta e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos (DRESCH *et al.*, 2021).

Tabela 2.1 – Propriedades gerais das cerâmicas de alumina.

PROPRIEDADES	INTERVALO DE VALORES
Densidade relativa (g/cm <sup>3</sup> )	3,4 – 3,7
Coefficiente de expansão térmica (x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	7,5 – 8,5
Resistência à compressão (MPa)	1000 – 2800
Resistência à tração (MPa)	140 – 170
Resistência à flexão (MPa)	280 – 420
Tenacidade à fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3 – 4
Módulo elástico (GPa)	350 – 400
Módulo de cisalhamento (GPa)	140 – 160
Microdureza (Kg.mm <sup>-2</sup> )	1400 – 1800

Fonte: Heimann (2010)

A alumina é o material de blindagem que apresenta as melhores relações custo-benefício dentre as cerâmicas avançadas: módulo de elasticidade elevado, refratariedade alta, dureza alta, e viabilidade comercial. No entanto, algumas de suas propriedades, como sua baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão fazem com que seu desempenho balístico seja inferior ao dos carbeto de silício e boro (SILVA *et al.*, 2014; DRESCH *et al.*, 2021).

### 2.1.3 Nióbia

O óxido de nióbio ou nióbia, que é observado na natureza no estado sólido, é um composto de fórmula química Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo insolúvel em água, pode atuar como ácidos ou bases. É usado na fabricação de ligas especiais, nióbio metálico de alta pureza, carbeto de nióbio e niobatos de lítio e potássio (CHAGAS, 2014).

Investigando a oxidação do nióbio em um intervalo de temperatura de 1200 a 1700 °C, foi observado que entre 1400 a 1500 °C, ocorre uma modificação na dependência da temperatura de oxidação. Esta alteração está associada à transformação de fase de fusão da nióbia sólida. A temperatura de fusão do óxido de nióbio é de aproximadamente 1490 °C. Em temperaturas maiores que 1500 °C, a evaporação do óxido é relevante. Este fato fica evidenciado por meio da variação de massa. Acima de 1550 °C, acontece evaporação mais

pronunciada da nióbia, e em 1600 °C há uma perda significativa de massa dos materiais (ACCHAR, 1985).

Foi observado que a utilização de nióbia como aditivo de sinterização na alumina promove o aumento do tamanho de grão e desenvolve uma segunda fase em seus contornos, que é responsável por proporcionar um aumentando da sua densificação. Esta microestrutura aumenta a probabilidade de destruição da ponta do projétil, durante impacto, dificultando sua penetração. Em consequência, há dissipação de parte considerável de energia cinética do projétil, durante a colisão, dando maior proteção ao objeto que está sendo protegido pela blindagem. Este efeito de usinagem não é comum para blindagem metálica (GOMES, 1999).

#### 2.1.4 Sílica

A crosta terrestre tem aproximadamente 48% de oxigênio, 26% de silício, 8% alumínio e 18% de outros elementos, conforme Figura 2.2. A elevada concentração destes elementos influencia no favorecimento da formação de silicatos minerais. Estes silicatos podem ser encontrados em rochas, poeira, argila, lama, montanhas, areia. Além disso, outros materiais como cimento, tijolos e concreto são também compostos por silicatos (BARSOUM, 2019).

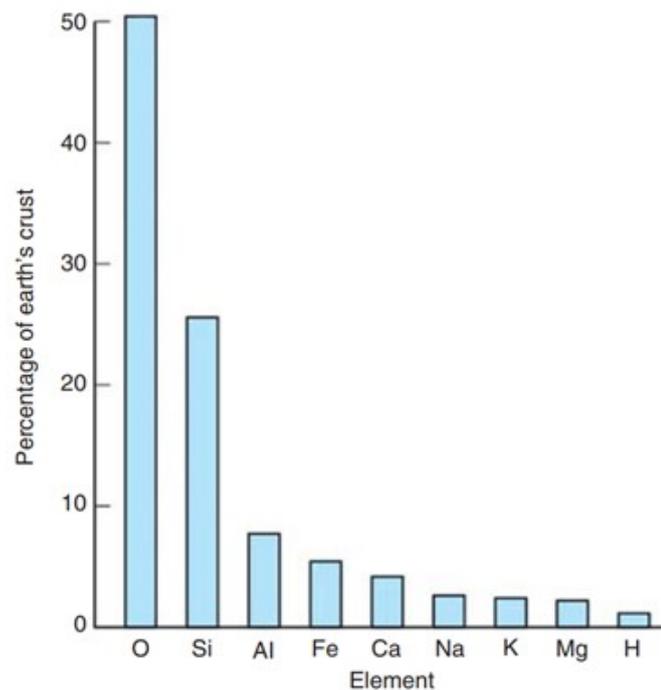


Figura 2.2 – Distribuição percentual dos elementos químicos na crosta terrestre.

Fonte: Adaptado de Schneider (1991).

Na estrutura dos silicatos, os oxigênios apresentam papel importante e podem ser divididos em dois grupos: oxigênios de ponte e oxigênios de não ponte. A diferença entre

os dois é que o primeiro se conecta com dois átomos de silício, já o segundo se vincula a apenas um. Esta definição é importante porque a quantidade de oxigênio de não ponte em um tetraedro da cadeia de um silicato é fator fundamental para se saber a estrutura daquele silicato em estudo, dado que este elemento tem carga negativa e precisa de mais uma ligação para se tornar neutro. Deste modo, a relação entre o número de oxigênios e o número de silícios é fator determinante na estrutura de um silicato, conforme Figura 2.3.

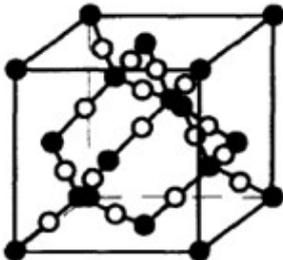
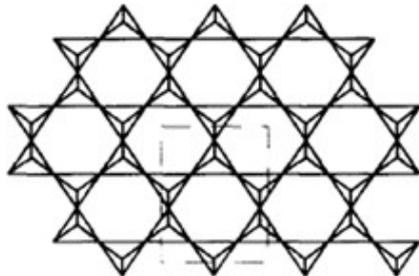
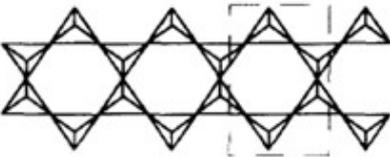
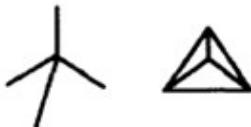
Structure	O/Si ratio
	2.00
	2.50
Repeat unit $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$	
	2.75
Repeat unit $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	
	3.00
Repeat unit $(\text{SiO}_3)^{2-}$	
	4.00
Repeat unit $(\text{SiO}_4)^{4-}$	

Figura 2.3 – Relação entre a estrutura do silicato e o quociente de número de O/Si.

Fonte: adaptado de Barsoum (2019).

A lógica por trás dessas estruturas cristalinas no tetraedro pode ser explicada em função do compartilhamento dos oxigênios da estrutura que tendem a compartilhar o vértice ( $S_1$ ) e não compartilhando arestas ou faces,  $S_2$  e  $S_3$ , respectivamente, como na Figura 2.4. A razão pela qual essa primeira posição é mais estável é devido à diminuição da distância entre os átomos de silício que ocorre da posição  $S_1$  para a  $S_2$  e  $S_3$ . Se considerássemos que a posição  $S_1$  tem uma medida unitária de distância entre os átomos de silício, que estão no centro dos tetraedros, as medidas para  $S_2$  e  $S_3$  estariam em 0,58 e 0,33. Ou seja, com a diminuição drástica da distância haveria um aumento nas forças de repulsão entre os átomos de silício que diminuiria a estabilidade das estruturas  $S_2$  e  $S_3$  (BARSOUM, 2019).

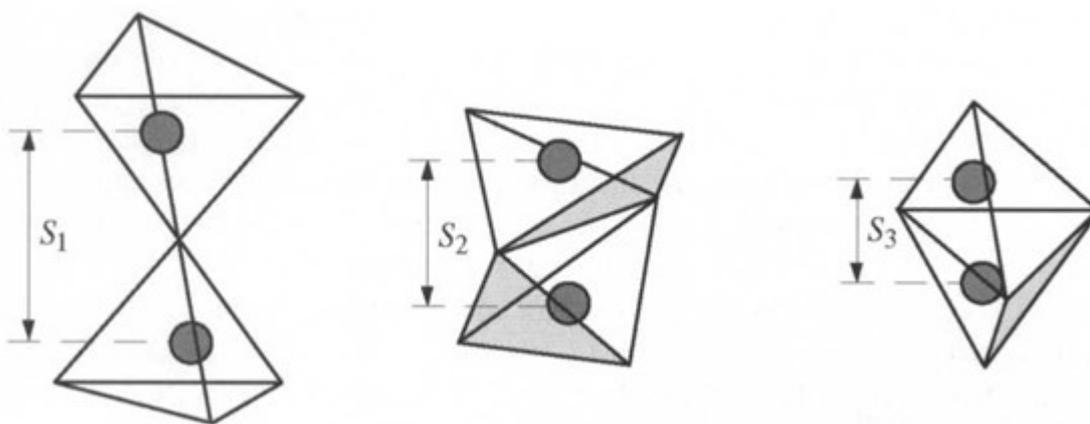


Figura 2.4 – Estruturas discutidas de posição do tetraedro em silicatos (a) oxigênio no vértice compartilhado – mais estável (b) aresta compartilhada (c) face compartilhada.

Fonte: Barsoum (2019).

Do ponto de vista químico, o composto de silicato mais simples é denominado dióxido de silício ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Em termos de estrutura, esse composto forma uma rede tridimensional que é composta por tetraedros adjacentes compartilhando os átomos de oxigênio presentes nos vértices de cada tetraedro, conforme Figura 2.5. Como resultado dessa estrutura, o material é eletricamente neutro, e todos os átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis. Neste contexto, a relação entre o número de átomos de silício e o de oxigênio é de  $1/2$ , como indicado pela fórmula química (CALLISTER *et al.*, 2021).

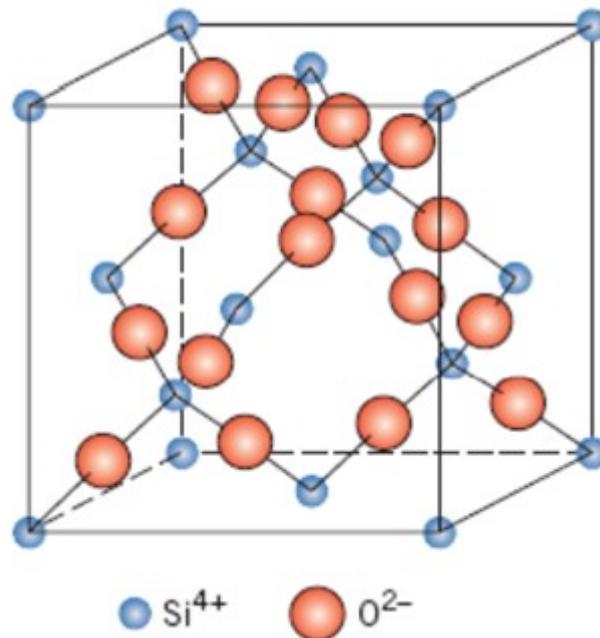


Figura 2.5 – Estrutura cristalina encontrada em um dos polimorfos da sílica a cristobalita.

Fonte: Callister *et al.* (2021).

A sílica é o mineral mais comum na crosta terrestre, ocorrendo em uma ampla variedade de formas cristalinas e não cristalinas devido a variação que pode ocorrer na ligação dos tetraedros formados pelo  $\text{SiO}_4$ . O quartzo, que é a forma termodinamicamente mais estável de sílica a temperatura ambiente, é abundante na natureza e é usado como componente de muitos produtos de cerâmica e vidro comerciais. (SCHNEIDER, 1991).

A sílica em sua forma cristalina pode existir em três principais fases: quartzo, que como falado é a mais comum em temperatura ambiente; tridimita e cristobalita, conforme se observa na Figura 2.6.

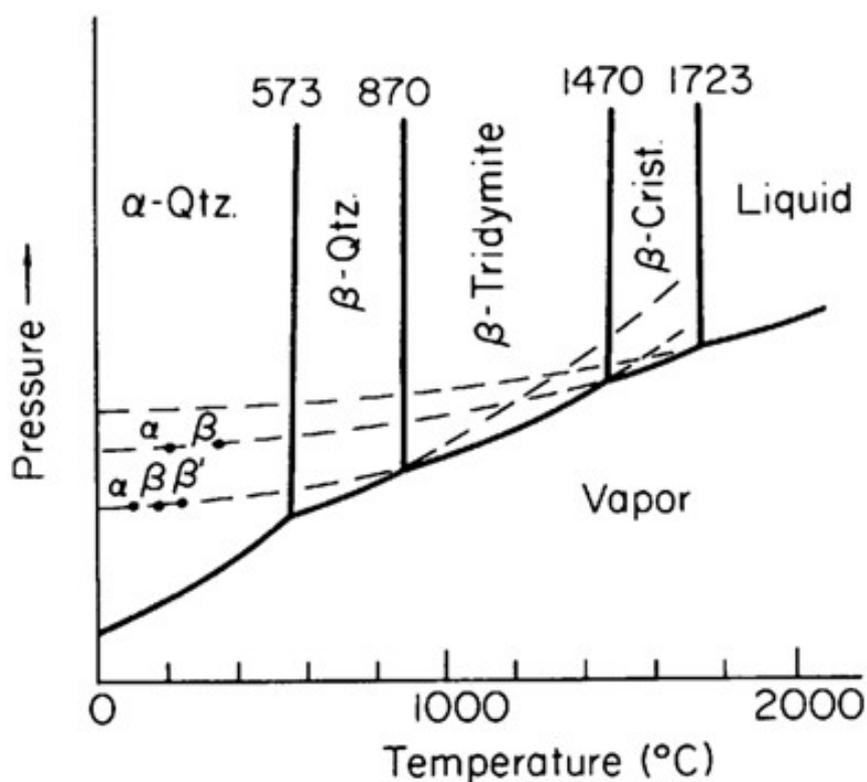


Figura 2.6 – Diagrama de fases da sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

Fonte: Adaptado de Bergeron e Risbud (1984).

## 2.2 Materiais Com Gradiente Funcional

### 2.2.1 Conceitos e Definições

Os materiais com gradiente funcional (MGF) 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 elementos, devido a um fator de sinergia envolvida nas peças com gradiente funcional (KAWASAKI; WATANABE, 1997). Geralmente as propriedades dos MGF variam apenas ao longo de uma dimensão, mais usualmente ao longo de sua espessura, porém, dependendo do método de fabricação utilizado, é possível uma variação dessas propriedades ao longo dos eixos transversal e longitudinal (PARIDA; JENA, 2019).

Os MFG têm sido bastante estudados desde a década de 80, quando pesquisadores japoneses precisaram desenvolver um material que estaria submetido a um intenso gradiente de temperatura. Eles desenvolveram um material que atendia a uma condição de emprego desafiadora que demandava do material a capacidade de estar submetido a uma temperatura de aproximadamente 2000 K, na parte externa, e, mesmo assim, conservar uma temperatura interna em torno de 1000 K (MAHAMOOD *et al.*, 2012).

Uma vantagem dos MGF quando comparados com materiais compósitos é a eliminação das interfaces existentes nos materiais compósitos. Este local, geralmente, é uma região em que se iniciam as falhas. O MGF substitui essa interface nítida por uma interface gradiente que produz uma transição suave de um material para o próximo. Outra característica importante dos MGF é sua capacidade de adaptar um material para uma aplicação específica, ou seja, ele pode ser desenhado para se adequar aos reais requisitos do emprego (MAHAMOOD *et al.*, 2012).

Um dos fatores que tem influenciado para uma baixa utilização dessa classe de material é o seu custo de produção. Porém, é esperado que à medida que os processos de fabricação sejam aprimorados, os custos gerais e dos pós sejam reduzidos, o que tende a ter impacto direto na expansão do estudo, produção e utilização dos MGF (MAHAMOOD *et al.*, 2012).

### 2.2.2 Tipos de MGFs

Os MGF podem ser classificados em descontínuos e contínuos, como está representado na Figura 2.7, respectivamente. Nos descontínuos, composição e/ou microestrutura mudam de modo gradual, geralmente com a presença de interface. Em contraste, em composições de MGFs contínuas as microestruturas variam continuamente com a posição (ZHANG *et al.*, 2019).

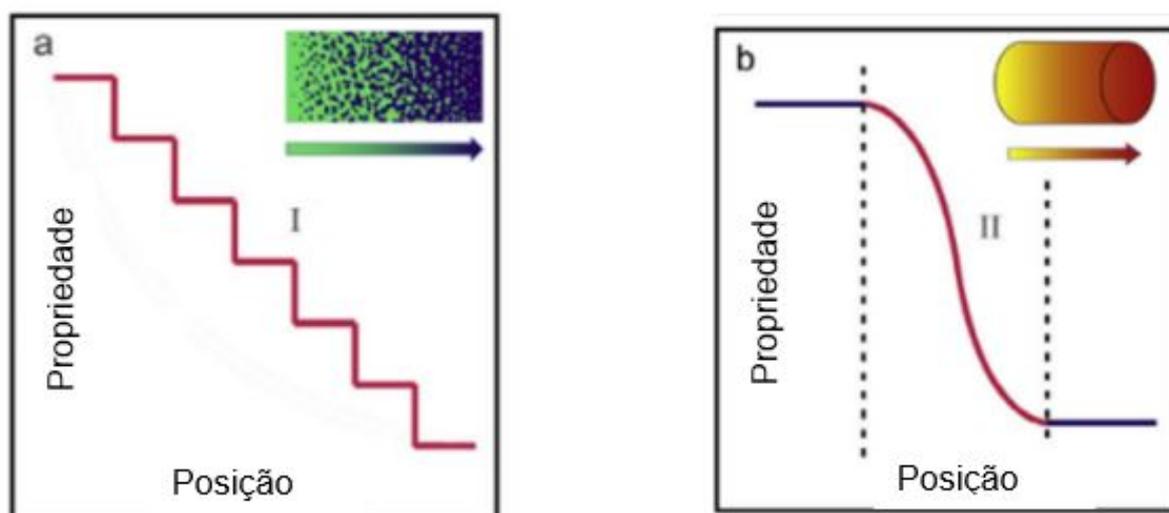


Figura 2.7 – Diagrama esquemático mostrando: (a) gradiente funcional descontínuo; (b) gradiente funcional contínuo.

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2019).

Normalmente, quando se faz a utilização do método de metalurgia do pó para a produção de um MGF cerâmico, este é obtido com o aspecto de descontínuo, com a microestrutura variando camada por camada de forma discreta. Já o MGF contínuo, deve

ser obtido por meio do processo de centrifugação (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

Além desta forma mais usual de classificação de um MGF, há também algumas outras formas de agrupá-los. Dependendo de sua utilização eles podem ser divididos de acordo com a combinação de materiais empregados, como metal-cerâmica, cerâmica-cerâmica e cerâmica-plástico. Além disso, é possível categorizá-los de acordo com os gradientes de densidade, como MGF de mudança de natureza, de composição, óticos, entre outros (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

Também, de acordo com a finalidade para a qual se destinam, os MGF podem ser divididos em termos de aplicação térmica, biológica, química e engenharia eletrônica (MIYAMOTO *et al.*, 1999).

### 2.2.3 Métodos de Fabricação

Há vários processos disponíveis para produzir um material com gradiente funcional, sendo que cada um apresenta vantagens e desvantagens específicas. A seleção do método adequado dependerá de algumas propriedades dos materiais empregados, das propriedades desejadas na microestrutura do corpo cerâmico final e do tipo de gradiente que se objetiva alcançar (NETO, 2016).

Os principais métodos de produção podem ser agrupados em três categorias: método de densificação do pó; método de revestimento; e deformação e transformação de fase martensítica. Cada uma dessas categorias, possui suas subcategorias, como é o caso do spray de plasma, do revestimento a laser, da eletrodeposição, da deposição por vapor e da deposição química que são subcategorias do método de revestimento (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

A categoria mais simples é a densificação do pó, sobretudo, em sua subcategoria de metalurgia do pó que consiste na preparação do pó de cada mistura e compactação em diferentes camadas para que seja feita a sinterização do corpo cerâmico. Nesta técnica, a espessura de cada camada é controlada por meio da quantidade de material utilizado por camada e da pressão exercida no momento da prensagem (PARIDA; JENA, 2019).

Uma outra perspectiva de observação das técnicas de produção dos MGF é a partir do estado físico dos componentes a serem processados, estando eles no estado sólido, gasoso ou líquido, conforme Figura 2.8.



Figura 2.8 – Resumo dos tipos de processamento de MGF.

Fonte: Adaptado de Parida e Jena (2019).

#### 2.2.4 Aplicações

Esses materiais são empregados em espaçonaves devido a sua adaptabilidade às condições de uso, principalmente às exigências de manutenção de temperatura interna do veículo, já que durante a entrada na atmosfera a parte exterior da espaçonave pode chegar a uma temperatura de aproximadamente 2000 °C (UDUPA; RAO; GANGADHARAN, 2014).

Devido sua grande flexibilidade para atender projetos específicos, os MGF tem sido estudados e novos métodos de fabricação desenvolvidos de forma a atender diversas finalidades, dentre elas aplicações em biomedicina, em que se destacam implantes dentários, substituição de articulações como a do joelho, próteses no fêmur, dentre outras (PARIDA;

JENA, 2019).

No que diz respeito às propriedades elétricas, os MGF são utilizados em eletrodos de célula de combustível de óxido sólido, conectores de alta corrente, capacitores e transdutores de ultrassom (NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016).

Além de todas essas possibilidades de aplicações, uma outra que se destaca é a aplicação balística. Übeyli *et al.* (2014) pesquisaram o comportamento balístico de um material com gradiente funcional de CSi e liga de alumínio (AA) 7075 produzidos ambos os materiais a partir do pó via metalurgia do pó. Os experimentos balísticos mostraram que os MGF não tiveram bom comportamento mecânico ao impacto balístico.

No sentido contrário, Gupta *et al.* (2012) estudaram a eficiência balística de um MGF composto por duas camadas, uma com uma mistura de pó na condição de  $\text{TiB}_2$  com 10% em massa de Ti e outra camada de  $\text{TiB}_2$  com 20% em massa de Ti, conforme. Para fins de comparação dos resultados, foram produzidos corpos cerâmicos homogêneos: o primeiro apenas de  $\text{TiB}_2$ , o segundo de  $\text{TiB}_2$  com 10% em massa de Ti e o terceiro grupo de  $\text{TiB}_2$  com 20% em massa de Ti.



Figura 2.9 – Esquema do MGF utilizado no estudo.

Fonte: Adaptado de Gupta *et al.* (2012).

Os pesquisadores concluíram que o MGF de 5 mm obteve eficiência balística maior que dois dos três tipos de materiais homogêneos comparados. Notaram também que o tipo de fratura foi mista, mostrando sinais de fratura intergranular e transgranular.

Ainda na linha balística, Chao *et al.* (2019) estudaram o comportamento balístico de um MGF de três camadas, composto por  $\text{B}_4\text{C}$  e a liga de alumínio AA2024, em que cada camada do MGF tinha uma concentração de 70, 47 e 25% em volume de  $\text{B}_4\text{C}$ . A análise dos resultados foi feita comparando os resultados do MGF com corpos cerâmicos homogêneos com a mesma composição de cada uma das camadas.

Os cientistas concluíram que a existência da estrutura de gradiente funcional tem

uma função primordial na redução de aproximadamente 12% nas ondas de tensão refletidas, o que promove uma melhora no desempenho balístico do material. Também, foi observado que cada camada do MGF tem uma função no contexto evitar a perfuração do alvo. A primeira absorve a maior parte da energia e realiza uma abrasão do projétil, já a segunda serve para defletir as trincas diminuindo sua propagação pelo material e, por fim, a terceira foi responsável por absorver o restante da energia deformando de forma plástica.

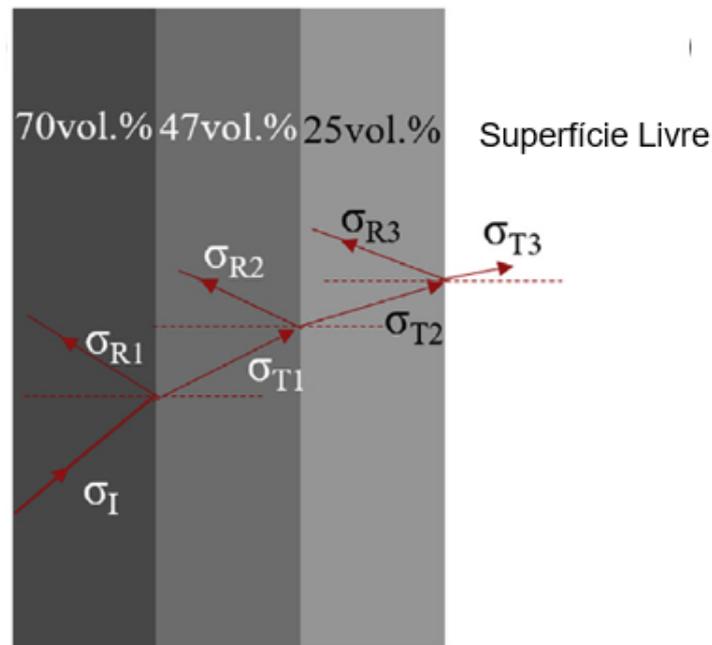


Figura 2.10 – Esquema de reflexão e transmissão das ondas de choque no material com gradiente funcional.

Fonte: Adaptado de Chao *et al.* (2019).

Resultado semelhante foi obtido por Jesus *et al.* (2022) que estudou MGF a base de alumina com três aditivos de sinterização Nióbia ( $Nb_2O_5$ ), fluoreto de lítio (LiF) e zircônia ( $ZrO_2$ ). Ao analisar em MEV as amostras fraturadas dinamicamente, percebeu-se que na propagação de uma fratura entre as camadas do MGF houve uma ramificação da fratura na transição entre camadas e que essa ramificação pode ter sido responsável por atenuar a transmissão e reflexão das ondas de tensão, conforme se observa na Figura 2.11.

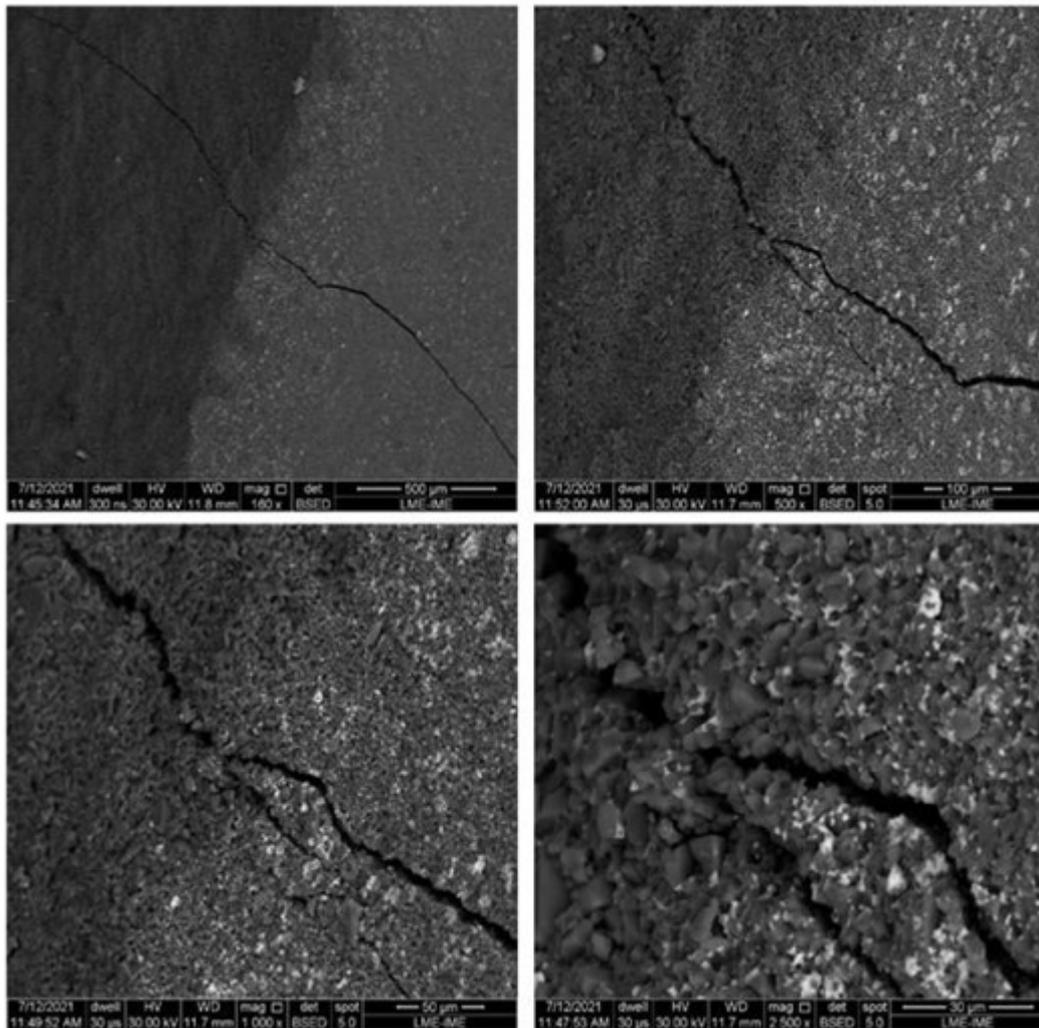


Figura 2.11 – Fratura entre camadas do MGF analisado.

Fonte: Jesus *et al.* (2022).

Também, em concordância com os resultados apresentados, na pesquisa de Huang e Chen (2016) que investigaram a capacidade de resistência balística de um MGF a base de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), comparativamente a duas estruturas: uma de um compósito multicamadas (MCM) com a mesma estrutura do MGF, porém, utilizando uma camada de adesivo para conectar as camadas de cerâmica, e uma outra estrutura de um compósito de camada única de cerâmico (PCM), conforme Figura 2.12.

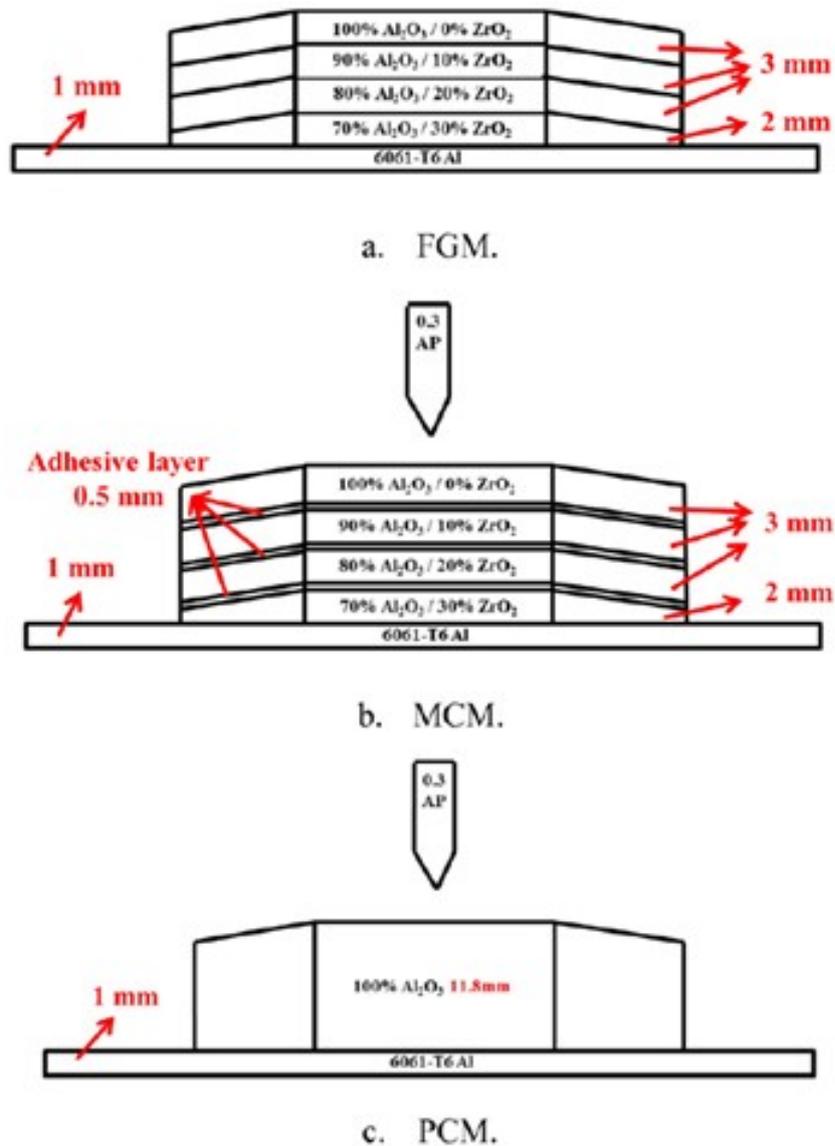


Figura 2.12 – Estrutura das camadas dos materiais testados.

Fonte: Huang e Chen (2016).

Os pesquisadores concluíram que, dentre as amostras investigadas, o desempenho de resistência ao impacto do MGF foi o melhor. Também, ao observar as regiões fraturadas por meio do MEV, não foram observadas delaminações na camada intermediária do MGF. Segundo os autores, este efeito contribuiu na redução da onda de tensão ocorrida na interface entre as camadas e atrasou a propagação da rachadura, o que resultou em uma estrutura com maior capacidade de resistência balística.

## 2.3 Processamento Cerâmico

### 2.3.1 Etapas do Processamento Cerâmico

O processamento cerâmico pode ser definido como um conjunto de ações que visam obter um produto cerâmico final. Existem diversos parâmetros envolvidos nesse processamento e esses parâmetros ditam as propriedades finais do corpo cerâmico, além da sua composição química. Como exemplo, podemos citar alguns desses parâmetros como temperatura de sinterização, fração em massa de determinados componentes e, tamanho médio de partículas utilizadas na fabricação. Na Figura 2.13 podemos ver a representação de um esquema geral de processamento cerâmico por etapas, que se inicia com a caracterização da matéria prima que será utilizada e termina com o corpo cerâmico já sinterizado.



Figura 2.13 – Principais etapas do processamento cerâmico.

Fonte: adaptado de Oliveira *et al.* (2000).

#### 2.3.1.1 Caracterização dos Pós

O processamento é iniciado com a caracterização dos pós que serão utilizados. Essas características estão intimamente relacionadas ao meio pelo qual é realizada sua síntese e, geralmente, acaba afetando o processamento cerâmico. As características mais importantes dos pós são o tamanho e a distribuição de suas partículas, a forma, a composição química e seu grau de pureza (RAHAMAN, 2017).

### 2.3.1.2 Cominuição e Homogeneização

Os processos de cominuição envolvendo a trituração e a moagem são amplamente utilizados no processamento cerâmico. Eles têm por finalidade reduzir o tamanho médio das partículas de um material, liberar as impurezas, reduzir a porosidade das partículas, modificar a distribuição de tamanho das partículas, dispersar os aglomerados e os agregados, aumentar o conteúdo de colóides e modificar a forma das partículas. Alguns processos de moagem também proporcionam dispersão e uma homogeneização mais eficaz (REED, 1995). O desenho exposto na Figura 2.14 indica o processo de cominuição e homogeneização através de um moinho de bolas.

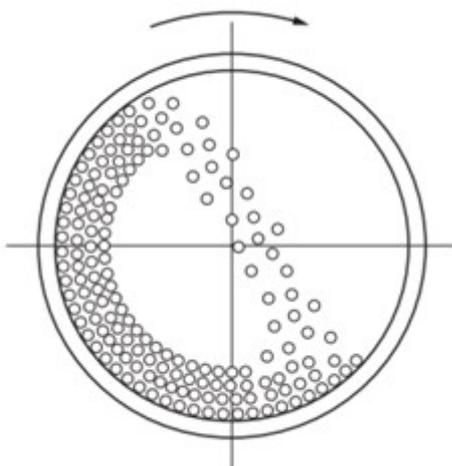


Figura 2.14 – Representação do movimento em um moinho de bolas durante a moagem.

Fonte: Rahaman (2017).

### 2.3.1.3 Secagem e Granulação

Após a moagem, a mistura resultante estará em suspensão aquosa. Para uma correta prensagem é necessário desidratar essa mistura resultante. Essa operação pode ser feita por vários métodos, sendo a secagem em estufa um dos mais simples. Após a secagem do material ele estará aglomerado. Desta forma, deve-se realizar uma desaglomeração do pó para promover um controle desses acumulados de pós. Esta operação é realizada com uma maceração e peneiramento do pó (CHAGAS, 2014).

### 2.3.1.4 Conformação

Nesta etapa o propósito principal é a alteração de um grupo de partículas que se encontram caracterizados, cominuídos, homogeneizados, secos e peneirados em um produto intermediário que se chama de corpo cerâmico verde, consolidando-o em sua densidade com geometria requerida no planejamento do trabalho e com uma microestrutura definida. É desejado que haja um cuidado quanto a densidade e a microestrutura do corpo verde,

dados que as propriedades desse elemento influenciam o corpo verde final. De acordo com (REED, 1995; TRINDADE, 2012) os defeitos inseridos na conformação, em geral, não são anulados no corpo cerâmico sinterizado.

A utilização de agentes ligantes tem a função de conferir ao pó e à peça conformada, uma suficiente resistência mecânica ao manuseio no processamento, e devem ser empregados em proporções inferiores a 5% em peso (ALBARO, 2001).

A prensagem uniaxial é a técnica de conformação de peças mais empregada no processamento de materiais cerâmicos. Ela consiste na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou várias punções rígidas. A cavidade rígida é composta pela base móvel – denominada punção inferior – e pelas paredes, que podem ser móveis ou fixas, chamadas de matriz do molde (ALBARO, 2001).

Fraturas são um problema muito comum na compactação uniaxial a frio. Muitos tipos de fraturas são possíveis, dependendo da forma do molde e das características do pó. Fraturas do tipo “*end capping*” (Figura 2.15(a)) ocorrem principalmente a altas pressões. Pós finos estão geralmente sujeitos à laminação, isto é, formação de lâminas durante a ejeção do corpo verde devido ao aumento da pressão durante a compactação (Figura 2.15(b)). Após compactações sem o uso de ligantes, observam-se fraturas cônicas mostradas na Figura 2.15(c) (BRITO, 2005).

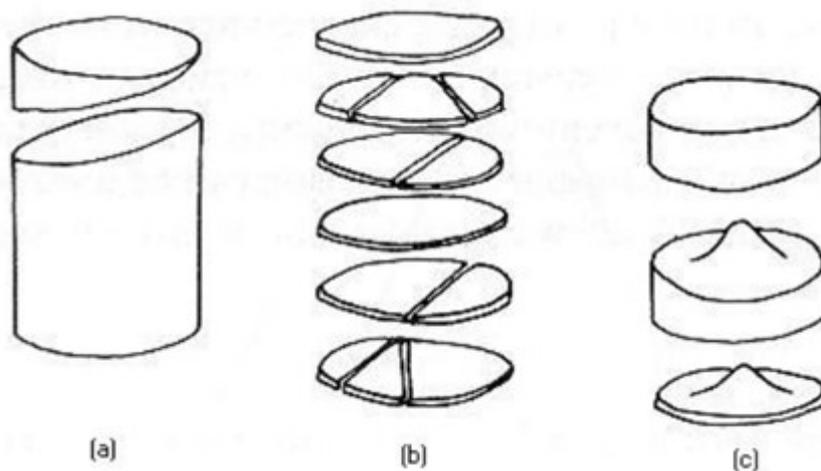


Figura 2.15 – Morfologia das fraturas: (a) "end capping"; (b) laminação; (c) formação de cones.

Fonte: Brito (2005).

## 2.4 Sinterização

A sinterização, além de ser a fase final para a obtenção do corpo cerâmico, é considerada por muitos estudiosos como uma das fases mais importantes no processamento cerâmico.

É um processo termicamente ativado que envolve transporte de massa por difusão. Como resultado, o material inicialmente estabelece contato mútuo a nível atômico e adquire resistência mecânica e aumento de densidade, acompanhado de crescimento de grão e redução de porosidade (REED, 1995; TRINDADE, 2012).

Normalmente são empregadas temperaturas de sinterização de aproximadamente 80% da temperatura de fusão do material. O ponto principal na sinterização é a diminuição do remanescente de energia associada às superfícies. Isto ocorre pela redução da área de superfície, por conta do aumento do tamanho médio das partículas ou pela eliminação das interfaces sólido/vapor e criação de uma área de contorno de grão, com crescimento de grãos que leva a densificação. Estes dois mecanismos funcionam entre si na sinterização, reduzindo a energia livre do sistema (BARSOU, 2019).

### 2.4.1 Estágios de Sinterização

As fases de sinterização envolvem a adesão, e os estágios: inicial, intermediário e final, conforme Figura 2.16.

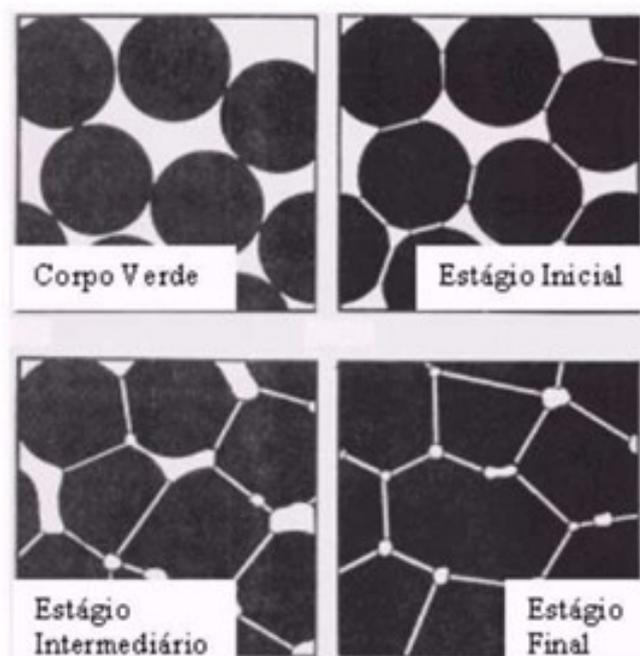


Figura 2.16 – Estágios da Sinterização.

Fonte: Adaptado de Schneider (1991).

Na adesão, ocorre apenas a formação de contato entre as partículas, sem densificação. No estágio inicial, há o crescimento do pescoço, uma perda de área superficial (em torno de 50%) e uma pequena densificação. No estágio intermediário, há uma perda quase total de área superficial, uma densificação significativa, aumento do tamanho de grãos e presença de “canais contínuos de poros”. No estágio final, ocorre fechamento dos poros isolados. Neste estágio, o crescimento de grão costuma ser maior e o ganho em densificação é pequeno.

#### 2.4.1.1 Estágio Inicial

Neste estágio, ocorre o rearranjo de partículas do pó e formação de “pescoço” nos pontos de contato entre as partículas. A densidade do compacto aumenta de 50 para aproximadamente 60%, devido principalmente ao melhor empacotamento das partículas. Materiais com pobre densificação, só conseguem atingir este estágio, como ocorre em aluminas sem adições em baixas temperaturas de sinterização (CHAGAS, 2014).

#### 2.4.1.2 Estágio Intermediário

O estágio intermediário é caracterizado por uma estrutura de poros conectados entre si e por canais à superfície livre, por crescimento dos grãos e pelo aumento do livre caminho médio de difusão resultante de um afastamento entre fontes e sumidouros de lacunas. A porosidade é mais uniforme e cilíndrica. Neste estágio tem-se a maior redução da porosidade. A força motriz é menor que a inicial e o estágio termina quando os poros conectados entre si e com a superfície se tornam isolados, aprisionando o gás do ambiente da sinterização (ROCHA, 1981; BRITO, 2005).

Este estágio perdura enquanto os canais de poros estiverem conectados, e é considerado encerrado quando os poros se tornam isolados. A densidade relativa pode chegar a atingir 90% da densidade teórica (CHAGAS, 2014).

#### 2.4.1.3 Estágio Final

No estágio final, ocorre uma competição entre a densificação e o crescimento de grão. Isso porque uma das principais consequências da presença de contornos de grão é a ocorrência de crescimento de grão e a presença de poros durante a sinterização, o que se configura em uma rota alternativa para a redução da energia livre do sistema, reduzindo a força motriz para a densificação (RAHAMAN, 2017).

Os contornos de grãos são regiões de estrutura cristalina mais aberta do que a estrutura do interior dos grãos e cheios de defeitos. Com isso, o processo de difusão é mais rápido ao longo dos contornos de grãos.

Neste estágio, geralmente ocorre um aumento considerável do tamanho dos grãos. O crescimento dos grãos, quando não controlado, costuma deixar poros isolados dentro

destes grãos, que são difíceis de serem removidos, já que a difusão pela rede é mais lenta que pelos contornos de grãos.

Os poros atrelados aos contornos de grãos são mais facilmente removidos pela rápida difusão pelos contornos de grãos e inibem o crescimento de grão pelo travamento destes contornos. Esta inibição também ocorre pela presença de inclusões de segunda fase nestes contornos.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais Utilizados

#### 3.1.1 Alumina

A alumina empregada foi fornecida pela empresa Treibacher Scheifmittel, com tamanho médio de partícula de 3  $\mu\text{m}$ , com fabricação semelhante ao da alumina APC-2011 SG. O fornecedor indica uma composição do material conforme se observa na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição e teor de pureza da alumina utilizada neste trabalho.

<b>Elemento</b>	<b>Análise</b>	<b>Especificação</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	99,4	Min 99,1
SiO <sub>2</sub> (%)	0,04	Máx 0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,04	Máx 0,06
Na <sub>2</sub> O (%)	0,11	Máx 0,15
Umidade a 300 °C	0,2	Máx 0,5

Fonte: Catálogo do Fabricante.

#### 3.1.2 Nióbia

A nióbia, utilizada como aditivo de sinterização neste estudo, foi obtida com a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Pode-se observar a composição do material utilizado de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química da nióbia utilizada neste trabalho.

<b>Elemento</b>	<b>Proporção (%)</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	99,5
Ta (ppm)	745
Ti (ppm)	240
Fe (ppm)	136
Sn (ppm)	95
Si (ppm)	66

#### 3.1.3 Polietilenoglicol

O aditivo orgânico utilizado como elemento ligante dos pós cerâmicos foi o polietilenoglicol, modelo PEG 400, da fabricante Synth. O PEG 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. Durante a sinterização, o PEG é evaporado do sistema cerâmico. Conforme indicação do fabricante, temos as propriedades do PEG utilizado listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Especificações do Polietilenoglicol utilizado neste trabalho.

Propriedade	Valor
PH Sol. 5% / 25 °C	4,5 – 7,5
Peso Molecular Médio	380 – 420
Viscosidade	6,8 – 8 cst
Cor da Solução	Transparente
Etilenoglicol e Dietilenoglicol	0,25 %
Metais Pesados	5 ppm
Óxido de Etileno e 1,4 Dioxano Livre	10 ppm
Resíduo de Ignição	0,1 %

Fonte: Catálogo do Fabricante.

### 3.1.4 Sílica

A sílica utilizada neste trabalho foi obtida da empresa Sibelco. O produto é oferecido sob a designação de Sibelite que corresponde, segundo o fornecedor, a uma marca dos produtos de sílica em sua forma de cristobalita. Ainda segundo o fornecedor, este produto é obtido por meio da calcinação do quartzo (uma outra forma alotrópica da sílica) a uma temperatura de 1500 °C, o que é coerente com o diagrama de fases apresentado na Figura 2.6.

Adicionalmente, os fornecedores relatam que a cristobalita pode apresentar as seguintes características: alta luminosidade; dureza Mohs relativamente alta; índice de refração relativamente baixo, tornando-a um enchimento transparente em vários ligantes; fácil umedecimento; alta inércia em vários meios; transparência para radiação UV (ou seja, adequada para processos de cura UV), que podem ser quantificadas conforme Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Especificações da cristobalita utilizada neste trabalho.

Propriedade	Valor
PH	9
Dureza Mohs	6,5
índice de refração	1,48
Densidade	2,3 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: Catálogo do Fabricante.

A Figura 2.6 mostra de forma resumida, as regiões de temperatura e pressão para representar as fases polimórficas estáveis e metaestáveis da sílica, sendo a parte

tracejada indicativo de fases metaestáveis, ou seja, em temperatura e pressão ambientes, após transformação a transformação de fase de quartzo para cristobalita, é possível existir cristobalita  $\alpha$  e/ou  $\beta$  metaestáveis (BERGERON; RISBUD, 1984).

A cristobalita, após o quartzo, é o segundo polimorfo mais abundante na crosta terrestre e um dos únicos que tem destaque na produção industrial. Ela tem sido empregada em muitas aplicações industriais que vão desde abrasivos até a produção de compostos químicos (DOCUMENTATION, 2012). Na natureza, pode ser encontrada em cinzas de lavas vulcânicas (HORWELL *et al.*, 2003).

Uma das vantagens de empregar a cristobalita neste trabalho é o fato de, durante o aquecimento na sinterização até a temperatura de 1400 °C, qualquer mudança de cristobalita  $\alpha$  para  $\beta$ , segundo Barsoum (2019), tem associado uma variação de volume muito menos severa do que a transformação do quartzo, o que poderia implicar em concentração de tensões durante o resfriamento do material, de forma a diminuir a resistência mecânica do corpo cerâmico final.

## 3.2 Métodos Utilizados

### 3.2.1 Visão Geral dos Grupos de Trabalho

Para que os objetivos deste trabalho fossem alcançados, os materiais foram divididos na seguinte lógica. Inicialmente, foram separadas três misturas de pós com uma composição de acordo com a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Composição em massa das misturas de pós.

Mistura	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	96%	4%	0%
2	95,6%	4%	0,4%
3	95,2%	4%	0,8%

Fonte: Próprio Autor.

A proporção de nióbia escolhida tem como objetivo aumentar a dureza e densificação da alumina (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014). A proporção de sílica tem a finalidade de promover uma melhora na tenacidade (GOMES, 2004) e, também, possibilitar a formação de corpos cerâmicos com gradiente funcional, dado que essas misturas possuem características semelhantes de densificação (GOMES, 2004). Quando as misturas são compostas por materiais com comportamentos diferentes neste parâmetro, há uma tendência a apresentar delaminações e outros tipos de defeitos, inviabilizando a produção desses corpos cerâmicos com prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional por meio da técnica de gradiente funcional (JESUS *et al.*, 2022).

A partir das misturas 1, 2 e 3 foram produzidos corpos de prova em sete grupos, cada um destes grupos tendo três amostras. Três destes grupos, chamados de grupos de controle (GC), serão compostos por material homogêneo de cada mistura, sendo assim o grupo A é composto apenas da mistura 1, assim como o grupo B da mistura 2 e o C da 3. O objetivo destes grupos é servir como referência de comparação para os outros quatro grupos, grupos de tratamento (GT), que serão formados por materiais produzidos com gradiente funcional, conforme Figura 3.1.

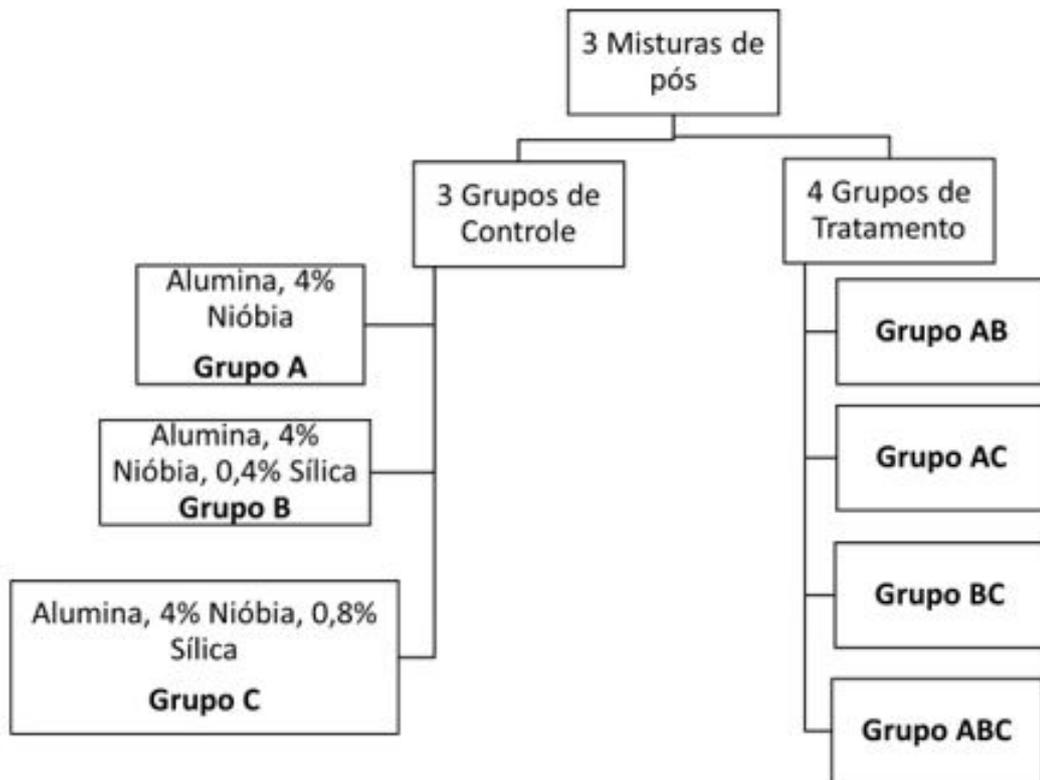


Figura 3.1 – Grupos de estudo.

Fonte: Próprio Autor.

Os GT foram formados com gradiente funcional. Três destes grupos tiveram duas camadas, enquanto que um deles teve três camadas. A nomenclatura dos grupos funcionou na seguinte lógica, análoga aos GC: o grupo AB, por exemplo, refere-se a um material com gradiente funcional de duas camadas, uma da mistura 1 e outra da mistura 2. O grupo AC, uma camda da mistura 1 e outra da mistura 3 e o grupo BC, uma camda da mistura 2 e outra da mistura 3. Por fim, o grupo ABC é o único com três camadas, conforme resumo da Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Resumo da divisão dos grupos e misturas de pós.

Grupo	Tipo	Número de Camadas	Mistura nas Camadas
A	Homogêneo	Homogêneo	1
B	Homogêneo	Homogêneo	2
C	Homogêneo	Homogêneo	3
AB	MGF	2	1 e 2
AC	MGF	2	1 e 3
BC	MGF	2	2 e 3
ABC	MGF	3	1, 2 e 3

Fonte: Próprio Autor.

## 3.2.2 Processamento Cerâmico

### 3.2.2.1 Moagem

O pó e as bolas de alumina foram pesados em uma balança digital marca Filizola, modelo Pluris, precisão de 0,4 g. As massas de nióbia e PEG foram pesadas em uma balança digital marca Gehaka, modelo AG200, precisão de 0,0001 g.

Foi misturado a cada mistura de pó para cominuição e a homogeneização água deionizada, PEG, 1,5% da massa total da mistura, e bolas de alumina, com o objetivo de deixar o material pronto para a etapa de moagem.

A mistura de todos esses componentes foi realizada no moinho de bolas da marca Marconi, modelo MA 500, em meio úmido devido à presença de água ultrapura, durante um período de 8 horas.

O interior do recipiente do moinho de bolas, bem como as bolas são feitas de alumina. Dentro dessa perspectiva, realizou-se a homogeneização com uma massa de alumina consideravelmente alta, para as dimensões do recipiente, dado que mesmo considerando a possibilidade de contaminação do material por alumina do recipiente, essa contaminação seria desprezível em termos de massa total.

### 3.2.2.2 Secagem

Depois de realizar a moagem da mistura, foi realizada a etapa de secagem, com o intuito de retirar a umidade, porém, sem deixar evaporar o ligante que é essencial no manuseio do corpo verde. Para atingir esse objetivo, foi utilizada uma estufa marca Elka, na temperatura de 70 °C, durante um período mínimo de 48 horas, para garantir a evaporação da umidade.

### 3.2.2.3 Desaglomeração e Peneiramento

Logo após a secagem na estufa, foi utilizado um almofariz para desaglomerar o pó manualmente, minimizando possíveis aglomerados remanescentes e, em seguida, o material foi colocado em uma peneira de abertura 0,355 mm (42 mesh) (JESUS, 2021).

A peneira foi colocada em um agitador de peneiras marca +GF+ tipo PSA, durante um intervalo de tempo de 3 minutos, com o objetivo de separar as partículas e obter a granulometria desejada. Após peneirado, o material foi armazenado na estufa para evitar a reabsorção de umidade.

### 3.2.3 Prensagem

A prensagem é caracterizada pela conformação mecânica do pó, dando o formato desejado ao pó que se está trabalhando para a formação do corpo verde. Essa prensagem foi realizada em uma matriz de seção transversal circular, por ter apresentado melhores resultados, segundo Jesus (2021), de 47mm de diâmetro para o ensaio balístico, usando o método constituído por dois punções móveis e uma camisa flutuante. Para isso, foi utilizado o método disponível no IME em uma prensa uniaxial a frio, por meio de uma prensa hidráulica marca SKAY, capacidade de até 30 Ton.

A prensagem do material foi feita de duas maneiras, a depender do grupo de trabalho: na primeira, para o grupo de controle, posicionou-se o pó na matriz e realizou-se uma pré-carga única de 10% do valor da carga total que seria aplicada por 2 minutos. A pressão foi aliviada e o material foi verificado. Após essa primeira etapa, foi realizada uma carga principal de 50 MPa (GOMES, 2004). Na segunda forma de prensagem, para os GT com gradiente funcional, uma pré-carga foi empregada pra cada camada de material inserido na matriz. Após realizar a pré-carga do primeiro material, aliviou-se a carga e foi verificado como o material estava ajustado na matriz. Não tendo sinais de nenhum problema, inseriu-se o material do segundo grupo para a mesma operação. No caso do grupo ABC, que possui três camadas, essa operação foi repetida também para a terceira camada. Depois dessa preparação de pré-carga, foi realizada uma carga principal de 50 MPa (JESUS, 2021).

Para a determinação da espessura de cada camada das amostras, levou-se em consideração a espessura final desejada para cada corpo de prova e a retração linear após sinterização de cada uma das três misturas de pós, de forma que os corpos homogêneos tivessem 6 mm de espessura, os corpos com gradiente funcional de duas camadas cada um teria 3 mm e os com três camadas teriam 2 mm de espessura cada um, conforme Figura 3.2.

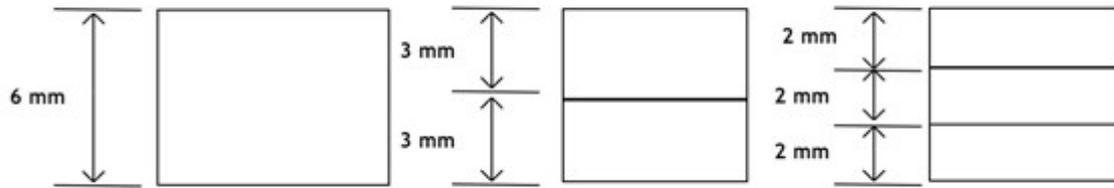


Figura 3.2 – Espessura desejada de cada camada dos corpos de prova após sinterização.

Fonte: Próprio Autor.

A espessura final para cada amostra foi fixada em 6 mm, dado que segundo Gomes (2004 apud XAVIER; COSTA, 1984), este empregou em seus estudos placas variando a espessura entre 5 e 10 mm e obteve êxito nos experimentos. Além disso, Gupta *et al.* (2012) concluíram em seu estudo que ao aumentar a espessura do MGF de 5 para 7,8 mm houve uma diminuição das propriedades balísticas do material.

No mesmo sentido, Shokrieh e Javadpour (2008) quando estudaram o comportamento de uma blindagem mista composta por uma camada de compósito e uma de cerâmica, com espessura total de 10 mm, perceberam que quando a espessura da cerâmica era menor que 6,9 mm havia perfuração da blindagem devido à camada de cerâmica não ser capaz de realizar uma perfeita erosão do projétil. Da mesma forma, quando a espessura da cerâmica era maior que esse valor otimizado, havia perfuração da blindagem devido a camada de compósito estar muito fina e não ter capacidade de bloquear a energia residual, sendo o valor da velocidade residual igual a zero quando a espessura da cerâmica era igual a 6,9 mm, conforme Figura 3.3.

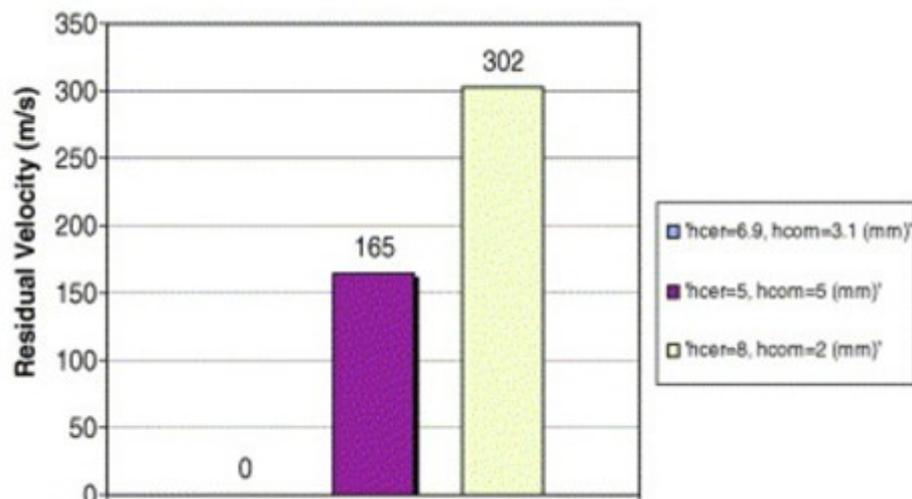


Figura 3.3 – Velocidade residual do projétil variando a espessura da camada de material cerâmico.

Fonte: Adaptado de Shokrieh e Javadpour (2008).

Portanto, como neste estudo pretendeu-se realizar uma comparação de energia absorvida a partir das velocidades residuais, com a menor quantidade de material possível, a espessura de 6 mm foi adotada, já que está abaixo da espessura ideal, em que a velocidade residual seria zero, e dentro do intervalo estudado pelos outros autores citados.

Fixando-se a espessura desejada de cada camada, foi possível determinar a espessura que cada camada deveria ter antes da sinterização por meio da Equação 3.1:

$$Espessura_{\text{corpo verde}} = Espessura_{\text{final desejada}} \cdot (1 + R_L) \quad (3.1)$$

Em que %RL se refere ao percentual de retração linear de cada uma das misturas de pós.

Essa grandeza foi calculada pela mesma equação 3.1, porém, foi levantado esse valor em cada um dos grupos de estudo homogêneos. Prensou-se as amostras, as espessuras foram aferidas, então, sinterizou-se cada uma dessas amostras, e as espessuras foram aferidas novamente e com a utilização da equação 3.1, obteve-se as retrações lineares que estão resumidas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Resultado das retrações lineares das três misturas de pós.

Mistura	Retração Linear Média (%)
1	9,62%
2	8,76%
3	7,62%

Fonte: Próprio Autor.

De posse da espessura que cada camada deveria ter enquanto corpo verde e sabendo a densidade de cada mistura dos pós, e o diâmetro da matriz utilizada para conformar os pós, obteve-se a massa que cada camada deveria ter para uma dada espessura final desejada do corpo cerâmico, por meio da equação 3.2. Portanto, essas massas foram aferidas para a produção de cada camada dos corpos de prova para que se tivesse a espessura final desejada.

$$Massa = Espessura_{\text{corpo verde}} \cdot d_{\text{matriz}} \cdot \mu_{\text{mistura do pó}} \quad (3.2)$$

Onde  $d_{\text{matriz}}$  corresponde ao diâmetro da matriz utilizada e  $\mu_{\text{mistura de pó}}$  à densidade teórica calculada para cada mistura dos pós, conforme Tabela 4.2.

### 3.2.4 Sinterização

A sinterização foi realizada em duas etapas. Em uma primeira, realizou-se a evaporação do ligante, seguindo a rota apresentada na Figura 3.4, que pode ser entendida

de acordo com a sequência:

- Aquecimento de 30 °C até 158 °C, com taxa de 1 °C/minuto;
- Patamar em 158 °C por 1 hora;
- Aquecimento de 158 °C até 500 °C, com taxa de 1 °C/minuto;
- Forno desliga em 500 °C;
- Resfriamento não forçado de 500 °C até 30°C.

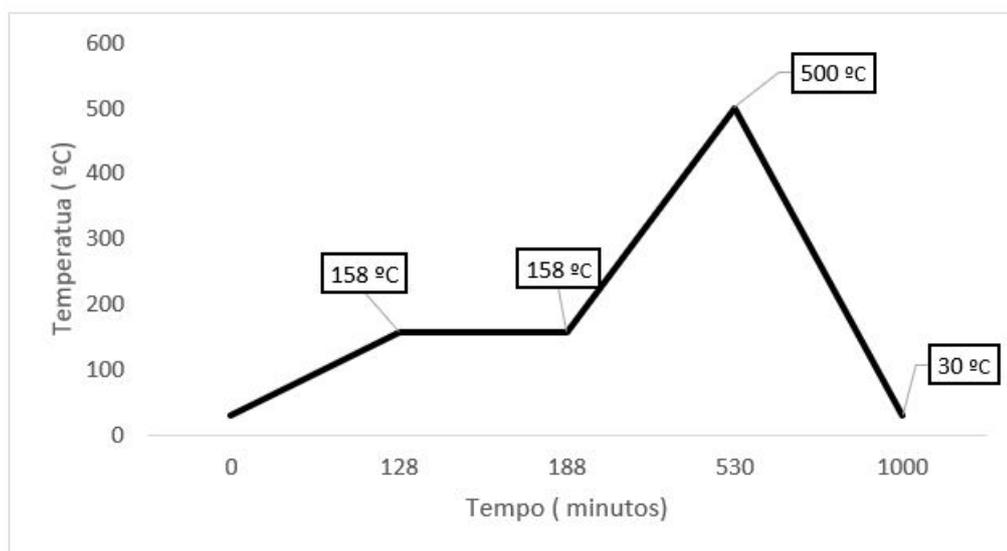


Figura 3.4 – Rota de evaporação de ligante.

Fonte: Próprio Autor.

Após isso, os materiais foram colocados no forno INTI da fornecedora Flyever com controlador FE50RPN para sinterização das amostras de acordo com a rota da Figura 3.5, conforme ordem abaixo:

- Aquecimento de 30 °C até 1400 °C, com taxa de 3 °C/minuto;
- Patamar em 1400 °C por 3 horas;
- Resfriamento de 1400 °C até 800 °C, com taxa de 3 °C/minuto;
- Forno desliga em 800 °C;
- Resfriamento não forçado de 800 °C até 30°C.

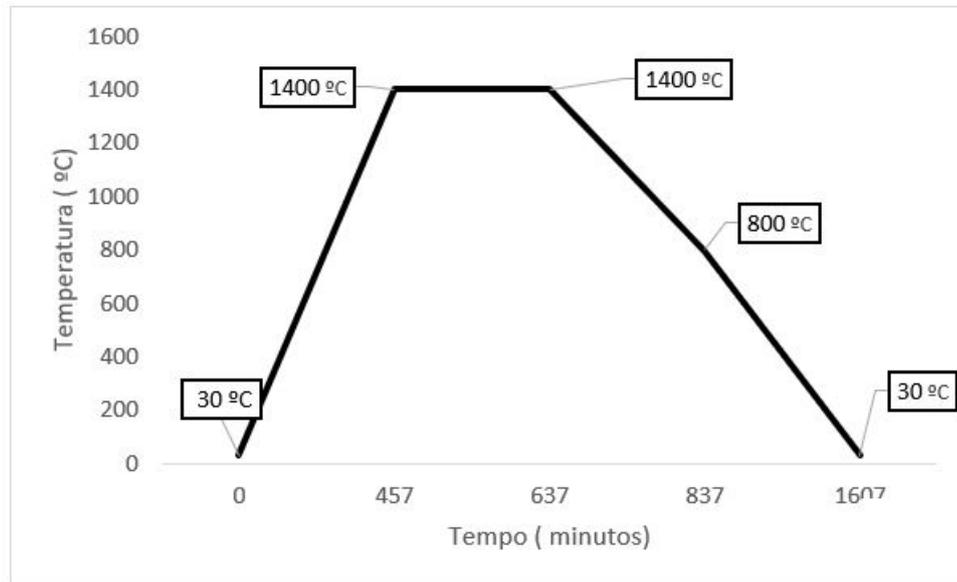


Figura 3.5 – Rota de sinterização realizada.

Fonte: Próprio Autor.

A rota de sinterização foi planejada para que, inicialmente, fosse eliminado o ligante orgânico. A temperatura de 500 °C foi escolhida para garantir a eliminação total do ligante (TRINDADE, 2012).

Em seguida, mais dois aquecimentos até que se chegue na temperatura de sinterização. De acordo com Kofstad e Espevik (1965), é de se esperar que na temperatura de 1400 °C ocorra a fusão parcial da Nióbia sem ter tido início sua volatilização, tornando-a adequada para ser empregada como aditivo da alumina.

Também, considerou-se que em temperaturas acima de 1500 °C pode ocorrer a volatilização da nióbia e, como consequência, causar defeitos no corpo cerâmico final (GOMES, 2004).

Na fase de resfriamento, houve um primeiro resfriamento forçado e, após essa etapa, o forno foi desligado para que houvesse um resfriamento até a temperatura ambiente.

### 3.2.5 Dilatometria

Neste ensaio, foi conduzida a caracterização térmica por dilatometria, seguindo a rota de sinterização pretendida para todos os grupos de trabalho, que tem grande importância no projeto de um MGF.

A finalidade deste teste é ter um melhor entendimento do comportamento dos materiais durante a sinterização, de forma a compreender se os materiais não apresentam comportamentos de dilatação volumétrica e retração devido a sinterização muito distintos.

Componentes com uma diferença de comportamento térmico muito acentuada

tendem a apresentar concentrações de tensão, que podem gerar trincas e delaminações, durante ou após a sinterização das amostras, dos GC – grupos que tem gradiente funcional.

Ao executar este ensaio, a amostra tende a apresentar um processo de dilatação logo no princípio do aquecimento. Este comportamento é atribuído a uma dilatação volumétrica em função de maior energia e, como consequência, maior agitação e separação dos átomos do corpo promovendo a dilatação. Esse fenômeno ocorre até que seja alcançada a temperatura em que a amostra começa a encolher devido à sinterização. Define-se este ponto como a temperatura na qual ocorre o início de retração, que representa também o início da sinterização, Figura 3.6 (JESUS, 2021).

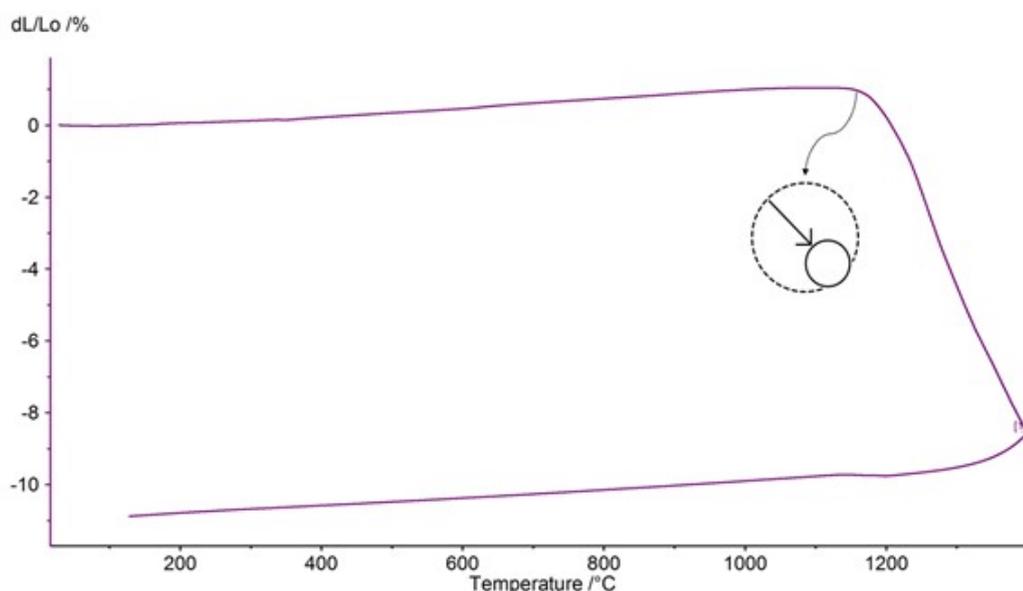


Figura 3.6 – Curva típica obtida no ensaio de dilatometria.

Fonte: Jesus (2021).

Além deste início da retração, existem outros pontos importantes que são identificados com o auxílio do ensaio de dilatometria, são eles o início e fim do resfriamento. Esses pontos são utilizados, segundo Pouchly e Maca (2010), para o cálculo do coeficiente de expansão térmica.

Baseado na mesma curva de dilatometria, pode-se determinar a taxa de retração das composições em função da temperatura. Este gráfico aponta a temperatura na qual ocorre a máxima taxa de densificação, bem como a temperatura em que a sinterização é concluída. A curva é gerada por meio da primeira derivada de  $dL/L_0$  em relação à temperatura.

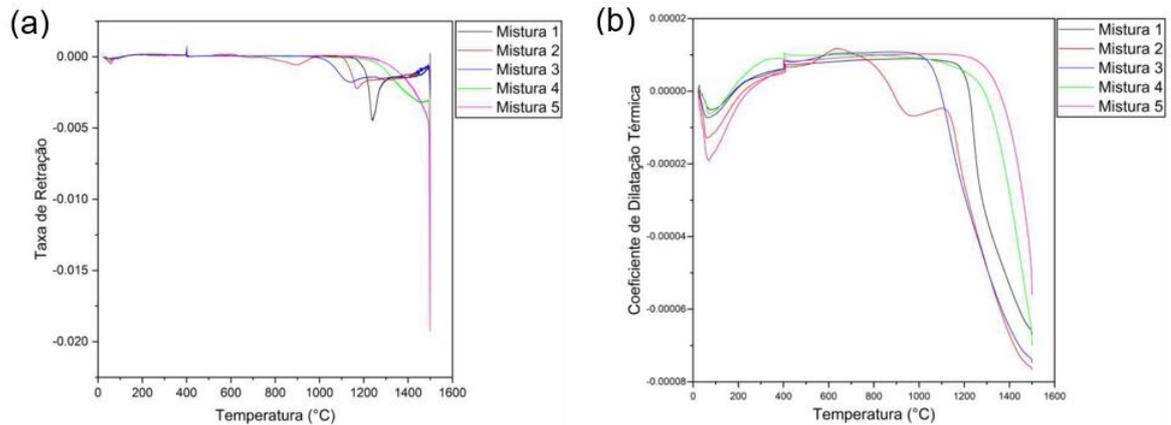


Figura 3.7 – (a) Taxas de retração linear em função da temperatura. (b) Coeficiente de dilatação térmica linear em função da temperatura.

Fonte: Jesus (2021).

Para este trabalho, os ensaios foram conduzidos no dilatômetro de marca Netzsch modelo DIL 402 PC, do Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. O seguinte ciclo térmico foi empregado:

- Aquecimento até 1400 °C, com taxas de aquecimento de 5 °C/min;
- Resfriamento a 10 °C/min até temperatura ambiente.

### 3.2.6 Densificação à Verde

A densidade do corpo verde foi calculada após a realização da prensagem e antes da sinterização. Ela foi determinada após serem definidas as massas e volume de cada corpo verde. As massas foram aferidas com uma balança digital marca Gehaka, modelo AG – 200, precisão de 0,0001 g. O volume foi calculado a partir das dimensões de diâmetro e espessura dos corpos verdes, utilizando para essa aferição um paquímetro Mitutoyo, precisão de 0,05 mm.

A densidade a verde e a densificação a verde foram calculadas respectivamente pelas equações 3.3 e 3.4.

$$\rho_{\text{corpo verde}} = \frac{m_{\text{corpo verde}}}{V_{\text{corpo verde}}} \quad (3.3)$$

$$Densif_{\text{corpo verde}} = \frac{\rho_{\text{corpo verde}}}{\rho_t} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

onde  $\rho_t$  é a densidade teórica,  $\rho_{\text{corpo verde}}$  é a densidade a verde,  $m_{\text{corpo verde}}$  é a massa da amostra em gramas após a prensagem,  $V_{\text{corpo verde}}$  é o volume da amostra em  $\text{cm}^3$

e  $\text{Densif}_{\text{corpo verde}}$  é a densificação a verde, descrita como uma porcentagem da densidade teórica.

A densidade teórica  $\rho_t$  foi calculada a partir da regra das misturas, para cada uma das misturas, por meio da equação 3.5:

$$\rho_t = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{PEG}}}{\frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{\rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} + \frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} + \frac{m_{\text{PEG}}}{\rho_{\text{PEG}}}} \quad (3.5)$$

Em que  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ ,  $m_{\text{SiO}_2}$  e  $m_{\text{PEG}}$  são, respectivamente as massas da alumina, da nióbia, da sílica e do ligante PEG. Além disso,  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $\rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ ,  $\rho_{\text{SiO}_2}$  e  $\rho_{\text{PEG}}$  são as densidades dos materiais citados, conforme a Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Densidade dos elementos constituintes das cerâmicas produzidas.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,60
SiO <sub>2</sub>	2,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96
PEG	1,13

Fonte: Próprio Autor.

### 3.2.7 Densidade Aparente e Relativa

Para o cálculo da densidade aparente e relativa, foi considerado o previsto na norma ABNT NBR 16661:2017. O dispositivo foi montado de forma que pudessem ser aferidas as massas de cada corpo cerâmico sinterizado em três situações: massa imersa ( $m_i$ ), massa úmida ( $m_u$ ) e massa seca ( $m_s$ ).

A massa imersa se refere à leitura de massa da amostra completamente imersa na água ultrapura. Após esta leitura, a amostra foi retirada com uma pinça e levemente seca com o auxílio de um pano para retirar o excesso de água da superfície. Feito isto, foi realizada a medição da massa do corpo cerâmico para determinar a massa úmida. Por fim, as amostras foram colocadas na estufa por um período de duas horas a uma temperatura de 100 °C. Em seguida, a massa destas amostras foi novamente medida para que se chegasse na massa seca.

Contabilizadas todas essas leituras de massas, prosseguiu-se para a determinação da densidade aparente,  $d_a$ , por meio das equações 3.6 à 3.8:

$$\text{Área}_{\text{aparente}}(\%) = \left( \frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \cdot 100\% \quad (3.6)$$

$$Porosidade_{\text{aparente}}(\%) = \left( \frac{m_u - m_s}{m_i - m_s} \right) \cdot 100\% \quad (3.7)$$

$$d_a(g/cm^3) = \frac{Porosidade_{\text{aparente}}}{Área_{\text{aparente}}} \quad (3.8)$$

De posse dos resultados de densidade aparente para cada amostra, procedeu-se ao cômputo da Densidade aparente relativa,  $D_a$ , utilizando para isso a equação 3.9:

$$D_a(\%) = \frac{d_a}{\rho_t} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

### 3.2.8 Difração de Raios X

Existem variadas técnicas para caracterizar um material. Objetivando determinar as fases cristalinas presentes no material, a técnica mais indicada é a difração de raios X. Essa identificação de fases somente é praticável graças ao ordenamento dos átomos em planos, nos materiais sólidos cristalinos, ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X. Devido a esta característica, após a incidência da radiação na superfície do material tem-se o fenômeno da difração que é responsável pela identificação do material. Essa identificação é exequível por meio da Lei de Bragg, que indica a relação existente entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originara (REED, 1995).



Figura 3.8 – Equipamento de DRX do laboratório do IME.

Fonte: Próprio Autor.

Esta técnica foi executada no laboratório de Difração de Raios X do IME, com o equipamento X'Pert Pro da Panalytical, conforme Figura 3.8. Foram realizadas as análises dos pós das três misturas, antes da sinterização. Após a sinterização, foi realizado o procedimento nos corpos cerâmicos em uma amostra de cada grupo de trabalho. Para

os GT, com gradiente funcional, investigou-se as duas faces do material, tanto a anterior quanto a posterior, enquanto para as amostras dos GC, materiais homogêneos, foi feito em apenas uma das faces do material. O ensaio foi realizado com faixa de varredura de 20° a 90°, passe de 0,02° e tempo de 2 segundos, utilizando tubo de cobalto, potência de 40 KV e corrente de 40 mA.

### 3.2.9 Ensaio Balístico

Este teste foi realizado no Laboratório de Ensaaios Balísticos (LEB) do IME. Foi utilizado um rifle de pressão Airforce Texan com projétil de chumbo, sem encapsulamento, de calibre .45 com uma massa estimada de 14,4 g.

Os objetivos deste ensaio foram determinar a energia absorvida por cada amostra e conseguir comparar os valores obtidos entre os GT e os GC. Ademais, planejou-se obter amostras fraturas dinamicamente, para que suas superfícies de fratura fossem observadas no MEV. Desta forma, seria possível tirar conclusões sobre fases presentes, microestrutura e características da fratura.

Para atingir esses objetivos, a energia absorvida por cada amostra foi obtida por meio da energia inicial do projétil (antes do impacto) e a energia residual (após impacto). A determinação das energias foi obtida por meio das equações da energia cinética do projétil em cada um desses pontos, utilizando a equação 3.10:

$$E_a = \frac{1}{2} \cdot m_p(v_i^2 - v_r^2) - E_a \text{ (sem amostra)} \quad (3.10)$$

Em que  $E_a$  é a energia absorvida pelo corpo de prova que sofreu o impacto,  $m_p$  é a massa do projétil utilizado,  $v_i$  é a velocidade de impacto,  $v_r$  a velocidade residual após o impacto e  $E_a$  (sem amostra) corresponde à perda de energia que existe entre o ponto de leitura da velocidade de impacto e o da residual, devido a fatores diversos, como o arrasto do ar.

O dispositivo foi montado de forma que o rifle estivesse posicionado à 5 metros do alvo (corpo de prova). Para a leitura das velocidades de impacto e residual foram utilizados dois cronógrafos balísticos ProChrono modelo PAL, com precisão de 0,31 m/s, posicionados a 10 cm antes e após o corpo de provas, respectivamente, conforme o esquema apresentado na Figura 3.9.

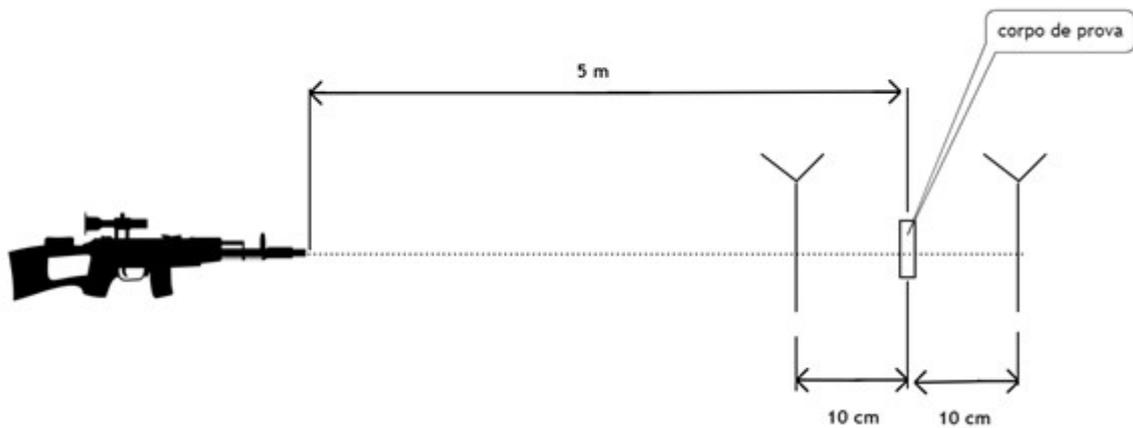


Figura 3.9 – Montagem para o teste Balístico.

Fonte: Próprio Autor.

O posicionamento da face de impacto seguiu de acordo com a Figura 3.10, já que a camada posicionada como face de impacto deve apresentar maior dureza e maior capacidade de usinar a ponta do projétil em uma montagem de sistema de blindagem multicamadas (GOMES, 2004; GUPTA *et al.*, 2012).

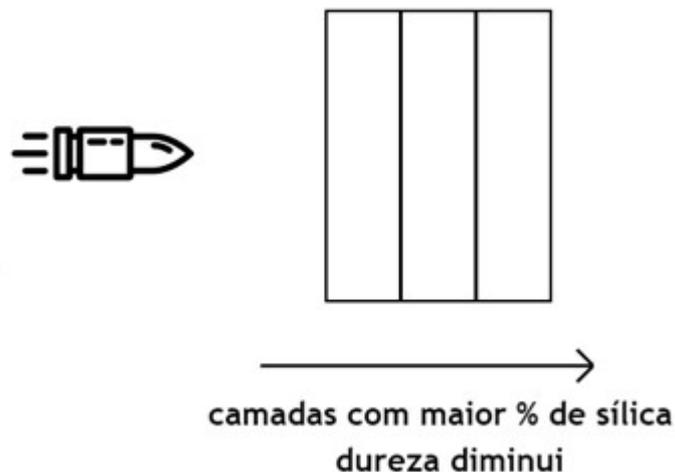


Figura 3.10 – Planejamento da face de impacto das amostras dos grupos de tratamento.

Fonte: Próprio Autor.

### 3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espalhamento de Energia Dispersiva (EDS)

Após o ensaio balístico, as amostras foram preparadas para terem as superfícies fraturadas observadas no MEV. A preparação foi feita no Laboratório de Metalografia

do IME em que foram utilizados o processo de embutimento com resina e, após isso, a superfície que tinha a fratura foi lixada de forma a planificá-la e melhorar a qualidade das micrografias no MEV. Foram utilizadas lixas 120, 400, 600, 800 e polimento utilizando solução aquosa de alumina 1 $\mu$ m. Preparadas as superfícies, os materiais foram recobertos com uma fina camada de ouro, pelo processo de “*sputtering*”.

Foram registradas diversas micrografias de cada material. Adquiriu-se as micrografias empregando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250, com ampliações 1.000X, 5.000X e 10.000X. Para as amostras dos GT também foram produzidas micrografias com aumento de 75X, com o objetivo de observar a existência de delaminação entre as camadas, ou mesmo se era visível a transição dos materiais. A análise de EDS foi realizada utilizando o mesmo equipamento, com aceleração do feixe de 10 keV, para alguns pontos específicos do material para confirmar a existência de determinados elementos químicos em função da posição relativa aos grãos.

Empregando o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*) é viável apontar a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Dilatometria

Conforme mencionado no item 3.2.5, foi realizado um ensaio de dilatometria nas três misturas de pós da Tabela 3.5. Foram levantadas as curvas dilatométricas de cada mistura e os gráficos foram plotados e sobrepostos de forma a comparar os seus comportamentos. Esse gráfico representa a variação da altura da amostra, que foi produzida em formato de cilindro, em relação à altura inicial ( $dL/L_0$ ), de acordo com a Figura 4.2, plotado em relação a temperatura, conforme Figura 4.1.

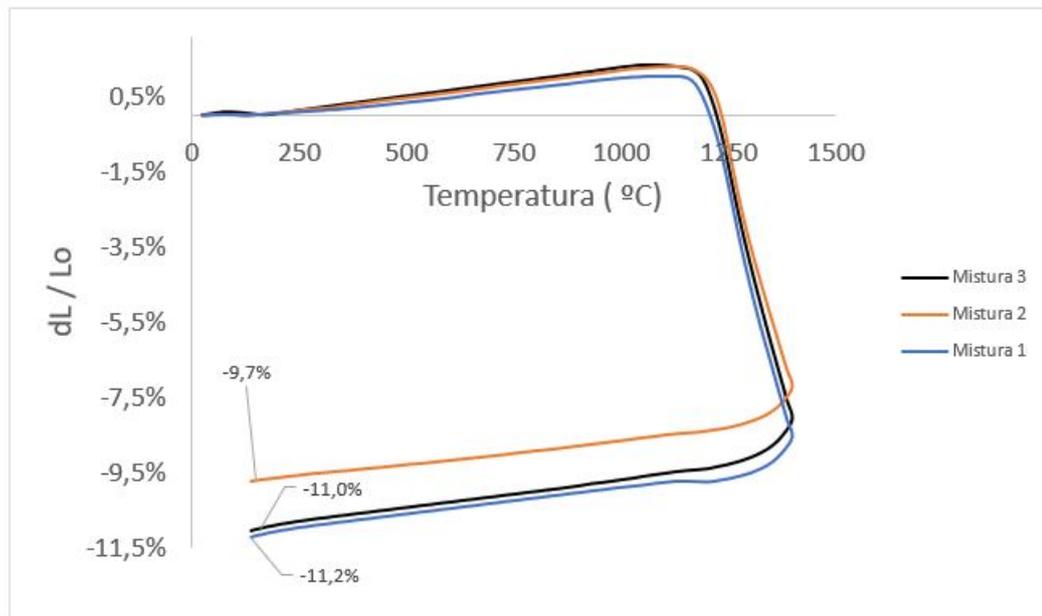


Figura 4.1 – Comparação das curvas dilatométricas das misturas 1, 2 e 3.

Fonte: Próprio Autor.

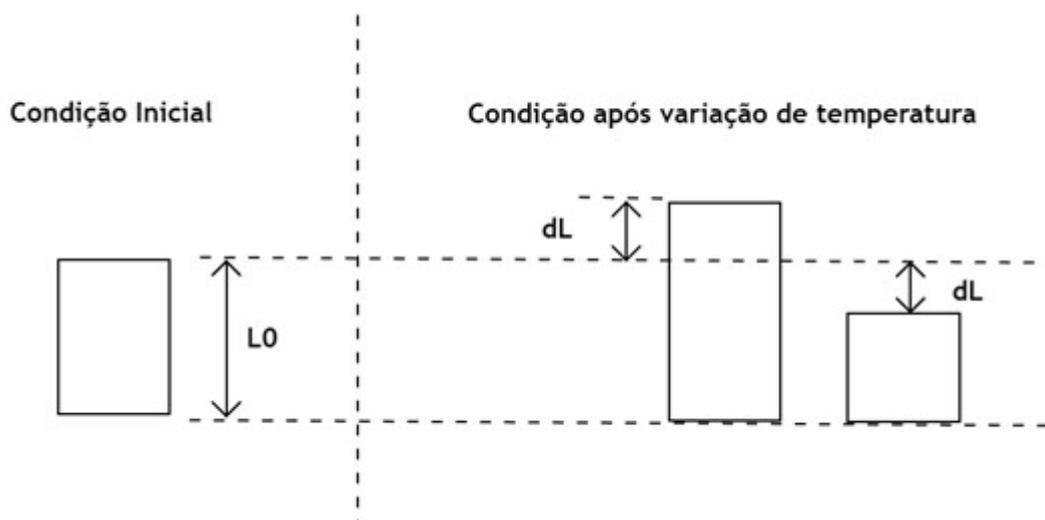


Figura 4.2 – Dimensões do corpo de prova considerados para o cálculo de  $dL/L_0$  em função de variação da temperatura.

Fonte: Próprio Autor.

Uma primeira e, provavelmente, mais importante informação que se destaca no gráfico da Figura 4.1 é a semelhança entre as curvas tanto na fase de aquecimento, quanto no resfriamento.

Analisando a parte de aquecimento com dilatação, observou-se que as curvas seguiram praticamente juntas, apresentando uma inclinação muito próxima ao longo de toda a curva de dilatação. Além disso, destacou-se também que os valores atingidos no ponto representado pela temperatura de início de retração, foram bem semelhantes em todas as misturas, em torno de  $1217\text{ }^{\circ}\text{C}$  para as misturas 1 e 3, e  $1126\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a mistura 2. Essa proximidade indica que o início da sinterização de cada uma das misturas aconteceu em temperatura próxima e que a diferença de concentração de sílica variando de 0 a 0,8% praticamente não alterou esse parâmetro para os pós estudados. Este comportamento confirma a premissa inicial deste trabalho, baseado na evidência encontrada em Gomes (1999) de que ao acrescentar quantidades pequenas de sílica, limitado em 0,8% como na mistura 3, não havia uma mudança significativa na densificação do material.

Ainda na fase de aquecimento, porém, observando o comportamento depois do início da sinterização – após início da retração, notou-se que a inclinação das curvas, mais uma vez, foi muito semelhante. A diferença neste trecho ficou por conta do material 2 que apresentou uma menor contração antes do início da fase de resfriamento, evidenciado pelos valores da Tabela 4. 1 que esta mistura apresentou uma retração de apenas 7,2% na temperatura de  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto as misturas 1 e 3, mostraram 8,54 e 8,06%, respectivamente.

Por fim, analisando a porção final da curva correspondente ao resfriamento do material que, de acordo com Jesus (2021 apud NETO, 2016) uma investigação desse

trecho é importante para compatibilização adequada dos MGF, mostrou, em mais uma oportunidade, que o grau de inclinação das curvas foi bastante semelhante ao longo de todo esse trecho analisado, reforçando que o ritmo de variação de comprimento não foi tão afetado com a adição de mais sílica na matriz cerâmica.

Outras medidas que se destacam importantes é a comparação da retração na temperatura de patamar de sinterização, neste caso 1400 °C, e a retração no fim do resfriamento. Esses dois parâmetros foram consolidados na Tabela 4.1 para melhor entender a diferença entre as misturas.

Tabela 4.1 – Comparação dos resultados da dilatométrica entre as misturas de pós.

Mistura	Temperatura de Início de Retração	Retração 1400 °C	Retração Fim do Resfriamento
1	1217,13 °C	8,54 %	11,22 %
2	1225,96 °C	7,2 %	9,7 %
3	1217,13 °C	8,06 %	11,0 %

Fonte: Próprio Autor.

Novamente, outro ponto que se destaca é a similaridade. O comportamento de retração das amostras tanto na temperatura de 1400 °C, correspondente ao patamar de sinterização utilizado neste trabalho, quanto no fim do resfriamento é bem semelhante.

Desta forma, é possível inferir que o sucesso da prensagem uniaxial a frio com sinterização em forno convencional para conseguir corpos de provas sem delaminações e outros defeitos, foi devido, em boa parte, à seleção de composições de materiais com comportamentos térmicos semelhantes ao longo da rota de sinterização, pois segundo Leushake *et al.* (1999), a causa raiz dessas delaminações são as concentrações de tensão em virtude de diferentes comportamentos térmicos dos materiais empregados nas camadas.

## 4.2 Densidade à Verde

De posse dos valores da densidade de cada componente das misturas, conforme, os resultados das densidades teóricas foram encontrados pela regra da mistura com a equação 3.3 e os resultados expostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Densidade Teórica calculada das misturas.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Mistura 1	3,538
Mistura 2	3,529
Mistura 3	3,526

Fonte: Próprio Autor.

Após a prensagem e antes da sinterização, de posse do valor das massas, espessuras e diâmetros das amostras, utilizou-se a equação 3.1 para se chegar aos valores das densidades médias de cada grupo de estudo. A partir desses resultados e das densidades teóricas das misturas da Tabela 4.2, utilizando a equação 3.2, foi possível calcular também a Densificação a verde média de cada um dos grupos de estudo, cujos resultados estão expostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores das densidades a verde calculados para os sete grupos de trabalho.

<b>Tipo</b>	<b>Grupo</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densificação à Verde (%)</b>
Grupos de Controle (GC)	Grupo A	2,449 ± 0,043	68,57 ± 1,26
	Grupo B	2,385 ± 0,018	67,32 ± 0,54
	Grupo C	2,328 ± 0,055	65,73 ± 1,34
Grupos de Tratamento (GT)	Grupo AB	2,384 ± 0,029	67,05 ± 0,81
	Grupo AC	2,382 ± 0,033	66,85 ± 0,93
	Grupo BC	2,374 ± 0,017	66,87 ± 0,40
	Grupo ABC	2,374 ± 0,032	69,10 ± 0,90

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados apresentados sugerem que a adição de sílica diminuiu a densificação a verde do grupo A para o grupo C em até 2,84%. Esse comportamento também pode ser observado nos GT, dado que se comparados os grupos AB, AC e BC entre si, o grupo BC apresentou os menores resultados médios. Esse resultado também indica que montando MGF com camadas com maior teor de sílica, tendem a mostrar uma menor densificação em geral do corpo verde.

Destacou-se o resultado do último grupo ABC, que teve a maior densificação de todas, sugerindo um bom nível de compactação à medida que se acrescentou uma camada a mais, dado que os materiais com apenas duas camadas tiveram, em média, resultados menores.

Por fim, observa-se que em todos os grupos foi possível atingir um bom nível de compactação do pó, com densificações, em média, maiores que 55%, mínimo necessário para se obter uma boa sinterização do corpo cerâmico final (ACCHAR, 1985).

### 4.3 Densidade Relativa das Amostras Sinterizadas

Após a sinterização, de posse do valor das massas seca, úmida e imersa de cada amostra, recorreu-se à equação 3.4 para se chegar aos valores das densidades aparentes médias de cada grupo de estudo. A partir destes dados, empregou-se a equação 3.5 para se obter os resultados das densidades relativas. Os resultados foram consolidados na Tabela 4.4 para uma melhor comparação.

Tabela 4.4 – Densidades aparente e relativa média dos grupos de trabalho após sinterização das amostras.

<b>Tipo</b>	<b>Grupo</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade relativa (%)</b>
Grupos de Controle (GC)	Grupo A	3,223 ± 0,027	90,28 ± 0,75
	Grupo B	3,127 ± 0,134	88,26 ± 3,77
	Grupo C	3,126 ± 0,193	87,85 ± 1,97
Grupos de Tratamento (GT)	Grupo AB	3,251 ± 0,098	92,25 ± 3,71
	Grupo AC	3,264 ± 0,137	91,17 ± 3,30
	Grupo BC	3,196 ± 0,011	90,98 ± 1,54
	Grupo ABC	3,316 ± 0,016	93,23 ± 0,45

Fonte: Próprio Autor.

Observando os números de densidade relativa dos GC, percebe-se que houve uma diminuição da densidade relativa dos grupos com maior concentração de sílica, fato este que foi observado também por Gomes (1999).

Em média, notou-se que as densificações dos CP dos GT foram maiores do que os dos GC. Isso sugere que ocorreu uma melhor sinterização entre as camadas, dado que esse é o único ponto de diferença entre os materiais. Por fim, foi observado também que ABC teve uma densificação maior do que todos os outros grupos, sugerindo que em média a densificação melhora com o aumento de camadas no material.

## 4.4 Difração de Raios X

### 4.4.1 Difractometria dos Pós

Foi realizado o ensaio de difração de raios X nas três misturas de pós, contidos na Tabela 3.5. Os resultados estão apresentados na Figura 4.3. Utilizou-se o programa High Score Plus para uma análise qualitativa dos resultados em que foi possível observar um nível satisfatório de pureza nos pós, dado que a identificação dos picos não apontou outros elementos.

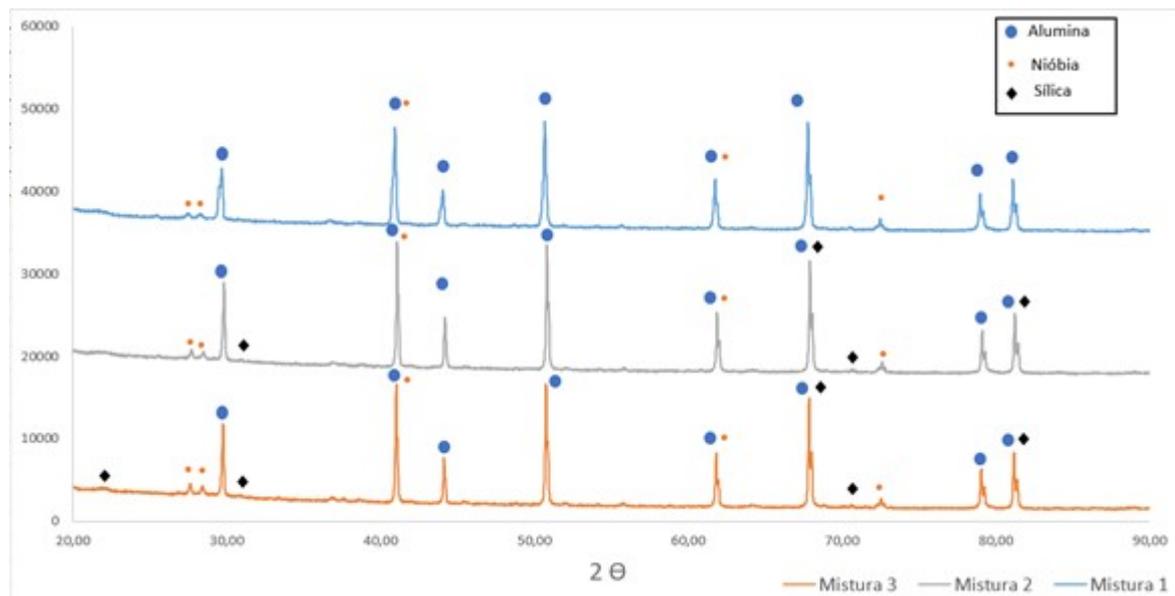


Figura 4.3 – Difratograma das misturas dos pós antes da sinterização.

Fonte: Próprio Autor.

Foi possível observar na Figura 4.3 as fases presentes nas três misturas de pós antes de serem prensadas e sinterizadas. Comprovou-se a existência de alumina com estrutura romboédrica, de nióbia na estrutura monoclinica e sílica, nas misturas 2 e 3, na fase de cristobalita com estrutura tetragonal.

#### 4.4.2 Difractometria dos Corpos Cerâmicos Sinterizados

Neste caso, a análise vai ser feita em duas situações: a primeira dos corpos cerâmicos dos GC, em que foi feito do DRX apenas em uma das faces das amostras, e a segunda nas amostras dos GT, em que foi feito o DRX nas duas faces da amostra, conforme Tabela 3.6.

Começando a análise com os grupos de controle, a Figura 4.4 mostra o difratograma das amostras dos grupos A, B e C. Ao realizar a identificação dos picos por meio do software High Score Plus, observou-se picos de sílica tetragonal, alumina corundum e niobato de alumínio ( $\text{AlNbO}_4$ ) em estrutura cristalina monoclinica. Notou-se também que as amostras dos grupos B e C são praticamente idênticas, dado que apresentam os mesmos compostos variando apenas a quantidade de sílica em 0,4%.

Outra observação desses difratogramas é o fato de não terem sido localizados picos relativos a nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), somente niobato de alumínio ( $\text{AlNbO}_4$ ), assim como comenta Gomes (1999).

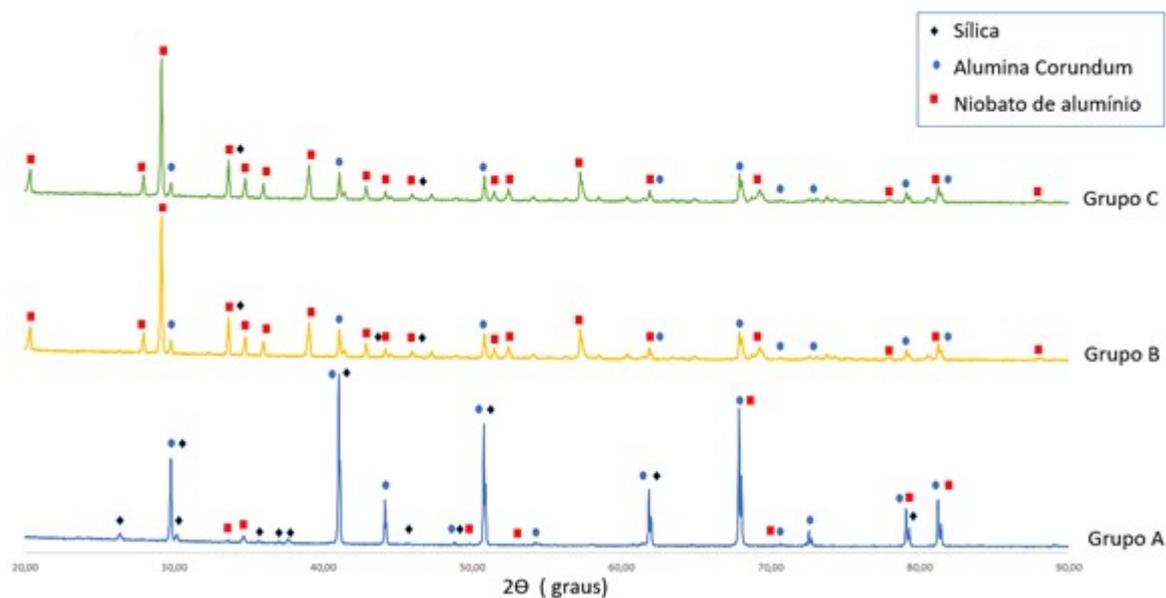


Figura 4.4 – Difratograma das amostras dos grupos de controle (homogêneos) A, B e C.

Fonte: Próprio Autor.

A presença de niobato de alumínio ( $\text{AlNbO}_4$ ) no sistema Alumina com adição de nióbia em 4% em massa já era esperada, confirmado por diversos estudos (JESUS, 2021; SANTOS, 2016; GOMES, 2004). Essa segunda fase nucleia preferencialmente nos contornos de grão da alumina, o que traz implicações no tipo de fratura que o material apresenta (LOURO; GOMES; COSTA, 2001).

Em Gomes (2004) foi feito um levantamento estatístico, utilizando EDS, em que se concluiu com 98% de confiança que a distribuição de nióbio tanto no interior dos grãos quanto próximo dos contornos de grãos era diferente da quantidade de nióbio utilizado na forma de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) nos pós de partida, desta forma, chegando a uma conclusão mais analítica de que o niobato de alumínio ( $\text{AlNbO}_4$ ) situa-se preferencialmente nos contornos de grão.

Jesus (2016) estudou a influência de fluoreto de lítio ( $\text{LiF}$ ) na densificação do mesmo sistema estudado neste trabalho, alumina com adição de nióbia 4% em massa. Em sua pesquisa o autor constatou que o aumento da concentração de  $\text{LiF}$  no sistema promoveu para a formação de outras fases. Contrariamente a este resultado, neste trabalho não houve essa constatação, de fato, comparando o grupo B com o grupo C, em que o grupo C apresenta 0,4% a mais de sílica em peso na mistura de pó de partida, não foi identificada nenhuma fase nova como consequência desse aumento de concentração de sílica no corpo cerâmico sinterizado, sendo identificados apenas sílica cristobalita tetragonal, alumina corundum e niobato de alumínio ( $\text{AlNbO}_4$ ) nos dois grupos em destaque.

Interessante observar também que não foram encontrados picos correspondentes a mulita, como constatado em trabalhos anteriores (GOMES, 1999 apud ACCHAR, 1985).

Este concorda com o que é argumentado por Gonçalves *et al.* (2009) quando explicam que a formação de mulita começa em temperaturas próximas de 1500 °C, de forma acelerada, e tem uma diminuição de velocidade entre 1550 °C e 1600 °C. Isso porque só a partir de 1450°C os íons de  $Al^{+3}$  se difundem dentro das partículas de sílica viabilizando o início da formação de mulita em 1500 °C. Como a temperatura de patamar de sinterização neste estudo foi mantida em 1400 °C, acredita-se que é razoável os resultados do DRX não apontarem para a formação desta fase de mulita.

Após esta comparação inicial, entre os grupos de controle, para identificação das fases encontradas nos materiais homogêneos, procedeu-se a análise comparando o difratograma dos materiais homogêneos com as camadas dos mesmos materiais, mas que compuseram as camadas das amostras dos grupos com gradiente funcional, de forma que se possa concluir se houve a formação de novas fases em decorrência da interação entre camadas dos MGF. Os resultados estão apresentados nas Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7.

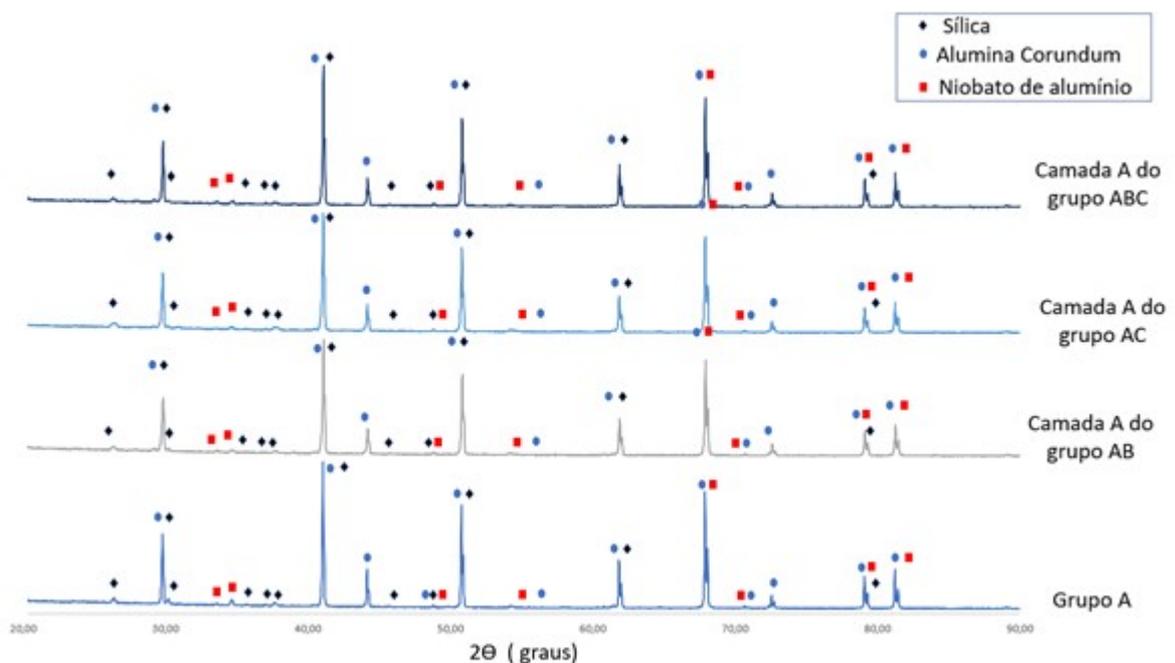


Figura 4.5 – Difratograma de comparação das camadas dos materiais com gradiente funcional com o material de referência A.

Fonte: Próprio Autor.

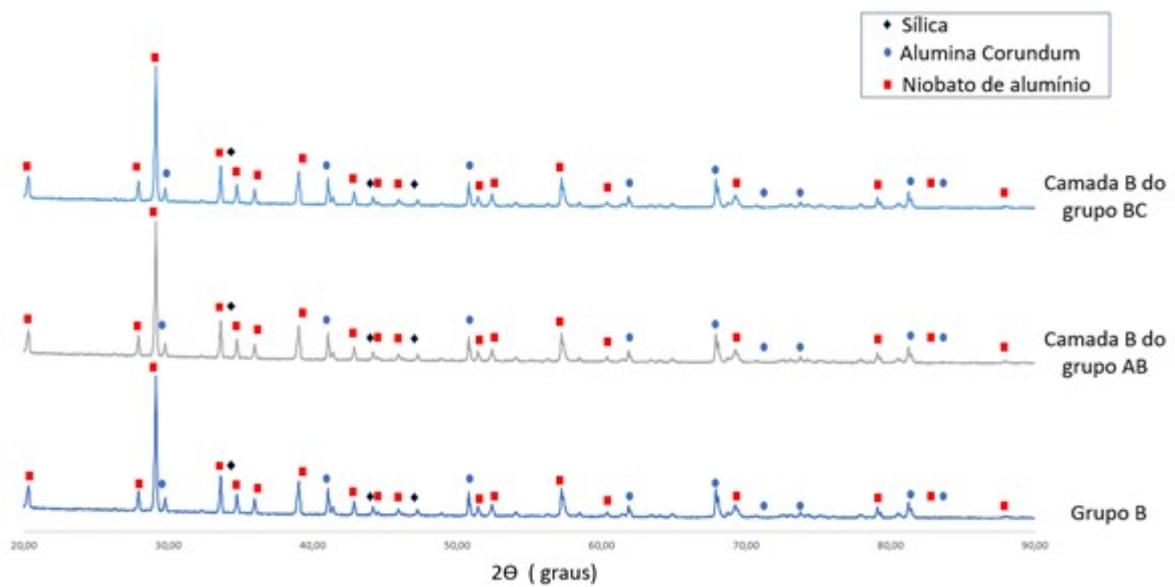


Figura 4.6 – Difratograma de comparação das camadas dos materiais com gradiente funcional com o material de referência B.

Fonte: Próprio Autor.

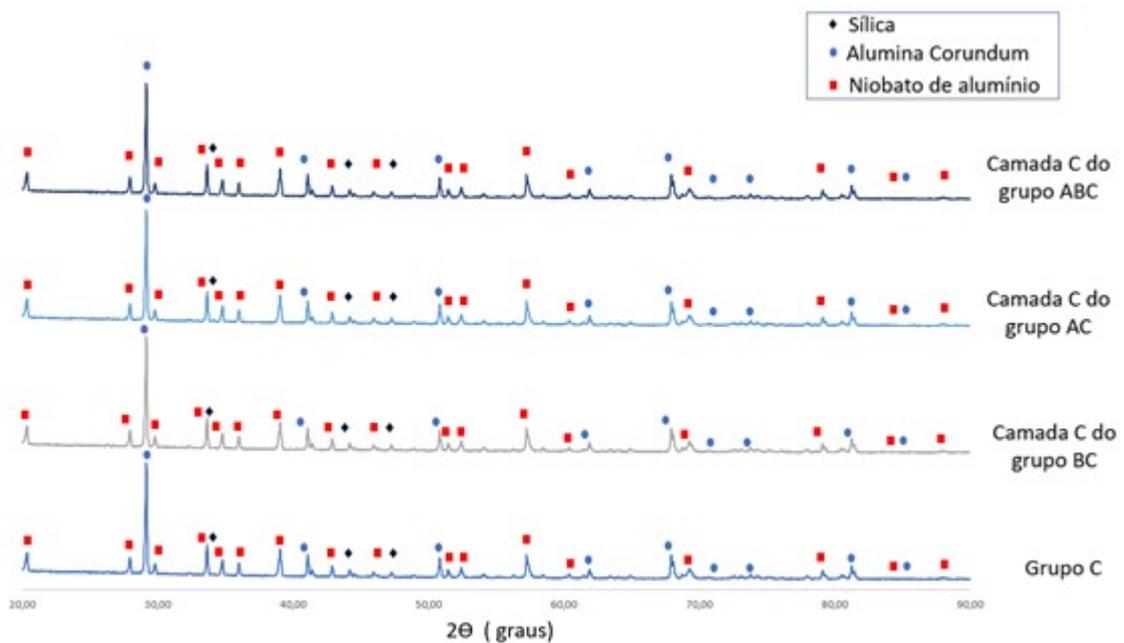


Figura 4.7 – Difratograma de comparação das camadas dos materiais com gradiente funcional com o material de referência C.

Fonte: Próprio Autor.

Uma observação que pode ser feita dos resultados é que não houve nenhuma fase nova sendo produzida como resultado da composição dos corpos de prova em MGF, apenas as que já estavam presentes nos materiais homogêneos apresentados na Figura 4.4. Ou seja, o fato de sinterizar as misturas de pós variando a concentração de sílica não trouxe impacto nas fases apresentadas pelos corpos cerâmicos sinterizados com gradiente funcional.

## 4.5 Ensaio Balístico

O ensaio balístico teve dois objetivos: o primeiro foi gerar resultados de absorção de energia no impacto para que os resultados fossem comparados entre os GT e os GC, e o segundo foi fornecer amostras fraturadas dinamicamente para serem observadas no MEV. Nesta seção, serão apresentados e analisados os resultados de energia absorvida pelas amostras de todos os grupos de trabalho.

Este teste foi conduzido em dois momentos diferentes, devido a logística de produção dos corpos de prova: em um primeiro momento, o ensaio foi conduzido com uma amostra de cada grupo de trabalho, os resultados foram anotados. Em um segundo momento, os disparos foram executados com duas amostras para cada grupo de trabalho. Desta forma, dado que as amostras foram produzidas separadamente, para fins de cálculos, considerou-se, para fins de análise estatística, como um experimento totalmente ao acaso em que cada amostra equivale a um bloco. Portanto, cada série de tiro correspondeu a um bloco de resultados para o cálculo dos parâmetros estatísticos.

De posse da massa do projétil utilizado  $m_p$ , das velocidades de impacto  $v_i$ , das velocidades residuais  $v_r$ , e das  $E_{\text{absorvida}}$  (sem amostra) para cada amostra, as  $E_{\text{absorvida}}$  foram calculadas utilizando a equação 3.6. Os resultados estão consolidados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Energias absorvidas por todas as amostras em cada grupo de trabalho em Joule (J).

Bloco	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Soma
	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$	$Y_6$	$Y_7$	
1	88,08	82,24	82,18	85,25	107,59	104,54	68,55	<b>618,43</b>
2	73,35	88,46	22,18	73,36	91,51	64,82	82,78	<b>496,46</b>
3	88,53	90,16	89	49,26	84,89	101,17	90,45	<b>593,46</b>
<b>Soma</b>	<b>249,96</b>	<b>260,86</b>	<b>193,36</b>	<b>207,87</b>	<b>283,99</b>	<b>270,53</b>	<b>241,78</b>	<b>1708,35</b>

Fonte: Próprio Autor.

Com esses valores, prosseguiu-se para montar a tabela das energias ao quadrado e suas respectivas somas, conforme Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Quadrado das energias absorvidas por todas as amostras em cada grupo de trabalho (Joule ao quadrado -  $J^2$ ).

Bloco	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Soma
	$Y_1^2$	$Y_2^2$	$Y_3^2$	$Y_4^2$	$Y_5^2$	$Y_6^2$	$Y_7^2$	
1	7758,09	6763,42	6753,55	7267,56	11575,6	10928,6	4699,1	<b>382456</b>
2	5380,22	7825,17	491,952	5381,69	8374,08	4201,63	6852,53	<b>246473</b>
3	7837,56	8128,83	7921	2426,55	7206,31	10235,4	8181,2	<b>352195</b>
<b>Soma</b>	<b>62480</b>	<b>68047,9</b>	<b>37388,1</b>	<b>43209,9</b>	<b>80650,3</b>	<b>73186,5</b>	<b>58457,6</b>	<b>2918460</b>

Fonte: Próprio Autor.

Por fim, foram calculados os parâmetros para o teste de hipótese, são eles:

Tabela 4.7 – Valores calculados de SQ, QM e F.

<b>Causas de variação</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>
Tratamentos	6	2165,84	360,9733	<b>1,121</b>
Blocos	2	1186,152	593,0758	<b>1,841</b>
Resíduo	12	3863,772	321,981	
Total	20	7215,763		

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com a tabela do ANEXO I, para um valor de GL tratamento igual a 6 e GL de resíduo igual a 12, o  $F_{\text{crítico}} = 4,28$ .

Determinado o  $F_{\text{crítico}}$ , os resultados foram analisados a partir de duas hipóteses:

- Hipótese  $H_0$ : as energias absorvidas pelos grupos de trabalho são iguais; e
- Hipótese  $H_1$ : as energias absorvidas pelos grupos de trabalho são diferentes.

Portanto, como os F calculados são menores do que o  $F_{\text{crítico}}$  aceita-se a hipótese de que os valores de energias absorvidas são iguais com um nível de confiança de 95%. Logo, não se pode concluir sobre qual o grupo demonstra melhor capacidade de absorção de energia de impacto.

Olhando sob uma ótica diferente, mesmo que não se consiga diferenciar as energias absorvidas por meio desse tratamento estatístico, alguns pontos podem ser observados quando se analisam os gráficos das energias absorvidas por amostra e por série de disparos.

Iniciando essa análise pelos valores das energias absorvidas por amostra por série de disparo, conforme Figura 4.8, observa-se que dentro dos grupos de controle, comparando os resultados série de tiro a série de tiro, quanto maior o percentual de sílica no material, menor é a quantidade de energia absorvida. Resultado semelhante foi encontrado por Gomes (1999) quando comparou a quantidade de energia absorvida por amostras que eram formadas por alumina com 4% de nióbia e alumina com 4% de nióbia e 0,8% de sílica.

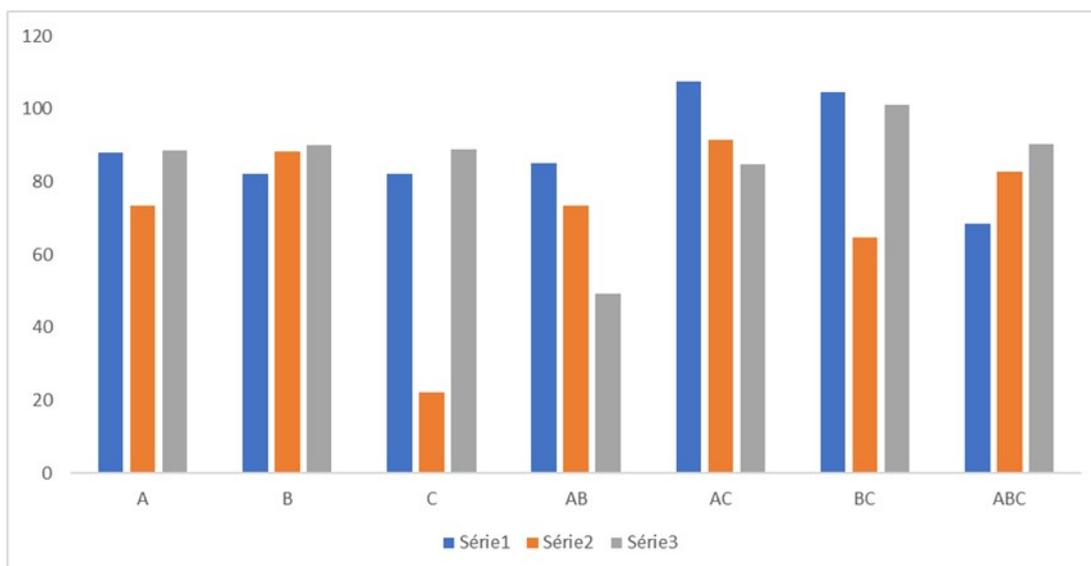


Figura 4.8 – Valores de energias absorvidas por grupo de amostra por série de disparos.

Fonte: Próprio Autor.

Outro ponto relevante a ser considerado é o fato de que o grupo AC apresentou melhor desempenho geral, comparando série a série, do que os materiais homogêneos dos grupos A, B e C. De acordo com Mahamood *et al.* (2012) uma das principais características dos MGF é sua capacidade de inibir propagação de trincas. Esta afirmação é evidenciada pelos resultados alcançados por Chao *et al.* (2019) que observaram que camadas intermediárias dos MGF servem para defletir as trincas diminuindo sua propagação pelo material. Da mesma forma, (JESUS, 2021) também constatou comportamento sinérgico semelhante entre as camadas dos MGF estudados quando a propagação de uma fratura entre as camadas do MGF foi ramificada na transição entre camadas e que essa ramificação pode ter sido responsável por atenuar a transmissão e reflexão das ondas de tensão.

Desta forma, uma maior diferença de concentração de sílica entre as camadas no material AC, comparado com o BC, cujas camadas tem percentuais de sílica semelhantes, pode ter sido fator importante quando se compara o resultado deste grupo com o grupo BC, dado que essa maior diferença de sílica nas camadas pode ter contribuído em melhorar a deflexão das trincas e como consequência a sua capacidade de absorção de energia de impacto.

Outro fator relevante na comparação dos dois grupos mencionados é o fato do material A ter uma maior dureza que o material B, ambos tendo sido utilizados como face de impacto, assim como mostra a Tabela 1.1. De fato, segundo Übeyli *et al.* (2014), que não obtiveram bons resultados balísticos com MGF, para se obter um melhor resultado de proteção balística, era necessário aumentar a dureza dos materiais cerâmicos, sobretudo, do material que compõe a primeira camada que é utilizado como face de impacto.

## 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espalhamento de Energia Dispersiva (EDS)

A preparação das amostras para o ensaio balístico consistiu em envolvê-las utilizando um material plástico, conforme Figura 4.9. Desta forma, garantiu-se que os fragmentos coletados após os disparos eram referentes àquela amostra que estava sendo testada.



Figura 4.9 – Amostras preparadas para o ensaio balístico.

Fonte: Próprio Autor.

Após cada disparo, os fragmentos, como esperado, permaneceram nos invólucros, conforme Figura 4.10.



Figura 4.10 – Fragmentos dos corpos de prova após os disparos.

Fonte: Próprio Autor.

Coletados os fragmentos, foram realizadas micrografias em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura de uma amostra de cada um dos sete grupos de trabalho. A Figura 4.11 compila as micrografias das amostras com aumento de 10.000X das superfícies fraturas dos corpos de prova dos grupos A, B e C, respectivamente, grupos estes que não possuem gradiente funcional.

Foi possível observar a diferença na morfologia dos grãos. Quanto mais sílica foi adicionada na estrutura mais alongados ficaram os grãos, com formatos semelhantes a bastonetes. Percebe-se também que houve um predomínio de fratura com característica intergranular para os materiais homogêneos, grupos A, B e C. Resultado semelhante também foi obtido por Gomes (1999). Segundo Louro, Gomes e Costa (2001) isso é devido à formação de segunda fase nos contornos de grão.

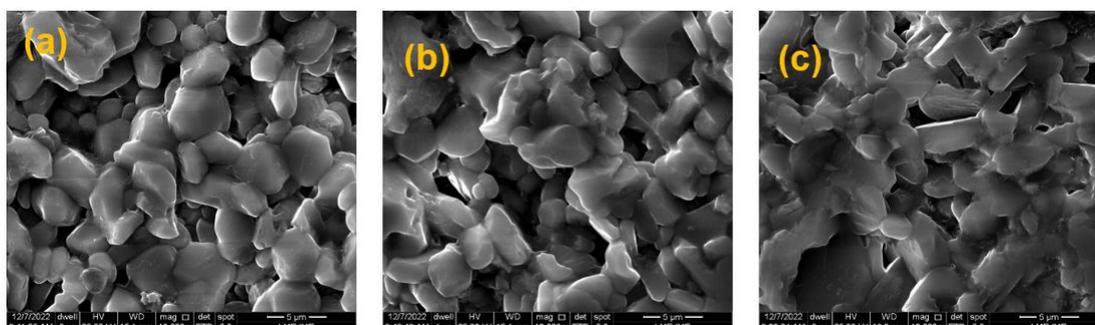


Figura 4.11 – Micrografias das superfícies de fratura dos CP dos grupos A (a), B (b) e C (c), respectivamente, em aumento de 10000X.

Fonte: Próprio Autor.

Além disso, as micrografias apontam para a presença de uma fase nos contornos de grãos da alumina. Para aprofundar este entendimento, foi feito EDS em dois pontos da superfície de fratura, destacados na Figura 4.12.

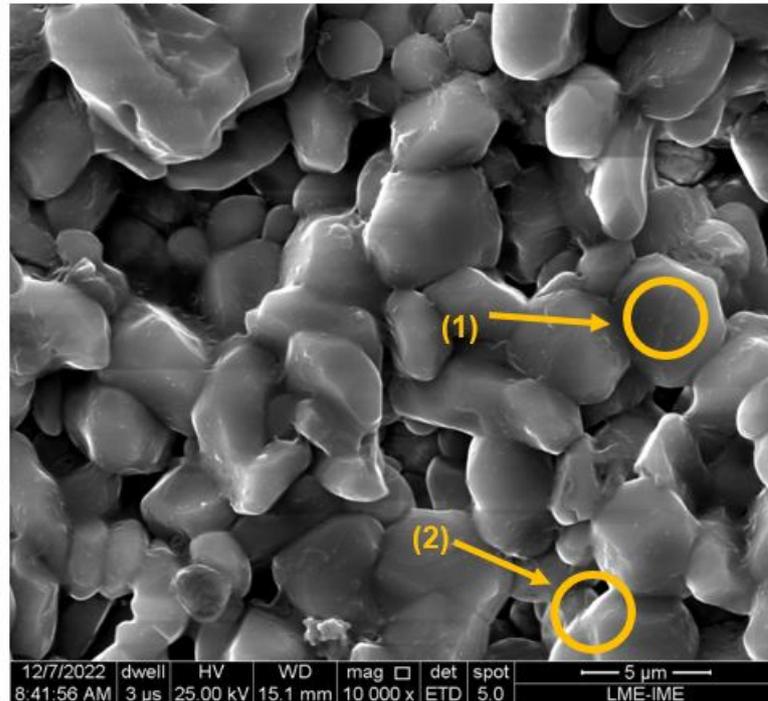


Figura 4.12 – Fragmentos dos corpos de prova após os disparos.

Fonte: Próprio Autor.

Nos resultados do EDS, apresentados na Figura 4.13, foi possível observar que em (1) apenas existe a presença de alumínio e oxigênio com um baixo resquício de carbono, muito provavelmente devido à presença de fita de carbono no preparo da superfície a ser observada. Em contrapartida, no ponto (2) observamos a presença também de nióbio, confirmando que o niobato de alumínio verificado no DRX se encontra nos contornos de grão, conforme apresentado na literatura (GOMES, 2004; CHAGAS, 2014; LOURO; GOMES; COSTA, 2001).

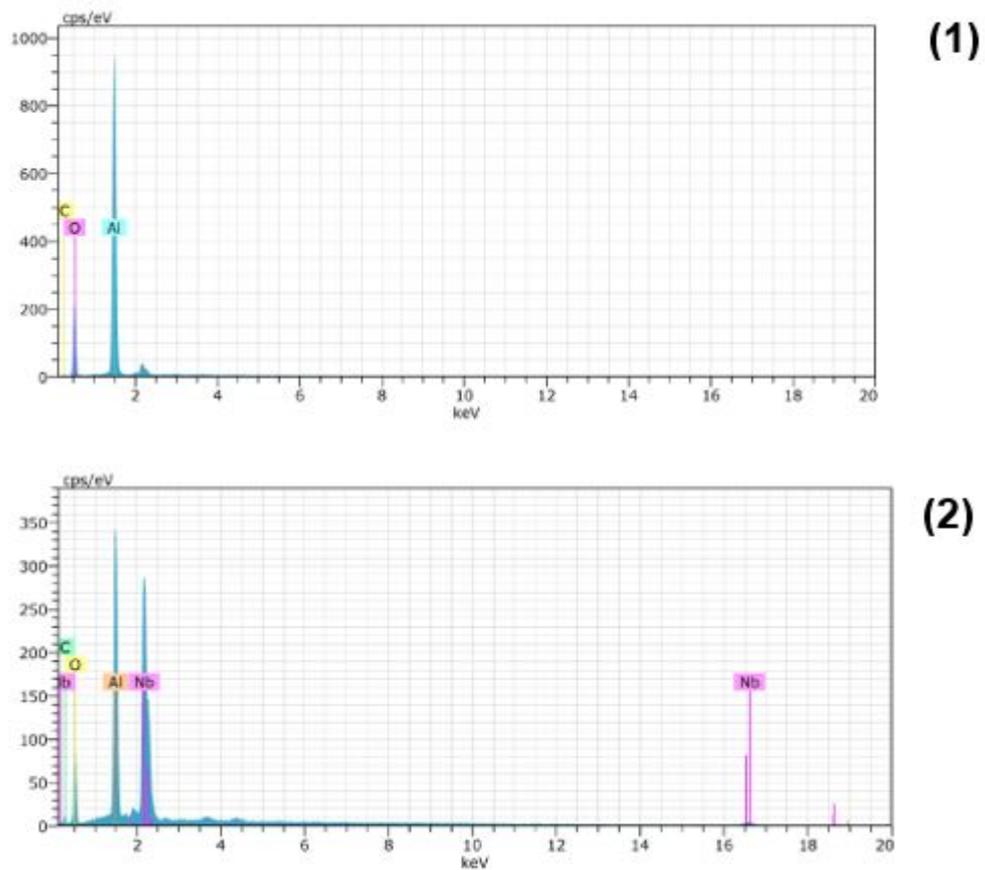


Figura 4.13 – Resultados do EDS nos pontos (1) e (2).

Fonte: Próprio Autor.

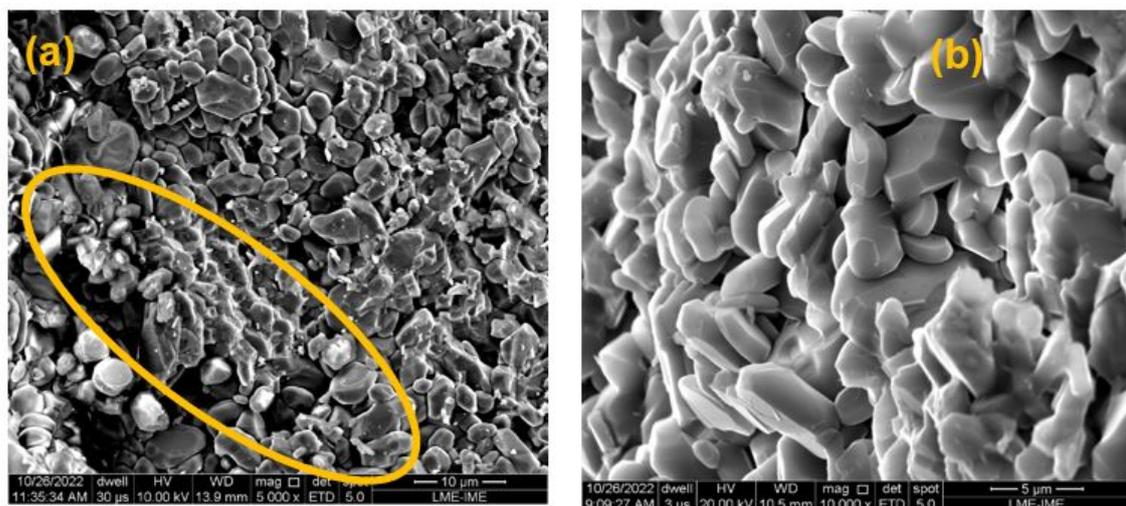


Figura 4.14 – Comparação dos tipos de fratura na amostra com gradiente funcional AB lado A (a) com o material homogêneo A (b).

Fonte: Próprio Autor.

Comparando os tipos de fratura observados na Figura 4.14, observa-se no material homogêneo fratura predominantemente intergranular, já na micrografia do material com

gradiente funcional nota-se a presença também de fratura transgranular, região destacada na micrografia. Resultado semelhante foi encontrado por Gupta *et al.* (2012) que constataram a presença de fratura transgranular e intergranular nas amostras que apresentavam gradiente funcional. Eles atribuíram esse tipo de fratura à presença de uma interface mais frágil entre as camadas do MGF. Esse mesmo comportamento foi observado quando comparado os materiais homogêneos com o mesmo material que representa uma camada do gradiente funcional, como pode ser observado em Figura 4.15.

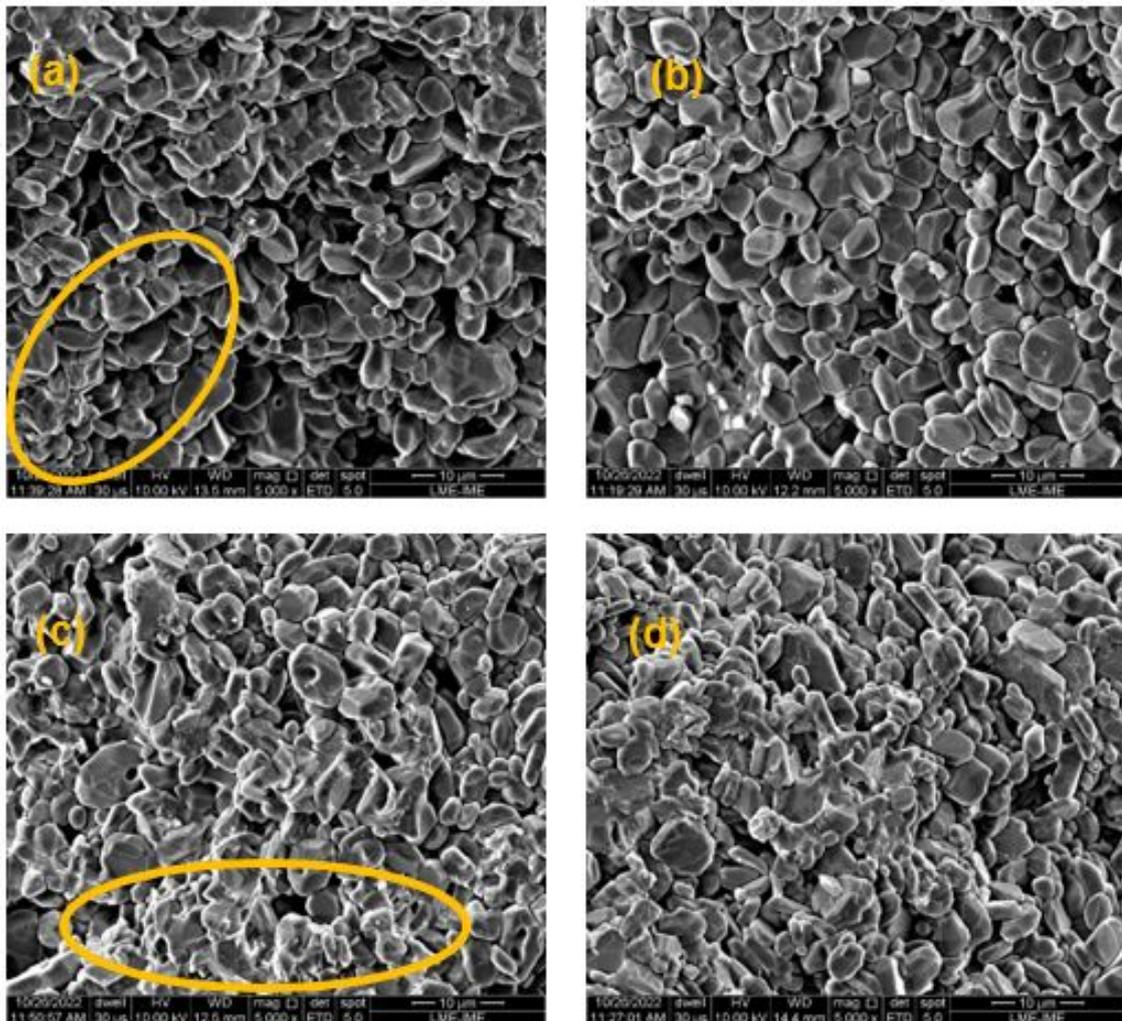


Figura 4.15 – Comparação dos tipos de fratura (a) amostra com gradiente funcional AB lado B (b) material homogêneo B (c) gradiente funcional AC lado C (d) com o material homogêneo C.

Fonte: Próprio Autor.

Para as micrografias dos CP dos GT, a análise foi iniciada por verificar se as camadas do MGF haviam sido bem sinterizadas ou se havia algum tipo de delaminação entre as camadas. A Figura ?? mostra essas superfícies observadas com aumento de 75X. Diante destas micrografias, fica evidente que a sinterização dos CP foi bem realizada e que não existe uma linha bem definida separando as camadas, embora se consiga perceber que

as camadas são formadas por materiais distintos, devido alguns pontos com uma maior luminosidade estar mais persistente em uma camada e não na outra.

Essa conclusão está de acordo com a literatura em que Übeyli *et al.* (2014) observou a formação de uma transição suave entre as camadas do MGF que também produziu por metalurgia do pó. Este fato também foi observado por Chao *et al.* (2019), com a diferença que este último conseguiu observar uma leve deposição de alumínio exatamente na interface das camadas.

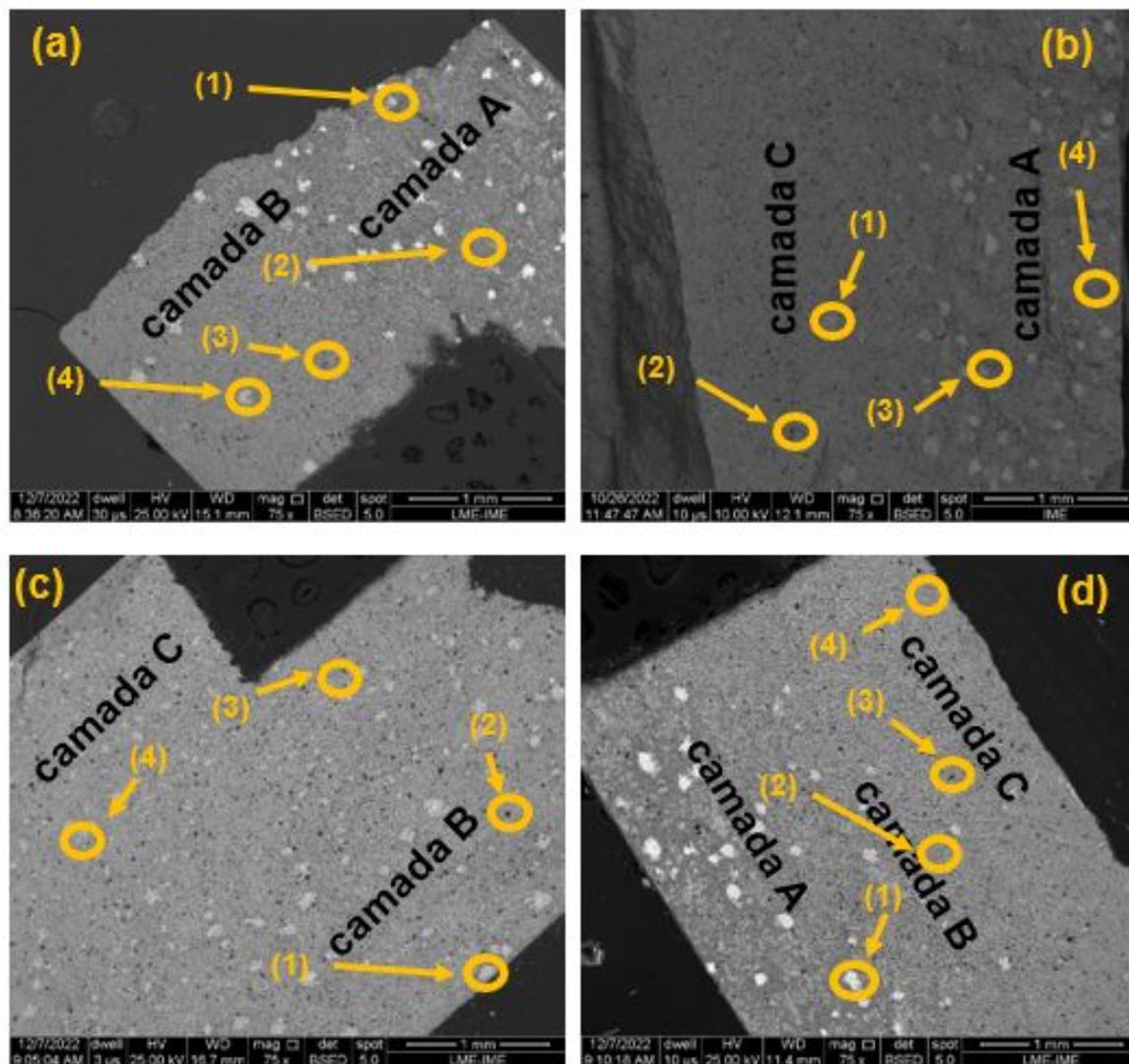


Figura 4.16 – Pontos considerados para EDS em micrografias dos grupos com gradiente funcional em aumento de 75X (a) material do grupo AB (b) material do grupo AC (c) material do grupo BC (d) material do grupo ABC.

Fonte: Próprio Autor.

As micrografias realizadas com detector de elétrons retroespalhados, Figura 4.16, permitiram observar a diferenciação de composição nas camadas dos MGF. Diante dessa constatação, foram investigadas essas composições, nos pontos assinalados, utilizando EDS,

sendo os resultados apresentados nas Figura 4.17, Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20.

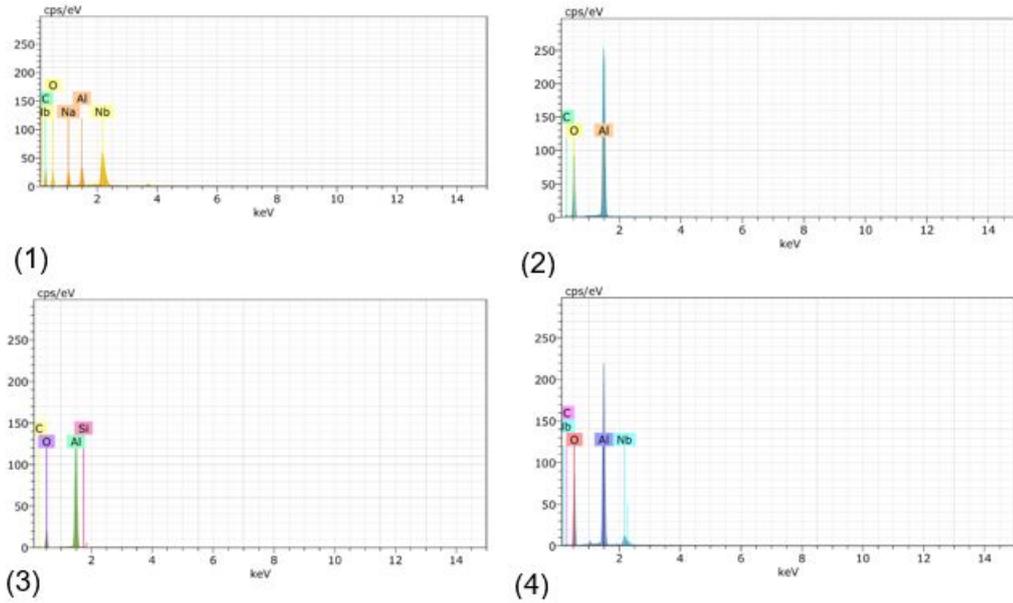


Figura 4.17 – Resultado de EDS para os pontos da Figura 4. 16 (a).

Fonte: Próprio Autor.

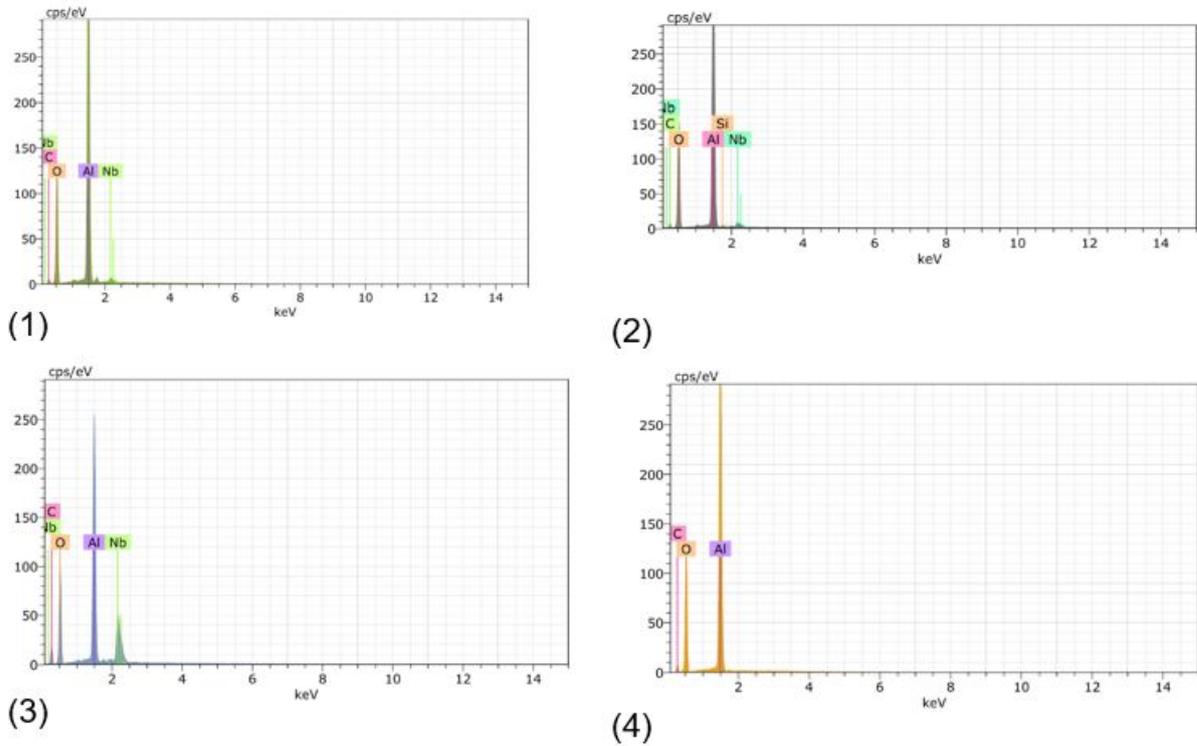


Figura 4.18 – Resultado de EDS para os pontos da Figura 4.15 (b).

Fonte: Próprio Autor.

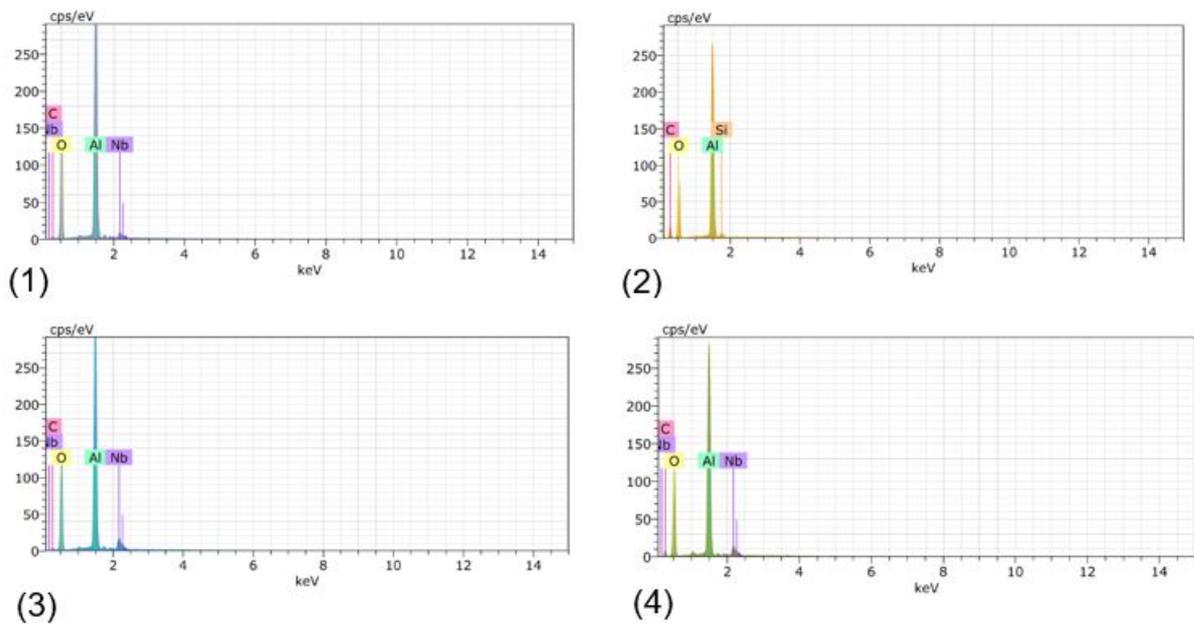


Figura 4.19 – Resultado de EDS para os pontos da Figura 4.15 (c).

Fonte: Próprio Autor.

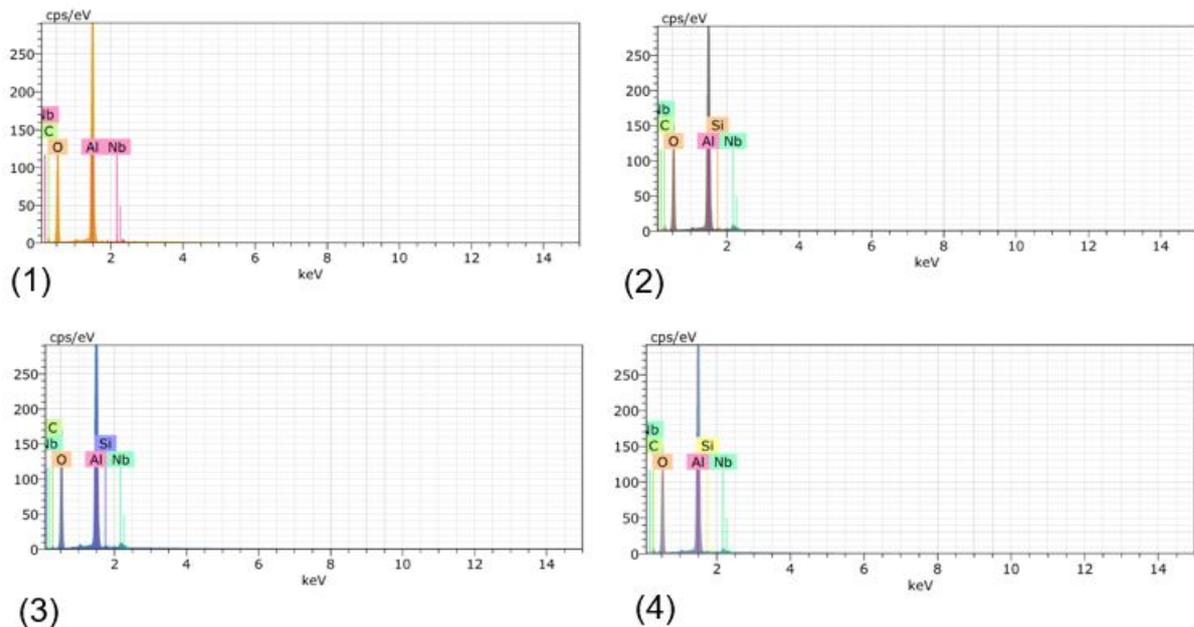


Figura 4.20 – Resultado de EDS para os pontos da Figura 4.15 (d).

Fonte: Próprio Autor.

Nos resultados dos espectros da camada A, em todos os grupos, observa-se duas situações: em um primeiro conjunto de pontos há a presença de alumínio, oxigênio e carbono (interior dos grãos) e alumínio, oxigênio, nióbio e carbono (contorno dos grãos). Esse resultado já era esperado pelos resultados quantitativos obtidos por Gomes (2004)

e pelos estudos apresentados por Chagas (2014) e Trindade (2012) quando estudaram a distribuição com EDS em amostras produzidas com alumina adicionado de 4% de nióbia.

Para os espectros das camadas B e C nos materiais com gradiente funcional, foram observadas também duas regiões de interesse. Para a primeira região obteve-se o resultado dos elementos alumínio, oxigênio e carbono e silício (interior dos grãos) e alumínio, oxigênio, nióbio, carbono e silício (contorno dos grãos). Ou seja, com a adição de 0,4 e 0,8% de sílica na estrutura não houve alteração dos elementos que compõem o contorno de grão. Isso reforça o resultado já apresentado pelo DRX em que não foram identificadas novas fases à medida que a sílica foi adicionada na mistura dos pós e que, preferencialmente, o niobato de alumínio nucleia nos contornos de grãos, assim como já foi discutido. Outra observação dos resultados é que não houve alteração na distribuição espacial (dentro e no contorno dos grãos) dos elementos, quando se alterou a quantidade de sílica de 0,4 para 0,8% no sistema estudado.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Foi possível conformar e sinterizar os corpos de prova com gradiente funcional empregando prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional a 1400 °C devido à similaridade de comportamento térmico das misturas de pós;
- As misturas 1, 2 e 3 tiveram comportamentos muito semelhantes de dilatação, até o início da sinterização, que ocorreu em, aproximadamente, 1217 °C para as misturas 1 e 3, e 1126 °C para a mistura 2;
- As retrações nas temperaturas de patamar de sinterização e ao fim do resfriamento foram semelhantes para os três pós;
- O comportamento térmico evidencia que a mistura 1 apresenta a maior retração de todas as misturas;
- O comportamento térmico geral dos três pós foi bastante semelhante, o que motivou o sucesso da obtenção de corpos cerâmicos com gradiente funcional utilizando prensagem uniaxial a frio e sinterização em forno convencional;
- Todos os grupos tiveram densificação a verde maior que 65%, o que influenciou para boas sinterizações tanto dos GC quanto dos GT. A maior densificação a verde foi obtida pelo grupo ABC;
- Os corpos cerâmicos dos GT tiveram, em média, densidade relativa maior do que os pertencentes aos GC. Sugerindo que houve melhora de densificação à medida que se aumentou o número de camadas. A maior densidade relativa foi obtida para o grupo ABC;
- Aceitou-se a hipótese de que as energias absorvidas durante o impacto balístico foram iguais, com um nível de confiança de 95%. Portanto, não foi possível afirmar se algum dos grupos teria melhor desempenho em absorção de energia de impacto;
- O grupo AC teve o melhor desempenho de absorção de energia quando comparado série a série de tiro com os grupos homogêneos A, B e C;
- Os grupos homogêneos A, B e C apresentaram fratura predominantemente intergranular enquanto os grupos de MGF, AB, AC, BC e ABC apresentaram também de fratura transgranular, além da intergranular;

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os testes balísticos com uma maior quantidade de corpos de prova por bloco;
- Aumentar o número de misturas de forma que a última mistura permaneça com 0,8% de sílica, mas que haja uma transição mais gradual entre camadas; e
- Aumentar o número de camadas para confirmar que os parâmetros de densificação melhoram e que provavelmente também melhoraria o comportamento balístico, dado que o aumento de número de camadas leva a uma maior deflexão das trincas ao longo do material.

## REFERÊNCIAS

- ABTEW, M. A.; BOUSSU, F.; BRUNIAUX, P.; LOGHIN, C.; CRISTIAN, I. Ballistic impact mechanisms—a review on textiles and fibre-reinforced composites impact responses. **Composite structures**, Elsevier, v. 223, p. 110966, 2019.
- ACCHAR, W. Dissertação de Mestrado, **Produção de alumina sinterizada com adições de nióbia**. Rio de Janeiro: [s.n.], 1985.
- 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.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Essentials of materials science and engineering**. [S.l.]: Cengage Learning, 2018.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. [S.l.]: CRC press, 2019.
- BAUDÍN, C.; TRICOTEAUX, A.; JOIRE, H. Improved resistance of alumina to mild wear by aluminium titanate additions. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 34, n. 1, p. 69–80, 2014.
- BERGERON, C. G.; RISBUD, S. H. Introduction to phase equilibria in ceramics. American Ceramic Society Columbus, OH, 1984.
- 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.
- CHAGAS, C. F. de M. **Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina**. Tese (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.
- CHIMELLI, C. P. **Processamento, caracterização e propriedades do carbetto 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.
- DOCUMENTATION, M. V. **Silica, crystalline: quartz dust, cristobalite dust and tridymite dust (respirable fraction)**. 2012.
- DRESCH, A. B.; VENTURINI, J.; ARCARO, S.; MONTEDO, O. R.; BERGMANN, C. P. Ballistic ceramics and analysis of their mechanical properties for armour applications: A review. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 7, p. 8743–8761, 2021.
- GOMES, A. V. Dissertação de Mestrado, **Comportamento balístico de alumina com adições de nióbia, sílica e magnésia**. Rio de Janeiro: [s.n.], 1999.
- GOMES, A. V. **Comportamento balístico de alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo**. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- GONÇALVES, G. E.; SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; COSTA, G. M. d.; BRITO, W. d.; DIAS, J. A.; GARCIA, F. A. d. C. Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Rem: Revista Escola de Minas**, SciELO Brasil, v. 62, p. 367–372, 2009.
- 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.
- HEIMANN, R. B. **Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- HORWELL, C. J.; FENOGLIO, I.; RAGNARSDOTTIR, K. V.; SPARKS, R. S. J.; FUBINI, B. Surface reactivity of volcanic ash from the eruption of soufriere hills volcano, montserrat, west indies with implications for health hazards. **Environmental Research**, Elsevier, v. 93, n. 2, p. 202–215, 2003.
- HUANG, C.-Y.; CHEN, Y.-L. Design and impact resistant analysis of functionally graded al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-zro<sub>2</sub> ceramic composite. **Materials & Design**, Elsevier, v. 91, p. 294–305, 2016.
- JESUS, P. R. R. d.; SILVEIRA, P. H. P. M. d.; RIBEIRO, M. P.; SILVA, T. T. d.; ARANTES, V. L.; GOMES, A. V. *et al.* Fabrication of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-nb<sub>2</sub>o<sub>5</sub>-lif-zro<sub>2</sub> fgms by sps method: Microstructural evaluation, dynamic and sintering behaviour. **Processing and Application of Ceramics**, v. 16, n. 3, p. 251–258, 2022.
- 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.
- JESUS, P. R. R. de. **Processamento e caracterização de um material cerâmico à base de alumina com gradiente funcional para aplicações balísticas**. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2021.
- KAWASAKI, A.; WATANABE, R. Concept and p/m fabrication of functionally gradient materials. **Ceramics international**, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 73–83, 1997.

- KOBAYASHI, A. Characteristics of high hardness alumina coatings formed by gas tunnel plasma spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, Springer, v. 5, p. 298–302, 1996.
- KOFSTAD, P.; ESPEVIK, S. Low-pressure oxidation of niobium at 1200°–1700° c. **Journal of The Electrochemical Society**, IOP Publishing, v. 112, n. 2, p. 153, 1965.
- 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.
- 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.
- MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, E. T.; SHUKLA, M.; PITYANA, S. L. Functionally graded material: an overview. International Association of Engineers (IAENG), 2012.
- MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. part 1. **Ceramics International**, Elsevier, v. 36, n. 7, p. 2103–2115, 2010.
- MILAK, P.; MINATTO, F. D.; FALLER, C.; MONTEDO, O. R. K. *et al.* The influence of dopants in the grain size of alumina—a review. In: TRANS TECH PUBL. **Materials Science Forum**. [S.l.], 2015. v. 820, p. 280–284.
- MIYAMOTO, Y.; KAYSSER, W.; RABIN, B.; KAWASAKI, A.; FORD, R. Functionally graded materials design, processing and applications, y/h kluwer academic publishers. **Boston, Massachusetts**, 1999.
- NAEBE, M.; SHIRVANIMOGHADDAM, K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. **Applied materials today**, Elsevier, v. 5, p. 223–245, 2016.
- 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 functional (MGF) a base de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e zircônia estabilizada com ítria (3Y-ZrO<sub>2</sub>) obtidos por coprensagem e sinterização em dois estágios**. São Carlos: [s.n.], 2016.
- OLIVEIRA, I. d.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo arte editorial**, v. 224, p. 119–137, 2000.
- OTITOJU, T. A.; OKOYE, P. U.; CHEN, G.; LI, Y.; OKOYE, M. O.; LI, S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal of industrial and engineering chemistry**, Elsevier, v. 85, p. 34–65, 2020.
- PARIDA, S. P.; JENA, P. C. An overview: different manufacturing techniques used for fabricating functionally graded material. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 18, p. 2942–2951, 2019.

POUCHLY, V.; MACA, K. Master sintering curve: A practical approach to its construction. **Science of Sintering**, v. 42, n. 1, p. 25–32, 2010.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing**. 2nd ed.. ed. [S.l.]: CRC Press, 2017. ISBN 9781498716413,1498716415.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. [S.l.]: Wiley New York, 1995.

ROCHA, J. C. da. **Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para máxima resistência mecânica**. Rio de Janeiro: [s.n.], 1981.

SANTOS, J. L. dos. **Comportamento balístico de componente cerâmico à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF}$  em blindagem multicamada**. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

SCHNEIDER, S. J. Engineered materials handbook, volume 4: Ceramics and glasses. 1991.

SHANMUGAVEL, P.; BHASKAR, G.; CHANDRASEKARAN, M.; MANI, P.; SRINIVASAN, S. An overview of fracture analysis in functionally graded materials. **European Journal of Scientific Research**, v. 68, n. 3, p. 412–439, 2012.

SHOKRIEH, M.; JAVADPOUR, G. Penetration analysis of a projectile in ceramic composite armor. **Composite structures**, Elsevier, v. 82, n. 2, p. 269–276, 2008.

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.; SILVA, T.; RIBEIRO, M.; JESUS, P. Rodrigues de; CREDMANN, P.; GOMES, A. A brief review of alumina, silicon carbide and boron carbide ceramic materials for ballistic applications. **Acad. Lett**, v. 3742, p. 1–11, 2021.

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

ÜBEYLI, M.; BALCI, E.; SARIKAN, B.; ÖZTAŞ, M. K.; CAMUŞCU, N.; YILDIRIM, R. O.; KELEŞ, Ö. The ballistic performance of sic-aa7075 functionally graded composite produced by powder metallurgy. **Materials & Design (1980-2015)**, Elsevier, v. 56, p. 31–36, 2014.

UDUPA, G.; RAO, S. S.; GANGADHARAN, K. Functionally graded composite materials: an overview. **Procedia Materials Science**, Elsevier, v. 5, p. 1291–1299, 2014.

WANG, S. Fracture mechanics for delamination problems in composite materials. **Journal of composite materials**, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 17, n. 3, p. 210–223, 1983.

XAVIER, C.; COSTA, C. Estudo do comportamento mecânico de placas de alumina sob impacto balístico. **Cerâmica**, v. 30, n. 175, p. 161–168, 1984.

YADAV, R.; NAEBE, M.; WANG, X.; KANDASUBRAMANIAN, B. Body armour materials: from steel to contemporary biomimetic systems. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 116, p. 115145–115174, 2016.

---

ZHANG, C.; CHEN, F.; HUANG, Z.; JIA, M.; CHEN, G.; YE, Y.; LIN, Y.; LIU, W.; CHEN, B.; SHEN, Q. *et al.* Additive manufacturing of functionally graded materials: A review. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 764, p. 138209, 2019.

## 7 ANEXO

## 7.1 Anexo 1 - Tabela de F para um nível de significância de 5%.

		Tratamento					
		GL	1	2	3	4	5
Resíduo	1	161	200	216	225	230	234
	2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3
	3	10,10	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
	4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
	5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
	6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28
	7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87
	8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58
	9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37
	10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22
	11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09
	12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00
	13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92
	14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85
	15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79
	16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74
	17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70
	18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66
	19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63
	20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60
	21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57
	22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55
	23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53
	24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51
	25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49
	26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47
	27	4,21	3,35	2,96	2,72	2,57	2,46
	28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45
	29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43
	30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	
infinito	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	