

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

PEDRO HENRIQUE POUBEL MENDONÇA DA SILVEIRA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE Al_2O_3 COM
ADIÇÕES DE Nb_2O_5 E NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3 PARA APLICAÇÃO
EM BLINDAGEM BALÍSTICA**

**RIO DE JANEIRO
2023**

PEDRO HENRIQUE POUBEL MENDONÇA DA SILVEIRA

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE Al_2O_3
COM ADIÇÕES DE Nb_2O_5 E NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3 PARA
APLICAÇÃO EM BLINDAGEM BALÍSTICA

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

Silveira, Pedro Henrique Poubel Mendonça da.

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE Al_2O_3 COM ADIÇÕES DE Nb_2O_5 E NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM BALÍSTICA / Pedro Henrique Poubel Mendonça da Silveira. – Rio de Janeiro, 2023.

152 f.

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

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia de Materiais, 2023.

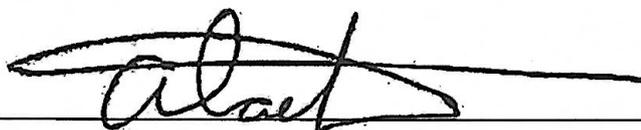
1. Al_2O_3 . 2. Fe_2O_3 ; Nb_2O_5 ; Aplicação balística; Dilatometria; Densidade; DRX; Resistência a flexão; Resistência a compressão. i. Vieira Gomes, Alaelson (orient.) ii. Rodrigues de Jesus, Paulo Roberto (orient.) iii. Prado da Silva, Marcelo Henrique (orient.) iv. Título

**PEDRO HENRIQUE POUBEL MENDONÇA DA SILVEIRA
PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
CERÂMICAS DE Al_2O_3 COM ADIÇÕES DE Nb_2O_5 E
NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM
BLINDAGEM BALÍSTICA**

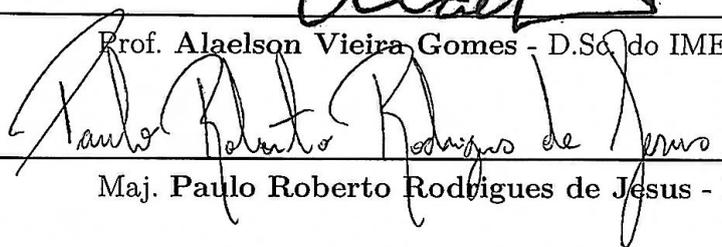
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Aprovado em Rio de Janeiro, 08 de Agosto de 2023, pela seguinte banca examinadora:



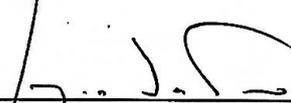
Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.Sc. do IME - Presidente



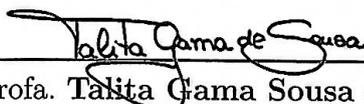
Maj. Paulo Roberto Rodrigues de Jesus - D.Sc. do IME



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



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



Profa. Talita Gama Sousa - D.Sc. do IME



Prof. Jheison Lopes dos Santos - D.Sc. do IBMR



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

Rio de Janeiro

2023

Dedico este trabalho à minha família

AGRADECIMENTOS

Ao longo desta jornada de doutorado, desejo expressar a profunda gratidão que sinto ao alcançar o título de Doutor. Embora essa conquista seja uma manifestação de esforço individual, é crucial reconhecer que este marco foi moldado pela colaboração de inúmeras pessoas, a quem estou imensamente grato.

Em primeiro lugar, expresso minha sincera gratidão a Deus por sua presença constante em minha jornada, abençoando-me com dons como sabedoria, paciência e resiliência, que foram fundamentais para enfrentar os desafios desta exigente trajetória acadêmica.

Minha família merece uma dedicação especial de agradecimento. Aos meus pais, Maria Angélica e Rômulo, sou profundamente grato pelo apoio incansável que sempre me ofereceram. Também presto homenagem à memória da minha avó Marly, cujo apoio e incentivo ao longo destes anos jamais serão esquecidos.

Minha esposa, Isabela Siqueira Poubel, merece um reconhecimento especial. Seu amor incondicional e apoio constante foram meu alicerce em todos os momentos, sejam eles de triunfo ou dificuldade.

Agradeço sinceramente aos meus orientadores: Prof. Alaelson Gomes, Maj. Paulo Jesus e Prof. Marcelo Prado. Suas orientações sábias foram cruciais para o desenvolvimento desta tese, e sou grato por seus conselhos valiosos ao longo deste percurso acadêmico.

Além dos meus orientadores, estendo minha gratidão ao Prof. Sergio Neves. Sua orientação ultrapassou os limites da tese, enriquecendo meu crescimento como pesquisador de forma significativa.

Um agradecimento caloroso à Pesquisadora Amal Eltom, cuja gentileza e apoio no Laboratório de Materiais Cerâmicos foram essenciais. Ela foi como uma figura materna durante minha jornada no IME, compartilhando momentos de alegria, risos, lágrimas e reflexões, além da parceria em laboratório, que resultou no desenvolvimento de novas pesquisas.

"O verdadeiro doutorado são os amigos que fizemos no caminho". Adaptando a frase do meme, agradeço aos amigos que fiz no IME por compartilharem alegrias e descontrações, tornando a experiência de realizar um doutorado mais prazerosa e divertida. Em meio a tanto estresse diário, as piadas, figurinhas de WhatsApp e papo furado me proporcionaram momentos especiais. Expresso minha gratidão à Naiara Le Sénéchal, Matheus Ribeiro, Thuane (Toane) Teixeira, Bruno Figueira, Gessica Nicolau, Roberto Monteiro, Yago Chaves, Belayne Zanini e Camila Baptista.

Desejo agradecer aos alunos e pesquisadores com quem tive a honra de colaborar em projetos de pesquisa. Cada colaboração enriqueceu minha jornada e aprendi imensamente com cada indivíduo e projeto.

Aos membros da banca de avaliação: Pesq. Tiago Alegretti, Prof. Jheison Lopes dos Santos e Profa. Talita Gama Sousa, expressei meu reconhecimento pelo aceite na avaliação da tese e pela atenção dedicada durante o processo de avaliação.

Expressei minha gratidão à Pesquisadora Geovana Delaqua e ao Prof. Carlos Maurício Fontes pelas análises de dilatométrica realizadas no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

Agradeço à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela generosa doação da nióbia que possibilitou esta pesquisa.

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

*“Sempre há e haverá.
Razão pra lutar
Pra superar o medo
Vá e faça você mesmo!!!”
(Medulla)*

RESUMO

A alumina (Al_2O_3) desempenha um papel crucial no desenvolvimento de blindagens balísticas, sendo um material cerâmico avançado. Suas características, como resistência à compressão, flexão e alta dureza, tornam-na uma escolha atrativa para esse fim. A adição de aditivos de sinterização à Al_2O_3 permite o processamento do material em temperaturas mais baixas, mantendo ou melhorando suas propriedades físicas e mecânicas. O objetivo desta tese é investigar a influência da adição de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e hematita (Fe_2O_3) nas propriedades da Al_2O_3 , visando sua aplicação em blindagens balísticas. Foram produzidos dois compostos cerâmicos: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. O teor de Fe_2O_3 variou de 0 a 8% em peso, enquanto o teor de Nb_2O_5 foi mantido fixo em 4% em peso, totalizando 14 composições. Cada composição foi obtida por meio de processamento cerâmico convencional, incluindo homogeneização, secagem, peneiramento e prensagem uniaxial a frio. As amostras foram então sinterizadas a 1400 °C, em um período de 3 horas. Suas propriedades foram avaliadas por meio das seguintes técnicas de caracterização: dilatometria, ensaio de Arquimedes, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia (MEV/EDS), ensaios de flexão e compressão. Os resultados da dilatometria mostraram curvas de retração discrepantes e com valores baixos nas amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, enquanto as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram curvas com maior retração e mais homogêneas. Quanto à densidade, todas as amostras em estado verde apresentaram valores dentro do esperado, mas as amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram grandes variações na densificação. Já as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mostraram valores de densificação mais altos e menos discrepantes entre si. As análises de DRX revelaram a formação exclusiva de Al_2O_3 nas amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, enquanto nos difratogramas das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foram observadas a formação de três fases distintas: AlNbO_4 , FeNb_2O_6 e FeNbO_4 . As análises de MEV mostraram a microestrutura das amostras, evidenciando um crescimento de grão mais pronunciado em amostras com adições de Fe_2O_3 de 4, 6 e 8%. Os mapas de EDS permitiram observar a distribuição dos elementos nas amostras, demonstrando que o Fe tende a se distribuir homogeneamente ao longo de toda a amostra, mas quando presente em conjunto com o Nb, o material tende a se concentrar diretamente nos contornos de grão. Os ensaios de flexão e compressão revelaram maiores valores de resistência mecânica nas amostras com adições de Fe_2O_3 variando de 0,5 a 2%. Frações maiores de aditivo causaram uma queda considerável nos valores médios, chegando até mesmo abaixo dos grupos de controle. Para avaliar qual amostra possui potencial para aplicação balística, foi calculado o Fator de Mérito (FM), e as composições com o percentual de Fe_2O_3 variando de 0,5 a 2% apresentaram os melhores resultados, mostrando potencial para futura aplicação balística.

Palavras-chave: Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; Nb_2O_5 ; Aplicação balística; Dilatometria; Densidade; DRX; Resistência a flexão; Resistência a compressão.

ABSTRACT

Alumina (Al_2O_3) plays a crucial role in the development of ballistic armor as an advanced ceramic material. Its characteristics, such as compression and flexural strength, as well as high hardness, make it an attractive choice for this purpose. The addition of sintering additives to Al_2O_3 allows the material to be processed at lower temperatures while maintaining or improving its physical and mechanical properties. The objective of this thesis is to investigate the influence of the addition of niobium oxide (Nb_2O_5) and hematite (Fe_2O_3) on the properties of Al_2O_3 , aiming for its application in ballistic armor. Two ceramic compounds were produced: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. The Fe_2O_3 content varied from 0 to 8 wt.%, while the Nb_2O_5 content was fixed at 4 wt.%, resulting in a total of 14 compositions. Each composition was obtained through conventional ceramic processing, including homogenization, drying, sieving, and cold uniaxial pressing. The samples were then sintered at 1400 °C for 3 hours. Their properties were evaluated using the following characterization techniques: dilatometry, Archimedes' method, X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM/EDS), flexural and compression tests. The dilatometry results showed discrepant and low shrinkage curves in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ compound samples, while the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ compound samples exhibited higher and more homogeneous shrinkage curves. Regarding density, all green state samples showed values within the expected range, but the sintered samples of the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ compound showed significant variations in densification. On the other hand, the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ compound samples exhibited higher and less discrepant densification values among themselves. XRD analyses revealed the exclusive formation of Al_2O_3 in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ compound samples, while the diffractograms of the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ compound samples showed the formation of three distinct phases: AlNbO_4 , FeNb_2O_6 , and FeNbO_4 . SEM analyses revealed the microstructure of the samples, highlighting a more pronounced grain growth in samples with additions of 4, 6 and 8 wt.% of Fe_2O_3 . The EDS maps allowed the observation of element distribution in the samples, demonstrating that Fe tends to distribute homogeneously throughout the entire sample, but when present in conjunction with Nb, the material tends to concentrate directly at grain boundaries. The flexural and compression tests revealed higher values of mechanical strength in samples with additions of Fe_2O_3 ranging from 0.5 to 2 wt.%. Higher fractions of the additive caused a considerable decrease in the average values, even falling below the control groups. To assess which sample has potential for ballistic application, the Merit Factor (MF) was calculated, and the compositions with Fe_2O_3 percentages ranging from 0.5 to 2 wt.% showed the best results, indicating potential for future ballistic application.

Keywords: Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; Nb_2O_5 ; Ballistic application; Dilatometry; Density; XRD; Flexural strength; Compressive strength..

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Classificação dos materiais empregados em blindagens balísticas.	23
Figura 1.2 – Relação de trabalhos publicados na plataforma Scopus entre 2003 e 2023 sobre Al_2O_3 - Fe_2O_3	26
Figura 2.1 – Estátua de Venus of Dolní Věstonice I.	29
Figura 2.2 – Linha do tempo de desenvolvimento dos materiais.	30
Figura 2.3 – Esquema de blindagem multicamada.	32
Figura 2.4 – Impacto do projétil na blindagem cerâmica.	34
Figura 2.5 – Estrutura hexagonal compacta da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	38
Figura 2.6 – Fluxograma do processo Bayer para a obtenção de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Al_2O_3 a partir da bauxita.	39
Figura 2.7 – (a) Projétil 14.5 x 117 mm convencional; (b) Projétil 14.5 x 117 mm revestido com Al_2O_3 ; (c) Placa de aço indicando o disparo do projétil convencional; (d) Placa de aço com o furo indicando o disparo do projétil revestido com Al_2O_3	40
Figura 2.8 – Esquema indicando a disposição dos componentes do SBM e as camadas do gradiente funcional $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	42
Figura 2.9 – Diagrama de fases do sistema Nb-O.	43
Figura 2.10–Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	44
Figura 2.11–Estrutura hexagonal compacta da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	45
Figura 2.12–Fluxograma indicando as etapas da rota de processamento do pó cerâmico.	47
Figura 2.13–Esquema do movimento interno de um moinho de bolas durante processo de moagem.	48
Figura 2.14–Esquema dos modelos de prensagem uniaxial e isostática.	50
Figura 2.15–Modos de fratura em corpos cerâmicos à verde: (a) endcapping; (b) laminação; (c) formação de cones; (d) fratura causada por prensagem isostática.	51
Figura 2.16–Esquema dos modos de sinterização. (a) Sinterização em presença de fase líquida; (b) sinterização em estado sólido.	52
Figura 2.17–Micrografias apresentando os três estágios da sinterização: (a) estágio inicial; (b) estágio intermediário; (c) estágio final.	53
Figura 2.18–Micrografias apresentando o estágio inicial da sinterização: (a) pós antes da sinterização; (b) aglomerados representando o estágio inicial da sinterização; (c) pescoço indicando a difusão das partículas.	54
Figura 2.19–Modelo de duas esferas comparando o comportamento microestrutural de: (a) sinterização por fase sólida; (b) sinterização em fase líquida.	55

Figura 2.20–Modelo dos estágios da sinterização em presença de fase líquida: (a) mistura do sistema; (b) rearranjo das partículas; (c) crescimento de grão; (d) densificação.	56
Figura 3.1 – Esquema de etapas de síntese por combustão da hematita: (a) Materiais precursores, à esquerda tem-se a glicina e à direita o nitrato de ferro; (b) Solução dissolvida em estágio inicial de aquecimento; (c) Formação da massa gelatinosa durante o aquecimento e após a evaporação da água; (d) Etapa de queima e formação da espuma de Fe_2O_3 ; (e) Aspecto da Fe_2O_3 após a síntese, nota-se que o material se tornou uma espuma mesoporosa de óxido de ferro. Detalhe para a visualização de sua microestrutura ampliada no MEV com magnificação de 2500x.	61
Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de processamento cerâmico utilizado neste estudo.	62
Figura 3.3 – Matriz cilíndrica utilizada na preparação das amostras.	64
Figura 3.4 – Rota de sinterização utilizada neste trabalho.	65
Figura 3.5 – Aparência e coloração das amostras após a sinterização: (a) AL; (b) ALFE05; (c) ALFE10; (d) ALFE20; (e) ALFE40; (f) ALFE60; (g) ALFE80; (h) ALNB; (i) ALNBFE05; (j) ALNBFE10; (k) ALNBFE20; (l) ALNBFE40; (m) ALNBFE60; (n) ALNBFE80.	66
Figura 3.6 – Diferença no aspecto das curvas de retração e retração tecnológica. . .	68
Figura 3.7 – Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de compressão. . . .	74
Figura 4.1 – Curvas de dilatométrica do composto $Al_2O_3 - Fe_2O_3$: (a) Curvas de retração; (b) Curvas de taxa de retração.	77
Figura 4.2 – Curvas de dilatométrica do composto $Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3$: (a) Curvas de retração; (b) Curvas de taxa de retração.	79
Figura 4.3 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa à verde para as composições do composto $Al_2O_3 - Fe_2O_3$	82
Figura 4.4 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa à verde para as composições do composto $Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3$	84
Figura 4.5 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $Al_2O_3 - Fe_2O_3$	86
Figura 4.6 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3$	89
Figura 4.7 – Difractogramas dos pós de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Fe_2O_3 utilizados neste trabalho.	93
Figura 4.8 – Difractogramas das amostras sinterizadas do composto $Al_2O_3 - Fe_2O_3$. .	94
Figura 4.9 – Diagrama de fases do composto $Fe_2O_3 - Al_2O_3$. As siglas presentes no gráfico são relativas às fases formadas: Crn: Corundum; Spl; Espinélio; Hem: Hematita.	95
Figura 4.10–Difractogramas das amostras sinterizadas do sistema $Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3$	97

Figura 4.11–Micrografias superficiais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: (a) AL; (b) ALFE05; (c) ALFE10; (d) ALFE20; (e) ALFE40; (f) ALFE60; (g) ALFE80. Ampliação de 5.000x.	100
Figura 4.12–Mapa composicional das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	102
Figura 4.13–Análise pontual de EDS em diferentes regiões do grão da amostra ALFE80: (a) Centro do grão; (b) Contorno do grão; (c) Interior do grão.	104
Figura 4.14–Micrografias superficiais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: (a) ALNB; (b) ALNBFE05; (c) ALNBFE10; (d) ALNBFE20; (e) ALNBFE40; (f) ALNBFE60; (g) ALNBFE80.	105
Figura 4.15–Mapa composicional das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.	107
Figura 4.16–Representação gráfica dos valores médios de Resistência à Flexão.	109
Figura 4.17–Representação gráfica dos resultados do ensaio de compressão: (a) Módulo de elasticidade e deformação das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$; (b) Módulo de elasticidade e deformação das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$; (c) Comparação dos resultados de resistência à compressão dos grupos dos dois compostos.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Níveis de proteção balística.	32
Tabela 2.2 – Relação das propriedades dos cerâmicos com o efeito na blindagem balística.	36
Tabela 2.3 – Propriedades da Al_2O_3	37
Tabela 2.4 – Fases e estruturas cristalinas da Al_2O_3	37
Tabela 2.5 – Parâmetros associados aos estágios de sinterização.	55
Tabela 3.1 – Composição e teor de pureza da alumina P-913 utilizada neste trabalho.	58
Tabela 3.2 – Composição química da nióbia empregada neste trabalho.	59
Tabela 3.3 – Especificações do Polietilenoglicol utilizado neste trabalho.	59
Tabela 3.4 – Especificações do nitrato de ferro utilizado na síntese da hematita. . .	60
Tabela 3.5 – Especificações da glicina utilizada na síntese da hematita.	60
Tabela 3.6 – Composição e densidade dos grupos de amostras utilizados neste trabalho.	63
Tabela 3.7 – Parâmetros utilizados na análise de variância.	75
Tabela 4.1 – Propriedades obtidas no ensaio de dilatométrica para o composto Al_2O_3 – Fe_2O_3	78
Tabela 4.2 – Propriedades obtidas no ensaio de dilatométrica para o composto Al_2O_3 – Nb_2O_5 – Fe_2O_3	79
Tabela 4.3 – Valores médios de densidade e densificação dos corpos verdes das amostras do composto Al_2O_3 – Fe_2O_3	81
Tabela 4.4 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa à verde das amostras do composto Al_2O_3 – Fe_2O_3	83
Tabela 4.5 – Comparação das médias de densificação relativa à verde das amostras do composto Al_2O_3 – Fe_2O_3 pelo método de Tukey.	83
Tabela 4.6 – Valores médios de densidade e densificação dos corpos verdes das amostras do composto Al_2O_3 – Nb_2O_5 – Fe_2O_3	84
Tabela 4.7 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa à verde das amostras do composto Al_2O_3 – Nb_2O_5 – Fe_2O_3	85
Tabela 4.8 – Comparação das médias de densificação relativa à verde das amostras do composto Al_2O_3 – Nb_2O_5 – Fe_2O_3 pelo método de Tukey.	85
Tabela 4.9 – Valores médios de densidade, densificação e retração linear das amostras sinterizadas do composto Al_3O_3 – Fe_2O_3	86
Tabela 4.10–Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto Al_2O_3 – Fe_2O_3	88
Tabela 4.11–Comparação das médias de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto Al_2O_3 – Fe_2O_3 pelo método de Tukey.	88

Tabela 4.12–Valores médios de densidade, densificação e retração linear das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_3\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	89
Tabela 4.13–Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	91
Tabela 4.14–Comparação das médias de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.	92
Tabela 4.15–Valores médios de distância interplanar, parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	96
Tabela 4.16–Valores médios de distância interplanar, parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	99
Tabela 4.17–Porcentagem dos elementos presentes nas amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ conforme o mapa de EDS.	103
Tabela 4.18–Variação do teor de ferro em diferentes regiões do grão presente na amostra ALFE80.	104
Tabela 4.19–Porcentagem dos elementos presentes nas amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ conforme o mapa de EDS.	108
Tabela 4.20–Resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	110
Tabela 4.21–Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	111
Tabela 4.22–Comparação das médias de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.	111
Tabela 4.23–Resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	112
Tabela 4.24–Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	114
Tabela 4.25–Comparação das médias de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.	114
Tabela 4.26–Resultados de resistência à compressão, deformação e módulo de elasticidade das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	116
Tabela 4.27–Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	118
Tabela 4.28–Comparação das médias de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.	118
Tabela 4.29–Resultados de resistência à compressão, deformação e módulo de elasticidade das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	119
Tabela 4.30–Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	120

Tabela 4.31–Comparação das médias de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.	121
Tabela 4.32–Fator de mérito para a escolha de material em potencial para aplicação balística em função de sua resistência à flexão.	122
Tabela 4.33–Fator de mérito para a escolha de material em potencial para aplicação balística em função de sua resistência à compressão.	123
Tabela A.1–Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa à verde dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	145
Tabela A.2–Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa à verde dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	146
Tabela B.1–Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	147
Tabela B.2–Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	148
Tabela C.1–Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	149
Tabela C.2–Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	150
Tabela D.1–Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	151
Tabela D.2–Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
Al	Alumínio
Al_2O_3	Alumina
$\text{Al}(\text{OH})_4$	Hidróxido de Alumínio
B	Boro
BaO	Óxido de Bário
B_4C	Carbeto de Boro
C	Carbono
CaO	Óxido de Cálcio
CC	Fundição Centrífuga - <i>Centrifugal Casting</i>
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CFC	Cúbico de Face Centrada
CRFNL	Compósito Reforçado com Fibra Natural Lignocelulósica
CVD	Deposição de Vapor Químico
DMS	Diferença Mínima Significativa
DOP	Profundidade de Penetração - <i>Depth of Penetration</i>
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura - <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
Fe	Ferro
Fe_2O_3	Óxido de Ferro
Fe_3O_4	Magnetita

FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
GL	Grau de Liberdade
HC	Hexagonal Compacta
HV	Dureza Vickers - <i>Hardness Vickers</i>
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
LiF	Fluoreto de Lítio
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGF	Material de Gradiente Funcional
MgAl ₂ O ₄	Espinélio
MgO	Óxido de Magnésio
N	Nitrogênio
NaO	Óxido de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Nb	Nióbio
Nb ₂ O ₅	Nióbia
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NIJ	National Institute of Justice
O	Oxigênio
PEG	Polietilenoglicol
PM	Metalurgia do Pó - <i>Powder Metallurgy</i>

PS	Pulverização por Plasma
PVD	Deposição de Vapor Físico - <i>Physical Vapor Deposition</i>
QMR	Quadrado médio do resíduo
QMT	Quadrado médio do tratamento
SQR	Soma dos quadrados do resíduo
SQT	Soma dos quadrados dos tratamentos
SQT _o	Soma dos quadrados total
SBM	Sistemas de Blindagem Multicamada
SFF	Técnicas de Fabricação de Forma Livre Sólida - <i>Solid Freeform Fabrication</i>
SHS	Síntese de Alta Propagação - <i>self-propagating high-temperature synthesis</i>
SiC	Carbeto de Silício
TGA	Termogravimetria - <i>Thermogravimetric Analysis</i>
TMA	Análise Termomecânica - <i>Thermomechanical Analysis</i>
UENF	Universidade Estadual do Norte FLuminsense
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
Y ₂ O ₃	Ítria

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
α	Coefficiente de Expansão Linear
ρ	Densidade
$\rho_{\text{líquido}}$	Densidade do líquido usado no ensaio de Arquimedes
ρ_{verde}	Densidade à verde
μm	micrometro
a	Parâmetro de Rede
cm	Centímetro
Densif. _{verde}	Densificação à verde
D	Tamanho de Cristalito
E	Módulo de Elasticidade
G	Módulo de Cisalhamento
g	Gramas
h	Hora
K_{IC}	Valor crítico da intensidade da tensão
kg	Quilograma
kgf	Quilograma-força
MPa	Megapascal
m_i	Massa imersa
m_s	Massa seca
m_u	Massa úmida
m	Metro
m/s	Metros por segundo
min	Minuto

ml	Mililitro
mm	Milímetros
nm	Nanômetro
P_{ap}	Porosidade aparente
ppm	Parte por milhão
R_L	Retração Linear
ton	Tonelada
V_{ap}	Volume aparente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	23
1.2	JUSTIFICATIVA	24
1.3	OBJETIVOS	26
1.3.1	OBJETIVO GERAL	26
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS	28
2.2	BLINDAGEM BALÍSTICA	31
2.2.1	CERÂMICAS BALÍSTICAS	33
2.3	ALUMINA	36
2.4	ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO	42
2.4.1	NIÓBIA	43
2.4.2	FERRITA (HEMATITA)	44
2.5	PROCESSAMENTO CERÂMICO	47
2.5.1	SÍNTESE DOS PÓS DE PARTIDA	47
2.5.2	COMINUIÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO	48
2.5.3	CONFORMAÇÃO DOS PÓS	49
2.6	SINTERIZAÇÃO	51
2.6.1	SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	53
2.6.2	SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA	55
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
3.1	MATERIAIS DE PARTIDA	58
3.1.1	ALUMINA	58
3.1.2	NIÓBIA	58
3.1.3	POLIETILENOGLICOL	59
3.1.4	NITRATO DE FERRO	59
3.1.5	GLICINA	60
3.2	SÍNTESE DA HEMATITA POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	60
3.3	PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	62
3.4	ENSAIOS E CARACTERIZAÇÃO	66
3.4.1	ANÁLISE DILATOMÉTRICA	66
3.4.2	DETERMINAÇÃO DA DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS VERDES	68

3.4.3	DENSIFICAÇÃO E RETRAÇÃO LINEAR DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS . . .	69
3.4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV/EDS)	70
3.4.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	71
3.4.6	ENSAIO DE FLEXÃO	72
3.4.7	ENSAIO DE COMPRESSÃO	73
3.4.8	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	DILATOMETRIA	77
4.2	DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS VERDES	81
4.3	DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	86
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	93
4.4.1	DRX DOS PÓS PRECURSORES	93
4.4.2	DRX DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	94
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	100
4.6	RESISTÊNCIA À FLEXÃO	109
4.7	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	115
4.8	ESCOLHA DO MATERIAL PARA APLICAÇÃO BALÍSTICA	121
5	CONCLUSÕES	124
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	128
6.1	SUGESTÕES PARA A CONTINUAÇÃO DESTE ESTUDO	128
6.2	SUGESTÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVAS PESQUISAS . . .	129
	REFERÊNCIAS	130
	APÊNDICE A – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE DENSIDADE À VERDE	145
	APÊNDICE B – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	147
	APÊNDICE C – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO	149
	APÊNDICE D – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	151

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

A cerâmica foi um dos primeiros, se não o primeiro, material artificial desenvolvido pelo homem, tendo sua origem no período neolítico. O seu uso, tão antigo quanto a descoberta do fogo, permitiu ao homem desenvolver diversos artefatos que o ajudariam a sobreviver, tais como: casas, vasilhames para uso doméstico, recipientes para armazenar alimentos e bebidas, superfícies para escrita, armas como lanças, machados e espadas, além de outros itens fundamentais para o desenvolvimento da civilização (HEIMANN *et al.*, 2014).

No entanto, ao longo da história do desenvolvimento humano, diversas guerras e conflitos desencadearam o desenvolvimento da tecnologia de blindagens. Conseqüentemente, a tecnologia envolvendo os materiais utilizados nas blindagens balísticas experimentou uma evolução significativa, com vários centros de pesquisa dedicados ao desenvolvimento de novos materiais para esse fim (ZHANG; HAN; LU, 2021).

No contexto do desenvolvimento de blindagens balísticas, um dos principais desafios a serem superados é assegurar uma produção eficiente e rápida, que equilibre baixo peso e elevada resistência balística (MEHARA *et al.*, 2021). A classificação dos materiais utilizados para fins balísticos é apresentada na Figura 1.1.

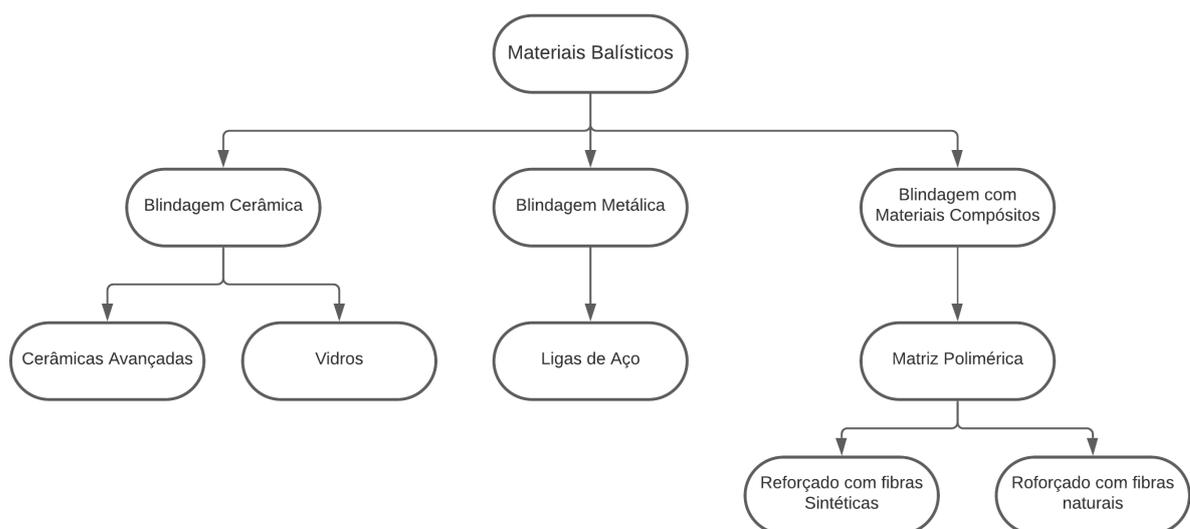


Figura 1.1 – Classificação dos materiais empregados em blindagens balísticas.

Fonte: Adaptado de Mehara *et al.* (2021).

As blindagens cerâmicas surgiram como uma solução para a proteção contra impactos balísticos, com sua primeira proposta sendo feita na década de 1960. Desde então, o desenvolvimento de cerâmicas avançadas tem sido um dos focos principais de pesquisa em sistemas de blindagem, resultando em materiais de alta performance e resistência balística (DAVID; GAO; ZHENG, 2009). A escolha por cerâmicas como material para blindagem se deve a suas propriedades únicas, incluindo alta dureza, resistência ao desgaste, baixa condutividade térmica e resistência a altas temperaturas. Além disso, as cerâmicas são leves e podem ser moldadas em formas complexas, o que permite a sua aplicação em vários tipos de proteção, incluindo blindagens para veículos, equipamentos militares, edifícios e outros. A importância das blindagens cerâmicas é reforçada pelo aumento da demanda por proteções eficientes e confiáveis em contextos militares, de segurança pública e de proteção de bens e instalações. As cerâmicas avançadas continuam sendo um campo de pesquisa ativo, com o objetivo de obter materiais ainda mais resistentes e eficientes para a proteção contra impactos balísticos (DRESCH *et al.*, 2021).

Os materiais cerâmicos apresentam uma ampla gama de aplicações potenciais no domínio da defesa militar, devido à sua alta dureza, alta resistência e baixa densidade (SUN *et al.*, 2021). O desempenho dessa classe de materiais é considerado com base na estrutura e propriedades que estes materiais apresentam, bem como as características que os tornam atraentes nos projetos de blindagem balística. Os fatores considerados para a seleção de materiais cerâmicos incluem boa resistência balística, que depende de propriedades físicas, microestruturais e processos de fabricação. Através de diversos avanços ao longo dos anos, foi verificado que não só as cerâmicas avançadas homogêneas funcionavam como componente de blindagem, mas também dispostas em diferentes camadas de composições diferentes, combinando as melhores composições e propriedades, obtendo excelente desempenho balístico (ZHANG; HAN; LU, 2021).

1.2 Justificativa

A Seção de Engenharia de Materiais (SE/8) do Instituto Militar de Engenharia (IME) vem desenvolvendo pesquisas na área de blindagem balística, visando o aperfeiçoamento dos materiais e técnicas de processamento e utilização em aplicações como coletes balísticos. Neste contexto, o objetivo do grupo do Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME é contribuir para o avanço do conhecimento no campo da engenharia de materiais, mais especificamente as cerâmicas avançadas, investigando soluções inovadoras para aumentar a eficiência e a efetividade dos materiais de blindagem balística, sejam através da criação de novos materiais ou pela otimização das propriedades de materiais já estabelecidos.

A linha de pesquisa em materiais cerâmicos do IME se dedica há mais de 40

anos a investigar as propriedades mecânicas e dinâmicas de cerâmicas avançadas, com o objetivo de aplicá-las em sistemas de blindagem multicamada. Ao longo desses anos, foram obtidos muitos avanços quanto às propriedades das cerâmicas de alumina ou compósitos cerâmicos que utilizam a alumina como matriz. Embasados nessa já estabelecida linha de pesquisa, a presente tese tem como objetivo explorar a utilização da hematita (Fe_2O_3) como um possível aditivo de sinterização para alumina, visando melhorar suas propriedades mecânicas e dinâmicas, além de reduzir a temperatura de sinterização, que normalmente é de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ para cerâmicas de alumina processadas sem o uso de aditivos.

A utilização de aditivos de sinterização na alumina é um assunto amplamente estudado na literatura científica, com o objetivo de melhorar suas propriedades e reduzir sua temperatura de sinterização. Diferentes estudos (GOMES; LOURO; COSTA, 2006; SANTOS *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2020) têm investigado a adição de elementos como nióbia (Nb_2O_5), fluoreto de lítio (LiF) e sílica (SiO_2)/óxido de magnésio (MgO), com resultados variados, incluindo a redução da temperatura de sinterização, aumento da densificação e dureza, mas também algumas vezes com uma leve redução na absorção de energia durante o disparo. Esses resultados são importantes para o desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados para aplicações em sistemas de blindagem multicamada.

Este trabalho busca explorar novas possibilidades no campo da sinterização de cerâmicas avançadas. A escolha do aditivo de sinterização hematita (Fe_2O_3) surgiu pela sua potencialidade em melhorar as propriedades mecânicas e dinâmicas da alumina através da sua alta energia superficial, proporcionando uma melhor densificação. Além disso, as propriedades catalíticas, a semelhança estrutural com a alumina e o ponto de fusão relativamente baixo tornam a hematita uma escolha atraente para ser utilizada como aditivo na sinterização. Neste sentido, esta proposta de tese pretende explorar a combinação da hematita com o já conhecido aditivo nióbia (Nb_2O_5) na alumina, com o objetivo de obter uma melhoria na sinterização e nas propriedades mecânicas do material resultante.

A adoção de nanopartículas de Fe_2O_3 como aditivo de sinterização na Al_2O_3 é uma alternativa potencial para a produção de cerâmicas balísticas. Como falado no parágrafo anterior, as boas propriedades catalíticas da Fe_2O_3 somadas à boa interação com a Al_2O_3 resultam em um material com uma variada gama de aplicações, tais como revestimentos cerâmicos (GILSHTEIN *et al.*, 2021), combustão por ciclos químicos (MA *et al.*, 2021), catalisadores (LIU *et al.*, 2020) entre inúmeras outras aplicações.

A fim de fundamentar a originalidade desta tese, foi conduzida uma pesquisa na plataforma Scopus para verificar se estudos semelhantes ao tema do presente estudo foram previamente publicados. A busca foi realizada utilizando as palavras-chave: Al_2O_3 , Fe_2O_3 e cerâmica. Um total de 480 artigos foi encontrado, abrangendo o período de 2003 a 2023, conforme demonstrado na Figura 1.2.

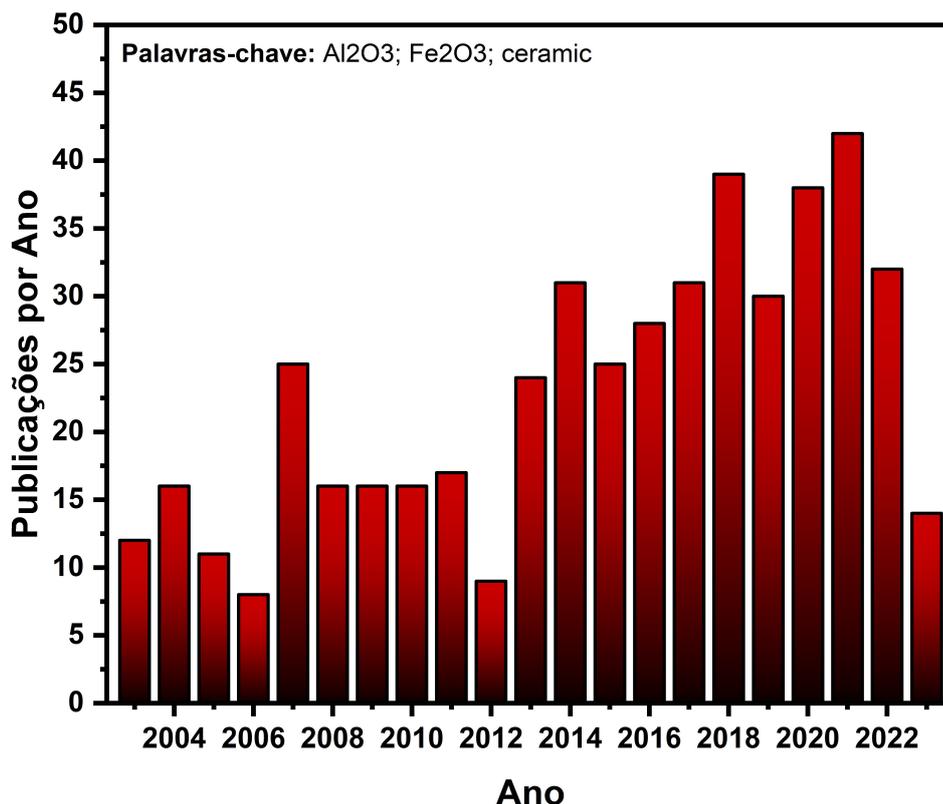


Figura 1.2 – Relação de trabalhos publicados na plataforma Scopus entre 2003 e 2023 sobre Al₂O₃ - Fe₂O₃.

Fonte: Próprio Autor.

A partir da busca pelo título, palavras-chave e abstract dos trabalhos encontrados, apenas o estudo conduzido por Wang *et al.* (2011) investiga as propriedades das cerâmicas de Al₂O₃ - Nb₂O₅. No entanto, esse estudo foi publicado com resultados limitados e empregou condições experimentais diferentes das utilizadas nesta tese. No que diz respeito ao composto Al₂O₃ - Nb₂O₅ - Fe₂O₃, este trabalho é totalmente inédito do ponto de vista científico. Dado este contexto, o tema desta tese possui total ineditismo. A aplicação de Fe₂O₃ e Nb₂O₅ como aditivos de sinterização nas cerâmicas de Al₂O₃, bem como sua influência nas propriedades físicas e mecânicas, visando aplicação futura em blindagem balística constitui um estudo original que contribuirá com resultados inéditos para a comunidade científica e para o Exército Brasileiro.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é produzir, por meio da sinterização convencional a 1400 °C, dois compostos cerâmicos baseados em alumina (Al₂O₃ - Fe₂O₃ e Al₂O₃ - Nb₂O₅ -

Fe₂O₃) e avaliar suas propriedades físicas, térmicas, mecânicas e microestruturais, visando a aplicação destes materiais produzidos em blindagem balística.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Processar as diferentes composições dos dois compostos cerâmicos utilizando a técnica de conformação por prensagem uniaxial à frio seguida da sinterização convencional.
- Avaliar as propriedades físicas, incluindo a densificação e retração, das diferentes composições cerâmicas por meio de análises de dilatometria e densidade, utilizando o método de Arquimedes.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos compostos cerâmicos através da realização de ensaios de flexão e ensaio de compressão para determinar a resistência mecânica dos dois compostos.
- Investigar a interação entre Fe₂O₃, Al₂O₃ e Nb₂O₅ através da análise microestrutural usando microscopia eletrônica de varredura complementada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV/EDS), bem como realizar caracterizações e difratometria de raios X (DRX).

1.4 Organização do Trabalho

A estrutura desta tese é apresentada da seguinte forma: o Capítulo 1 fornece uma introdução ao tema da pesquisa, incluindo as motivações para escolha do assunto, bem como os objetivos gerais e específicos da tese. O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura, começando com uma definição básica de materiais cerâmicos e abrangendo diversos tópicos relevantes para a compreensão da tese, como cerâmicas balísticas, materiais-base, propriedades, aplicações, diagramas de fase, e uma revisão sobre processamento cerâmico e sinterização. O Capítulo 3 descreve a metodologia utilizada na preparação dos materiais e na caracterização de suas propriedades mecânicas, físicas, térmicas, químicas e microestruturais. Os resultados obtidos a partir da caracterização são discutidos no Capítulo 4. O Capítulo 5 apresenta as conclusões deste estudo, e o Capítulo 6 sugere possíveis direções para futuras pesquisas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cerâmicos

O termo "cerâmica" tem origem na palavra grega "Keramicos", que significa "materiais queimados". É uma das classes de materiais mais antigas da humanidade, com relatos históricos de seu uso remontando a mais de 3 mil anos. São elaboradas a partir de matérias-primas de origem natural e possuem vasta aplicabilidade em diferentes setores, desde a construção civil até a medicina (VELDE; DRUC, 1999).

Desde o início da civilização, materiais cerâmicos naturais, como rochas duras e planas, eram utilizados como ferramentas. No entanto, com o desenvolvimento do fogo, descobriu-se que a argila macia e maleável poderia ser transformada em objetos duros que poderiam conter líquidos e, assim, eram usados como recipientes e panelas. Mais tarde, materiais de construção como tijolos, telhas e tubos foram produzidos a partir da argila vermelha. Em 1600 a.C., a tecnologia de revestimento de tijolos era conhecida e empregada pelos babilônios (HEIMANN *et al.*, 2014; BARSOUM, 2019).

A história da tecnologia cerâmica é difícil de ser avaliada com precisão, considerando a diversidade geográfica. Os primeiros artefatos cerâmicos feitos de argila eram ornamentados com imagens da deusa materna, como a famosa Vênus de Dolní Věstonice (Figura 2.1) do Paleolítico Superior, na Morávia, e fragmentos de figuras humanas e animais datados entre 25.000 a 29.000 anos atrás (KLIMA, 1962). Mais tarde, no final do Período Mesolítico, próximo a 5000 a.C, os japoneses descobriram, de forma independente, a tecnologia cerâmica, aplicando-a na produção de vasos cerâmicos da cultura Jomon (CHARD, 1974).



Figura 2.1 – Estátua de Venus of Dolní Věstonice I.

Fonte: Králík, Novotný e Oliva (2002).

A importância das cerâmicas na evolução tecnológica humana é destacada na linha do tempo apresentada na Figura 2.2. As técnicas de fabricação de cerâmicas superaram as limitações das ferramentas feitas com pedra, madeira ou osso (HENCH, 1988). A manipulação do fogo para atingir altas temperaturas foi fundamental para a fabricação de cerâmicas. A produção de cerâmicas também levou a novas descobertas, como a transformação de minérios em metais, a fabricação de ligas e, posteriormente, as técnicas de forjamento e fundição (HEIMANN, 2010).

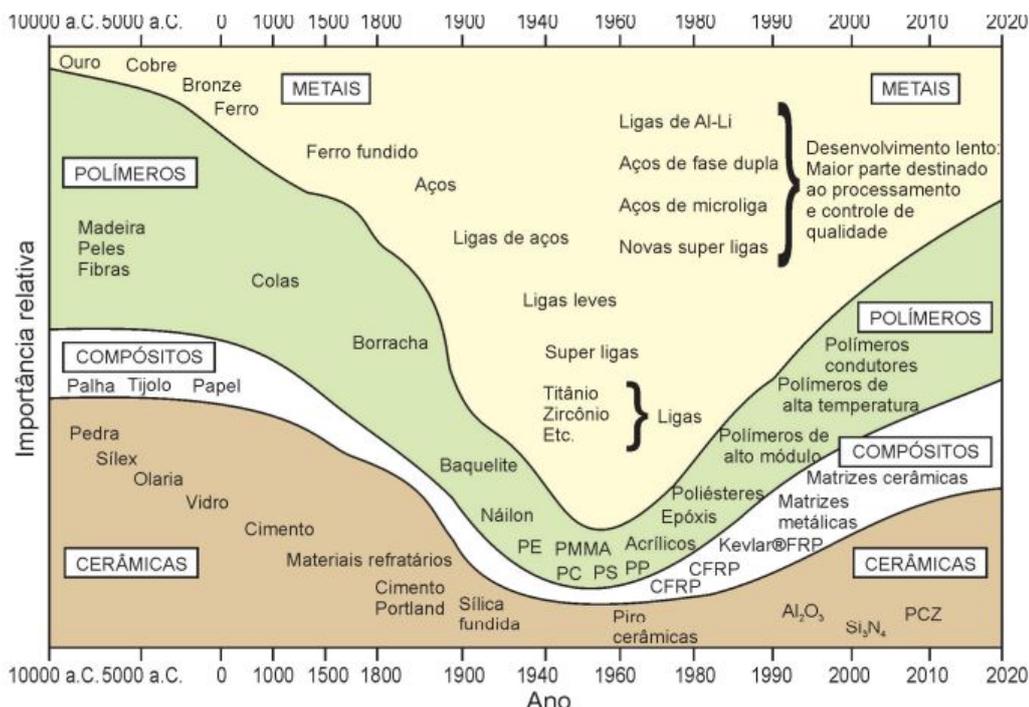


Figura 2.2 – Linha do tempo de desenvolvimento dos materiais.

Fonte: Adaptado de Heimann (2010).

As cerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos, preparados a partir de pós, com pontos de fusão relativamente elevados e que precisam de altas temperaturas para seu processamento e aplicação. Normalmente, são compostos de diferentes elementos ou uma combinação de compostos, incluindo elementos metálicos e não metálicos (principalmente O, B, C, N), que podem ser óxidos, carbonetos, boretos e silicatos (LV *et al.*, 2009; OTITOJU *et al.*, 2020). Suas ligações químicas são totalmente iônicas ou uma combinação de ligações covalentes e iônicas. As cerâmicas têm propriedades interessantes, como isolamento térmico, baixa densidade e alta resistência ao choque térmico. Além disso, não se deformam com o tempo, o que as torna ideais para aplicações que precisem de alta durabilidade e resistência ao desgaste, além de excelente estabilidade contra uma variedade de solventes orgânicos. Elas também são ambientalmente amigáveis, já que não causam efeitos tóxicos no ambiente marinho devido à fácil adaptação de sua estrutura de poros e à inércia química (LIU *et al.*, 2016).

As cerâmicas são separadas em dois grandes grupos: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. Cerâmicas tradicionais são formadas por materiais inorgânicos e não metálicos, incluindo argila, sílica e feldspato, enquanto cerâmicas avançadas são compostas de óxidos, nitratos, carbonetos e silicatos (OTITOJU *et al.*, 2020).

A produção de cerâmicas tradicionais é a mais representativa a nível mundial, uma vez que são fabricadas com matérias-primas de baixo custo e ampla disponibilidade na natureza. Estes materiais são transformados em estruturas como tijolos, telhas, blocos,

revestimentos como pisos e azulejos, cerâmica branca para uso sanitário, de mesa ou artístico, entre outros, através de processos de produção específicos (RIEDEL; CHEN, 2008). As cerâmicas avançadas possuem uma série de características distintas que as tornam superiores a outros materiais em determinadas aplicações. Elas são notáveis por suas propriedades de isolamento térmico e elétrico, tornando-as mais adequadas em ambientes de altas temperaturas e corrosivos em comparação aos metais e polímeros (CALLISTER *et al.*, 2021). Além disso, as cerâmicas podem variar em suas propriedades ópticas, sendo transparentes, translúcidas ou opacas. Em relação às propriedades magnéticas, algumas cerâmicas à base de óxidos, como a magnetita (Fe_3O_4), exibem comportamento magnético (ZHOU *et al.*, 2023; HAMAD *et al.*, 2023).

As cerâmicas são diferenciadas de outras classes de materiais por suas características únicas, como a refratariedade e a elevada dureza. Essas propriedades são resultado de ligações químicas fortes e direcionais entre os átomos que as compõem. Como as ligações químicas são fortes, é necessária elevada energia para romper as estruturas cerâmicas, além de ser difícil o deslocamento relativo entre átomos próximos. Estas características impedem ou minimizam a deformação plástica das cerâmicas, tornando-as capazes de suportar altas temperaturas sem se deformar (BARSOUM, 2019).

2.2 Blindagem Balística

As armaduras de proteção corporal contra ameaças, como objetos cortantes e projéteis, remontam à história da humanidade. Desde os tempos antigos, os seres humanos utilizavam materiais como couro, madeira, pedras, cobre, aço, e outros para se proteger (ABTEW *et al.*, 2019). Diferentes tipos de tecidos e laminados feitos de fibras tradicionais, como linho, algodão, seda e nylon, também foram utilizados como proteção contra ameaças, incluindo aplicações balísticas (CHEN; SKULLY; BROWN, 2005; SUN, 2016). Na Grécia antiga, eram utilizados escudos confeccionados em couro, e na Idade Média, eram usadas armaduras feitas com malhas de correntes de aço. No entanto, as guerras modernas e as operações militares são impulsionadas pela tecnologia, exigindo o desenvolvimento de sistemas de proteção mais avançados, leves e com grande proteção balística (DAVID; GAO; ZHENG, 2009).

O Exército Brasileiro tem normas para avaliar a eficiência balística dos sistemas de proteção, que foram validadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2020) e pelo Instituto de Justiça dos Estados Unidos da América (NIJ, 2000). A Tabela 2.1 apresenta os diferentes níveis de proteção oferecidos por um sistema de blindagem, levando em consideração o calibre do projétil, sua massa e velocidade de impacto, conforme estabelecido pela ABNT NBR 15000/20.

Tabela 2.1 – Níveis de proteção balística.

Nível	Calibre	Massa (g)	Velocidade do Projétil (m/s)
I	.22 LRHV	2,6 ± 0,1	320 ± 10
	.38 Special RN	10,2 ± 0,1	254 ± 15
	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	332 ± 12
IIA	.357 Magnum JSP	10,2 ± 0,1	381 ± 12
	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	358 ± 15
II	.357 Magnum JSP	10,2 ± 0,1	425 ± 15
	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	426 ± 15
IIIA	.44 Magnum SWC GC	15,6 ± 0,1	426 ± 15
III	7,62 x 51 FMJ	9,7 ± 0,1	838 ± 15
IV	.30 – 06 AP	10,8 ± 0,1	868 ± 15

Fonte: ABNT (2020).

Com o objetivo de cumprir as normas de eficiência balística, são desenvolvidos os sistemas de blindagem multicamadas (SBM). Essas blindagens são compostas por várias camadas feitas com materiais de diferentes classes, buscando equilibrar a redução de peso com o máximo de eficiência. A Figura 2.3 apresenta uma ilustração da estrutura de um SBM.

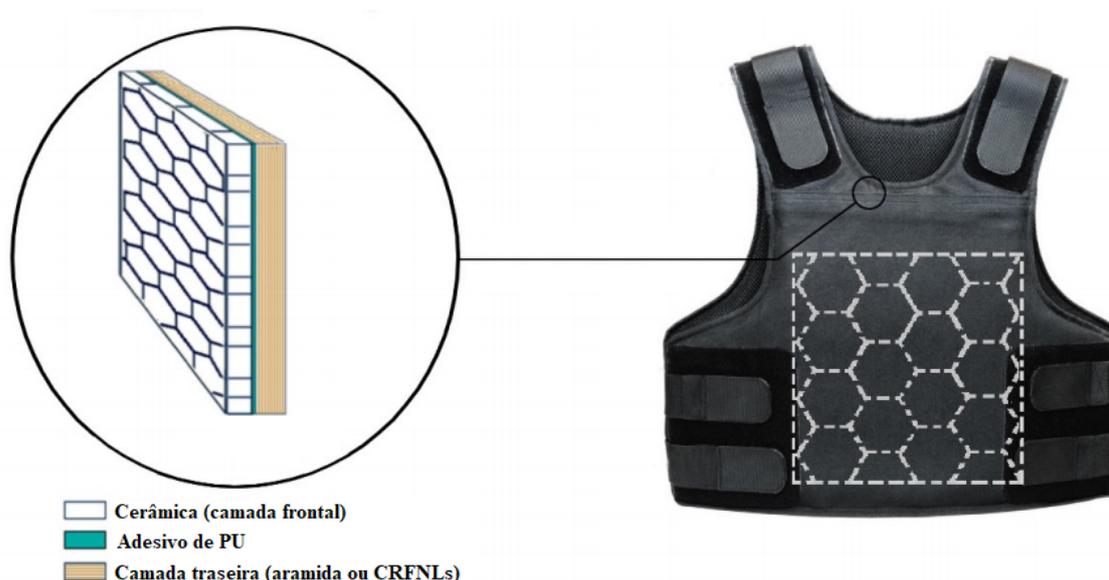


Figura 2.3 – Esquema de blindagem multicamada.

Fonte: Adaptado de Luz *et al.* (2020).

Cada uma das camadas da blindagem multicamadas (SBM) tem uma função específica na proteção contra projéteis. A primeira camada é geralmente composta por materiais cerâmicos que têm o propósito de danificar e erodir o projétil (ZHANG *et al.*, 2021a). A camada secundária, por sua vez, é feita de materiais poliméricos, cuja finalidade é absorver a energia restante do projétil e contê-lo, bem como os fragmentos gerados pela

primeira camada. O Kevlar é um dos materiais mais comuns utilizados nesta camada (STOPFORTH; ADALI, 2019). No entanto, existe uma ampla gama de pesquisas que estão explorando a utilização de compósitos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas (CRFNs) como alternativa ao Kevlar (RIBEIRO *et al.*, 2021; KAMARI *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2022). A terceira camada é composta por material metálico, que tem a função de impedir a penetração total do projétil e proteger a camada secundária. Esse material metálico é escolhido a partir de suas propriedades mecânicas, como a dureza, a resistência à deformação e a fadiga, para garantir a eficiência da blindagem. Alguns exemplos de materiais utilizados na terceira camada são o aço, o alumínio e a liga de cobre (BRAGA *et al.*, 2017; KARTIKEYA *et al.*, 2022; KACAN; ELALDI, 2022; DODDAMANI *et al.*, 2023).

Outro aspecto importante na escolha dos materiais para as camadas da blindagem é sua disponibilidade, custo e facilidade de processamento. É importante que esses materiais sejam encontrados facilmente no mercado e possuam baixo custo para a fabricação em massa dos sistemas de blindagem multicamadas. Além disso, é importante que esses materiais possam ser processados de forma rápida e eficiente, para garantir a produção em larga escala dos SBM (CROUCH, 2019).

2.2.1 Cerâmicas Balísticas

As cerâmicas avançadas são materiais altamente adequados para aplicações em blindagens balísticas. Isso se deve às suas propriedades mecânicas superiores e baixa densidade, que resultam em uma boa relação entre resistência mecânica e densidade, comparado com outros materiais usados para fins semelhantes (APPLEBY-THOMAS *et al.*, 2017; DANCER *et al.*, 2019; DRESCH *et al.*, 2021). Estas cerâmicas são principalmente utilizadas em sistemas de blindagem leve, que protegem contra armas de baixo calibre e metralhadoras (BRAGA *et al.*, 2018; CROUCH, 2019). O funcionamento destes sistemas se baseia nas propriedades mecânicas da cerâmica para danificar o projétil e reduzir sua energia cinética. Em seguida, uma segunda camada é utilizada para capturar os detritos do projétil e do material cerâmico danificado, como mostrado na Figura 2.4.

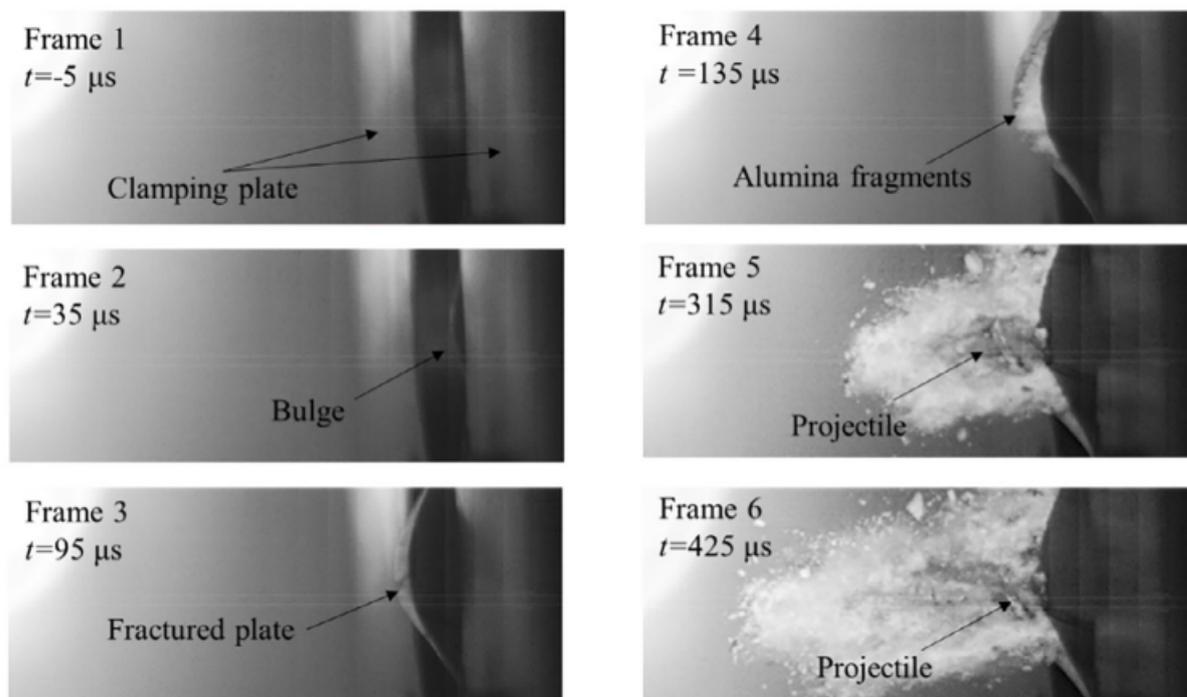


Figura 2.4 – Impacto do projétil na blindagem cerâmica.

Fonte: Zhang *et al.* (2019b).

A utilização de cerâmicas em blindagens balísticas tem suas raízes nas guerras do Século XX. Inicialmente, as blindagens eram formadas por chapas de aço combinadas com tecido ou polímero balístico como suporte. No entanto, com o surgimento de projéteis perfurantes, foi necessário produzir chapas de aço mais espessas para lidar com a ameaça. Isso resultou em um aumento de peso e uma redução da mobilidade, o que levou à busca por materiais mais leves e efetivos para as armaduras. A tecnologia de armadura cerâmica mais antiga conhecida foi desenvolvida em 1965 pela *Goodyear Aerospace*, que registrou duas patentes: uma para um sistema de esferas de alumina encapsuladas em espuma de poliuretano e outra para um sistema com uma camada frontal composta por placas de 85% de alumina unidas a uma camada traseira de tecido balístico (GOOCH, 2011). Com base nestas patentes, blindagens cerâmicas foram desenvolvidas pelos EUA para uso por suas tropas durante a Guerra do Vietnã (HANNON; ABBOTT, 1968; ROLSTON; BODINE; DUNLEAVY, 1968; SKAGGS, 2003). Foram projetadas armaduras compostas por alumina e fibra de vidro cobertas com nylon balístico para evitar que fragmentos cerâmicos obstruíssem a visão dos pilotos. Embora essas armaduras cerâmicas fossem pesadas e volumosas, elas cumpriram seu propósito de parar projéteis de armas de fogo de pequeno calibre durante a Guerra do Vietnã. No entanto, como as armaduras foram desenvolvidas rapidamente para uso durante a guerra, pouca pesquisa foi realizada na época.

No final da década de 1960, o *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL) e o

Army Material and Mechanics Research Center (AMMRC) iniciaram uma pesquisa sobre alternativas à alumina para desenvolvimento de armaduras corporais mais leves. Nesta busca, foram identificados o carbetto de boro (B_4C), o óxido de berílio (BeO) e o carbetto de silício (SiC) como materiais potenciais (WILKINS; HONODEL; SAWLE, 1967; JR, 2006). Embora o B_4C tenha sido avaliado como a melhor opção disponível, a alta complexidade de sua produção e o elevado custo de sua matéria-prima impediram sua fabricação em larga escala na época (WILKINS, 1977). Blindagens formadas por B_4C com camada traseira de fibra de vidro foram experimentadas em assentos de helicóptero. Posteriormente, foram estudadas blindagens compostas por camadas cerâmicas e metálicas, tendo em vista que a camada traseira (metálica) restringiria o movimento da camada frontal (cerâmica) aumentando o tempo de contato entre o projétil e a cerâmica e atrasando sua fratura por tensão (MAYSELESS *et al.*, 1987; LEE; YOO, 2001). Contudo, devido às limitações de tempo, não foi possível estabelecer um método adequado para avaliar o desempenho balístico de cerâmicas para aplicação em sistemas de blindagem. Como consequência, este tipo de estudo ficou interrompido por alguns anos. No entanto, foram feitas algumas descobertas importantes sobre o comportamento dinâmico de materiais frágeis, como rochas, o que foi útil na retomada dos estudos sobre blindagens leves (JANACH, 1976; GRADY; KIPP, 1979; LIPKIN; SCHULER; PARRY, 1979).

Na década de 1990, navios militares eram protegidos por telhas compostas de α - SiC . Posteriormente, a empresa Dimox HT desenvolveu telhas de SiC acoplado a um suporte de Kevlar, que demonstrou atender aos requisitos de proteção quando utilizado contra metralhadoras leves modelo $7.62 \times 54R$ soviéticas. Mais tarde, na mesma década, as empresas Cercom e Ceradyne forneceram produtos especializados de B_4C para blindagens pessoais. Produtos de composição controlada, como $SiC-B$ e $SiC-N$, foram utilizados para fornecer proteção balística. A combinação de esforços de modelagem computacional e a disponibilidade de dados antigos contribuíram significativamente para o desenvolvimento de blindagens cerâmicas no período compreendido entre 1990 e 2000 (ANDRASKAR; TIWARI; GOEL, 2022).

As cerâmicas avançadas mais amplamente utilizadas em aplicações balísticas incluem a alumina (Al_2O_3), o carbetto de silício (SiC) e o carbetto de boro (B_4C) (RAHBEEK *et al.*, 2017; DRESCH *et al.*, 2021). Destas três cerâmicas avançadas, a Al_2O_3 , que é objeto de estudo neste trabalho, apresenta a melhor relação custo-benefício, mas possui uma tenacidade à fratura inferior em comparação com o SiC e o B_4C (JIUSTI *et al.*, 2017; APPLEBY-THOMAS *et al.*, 2017). Embora o SiC tenha um custo mais elevado do que a Al_2O_3 , ele é mais atrativo devido à sua menor densidade e melhores propriedades mecânicas (CHABERA *et al.*, 2015). O B_4C tem o custo mais elevado entre os três materiais, mas possui a menor densidade e as melhores propriedades mecânicas. É importante destacar que o custo é um fator decisivo na seleção destes materiais, já que a viabilidade da fabricação em larga escala de blindagens cerâmicas depende do custo total da produção.

Consequentemente, a utilização de cerâmicas balísticas é determinada pelas propriedades avaliadas para cada caso, que são consideradas cruciais para a aplicação específica de blindagem (HUANG; CHEN, 2016). Essas cerâmicas apresentam uma maior eficiência de peso em relação a blindagens monolíticas, como aquelas feitas de aço balístico, contra uma ampla gama de ameaças, graças às propriedades típicas desses materiais, como dureza elevada e alto módulo de elasticidade (SILVA *et al.*, 2014). Além disso, a aplicação de cerâmicas em sistemas de proteção balística também é motivada por outras propriedades desses materiais, como resistência à compressão dinâmica elevada e baixa densidade (ZHANG *et al.*, 2019b). Essas propriedades, juntamente com os efeitos balísticos, estão relacionadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Relação das propriedades dos cerâmicos com o efeito na blindagem balística.

Propriedades	Efeitos
Densidade	Peso da Blindagem
Dureza	Dano no Projétil
Módulo de Elasticidade	Propagação das Ondas de Tensão
Resistência Mecânica	Resistência da Blindagem a Múltiplos Disparos

Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2014).

A baixa resistência à tração dos cerâmicos limita o seu desempenho balístico, já que, quando utilizado isoladamente, o material cerâmico pode apresentar desempenho operacional inferior ao das blindagens de aço tradicionais (NORMANDIA, 2004). Diante disso, o foco desta pesquisa é o estudo das blindagens baseadas em alumina, e os tópicos subsequentes irão tratar sobre a alumina e os materiais que compõem a sua composição, objeto de análise nesta tese.

2.3 Alumina

O óxido de alumínio, também conhecido como alumina (Al_2O_3), é a cerâmica avançada mais utilizada na história. Foi produzido pela primeira vez no início do século XX, mas só atingiu a produção em larga escala na década de 1920 a 1930. A alumina é amplamente utilizada como matéria-prima em diversas aplicações, tornando-se uma das cerâmicas avançadas mais populares (ZHANG *et al.*, 2019a; DU *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021b). O número de pesquisas envolvendo materiais baseados em Al_2O_3 tem aumentado rapidamente nas últimas décadas devido a seu baixo custo de matéria-prima e suas interessantes características físico-químicas, apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Propriedades da Al_2O_3 .

Propriedade	Valores
Densidade	3,95 g/cm ³
Dureza	1440 kg/mm ²
Resistência à Flexão	379 MPa
Resistência à tração	282-551 MPa
Resistência à Compressão	2600 MPa
Tenacidade à Fratura	4 MPa(m) ^{1/2}
Módulo de Elasticidade	375 GPa
Coefficiente de Poisson	0,22
Coefficiente de Expansão Térmica	8,4 x 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹
Condutividade Térmica (RT)	35 (W/m.K)
Temperatura de Fusão	2053 °C

Fonte: Otitoju *et al.* (2020).

A Alumina é uma das cerâmicas mais relevantes na indústria, seja na sua forma pura ou como componente de outros materiais cerâmicos e vidros. Sua utilidade é resultado de uma ampla gama de propriedades, tais como alta temperatura de fusão, 2053 °C, estabilidade química e ausência de reatividade, as quais permitem sua utilização em componentes expostos a temperaturas elevadas, substratos, catalisadores e implantes biomédicos. A dureza, resistência mecânica e resistência à abrasão da alumina são as mais elevadas dentre as cerâmicas classe óxido, o que a torna uma escolha ideal para aplicações como abrasivos, rolamentos e ferramentas de corte (RUYS, 2019).

A estrutura da alumina calcinada livre de água é determinada por uma série de elementos, incluindo sua forma cristalina, a presença de impurezas na estrutura e a microestrutura. De acordo com a literatura, existem pelo menos seis fases cristalográficas para esta alumina, são elas: alfa, gama, beta, delta, eta e kappa, conforme apresentado na Tabela 2.4. A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais comum e também é a mais estável termodinamicamente. Quando se fala em alumina, geralmente se refere a esta fase (ZHAO *et al.*, 2018).

Tabela 2.4 – Fases e estruturas cristalinas da Al_2O_3 .

Designação	Estrutura	Parâmetro de Rede (Å)		
		a	b	c
Corundum - Alfa	Hexagonal (romboédrica)	4.758		12.991
Eta	Cúbica (espinélio)	7.90		
Gamma	Tetragonal	7.95		7.79
Delta	Tetragonal	7.97		23.47
Theta	Monoclínica	5.63	2.95	11.86 103° 42'
Kappa	Ortorrômbica	8.49	12.73	13.39

Fonte: Adaptado de Peng *et al.* (2015), Zhao *et al.* (2018).

A fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser transformada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ao ser submetida a temperaturas

acima de 1000 °C. Esta fase da alumina é caracterizada por uma estrutura hexagonal compacta, com duas moléculas de alumínio por unidade de repetição. A disposição dos átomos de oxigênio em relação aos de alumínio é representada por um triângulo equilátero, onde três átomos de oxigênio estão posicionados acima e abaixo do centro deste triângulo. Esta estrutura é ilustrada na Figura 2.5.

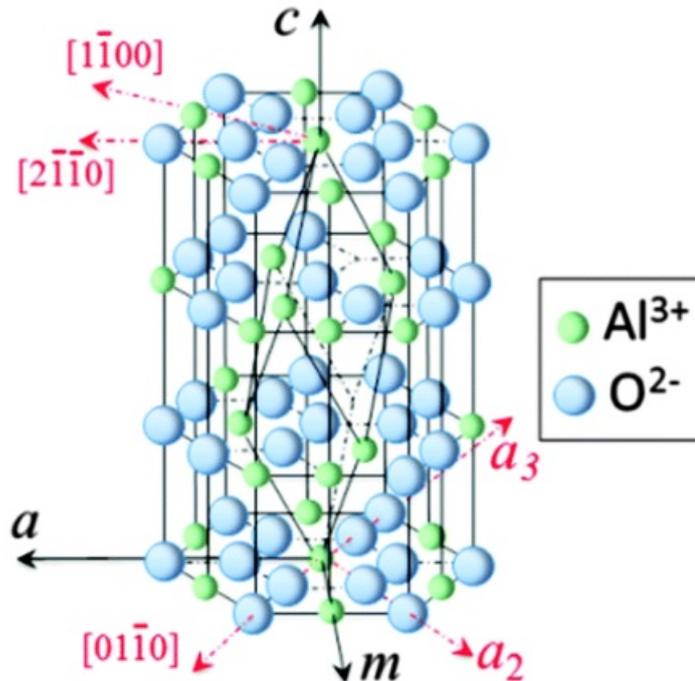


Figura 2.5 – Estrutura hexagonal compacta da α - Al_2O_3 .

Fonte: Adaptado de Pezzotti e Zhu (2015).

A produção de Al_2O_3 é realizada através do processo Bayer, que consiste de várias etapas, começando pela moagem da bauxita e seguindo com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) para a dissolução do alumínio presente no mineral. Em seguida, ocorre a formação de $\text{Al}(\text{OH})_4$ em reatores sob pressão. Após as etapas de digestão, diluição e clarificação, as impurezas presentes permanecem na forma sólida, denominadas "lama vermelha". O aluminato de sódio é separado da lama vermelha por meio de espessamento e filtração. Ao mesmo tempo, é formado o Licor Bayer, que passa por etapas de precipitação de sementes, formando cristais de sementes que podem ser precipitados novamente até se tornarem hidróxido de alumínio (LYU *et al.*, 2021).

Na sequência, ocorre a precipitação da solução contendo $\text{Al}(\text{OH})_4$ na forma de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, através da adição de uma solução ácida. O hidróxido de alumínio precipitado é, posteriormente, separado por meio de filtração, secado e submetido à calcinação. A calcinação é a etapa final do processo, que consiste no aquecimento do $\text{Al}(\text{OH})_3$ a cerca de 1000 °C, visando à desidratação e formação de cristais de alumina

puros de aspecto arenoso e branco (RUYS, 2019; LYU *et al.*, 2021). A Figura 2.6 apresenta o fluxograma das etapas do Processo Bayer.

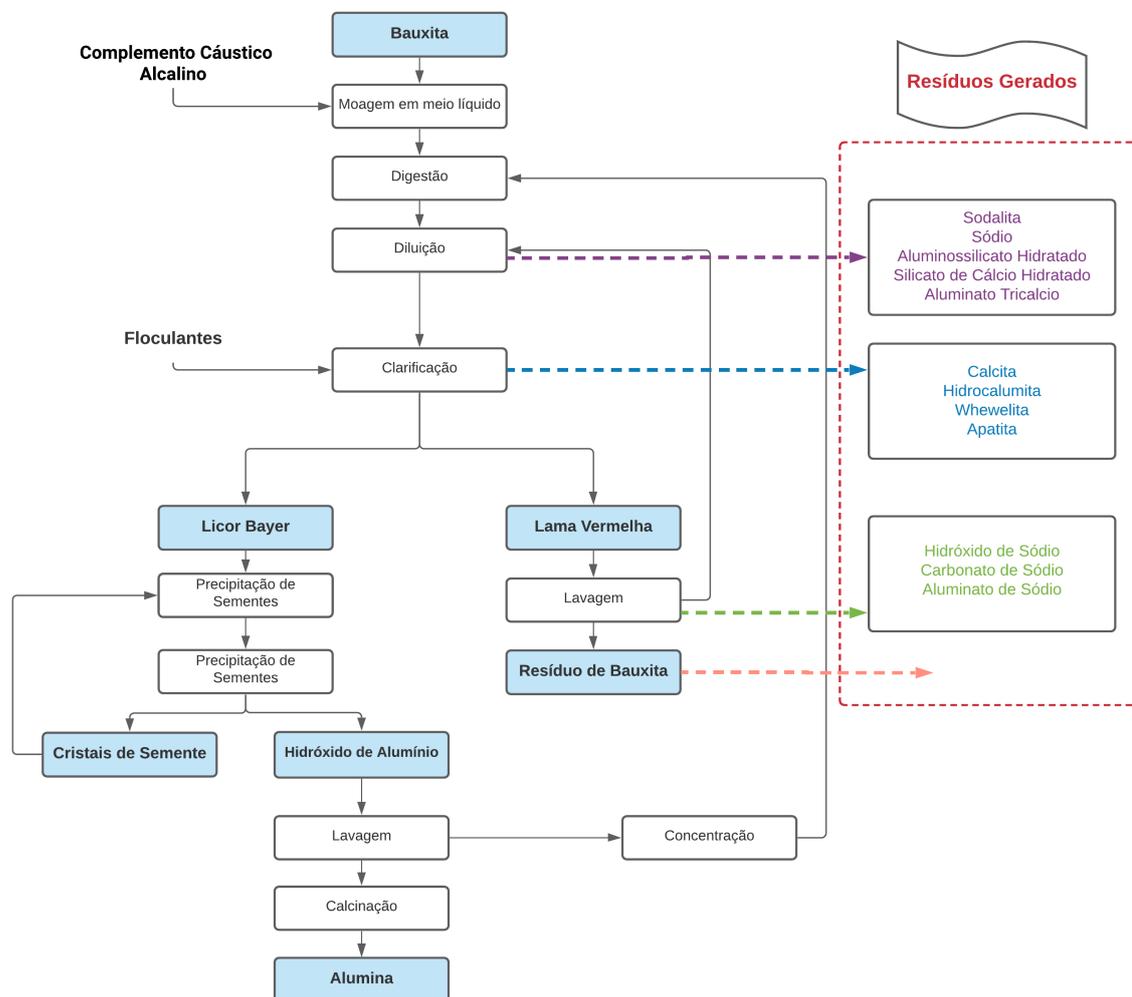


Figura 2.6 – Fluxograma do processo Bayer para a obtenção de $\text{Al}(\text{OH})_4$ e Al_2O_3 a partir da bauxita.

Fonte: Adaptado de Lyu *et al.* (2021).

Em relação às aplicações balísticas, a Al_2O_3 é frequentemente utilizada como revestimento para blindagem de veículos, pois oferece uma eficaz proteção contra balas e fragmentos de bombas, conforme afirmado em diversos estudos (GÁLVEZ; PARADELA, 2009; RUYS, 2019; BOLDIN *et al.*, 2021). A dureza e a resistência da alumina, juntamente com sua capacidade de desviar o impacto, distribuindo a energia cinética da bala de maneira uniforme, são características que a tornam uma escolha atrativa para a proteção de pessoas e materiais (SILVA *et al.*, 2014). Além disso, a alumina também pode ser empregada como componente de projéteis. Ao ser adicionada ao núcleo de projéteis, a alumina aumenta sua dureza e capacidade de penetração, tornando-se uma escolha eficaz para uso em armas militares (HU *et al.*, 2017). Esta propriedade permite que projéteis revestidos com a cerâmica possam penetrar em alvos blindados, aumentando a eficiência da

cerâmica em aplicações balísticas. Um exemplo é apresentado no estudo de Yi *et al.* (2017), que comparou a capacidade de penetração de projéteis de munição calibre .57 (14.5 x 117 mm) com núcleo de aço revestido com cobre (Figura 2.7(a)) e a mesma munição revestida com Al_2O_3 (Figura 2.7(b)). O projétil foi disparado a uma velocidade de 1000 m/s em um sistema de duas camadas: a primeira feita de Al_2O_3 e a segunda de aço balístico. De acordo com os resultados, os autores descobriram que o SBM Al_2O_3 /Aço impediu que o projétil atravessasse a placa metálica, conforme mostrado na Figura 2.7(c), enquanto que o projétil revestido com Al_2O_3 conseguiu perfurar o SBM, como exibido na Figura 2.7(d).

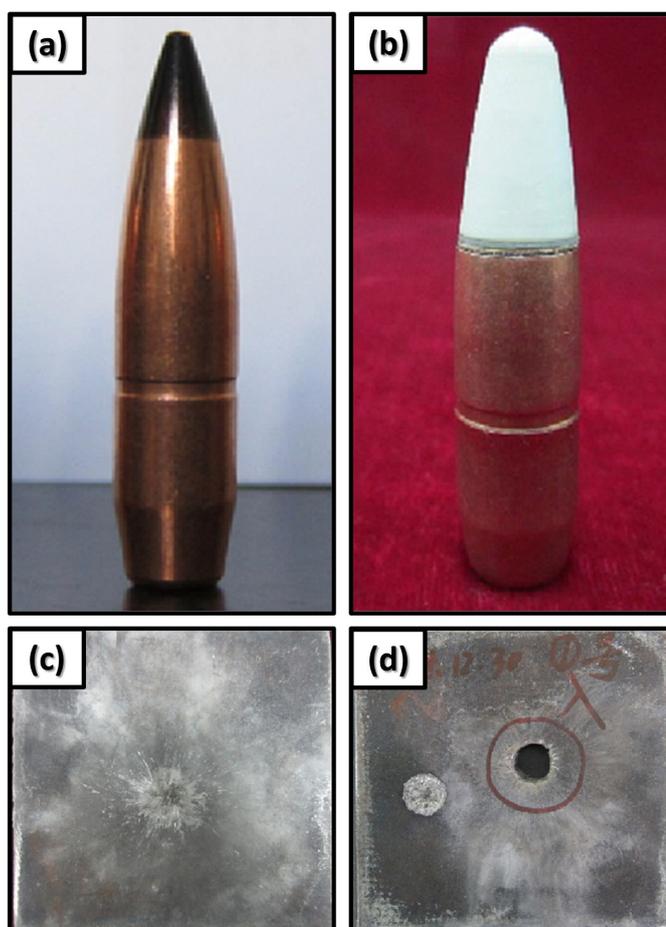


Figura 2.7 – (a) Projétil 14.5 x 117 mm convencional; (b) Projétil 14.5 x 117 mm revestido com Al_2O_3 ; (c) Placa de aço indicando o disparo do projétil convencional; (d) Placa de aço com o furo indicando o disparo do projétil revestido com Al_2O_3 .

Fonte: Adaptado de Yi *et al.* (2017).

Desde a popularização das cerâmicas balísticas na década de 1990, diversos autores ao redor do mundo concentraram seus esforços em desenvolver e aprimorar sistemas de blindagem balística (SBMs) com camada frontal de Al_2O_3 . No estudo conduzido por Yang *et al.* (2022), foi investigada a eficiência balística de um SBM composto por uma camada frontal de Al_2O_3 , uma camada posterior de aço balístico RHA e uma fina camada de fibra de vidro unindo ambas. Foram realizados experimentos balísticos com um projétil

14.5 x 117 mm com ponta de Al_2O_3 aditivada com zircônia (ZrO_2) a uma velocidade inicial de cerca de 1000 m/s. Os resultados indicaram que, para o projétil 14.5 x 117 mm convencional, o SBM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RHA}$ suportou o impacto balístico, impedindo que o projétil atravessasse a camada de aço. Contudo, para o projétil com a ponta de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, o SBM não foi capaz de conter a bala, que atravessou o sistema com uma velocidade residual de cerca de 200 m/s.

Ahmed *et al.* (2021) investigaram a eficiência balística de SBMs contra projéteis de munição 12.7 x 99 mm NATO AP. A camada frontal utilizada foi feita de Al_2O_3 , enquanto as camadas posteriores foram feitas de ligas de alumínio 5083-H116, e os resultados foram comparados com um sistema composto somente por camadas de Al 5083-H116. O efeito do disparo desta munição em um sistema com 3 camadas de alumínio foi analisado por meio de simulação por elementos finitos e teste balístico. O ensaio balístico foi realizado a uma distância de 300 m, com o projétil sendo disparado a uma velocidade média de 862 m/s. Os resultados obtidos tanto na simulação quanto no ensaio balístico demonstraram que a blindagem com a camada frontal cerâmica aumentou consideravelmente a eficiência balística do SBM. Os autores mostraram que a camada cerâmica erodiu a ponta do projétil, limitando seu poder de penetração, e, dessa forma, a placa de Al 5083-H116 absorveu o restante da energia do projétil.

Para finalizar os exemplos de aplicação da Al_2O_3 em proteção balística, apresenta-se o estudo de Chen, Huang e Yeh (2021), que investigou a eficiência de cerâmicas de gradiente funcional feitas a partir do composto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ contra munições de diversos calibres. Os autores utilizaram dois tipos de gradiente: o primeiro com camadas variando o teor de ZrO_2 em 0, 10 e 20% em massa; e o segundo gradiente variando o teor de ZrO_2 em 0, 5 e 10% em massa. Para a camada posterior, utilizaram uma chapa de alumínio 6061-T6. O esquema de disposição do SBM é mostrado na Figura 2.8. Os resultados das simulações e testes balísticos indicaram que, para determinadas munições, o uso de cerâmicas com gradiente funcional melhora o desempenho balístico. No entanto, é necessário aumentar a espessura da camada de alumínio, pois uma chapa fina não é capaz de absorver energia suficiente, permitindo que o projétil atravesse a blindagem.

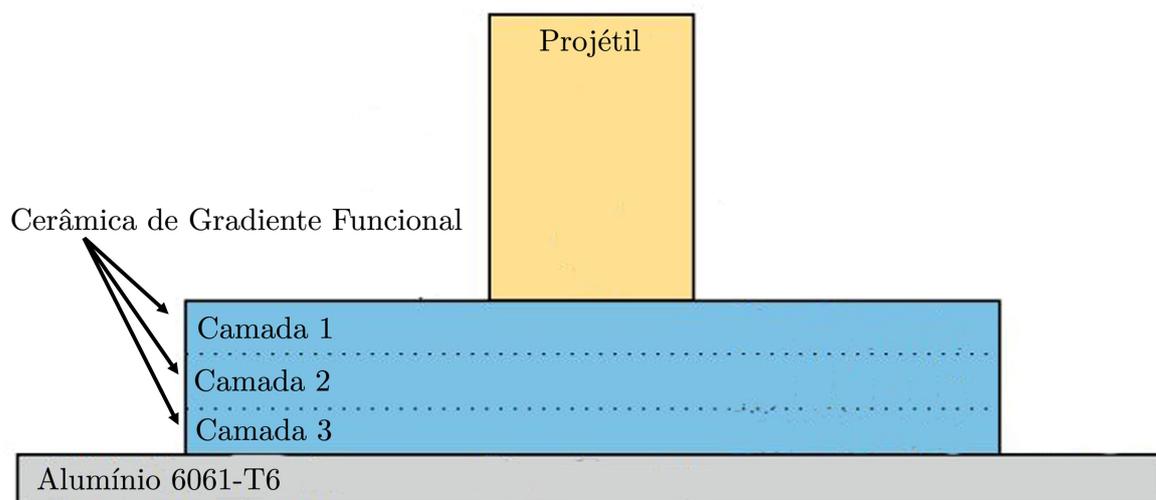


Figura 2.8 – Esquema indicando a disposição dos componentes do SBM e as camadas do gradiente funcional $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Fonte: Adaptado de Chen, Huang e Yeh (2021).

2.4 Aditivos de Sinterização

A adição de aditivos de baixo ponto de fusão, podem criar uma camada de fase líquida, tornando possível sinterizar e unir partículas cerâmicas em temperaturas mais baixas (WU *et al.*, 2003). A fase líquida formada pelos aditivos molha as partículas cerâmicas e flui entre elas, provocando o rearranjo das partículas que aumentam a densificação da cerâmica. Além disso, a tensão superficial da camada de fase líquida auxilia na densificação e remoção dos poros cerâmicos (KERAMAT; HASHEMI, 2021).

Óxidos metálicos como CaO, NaO, MgO, BaO, Nb_2O_5 , Y_2O_3 , têm sido usados para a formação de fase líquida no processo de sinterização de alumina (WU *et al.*, 2003; SVANCAREK *et al.*, 2004; KERAMAT; HASHEMI, 2021). Além disso, composições eutéticas ternárias também são utilizadas para produzir fase líquida com baixo ponto de fusão. Dado que a maioria dos diagramas de fase ternários tem mais de um ponto eutético, a seleção da composição eutética adequada depende das propriedades desejadas da alumina (SKTANI *et al.*, 2018). Além do tipo e quantidade de fase líquida, outros fatores, incluindo tamanho das partículas de alumina e sua distribuição, tipo e quantidade de agente lubrificante, temperatura de sinterização e tempo de encharcamento, também influenciam as propriedades finais das peças sinterizadas. Para otimizar os efeitos desses fatores, o uso da abordagem tradicional de “um fator por vez” normalmente é utilizado, contudo este método é demorado e exaustivo, pois requer vários dados experimentais (KERAMAT; HASHEMI, 2021).

Nos subtópicos a seguir, serão abordados o óxido de nióbio, também conhecido como nióbia (Nb_2O_5), e o óxido de ferro, conhecido como hematita (Fe_2O_3).

2.4.1 Nióbia

O pentóxido de nióbio ou óxido de nióbio, ou simplesmente nióbia (Nb_2O_5) é um óxido do sistema nióbio-oxigênio mais estável termodinamicamente (Figura 2.9). Possui um estado de carga de 5+ em Nb_2O_5 , a estrutura eletrônica do átomo de Nb é $[\text{Kr}] 4d^0$ (SOARES *et al.*, 2011). A Nb_2O_5 pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos diversos polimorfos cristalinos diferentes, onde normalmente estes polimorfos possuem a cor branca na forma de pó, ou transparente em estado de monocristal. A maioria das propriedades físicas da Nb_2O_5 dependem de seu polimorfo e dos parâmetros de síntese usados e da técnica (NICO *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2011).

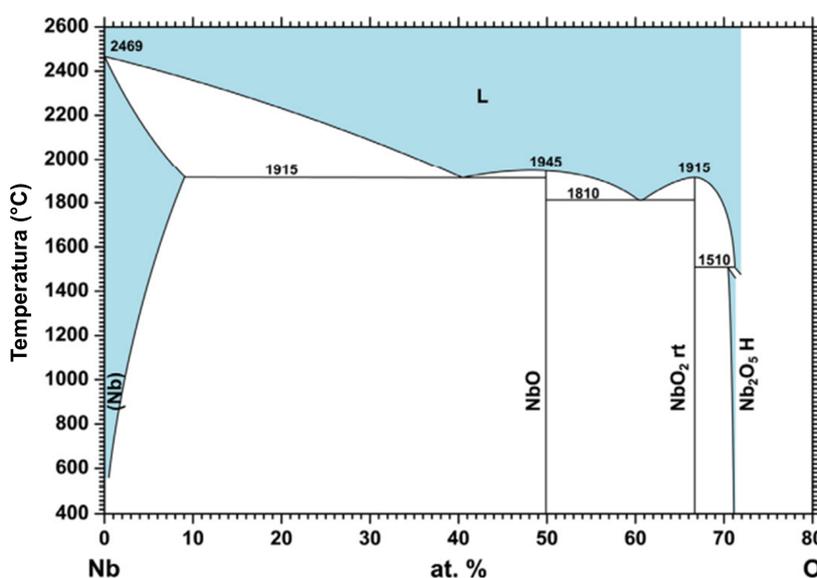


Figura 2.9 – Diagrama de fases do sistema Nb-O.

Fonte: Nico, Monteiro e Graça (2016).

Os compostos de nióbio podem ser aplicados como catalisadores ou como suportes e promotores catalíticos, por conta de sua característica anfótera. A nióbia é bastante utilizada na catálise heterogênea, pois possui grande estabilidade e interação metal-suporte. Alguns destes processos de catálise são: hidratação, desidratação, hidrólise, esterificação, dentre outros, e em reações de oxidação. Dentre os produtos que contêm óxido de nióbio, destacam-se as lentes ópticas, materiais eletro-cerâmicos, baterias e catalisadores (MA *et al.*, 2020).

Com a adição de nióbia, é possível sinterizar a alumina a uma temperatura mais baixa, com menor tempo de sinterização. Este efeito é reforçado com o aumento da concentração de dopante. Além disso, a adição de nióbia para a sinterização da alumina promove o crescimento do grão da microestrutura final. O crescimento observado aumenta com o aumento da concentração da nióbia (MORAIS *et al.*, 2017).

O diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, mostrado na Figura 2.10, revela

a presença de niobatos de alumínio, bem como uma reação eutética ocorrendo a 1440 °C, portanto, em temperaturas de sinterização de 1450 °C e 1500 °C, é esperado que a sinterização ocorra em fase líquida de alumina dopada com nióbia. Por outro lado, quando a sinterização ocorrer em 1400 °C, ocorrerá a sinterização em estado sólido (TRINDADE *et al.*, 2014a). Os defeitos são gerados na dopagem e contribuem para melhorar os processos de difusão durante a sinterização. Como resultado, ocorre a redução dos poros e o crescimento de grãos. Além disso, a segunda fase precipitada ao longo dos contornos de grão favorece a densificação do composto ao invés do crescimento de grão.

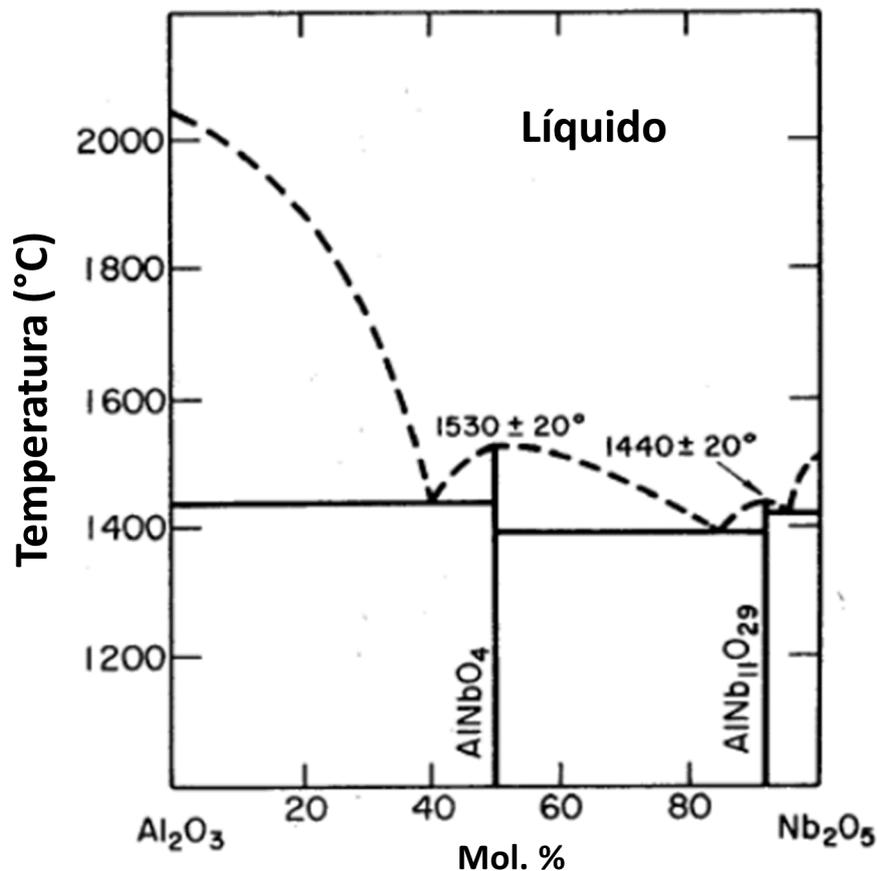


Figura 2.10 – Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Fonte: Trindade *et al.* (2014a).

2.4.2 Ferrita (Hematita)

Ferritas são materiais com ordenação ferromagnética tendo o ferro como principal componente de sua composição. O ferro que está presente na forma de óxido de ferro na natureza possui fases puras, como a magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), fase beta do óxido de ferro, maghemita, entre outros grupos. Esses compostos possuem propriedades como estado de oxidação trivalente, cor distinta e baixa solubilidade. A ferrita mais importante é a magnetita (Fe_3O_4), que contém íons Fe^{2+} e íons Fe^{3+} (KUMARI *et al.*, 2020).

As ferritas fazem parte da classe de nanopartículas magnéticas, derivadas da magnetita e da hematita, bem como de outros óxidos metálicos. O crescente interesse pelas ferritas se deve à sua magnetização espontânea (TORRUELLA *et al.*, 2018). Na ausência de campo magnético aplicado, possui alta permeabilidade, baixas perdas magnéticas, alta resistividade elétrica, baixas perdas por correntes parasitas, boa estabilidade térmica e química, compatibilidade biológica, relativa facilidade de preparação e número de aplicações em vários campos, como sensores eletroquímicos (RANGA *et al.*, 2021), tratamento de águas (WANG *et al.*, 2021), setor de energia (QIN *et al.*, 2021), entre outras.

A Fe_2O_3 é um mineral ferromagnético, vermelho-escuro e avidamente atacado por ácidos. Pode ser obtida em vários polimorfos, existentes na forma de mais de uma estrutura cristalina, como, por exemplo a α (hematita) e γ (maghemita), que se referem à geometria de coordenação octaédrica, onde o Fe no centro está ligado a seis átomos de oxigênio. A α - Fe_2O_3 também chamada hematita possui a estrutura hexagonal, semelhante ao corundum (α - Al_2O_3), conforme indicado na Figura 2.11, sendo esta estrutura a mais comum (PARKINSON, 2016; CHEN; XIONG; HUANG, 2019).

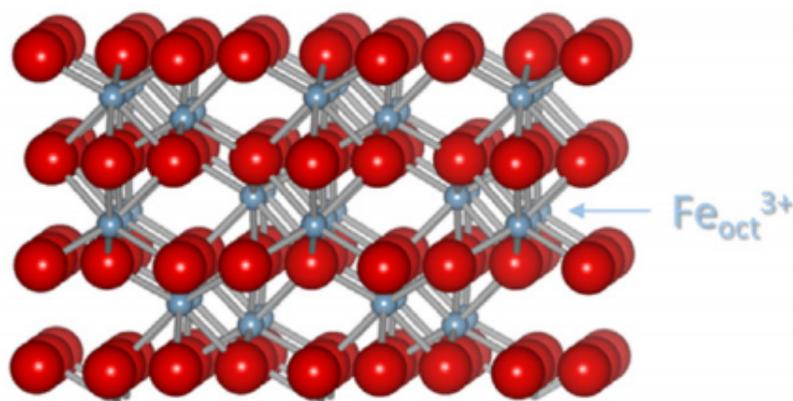


Figura 2.11 – Estrutura hexagonal compacta da α - Fe_2O_3 .

Fonte: Parkinson (2016).

O mineral hematita é extraído como o principal elemento do ferro que ocorre naturalmente. A γ - Fe_2O_3 ocorre naturalmente como maghemita mineral que tem uma estrutura de espinélio. Este mineral é metaestável e pode ser convertido da fase alfa em altas temperaturas. A fase β é centrada no corpo cúbico, metaestável e se converte em fase alfa a temperaturas acima de 500 °C (CHEN; XIONG; HUANG, 2019).

O composto Al_2O_3 - Fe_2O_3 é um sistema de óxido misto, comumente usado como adsorvente e catalisador. Esse composto é objeto de diversos estudos relacionados às suas propriedades físico-químicas (LIU; ZACHARIAH, 2013; JIANG *et al.*, 2021; YAN; ZHANG; PENG, 2022; HU *et al.*, 2022). A alumina e a hematita possuem aplicações nas áreas de catálise e adsorção (MA *et al.*, 2022). As principais características dos pós de alumina são acidez superficial, resistência mecânica, alta área superficial, estabilidade

contra sinterização, propriedades isolantes e diamagnéticas (ABYZOV, 2019). Por outro lado, os pós de hematita apresentam como principais características o comportamento redox, área superficial média a baixa, sinterização fácil, propriedades semicondutoras e antiferromagnéticas derivadas do ferro (BERCOFF; BERTORELLO, 2010).

Em teoria, a mistura química de Fe_2O_3 com Al_2O_3 pode ser benéfica, permitindo a produção de catalisadores de oxidação com melhor estabilidade ou pós mecanicamente e termicamente estáveis com funcionalidade redox. Além disso, o tratamento de dois óxidos em altas temperaturas produz novas estruturas cristalinas com propriedades interessantes, especialmente em catálise heterogênea, diferentes das propriedades dos óxidos iniciais (MUAN; GEE, 1956).

Considerando o sistema binário Fe_2O_3 - Al_2O_3 , alguns estudos publicados foram cruciais para compreender a formação de fases a partir desse composto. Muan e Gee (1956) e Muan Muan (1958) verificaram a formação de fases deste composto em uma faixa de temperatura variando entre 1085 e 1725 °C com variação na pressão de oxigênio (PO_2), onde a formação de FeAlO_3 foi verificada em pressões acima de 0,03 atm. Através de uma série de cálculos termodinâmicos e condições experimentais, os autores encontraram a fase FeAlO_3 . Esta fase foi relatada como instável, decompondo-se em Fe_2O_3 e Al_2O_3 em temperaturas abaixo de 1318 °C, onde a temperatura de decomposição permanece inalterada em relação a PO_2 . A estabilidade de FeAlO_3 aumenta com o aumento da pressão, onde a temperatura de estabilização de FeAlO_3 varia de 1318 a 1410 °C no ar, mudando para 1318-1495 °C em $\text{PO}_2 = 1$ atm.

A partir dos estudos iniciais de Muan, outros estudos foram publicados com o objetivo de ampliar os limites do conhecimento sobre esse assunto: Dayal, Gard e Glasser (1965) realizaram uma análise da estrutura cristalina, onde mostraram que FeAlO_3 tem uma estrutura ortorrômbica com um grupo espacial $\text{Pc}21n$. Feenstra, Sämman e Wunder (2005) revelaram a síntese da fase ortorrômbica $(\text{Fe}_{0,53}\text{Al}_{0,47})_2\text{O}_3$ coexistindo com o corundum $(\text{Al}_{0,88}\text{Fe}_{0,12})_2\text{O}_3$ a 1300 °C, uma temperatura inferior àquela necessária para a estabilização de FeAlO_3 (1318 °C). Dreval, Zienert e Fabrichnaya (2016) apresentaram diagramas de fase ternários calculados no sistema Al_2O_3 - Fe_2O_3 - FeO com base em dados experimentais para fases relevantes. Os resultados obtidos pelos autores são semelhantes aos publicados por Muan. Majzlan, Navrotsky e Evans (2002) determinaram a entalpia de formação de FeAlO_3 a partir de hematita e coríndon e estimaram a entropia de formação, indicando que FeAlO_3 é instável em condições metamórficas de alta temperatura e pressão.

O composto Al_2O_3 - Fe_2O_3 possui características interessantes, no entanto, a literatura não possui relatos o suficiente sobre o uso de Fe_2O_3 como aditivo de sinterização e como a adição deste óxido influenciará nas propriedades físicas, mecânicas, microestruturais e balísticas da Al_2O_3 .

2.5 Processamento Cerâmico

O processamento cerâmico pode ser definido como uma série de etapas necessárias para a obtenção de um produto cerâmico sinterizado. As propriedades desejadas para uma determinada aplicação estão intimamente ligadas a cada etapa do processamento. As propriedades dos corpos cerâmicos são decorrentes de sua composição química e do processo de fabricação que lhes dão origem, como a temperatura de sinterização, quantidade de determinados componentes e tamanho médio de partículas utilizadas na fabricação (LAKHDAR *et al.*, 2021). A seguir na Figura 2.12 é apresentado um fluxograma com as principais etapas de um processamento cerâmico.

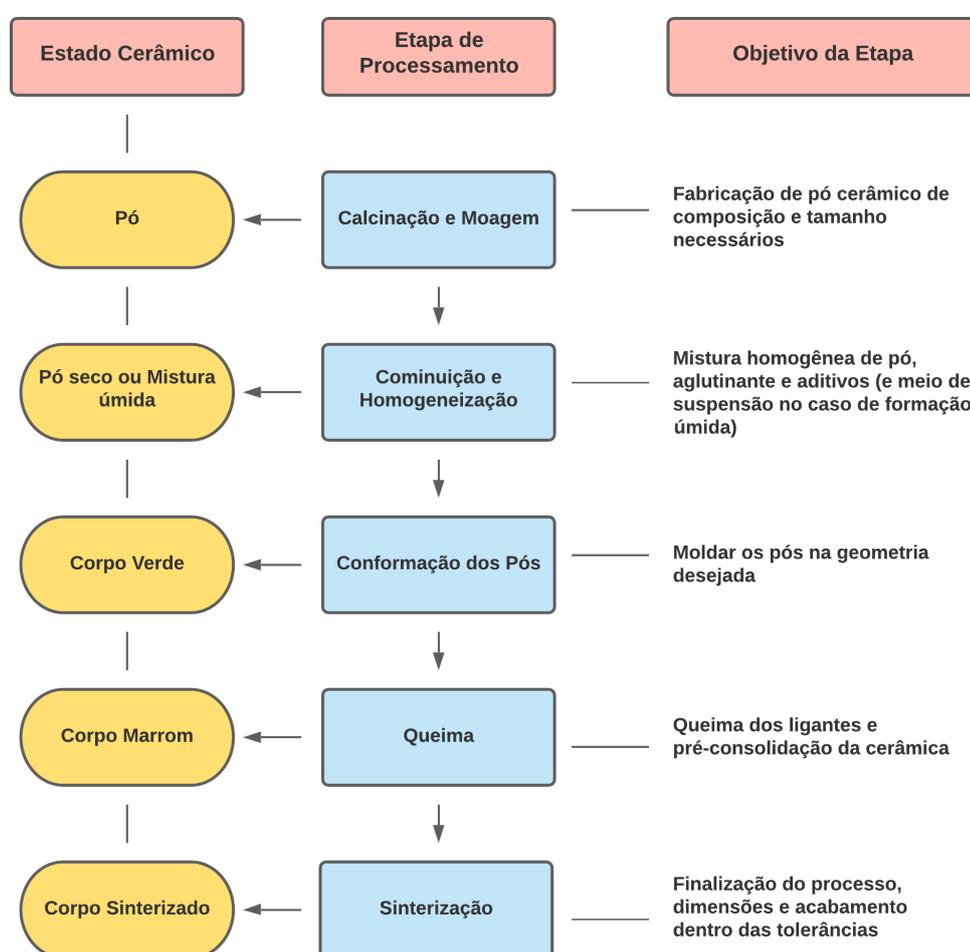


Figura 2.12 – Fluxograma indicando as etapas da rota de processamento do pó cerâmico.

Fonte: Adaptado de Lakhdar *et al.* (2021).

2.5.1 Síntese dos Pó de Partida

O processamento cerâmico é iniciado com a síntese dos pó que serão utilizados ou com a caracterização dos pó comerciais trabalhados. A característica de cada pó irá depender da forma em que foi feita sua síntese, e dessa maneira interfere no processamento

cerâmico. As características mais importantes dos pós são: tamanho e distribuição de partículas, forma de aglomeração, pureza e composição (RAHAMAN, 2017).

2.5.2 Cominuição e Homogeneização

A cominuição dos pós envolve os processos de trituração, moagem e mistura, sendo uma das etapas mais básicas e empregadas no processamento cerâmico. O objetivo desta etapa é diminuir o tamanho médio das partículas dos pós. Também serve para como parâmetro para reduzir a porosidade, modificar tamanho e distribuição de partícula, remover impurezas, dispersar os aglomerados e os agregados, aumentar o conteúdo de coloides e modificar a forma das partículas. Alguns processos de moagem também proporcionam dispersão e uma homogeneização eficaz (RAHAMAN, 2017; RICHERSON; LEE, 2018).

Durante a homogeneização, uma grande quantidade de partículas é submetida à aplicação de tensão na zona de moagem, de forma simultânea e repetitiva. Essa tensão pode provocar várias fraturas em uma única partícula, que envolvem a propagação de trincas pré-existentes ou iniciadas nas partículas (YIN; ZHU; ZENG, 2010). O esquema apresentado na Figura 2.13 indica o processo de cominuição e homogeneização através de um moinho de bolas.

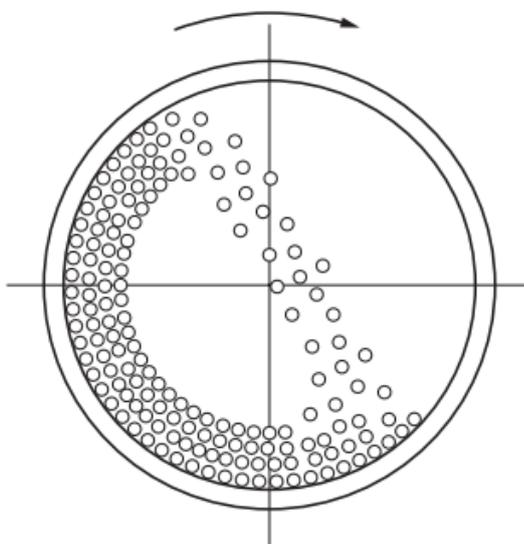


Figura 2.13 – Esquema do movimento interno de um moinho de bolas durante processo de moagem.

Fonte: Rahaman (2017).

Durante a moagem, as partículas sofrem tensões mecânicas em seus pontos de contato devido à compressão, impacto ou cisalhamento com o meio de moagem, ou com outras partículas. As tensões mecânicas levam à deformação elástica e inelástica e, se a tensão exceder a resistência final da partícula, à fratura das partículas. A energia mecânica

fornecida à partícula é usada não apenas para criar novas superfícies, mas também para produzir outras mudanças físicas na partícula (por exemplo, deformação inelástica, aumento na temperatura e rearranjos de rede na partícula). Mudanças nas propriedades químicas, especialmente nas propriedades da superfície também podem ocorrer, especialmente após uma moagem prolongada ou sob condições de moagem muito vigorosas (RAHAMAN, 2017; LAKHDAR *et al.*, 2021).

Existe uma tendência, onde os pós são preparados com partículas muito pequenas, onde as atividades desses pós, em princípio ajudam a obter corpos cerâmicos mais densos com temperaturas de sinterização mais baixas. Entretanto, quando o tamanho de partícula é reduzido para menos de 1 μm , essas partículas tendem a se aglomerar, formando um empacotamento não uniforme. Sendo assim, a sinterização com partículas menores aglomeradas não apresenta um resultado significativo na sinterização dos pós, quando comparados com pós de partículas maiores (DEHGHANI *et al.*, 2021).

2.5.3 Conformação dos Pós

A etapa de conformação tem como objetivo transformar um conjunto de partículas cominuídas, caracterizadas, homogeneizadas, peneiradas e secas em um corpo cerâmico com dimensões, geometria, densidade e propriedades verdes definidas. Nesse sentido, é fundamental um controle rigoroso da densidade e microestrutura da cerâmica verde, uma vez que as propriedades do corpo verde influenciam diretamente na qualidade final do material cerâmico. É comum ocorrer a introdução de defeitos significativos durante a conformação dos corpos verdes, que geralmente não são eliminados no produto sinterizado (YIN; ZHU; ZENG, 2010).

Geralmente, durante o processamento das cerâmicas, são adicionados ligantes à composição para conferir ao pó uma resistência mecânica mínima que permita sua manipulação. Além da resistência mecânica, o corpo verde deve apresentar coesão, de forma a evitar o surgimento de trincas durante a manipulação que possam comprometer a integridade do material após a sinterização. Para isso, é comum utilizar teores de ligantes orgânicos inferiores a 5% em peso (AIMABLE; CHARTIER, 2021).

Existem diferentes métodos para a conformação de pós cerâmicos. No entanto, os métodos mais comuns são a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. De acordo com Albaro (2001), a prensagem uniaxial é uma das técnicas mais utilizadas no processamento de cerâmicas para a conformação de peças. Esse método envolve a compactação de uma massa aglomerada dentro de uma cavidade rígida, aplicando pressão em apenas uma direção axial através de um ou vários punções rígidos. A cavidade rígida consiste em uma base móvel, conhecida como punção inferior, e paredes que podem ser móveis ou fixas, chamadas de matriz do molde (Figura 2.14(a)).

Por outro lado, a prensagem isostática funciona compactando o pó dentro de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado, como ilustrado na Figura 2.14(b). Esse procedimento garante uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. Geralmente, esse método é empregado na fabricação de peças com geometrias complexas, que possuem relevos em duas ou mais direções, em peças com uma dimensão muito maior que as outras, como tubos e barras, ou em materiais com gradiente funcional, onde a homogeneização da pressão é necessária para obter uma boa formação das camadas cerâmicas (ALBARO, 2000; SAM; JOJITH; RADHIKA, 2021).

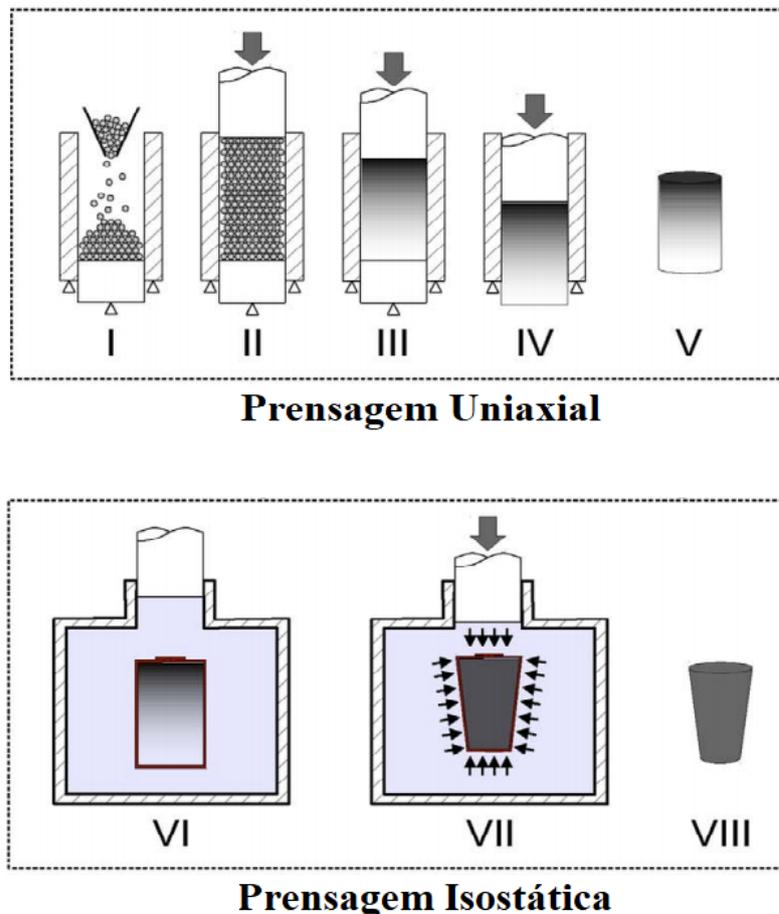


Figura 2.14 – Esquema dos modelos de prensagem uniaxial e isostática.

Fonte: Adaptado de Melo *et al.* (2018).

Durante a prensagem dos corpos cerâmicos, um problema comum e recorrente é o surgimento de defeitos nos corpos verdes. Alguns defeitos podem ser observados, dependendo de características como formato do molde, propriedades dos pós, entre outros, conforme apresentados na Figura. 2.12.

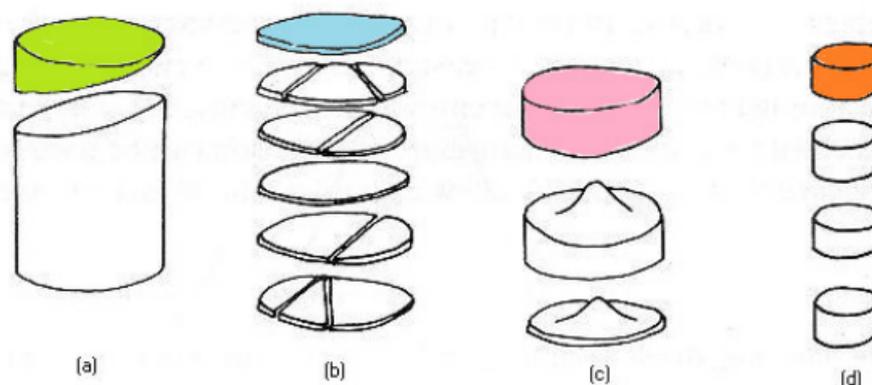


Figura 2.15 – Modos de fratura em corpos cerâmicos à verde: (a) endcapping; (b) laminação; (c) formação de cones; (d) fratura causada por prensagem isostática.

Fonte: Adaptado de Terpstra, Pex e Vries (1995).

Certos fatores podem ocasionar a fratura dos corpos verdes. Algumas fraturas podem surgir durante o processo de compactação dos pós. As fraturas do tipo "endcapping", ilustradas na Figura 2.15(a), originam-se devido a altas pressões exercidas na matriz. Por outro lado, a laminação dos corpos verdes (Figura 2.15(b)) ocorre devido à presença de pós extremamente finos, que formam lâminas durante a ejeção do corpo verde da matriz. A fratura cônica mostrada na Figura 2.15(c) é resultado da falta de ligantes na composição, fazendo com que os pós se desprendam e formem cones durante a ejeção do punção da matriz. O modo de fratura representado na Figura 2.15(d) ocorre durante a prensagem isostática, em que o relaxamento do molde de borracha pode gerar tensões que danificam o corpo verde (TERPSTRA; PEX; VRIES, 1995; RAHAMAN, 2017).

2.6 Sinterização

A sinterização desempenha um papel crucial no processamento de cerâmicas, sendo considerada uma etapa fundamental. Trata-se de um processo térmico no qual ocorre o transporte de massa por meio da difusão. Esse processo resulta no estabelecimento de contato interfacial em nível atômico, conferindo resistência mecânica ao material e aumentando sua densidade. Os mecanismos envolvidos na sinterização de cerâmicas são essenciais para o controle dos parâmetros microestruturais. Esses mecanismos são influenciados por características dos pós, como tamanho de partícula, volume de poros, formato e distribuição tanto dos poros quanto dos grãos (GERMAN, 2014).

Normalmente, a sinterização é realizada em temperaturas aproximadamente 80% da temperatura de fusão do material. O segredo da sinterização está na redução do excesso de energia associada às superfícies. Isso ocorre ao diminuir a área de superfície por meio do aumento do tamanho médio das partículas ou pela eliminação das interfaces sólido/vapor, criando uma área de contorno de grão. O crescimento dos grãos resulta na densificação do

material. Esses dois mecanismos atuam em conjunto na sinterização, reduzindo a energia livre do sistema (BARSOUM, 2019).

Existem essencialmente dois tipos principais de sinterização: a sinterização em fase sólida e a sinterização em presença de fase líquida. Ambas as formas de sinterização são capazes de densificar completamente a estrutura cerâmica. No entanto, a sinterização em fase sólida permite um controle mais preciso da porosidade na microestrutura. Por outro lado, a sinterização em presença de fase líquida é mais eficaz para obter o fechamento completo dos poros (GERMAN, 2014). A porosidade refere-se aos espaços não preenchidos em um compacto de pó. Antes da sinterização, essa porosidade é conhecida como porosidade verde. Como a porosidade não possui massa associada, é simplesmente tratada como uma fração ou porcentagem do corpo cerâmico. Portanto, um componente sinterizado com 80% de densidade terá uma porosidade de 20%. A densidade fracionária e a porosidade fracionária sempre somam um. Nos casos em que há presença de fases líquidas durante a sinterização, três fases estão presentes no corpo cerâmico: fase sólida, fase líquida e porosidade. A densidade fracionária nesses casos é a soma dessas três fases (LAKSHMANAN, 2012).

Na Figura 2.16 é apresentada a interação das partículas durante o processo de sinterização. Na Figura 2.16(a), é ilustrado o modelo de sinterização por fase líquida, no qual a pressão capilar desempenha um papel fundamental na propagação da fase líquida nos espaços vazios e poros, contribuindo para a densificação do material. Por outro lado, a Figura 2.16(b) retrata as ligações na sinterização em estado sólido, caracterizada pela formação de uma região conhecida como "pescoço", onde os átomos da superfície migram para essa região, consolidando o material.

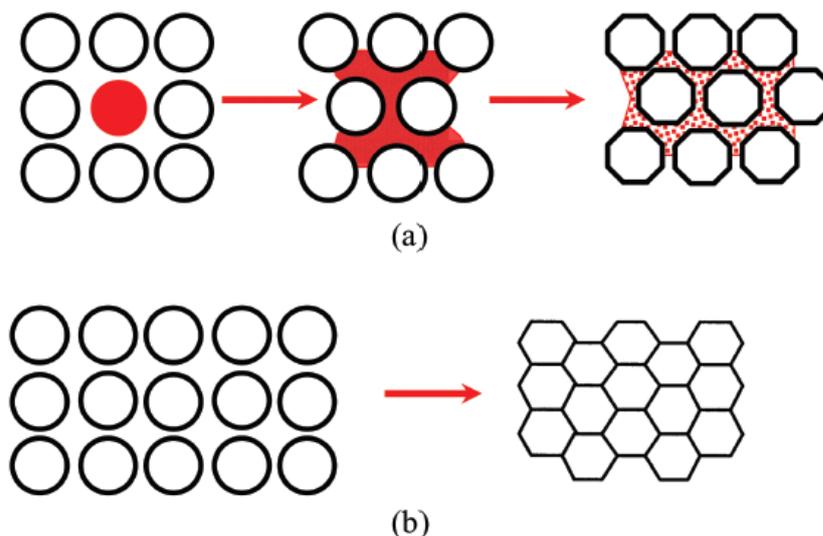


Figura 2.16 – Esquema dos modos de sinterização. (a) Sinterização em presença de fase líquida; (b) sinterização em estado sólido.

Fonte: Adaptado de Barsoum (2019).

2.6.1 Sinterização em Estado Sólido

A sinterização em estado sólido ocorre quando os componentes do pó compacto atingem o estado sólido durante o processo de temperatura de sinterização. Esse método é comumente empregado na fabricação de materiais policristalinos (RAHAMAN, 2017). A sinterização em estado sólido pode ser dividida em três estágios: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final, conforme ilustrado na Figura 2.17.

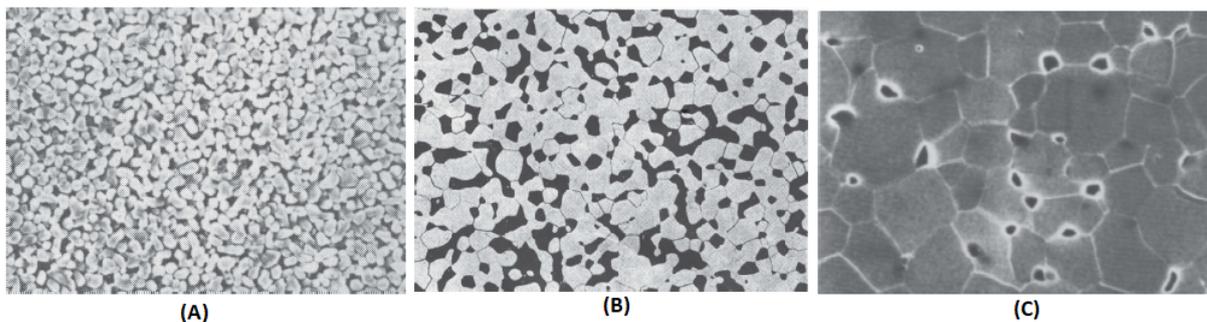


Figura 2.17 – Micrografias apresentando os três estágios da sinterização: (a) estágio inicial; (b) estágio intermediário; (c) estágio final.

Fonte: Adaptado de Rahaman (2017).

No estágio inicial, as mudanças no material ocorrem rapidamente devido à alta força motriz presente e à difusão em curtas distâncias. Nessa fase, ocorre a agregação do pó e o crescimento de um pescoço, formado pela ligação entre as partículas, conforme ilustrado na Figura 2.18. O crescimento dos grãos ainda não ocorre durante esse estágio. O contorno do grão é inicialmente restrito à área do pescoço, e sua mobilidade nos contornos diminui após a formação do pescoço. O estágio inicial é concluído quando o crescimento dos grãos é iniciado. Durante essa etapa, há uma pequena densificação com uma redução de porosidade de menos de 12%, resultado dos processos de coalescência. Inicialmente, os poros são abertos e interconectados, mas à medida que o aquecimento é prolongado, a estrutura de poros se torna mais uniforme (AMAN; GARNIER; DJURADO, 2012; LAKSHMANAN, 2012; RAHAMAN, 2017).

O estágio intermediário é caracterizado por uma estrutura porosa com poros conectados por canais na superfície livre, resultado do crescimento dos grãos e do aumento do caminho médio livre de difusão devido ao afastamento entre as fontes e sumidouros de lacunas. Nessa fase, a porosidade começa a apresentar formas cilíndricas e uniformes, resultando em uma redução da porosidade total. A força motriz no estágio intermediário é menor do que no estágio inicial, e esse estágio é concluído quando os poros conectados se tornam isolados, aprisionando o gás do ambiente de sinterização (LAKSHMANAN, 2012). A eliminação desses poros isolados é muito difícil. A densidade nessa etapa é aproximadamente 92% da densidade final. Para materiais heterogêneos, a densidade é

menor do que 82%. É importante destacar que as propriedades do material compactado são predominantemente desenvolvidas nesse estágio (REED, 1995).

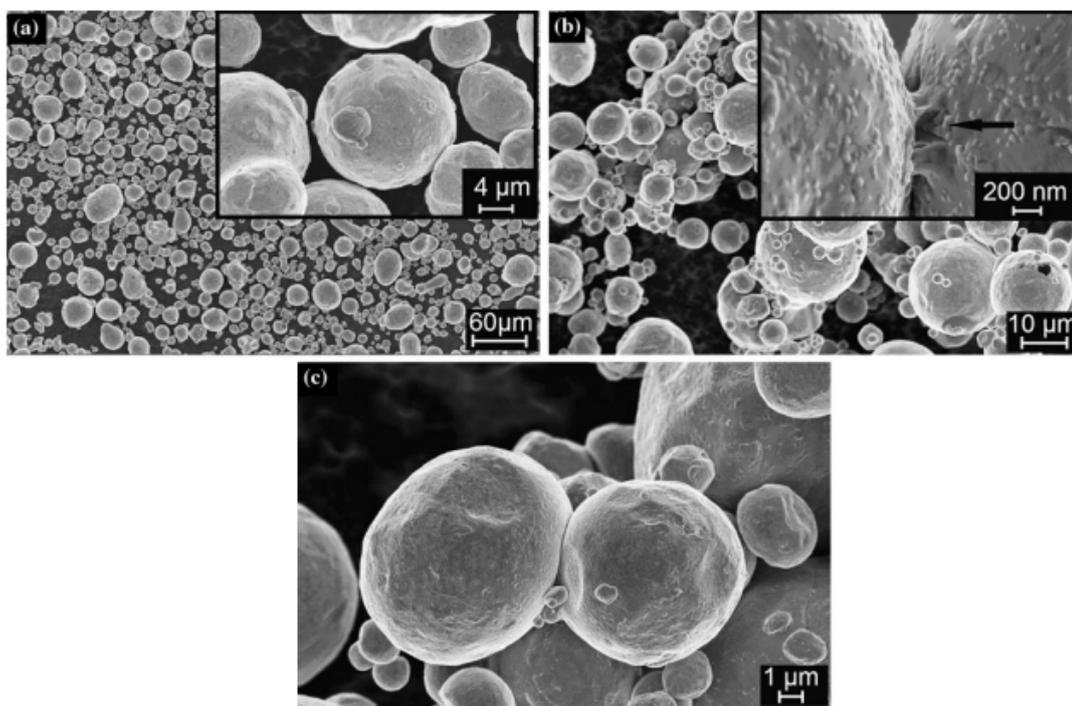


Figura 2.18 – Micrografias apresentando o estágio inicial da sinterização: (a) pós antes da sinterização; (b) aglomerados representando o estágio inicial da sinterização; (c) pescoço indicando a difusão das partículas.

Fonte: Adaptado de Aman, Garnier e Djurado (2012).

O estágio final tem início com a compressão dos poros, que se tornam isolados no estágio intermediário. Anteriormente cilíndricos, esses poros colapsam e se transformam em poros esféricos de menor energia superficial, isolados uns dos outros. Um exemplo dessa microestrutura sinterizada pode ser observado na Figura 2.17(c). Nesse estágio, a força motriz necessária para o processo de difusão é baixa devido ao crescimento de grão. Para obter densificações próximas à densidade teórica, é fundamental que o gás aprisionado nos poros seja difundido através da rede cristalina até alcançar uma superfície livre. Na alumina, o hélio é um exemplo de gás solúvel, enquanto o argônio é um exemplo de gás não solúvel (KULKARNI *et al.*, 2020).

Na Tabela 2.5 estão descritos os principais parâmetros associados aos três estágios de sinterização, relacionando como a microestrutura deve se comportar em cada um destes estágios.

Tabela 2.5 – Parâmetros associados aos estágios de sinterização.

Estágio	Microestrutura	Densidade
Inicial	Crescimento rápido de partículas	Até ~ 65 %
Intermediário	Equilíbrio de poros; porosidade contínua	~65 % - 90 %
Final	Alta densificação; poros esféricos e isolados	~ 90 %

Fonte: Adaptado de Rahaman (2017).

2.6.2 Sinterização em Presença de Fase Líquida

Em muitas cerâmicas, a adição de uma fase líquida é empregada para melhorar o processo de sinterização. O objetivo principal dessa técnica é aumentar as taxas de densificação, promover um crescimento acelerado dos grãos ou conferir propriedades específicas à estrutura granular. A melhoria na densificação ocorre devido ao rearranjo mais eficiente das partículas e ao transporte aprimorado de matéria através da fase líquida (RAHAMAN, 2017).

A Figura 2.19 ilustra um modelo teórico que compara os aspectos microestruturais da sinterização em fase líquida com a sinterização no estado sólido. Na sinterização em fase líquida, o líquido molha e se espalha sobre as superfícies sólidas, resultando na formação de uma ponte líquida entre as partículas. Essa ponte líquida reduz o atrito entre as partículas, permitindo que elas se reorganizem mais facilmente sob a influência da tensão capilar compressiva exercida pelo líquido (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

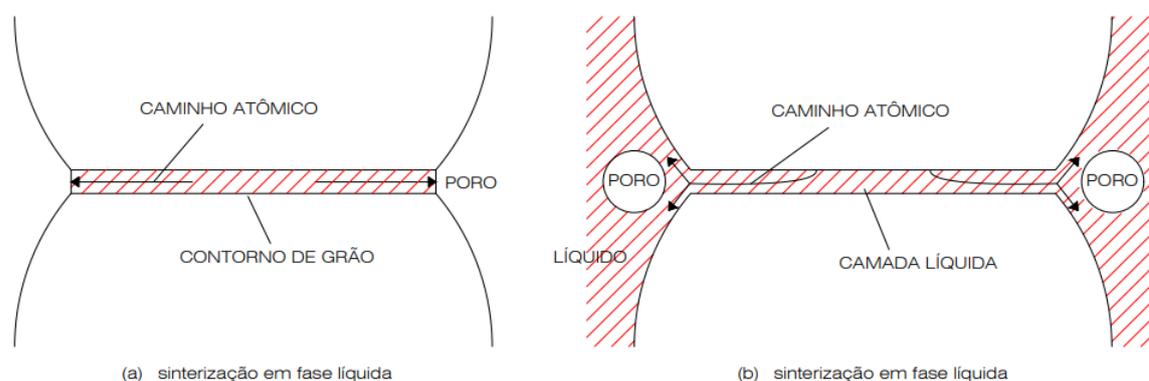


Figura 2.19 – Modelo de duas esferas comparando o comportamento microestrutural de: (a) sinterização por fase sólida; (b) sinterização em fase líquida.

Fonte: Adaptado de Rahaman (2017).

As forças de capilaridade aumentam o potencial químico nas regiões de contato entre as partículas em relação às outras áreas. O gradiente de potencial químico resulta na dissolução dos átomos nessas regiões, aproximando os centros das partículas e causando sua contração e densificação. A energia superficial associada a esse processo leva à eliminação dos poros, promovendo a formação de ligações fortes na microestrutura, o que aumenta sua rigidez (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

A sinterização com presença de fase líquida apresenta a vantagem de ter taxas de difusão mais altas devido à presença do líquido. Isso resulta em uma sinterização mais rápida e, em alguns casos, a temperaturas mais baixas (RAHAMAN, 2017). No entanto, existem alguns problemas associados à sinterização com fase líquida. Um problema comum ocorre quando há quantidades excessivas de fase líquida durante o processo. Isso pode alterar a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades finais do material cerâmico sinterizado. É difícil determinar essas alterações microestruturais devido à presença de várias interfaces e às energias associadas à estrutura cerâmica (BOCH; NIEPCE, 2010; GERMAN; SURI; PARK, 2009).

A sinterização com fase líquida geralmente ocorre em três estágios principais, conforme ilustrado na Figura 2.20.

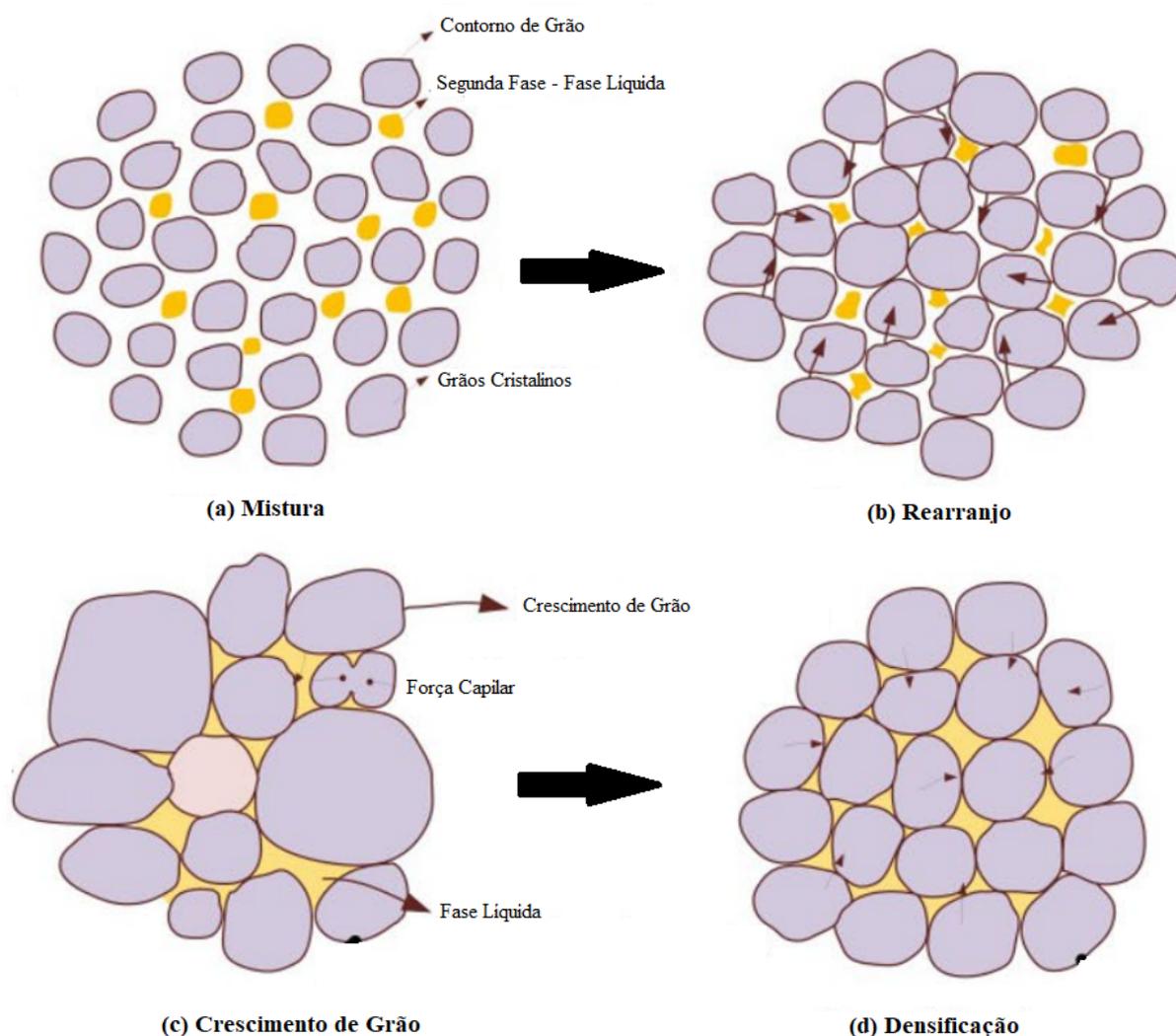


Figura 2.20 – Modelo dos estágios da sinterização em presença de fase líquida: (a) mistura do sistema; (b) rearranjo das partículas; (c) crescimento de grão; (d) densificação.

Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2020).

Conforme ilustrado na Figura 2.20, primeiro estágio é o rearranjo da fase sólida e a redistribuição do líquido, impulsionados por gradientes de tensão capilar. O segundo estágio é a densificação e a acomodação da forma do sólido, envolvendo a precipitação da solução e o crescimento do grão. O terceiro estágio é a densificação final impulsionada pela porosidade residual na fase líquida. A extensão da influência de cada estágio na densificação depende da fração do volume da fase líquida, portanto, há várias variantes a serem consideradas nesse modelo de sinterização. Em sistemas com alto teor de líquido, a densificação completa pode ser alcançada apenas pelo rearranjo, enquanto em sistemas com baixo teor de líquido, o que é comum em muitos sistemas cerâmicos, a parte sólida inibe a densificação, tornando necessárias a precipitação da solução e a sinterização final para alcançar maior densificação.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, é apresentada a metodologia utilizada na preparação dos materiais utilizados nesta tese. É descrito detalhadamente os materiais utilizados, bem como a síntese da hematita utilizada como aditivo de sinterização e o processamento dos pós para a formação dos corpos cerâmicos. Além disso, são abordados os parâmetros utilizados em cada caracterização realizada neste trabalho, a fim de fornecer uma compreensão completa do processo de preparação dos materiais.

3.1 Materiais de Partida

3.1.1 Alumina

Os pós de alumina utilizados neste trabalho foram o produto P-913, fabricado pela Alcoa. O fabricante indica que o tamanho médio de partícula do material é de aproximadamente $3 \mu\text{m}$. Na Tabela 3.1, apresentamos a composição química e o teor de pureza do produto, conforme fornecido pelo fabricante. É importante ressaltar que a pureza do material é um fator crucial para o sucesso de muitas aplicações cerâmicas, pois impurezas podem afetar negativamente as propriedades finais do material. Portanto, a avaliação da pureza é fundamental para garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos neste estudo.

Tabela 3.1 – Composição e teor de pureza da alumina P-913 utilizada neste trabalho.

Propriedades Físico-Químicas	
Aparência	Pó branco
Odor	Inodoro
Densidade	$3,96 \text{ g/cm}^3$
Solubilidade	Insolúvel em água
pH	7
Perda ao fogo (300 a 1000 °C)	0,3%
Umidade	Máx. 0,5%
Densidade Solta	$0,5 \text{ g/cm}^3$
Densidade Compactada	$1,2 \text{ g/cm}^3$

Fonte: Catálogo do Fabricante.

3.1.2 Nióbia

Um dos aditivos de sinterização utilizados neste estudo foi a nióbia, óxido já conhecido por melhorias na densificação e propriedades mecânicas de cerâmicas à base de alumina. A nióbia utilizada nesta tese foi adquirida junto à Companhia Brasileira de

Metalurgia e Mineração (CBMM). A Tabela 3.2 apresenta a composição comercial do material fornecida pela CBMM.

Tabela 3.2 – Composição química da nióbia empregada neste trabalho.

Elemento	Quantidade (%)
Nb ₂ O ₅ (%)	99,5
Ta (ppm)	745
Ti (ppm)	240
Fe (ppm)	136
Sn (ppm)	95
Si (ppm)	66

Fonte: Catálogo do Fabricante.

3.1.3 Polietilenoglicol

A fim de obter corpos cerâmicos de qualidade, um aditivo orgânico foi empregado como elemento ligante dos pós cerâmicos. O aditivo selecionado foi o polietilenoglicol modelo PEG 400, comercializado pela Synth. O PEG 400 foi escolhido por sua capacidade de conferir ao corpo verde uma resistência mecânica mínima durante as etapas de conformação do material. Durante a sinterização, o PEG é evaporado do sistema cerâmico, deixando uma estrutura cerâmica densa e com propriedades aprimoradas. Na Tabela 3.3, são apresentadas algumas informações relevantes sobre o PEG 400, tais como sua massa molar, pH, viscosidade entre outras características. Esses dados são importantes para a seleção adequada do aditivo orgânico utilizado na preparação dos corpos cerâmicos e garantir a qualidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Tabela 3.3 – Especificações do Polietilenoglicol utilizado neste trabalho.

Especificação	
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 Nitrato de Ferro

Para a síntese da hematita, foi utilizado o nitrato de ferro (Fe(NO₃)₃.9H₂O) como precursor. o qual foi adquirido da fabricante Sigma Aldrich. Na Tabela 3.4, são elencadas as especificações do nitrato de ferro utilizado, tais como a pureza, o peso molecular e a fórmula

química, conforme fornecido pelo fabricante. É importante ressaltar que a qualidade do reagente utilizado é um fator crucial para a obtenção de produtos com propriedades desejáveis. Portanto, a escolha de fornecedores confiáveis e a avaliação das especificações dos reagentes são etapas fundamentais para o sucesso da síntese e a confiabilidade dos resultados obtidos neste estudo.

Tabela 3.4 – Especificações do nitrato de ferro utilizado na síntese da hematita.

Especificação	
Fórmula	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Peso Molecular	404,00 g/mol
Pureza	99,95 %
Aparência	Cristais
Teor de Metais Pesados	500 ppm

Fonte: Catálogo do Fabricante.

3.1.5 Glicina

Para a síntese da hematita utilizada neste trabalho, foi utilizada a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) como agente complexante. A glicina foi adquirida da fabricante Sigma Aldrich, mesma fabricante com quem foi adquirido o nitrato de ferro. Na Tabela 3.5, apresentamos as especificações técnicas da glicina utilizada neste estudo.

Tabela 3.5 – Especificações da glicina utilizada na síntese da hematita.

Especificação	
Fórmula	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Peso Molecular	75,07 g/mol
Pureza	98,5 %
Resíduos de Ignição (cinzas)	0,1 %
Teor de Cloretos	0,005 %
Teor de Metais Pesados	0,001 %
Amônia (NH_4)	0,005 %
Sulfatos (SO_4)	0,005 %

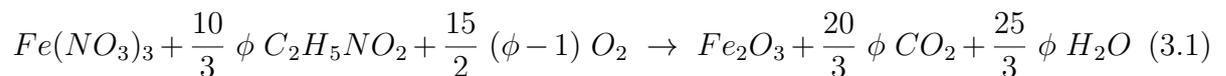
Fonte: Catálogo do Fabricante.

3.2 Síntese da Hematita por Combustão em Solução

O método de síntese por reação de combustão consiste em misturar agentes precursores (oxidantes), geralmente nitratos em pó misturados em água deionizada, e usar como fonte de combustível em agentes redutores como, uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), dentre outros (JEREMIĆ *et al.*, 2020). Então se aquece estes até se iniciar instantaneamente a ignição, gerando uma combustão auto suficiente que consome toda a amostra resultando no pó nanométrico de ferrita. A chama gerada por esta ignição alcança valores

de temperatura acima de 1000°C , resultando em um produto com ótimas propriedades morfológicas e estruturais (YAN *et al.*, 1999; KIKUKAWA *et al.*, 2004; QIU; LIANG; GU, 2005).

A hematita foi produzida pelo método de reação por combustão espontânea, conforme executado por Cao *et al.* (2015) utilizando a glicina como combustível em uma razão molar glicina/nitrato de 0,5. A seguir, na equação 3.1 é mostrado o cálculo estequiométrico para a determinação da quantidade de nitrato e de glicina utilizado no processo.



Onde ϕ é a proporção de combustível para o oxidante, ($\phi = 0,3$). Na Figura 3.1 são ilustradas as etapas da preparação dos pós de Fe_2O_3 .

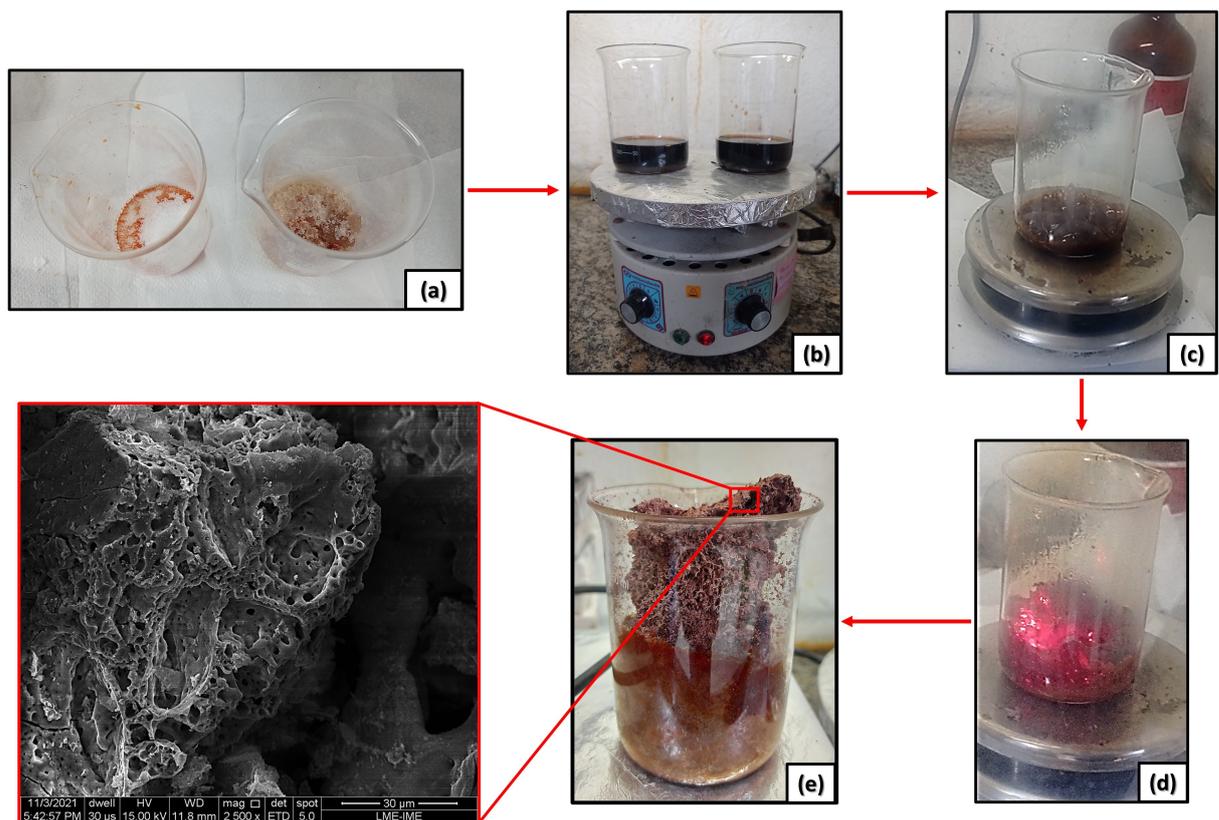


Figura 3.1 – Esquema de etapas de síntese por combustão da hematita: (a) Materiais precursores, à esquerda tem-se a glicina e à direita o nitrato de ferro; (b) Solução dissolvida em estágio inicial de aquecimento; (c) Formação da massa gelatinosa durante o aquecimento e após a evaporação da água; (d) Etapa de queima e formação da espuma de Fe_2O_3 ; (e) Aspecto da Fe_2O_3 após a síntese, nota-se que o material se tornou uma espuma mesoporosa de óxido de ferro. Detalhe para a visualização de sua microestrutura ampliada no MEV com magnificação de 2500x.

Para a preparação da solução, o nitrato de ferro e a glicina (Figura 3.1(a)) foram dissolvidos manualmente em 150 mL de água deionizada em um béquer de 500 ml, no qual a solução produzida apresentou uma coloração vermelho escura. Após a homogeneização, o béquer foi aquecido gradualmente em uma chapa aquecedora até chegar a 100 °C (Figura 3.1(b)), quando ocorreu a evaporação da água. A evaporação completa da água resultou na formação de uma massa gelatinosa (Figura 3.1(c)), que, ao ser aquecida ainda mais, inchou e liberou vários gases. Com a liberação dos gases, ocorreu a ignição e combustão da massa gelatinosa em uma reação exotérmica autossustentável e não explosiva que durou alguns segundos, conforme mostrado na Figura 3.1(d). Após a queima, o produto da reação foi uma espuma mesoporosa, composta de óxido de ferro (Figura 3.1(e)), que foi macerada manualmente para gerar o produto final, que foram os pós de Fe_2O_3 .

3.3 Processamento das Amostras

Para a preparação das misturas que resultam nos corpos cerâmicos após a sinterização, foi adotado o método convencional de processamento cerâmico, que já é utilizado pelo Grupo de Materiais Cerâmicos do IME. Cada etapa detalhada na Figura 3.2 é cuidadosamente seguida durante o processo de preparação dos corpos cerâmicos.

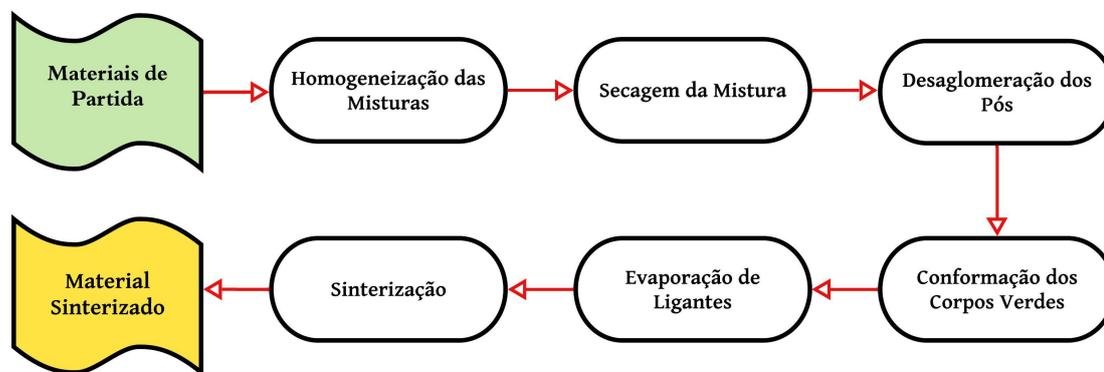


Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de processamento cerâmico utilizado neste estudo.

Fonte: Próprio Autor.

A preparação das amostras teve início com a separação dos grupos e a pesagem dos materiais. A Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 e PEG foram pesados na balança digital AG 200 da fabricante Gehaka, com precisão de 0,0001 g. Os grupos de amostras foram criados com base na composição adotada em trabalhos anteriores, com adições de 4% em peso de Nb_2O_5 (TRINDADE *et al.*, 2014a; SANTOS *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; SILVEIRA *et al.*, 2020). A partir dessa composição chave, buscou-se investigar a influência do Fe_2O_3 na Al_2O_3 como aditivo de sinterização e sua interação com o Nb_2O_5 e a interação de forma isolada com a Al_2O_3 .

Para a homogeneização das misturas, adicionou-se uma determinada quantidade de água deionizada na proporção de 1:1 em massa, juntamente com 5% de PEG, que foi previamente aquecido a 70°C para melhor solubilização. A Tabela 3.6 apresenta a composição de cada grupo de amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.6 – Composição e densidade dos grupos de amostras utilizados neste trabalho.

Grupo	Composição	Densidade (g/cm ³)
Al ₂ O ₃	-	3,960
Nb ₂ O ₅	-	4,600
Fe ₂ O ₃	-	5,260
Al	100 %p Al ₂ O ₃	3,960
ALFE05	99,5 %p Al ₂ O ₃ - 0,5 %p Fe ₂ O ₃	3,966
ALFE10	99 %p Al ₂ O ₃ - 1,0 %p Fe ₂ O ₃	3,973
ALFE20	98 %p Al ₂ O ₃ - 2,0 %p Fe ₂ O ₃	3,986
ALFE40	96 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Fe ₂ O ₃	4,012
ALFE60	94 %p Al ₂ O ₃ - 6,0 %p Fe ₂ O ₃	4,038
ALFE80	92 %p Al ₂ O ₃ - 8,0 %p Fe ₂ O ₃	4,064
ALNB	96 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Nb ₂ O ₅	3,985
ALNBFE05	95,5 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Nb ₂ O ₅ - 0,5 %p Fe ₂ O ₃	3,992
ALNBFE10	95 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Nb ₂ O ₅ - 1,0 %p Fe ₂ O ₃	3,998
ALNBFE20	94 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Nb ₂ O ₅ - 2,0 %p Fe ₂ O ₃	4,011
ALNBFE40	92 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Nb ₂ O ₅ - 4,0 %p Fe ₂ O ₃	4,037
ALNBFE60	90 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Nb ₂ O ₅ - 6,0 %p Fe ₂ O ₃	4,063
ALNBFE80	88 %p Al ₂ O ₃ - 4,0 %p Nb ₂ O ₅ - 8,0 %p Fe ₂ O ₃	4,089

Fonte: Próprio Autor.

Com os componentes das misturas devidamente separados, as mesmas foram submetidas à etapa de homogeneização. Para isso, utilizou-se um agitador mecânico presente no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME, no qual a mistura foi mantida sob agitação por 6 horas.

Após a conclusão da homogeneização, as misturas foram levadas para a estufa, onde permaneceram por 48 horas para garantir a completa eliminação da água. Em seguida, as misturas foram submetidas à etapa de desaglomeração dos pós, que consiste em quebrar a “pasta” que se formou durante as etapas de homogeneização e secagem. A desaglomeração dos pós foi feita através da maceração e peneiramento. Para isso, utilizou-se um pistilo e almofariz para a maceração dos pós, seguida de peneiramento por 1 minuto utilizando um agitador de peneiras modelo PSA, da fabricante +GF+, combinado a uma peneira com abertura de 0,250 mm (60 mesh).

Após a etapa de desaglomeração, as misturas seguiram para a etapa de conformação. Para a prensagem uniaxial a frio, foi utilizada uma matriz de seção cilíndrica com diâmetro de 15 mm, composta por três partes: um punção fixo, um punção móvel e uma camisa fluante, conforme apresentado na Figura 3.3. Foram preparadas duas levas de amostras com

massas diferentes, que foram utilizadas em diferentes ensaios mecânicos e caracterizações. Na primeira leva de amostras, foram prensadas amostras com massa aproximada de 0,55 g, resultando em uma espessura variando entre 1 e 1,5 mm. Essas amostras foram utilizadas na maioria das análises realizadas nessa tese, como densidade, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, ensaio de flexão e microdureza Vickers. Já na segunda leva de amostras, foram confeccionadas amostras com massa de aproximadamente 2,7 g, possuindo uma razão diâmetro/altura de 2:1 e foram utilizadas nos ensaios de compressão. Para ambas as massas utilizadas na preparação dos corpos verdes, foram aplicadas duas cargas na matriz: a primeira carga foi empregada apenas para a acomodação do pó e ajuste do punção na matriz, enquanto que a segunda carga aplicada, de 30 MPa, serviu para dar a forma ao corpo verde.



Figura 3.3 – Matriz cilíndrica utilizada na preparação das amostras.

Fonte: Próprio Autor.

Com as etapas de processamento cerâmico quase completas, os corpos verdes foram submetidos à etapa de sinterização. A rota de sinterização utilizada neste estudo foi adaptada a partir de rotas empregadas em pesquisas anteriores (TRINDADE *et al.*, 2014a; MONTEIRO *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; SILVEIRA *et al.*, 2020). A Figura 3.4 apresenta a rota de sinterização adotada para as amostras desta tese. Diferentemente dos trabalhos já publicados pelo Grupo de Materiais Cerâmicos, a sinterização das amostras deste estudo necessitou seguir duas rampas distintas que foram realizadas em fornos diferentes: a primeira para a eliminação do ligante e a segunda para a sinterização propriamente dita. Essa alteração na rampa de aquecimento se deu em razão da possibilidade de contaminação do forno pela volatilização da Nb_2O_5 , Fe_2O_3 ou do PEG.

Assim, a primeira rampa, ilustrada na Figura 3.4, corresponde à eliminação do PEG e à formação do corpo marrom, partindo da temperatura ambiente a uma taxa de $1^\circ C/min$ até $158^\circ C$, onde permanece por uma hora. Em seguida, o forno é aquecido também a uma taxa de $1^\circ C/min$ até $500^\circ C$, onde é desligado e o resfriamento é realizado pela inércia do próprio forno. A eliminação dos ligantes foi realizada no forno mufla F-3000, da fabricante EDG, com capacidade para até $1000^\circ C$.

A segunda rampa corresponde à sinterização dos corpos marrons que se formaram durante a eliminação do PEG com a rampa de aquecimento anterior. Essa rampa teve início em temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de 8 °C/min até atingir 1000 °C. Após atingir essa temperatura, a taxa de aquecimento é reduzida para 3 °C/min até chegar a 1400 °C, que é a temperatura final de sinterização. As amostras permanecem nessa temperatura por 3 horas. Após o término das 3 horas na temperatura final, o forno é desligado e as amostras são resfriadas naturalmente até atingir a temperatura ambiente. A sinterização das amostras foi realizada em um forno da fabricante JUNG, com capacidade de aquecimento até 1400 °C.

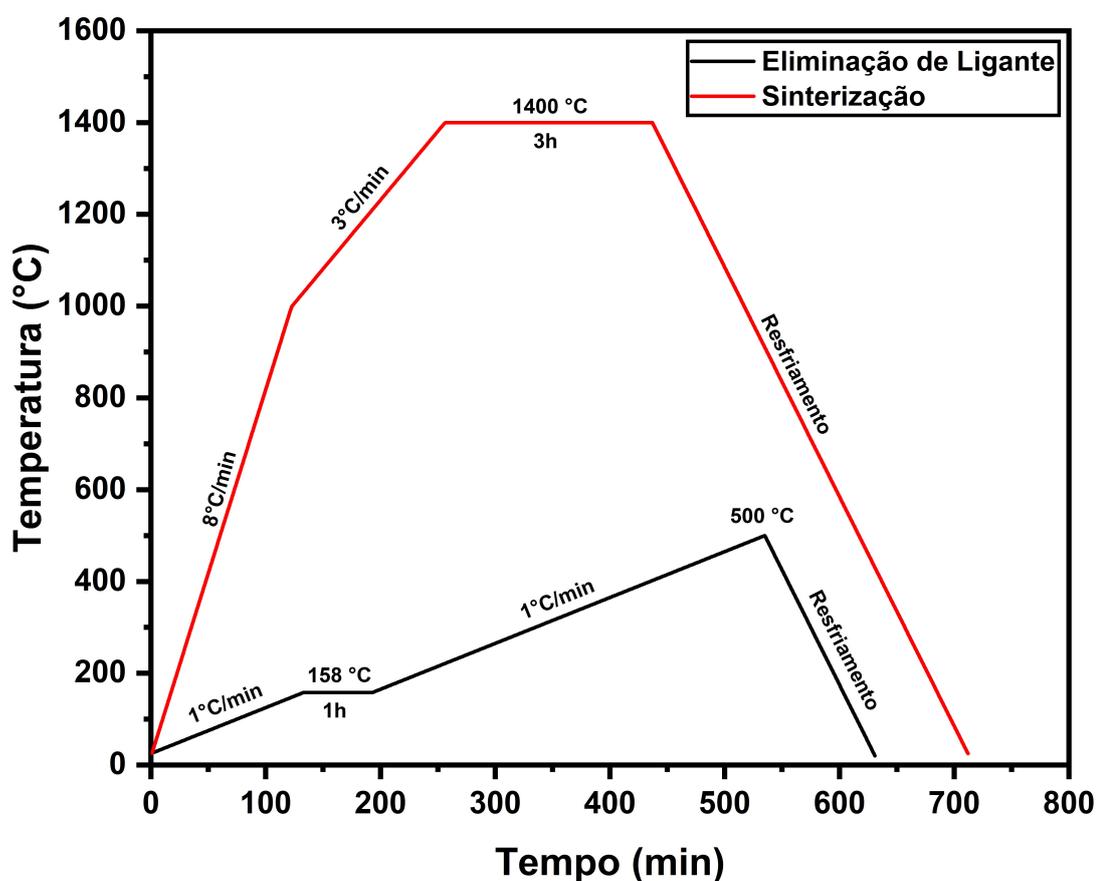


Figura 3.4 – Rota de sinterização utilizada neste trabalho.

Fonte: Próprio Autor.

Após a sinterização, foram observadas diferenças de coloração nas amostras em função da quantidade de Fe_2O_3 presente em sua composição. Os grupos AL e ALNB (Figuras 3.5(a) e 3.5(h)), que não possuíam Fe_2O_3 , apresentaram a cor branca característica da Al_2O_3 . Já as amostras do grupo ALFE05 (Figura 3.5(b)) também apresentaram cor branca após a sinterização. Os demais grupos exibiram um tom amarelado, que se intensificou com o aumento da concentração de Fe_2O_3 , culminando na coloração marrom das amostras ALNBF60 e ALNBF80 (Figuras 3.5(m) e 3.5(n)).

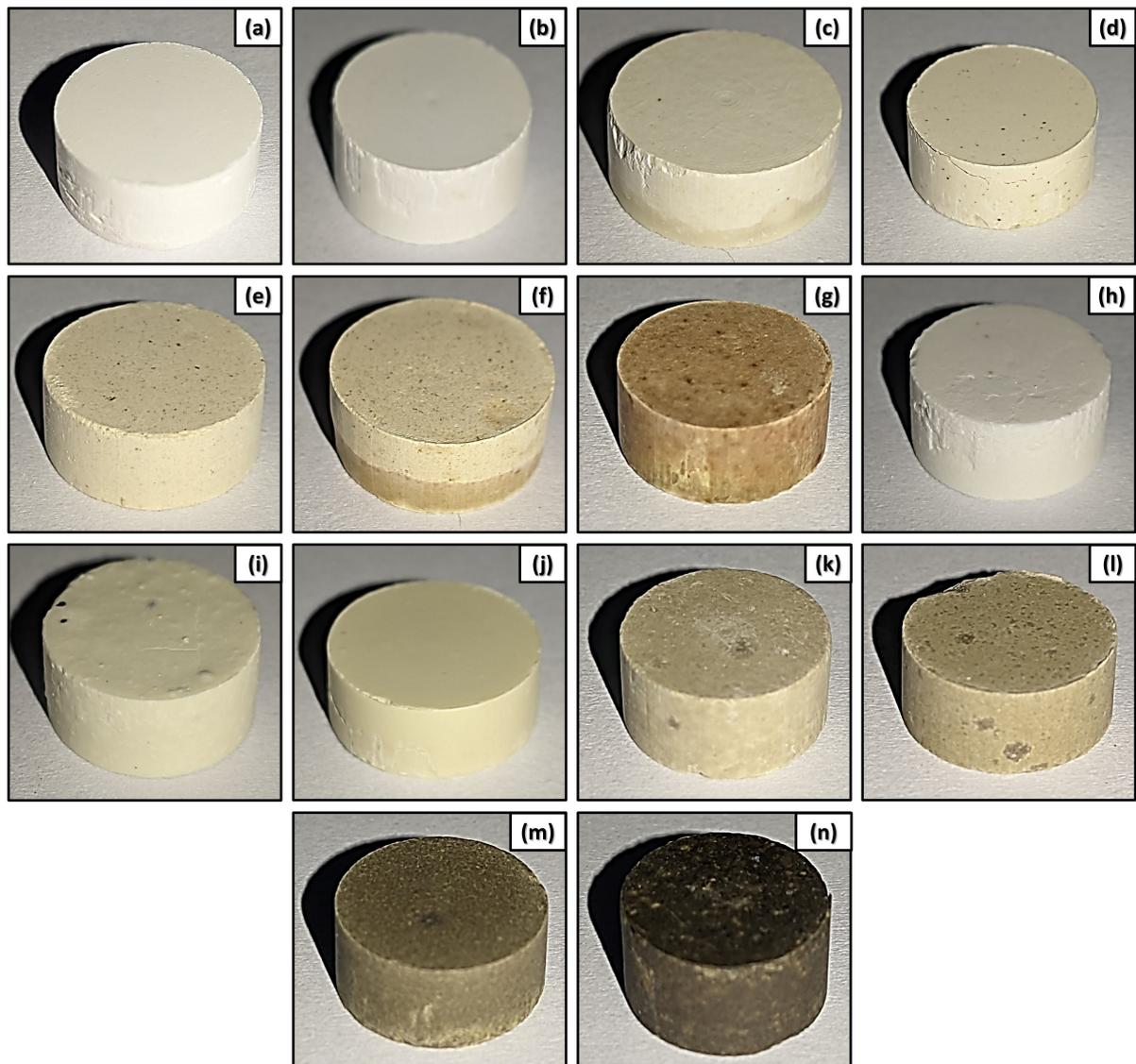


Figura 3.5 – Aparência e coloração das amostras após a sinterização: (a) AL; (b) ALFE05; (c) ALFE10; (d) ALFE20; (e) ALFE40; (f) ALFE60; (g) ALFE80; (h) ALNB; (i) ALNBFE05; (j) ALNBFE10; (k) ALNBFE20; (l) ALNBFE40; (m) ALNBFE60; (n) ALNBFE80.

Fonte: Próprio Autor.

3.4 Ensaios e Caracterização

3.4.1 Análise Dilatométrica

Análise dilatométrica é uma técnica experimental usada para medir a variação volumétrica de uma amostra em função da temperatura. A técnica é frequentemente usada para investigar a expansão ou contração de materiais, incluindo polímeros, cerâmicas, vidros e metais, à medida que são aquecidos ou resfriados (SORAI *et al.*, 2004). Durante a dilatométrica, uma taxa de aquecimento ou resfriamento controlada. Um sensor de dilatação

é usado para medir a variação de comprimento da amostra em função da temperatura. A partir dessas medidas, pode-se determinar o coeficiente de dilatação térmica da amostra e observar transições de fase e mudanças na microestrutura do material (VYAZOVKIN; KOGA; SCHICK, 2018).

A análise dilatométrica é uma técnica importante em áreas como a ciência dos materiais, engenharia mecânica e química. É frequentemente usada na caracterização de materiais para garantir que os produtos finais tenham as propriedades desejadas, bem como na pesquisa para entender melhor as propriedades físicas e químicas dos materiais (HÖHNE; SARGE; HEMMINGER, 2014).

As análises das amostras de estudo desta tese foram realizadas no dilatômetro da fabricante Netzsch, modelo DIL402 PC, do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). O ciclo térmico para a efetuação dessa análise foi iniciado na temperatura ambiente, onde as amostras foram aquecidas a uma taxa de 5 °C/min, até 1400 °C, onde ocorreu a manutenção dessa temperatura por 1 hora, com posterior resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.

Durante o ensaio de dilatometria, o corpo verde deve apresentar retração devido à sinterização, entretanto nos gráficos obtidos durante o ensaio, é apresentada uma ligeira expansão do material antes da retração em altas temperaturas (MACA; POUCHLY; BOCCACCINI, 2008). Para corrigir as curvas obtidas no ensaio de dilatometria, são realizados cálculos para a obtenção da chamada retração tecnológica (ϵ_{tech}). A retração tecnológica elimina a expansão do corpo verde durante o aquecimento. Para isso, são utilizadas duas equações: a primeira, apresentada a seguir é a constante de expansão térmica (α), que serve para avaliar a expansão do material conforme o aquecimento.

$$\alpha = \frac{\epsilon_{\text{amb}} - \epsilon_{T_{\text{max}}}}{(T_{\text{amb}} - T_{\text{max}}) \cdot 100} \quad (3.2)$$

Onde:

ϵ_{amb} - retração após o resfriamento;

$\epsilon_{T_{\text{max}}}$ - retração na temperatura máxima;

T_{amb} - temperatura final após resfriamento;

T_{max} - temperatura máxima.

Tendo em mãos o valor de α , é possível obter a retração tecnológica, mostrada a seguir na Equação 3.3. Para a obtenção, é utilizada a equação no Excel ou Origin, linha a linha, utilizando os dados para obter a retração tecnológica.

$$\epsilon_{\text{tech}}(t, T) = \epsilon(t, T) - \alpha \cdot 100 \cdot (T - T_{\text{amb}}) \quad (3.3)$$

Onde:

$\epsilon(t,T)$ - retração em determinado ponto;

t - tempo;

T - temperatura em determinado ponto.

Com o cálculo feito, e os valores corrigidos, o gráfico de dilatometria deve apresentar o aspecto mostrado a seguir, na Figura 3.6.

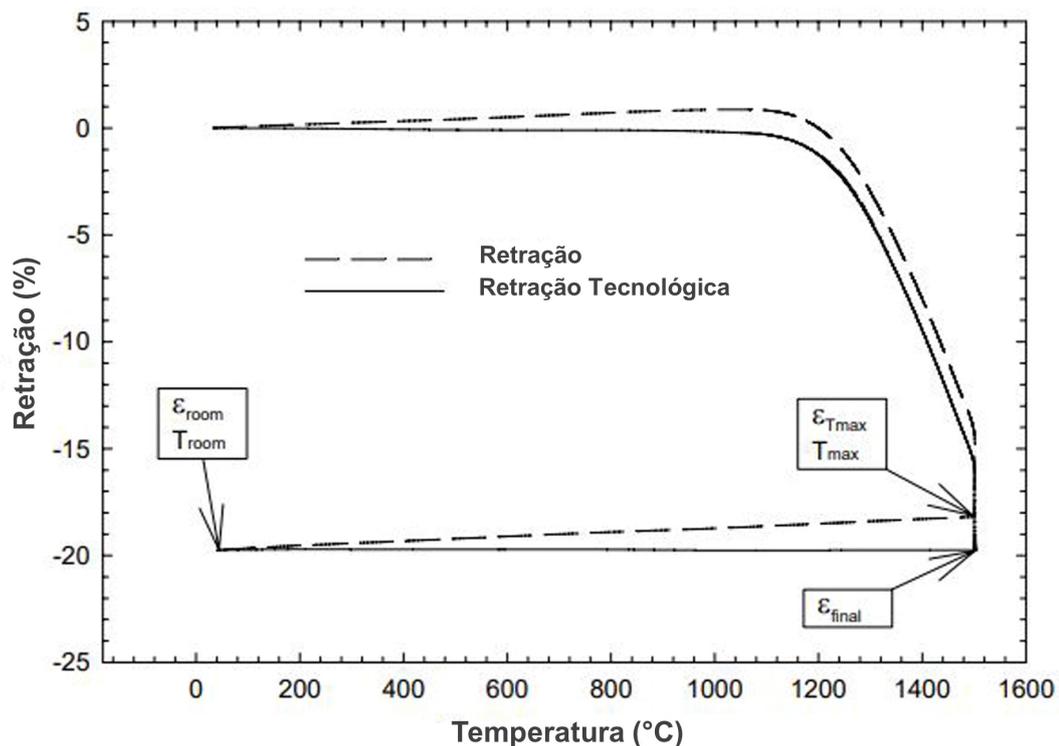


Figura 3.6 – Diferença no aspecto das curvas de retração e retração tecnológica.

Fonte: Maca, Pouchly e Boccaccini (2008).

3.4.2 Determinação da Densificação dos Corpos Verdes

A densidade dos corpos verdes é calculada entre as etapas de conformação e sinterização. O cálculo é feito através da medição da massa, altura e diâmetro dos corpos verdes, determinando, assim, o volume. Em seguida, é possível calcular a densidade por meio da diferença da massa em relação ao volume (Equação 3.4). Por outro lado, a densificação a verde é calculada a partir da porcentagem da diferença entre o valor de densidade obtido e a densidade teórica (Equação 3.5).

$$\rho_{\text{verde}} = \frac{m}{v} \quad (3.4)$$

$$Densif_{\text{verde}} = \left(\frac{\rho_{\text{verde}}}{\rho_{\text{teórica}}} \right) \cdot 100\% \quad (3.5)$$

A densidade teórica dos corpos a verde foi calculada a partir da regra das misturas (Equação 3.6), tendo dos valores de densidade teórica da alumina, nióbia e hematita.

$$\rho = (\rho_a \cdot V_a) + (\rho_b + V_b) \quad (3.6)$$

Onde ρ_a é a densidade do material (a), V_a é a fração em peso do material (a), ρ_b é a densidade do material (b) e V_b é a fração em peso do material (b). Para o cálculo da densificação relativa na fase verde, utilizaram-se os dados da Tabela 3.6, que apresenta a densidade teórica obtida pela regra das misturas para os grupos de amostras deste estudo. A pesagem das amostras foi realizada utilizando a balança AG 200 da fabricante Gehaka. Para medir o diâmetro e a espessura das amostras, foi utilizado um paquímetro com resolução de 0,05 mm.

3.4.3 Densificação e Retração Linear das Amostras Sinterizadas

A densidade, densificação e retração linear das amostras sinterizadas foram calculadas utilizando a norma NBR 16661:2017 (ABNT, 2017), a qual se baseia no ensaio de Arquimedes. Essa técnica consiste em ferver as amostras em água ultrapura por 1 hora para remover o ar e impurezas dos poros. Em seguida, as amostras são retiradas da água e pesadas em uma balança adaptada. Utilizou-se água ultrapura para calcular a massa imersa (m_i), na qual a amostra tem sua massa aferida a partir da pesagem dentro da água. Em seguida, o excesso de umidade das amostras é removido para calcular a massa úmida (m_u). Por fim, as amostras são secas durante 1 hora em estufa a 80 °C e, em seguida, pesadas para obter a massa seca (m_s).

Com os valores de m_i , m_u e m_s , é possível calcular o volume aparente (V_{ap}), a densidade aparente (ρ_{ap}) e a densificação. As equações que regem essas propriedades estão descritas a seguir.

$$V_{ap} = \frac{m_u - m_i}{\rho_{\text{líquido}}} \quad (3.7)$$

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_{ap}} \quad (3.8)$$

$$Densificação = \frac{\rho_{ap}}{\rho} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

Para calcular a retração linear (R_L) dos corpos sinterizados, utilizou-se a diferença entre o diâmetro do corpo verde (D_{CV}) e do corpo sinterizado (D_{CS}), conforme apresentado na Equação 3.10.

$$R_L = \frac{D_{CV} - D_{CS}}{D_{CV}} \cdot 100\% \quad (3.10)$$

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica poderosa que permite a observação e análise de amostras em escalas micro e nanométricas. É uma técnica não destrutiva que utiliza um feixe de elétrons para varrer a superfície da amostra, gerando imagens de alta resolução em três dimensões. A preparação da amostra para a MEV envolve etapas como fixação, desidratação, metalização e revestimento com finas camadas de materiais condutores, tais como carbono ou ouro, para melhorar a condutividade elétrica e a qualidade das imagens obtidas (GOLDSTEIN *et al.*, 2017).

Já a espectroscopia de dispersão de energia (EDS), é uma técnica complementar ao MEV que permite a análise química das amostras. É baseada na detecção e análise dos raios X emitidos pela amostra quando bombardeada pelo feixe de elétrons do MEV. Os raios X emitidos são característicos dos elementos químicos presentes na amostra, e a análise do espectro de raios X permite identificar os elementos presentes e determinar suas concentrações. O EDS é amplamente utilizada na caracterização de materiais, como metais, cerâmicas, polímeros e materiais biológicos, para obter informações sobre sua composição química e distribuição elemental em escalas micro e nanométricas (SHINDO *et al.*, 2002).

A análise das amostras sinterizadas foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME (LME), utilizando um microscópio modelo QUANTA FEG 250, fabricado pela FEI. As amostras passaram por preparação ceramográfica, sendo embutidas e lixadas com lixas de granulometria #220, #400, #600, #1200 e #2000 em uma politriz metalográfica, e em seguida foram polidas com pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ para obtenção de superfície espelhada. Após a preparação, as amostras foram recobertas com uma fina camada de material condutor, a fim de permitir a interação do feixe de elétrons com a amostra. O recobrimento foi realizado em uma câmara de revestimento a alto vácuo da fabricante Leica, modelo ACE600.

A análise foi conduzida com os seguintes parâmetros: potência do feixe de elétrons de 20kV, distância de trabalho (*working distance* - *WD*) entre 10,5 a 13 mm, *spot size* de 5, e magnificação das imagens 5.000x, utilizando o detector de elétrons secundários. Para a análise de EDS e obtenção de mapas composicionais, foi utilizado um detector da fabricante Bruker acoplado à coluna do microscópio, além de imagens com magnificação

de 20.000x.

3.4.5 Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica de análise estrutural amplamente utilizada na área de materiais. Através desta técnica, é possível indexar e quantificar as fases cristalinas presentes em uma amostra, bem como determinar suas respectivas estruturas cristalinas. A análise por difratometria de raios X é baseada na interação dos raios X com a rede cristalina da amostra, resultando em um padrão de difração característico. Essa técnica tem aplicações em diversos campos, incluindo a pesquisa de novos materiais, análise de falhas em materiais, controle de qualidade e muitos outros. Neste contexto, a difratometria de raios X é uma ferramenta essencial para entender a formação de fases e o comportamentos de materiais cristalinos (SEECK; MURPHY, 2015).

A análise por difratometria de raios X, tanto das amostras em pó quanto das amostras sinterizadas, foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X do IME (LDRX), utilizando o difratômetro X'Pert Pro da Panalytical. A faixa de varredura foi de 20° a 90°, com passo de 0,02° e tempo de 2 segundos, utilizando tubo de cobalto, potência de 40 KV e corrente de 40 mA. A análise qualitativa das fases formadas nos materiais foi feita utilizando o software X'pert HighScore Plus.

Utilizando o software mencionado anteriormente, foi possível calcular o tamanho dos cristalitos e o parâmetros de rede das amostras. Para isso, foram utilizadas as fichas de indexação correspondentes aos materiais analisados e as fases encontradas. Dessa forma, foi empregada a equação de Debye-Scherrer para a determinação de cristalito, conforme mostrado na equação 3.11.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.11)$$

Onde D é o tamanho do cristalito (nm), λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7908 \text{ \AA}$), β é a largura à meia altura do pico em consideração (*Full Width at Half Maximum* - FWHM), θ é o ângulo de difração e K é a constante de alargamento (comumente usa-se o valor de 0,94) (MANSUR *et al.*, 2012).

Para determinar a distância interplanar média de cada amostra, foram utilizados os 10 picos mais intensos presentes no difratograma. Para cada pico, foi feito o cálculo descrito abaixo na equação 3.12 e foi tirado a média dos dez valores.

$$d_{\text{hkl}} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (3.12)$$

Onde d_{hkl} é a distância interplanar (nm), λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo do pico no difratograma dividido por 2. A determinação do parâmetro de rede médio

de cada amostra foi feita da mesma forma que a distância interplanar; foi realizado um cálculo médio dos valores referentes aos 10 picos mais intensos no difratograma, entretanto para o cálculo foi utilizada a equação 3.13.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.13)$$

Onde h,k e l são os índices de Miller dos planos em questão.

3.4.6 Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão é um ensaio mecânico muito comum, bastante utilizado para avaliar a resistência de materiais sob esforços flexão. É amplamente utilizado, pois permite avaliar a resistência de diversos materiais como metais, cerâmicas e polímeros. Durante o ensaio de flexão, uma amostra é colocada em um suporte e uma carga é aplicada em um ponto central da amostra, fazendo com que ela se curve. A quantidade de carga necessária para deformar a amostra é medida, juntamente com o grau de deformação. Com essas informações, é possível determinar a resistência à flexão do material, bem como suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, tensão de ruptura e deformação em tensão. O ensaio de flexão é uma técnica importante na indústria de materiais e é frequentemente usado no desenvolvimento e teste de produtos (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

A resistência à flexão do material foi calculada a partir do ensaio de discos cerâmicos apoiados em três esferas, seguindo a Norma ABNT NBR ISO 6872:2016. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do IME, utilizando uma máquina de Ensaio Universais DL-1000 EMIC, com seis amostras em forma de disco ensaiadas para cada grupo. As amostras apresentaram diâmetro de 14 ± 2 mm e espessura de $1,2 \pm 0,2$ mm, e foram posicionadas sobre três esferas metálicas com diâmetro de 2,5 mm, separadas em 120° sobre um círculo de 10 mm de diâmetro. As amostras foram submetidas a uma taxa de carga de 0,5 mm/min no centro das amostras, através de um pistão perpendicular até a fratura da amostra. A partir dos dados coletados pelo equipamento, a resistência à flexão foi calculada de acordo com a Equação 3.14.

$$\sigma = -0,2387P \cdot \frac{(X - Y)}{b^2} \quad (3.14)$$

Onde:

σ - Resistência à flexão (MPa);

P - Carga máxima aplicada (N);

b - Espessura da amostra (mm);

X - Valor obtido pela Equação 3.15;

Y - Valor obtido pela Equação 3.16.

$$X = (1 + \nu) \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\left(\frac{1 - \nu}{2} \right) \right] \cdot \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (3.15)$$

$$Y = (1 + \nu) \cdot \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \cdot \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (3.16)$$

Onde:

ν - Coeficiente de Poisson do material;

r_1 - Raio do círculo de suporte (mm);

r_2 - Raio da área de carga (mm);

r_3 - Raio da amostra (mm).

3.4.7 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão é um ensaio mecânico utilizado para avaliar a resistência de materiais à esforços de compressão. É um dos ensaios mecânicos mais comuns realizados em materiais estruturais, sendo frequentemente utilizado na indústria para avaliar a resistência e a qualidade de produtos, normalmente cerâmicos. Neste tipo de ensaio, uma amostra é submetida a uma carga compressiva, aplicada no sentido axial da amostra, até que ocorra a falha ou ruptura do material. A partir dos dados coletados durante o ensaio, é possível determinar a resistência à compressão do material e outras propriedades mecânicas importantes, como a deformação e o módulo de elasticidade.

O ensaio de compressão das amostras desta tese foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos do IME, utilizando a máquina de Ensaio Universais DL-1000 fabricada pela EMIC. A velocidade de ensaio adotada foi de 0,5 mm/min. Foram utilizadas três amostras para cada grupo. As amostras foram preparadas no formato cilíndrico, seguindo o método descrito por Awaji, Watanabe e Nagano (1994) para ensaio de compressão, com um diâmetro de 12,5 mm e espessura de 5 mm, conforme ilustrado na Figura 3.7.

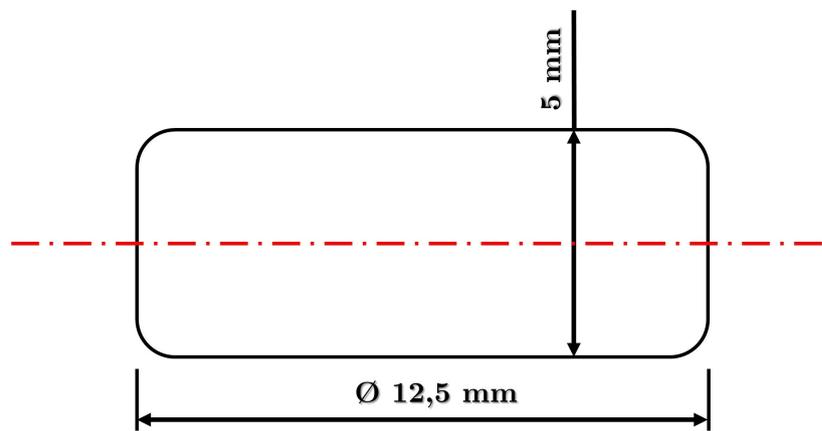


Figura 3.7 – Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de compressão.

Fonte: Adaptado de Awaji, Watanabe e Nagano (1994).

No entanto, ocorreu retração nas amostras após a sinterização. Para calcular a área dos corpos de prova, foi necessário subtrair tanto o valor do diâmetro quanto o da espessura da amostra pelo valor médio de retração linear de cada grupo de amostra, obtido na Tabela 4.9, uma vez que as dimensões dos corpos de prova não foram medidas. Para determinar os valores de resistência à compressão, deformação e módulo de elasticidade, foram utilizadas as equações 3.17, 3.18 e 3.19, respectivamente.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.17)$$

$$\epsilon = \frac{L_0 - L_f}{L_0} \cdot 100\% \quad (3.18)$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.19)$$

Onde:

- σ - Resistência à compressão;
- F - Carga aplicada;
- A - Área da amostra;
- ϵ - Deformação da amostra;
- L_0 - Espessura inicial da amostra;
- L_f - Espessura final da amostra;
- E - Módulo de elasticidade.

3.4.8 Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância é uma técnica estatística utilizada para verificar se há diferenças significativas entre as médias de uma ou mais populações. Para avaliar a presença dessas diferenças, os resultados de ensaios de propriedades, tais como Arquimedes, flexão, microdureza Vickers e compressão, são submetidos a um teste de Análise de Variância (ANOVA) com um nível de confiança de 95%.

A tabela 3.7 apresenta os parâmetros estatísticos utilizados na análise de variância. Quando o valor calculado de F é menor do que o valor crítico ($F_{calculado} < F_{crítico}$), pode-se concluir que as médias dos resultados obtidos são estatisticamente iguais, ou seja, a hipótese nula é aceita.

Tabela 3.7 – Parâmetros utilizados na análise de variância.

Causas de variação	GL	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	$F_{crítico}$
Tratamento	k-1	SQT	QMT	QMT/QMR	Tabela F (5% de significância)
Resíduo	k(r-1)	SQR	QMR		
Total	kr-1	SQTo			

Fonte: Próprio autor

Sendo:

- GL - Número de graus de liberdade;
- k - Número de tratamentos;
- r - Número de repetições do tratamento;
- k(r-1) - Número de graus de liberdade do resíduo;
- kr-1 - Número total de graus de liberdade;
- SQT - Soma dos quadrados dos tratamentos;
- SQTo - Soma dos quadrados total;
- QMT - Quadrado médio dos tratamentos;
- QMR - Quadrado médio do resíduo;
- vot - Valor obtido para cada tratamento;
- vop - Valor obtido da propriedade.

Nas equações a seguir, são apresentadas as fórmulas empregadas para obter os parâmetros da análise de variância.

$$SQT = \frac{\sum(\text{vot})^2}{r} - \frac{\sum(\text{vop})^2}{n} \quad (3.20)$$

$$SQT_o = \sum(\text{vot})^2 - \frac{\sum(\text{vop})^2}{n} \quad (3.21)$$

$$SQR = SQT_o - SQT \quad (3.22)$$

$$QMT = \frac{SQT}{(k - 1)} \quad (3.23)$$

$$QMR = \frac{SQR}{k(n - 1)} \quad (3.24)$$

Nesse caso: $\sum(\text{vot}) = \sum(\text{vop})$

Após obter os resultados da análise de variância (ANOVA), é necessário realizar o teste de Tukey. Também conhecido como teste de comparações múltiplas de Tukey, essa técnica estatística é amplamente utilizada para comparar as médias de grupos de dados independentes. Geralmente, é empregado após a análise de variância indicar que existem diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos grupos em questão. O teste de Tukey tem como objetivo determinar quais grupos apresentam médias significativamente diferentes entre si e quais não apresentam diferenças significativas. É uma ferramenta útil para identificar as diferenças específicas entre grupos e auxiliar na interpretação dos resultados de um experimento (CONAGIN; BARBIN; DEMÉTRIO, 2008). A formulação da diferença mínima significativa (DMS) é mostrada na equação 3.25 e serve para avaliar a partir do teste de Tukey se as médias são estatisticamente semelhantes.

$$DMS = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (3.25)$$

Sendo:

q - amplitude total estudentizada (valor tabelado).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta uma análise dos resultados obtidos após a caracterização de diversas propriedades das cerâmicas dos compostos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os resultados foram obtidos por meio de diversas técnicas experimentais, incluindo difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e outras, e são apresentados na forma de tabelas, gráficos e imagens. A análise dos resultados permite uma compreensão abrangente das propriedades físicas, químicas e mecânicas das cerâmicas avaliadas, e revela a correlação entre a microestrutura e as propriedades estudadas. Ademais, a discussão desses resultados é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com propriedades aprimoradas, particularmente para aplicação em blindagens balísticas.

4.1 Dilatometria

As curvas dilatométricas das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ são mostradas a seguir na Figura 4.1.

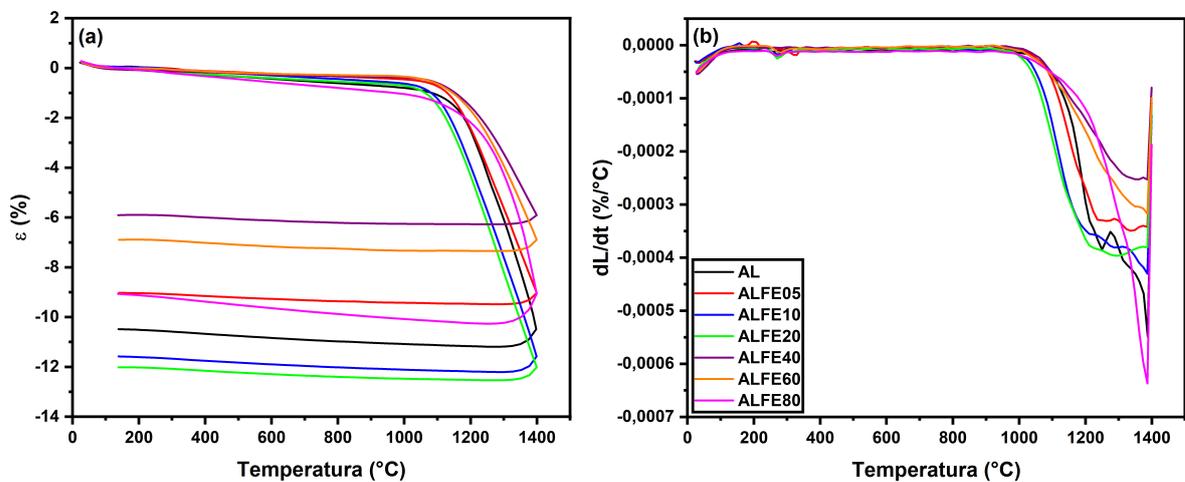


Figura 4.1 – Curvas de dilatometria do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: (a) Curvas de retração; (b) Curvas de taxa de retração.

Fonte: Próprio Autor

A inclusão de Fe_2O_3 como aditivo de sinterização em Al_2O_3 resultou em mudanças significativas no comportamento durante o processo de sinterização, conforme evidenciado nos gráficos de dilatometria apresentados na Figura 4.1 e na Tabela 4.1. A adição de 0,5% e 1% de óxido, representadas pelas amostras ALFE05 e ALFE10, respectivamente, não influenciou a temperatura de início de retração (indicada como T_1 na tabela). As temperaturas de final de retração (T_2) não apresentaram variação nas amostras do composto

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, enquanto que a temperatura máxima de retração (T_3) das amostras ALFE05 e ALFE10 apresentou uma redução. Em comparação com o grupo AL, a amostra ALFE05 exibiu uma retração menor, com um valor de $\epsilon = 9,04\%$, enquanto que a amostra ALFE10 apresentou um valor de $\epsilon = 11,59\%$.

Tabela 4.1 – Propriedades obtidas no ensaio de dilatométrica para o composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Amostra	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	ν_{\max} (%/°C)	α (10^{-6} K^{-1})	ϵ (%)
AL	1035	1387	1249	0,000548	6,51	10,48
ALFE05	1035	1386	1235	0,000349	6,61	9,04
ALFE10	1035	1386	1210	0,000430	6,42	11,59
ALFE20	1010	1382	1286	0,000396	6,39	12,03
ALFE40	1060	1386	1348	0,000252	6,84	5,90
ALFE60	1047	1386	1336	0,000317	6,77	6,89
ALFE80	1047	-	1386	0,000637	6,61	9,05

Fonte: Próprio Autor.

A inclusão de 2% de Fe_2O_3 na amostra ALFE20 resultou em uma redução da T_1 , com a retração iniciando a 1010 °C, e um aumento na T_3 , que atingiu 1286 °C. As amostras contendo 4% e 6% de Fe_2O_3 (ALFE40 e ALFE60) apresentaram um início de retração mais tardio em comparação com as demais amostras do composto, com valores de T_1 iguais a 1060 e 1047 °C, respectivamente, e aumento na T_2 . Esses resultados indicam que a energia de ativação necessária para uma boa retração durante a sinterização é mais elevada, requerendo temperaturas e/ou tempos de sinterização mais prolongados (POUCHLY; MACA, 2010). Os valores de retração obtidos para essas amostras foram os mais baixos entre todos os grupos, com ϵ igual a 5,90% e 6,89%, respectivamente. Por fim, a amostra do grupo ALFE80 apresentou temperatura T_1 semelhante à amostra ALFE60. Sua T_2 foi registrada em 1386 °C, próxima à temperatura máxima do ensaio, enquanto que não foi possível registrar a T_2 , pois se encontra acima de 1400 °C. Sua retração foi semelhante à do grupo ALFE05, exibindo um valor igual a 9,05%.

A partir do cálculo da constante de expansão térmica (α), mostrada na equação 3.2 foi possível obter os valores para os grupos, no qual é observado que o valor de α é inversamente proporcional à retração do material. É possível observar que na medida em que o valor de retração aumenta, o α diminui. Tal constatação é validada pelo trabalho de Zyguntowicz *et al.* (2018), onde os autores estudaram o comportamento da sinterização do composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ e através da análise de dilatométrica verificaram que o α de amostras com maior teor de Ni aumentava devido à valores mais baixos de retração do composto em comparação com a Al_2O_3 pura.

Na sequência, são apresentadas na Figura 4.2 e na Tabela 4.2 as curvas de dilatométrica e os resultados obtidos para as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

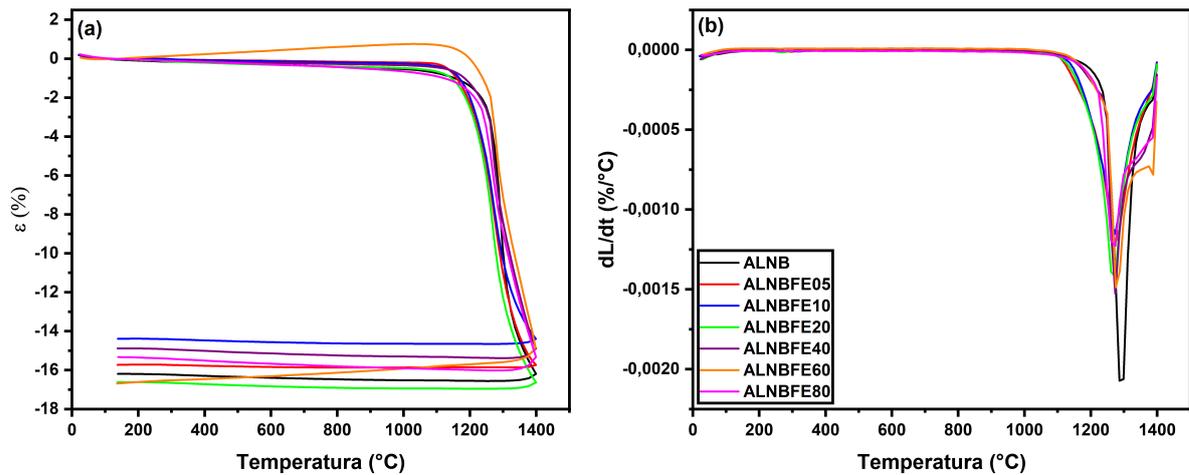


Figura 4.2 – Curvas de dilatométrica do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: (a) Curvas de retração; (b) Curvas de taxa de retração.

Fonte: Próprio Autor

Tabela 4.2 – Propriedades obtidas no ensaio de dilatométrica para o composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Amostra	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	ν_{\max} (%/°C)	α (10^{-6} K^{-1})	ϵ (%)
ALNB	1047	1323	1286	0,00207	6,09	16,18
ALNBFE05	1097	1311	1273	0,00121	6,13	15,72
ALNBFE10	1085	1311	1273	0,00151	6,22	14,39
ALNBFE20	1085	1298	1273	0,00141	6,06	16,62
ALNBFE40	1097	1323	1273	0,00152	6,19	14,88
ALNBFE60	1074	1325	1274	0,00148	6,06	16,68
ALNBFE80	1022	1336	1273	0,00122	6,16	15,32

Fonte: Próprio Autor.

As curvas apresentadas na Figura 4.2 indicam que a adição de Nb_2O_5 estabilizou a retração das amostras, independentemente do teor de Fe_2O_3 adicionado. Em contraste com as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, nas quais diferentes teores de Fe_2O_3 resultaram em valores distintos de retração, as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram valores elevados de retração, todos acima de 14%.

A amostra ALNB apresentou as temperaturas T_1 , T_2 e T_3 em 1047 °C, 1323 °C e 1286 °C, respectivamente, com valor de retração de 16,18%. A adição de 0,5% e 1% de Fe_2O_3 às amostras ALNBFE05 e ALNBFE10, respectivamente, resultou em um início da retração em temperaturas mais elevadas, mas com temperaturas de ponto máximo de retração e final da retração mais baixas, resultando em valores de retração inferiores àquele da amostra ALNB, na qual a retração das amostras ALNBFE05 e ALNBFE10 ϵ foi de 15,72% e 14,39%, respectivamente. A amostra ALNBFE20 obteve um valor de $\epsilon = 16,62\%$, o qual foi o mais elevado em comparação aos demais grupos de amostras, com ou sem a

presença de Nb_2O_5 . Esta amostra apresentou T_1 a 1085 °C, T_2 a 1298 °C e T_3 a 1273 °C. O ponto máximo de retração desta amostra ocorreu de forma antecipada em relação às outras amostras do mesmo composto, o que resultou em uma maior ação por meio da difusão, originando assim um maior valor de retração e, conseqüentemente, um maior valor de densificação, que será abordado nos próximos tópicos. É válido destacar que a adição de Fe_2O_3 no composto base $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ resultou na estabilização da temperatura T_3 de todas as amostras, uma vez que a amostra ALNB apresentou sua retração máxima a 1283 °C, enquanto todas as outras amostras deste composto manifestaram esse fenômeno com variação entre 1273 e 1274 °C. A amostra ALNBFE40 ilustrou o início da retração em 1097 °C, de forma semelhante à amostra ALNBFE05, enquanto que a T_2 foi semelhante à amostra ALNB, ocorrendo em 1323 °C, e seu valor de ϵ foi igual à 14,88%. A amostra ALNBFE60 apresentou o valor de ϵ tão alto quanto o da amostra ALNBFE20, com valor de 16,68%, e exibindo valores de T_1 e T_2 iguais a 1074 e 1325 °C, respectivamente. Por fim, a amostra com o maior teor de Fe_2O_3 (ALNBFE80) apresentou um valor de retração igual a 15,32%. Dentre todas as amostras deste composto, a ALNBFE80 apresentou a T_1 mais baixa, com a retração iniciando em 1022 °C, e a T_2 mais alta, com a retração do material terminando em 1336 °C.

Como dito anteriormente, a adição de Nb_2O_5 provocou uma estabilização na retração das amostras, independente do teor de Fe_2O_3 adicionado. Na literatura são mostrados exemplos no qual a Nb_2O_5 se comporta de forma semelhante. Acchar, Cairo e Chiberio (2019) investigaram a produção de compostos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NbC}$ para aplicação em refratários, no qual os autores processaram os materiais pelo método de prensagem isostática à quente e avaliaram o comportamento deste composto durante a sinterização. Os autores observaram que presença de Nb na alumina estabilizou a retração do compósito em comparação com a alumina pura. O Nb presente no estudo de Acchar, Cairo e Chiberio (2019) mesmo que presente na forma de carbetto, atuou de forma semelhante ao Nb na forma de óxido, da forma em que é empregada nesta tese. Os resultados de retração obtidos para as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foram ligeiramente superiores aos resultados encontrados no trabalho de García *et al.* (1998), onde os autores processaram compostos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}$ em frações de 10%, 30%, e 50% em volume, utilizando sinterização convencional a 1550°C. Por meio dos ensaios de dilatométrica, os autores observaram que a retração dessas amostras se estabilizou em 12%. O artigo de Jesus *et al.* (2022) relata a fabricação de cerâmicas de gradiente funcional através do método de sinterização à plasma (SPS), utilizando um composto de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF} - \text{ZrO}_2$. A fim de investigar quais composições apresentariam curvas de retração semelhantes, a técnica de dilatométrica foi empregada. Os resultados da análise à 1500 °C indicaram que a adição de LiF e ZrO_2 resultou em maiores valores de retração, mas também gerou tensões residuais que prejudicaram a densificação do material sinterizado. Como resultado, a densidade final ficou abaixo do valor teórico que poderia ser alcançado pelo método de SPS. Vale mencionar

que as amostras sem a presença de LiF e ZrO₂ apresentaram retração de aproximadamente 11,8%, ficando abaixo dos resultados obtidos para esta tese, mesmo sendo realizada com temperatura superior.

Em comparação com os artigos citados no parágrafo anterior, é observado que os valores de retração obtidos são maiores que os presentes na literatura, mesmo com a temperatura de ensaio inferior. Fatores como tamanho de partícula, qualidade da homogeneização e temperatura de sinterização podem afetar a retração, conseqüentemente podendo interferir na densificação e propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas produzidas.

4.2 Densificação dos Corpos Verdes

A Tabela 4.3 apresenta os resultados médios de densidade e densificação relativa à verde das cerâmicas de alumina aditivadas com hematita e nióbia em diferentes composições.

Tabela 4.3 – Valores médios de densidade e densificação dos corpos verdes das amostras do composto Al₂O₃ - Fe₂O₃.

Grupos	Densidade (g/cm ³)	Densificação Relativa (%)
AL	2,28 ± 0,09	57,79 ± 2,40
ALFE05	2,41 ± 0,08	60,89 ± 1,92
ALFE10	2,41 ± 0,10	61,14 ± 2,53
ALFE20	2,35 ± 0,05	59,00 ± 1,37
ALFE40	2,12 ± 0,09	52,78 ± 2,20
ALFE60	2,26 ± 0,15	55,87 ± 3,87
ALFE80	2,17 ± 0,15	53,29 ± 3,64

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados da Tabela 4.3 indicam que a adição de Fe₂O₃ influenciou na densificação dos corpos verdes durante a compactação. Houve um ligeiro aumento na densidade dos corpos ALFE05, ALFE10 e ALFE20, em comparação com a amostra sem aditivo (AL), após a adição de Fe₂O₃ em teores de 0,5%, 1% e 2%. A amostra do grupo AL apresentou uma densificação relativa à verde de 57,79% da densidade teórica, enquanto as amostras dos grupos ALFE05, ALFE10 e ALFE20 apresentaram densidades relativas à verde de 60,89%, 61,14% e 59,00%, respectivamente. Por outro lado, a adição de Fe₂O₃ em teores maiores resultou em uma redução da média de densidade dos corpos verdes. As amostras com adições de 4, 6 e 8% de Fe₂O₃ (ALFE40, ALFE60 e ALFE80) exibiram valores de densidade relativa de 52,78%, 55,87% e 53,29%, respectivamente.

Para facilitar a compreensão dos resultados discutidos no parágrafo anterior, a Figura 4.3 apresenta graficamente os resultados de densificação dos corpos verdes das amostras do composto Al₂O₃ - Fe₂O₃.

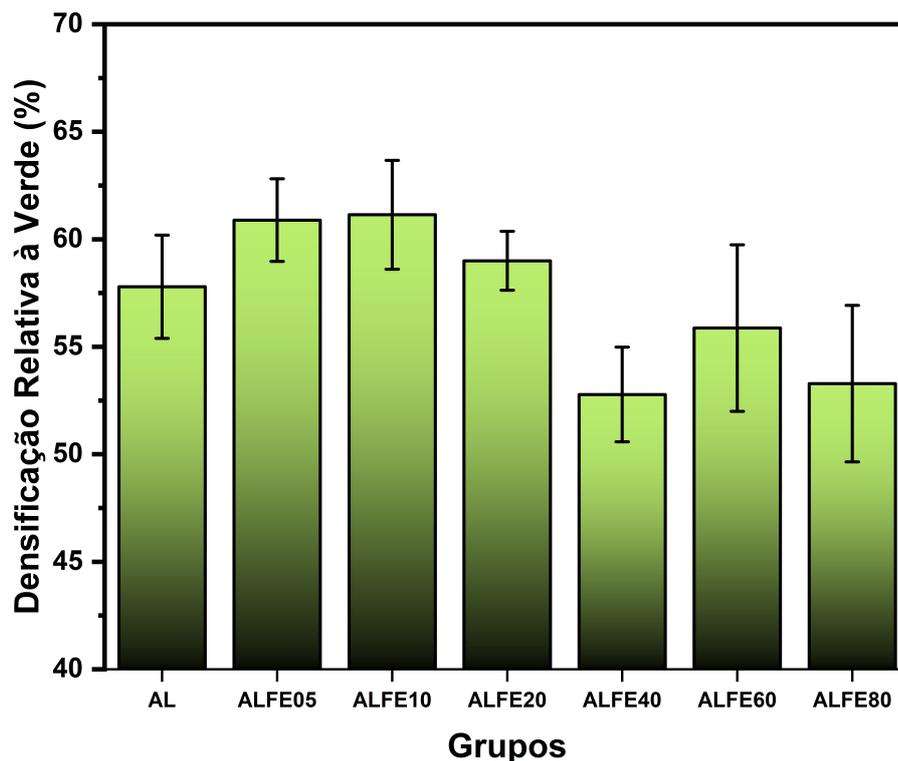


Figura 4.3 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa à verde para as composições do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

Para que as cerâmicas alcancem altas densificações após a sinterização, é necessário considerar a distribuição do tamanho das partículas. De acordo com Francis (2016), as partículas cerâmicas são indeformáveis, o que dificulta o processo de compactação e formação de corpos verdes. Dessa maneira, os corpos verdes podem atingir valores entre 50 a 60% da densidade teórica, podendo, nos melhores casos, alcançar valores de até 65%. As partículas cerâmicas possuem alta resistência e dureza, o que impede uma compactação mais efetiva do corpo verde. Já para os pós metálicos, a densificação dos corpos verdes pode alcançar valores bem mais elevados do que a dos cerâmicos, pois os pós metálicos possuem resistência menor e se deformam com a aplicação da tensão de compactação. Um exemplo disso é apresentado no trabalho de Suresh *et al.* (2015), em que os autores apresentam uma relação envolvendo a compactação de diferentes pós metálicos. A partir da variação do metal e da pressão de compactação utilizada, conseguiram obter um valor de 90% da densidade teórica para pós de níquel.

Para avaliar a similaridade dos valores obtidos para a densificação à verde, foi realizada uma análise estatística ANOVA, considerando o alto desvio padrão observado na Tabela 4.3. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos com essa análise.

Tabela 4.4 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa à verde das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$	Prob. $> F_{\text{calculado}}$
Tratamento	6	415,52	69,25	9,57	$3,08 \times 10^{-6}$
Resíduo	35	253,14	7,23		
Total	41	668,67			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$. A partir dos dados das Tabelas 4.4 e A.1, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de $\text{DMS} = 4,64$, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.5:

Tabela 4.5 – Comparação das médias de densificação relativa à verde das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.

	Média	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
ALFE10	61,14	A			
ALFFE05	60,89	A			
ALFE20	59,00	A	B		
AL	57,79	A	B	C	
ALFE60	55,87		B	C	D
ALFE80	53,29			C	D
ALFE40	52,78				D

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Próprio Autor.

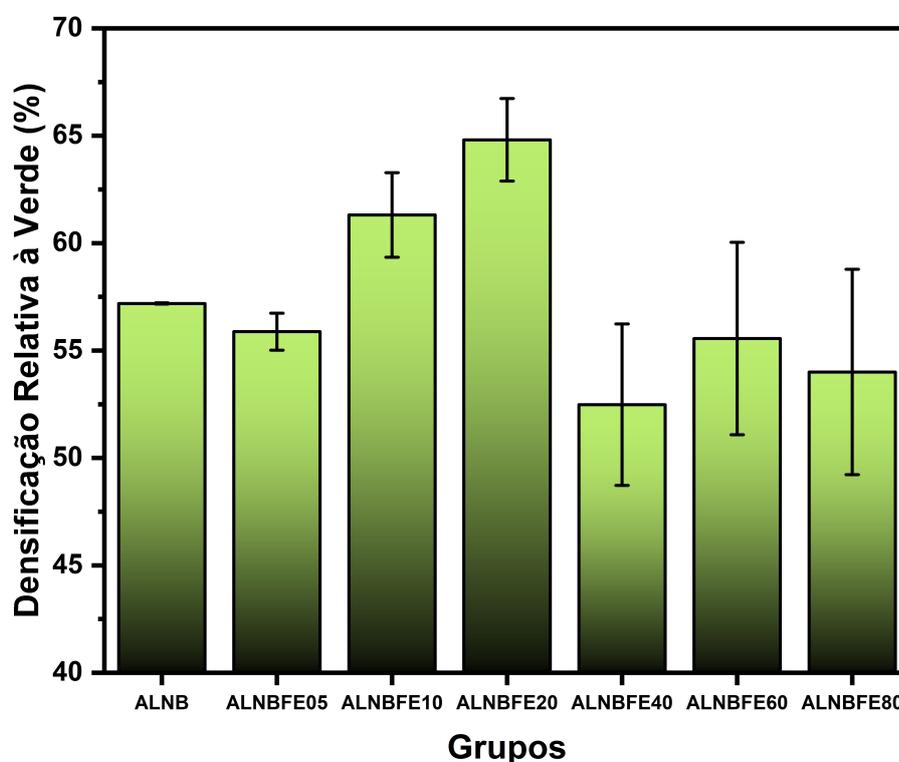
Após analisar os resultados da Tabela 4.5 e compará-los com o valor de DMS , foi possível constatar que os grupos ALFE10 e ALFE05 apresentaram as maiores médias de densificação relativa à verde do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Além disso, verificou-se que esses grupos são estatisticamente iguais quando comparados com os grupos ALFE20 e AL, que compartilham a letra A na Tabela. Por outro lado, os demais grupos apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos grupos ALFE10 e ALFE05. Vale ressaltar que os grupos com as menores médias de densificação relativa à verde foram estatisticamente iguais entre si, pois compartilham as letras B, C e D.

Prosseguindo com a análise dos resultados, os dados de densidade dos corpos verdes do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ são apresentados na Tabela 4.6 e ilustrados na Figura 4.4.

Tabela 4.6 – Valores médios de densidade e densificação dos corpos verdes das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Grupos	Densidade (g/cm^3)	Densificação Relativa (%)
ALNB	$2,27 \pm 0,09$	$57,19 \pm 0,03$
ALNBFE05	$2,23 \pm 0,03$	$55,88 \pm 0,86$
ALNBFE10	$2,45 \pm 0,08$	$61,31 \pm 1,97$
ALNBFE20	$2,59 \pm 0,08$	$64,81 \pm 1,92$
ALNBFE40	$2,12 \pm 0,15$	$52,48 \pm 3,76$
ALNBFE60	$2,26 \pm 0,18$	$55,56 \pm 4,48$
ALNBFE80	$2,21 \pm 0,20$	$54,00 \pm 4,78$

Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.4 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa à verde para as composições do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

Com relação às amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, a adição de Fe_2O_3 gerou uma tendência de aumento, seguida de redução na densificação dos corpos verdes, semelhante às amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. A amostra ALNB apresentou uma densidade média de 57,19% da densidade teórica; contudo, o grupo ALNBFE05 apresentou uma pequena redução, exibindo valor médio de 55,88%. As amostras ALNBFE10 e ALNBFE20 apresentaram valores de densidade relativa ao verde maiores do que as amostras com 0 e 0,5% de Fe_2O_3 , sendo 61,31% para ALNBFE10 e 64,81% para ALNBFE20. A adição de Fe_2O_3 em proporções de 4, 6 e 8% resultou em uma redução considerável na densidade

dos corpos verdes. Os grupos ALNBFE40, ALNBFE60 e ALNBFE80 apresentaram valores médios de 52,48%, 55,56% e 54,00%, respectivamente. Além dos valores mais baixos, as amostras desses três grupos apresentaram valores de desvio padrão mais elevados em comparação com os outros grupos presentes na Tabela 4.6.

Para avaliar a semelhança dos valores de densificação à verde nos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, assim como na avaliação realizada nos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, foi conduzida uma análise estatística ANOVA. Considerando o alto desvio padrão observado na Tabela 4.6, a Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos com essa análise.

Tabela 4.7 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa à verde das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$	Prob. > $F_{\text{calculado}}$
Tratamento	6	669,61	111,60	11,00	$7,14 \times 10^{-7}$
Resíduo	35	354,86	10,13		
Total	41	1024,48			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$. A partir dos dados das Tabelas 4.7 e A.2, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de $\text{DMS} = 5,46$, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.8:

Tabela 4.8 – Comparação das médias de densificação relativa à verde das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.

	Média	Grupos	Grupos	Grupos
ALNBFE20	64,81	A		
ALNBFE10	61,31	A	B	
ALNB	57,19		B	C
ALNBFE05	55,88		B	C
ALNBFE60	55,56			C
ALNBFE80	54,00			C
ALNBFE40	52,48			C

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Próprio Autor.

Ao comparar os resultados do teste de Tukey com o valor de DMS , observou-se que o grupo ALNBFE20 apresentou a maior média dentre os grupos avaliados, e apenas foi estatisticamente igual ao grupo ALNBFE10. O grupo ALNBFE10 apresentou semelhança estatística com o grupo de controle (ALNB), mas diferiu dos demais grupos. Os demais

grupos demonstraram similaridades, representadas por letras repetidas de um grupo para o outro.

4.3 Densificação das Amostras Sinterizadas

A Tabela 4.9 e a Figura 4.5 apresentam os resultados médios de densidade, densificação relativa das amostras sinterizadas e retração linear das cerâmicas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ em diferentes composições.

Tabela 4.9 – Valores médios de densidade, densificação e retração linear das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_3\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Grupos	Densidade (g/cm^3)	Densificação Relativa (%)	Retração Linear (%)
AL	$3,29 \pm 0,03$	$82,99 \pm 0,82$	$11,24 \pm 0,23$
ALFE05	$3,14 \pm 0,07$	$79,06 \pm 1,89$	$13,56 \pm 1,31$
ALFE10	$3,32 \pm 0,03$	$83,64 \pm 0,75$	$16,28 \pm 0,39$
ALFE20	$3,42 \pm 0,09$	$85,69 \pm 1,16$	$16,00 \pm 0,37$
ALFE40	$2,89 \pm 0,07$	$66,96 \pm 1,83$	$5,28 \pm 0,77$
ALFE60	$2,53 \pm 0,04$	$62,69 \pm 0,99$	$3,89 \pm 0,50$
ALFE80	$3,59 \pm 0,12$	$88,24 \pm 2,91$	$12,89 \pm 0,27$

Fonte: Próprio Autor.

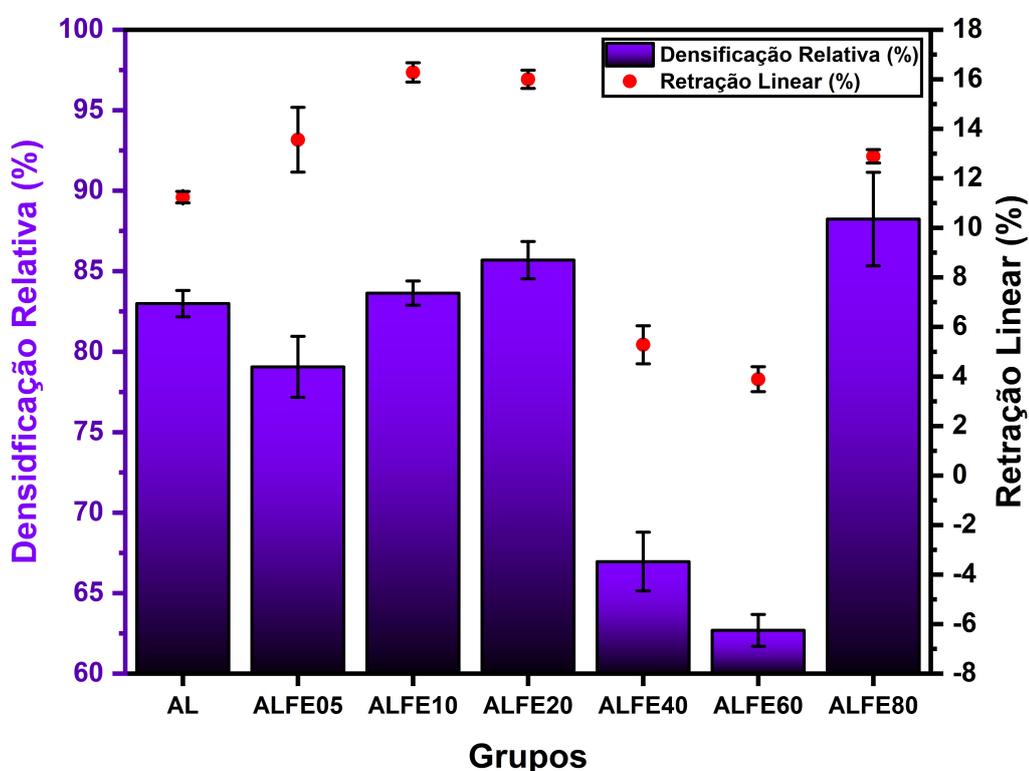


Figura 4.5 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

A inclusão de Fe_2O_3 teve um impacto significativo na densificação da Al_2O_3 . A alumina pura (grupo AL) apresentou uma densidade média de 82,99% da densidade teórica após a sinterização. Com a adição de 0,5% de Fe_2O_3 , houve uma ligeira redução na densificação do grupo ALFE05, que atingiu uma média de 79,06% da densidade teórica. Por outro lado, a adição de 1% e 2% de óxido de ferro resultou em um leve aumento na densidade relativa dos grupos ALFE10 e ALFE20, que apresentaram médias de 83,64% e 85,69%, respectivamente. A adição de Fe_2O_3 nas concentrações de 4 e 6% resultou em uma diminuição significativa da densificação média dos grupos ALFE40 e ALFE60, que apresentaram valores médios de 66,96 e 62,69% da densidade teórica, respectivamente. Além disso, a retração linear desses grupos foi bastante reduzida, com valores de apenas 5,28 e 3,89%, respectivamente, enquanto todos os outros grupos apresentaram valores de retração entre 11 e 18%. Esses resultados sugerem que a adição de Fe_2O_3 em concentrações de 4 e 6% prejudicou significativamente a densificação da Al_2O_3 em peso. Já o grupo com adição de 8% de Fe_2O_3 (ALFE80) apresentou o maior valor médio de densificação relativa. Diferente de todos os outros grupos, foi o único a atingir um valor próximo de 90% da densidade teórica (88,24%). Embora apresente a densidade mais elevada dentre os grupos compostos por $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, o valor de retração linear não seguiu a mesma tendência de crescimento. Observou-se que o valor de retração do grupo ALFE80 (12,89%) foi apenas ligeiramente maior do que o grupo AL (11,24%), ALFE40 (5,28%) e ALFE60 (3,89%), ficando atrás dos grupos ALFE05 (13,56%), ALFE10 (16,28%) e ALFE20 (16,00%). Estes resultados de retração linear seguem uma tendência de ligeiro crescimento nos valores de retração, até a fração de 2% de Fe_2O_3 , com brusca queda de retração nas frações de 4 e 6%, com outro aumento de retração em adição de 8% de Fe_2O_3 . Os valores de retração obtidos por meio da análise de dilatométrica, conforme apresentados na Tabela 4.1, demonstram uma tendência semelhante aos cálculos de retração linear. No entanto, observa-se uma discrepância nos valores quando se adiciona 0,5% de Fe_2O_3 , resultando em uma diminuição da retração, o que difere dos resultados apresentados na Tabela 4.9, em que ocorre um aumento na retração linear das amostras sinterizadas em função do aumento do teor de Fe_2O_3 .

Essas divergências nos resultados podem ser atribuídas às diferentes formas de determinação da retração das amostras. No primeiro método, realizado por meio do ensaio de dilatométrica, a variação térmica durante o aquecimento é registrada de maneira precisa por meio de termopares. Já no segundo método, a retração é determinada calculando-se a diferença entre as dimensões do corpo verde e as dimensões do corpo sinterizado. É importante ressaltar que a taxa de aquecimento também pode influenciar na comparação dos valores obtidos pelos diferentes métodos, uma vez que a rampa de aquecimento foi distinta para a dilatométrica e a sinterização das amostras, sendo a rampa da dilatométrica mais rápida.

Embora a discrepância entre os valores tenha sido relativamente baixa, para obter

resultados de retração mais congruentes entre as duas técnicas, é necessário utilizar a mesma taxa de aquecimento. Isso garantirá uma maior coerência e proximidade entre os valores obtidos.

Há poucos estudos reportados na literatura sobre cerâmicas compostas por Al_2O_3 - Fe_2O_3 . Por essa razão, há uma certa dificuldade em comparar os resultados obtidos com outros estudos semelhantes. No entanto, a tendência de redução da densidade relativa das cerâmicas com adições mais elevadas de Fe_2O_3 foi explicada no estudo de Wang *et al.* (2011). Nesse estudo, os autores sinterizaram cerâmicas de Al_2O_3 - Fe_2O_3 a 1550°C , com diferentes frações molares de Al_2O_3 . Eles observaram que maiores teores de alumina no composto resultam em uma maior força motriz para a sinterização, favorecendo a densificação do material.

Segue na Tabela 4.10 os resultados da análise de variância da densificação relativa das amostras sinterizadas do composto Al_2O_3 - Fe_2O_3 .

Tabela 4.10 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto Al_2O_3 - Fe_2O_3 .

Causas de Variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$	Prob. > $F_{\text{calculado}}$
Tratamento	6	3459,30	576,55	212,91	$4,88 \times 10^{-26}$
Resíduo	35	94,77	2,70		
Total	41	3554,08			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$. A partir dos dados das Tabelas 4.10 e B.1, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de $\text{DMS} = 2,84$, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.11:

Tabela 4.11 – Comparação das médias de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto Al_2O_3 - Fe_2O_3 pelo método de Tukey.

	Média	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
ALFE80	88,24	A				
ALFE20	85,69	A	B			
ALFE10	83,64		B			
AL	82,99		B			
ALFE05	79,06			C		
ALFE40	66,96				D	
ALFE60	62,69					E

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Próprio Autor.

A partir da análise da Tabela 4.11, pode-se verificar que os grupos ALFE80 e ALFE20 são estatisticamente similares, uma vez que compartilham a letra A. Já os grupos ALFE20, AL e ALFE10 são similares entre si, compartilhando a letra B. Entretanto, os grupos ALFE10 e AL são estatisticamente diferentes do grupo ALFE80. Por outro lado, os grupos ALFE05, ALFE40 e ALFE60 são estatisticamente distintos de todos os outros grupos, bem como entre si, visto que não compartilham nenhuma letra, conforme apresentado na tabela.

A seguir, são apresentados na Tabela 4.12 e Figura 4.6 os resultados de densificação e retração linear das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.12 – Valores médios de densidade, densificação e retração linear das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_3\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Grupos	Densidade (g/cm^3)	Densificação Relativa (%)	Retração Linear (%)
ALNB	$3,62 \pm 0,04$	$90,97 \pm 1,04$	$13,73 \pm 0,81$
ALNBFE05	$3,43 \pm 0,11$	$85,99 \pm 2,66$	$17,33 \pm 0,47$
ALNBFE10	$3,42 \pm 0,09$	$85,52 \pm 2,38$	$17,67 \pm 0,60$
ALNBFE20	$3,84 \pm 0,04$	$95,68 \pm 1,01$	$15,73 \pm 0,55$
ALNBFE40	$3,66 \pm 0,14$	$90,58 \pm 3,60$	$15,78 \pm 3,28$
ALNBFE60	$3,64 \pm 0,05$	$89,71 \pm 1,30$	$14,28 \pm 0,44$
ALNBFE80	$3,74 \pm 0,06$	$91,55 \pm 1,45$	$14,78 \pm 0,46$

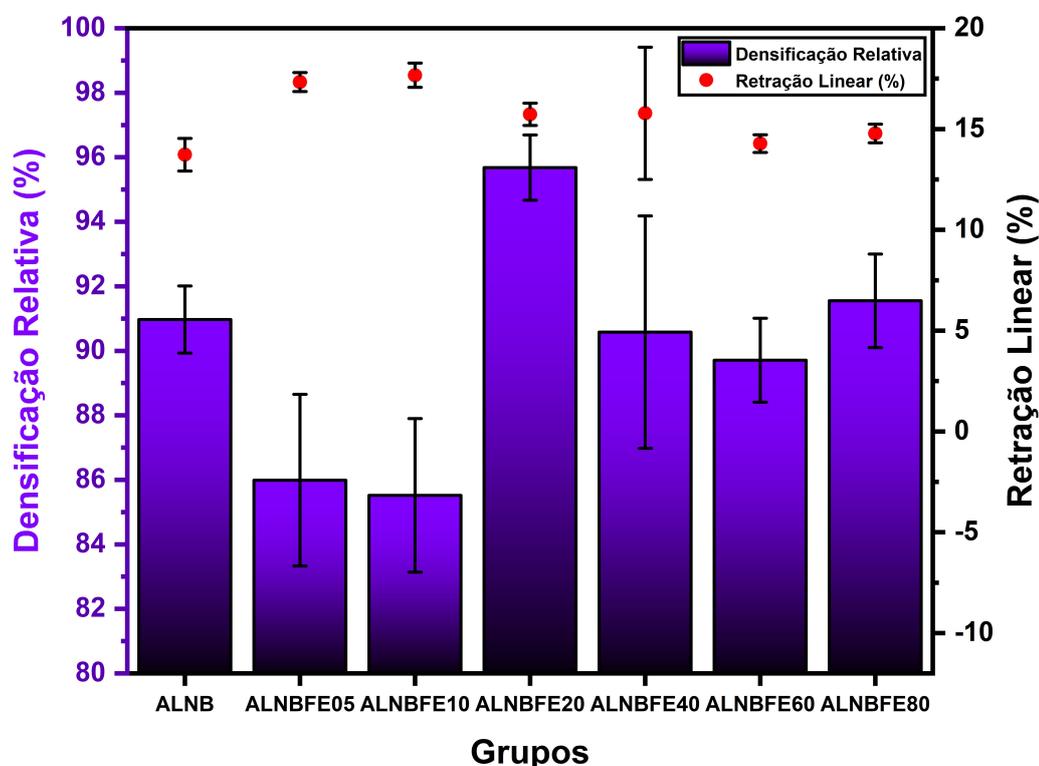


Figura 4.6 – Representação gráfica dos valores médios de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados da densidade relativa das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foram superiores em comparação com os resultados das amostras compostas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentados na Tabela 4.9. A inclusão de um grupo de controle com 4% em peso de Nb_2O_5 (ALNB) resultou em uma densificação maior. A composição de 96% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ é amplamente utilizada na literatura, onde existem estudos que demonstram que a adição desse óxido como aditivo de sinterização aumenta a densificação da Al_2O_3 , resultando em valores de densidade próximos a 90% da densidade teórica. O grupo ALNB apresentou um valor médio de densificação de 90,97%. Santos *et al.* (2018) produziram cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ empregando em condições semelhantes às utilizadas nesta tese, e dessa forma obtiveram um valor de densificação de 89,60 %, valor ligeiramente inferior ao grupo ALNB.

As adições de 0,5% e 1% de Fe_2O_3 provocaram uma redução nas médias de densificação das amostras ALNBFE05 e ALNBFE10, respectivamente, com ambos os grupos apresentando valores de 85,99% e 85,52% da densidade teórica. Por outro lado, a adição de 2% de Fe_2O_3 resultou em um aumento considerável na densificação do composto, como é observado pelo grupo ALNBFE20, que exibiu densificação de 96,68% da densidade teórica - o maior valor obtido para todos os grupos de amostras. As adições de 4 e 6% de Fe_2O_3 fizeram com que as amostras dos grupos ALNBFE40 e ALNBFE60 atingissem valores de 90,58% e 89,71% da densidade teórica, respectivamente. Diferentemente do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, em que a adição de 4 e 6% reduziu a densificação dos grupos ALFE40 e ALFE60 para valores abaixo de 70%, a presença de Nb_2O_5 impediu essa queda na densificação dos grupos com essas adições. Por fim, o grupo com 8% de aditivo (ALNBFE80) obteve uma média de 91,55% de densidade teórica.

A inserção de outros aditivos de sinterização no composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ promove uma interação que favorece o aumento da densificação da Al_2O_3 . Esse resultado é observado nos dados apresentados na Tabela 4.3 e nas Figuras 4.5 e 4.6, e tal constatação é corroborada por pesquisas anteriores. Gomes *et al.* (2020) sinterizaram amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ a 1400 °C, variando o teor de Nb_2O_5 e MgO , e obtiveram densidades relativas variando de 81 a 90%. Silveira *et al.* (2020), por sua vez, adicionaram 0,5% de fluoreto de lítio (LiF) ao composto mencionado anteriormente e calcinaram a $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$ em diferentes temperaturas para investigar a densificação e formação de fases após a sinterização. Os autores alcançaram valores entre 91 e 93% da densidade teórica. Com o objetivo de produzir cerâmicas de Al_2O_3 para aplicação em balística, Gomes, Louro e Costa (2006) sinterizaram amostras com diferentes teores de Nb_2O_5 e obtiveram um valor médio de 84,8% para o teor de 4%, o qual é inferior aos valores encontrados nesta tese para todos os grupos com presença desse óxido. A fim de alcançar valores de densificação ainda mais elevados, é necessário aumentar o tempo de sinterização, como demonstrado no estudo de Trindade *et al.* (2014b), no qual os autores investigaram a influência do tempo de sinterização em cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ e observaram que as amostras atingiram

valores de densidade de cerca de 80% para um patamar de 0h (ou seja, apenas atingindo a temperatura e resfriando em seguida), enquanto que para patamares de 12h em 1400 °C, as amostras exibiram valores de densidade próximos a 94% da densidade teórica.

Com relação aos resultados de retração linear das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, observou-se que os valores obtidos apresentaram certa discrepância em relação aos resultados da análise dilatométrica, conforme descrito na Tabela 4.2. Após a sinterização, a amostra ALNB apresentou uma retração de $13,73 \pm 0,81\%$, enquanto que a retração medida por meio do ensaio de dilatometria foi de 16,18%. Por outro lado, a amostra ALNBFE05 exibiu uma retração linear de $17,33 \pm 0,43\%$, porém o valor obtido na dilatometria foi inferior, correspondendo a 15,72%, valor menor que o observado na amostra ALNB. Já a amostra ALNBFE10 apresentou retração de $17,67 \pm 0,60\%$ após a sinterização e 14,39% na dilatometria. Surpreendentemente, a amostra ALNBFE20, apesar de ter alcançado a maior densificação, não apresentou a maior retração linear após a sinterização, exibindo uma retração média de $15,73 \pm 0,55\%$. No entanto, os resultados da dilatometria foram mais condizentes com a alta densificação, mostrando um valor de retração de 16,62%. A amostra ALNBFE40 apresentou um valor de retração linear de $15,78 \pm 3,28\%$, enquanto na dilatometria esse valor foi de 14,88%. Os grupos ALNBFE60 e ALNBFE80 também mostraram valores discrepantes, com cálculos de retração linear de $14,28 \pm 0,44\%$ e $14,78 \pm 0,46\%$, respectivamente, enquanto os resultados da dilatometria mostraram valores de retração de 16,68% e 15,32%, respectivamente.

Apresentados na Tabela 4.13, estão os resultados da análise de variância da densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.13 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$	Prob. > $F_{\text{calculado}}$
Tratamento	6	432,80	72,13	15,89	$1,01 \times 10^{-8}$
Resíduo	35	158,86	4,53		
Total	41	591,67			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$. A partir dos dados das Tabelas 4.13 e B.2, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de DMS = 3,68, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.14:

Tabela 4.14 – Comparação das médias de densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.

	Média	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
ALNBFE20	95,68	A			
ALNBFE80	91,55		B		
ALNB	90,97		B		
ALNBFE40	90,58		B		
ALNBFE60	89,71		B	C	
ALNBFE05	85,99			C	D
ALNBFE10	85,52				D

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Próprio Autor.

Ao utilizar o teste de Tukey para comparar as médias dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, foi observado na Tabela 4.14 que o grupo ALNBFE20 apresentou a maior média entre todos os grupos, sendo estatisticamente diferente dos demais. Os grupos ALNBFE80, ALNB, ALNBFE40 e ALNBFE60 apresentaram valores de diferença entre as médias menores que o valor de DMS (3,68), demonstrando que são estatisticamente semelhantes. Isso é refletido na tabela, onde esses grupos compartilham a letra B. Além desses grupos, o grupo ALNBFE60 é estatisticamente semelhante ao grupo ALNBFE05, indicado pela letra C. Por fim, o grupo ALNBFE05 é semelhante aos grupos ALNBFE60 e ALNBFE10, enquanto este último não apresentou semelhança com nenhum outro grupo.

Em resumo, ao comparar os valores de densificação e retração linear dos dois compostos, foi observado que a adição de Nb_2O_5 estabilizou a densificação em uma faixa de 85 a 95% da densidade teórica. Por outro lado, as amostras do composto Al_2O_3 apresentaram uma variação significativa, especialmente nas adições de 4 e 6% de Fe_2O_3 , nas quais o material não alcançou o estágio final de sinterização, exibindo valores em torno de 60% da densidade teórica. Consequentemente, os valores de retração linear acompanharam os valores de densidade, uma vez que amostras mais densas apresentaram uma porcentagem maior de retração durante a sinterização. No entanto, a presença de Nb_2O_5 permitiu que os valores de retração se estabilizassem em uma faixa mínima acima de 13,5%, enquanto as amostras sem Nb_2O_5 apresentaram valores discrepantes, variando de 3 a 16%. Por fim, ao nos tópicos de microscopia eletrônica, resistência à flexão e resistência à compressão, a influência da densificação dos dois compostos será relacionada com a morfologia e o desempenho mecânico em diferentes tipos de esforços mecânicos.

4.4 Difração de Raios X

4.4.1 DRX dos Pós Precursores

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas dos pós de alumina, nióbia e hematita empregados na preparação dos grupos de amostras sinterizadas.

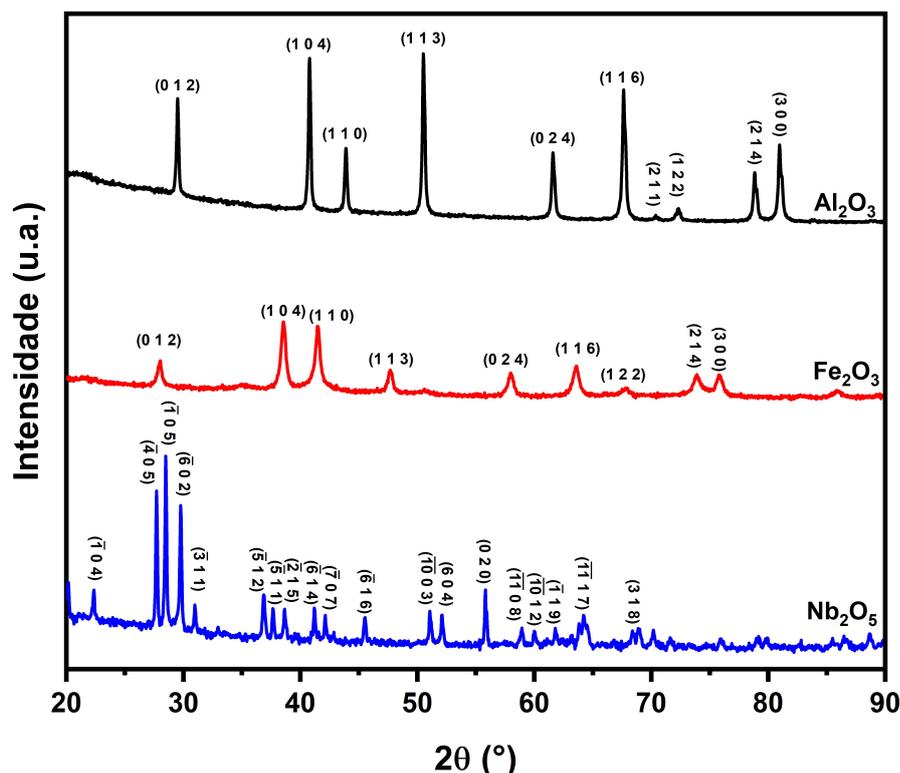


Figura 4.7 – Difratogramas dos pós de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Fe_2O_3 utilizados neste trabalho.

Fonte: Próprio Autor.

Os pós dos materiais precursores utilizados neste trabalho (Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Fe_2O_3) foram analisados pela técnica de Difractometria de Raios X, com o intuito de indexar as fases presentes. O difratograma da alumina mostra a presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com estrutura romboédrica, indexada pela ficha cristalográfica JCPDS 00-005-0712 (*Corundum*). Os picos apresentados nos planos cristalográficos da alumina correspondem aos planos cristalográficos da estrutura romboédrica presente na alumina. Normalmente, a α -alumina ocorre com a estrutura hexagonal compacta (HC). No entanto, durante a produção da alumina, as altas temperaturas de calcinação (acima de 750 °C) transformam a estrutura hexagonal em romboédrica, independentemente do uso de precursores e/ou aditivos (KIM; KANG, 2013).

Após analisar o difratograma da hematita, foi indexada a ficha cristalográfica JCPDS 00-033-0664 (*Burnt Ochre*), que descreve a estrutura cristalina romboédrica da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). De acordo com a literatura, a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta uma coordenação

octaédrica, na qual o átomo de ferro se liga a seis átomos de oxigênio, resultando em uma estrutura romboédrica semelhante ao corundum presente na α - Al_2O_3 (MUHAJIR; PUSPITASARI; RAZAK, 2020). Isso é evidenciado pelos difratogramas da alumina e da hematita, nos quais os picos dos dois materiais indicam os mesmos planos cristalográficos, denotando uma estrutura cristalina semelhante, com exceção do plano (1 2 2) que aparece a $67,78^\circ$ apenas no difratograma da hematita, enquanto está ausente no difratograma da alumina.

Após a análise do difratograma da nióbia, foi indexada a ficha cristalográfica JCPDS 00-016-0053 (*Niobium Oxide*). A nióbia, no estado de oxidação Nb_2O_5 , apresenta uma estrutura monoclinica. Essa estrutura monoclinica pode ter diferentes polimorfos, que são designados por prefixos antes do elemento (por exemplo, M- Nb_2O_5). O polimorfo H- Nb_2O_5 é o mais facilmente obtido, através da calcinação em ar, a temperaturas superiores a 1000°C , de nióbios com óxido estequiométrico inferior (NbO , NbO_2) ou do próprio nióbio metálico. Esses processos permitem a obtenção do H- Nb_2O_5 de forma mais simples (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

4.4.2 DRX das Amostras Sinterizadas

Na Figura 4.8 é exibido o gráfico com os difratogramas dos grupos de amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

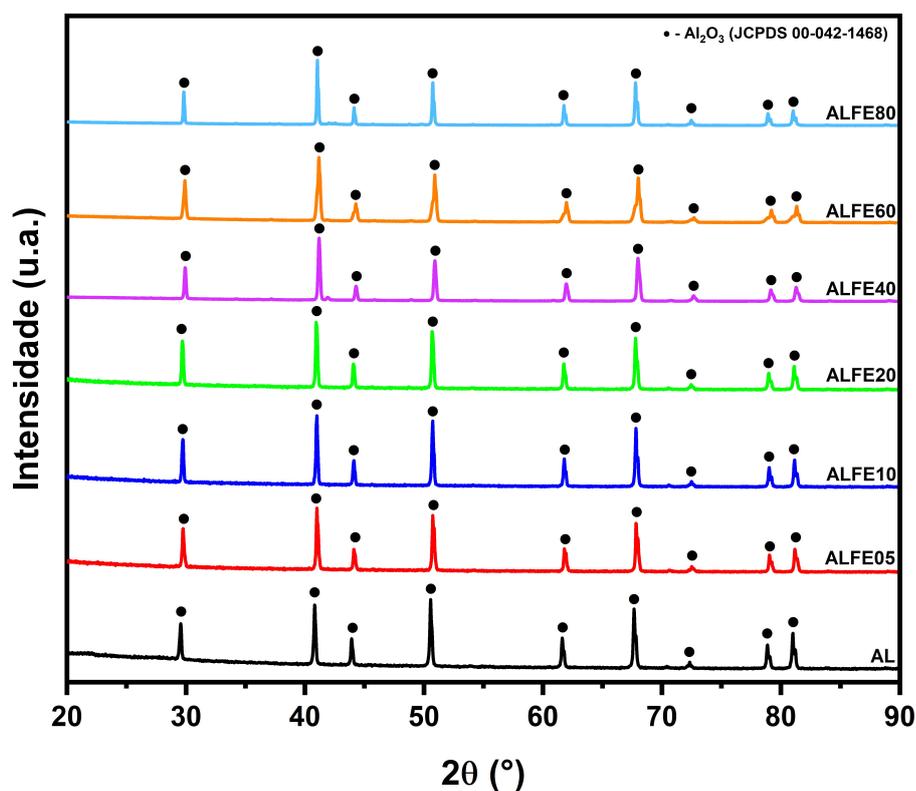


Figura 4.8 – Difratogramas das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

A partir da indexação dos picos através do software X'Pert Highscore Plus, a seguinte fase foi encontrada Al_2O_3 , indexada pela ficha JCPDS 00-042-1468 (*Aluminium Oxide*) com estrutura romboédrica e grupo espacial R-3c. Com base em estudos anteriores, a presença de somente Al_2O_3 nos difratogramas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ corrobora com o diagrama de fases apresentado na Figura 4.9, onde para a faixa de adição de Fe_2O_3 adicionada (variando de 0,5 a 8% em peso), na temperatura de 1400 °C, é formada somente a fase corundum, que é relativa à estrutura cristalina da alumina.

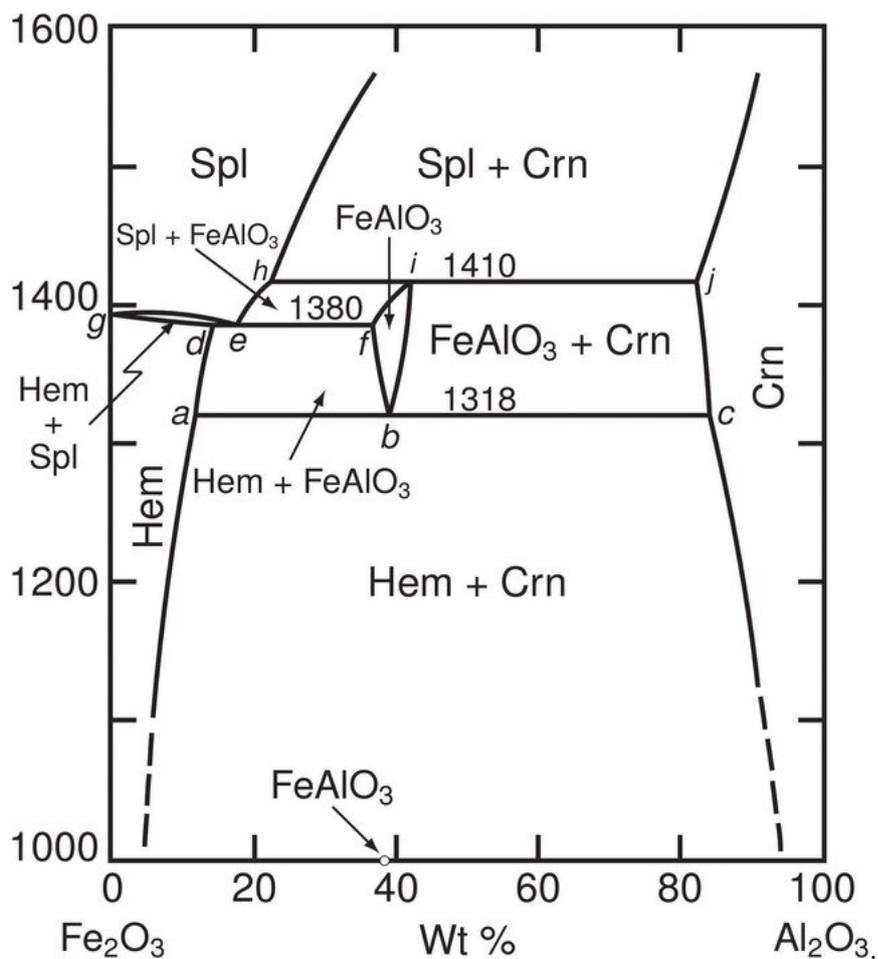


Figura 4.9 – Diagrama de fases do composto $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. As siglas presentes no gráfico são relativas às fases formadas: Crn: Corundum; Spl; Espinélio; Hem: Hematita.

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

Para que ocorra a formação de outra fase além do corundum à 1400 °C, é necessário aumentar a concentração de Fe_2O_3 para 18% em peso. A partir dessa porcentagem, ocorre a formação da fase FeAlO_3 somada à fase corundum ($\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$). A formação de FeAlO_3 se dá devido à homogeneização de Al_2O_3 com altas concentrações de Fe_2O_3 , seguido de difusão durante o aquecimento. Durante o aquecimento dessas misturas, ocorre uma substituição dos íons Fe^{3+} pelos íons Al^{3+} para formar uma estrutura ortorrômbica (SHIREEN *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2017).

A fase FeAlO_3 ocorre na estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pna21) com uma combinação dupla de empacotamento hexagonal e cúbico de íons de oxigênio (BHUSHAN *et al.*, 2008). Apesar de sua importância tecnológica e acadêmica, no qual são relatadas a síntese de FeAlO_3 para aplicações diversas (NAKAISHI *et al.*, 2023; REKHILA *et al.*, 2022; NAGAI *et al.*, 2005), no que diz respeito às propriedades mecânicas, até o momento, apenas o trabalho de Wang *et al.* (2011) e a atual tese mencionam propriedades físicas e mecânicas dos compostos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. A síntese de fase única é complicada devido à faixa muito estreita de estabilidade da fase multiferroica no diagrama de fases do composto $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Este problema é ainda mais desafiador devido às altas estabilidades tanto da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ quanto da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que dificulta a reação e requer temperaturas bastante elevadas, da ordem de 1.400 °C.

A seguir, na Tabela 4.15 são exibidos os resultados de tamanho de cristalito, distância interplanar e parâmetro de rede obtidos a partir dos 10 picos mais intensos dos difratogramas analisados.

Tabela 4.15 – Valores médios de distância interplanar, parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Grupo	d_{hkl} (Å)	a (Å)	a_{JCPDS} (Å)	$\frac{a_{\text{calculado}} - a_{\text{JCPDS}}}{a_{\text{JCPDS}}}$ (%)	CS (nm)
AL	$1,9767 \pm 0,6785$	4,8774		2,49	$45,15 \pm 6,93$
ALFE05	$1,9693 \pm 0,6717$	4,8647		2,22	$44,69 \pm 6,06$
ALFE10	$1,9697 \pm 0,6722$	4,8654		2,24	$50,40 \pm 7,26$
ALFE20	$1,9714 \pm 0,6736$	4,8684	4,7588	2,30	$44,80 \pm 8,71$
ALFE40	$1,9631 \pm 0,6662$	4,8543		2,00	$43,37 \pm 7,97$
ALFE60	$1,9632 \pm 0,6672$	4,8530		1,97	$45,23 \pm 6,92$
ALFE80	$1,9695 \pm 0,6697$	4,8687		2,31	$51,28 \pm 12,87$

Fonte: Próprio Autor.

Analisando os resultados da tabela acima, pode-se observar que a adição de Fe_2O_3 reduziu a distância interplanar média. A Al_2O_3 pura (AL) apresentou uma distância interplanar média de 1,9767 Å, enquanto todas as amostras contendo Fe_2O_3 exibiram valores médios inferiores. Em certos casos, reduções na distância interplanar são relatadas como tendo um efeito positivo nas propriedades mecânicas, uma vez que a movimentação dos planos atômicos se torna mais difícil, conferindo maior resistência à deformação ao material. No entanto, maiores distâncias interplanares podem promover maior movimentação atômica, resultando em efeitos como a ductilidade em determinados materiais (LV; ZHAN; CAO, 2022).

Para verificar a porcentagem de diferença entre os valores experimentais obtidos e os valores listados na ficha cristalográfica, foi calculada a diferença no parâmetro de rede (a), utilizando a equação 3.13 e comparando com o valor tabelado na ficha. O valor do parâmetro

de rede a listado na ficha é de 4,7588 Å, enquanto os resultados experimentais obtidos apresentaram uma diferença média de aproximadamente 2%. Os cálculos mostraram-se confiáveis experimentalmente, uma vez que a diferença entre o parâmetro de rede teórico e o experimental foi baixa. Não foram obtidos valores de diferença ainda menores devido ao uso da análise de difração de raios X com uma fonte de Co-K α . Se a análise e os cálculos fossem realizados utilizando o comprimento de onda de uma fonte de Cu-K α , a margem de erro seria menor.

Os resultados do tamanho dos cristalitos, calculados utilizando a equação 3.11, demonstram que a adição de Fe₂O₃ em frações de 0,5, 2 e 4% em peso, resultou em uma redução do tamanho médio dos cristalitos. Por outro lado, as adições de 1, 6 e 8% em peso, aumentaram o valor médio. No entanto, ao observar a faixa aproximada e a proximidade do desvio padrão entre esses valores, pode-se inferir que essa variação foi baixa.

A seguir, na Figura 4.10 é ilustrado o difratograma dos grupos referentes às amostras sinterizadas do composto Al₂O₃ - Nb₂O₅ - Fe₂O₃.

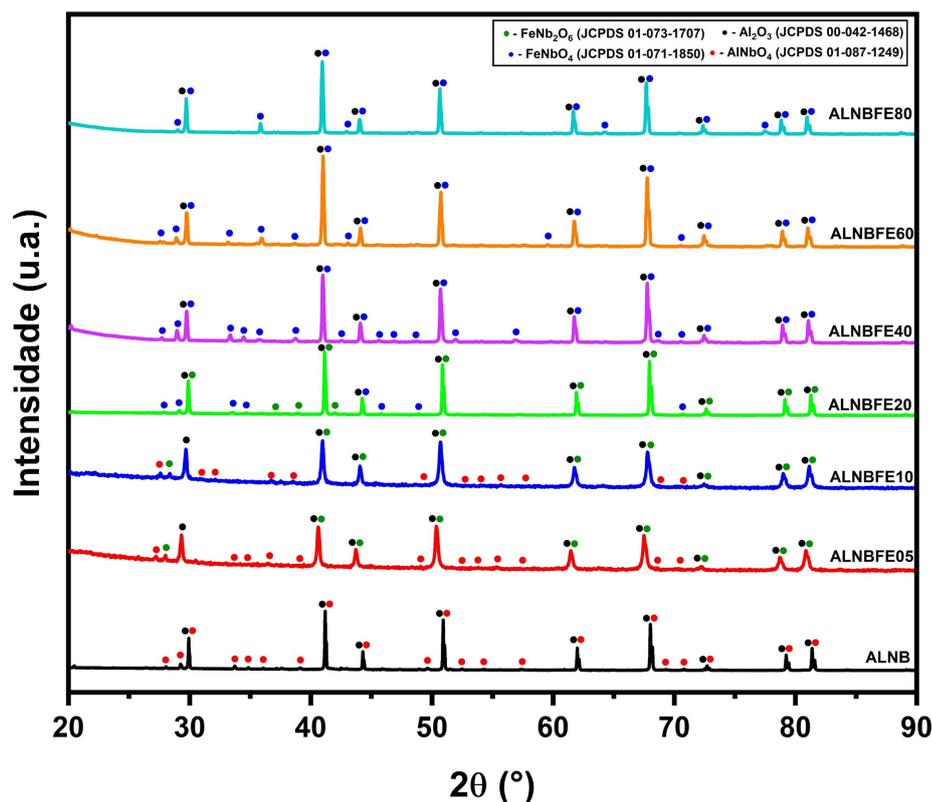


Figura 4.10 – Difratogramas das amostras sinterizadas do sistema Al₂O₃ - Nb₂O₅ - Fe₂O₃.

Fonte: Próprio Autor.

Durante a análise dos difratogramas deste composto, foram indexadas quatro fases distintas. A primeira fase é Al₂O₃ (JCPDS 00-042-1468), conforme mostrado na Figura 4.8. Além disso, foram indexadas as fases AlNbO₄ (ficha JCPDS 01-087-1249), que

possui uma estrutura monoclinica, e FeNb_2O_6 (ficha JCPDS 01-073-1707) e FeNbO_4 (ficha JCPDS 01-071-1850), ambas com estrutura ortorrômbica.

Observa-se na Figura que a presença de apenas 4% em peso de Nb_2O_5 resultou na formação de AlNbO_4 . Essa presença é evidenciada pelos picos correspondentes a Al_2O_3 , além de picos de baixa intensidade presentes em todo o difratograma. Isso ocorre porque a fase formada se originou a partir de Nb_2O_5 , o que resultou na formação de uma série de picos relacionados aos planos característicos de Nb_2O_5 no difratograma.

A adição de 0,5 e 1% em peso de Fe_2O_3 resultou na formação da fase FeNb_2O_6 . Os picos dessa fase se formaram juntamente com os picos de Al_2O_3 , devido à semelhança na estrutura cristalina entre Al_2O_3 e Fe_2O_3 . No entanto, um pico relativo a essa fase apareceu em $2\theta = 28,36$, substituindo a fase AlNbO_4 .

Quando adicionou-se 2% de Fe_2O_3 à composição $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, ocorreu a eliminação da fase AlNbO_4 e o surgimento da fase FeNbO_4 . Como pode ser observado no difratograma, os picos correspondentes a AlNbO_4 desapareceram, alguns sendo substituídos pela fase FeNb_2O_6 , outros pela fase FeNbO_4 , e outros simplesmente desapareceram do difratograma. Os picos relativos à AlNbO_4 presentes na região de 2θ entre 51 e 61° em amostras com menores teores de Fe_2O_3 desapareceram por completo na amostra ALNBF20.

Adições a partir de 4% de Fe_2O_3 resultaram no desaparecimento da fase FeNb_2O_6 e na formação completa da fase FeNbO_4 . Devido à maior quantidade de Fe_2O_3 presente. As amostras ALNBF60 e ALNBF80 também apresentaram as fases Al_2O_3 e FeNbO_4 , com a diferença do desaparecimento de picos em $2\theta = 27,54, 33,14, 36,68, 59,52$ e $70,54$, e do surgimento de um pico em $2\theta = 64,28$.

A formação de AlNbO_4 na amostra ALNB é produto da reação de Nb_2O_5 com Al_2O_3 , onde a dissociação do Nb_2O_5 devido às altas temperaturas, provocou sua migração direta para os contornos de grão da Al_2O_3 , favorecendo a formação de pescoços durante as etapas intermediária e final da sinterização, provocando um aumento na densificação do corpo cerâmico (BATALHA *et al.*, 2020; BAHADOR; HOSSEINABADI; YAGHTIN, 2021; LIMA *et al.*, 2021). A fase AlNbO_4 aparece em diversos trabalhos do grupo de pesquisa, indicando que sua formação promove um aumento na densificação, dureza e resistência balística (GOMES; LOURO; COSTA, 2006; TRINDADE *et al.*, 2014a; TRINDADE *et al.*, 2014b; SANTOS *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2019; SILVEIRA *et al.*, 2020).

A fase FeNb_2O_6 possui dois polimorfos conhecidos como columbita e trirutilo. O primeiro polimorfo possui estrutura ortorrômbica, com a estrutura de rede basicamente construída pela repetição de três subcélulas do tipo wolframita ao longo de seu eixo. O segundo pertence ao sistema tetragonal com a estrutura do tipo trirutilo, e diferente do primeiro polimorfo que é metaestável, este é estável em altas temperaturas (TOKIZAKI;

SUGITANI; NAGASHIMA, 1986). Em frações de Fe_2O_3 mais altas, em faixas próximos a 50 % em peso, ocorre o desaparecimento de FeNb_2O_6 se transformando em FeNbO_4 . Devesa *et al.* (2016) relatam que o início da formação de FeNbO_4 ocorre entre 500 a 750 °C, onde acontece a cristalização desta fase. Os autores apontaram através de uma análise de DTA que em 747 °C ocorreu um fenômeno exotérmico devido a cristalização de FeNbO_4 , seguido de outra reação endotérmica em 1151 °C devido à decomposição final do Fe_2O_3 e consequente formação fo FeNbO_4 . Não há relatos de formação de FeNbO_4 em cerâmicas de alumina, contudo, sua formação a partir da amostra ALNBF20 e se estabelecendo nas amostras ALNBF40, ALNBF60 e ALNBF80 pode ter contribuído para a alta densificação destes grupos.

A seguir, na Tabela 4.16 são exibidos os resultados de tamanho de cristalito, distância interplanar e parâmetro de rede obtidos a partir dos 10 picos mais intensos dos difratogramas do composto Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3 .

Tabela 4.16 – Valores médios de distância interplanar, parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos grupos do composto Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3 .

Grupo	d_{hkl} (Å)	a (Å)	a_{JCPDS} (Å)	$\frac{a_{\text{calculado}}}{a_{\text{JCPDS}}}$ (%)	CS (nm)
ALNB	$1,9628 \pm 0,6669$	4,8525		1,96	$67,54 \pm 13,27$
ALNBF05	$1,9845 \pm 0,6858$	4,8908		2,77	$34,97 \pm 5,42$
ALNBF10	$1,9725 \pm 0,6736$	4,8724		2,38	$33,99 \pm 6,03$
ALNBF20	$1,9648 \pm 0,6676$	4,8570	4,7588	2,06	$52,68 \pm 11,81$
ALNBF40	$1,9707 \pm 0,6714$	4,8692		2,32	$50,32 \pm 7,98$
ALNBF60	$1,9706 \pm 0,6714$	4,8684		2,30	$48,34 \pm 5,50$
ALNBF80	$1,9726 \pm 0,6721$	4,8741		2,42	$53,32 \pm 7,63$

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos resultados apresentados na tabela, pode-se observar que a adição de Fe_2O_3 resultou em um aumento na distância interplanar em todas as amostras, em comparação com o grupo de controle (ALNB). Houve ligeiras variações no parâmetro de rede, o que pode ser confirmado pela diferença em relação ao valor fornecido na ficha técnica da alumina. Além disso, constatou-se que a diferença entre os valores teóricos e experimentais apresentou uma discrepância de aproximadamente 2%, assim como ocorreu com as amostras do composto Al_2O_3 - Fe_2O_3 .

Em relação ao tamanho médio dos cristalitos, a amostra ALNB apresentou um tamanho de 67,54 nm, o qual foi maior do que o observado em todas as outras amostras analisadas nesta pesquisa. A adição de Fe_2O_3 resultou em uma considerável diminuição no tamanho médio dos cristalitos, sendo a maior redução observada nas amostras ALNBF05 e ALNBF10, as quais apresentaram valores de 34,97 nm e 33,99 nm, respectivamente.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.11 são exibidas as micrografias superficiais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, capturadas no MEV com ampliação de 5000x.

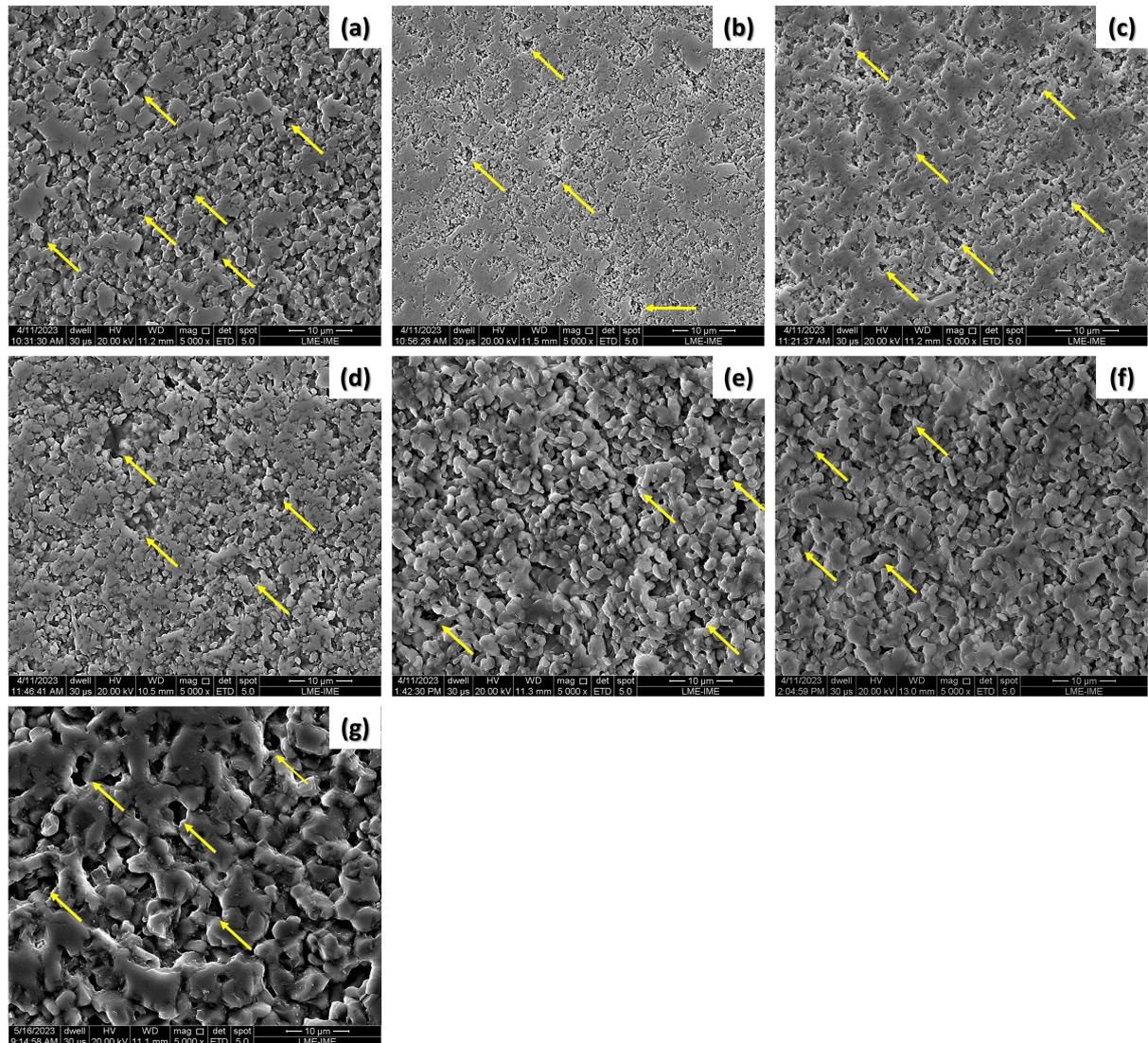


Figura 4.11 – Micrografias superficiais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: (a) AL; (b) ALFE05; (c) ALFE10; (d) ALFE20; (e) ALFE40; (f) ALFE60; (g) ALFE80. Ampliação de 5.000x.

Fonte: Próprio Autor.

É possível observar nas micrografias que a presença de Fe_2O_3 na composição da Al_2O_3 influenciou na densificação, como mostrado nas seções 4.1 e 4.2 desta tese, entretanto a morfologia apresentou mudanças em função do aumento da quantidade de aditivo de sinterização.

A amostra de alumina pura (grupo AL), mostrada na Figura 4.11(a), exibe uma microestrutura caracterizada por uma série de poros pequenos e interligados, indicados pelas

setas amarelas na figura, bem como grãos isolados e pouco coesos. Essas características são atribuídas a uma baixa densificação, confirmada pelos resultados de densificação obtidos nesta tese, bem como pelo estudo de Rahaman (2017), que relata que a etapa inicial da sinterização ocorre em uma densificação de até 65% da densidade teórica. Embora a amostra AL apresente uma densidade mais elevada do que a mencionada pelo autor, ela ainda se encontra em estágio inicial de sinterização, mesmo com uma densificação média superior a 65%. Um fator que contribui para a alumina pura não ter alcançado uma microestrutura com maior densificação foi a temperatura de sinterização. A alumina pura para obter bons valores de densificação, deve ser sinterizada a 1600 °C, que corresponde a aproximadamente 80 % de sua temperatura de fusão (TAKTAK; BAKLOUTI; BOUAZIZ, 2011).

Já a amostra contendo 0,5% de Fe_2O_3 (ALFE05), ilustrada na Figura 4.11(b), exibe uma microestrutura com uma menor quantidade de poros, além de espaçamentos maiores entre eles. Além disso, a presença do aditivo Fe_2O_3 entre os grãos resulta em uma maior quantidade de grãos interligados por meio de pescoços. Esses pescoços se formaram devido à presença do aditivo, promovendo uma menor porosidade no material.

A amostra ALFE10, ilustrada na Figura 4.11(c), demonstra que a adição de 1% de aditivo resultou em um leve aumento no tamanho dos grãos em comparação com a amostra ALFE05. Esse crescimento de grão possibilita uma visualização mais clara da formação dos pescoços durante o processo de sinterização. Assim como a amostra ALFE05, a amostra ALFE10 apresenta características de um estágio intermediário de sinterização, com crescimento de grãos e uma microestrutura cheia de poros interconectados. Conforme os pescoços vão se formando, esses poros tendem a se isolar (LAKSHMANAN, 2012). Por outro lado, ao aumentar a concentração de Fe_2O_3 para 2%, a amostra ALFE20 (Figura 4.11(d)) demonstra um efeito semelhante às amostras ALFE05 e ALFE10, com a diferença de que, devido à maior densificação média dessas amostras, há uma menor quantidade e tamanho de poros no material.

Por outro lado, o aumento do teor de Fe_2O_3 para 4 e 6% resultou em uma microestrutura excessivamente porosa e com baixa densidade. As amostras ALFE40 e ALFE60, representadas nas Figuras 4.11(e) e 4.11(f), respectivamente, exibem uma estrutura altamente porosa. As imagens revelam que o processo de sinterização não foi eficiente nessas amostras, uma vez que há uma ausência quase completa de formação de pescoços, ocorrendo apenas uma aderência leve entre os grãos devido à difusão durante o aquecimento. Isso resulta em materiais com densidade extremamente baixa, o que, por sua vez, implica em propriedades mecânicas inferiores. Esses detalhes serão abordados nas seções subsequentes, que discutirão a resistência à flexão e à compressão. A amostra do grupo ALFE80, ilustrada na Figura 4.11(g), destaca-se dos demais grupos devido à sua microestrutura notavelmente densa e ao considerável crescimento de grão em comparação. Além disso, ela exibe poros

completamente isolados, que tendem a assumir uma forma esférica. Essa microestrutura densa é resultado dos elevados valores de densificação observados no grupo com 8% de Fe_2O_3 , no qual a amostra alcançou o estágio final de sinterização.

Na Figura 4.12, são apresentados os mapas composicionais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, obtidos por meio da análise de EDS, com uma ampliação de 20.000x.

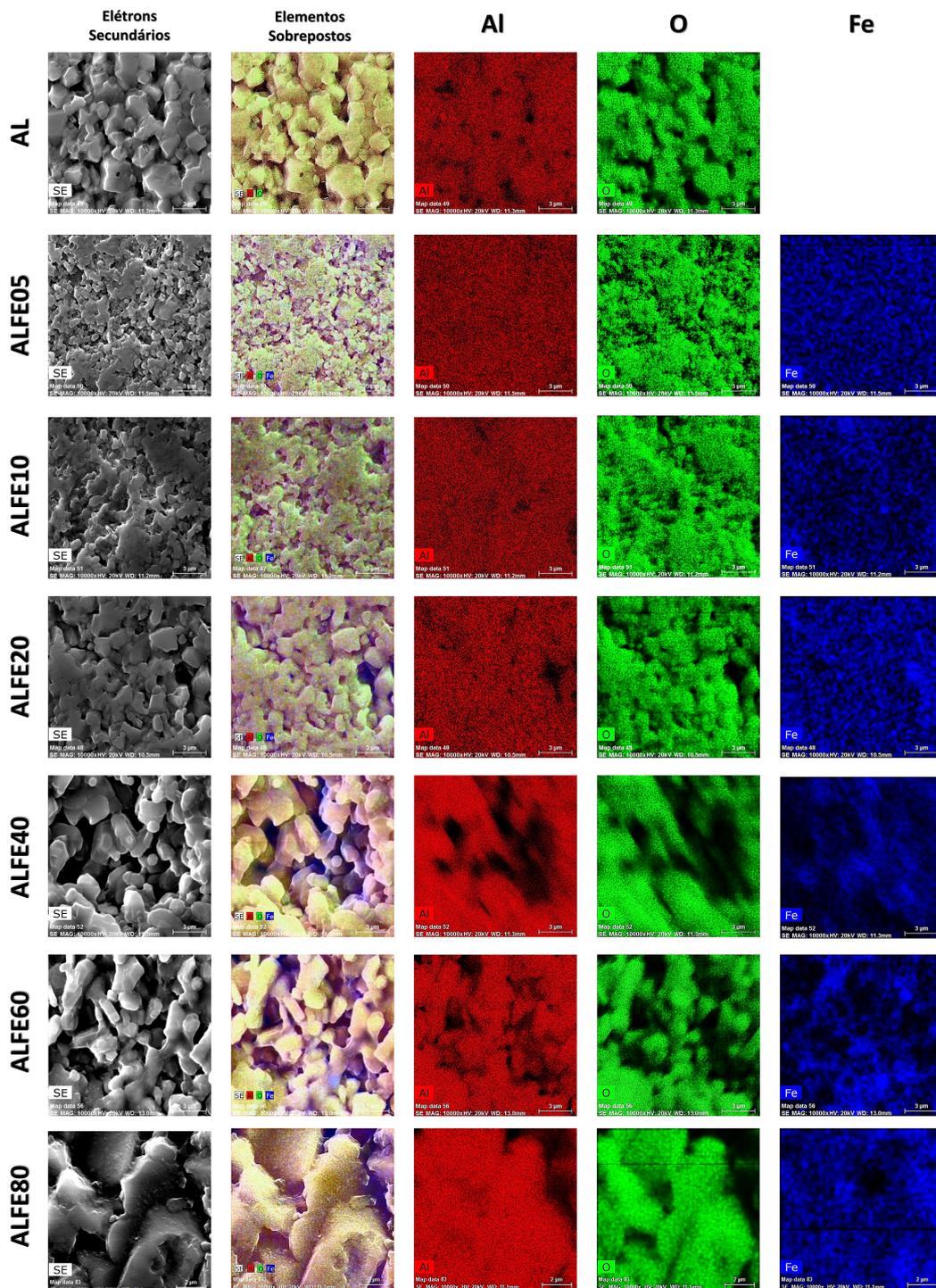


Figura 4.12 – Mapa composicional das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

O mapa de EDS apresenta a distribuição dos elementos na amostra, utilizando cores diferentes para representar cada um deles. Na Figura 4.12, o alumínio é representado pela cor vermelha, o oxigênio pela cor verde e o ferro pela cor azul escuro. Os valores de porcentagem em massa dos elementos analisados são mostrados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Porcentagem dos elementos presentes nas amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ conforme o mapa de EDS.

Amostra	Al (%)	O (%)	Fe (%)
AL	57,33	42,67	-
ALFE05	56,29	43,45	0,26
ALFE10	55,91	43,31	0,78
ALFE20	57,22	41,30	1,48
ALFE40	57,98	41,07	3,94
ALFE60	55,25	40,54	4,21
ALFE80	53,48	39,42	7,10

Fonte: Próprio Autor.

Ao analisar as imagens do mapa, é possível observar que a distribuição dos elementos está relacionada à composição dos óxidos, e a variação na quantidade de cada elemento ocorre de acordo com o aumento do teor de aditivo na alumina. Na amostra AL, não é detectada a presença de ferro em sua estrutura, uma vez que consiste apenas em Al_2O_3 . Já na amostra ALFE05, são identificados pequenos pontos de ferro espalhados por toda a amostra, como pode ser observado na imagem dos elementos sobrepostos, concentrados em regiões próximas a contornos de grão e poros. Ao analisar os valores em massa dos elementos na região estudada, verificou-se um teor de ferro de 0,26%, o que pode ser atribuído a uma região com uma concentração menor de Fe_2O_3 no material.

Ao analisar as amostras com maiores adições de Fe_2O_3 , é perceptível um aumento gradual no teor de Fe. Conforme a análise avança da amostra ALFE10 para a ALFE80, percebe-se pontos de concentração de Fe ao longo das amostras, indicando aglomeração de Fe_2O_3 na Al_2O_3 . Apesar da presença dessas zonas de aglomeração nas amostras ALFE05, ALFE10, ALFE20 e ALFE80, a distribuição do Fe no material é bastante uniforme nessas amostras, evidenciando uma boa homogeneização durante o processo de fabricação. No entanto, as amostras ALFE40 e ALFE60 exibiram regiões altamente aglomeradas, principalmente nas áreas porosas do material. A diferença de densidade entre a Al_2O_3 e a Fe_2O_3 (3,96 g/cm³ e 5,26 g/cm³, respectivamente) pode ser uma explicação provável para esse fenômeno. Devido à sua maior densidade, a Fe_2O_3 tendeu a se depositar nos poros durante a homogeneização, resultando em uma distribuição heterogênea, com uma consequente má densificação nessas duas amostras. Ao observar a Tabela 4.17, é verificado que a amostra ALFE60 apresentou um valor significativamente inferior a 6% de Fe, exibindo apenas 4,21% devido à má homogeneização do material, o que resultou em uma baixa concentração de Fe na região analisada.

Além do mapeamento composicional realizado nas amostras, foi realizada uma análise pontual de EDS na amostra com o maior teor de aditivo (ALFE80) para investigar as regiões onde a Fe_2O_3 tende a se depositar. Três regiões foram consideradas: centro do grão, contorno de grão e interior do grão. As Figuras 4.13 apresentam as imagens indicando os pontos de análise, enquanto os valores obtidos em cada ponto estão descritos na Tabela 4.18.

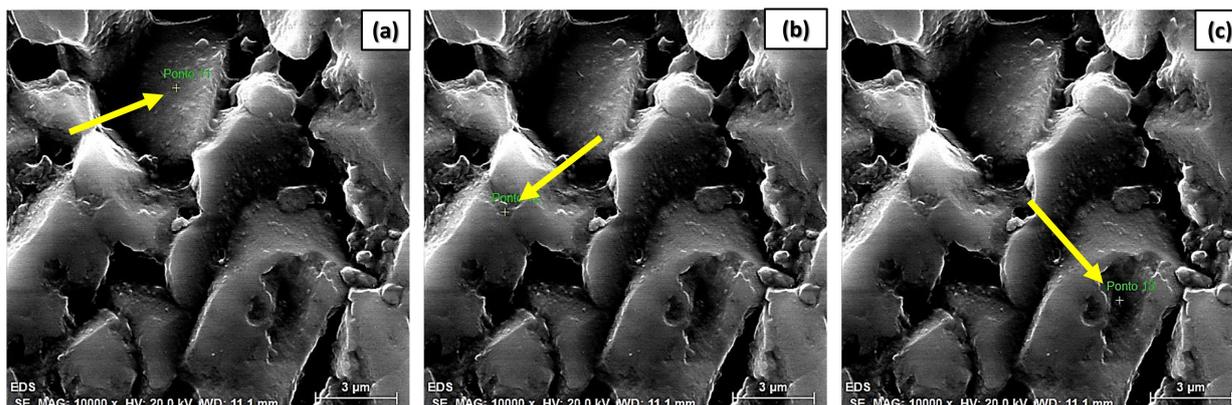


Figura 4.13 – Análise pontual de EDS em diferentes regiões do grão da amostra ALFE80: (a) Centro do grão; (b) Contorno do grão; (c) Interior do grão.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4.18 – Variação do teor de ferro em diferentes regiões do grão presente na amostra ALFE80.

Região	Al (%)	O (%)	Fe (%)
Centro do grão	52,58	41,54	5,88
Contorno de grão	53,53	39,83	6,64
Interior do grão	53,65	38,14	8,21

Fonte: Próprio Autor

Ao examinar a amostra ALFE80, foi observado que o aditivo se distribuiu em todas as regiões do grão, uma vez que foi detectada a presença de Fe em todos os pontos analisados. No entanto, foi identificada uma tendência do Fe em se depositar no interior do grão, no qual foi observado um teor de Fe de 8,21%. A análise realizada no contorno do grão revelou um valor de Fe igual a 6,64%, enquanto no centro do grão foi registrado um valor de 5,88%. Isso indica que, em contraste com outros aditivos de sinterização, como o Nb_2O_5 , que geralmente se acumula preferencialmente nos contornos de grão, conforme relatado por Gomes, Louro e Costa (2006), a Fe_2O_3 tende a se depositar no interior do grão.

Na Figura 4.14 são exibidas as micrografias superficiais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ com ampliação de 5.000x.

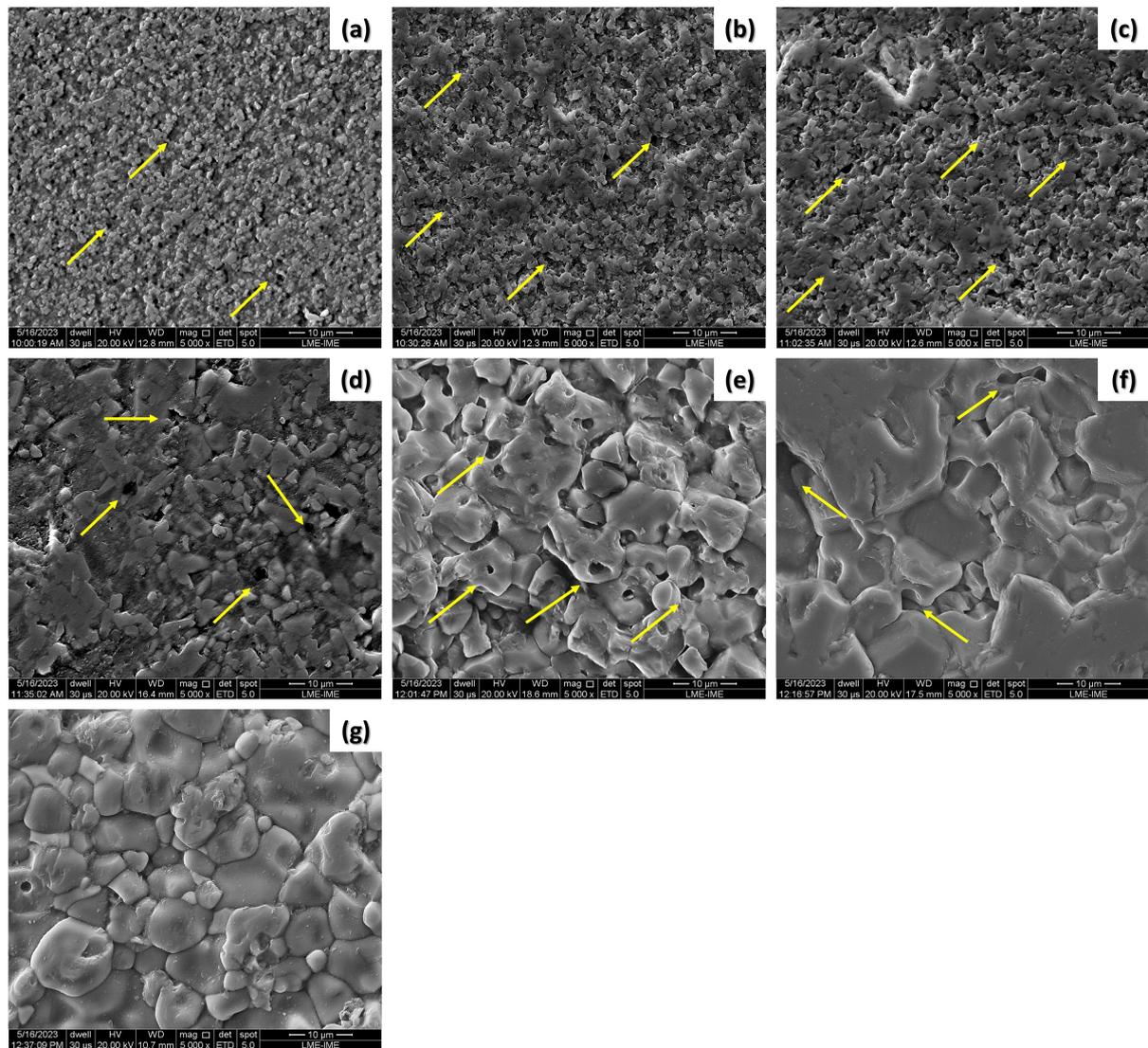


Figura 4.14 – Micrografias superficiais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: (a) ALNB; (b) ALNBFE05; (c) ALNBFE10; (d) ALNBFE20; (e) ALNBFE40; (f) ALNBFE60; (g) ALNBFE80.

Fonte: Próprio Autor.

A adição de 4% de Nb_2O_5 provocou uma estabilização na densificação das amostras, com resultados variando de 85 a 95% da densidade teórica em todas as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, diferente das amostras somente com adição de Fe_2O_3 que apresentaram uma variação muito alta nos valores. Estes altos valores de densificação obtidos nas amostras com Nb_2O_5 se refletem na microestrutura mostrada na Figura.

A amostra ALNB, representada pela Figura 4.14(a) apresenta uma microestrutura bem densificada, com a presença de pequenos poros bem isolados uns dos outros, conforme indicado pelas setas na Figura 4.14. A amostra apresentou baixo crescimento de grão, visto que somente alguns grãos presentes na imagem apresentaram um crescimento um pouco mais acentuado. A formação da fase líquida AlNbO_4 , resultado da interação entre a

alumina e a nióbia se distribui entre os contornos de grão, promovendo um rearranjo das partículas e preenchendo as lacunas e poros do material, promovendo maior densificação (HSU, 2005).

As amostras ALNBF05 e ALNBF10, ilustradas nas Figuras 4.14(b) e 4.14(c), demonstraram um leve aumento no tamanho de grão em comparação com a amostra ALNB. A formação de FeNb_2O_6 resultou na presença de uma fase líquida que atuou de maneira semelhante à fase AlNbO_4 (TURNOCK, 1966). O crescimento de grão nessas duas amostras revelou-se desordenado, visto que as regiões com maior quantidade de fase líquida apresentaram grãos maiores. Em contraste com a amostra ALNB, que exibia grãos quase esféricos, as amostras ALNBF05 e ALNBF10 mostraram grãos irregulares em sua totalidade.

A adição de 2% de Fe_2O_3 na amostra ALNBF20 resultou em um grupo de amostras com alta densificação, ultrapassando os 95% da densidade teórica. Essa alta densificação é visualmente traduzida nas imagens de MEV por uma microestrutura com grãos bem coesos. Na Figura 4.14(d), é possível observar os contornos de grão preenchidos com a segunda fase e a baixa quantidade de poros, que estão isolados, caracterizando a etapa final da sinterização em fase líquida. Nesta amostra, ocorre a eliminação da fase AlNbO_4 e transformação da fase FeNb_2O_6 em FeNbO_4 . A maior concentração de fase líquida presente fez com que ocorresse um crescimento de grão mais acentuado do que nas amostras com frações menores de aditivo de sinterização.

As amostras contendo frações de Fe_2O_3 de 4, 6 e 8% exibiram um crescimento de grão mais pronunciado em comparação com as amostras com frações menores do óxido. A Figura 4.14(e) exhibe a amostra ALNBF40, que apresenta uma estrutura densificada, porém com poros nos grãos, resultantes de um caminho inadequado percorrido pela fase líquida durante a sinterização. A amostra ALNBF60 (Figura 4.14(f)), embora tenha uma densificação ligeiramente inferior à da amostra ALNBF40, exhibe uma microestrutura com grãos mais grosseiros em comparação com os outros grupos, além de uma baixa presença de poros. Por fim, a amostra ALNBF80, representada na Figura 4.14(g), demonstra uma estrutura praticamente livre de poros abertos, exceto pela presença de um poro no interior do grão. É possível observar claramente na imagem a presença de segunda fase perfeitamente alojados nos contornos de grão da Al_2O_3 .

A seguir, na Figura 4.15, são apresentados os mapas composicionais das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, obtidos por meio da análise de EDS.

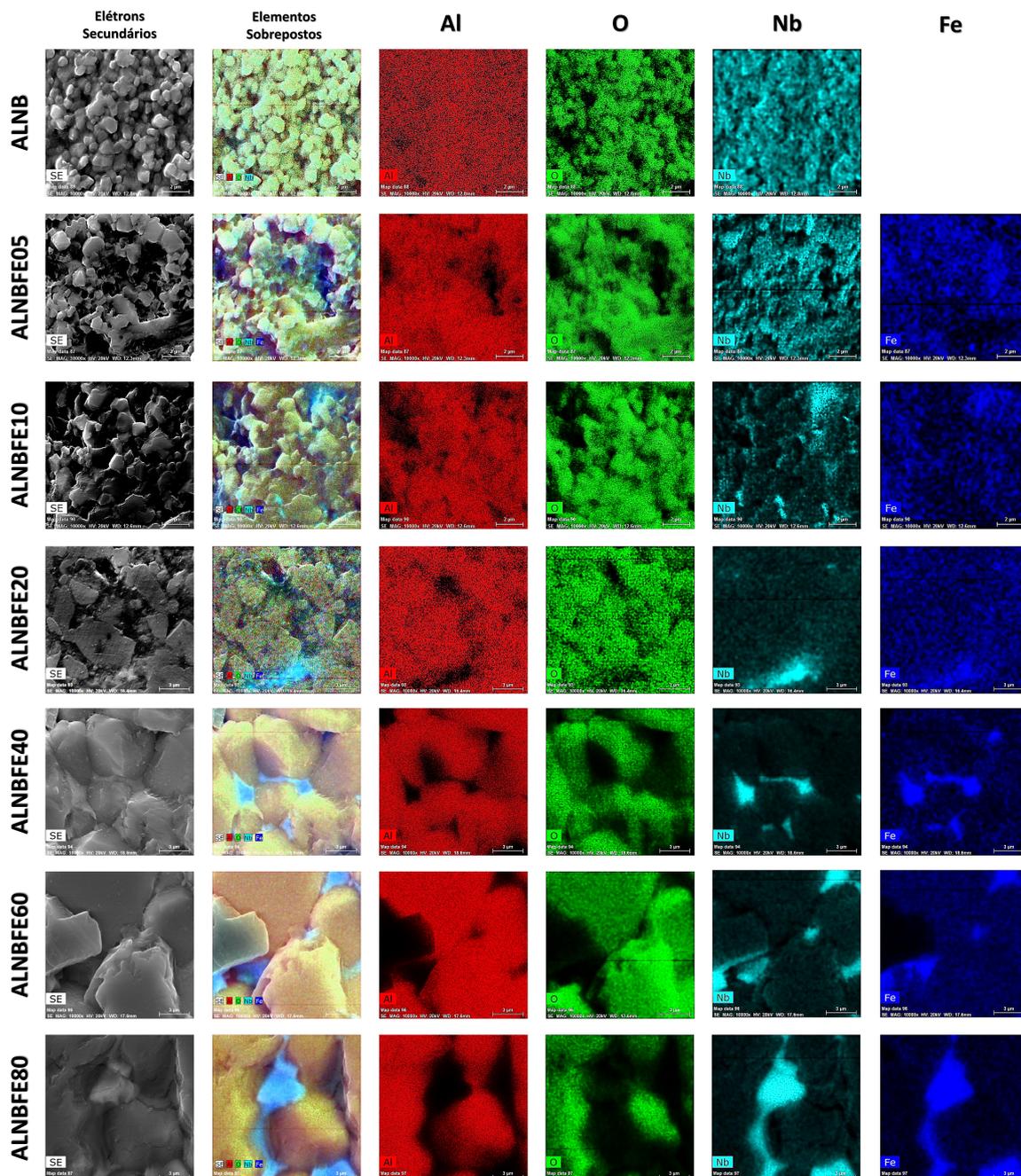


Figura 4.15 – Mapa composicional das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

Diferente do mapa da Figura 4.12, o mapa da Figura 4.15 apresenta em adição ao Al, O e Fe, o nióbio na cor azul claro.

Ao analisar o mapa, é observada na amostra ALNB uma distribuição do elemento Nb em toda a estrutura, porém sua tendência é se concentrar nos contornos de grão. Na Tabela 4.19, é registrado um teor de 3,19% de Nb na amostra. A adição de Fe_2O_3 ao composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ resultou em uma alteração no comportamento da fase líquida. Essa mudança da fase AlNbO_4 para FeNb_2O_6 é visível no mapa de EDS, devido ao aumento da quantidade de Fe_2O_3 . No mapa da amostra ALNBFE05, além da a distribuição homogênea

de Nb pelo material, é possível notar uma tendência do Fe em se concentrar nas regiões de poros, conforme indicado na imagem dos elementos sobrepostos, onde há uma concentração de Fe nessas áreas vazias da amostra. Nessa região em particular, foi registrado uma redução no teor de Nb, com um valor de 2,77%, enquanto o Fe apresenta um valor próximo ao da quantidade adicionada à amostra, ou seja, 0,43%.

As amostras ALNBF10 e ALNBF20 apresentaram aglomerados de Fe e Nb nos contornos de grão da Al_2O_3 . Na imagem de elementos sobrepostos, podem ser observadas manchas de cor azul claro e escuro, indicando o molhamento de $FeNbO_4$ nos grãos de Al_2O_3 durante a sinterização. Na amostra ALNBF20, é possível notar que tanto o Nb quanto o Fe estão perdendo a homogeneização ao longo da amostra, com o surgimento de aglomerados. Na região de análise da amostra ALNBF20, foram registrados valores de Nb e Fe, correspondendo a 3,30% e 1,28%, respectivamente. Essa redução nos valores ocorre devido à distribuição pouco homogênea dos elementos devido à formação destes aglomerados. A formação de $FeNbO_4$ presente na amostra ALNBF20 mostra que diferente da fase $FeNb_2O_6$ presente nas amostras ALNBF05 e ALNBF10, se aloja somente nos contornos de grão, formando, não estando distribuído homogeneamente na amostra.

É possível observar que em frações maiores de Fe_2O_3 , como 4, 6 e 8%, a distribuição do Nb e Fe ocorre preferencialmente nos contornos de grão da Al_2O_3 . A presença de zonas de $FeNbO_4$ nos contornos de grão é claramente visível nas amostras ALNBF40, ALNBF60 e ALNBF80, tanto nas imagens de elementos sobrepostos quanto nos mapas individuais de cada elemento. Conforme a fração dos aditivos de sinterização aumentou neste composto, houve um crescimento dos grãos e quase eliminação completa dos poros, resultando em amostras praticamente livres de porosidade aberta. Ao examinar os valores na Tabela 4.19, nota-se que os teores de Nb nas amostras ALNBF60 e ALNBF80 foram superiores aos 4% de Nb_2O_5 adicionados inicialmente. Isso se deve à região em questão apresentar uma concentração mais elevada de Nb. Além disso, a amostra ALNBF80 também exibiu uma região com alta concentração de Fe.

Tabela 4.19 – Porcentagem dos elementos presentes nas amostras do composto $Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3$ conforme o mapa de EDS.

Amostra	Al (%)	O (%)	Nb (%)	Fe (%)
ALNB	55,06	41,75	3,19	-
ALNBF05	53,50	43,30	2,77	0,43
ALNBF10	53,01	41,53	4,44	1,03
ALNBF20	51,28	44,14	3,30	1,28
ALNBF40	43,25	49,78	3,82	3,15
ALNBF60	46,54	43,18	5,56	4,72
ALNBF80	43,89	35,50	11,23	9,38

Fonte: Próprio Autor

Em suma, as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ demonstraram a presença das fases líquidas AlNbO_4 e FeNbO_4 , as quais desempenharam um papel crucial como fase líquida. Essas fases preencheram os poros e contribuíram para o aumento da densificação das amostras. Por outro lado, as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ não apresentaram a formação de nenhuma fase, o que também foi confirmado pela técnica de difração de raios X. Conseqüentemente, o ferro presente nessas amostras apenas se dispersou ao longo da estrutura, facilitando a densificação, com exceção das amostras contendo 4 e 6% de Fe_2O_3 , nas quais sua presença demonstrou ser prejudicial para a densificação.

4.6 Resistência à Flexão

A Figura 4.16 exhibe, de forma gráfica, os resultados de resistência à flexão obtidos a partir de amostras dos compostos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Complementando a análise visual, a Tabela 4.20 fornece os valores médios de resistência à flexão específicos das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

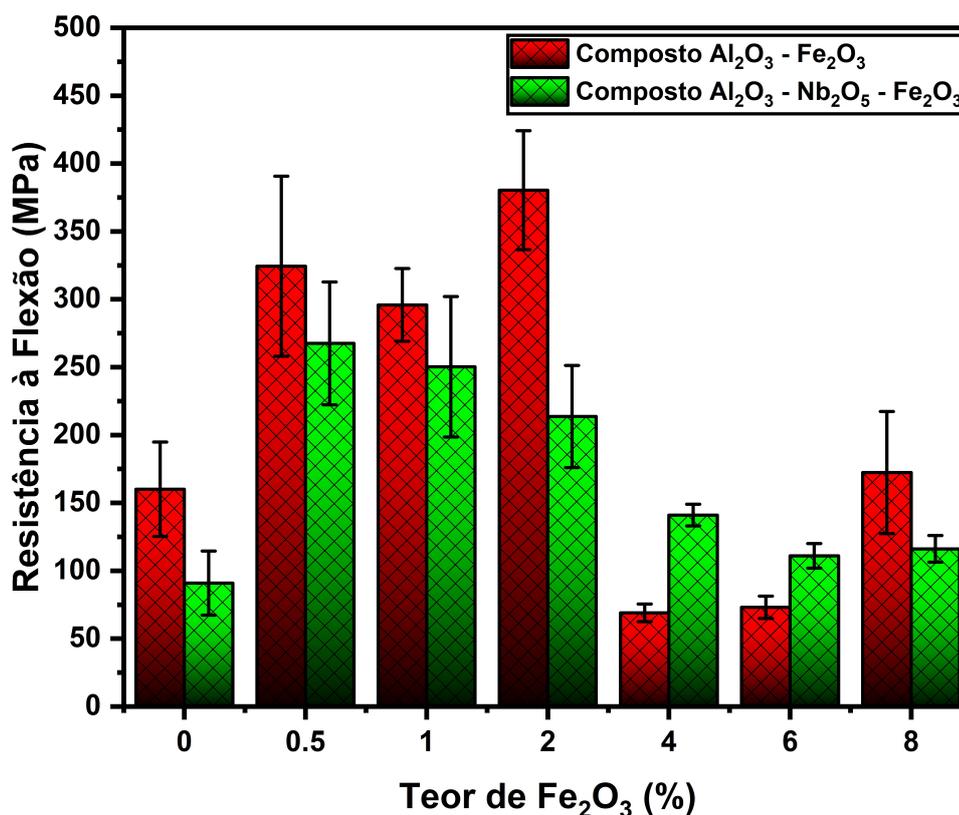


Figura 4.16 – Representação gráfica dos valores médios de Resistência à Flexão.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4.20 – Resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Grupo	Resistência à Flexão (MPa)
AL	160,07 ± 34,78
ALFE05	324,38 ± 66,29
ALFE10	295,87 ± 26,78
ALFE20	380,35 ± 43,88
ALFE40	69,00 ± 6,54
ALFE60	73,12 ± 8,15
ALFE80	172,39 ± 44,96

Fonte: Próprio Autor.

Ao analisar a Figura 4.16 e a Tabela 4.20, fica evidente que a incorporação de Fe_2O_3 teve um impacto significativo tanto na resistência à flexão quanto na densificação das amostras do composto. O grupo AL, que representa a alumina pura, exibiu um valor de resistência à flexão de 160,07 MPa. Esse valor é superior a resultados encontrados na literatura para alumina sinterizada em diferentes temperaturas e condições. Por exemplo, em um estudo realizado por Dresch, Venturini e Bergmann (2021), cerâmicas de alumina com diferentes frações de nitreto de silício (Si_3N_4) foram sinterizadas pelo método tradicional a 1600 °C. Para a alumina pura, os autores obtiveram uma média de 83,8 MPa nos testes de flexão, enquanto na melhor condição de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, onde 10% do aditivo foi adicionado, o valor obtido foi de 101,95 MPa.

A adição de Fe_2O_3 nas frações em peso de 0,5%, 1% e 2% resultou em um considerável aumento na resistência à flexão da alumina. O grupo ALFE05 apresentou uma resistência à flexão de 324,38 MPa, representando um aumento de 102% em comparação com as amostras AL. O grupo ALFE10 também registrou um aumento significativo de 84,8% em relação à amostra sem aditivos, com uma média de 295,87 MPa. Por fim, o grupo ALFE20 exibiu o maior valor de resistência à flexão entre os grupos estudados, com uma média de 380,35 MPa, representando um aumento de 137,6% na resistência à flexão.

A adição de 4% e 6% de Fe_2O_3 resultou em uma significativa diminuição da resistência à flexão da Al_2O_3 . Os grupos ALFE40 e ALFE60 apresentaram os valores mais baixos de resistência à flexão, com médias de 69,00 MPa e 73,12 MPa, respectivamente. Isso representa uma redução de 56,9 e 54,3%, respectivamente na resistência à flexão dessas amostras em comparação com a amostra AL. A baixa densificação nestes grupos é a principal causa para comprometer a resistência à flexão.

O grupo ALFE80 apresentou um ligeiro aumento na resistência à flexão em comparação com o grupo de controle, exibindo valor médio de 172,39 MPa. Esse aumento de 7,7% na propriedade do grupo é relacionado ao aumento da densificação das amostras. Contudo, com relação à quantidade de aditivo de sinterização adicionada, a adição de 8% de Fe_2O_3 é pouco viável, visto que frações significativamente mais baixas, como 0,5%, 1%

e 2% apresentaram valores muito superiores.

Poucos relatos na literatura investigaram a influência da Fe_2O_3 na resistência mecânica da Al_2O_3 . Wang *et al.* (2011) investigaram a adição do óxido de ferro na alumina em diferentes frações molares e sinterizaram os materiais a 1550 °C, no qual verificaram que a adição de Fe_2O_3 melhorou a resistência à flexão das cerâmicas. Todavia os valores obtidos pelos autores foram muito inferiores ao do presente estudo, no qual o valor mais alto obtido foi de aproximadamente 67 MPa. Para explicar essa diferença nos valores obtidos, fatores como homogeneização, carga na prensagem e tamanho de grão podem influenciar diretamente nos resultados obtidos.

De forma a verificar a confiabilidade estatística dos resultados, na Tabela 4.21, estão descritos os resultados da análise de variância dos valores de resistência à flexão do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.21 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$	Prob. > $F_{\text{calculado}}$
Tratamento	6	367990,10	61331,69	41,37	$1,44 \times 10^{-10}$
Resíduo	21	31133,36	1482,54		
Total	27	399123,50			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, dado que o valor de probabilidade é de $1,44 \times 10^{-10}$. A partir dos dados das Tabelas 4.21 e C.1, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de DMS = 88,51, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.22:

Tabela 4.22 – Comparação das médias de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.

	Média	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
ALFE20	380,35	A			
ALFE05	324,38	A			
ALFE10	295,87	A			
ALFE80	172,39		B		
AL	160,07		B	C	
ALFE60	73,12			C	D
ALFE40	69,00				D

Fonte: Próprio Autor.

Comparando as médias dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, foi observado na

Tabela 4.22 que o grupo ALFE20 apresentou a maior resistência à flexão entre todos os grupos, entretanto é semelhante estatisticamente aos grupos ALFE05 e ALFE10, no qual é observado a letra A na tabela, que representa essa semelhança. O grupo de controle (AL) é semelhante estatisticamente ao grupo ALFE80, no qual é observado que os dois grupos dividem a letra B, todavia o grupo de controle também é semelhante ao grupo ALFE60, pois como o grupo de controle obteve um valor de resistência à flexão intermediário entre estes dois, mesmo os grupos ALFE60 e ALFE80 sendo estatisticamente diferentes. Por fim, o grupo ALFE60 que obteve um valor médio baixo na propriedade, se apresentou estatisticamente semelhante ao grupo ALFE40, que obteve o pior resultado de resistência à flexão.

Dando continuidade à discussão dos resultados de resistência à flexão, a Tabela 4.23 apresenta os resultados dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.23 – Resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Grupo	Resistência à Flexão (MPa)
ALNB	90,92 ± 23,58
ALNBF05	267,53 ± 45,22
ALNBF10	250,24 ± 51,78
ALNBF20	213,68 ± 37,60
ALNBF40	141,04 ± 8,04
ALNBF60	111,05 ± 9,05
ALNBF80	116,14 ± 9,83

De forma geral, a adição de Nb_2O_5 resultou em valores de resistência à flexão inferiores aos grupos produzidos sem a adição deste óxido. O grupo de controle deste composto (ALNB) apresentou um valor médio de resistência de 90,92 MPa, o que é considerado baixo em comparação com o grupo de controle do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (AL). No entanto, a adição de Fe_2O_3 em pequenas quantidades resultou em um aumento substancial na resistência à flexão das amostras. Os grupos ALNBF05, ALNBF10 e ALNBF20 apresentaram valores médios de resistência de 267,53, 250,24 e 213,68 MPa, respectivamente, representando um aumento de 194,25, 175,23 e 135,02% em relação ao grupo de controle.

A Al_2O_3 é um cerâmico balístico que possui um custo atrativo em comparação com o SiC e o B_4C . No entanto, sua resistência à flexão é inferior à dessas duas cerâmicas (SILVEIRA *et al.*, 2021). A resistência à flexão da Al_2O_3 é relativamente baixa, limitando suas aplicações devido a isso, podendo chegar a até 400 MPa. É bem aceito na literatura que a resistência mecânica das cerâmicas aumenta com a densificação, mas diversos fatores devem ser considerados, como o tamanho de grão, a homogeneização dos aditivos de sinterização, o tamanho médio dos poros, o processo de fabricação, as temperaturas e os

patamares de sinterização.

Um exemplo que ilustra esses fatores é o estudo realizado por Yoshimura *et al.* (2005). Nesse trabalho, os autores sinterizaram Al_2O_3 em temperaturas de 1350, 1500, 1600 e 1700 °C, investigando as propriedades mecânicas do material em relação ao volume de porosidade gerado durante a sinterização. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do volume médio dos poros, observado em temperaturas de sinterização mais baixas, resultou em uma redução na resistência à flexão da Al_2O_3 .

Outro estudo relevante que relaciona esses fatores à mudança na resistência à flexão da Al_2O_3 é apresentado por Gao *et al.* (2000). Nessa pesquisa, foi investigada a influência da temperatura de sinterização e do crescimento de grão na Al_2O_3 sinterizada pelo processo de sinterização à plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS). As amostras foram sinterizadas em temperaturas variando de 1350 °C até 1700 °C. Observou-se que a Al_2O_3 sinterizada a 1550 °C apresentou uma resistência à flexão excepcionalmente alta, superior a 800 MPa. Em temperaturas mais altas, embora a densidade das amostras tenha aumentado em relação às sinterizadas a 1450 °C, a resistência à flexão não atingiu o mesmo patamar. Os autores explicam que, devido à temperatura de sinterização ser um pouco mais baixa, não ocorreu um crescimento de grão tão acentuado, enquanto nas temperaturas mais altas, houve um crescimento considerável de grão, resultando em um modo de fratura intergranular predominante e reduzindo a resistência à flexão da cerâmica.

Dessa forma, é possível explicar a variação nos resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. A adição de Fe_2O_3 em frações de 4, 6 e 8% em peso resultou em um aumento pouco considerável na resistência à flexão, quando comparado ao grupo de controle. As amostras ALNBF40, ALNBF60 e ALNBF80 apresentaram valores de 141,04, 111,05 e 116,14 MPa, representando um aumento de 55,13, 22,14 e 27,74%, respectivamente. A partir da observação de Gao *et al.* (2000), é possível relacionar esse aumento pouco significativo na resistência à flexão com o crescimento de grão. Conforme ilustrado nas micrografias da Figura 4.14 e no mapa de EDS da Figura 4.15, ocorreu um crescimento de grão muito acentuado nas amostras com frações maiores que 2% de Fe_2O_3 , enquanto o crescimento nas amostras com 0,5, 1 e 2% de Fe_2O_3 foi mais baixo. A formação de FeNbO_4 em altas concentrações na Al_2O_3 provocou um rearranjo das partículas durante a sinterização, resultando em um crescimento de grão mais acentuado, que impediu que o material alcançasse maiores valores de resistência mecânica. Tal crescimento de grão que resultou na melhoria da resistência à flexão da $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ com adições de Fe_2O_3 até 2% ocorreu devido à formação da fase FeNb_2O_6 . Já o crescimento de grão descontrolado, que provocou a queda no desempenho do material é relacionado à formação de FeNbO_4 , que se formou nas amostras ALNBF40, ALNBF60 e ALNBF80.

A seguir, na Tabela 4.24, estão descritos os resultados da análise de variância dos

valores de resistência à flexão do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.24 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F _{calculado}	Prob. > F _{calculado}
Tratamento	6	125305,01	20884,16	21,06	$7,09 \times 10^{-8}$
Resíduo	21	20823,50	991,59		
Total	27	146128,51			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, dado que o valor de probabilidade é de $7,09 \times 10^{-8}$. A partir dos dados das Tabelas 4.24 e C.2, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de DMS = 72,38, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.25:

Tabela 4.25 – Comparação das médias de resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.

	Média	Grupos	Grupos
ALNBF05	267,53	A	
ALNBF10	250,24	A	
ALNBF20	213,68	A	
ALNBF40	141,04		B
ALNBF80	116,14		B
ALNBF60	111,05		B
ALNB	90,92		B

Fonte: Próprio Autor.

Ao observar os resultados do teste de Tukey presente na Tabela 4.25, infere-se que diferente das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, as amostras com adição de Nb_2O_5 apresentaram uma menor variação estatística. Como consequência de uma variação mais discreta na densificação, consequentemente os valores de resistência à flexão variaram menos. Dessa forma, os grupos ALNBF05, ALNBF10 e ALNBF20 apresentaram semelhança estatística, devido a diferença das médias ser menor que o valor de DMS, informado no parágrafo anterior. Na Tabela 4.25, estes grupos compartilham a letra A para mostrarem que são estatisticamente semelhantes. Já os grupos ALNBF40, ALNBF80, ALNBF60 e ALNB são estatisticamente semelhantes entre si, pois possuem médias de resistência à flexão mais baixas, contudo são estatisticamente diferentes dos outros três grupos.

4.7 Resistência à Compressão

Os resultados de resistência à compressão, módulo de elasticidade e deformação obtidos a partir do ensaio de compressão nos corpos cerâmicos são ilustrados na Figura 4.17.

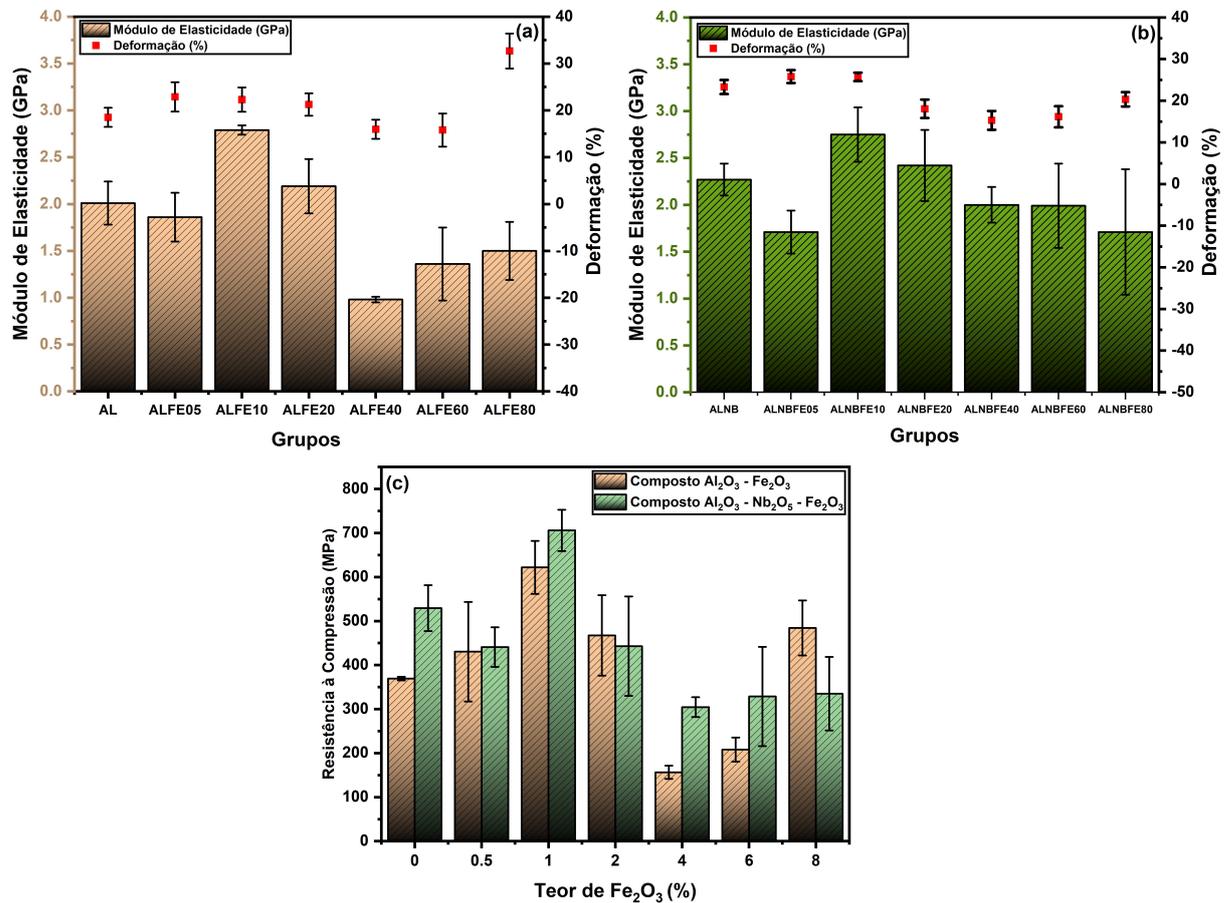


Figura 4.17 – Representação gráfica dos resultados do ensaio de compressão: (a) Módulo de elasticidade e deformação das amostras do composto Al₂O₃ - Fe₂O₃; (b) Módulo de elasticidade e deformação das amostras do composto Al₂O₃ - Nb₂O₅ - Fe₂O₃; (c) Comparação dos resultados de resistência à compressão dos grupos dos dois compostos.

Fonte: Próprio Autor.

Para facilitar a interpretação dos resultados, a Tabela 4.26 apresenta os resultados obtidos para as amostras do composto Al₂O₃ - Fe₂O₃.

Tabela 4.26 – Resultados de resistência à compressão, deformação e módulo de elasticidade das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Amostra	Resistência à Compressão (MPa)	ϵ (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
AL	369,27 \pm 4,08	18,51 \pm 2,03	2,01 \pm 0,23
ALFE05	430,48 \pm 113,13	22,87 \pm 3,14	1,86 \pm 0,26
ALFE10	621,86 \pm 60,29	22,29 \pm 2,60	2,79 \pm 0,05
ALFE20	467,43 \pm 91,53	21,24 \pm 2,38	2,19 \pm 0,29
ALFE40	156,53 \pm 14,85	15,97 \pm 2,04	0,98 \pm 0,03
ALFE60	207,86 \pm 27,36	15,79 \pm 3,54	1,36 \pm 0,39
ALFE80	484,34 \pm 62,62	32,67 \pm 3,73	1,50 \pm 0,31

Fonte: Próprio Autor.

Ao observar os resultados da Tabela 4.26 e da Figura 4.26(c) percebe-se que a adição da Fe_2O_3 como aditivo de sinterização seguiu a mesma tendência de aumento e redução nos valores de propriedade, semelhante aos resultados de densificação e resistência à flexão. As amostras do grupo AL apresentaram um valor médio de 369,27 MPa. O módulo de elasticidade obtido foi de 2,01 GPa e a deformação durante o ensaio foi de 18,51%. O aumento na resistência à compressão causado pelo aditivo de sinterização provocou um aumento no módulo de elasticidade e na compressão. As amostras ALFE05, ALFE10 e ALFE20 apresentaram valores médios de resistência à compressão de 430,48, 621,86 e 467,43 MPa, representando um aumento de 16,58, 68,40 e 26,58%. Para este composto, a adição de 1% em peso de Fe_2O_3 traz o melhor resultado de resistência à compressão. Como resultado, quase não foi possível realizar o ensaio neste grupo de amostras, pois a carga utilizada chegou próxima a capacidade da máquina de ensaios (100 kN), sendo necessário atenção para não danificar a máquina.

Adições de 4 e 6% em peso de Fe_2O_3 reduziram consideravelmente o valor de resistência dos grupos ALFE40 e ALFE60. Estes grupos apresentaram valores médios de 156,53 e 207,86 MPa, uma redução de 57,61 e 43,71%, respectivamente. A baixa densificação média obtida nestes dois grupos tornou as amostras muito frágeis e suscetíveis à fratura. A porosidade presente na microestrutura impediu com que as amostras pudessem suportar e absorver as cargas compressivas adequadamente, rompendo de forma prematura durante o ensaio. Consequentemente a deformação e o módulo de elasticidade dos dois grupos também foram baixos, no qual o grupo ALFE40 apresentou $\epsilon = 15,97\%$ e $E = 0,98$ GPa, enquanto que o grupo ALFE60 apresentou $\epsilon = 15,79\%$ e $E = 1,36$ GPa.

O grupo ALFE80 apresentou um valor médio de resistência à compressão de 484,34 MPa, o que representa um aumento de 31,16% em comparação com o grupo de controle. Entre todos os grupos deste composto, o grupo ALFE80 obteve os maiores valores de densificação, alcançando 88,24% da densidade teórica. No entanto, o excesso de aditivo de sinterização impediu o aumento da resistência do material. Além do teor de aditivo de

sinterização e da densificação final, o tamanho de grão também influencia a resistência à compressão. De maneira geral, grãos menores na estrutura do material promovem um aumento na resistência à compressão, enquanto a presença de grãos maiores não tem tanta influência na melhoria das propriedades. Na literatura, não há relatos que explorem a influência do tamanho de grão na resistência à compressão da Al_2O_3 . Isso se deve ao fato de que a realização do ensaio de compressão para cerâmicas avançadas e densas é dispendiosa, pois requer máquinas de ensaio com alta capacidade de carga. No entanto, existem estudos que avaliam esse fenômeno em outros materiais. Por exemplo, o estudo de Teng, Liu e Huang (2007) investigou a influência do tamanho de partícula no crescimento de grão e nas propriedades mecânicas da Al_2O_3 . Os autores utilizaram Al_2O_3 com tamanho de partícula de 39 nm e outra com tamanho de partícula de 1,5 μm e sinterizaram em temperaturas de 1500, 1600 e 1700 °C. Foi observado que a Al_2O_3 sinterizada com partículas micrométricas apresentou um crescimento de grão anormal em sua microestrutura, o que reduziu seus valores de resistência mecânica. Com a Al_2O_3 foi possível sinterizar o material sem a presença de aditivos a 1500 °C, obtendo altos valores de propriedades mecânicas, superiores até ao material produzido com grãos micrométricos em temperaturas superiores.

Além do tamanho de grão, a porosidade influencia na resistência à compressão da Al_2O_3 . Quanto mais porosa a amostra e quanto maior o tamanho médio dos poros, menor será a resistência à compressão da Al_2O_3 . Diferente das cerâmicas densas, cerâmicas de Al_2O_3 são empregadas em setores como o biomédico, por exemplo, no desenvolvimento de próteses e regeneração de tecido. Um exemplo é o artigo de Yoon *et al.* (2008) desenvolveram cerâmicas porosas de Al_2O_3 , no qual os a porosidade variou de 60 a 85% do volume das amostras. A partir de ensaios de compressão, foi constatado que quanto maior a porosidade do corpo cerâmico, menor a resistência à compressão. Tal comportamento foi encontrado no trabalho de Castillo-Villa *et al.* (2013), no qual os autores desenvolveram cerâmicas de Al_2O_3 /grafite para aplicações acústicas, e desenvolveram corpos cerâmicos com porosidade controlada, variando entre 21 a 58% do volume da amostra. Os autores obtiveram resultados de resistência à compressão próximos à 190 MPa para as amostras com porosidade mais baixa, enquanto que as amostras com alta porosidade apresentaram resistência de aproximadamente 30 MPa.

Um terceiro fator relevante para a resistência à compressão é o formato das partículas. Diferentes formas de partículas de Al_2O_3 podem influenciar positiva ou negativamente na resistência do material cerâmico, conforme evidenciado no estudo realizado por Miyake *et al.* (2018). Nessa pesquisa, os autores investigaram a sinterização de cerâmicas de Al_2O_3 em diferentes temperaturas, utilizando partículas em formato de haste, disco e esféricas. Os resultados mostraram que as amostras produzidas a 1600 °C a partir de pós com formato de disco apresentaram uma resistência à compressão de aproximadamente 100 °C. Já as amostras sinterizadas a 1500 °C, utilizando partículas em forma de haste, alcançaram um valor próximo a 250 MPa. Por fim, as amostras produzidas a partir de pós com formato

esférico, sinterizadas a 1320 °C, alcançaram valores de resistência de aproximadamente 850 MPa.

Os resultados da análise de variância dos resultados de resistência à compressão do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ estão descritos a seguir na Tabela 4.27.

Tabela 4.27 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$	Prob. > $F_{\text{calculado}}$
Tratamento	6	475191,50	79198,58	18,65	$6,15 \times 10^{-6}$
Resíduo	14	59436,12	4245,43		
Total	20	534627,63			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, dado que o valor de probabilidade é de $6,15 \times 10^{-6}$. A partir dos dados das Tabelas 4.27 e D.1, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de DMS = 173,79, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.28:

Tabela 4.28 – Comparação das médias de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.

	Médias	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
ALFE10	621,86	A			
ALFE80	484,34	A	B		
ALFE20	467,43	A	B		
ALFE05	430,48		B		
AL	369,27		B	C	
ALFE60	207,86			C	D
ALFE40	156,53				D

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados do teste de Tukey, conforme apresentados na Tabela 4.28, revelam a existência de similaridade estatística entre os grupos ALFE10, ALFE80 e ALFE20 em relação aos valores médios de resistência à compressão. Essa similaridade estatística é indicada pela letra A na tabela. Além disso, os grupos ALFE80 e ALFE20 também demonstram similaridade estatística com os grupos ALFE05 e AL, os quais possuem valores médios mais baixos. Essa relação é representada pela letra B. O grupo de controle, além de compartilhar a letra B, também exhibe similaridade estatística com o grupo ALFE60, uma vez que a diferença entre as médias é inferior ao valor de DMS. Isso é indicado pela letra C. Por fim, ocorre a similaridade estatística entre os grupos ALFE60 e ALFE40, os quais apresentam os piores resultados. Essa similaridade é representada pela letra D.

A Tabela 4.29 exibe os resultados do ensaio de compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.29 – Resultados de resistência à compressão, deformação e módulo de elasticidade das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Amostra	Resistência à Compressão (MPa)	ϵ (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
ALNB	529,32 ± 52,18	23,30 ± 1,69	2,27 ± 0,17
ALNBF05	440,86 ± 44,97	25,80 ± 1,55	1,71 ± 0,23
ALNBF10	705,90 ± 46,97	25,72 ± 1,02	2,75 ± 0,29
ALNBF20	443,11 ± 112,99	18,07 ± 2,21	2,42 ± 0,38
ALNBF40	304,47 ± 22,40	15,28 ± 2,25	2,00 ± 0,19
ALNBF60	328,66 ± 112,73	16,15 ± 2,53	1,99 ± 0,45
ALNBF80	334,94 ± 83,48	20,34 ± 2,82	1,71 ± 0,67

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados apresentados na Tabela 4.29 demonstram que os ensaios de compressão para o composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ obtiveram desempenho superior em relação aos testes realizados no composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. No entanto, a adição de Fe_2O_3 ao composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ resultou em uma diminuição na resistência à compressão para quase todas as composições analisadas. O grupo de controle desse composto (ALNB) apresentou uma resistência média à compressão de 529,32 MPa, módulo de elasticidade de 2,27 GPa e deformação de 23,30

A adição de 0,5% de Fe_2O_3 resultou em uma redução de 16,71% na resistência à compressão do grupo ALNBF05, que obteve uma média de 440,86 MPa. Apesar da diminuição na resistência, esse grupo apresentou uma deformação média maior em comparação ao grupo de controle, com uma taxa de deformação de 25,80%. Além disso, seu módulo de elasticidade também foi menor, com um valor de $E = 1,71$ GPa.

O grupo ALNBF10 apresentou a maior resistência à compressão dentre todos os grupos analisados, com uma média de 705,90 MPa, representando um aumento de 33,36% em relação ao grupo de controle. O módulo de elasticidade desse grupo também apresentou um aumento, com um valor de 2,75 GPa. A taxa de deformação média foi semelhante à do grupo ALNBF05, com $\epsilon = 25,72\%$.

No caso das amostras desse composto cerâmico, a densificação mais elevada das composições não influenciou no aumento da resistência do material, como evidenciado na tabela pela amostra ALNBF20, que apresentou a maior densidade (95,68% da densidade teórica), porém sofreu uma redução na resistência, com um valor de 443,11 MPa, representando uma diminuição de 16,29%. Sua taxa de deformação foi significativamente menor em relação aos grupos com frações menores de Fe_2O_3 , com $\epsilon = 18,07\%$. Essa redução na taxa de deformação influenciou no aumento do módulo de elasticidade, que atingiu um

valor médio de 2,42 GPa, superior ao das amostras ALNB e ALNBFE05.

A adição de Fe_2O_3 em diferentes proporções (4, 6 e 8% em peso) resultou em uma redução significativa das propriedades das cerâmicas estudadas. No entanto, apesar da alta densificação dos grupos ALNBFE40, ALNBFE60 e ALNBFE80, a resistência à compressão desses grupos não foi afetada negativamente. Os valores médios de resistência à compressão para os três grupos foram de 604,47 MPa, 328,66 MPa e 334,94 MPa, respectivamente, representando uma redução de 42,48, 37,91 e 36,72%. Além disso, a deformação desses três grupos também foi menor em comparação com os grupos de maior resistência e menor densificação, apresentando valores de deformação (ϵ) de 15,28, 16,15 e 20,34%, respectivamente. Por fim, o módulo de elasticidade desses grupos também foi inferior, exibindo médias de 2,00, 1,99 e 1,71 GPa, respectivamente. Da mesma forma que ocorreu com a resistência à flexão, a formação das fases FeNb_2O_6 e FeNbO_4 exerceu influência na resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. A fase FeNb_2O_6 permitiu que as amostras ALNBFE05, ALNBFE10 e ALNBFE20 apresentassem resultados maiores que as amostras ALNBFE40, ALNBFE60 e ALNBFE80, que apresentaram a fase FeNbO_4 , que provocou uma redução considerável na resistência mecânica dessas amostras.

Os resultados da análise de variância dos resultados de resistência à compressão do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ estão descritos a seguir na Tabela 4.30.

Tabela 4.30 – Aplicação do método ANOVA nos resultados de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	$F_{\text{calculado}}$	Prob. $> F_{\text{calculado}}$
Tratamento	6	361449,45	60241,57	10,56	$1,61 \times 10^{-4}$
Resíduo	14	79796,97	5699,78		
Total	20	441246,43			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos cálculos utilizando a análise de variância, é possível afirmar que os resultados obtidos para os grupos estudados são diferentes, considerando que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, dado que o valor de probabilidade é de $1,61 \times 10^{-4}$. A partir dos dados das Tabelas 4.30 e D.2, a fim de saber quais valores diferem, foi realizado o teste de Tukey. Obtido valor de $\text{DMS} = 201,37$, os resultados obtidos pelo teste de Tukey estão descritos abaixo na Tabela 4.31:

Tabela 4.31 – Comparação das médias de resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de Tukey.

	Médias	Grupos	Grupos	Grupos
ALNBF10	705,90	A		
ALNB	529,32	A	B	
ALNBF20	443,11		B	C
ALNBF05	440,86		B	C
ALNBF80	334,94		B	C
ALNBF60	328,66		B	C
ALNBF40	304,47			C

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados do teste de Tukey, apresentados na Tabela 4.31, revelam três grupos estatisticamente semelhantes entre os sete grupos estudados nesse composto. A primeira semelhança, indicada pela letra A, ocorre entre os grupos com maior resistência à compressão: ALNBF10 e ALNB. A segunda relação de semelhança estatística, representada pela letra B, abrange os grupos ALNB, ALNBF20, ALNBF05, ALNBF80 e ALNBF60. Essa extensa quantidade de grupos estatisticamente semelhantes é observada devido ao alto valor de DMS calculado com base no teste de ANOVA, que foi igual a 201,37. Portanto, para que os grupos sejam considerados estatisticamente diferentes, a diferença entre suas médias deve ser maior que esse valor. No entanto, em geral, os grupos apresentaram variações de média relativamente baixas. Por fim, o terceiro grupo de semelhança estatística, representado pela letra C, inclui os grupos ALNBF20, ALNBF05, ALNBF80, ALNBF60 e ALNBF40.

4.8 Escolha do Material para Aplicação Balística

Considerando o estudo da alumina para aplicação em blindagem balística, diversos estudos são realizados de forma a otimizar o desempenho balístico do material, perante a uma série de munições de diferentes calibres. Para isso, diversas pesquisas estudam o desempenho deste material processados por diferentes técnicas de sinterização, como por exemplo a prensagem isostática a quente (*Hot Isostatic Pressing* - HIP) e o SPS. Do ponto de vista do estudo do material, pesquisas envolvendo a geometria, espessura, e aditivos de sinterização presentes na alumina são realizadas visando obter o melhor desempenho possível, para que a alumina alcance a melhor relação custo-benefício em termos de desempenho balístico.

A escolha de um material para futura aplicação balística leva em consideração as propriedades mecânicas obtidas para as amostras estudadas. Como ensaios de dureza Vickers, ensaio de barra Hopkinson, bem como testes balísticos não foram realizados ao longo do desenvolvimento desta tese, uma forma de se determinar preliminarmente quais

amostras são elegíveis para um teste balístico, foi adotado o método utilizado por Dresch, Venturini e Bergmann (2021), que determinou uma espécie de "Fator de Mérito", nome adotado a partir de cálculo adaptado publicado por Figueiredo *et al.* (2019) que levou em consideração a densidade do material e sua resistência à flexão. Para isso, os autores utilizaram a seguinte equação:

$$FM = \frac{\sigma}{\rho} \quad (4.1)$$

Onde FM é o fator de mérito ($\text{MPa} \cdot \text{g}/\text{cm}^3$) σ é a resistência à flexão do material e ρ é a densidade. A resistência à flexão de um material, da mesma forma que a dureza e a densidade, exerce um papel fundamental no desempenho balístico de materiais cerâmicos. Um material com maior resistência à flexão permite distribuir a força gerada durante o impacto balístico, reduzindo a chance de perfuração/penetração. Da mesma forma, um material com maior resistência à flexão permite que o material absorva maiores quantidades de energia durante o ensaio balístico, reduzindo a probabilidade de avanço do projétil (ROSENBERG; DEKEL, 2012).

A seguir, na Tabela 4.32 é apresentada uma relação do fator de mérito para as amostras analisadas neste estudo em função da resistência à flexão.

Tabela 4.32 – Fator de mérito para a escolha de material em potencial para aplicação balística em função de sua resistência à flexão.

Grupo	σ (MPa)	ρ (g/cm^3)	FM ($\text{MPa} \cdot \text{g}/\text{cm}^3$)	(%) Melhoria
AL	160,07	3,29	48,65	-
ALFE05	324,38	3,14	103,30	+ 112,33
ALFE10	295,87	3,32	89,117	+ 83,17
ALFE20	380,35	3,42	111,21	+ 128,58
ALFE40	69,00	2,89	23,875	- 50,93
ALFE60	73,12	2,53	28,901	- 40,60
ALFE80	172,39	3,59	48,01	- 1,30
ALNB	90,92	3,62	25,11	- 48,38
ALNBFE05	267,53	3,43	77,99	+ 60,31
ALNBFE10	250,24	3,42	73,16	+ 50,39
ALNBFE20	213,68	3,84	55,64	+ 14,37
ALNBFE40	141,04	3,66	38,53	- 20,80
ALNBFE60	111,05	3,64	30,50	- 37,29
ALNBFE80	116,14	3,74	31,05	- 36,17

Fonte: Próprio Autor.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.32, é possível identificar seis grupos de amostras com potencial para aplicação balística, por meio da comparação do Fator de Mérito do grupo de controle (alumina pura - AL) com as composições estudadas dos dois compostos. Os grupos ALFE05, ALFE10, ALFE20, ALNBFE05, ALNBFE10 e

ALNBFEE20 demonstraram os maiores valores de FM. Esses valores elevados refletem uma combinação de alta resistência à flexão com densidades mais baixas. Portanto, levando em consideração a resistência à flexão, esses grupos são candidatos promissores para materiais com bom desempenho balístico.

No que diz respeito à resistência à compressão, foi realizado um processo similar, uma vez que em materiais aplicados em balística, altos valores de resistência à compressão permitem que o material absorva a energia do projétil e contenha os fragmentos após danificá-lo. Os resultados do FM para a resistência à compressão são apresentados na Tabela 4.33.

Tabela 4.33 – Fator de mérito para a escolha de material em potencial para aplicação balística em função de sua resistência à compressão.

Grupo	σ (MPa)	ρ (g/cm ³)	FM (MPa · g/cm ³)	(%) Melhoria
AL	369,27	3,29	112,24	-
ALFE05	430,48	3,14	137,09	+ 22,14
ALFE10	621,86	3,32	187,30	+ 66,87
ALFE20	467,43	3,42	136,67	+ 21,77
ALFE40	156,53	2,89	54,16	- 51,75
ALFE60	207,86	2,53	82,15	- 26,81
ALFE80	484,34	3,59	134,91	+ 20,20
ALNB	529,32	3,62	146,22	+ 30,27
ALNBFEE05	440,86	3,43	128,53	+ 14,51
ALNBFEE10	705,9	3,42	206,40	+ 83,89
ALNBFEE20	443,11	3,84	115,39	+ 2,81
ALNBFEE40	304,47	3,66	83,18	- 25,89
ALNBFEE60	328,66	3,64	90,29	- 19,56
ALNBFEE80	334,94	3,74	89,55	- 20,22

A partir dos resultados obtidos para a resistência à compressão, foram identificados 8 grupos potenciais com base nessa propriedade: ALFE05, ALFE10, ALFE20, ALFE80, ALNB, ALNBFEE05, ALNBFEE20 e ALNBFEE80. Os demais grupos apresentaram valores de resistência à compressão inferiores ao grupo de controle, indicando uma baixa resistência.

Dessa forma, os grupos que se repetem nas tabelas de Fator de Mérito (FM) para as duas propriedades analisadas são: ALFE05, ALFE10, ALFE20, ALNBFEE05, ALNBFEE10 e ALNBFEE20. Esses grupos, com baixas adições de Fe₂O₃, mostraram-se promissores para uma possível aplicação balística no futuro. No entanto, é importante ressaltar que essas propriedades, quando observadas de forma isolada, não determinam qual material terá o melhor desempenho balístico. Elas apenas indicam qual material possui potencial para tal aplicação.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo, é apresentada uma síntese abrangente dos principais resultados e contribuições obtidos ao longo desta tese. Ao longo de anos de pesquisa e análise, foram investigados os principais desafios relacionados ao desenvolvimento de cerâmicas de Al_2O_3 com o uso de Nb_2O_5 e Fe_2O_3 como aditivos de sinterização, com o objetivo de produzir cerâmicas avançadas de alto desempenho para possíveis aplicações balísticas.

Foram produzidas cerâmicas de Al_2O_3 utilizando diferentes proporções de Fe_2O_3 em peso, obtido por meio do método de combustão espontânea, e Nb_2O_5 em uma proporção fixa de 4% em peso. Os grupos de estudo foram preparados em quatorze composições, divididas em dois compostos: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Os corpos cerâmicos foram moldados por prensagem uniaxial a frio e sinterizados em um forno convencional a uma temperatura de 1400 °C. Os materiais produzidos foram caracterizados e tiveram suas propriedades avaliadas com o intuito de determinar um material em potencial para aplicação balística. A partir dos resultados obtidos, é possível inferir que:

- Os ensaios de dilatométrica forneceram valores de retração para as amostras estudadas, no qual é possível concluir que as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram curvas muito diferentes, no qual as amostras ALFE40 e ALFE60 exibiram valores muito inferiores aos demais. Sua temperatura de retração final se mostrou muito tardia, indicando que as amostras exibiam baixa retração linear durante a sinterização, com valor máximo de retração em 12%. Estes resultados indicam que as amostras deste composto poderiam obter baixa densificação durante a sinterização. Para as amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, as curvas se mostraram bem próximas e uniformes, indicando que a presença de Nb_2O_5 estabilizou as curvas com valores de retração acima de 14%, valores acima de valores reportados na literatura. Estes resultados indicaram que após a sinterização, estes materiais exibiam altos valores de densificação.
- Os resultados da densificação dos corpos verdes indicaram que a compactação das diferentes amostras se manteve dentro de uma faixa esperada. Os grupos apresentaram valores médios de densidade relativa à verde variando entre 52 e 65% da densidade teórica. No entanto, os grupos que continham adições de 4, 6 e 8% em peso de Fe_2O_3 mostraram um desvio padrão mais elevado em comparação aos demais grupos, devido ao alto teor do aditivo de sinterização. Esse alto teor pode ter afetado a densificação e as propriedades mecânicas como um todo.
- Os resultados da densificação das amostras sinterizadas mostram que a adição de 1, 2 e 8% em peso de Fe_2O_3 nas amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ resultou em

um leve aumento em relação ao grupo de controle. A adição de 0,5% provocou uma leve redução na densificação relativa do grupo ALFE05, enquanto as adições de 4 e 6% reduziram consideravelmente a densificação dos grupos ALFE40 e ALFE60. A retração linear desses grupos seguiu uma tendência de aumento em função da densificação. No entanto, o grupo ALFE80, que obteve a maior densificação para esse composto, não apresentou uma retração linear tão alta quanto os grupos ALFE10 e ALFE20. No caso dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, a adição de 2 e 8% de Fe_2O_3 provocou um aumento na densificação relativa dos grupos ALNBF05 e ALNBF80. Embora os grupos ALNBF05 e ALNBF10 tenham apresentado uma redução na densificação relativa, eles exibiram valores de retração linear mais altos do que as demais amostras, com corpos de dimensões menores e bem consolidados.

- A análise de difração de raios X revelou as fases formadas nas amostras durante a sinterização. Nas amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, apenas a fase Al_2O_3 , referente à própria alumina, foi formada. Esse resultado confirma o que é descrito no diagrama de fases para as faixas de adição de Fe_2O_3 a uma temperatura de 1400 °C. A adição de óxido de ferro resultou em uma redução na distância interplanar em todos os grupos, enquanto houve um aumento no tamanho do cristalito nos grupos ALFE10 e ALFE80. A análise dos difratogramas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ revelou a formação de três fases além da Al_2O_3 : AlNbO_4 , FeNb_2O_6 e FeNbO_4 . À medida que a quantidade de Fe_2O_3 aumentou, a fase AlNbO_4 e posteriormente FeNb_2O_6 desapareceram, deixando apenas FeNbO_4 e Al_2O_3 nas amostras com altas proporções de aditivo de sinterização. A adição de óxido de ferro ao composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ resultou em um aumento na distância interplanar, enquanto o tamanho do cristalito foi reduzido.
- As imagens capturadas por microscopia eletrônica de varredura mostraram a morfologia superficial das amostras após a sinterização. As amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mostraram microestruturas relativamente densificadas, mostrando que as amostras deste composto não atingiram o estágio final de sinterização, com exceção do grupo ALFE80, que atingiu, apresentando alto crescimento de grão, entretanto com uma grande quantidade de poros. As amostras ALFE40 e ALFE60 apresentaram estruturas muito porosas e pescoços pouco coesos entre os grãos, resultado de uma má densificação durante a sinterização. O mapa de EDS deste composto indicou uma distribuição homogênea do Fe ao longo de toda a extensão da amostra. Foi verificado que o Fe tende a se alojar preferencialmente no interior dos grãos de Al_2O_3 . As imagens dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mostraram um crescimento de grão mais acentuado em função do aumento da adição de Fe_2O_3 , além de mostrar uma microestrutura bem densificada, com poros isolados, indicando que estas amostras atingiram o estágio final de sinterização. O mapa de EDS deste

composto mostrou a distribuição do Nb e Fe na amostra, no qual o Nb mesmo distribuído ao longo do material, exibiu uma tendência em se depositar nos contornos de grão. O Fe junto do Nb também se alojou nos contornos de grão. Em adições mais baixas, apresentou-se distribuído ao longo da amostra, devido à fase FeNb_2O_6 , em composições mais altas, mostrou-se totalmente alojado nos contornos de grão, devido à fase FeNbO_4 .

- Os ensaios de flexão dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mostraram um aumento na propriedade nas amostras com adições de 0,5, 1 e 2% de Fe_2O_3 . Adições de 4 e 6% resultaram em uma redução drástica na resistência à flexão das amostras, em comparação ao grupo de controle. A baixa densificação nos grupos ALFE40 e ALFE60 se mostrou como fator crucial na redução do desempenho mecânico destes dois grupos. A amostra ALFE80, por mais que tenha apresentado alta densificação, resultou em uma resistência à flexão baixa, pouco maior que a alumina pura. A análise de variância e o teste de Tukey verificaram a similaridade entre os grupos analisados, no qual, devido à grande discrepância entre as médias obtidas, os resultados se mostraram estatisticamente diferentes.
- Já os ensaios de flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram aumento na resistência dos grupos com adição de 0,5, 1 e 2% de Fe_2O_3 . A adição de óxido de ferro em frações de 4, 6 e 8% provocou um aumento pouco significativo, em relação aos grupos com frações menores de aditivo. Em geral, por mais que a união dos aditivos Fe_2O_3 e Nb_2O_5 tenham resultado em melhoria, tais resultados se mostraram inferiores aos do composto sem a presença de Nb_2O_5 , onde a Fe_2O_3 atuando de forma isolada, resultou em melhores valores de resistência à flexão para a alumina. A análise de variância e teste de Tukey das amostras deste composto apresentou dois grupos de semelhança estatística, devido à proximidade das médias obtidas.
- Os resultados do ensaio de compressão do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ seguiram a mesma tendência dos resultados obtidos no ensaio de flexão. Adições de 0,5, 1 e 2% de Fe_2O_3 resultaram em aumento na resistência à compressão, enquanto que adições de 4 e 6% resultaram em uma drástica redução na propriedade. A adição de 8% de aditivo promoveu um aumento considerável na resistência à compressão, tornando-o apenas inferior à amostra com 2% de Fe_2O_3 . A análise estatística mostrou 4 grupos de semelhança estatística, o que indica que os grupos são estatisticamente diferentes, por conta da grande quantidade de grupos.
- Com relação aos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, os resultados do ensaio de compressão revelaram um aumento considerável na resistência dos materiais, quando adicionados frações de Fe_2O_3 até 2% em peso. Frações mais altas do óxido de

ferro resultaram em uma redução na resistência à compressão do material, contudo esta redução ocorreu de forma menos acentuada do que nos grupos do composto Al_2O_3 - Fe_2O_3 com a mesma quantidade de aditivo de sinterização. A análise estatística apresentou 3 grupos de semelhança estatística, entretanto os grupos se mostram estatisticamente semelhantes em determinadas condições devido à diferença das médias ser inferior ao valor de diferença mínima significativa (DMS) calculado.

- Com base nos resultados de resistência à flexão e resistência à compressão, foram avaliados os grupos estudados nesta tese em relação ao seu potencial para aplicação balística. Para isso, foi utilizada uma equação de Fator de Mérito que leva em consideração o produto da resistência mecânica pela densidade média de cada composição. A partir dos resultados obtidos, determinou-se que os grupos com maior potencial para aplicação balística são: ALFE05, ALFE10, ALFE20, ALNBF05, ALNBF10 e ALNBF20. Esses grupos se destacaram pelos altos valores do fator de mérito, resultado de suas propriedades mecânicas superiores em comparação com as outras composições. Portanto, esses seis grupos são considerados candidatos promissores para materiais com boas propriedades balísticas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o caminho que esta tese percorreu durante o seu desenvolvimento, diversas sugestões surgem para trabalhos futuros, visando a continuidade das pesquisas relacionadas aos materiais abordados neste estudo, bem como o desenvolvimento de novas pesquisas envolvendo cerâmicas à base de alumina. Algumas sugestões dentro deste grupo incluem:

6.1 Sugestões para a Continuação Deste Estudo

Para a continuação de estudos relacionados ao uso de Fe_2O_3 como aditivo de sinterização, as seguintes ideias são sugeridas:

- Realizar ensaios de dureza Vickers nas amostras para verificar a influência do aditivo de sinterização nesta propriedade do material. Adicionalmente, realizar os cálculos para a determinação da tenacidade à fratura.
- Realizar ensaios de barra Hopkinson para averiguar a resistência mecânica sob condições dinâmicas. O ensaio permite mapear as propriedades dos materiais sob condições dinâmicas, permitindo uma maior compreensão das propriedades do material.
- Realizar os ensaios balísticos nas composições selecionadas como potenciais para tal e estudar o seu comportamento: modo de fratura, quantidade de energia absorvida, profundidade de penetração, com o intuito de verificar qual material é o melhor para proteção balística.
- Investigar adições de Fe_2O_3 em frações em peso diferentes às empregadas nesta tese. Como foi observado, as amostras com 4 e 6% de Fe_2O_3 apresentaram uma redução drástica na densificação e propriedades mecânicas. Entender qual a composição ideal para estes compostos permite desenvolver materiais com propriedades superiores.
- Utilizando as composições estudadas, é viável o desenvolvimento de cerâmicas de gradiente funcional. Ao analisar as curvas de dilatométrica, os valores de retração linear, densidade e propriedades mecânicas, torna-se possível explorar as composições utilizadas neste estudo, a fim de criar MGFs com gradientes contínuos, visando a melhoria das propriedades mecânicas da alumina.
- Para aprimorar a qualidade do material, é recomendado utilizar alumina com partículas de tamanho reduzido. Ao longo desta tese, ficou evidente que o tamanho das partículas tem um impacto direto nas propriedades físicas e mecânicas, uma

vez que partículas menores aumentam a área superficial do material. Nesse sentido, uma sugestão válida seria adotar o uso de alumina em escala nanométrica, visando maximizar os resultados obtidos.

- Utilizar hematita comercial. O uso de hematita obtida através de síntese por combustão dificulta a produção do material em larga escala, visto que o rendimento da técnica é baixo. Dessa forma, para estudos futuros, sugere-se que seja utilizado Fe_2O_3 comercial.

6.2 Sugestões para o Desenvolvimento de Novas Pesquisas

Visando o desenvolvimento de novas pesquisas, as seguintes ideias são sugeridas:

- Desenvolver cerâmicas de memória de forma. As cerâmicas de memória de forma são materiais que possuem a capacidade de recuperar sua forma original após serem deformadas, isto é, quando submetidos a ação de temperatura. Essas pesquisas podem ser desenvolvidas com foco na bioengenharia.
- Materiais auxéticos: O desenvolvimento de materiais com estruturas auxéticas permite alcançar um coeficiente de Poisson negativo. Esses materiais têm uma notável capacidade de absorção de energia, o que os torna úteis em pesquisas relacionadas à blindagem balística, suspensão de veículos militares e proteção contra explosivos.
- Sinterização a frio de cerâmicas: Tradicionalmente, altas temperaturas têm sido necessárias para consolidar cerâmicas desde os primórdios da humanidade. No entanto, através da técnica de sinterização a frio, é possível consolidar cerâmicas de alto ponto de fusão a temperaturas inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, alcançando densidades próximas às teóricas, além de apresentar excelentes propriedades físicas, químicas, elétricas e mecânicas. Considerando que esse campo de pesquisa ainda é relativamente novo, há muito a ser explorado, oferecendo a oportunidade de investigar praticamente qualquer material existente e ampliar os limites do conhecimento.

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.
- ABYZOV, A. Aluminum oxide and alumina ceramics (review). part 1. properties of al₂o₃ and commercial production of dispersed al₂o₃. **Refractories and industrial ceramics**, Springer, v. 60, p. 24–32, 2019.
- ACCHAR, W.; CAIRO, C. A. A.; CHIBERIO, P. Nano-structured alumina reinforced with nbc. **Composite Structures**, Elsevier, v. 225, p. 111109, 2019.
- AHMED, H.; MUBASHAR, A.; UDDIN, E.; HAQ, S. W. U. An investigation of the experimental and numerical ballistic response of 12.7 mm ap tracer projectile against al₂o₃/al 5083-h116 bi-layer armour. **The International Journal of Multiphysics**, v. 15, n. 2, p. 119–138, 2021.
- AIMABLE, A.; CHARTIER, T. **Organic Additives in Ceramic Processing**. [S.l.]: Elsevier, 2021. 103-111 p.
- ALBARO, J. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. parte i: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 23–28, 2000.
- ALBARO, J. A. A operação de prensagem: consideracoes tecnicas e sua aplicacao industrial. parte v: Descrição da etapa de prensagem. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 26–32, 2001.
- AMAN, Y.; GARNIER, V.; DJURADO, E. Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 47, n. 15, p. 5766–5773, 2012.
- ANDRASKAR, N. D.; TIWARI, G.; GOEL, M. D. Impact response of ceramic structures-a review. **Ceramics International**, Elsevier, 2022.
- APPLEBY-THOMAS, G. J.; WOOD, D.; HAMEED, A.; PAINTER, J.; FITZMAURICE, B. On the effects of powder morphology on the post-comminution ballistic strength of ceramics. **International Journal of Impact Engineering**, Elsevier, v. 100, p. 46–55, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16661**: Materiais refratários densos conformados - determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15000**: Armour systems — ballistic protection part 2: Classification, requirements and test methods for flat materials. Rio de Janeiro, 2020.

AWAJI, H.; WATANABE, T.; NAGANO, Y. Compressive testing of ceramics. **Ceramics international**, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 159–167, 1994.

BAHADOR, R.; HOSSEINABADI, N.; YAGHTIN, A. Effect of power duty cycle on plasma electrolytic oxidation of a356-nb 2 o 5 metal matrix composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Springer, v. 30, n. 4, p. 2586–2604, 2021.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. [S.l.]: CRC press, 2019.

BATALHA, D. C.; LUZ, S. C.; TAYLOR, J. G.; FAJARDO, H. V.; NOREMBERG, B. S.; CHERUBIN, I. J.; SILVA, R. M.; GONÇALVES, M. R.; BERGMANN, C. P.; VALENTINI, A. *et al.* Application of al 2 o 3/alnbo 4 in the oxidation of aniline to azoxybenzene. **Chemical Papers**, Springer, v. 74, n. 2, p. 543–553, 2020.

BERCOFF, P.; BERTORELLO, H. Magnetic properties of hematite with large coercivity. **Applied Physics A**, Springer, v. 100, p. 1019–1027, 2010.

BHUSHAN, B.; MUKHERJEE, S.; BASUMALLICK, A.; BANDOPADHYAY, S.; DAS, D. Low temperature route to the multiferroic fealo 3: Xrd and mössbauer characterizations. **Hyperfine Interactions**, Springer, v. 187, p. 101–107, 2008.

BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. v. 98.

BOLDIN, M.; BERENDEEV, N.; MELEKHIN, N.; POPOV, A.; NOKHRIN, A.; CHUVILDEEV, V. Review of ballistic performance of alumina: Comparison of alumina with silicon carbide and boron carbide. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 18, p. 25201–25213, 2021.

BRAGA, F. de O.; BOLZAN, L. T.; LUZ, F. S. da; LOPES, P. H. L. M.; JR, É. P. L.; MONTEIRO, S. N. High energy ballistic and fracture comparison between multilayered armor systems using non-woven curaua fabric composites and aramid laminates. **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier, v. 6, n. 4, p. 417–422, 2017.

BRAGA, F. de O.; LUZ, F. S. da; MONTEIRO, S. N.; JR, É. P. L. Effect of the impact geometry in the ballistic trauma absorption of a ceramic multilayered armor system. **Journal of materials research and technology**, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 554–560, 2018.

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.

CAO, Z.; QIN, M.; JIA, B.; GU, Y.; CHEN, P.; VOLINSKY, A. A.; QU, X. One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 2, p. 2806–2812, 2015.

CASTILLO-VILLA, P. O.; BARÓ, J.; PLANES, A.; SALJE, E. K.; SELLAPPAN, P.; KRIVEN, W. M.; VIVES, E. Crackling noise during failure of alumina under compression: the effect of porosity. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 25, n. 29, p. 292202, 2013.

- CHABERA, P.; BOCZKOWSKA, A.; MORKA, A.; KĘDZIERSKI, P.; NIEZGODA, T.; OZIEBŁO, A.; WITEK, A. Comparison of numerical and experimental study of armour system based on alumina and silicon carbide ceramics. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences**, v. 63, n. 2, p. 363–367, 2015.
- CHARD, C. S. **Northeast Asia in prehistory**. [S.l.]: University of Wisconsin Press, 1974.
- CHEN, S.; XIONG, F.; HUANG, W. Surface chemistry and catalysis of oxide model catalysts from single crystals to nanocrystals. **Surface Science Reports**, Elsevier, v. 74, n. 4, p. 100471, 2019.
- CHEN, X.; SKULLY, M.; BROWN, K. Banking efficiency in china: Application of dea to pre- and post-deregulation eras: 1993–2000. **China Economic Review**, v. 16, n. 3, p. 229–245, 2005. ISSN 1043-951X.
- CHEN, Y.-L.; HUANG, W.-K.; YEH, J.-N. Theoretical analysis of bulletproof capability of multilayer ceramic composites subjected to impact by an armor piercing projectile. **Advances in Materials Science and Engineering**, Hindawi Limited, v. 2021, p. 1–13, 2021.
- CONAGIN, A.; BARBIN, D.; DEMÉTRIO, C. G. B. Modifications for the tukey test procedure and evaluation of the power and efficiency of multiple comparison procedures. **Scientia Agricola**, SciELO Brasil, v. 65, p. 428–432, 2008.
- CROUCH, I. G. Body armour–new materials, new systems. **Defence Technology**, Elsevier, v. 15, n. 3, p. 241–253, 2019.
- DANCER, C.; SPAWTON, J.; FALCO, S.; PETRINIC, N.; TODD, R. Characterisation of damage mechanisms in oxide ceramics indented at dynamic and quasi-static strain rates. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 39, n. 15, p. 4936–4945, 2019.
- DAVID, N.; GAO, X.-L.; ZHENG, J. Ballistic resistant body armor: contemporary and prospective materials and related protection mechanisms. **Applied Mechanics Reviews**, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, v. 62, n. 5, 2009.
- DAYAL, R.; GARD, J.; GLASSER, F. Crystal data on feal₃. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 18, n. 3, p. 574–575, 1965.
- DEHGHANI, H.; KHODAEI, M.; YAGHOBIZADEH, O.; EHSANI, N.; BAHARVANDI, H. R.; ALHOSSEINI, S. H. N.; JAVI, H. The effect of aln-y₂o₃ compound on properties of pressureless sintered sic ceramics-a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 95, p. 105420, 2021.
- DEVESA, S.; GRAÇA, M.; HENRY, F.; COSTA, L. Dielectric properties of fenbo₄ ceramics prepared by the sol-gel method. **Solid State Sciences**, Elsevier, v. 61, p. 44–50, 2016.
- DODDAMANI, S.; KULKARNI, S. M.; JOLADARASHI, S.; TS, M. K.; GURJAR, A. K. Analysis of light weight natural fiber composites against ballistic impact: A review. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, Elsevier, 2023.

- 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.
- DRESCH, A. B.; VENTURINI, J.; BERGMANN, C. P. Improving the flexural-strength-to-density ratio in alumina ceramics with the addition of silicon nitride. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 3, p. 3964–3971, 2021.
- DREVAL, L.; ZIENERT, T.; FABRICHNAYA, O. Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ system. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 657, p. 192–214, 2016.
- DU, J.; TANG, B.; LIU, W.; ZHANG, T.; PENG, J.; CHEN, H.; LEI, Y. Effects of annealing and firing in wet hydrogen on the dielectric breakdown strengths of alumina ceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, Tsinghua University Press, v. 9, n. 2, p. 3, 2020.
- FEENSTRA, A.; SÄMANN, S.; WUNDER, B. An experimental study of Fe–Al solubility in the system corundum–hematite up to 40 kbar and 1300 °C. **Journal of Petrology**, Oxford University Press, v. 46, n. 9, p. 1881–1892, 2005.
- FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; VITAL, H. d. C.; WEBER, R. P.; LIMA, É. P.; RODRIGUES, J. G. P.; AGUILERA, L. d. S.; BIASI, R. S. d. Ballistic tests of alumina-uhmwpe composites submitted to gamma radiation. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 22, 2019.
- FRANCIS, L. F. **Materials processing: a unified approach to processing of metals, ceramics and polymers**. 1. ed. [S.l.]: Academic Press, 2016.
- GÁLVEZ, V. S.; PARADELA, L. S. Analysis of failure of add-on armour for vehicle protection against ballistic impact. **Engineering Failure Analysis**, Elsevier, v. 16, n. 6, p. 1837–1845, 2009.
- GAO, L.; HONG, J.; MIYAMOTO, H.; TORRE, S. Bending strength and microstructure of Al_2O_3 ceramics densified by spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 20, n. 12, p. 2149–2152, 2000.
- GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos. **Ensaio dos materiais**. [S.l.]: Livros Técnicos e científicos, 2012.
- GARCÍA, D. E.; SCHICKER, S.; BRUHN, J.; JANSSEN, R.; CLAUSSEN, N. Processing and mechanical properties of pressureless-sintered niobium-alumina-matrix composites. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 81, n. 2, p. 429–432, 1998.
- GERMAN, R. **Sintering: from empirical observations to scientific principles**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2014.
- GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Liquid phase sintering. **Journal of materials science**, Springer, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

- GILSHTEIN, E.; PFEIFFER, S.; ROSSELL, M. D.; SASTRE, J.; GORJAN, L.; ERNI, R.; TIWARI, A. N.; GRAULE, T.; ROMANYUK, Y. E. Millisecond photonic sintering of iron oxide doped alumina ceramic coatings. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2021.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2017.
- GOMES, A.; LOURO, L.; COSTA, C. Ballistic behavior of alumina with niobia additions. **Journal de Physique IV**, v. 134, p. 1009–1014, 2006.
- GOMES, A. V.; JR, É. P. L.; JESUS, P. R. R. de; NASCIMENTO, L. F. C.; SANTOS, J. L. dos; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. Novel alumina compounds with niobia, silica and magnesia for ballistic armor. **Materials Science Forum**, v. 1012, p. 196–201, 2020.
- GOOCH, W. A. Overview of the development of ceramic armor technology: Past, present and the future. In: _____. **Advances in Ceramic Armor VII**. [S.l.]: John Wiley Sons, Ltd, 2011. p. 193–213.
- GRADY, D.; KIPP, M. The micromechanics of impact fracture of rock. In: ELSEVIER. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts**. [S.l.], 1979. v. 16, n. 5, p. 293–302.
- HAMAD, D.; AFIFY, N.; OMER, M.; ABBADY, G. Structure and magnetic properties of cd (1- x) coxfe₂o₄ stoichiometric nanoferrite system. **Ceramics International**, Elsevier, 2023.
- HANNON, F.; ABBOTT, K. Ceramic armor stops bullets, lowers weight. **MATER ENG**, v. 68, n. 3, p. 42–43, 1968.
- HEIMANN, R. B. **Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- HEIMANN, R. B.; MAGGETTI, M.; HEIMAN, G.; MAGGETTI, J. **Ancient and historical ceramics: materials, technology, art and culinary traditions**. [S.l.: s.n.], 2014.
- HENCH, L. Ceramics and the challenge of change. **ADV. CERAM. MATER. Adv. Ceram. Mater.**, v. 3, n. 3, p. 203, 1988.
- HÖHNE, G. W.; SARGE, S. M.; HEMMINGER, W. **Calorimetry: fundamentals, instrumentation and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014.
- HSU, Y.-F. Influence of nb₂o₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 399, n. 1-2, p. 232–237, 2005.
- HU, D.-q.; WANG, J.-r.; YIN, L.-k.; CHEN, Z.-g.; YI, R.-c.; LU, C.-h. Experimental study on the penetration effect of ceramics composite projectile on ceramic/a₃ steel compound targets. **Defence technology**, Elsevier, v. 13, n. 4, p. 281–287, 2017.

HU, J.; LI, H.; CHEN, S.; XIANG, W. Enhanced $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers for chemical looping steam reforming of methane with different mg ratios. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 61, n. 2, p. 1022–1031, 2022.

HUANG, C.-Y.; CHEN, Y.-L. Effect of mechanical properties on the ballistic resistance capability of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ functionally graded materials. **Ceramics International**, Elsevier, v. 42, n. 11, p. 12946–12955, 2016.

JANACH, W. The role of bulking in brittle failure of rocks under rapid compression. In: ELSEVIER. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts**. [S.l.], 1976. v. 13, n. 6, p. 177–186.

JEREMIĆ, D.; ANĐELKOVIĆ, L.; MILENKOVIĆ, M. R.; ŠULJAGIĆ, M.; RISTOVIĆ, M. Š.; OSTOJIĆ, S.; NIKOLIĆ, A. S.; VULIĆ, P.; BRČESKI, I.; PAVLOVIĆ, V. B. One-pot combustion synthesis of nickel oxide and hematite: From simple coordination compounds to high purity metal oxide nanoparticles. **Science of Sintering**, v. 52, n. 4, p. 481–490, 2020.

JESUS, P. R. R. d.; SILVEIRA, P. H. P. M. da; RIBEIRO, M. P.; SILVA, T. T. da; ARANTES, V. L.; GOMES, A. V. *et al.* Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF-ZrO}_2$ fgms by sps method: Microstructural evaluation, dynamic and sintering behaviour. **Processing and Application of Ceramics**, v. 16, n. 3, p. 251–258, 2022.

JIANG, Y.; MAO, Q.; MA, T.; LIU, X.; LI, Y.; REN, S.; SUN, J. Facile preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite with excellent adsorption properties towards congo red. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 10, p. 13884–13894, 2021.

JJUSTI, J.; KAMMER, E.; NECKEL, L.; LÓH, N.; TRINDADE, W.; SILVA, A.; MONTEDO, O.; JR, A. D. N. Ballistic performance of Al_2O_3 mosaic armors with gap-filling materials. **Ceramics International**, Elsevier, v. 43, n. 2, p. 2697–2704, 2017.

JR, C. E. A. A review of computational ceramic armor modeling. **Advances in Ceramic Armor II: Ceramic Engineering and Science Proceedings**, Wiley Online Library, v. 27, p. 1–18, 2006.

KACAN, Y. O.; ELALDI, F. A numerical model for analysis of layer thicknesses on ballistic resistance of a multilayer armor. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, SAGE Publications Sage UK: London, England, p. 07316844221104144, 2022.

KAMARI, N.; GUPTA, S. D.; PRASAD, K.; MAHATO, D. N.; PASWAN, M. K. The ballistic impact performance on natural fibre composites. In: AIP PUBLISHING LLC. **AIP Conference Proceedings**. [S.l.], 2021. v. 2341, n. 1, p. 040002.

KARTIKEYA, K.; CHOUHAN, H.; RAM, K.; PRASAD, S.; BHATNAGAR, N. Ballistic evaluation of steel/uhmwpe composite armor system against hardened steel core projectiles. **International Journal of Impact Engineering**, Elsevier, v. 164, p. 104211, 2022.

KAWASAKI, T.; ADACHI, T.; OHFUJI, H.; OSANAI, Y. FeAlO_3 under ultrahigh-temperature metamorphic conditions: Experimental evidence from the sillimanite– Fe_2O_3 and sillimanite– Fe_3O_4 systems. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, Japan Association of Mineralogical Sciences, v. 114, n. 5, p. 238–251, 2019.

- KERAMAT, E.; HASHEMI, B. Modelling and optimizing the liquid phase sintering of alumina/ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics using response surface methodology. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 3, p. 3159–3172, 2021.
- KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 284, p. 206–214, 2004.
- KIM, H. S.; KANG, M. Rapid crystal phase transformation into hexagonally shaped α -alumina using Al_2O_3 seeds. **Journal of sol-gel science and technology**, Springer, v. 68, n. 1, p. 110–120, 2013.
- KLIMA, B. **The first ground-plan of an upper Paleolithic loess settlement in Middle Europe and its meaning**. [S.l.]: Chicago: Aldine, 1962.
- KRÁLÍK, M.; NOVOTNÝ, V.; OLIVA, M. Fingerprint on the venus of dolní věstonice i. **Anthropologie (1962-)**, JSTOR, v. 40, n. 2, p. 107–113, 2002.
- KULKARNI, P.; THOUDAM, J.; DOIPHODE, M.; SUNDARAM, D. Multiscale modeling and simulation of heat transfer between alumina nanoparticles and helium gas. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Elsevier, v. 156, p. 119806, 2020.
- KUMARI, N.; KOUR, S.; SINGH, G.; SHARMA, R. K. A brief review on synthesis, properties and applications of ferrites. v. 2220, n. 1, p. 020164, 2020.
- LAKHDAR, Y.; TUCK, C.; BINNER, J.; TERRY, A.; GOODRIDGE, R. Additive manufacturing of advanced ceramic materials. **Progress in Materials Science**, Elsevier, p. 100736, 2021.
- LAKSHMANAN, A. **Sintering of ceramics: new emerging techniques**. [S.l.]: BoD–Books on Demand, 2012.
- LEE, M.; YOO, Y. Analysis of ceramic/metal armour systems. **International Journal of Impact Engineering**, Elsevier, v. 25, n. 9, p. 819–829, 2001.
- LI, Q.; WANG, S.; YUAN, Y.; GAO, H.; XIANG, X. Phase-controlled synthesis, surface morphology, and photocatalytic activity of the perovskite LaFeO_3 . **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, v. 82, n. 2, p. 500–508, 2017.
- LIMA, L. F. de; LIMA, J. L. M.; JORQUEIRA, D. S. S.; LANDERS, R.; MOYA, S. F.; SUPPINO, R. S. Use of amorphous Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ as acid catalysts for the dehydration of xylose to furfural. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, Springer, v. 132, n. 1, p. 73–92, 2021.
- LIPKIN, J.; SCHULER, K.; PARRY, T. **Dynamic torsional failure of limestone tubes**. [S.l.], 1979.
- LIU, L.; ZACHARIAH, M. R. Enhanced performance of alkali metal doped Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites as oxygen carrier material in chemical looping combustion. **Energy & fuels**, ACS Publications, v. 27, n. 8, p. 4977–4983, 2013.

- LIU, R.; ZHU, T.; TONG, L.; XU, W. Effect of Al_2O_3 doping on the structure and performance of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalyst for mercury oxidation. **Journal of Environmental Sciences**, Elsevier, v. 90, p. 138–145, 2020.
- LIU, Y.; MA, H.; HSIAO, B. S.; CHU, B.; TSOU, A. H. Improvement of meltdown temperature of lithium-ion battery separator using electrospun polyethersulfone membranes. **Polymer**, v. 107, p. 163–169, 2016. ISSN 0032-3861. Self-Assembly.
- LUZ, F. S. d.; FILHO, F. d. C. G.; OLIVEIRA, M. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N. Composites with natural fibers and conventional materials applied in a hard armor: A comparison. **Polymers**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 9, p. 1920, 2020.
- LV, X.; ZHAN, Z.; CAO, H. Microstructure evolution and mechanical properties of needle-like ZrB_2 reinforced Cu composites manufactured by laser direct energy deposition. **Micromachines**, MDPI, v. 13, n. 2, p. 212, 2022.
- LV, Y.; LIU, H.; WANG, Z.; LIU, S.; HAO, L.; SANG, Y.; LIU, D.; WANG, J.; BOUGHTON, R. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. **Journal of Membrane Science**, Elsevier, v. 331, n. 1-2, p. 50–56, 2009.
- LYU, F.; HU, Y.; WANG, L.; SUN, W. Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, p. 123671, 2021.
- MA, J.; GUO, X.; XUE, H.; PAN, K.; LIU, C.; PANG, H. Niobium/tantalum-based materials: synthesis and applications in electrochemical energy storage. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 380, p. 122428, 2020.
- MA, Z.; LIU, G.; LU, Y.; ZHANG, H. Redox performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier calcined at different temperature in chemical looping process. **Fuel**, Elsevier, v. 310, p. 122381, 2022.
- MA, Z.; WANG, J.; LIU, G.; ZHANG, H.; LU, Y.; XIONG, J.; XIE, C.; ZOU, C. Regeneration of deactivated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier via alkali metal doping in chemical looping combustion. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 220, p. 106902, 2021.
- MACA, K.; POUCHLY, V.; BOCCACCINI, A. Sintering densification curve: A practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data. **Science of Sintering**, v. 40, n. 2, p. 117–122, 2008.
- MAJZLAN, J.; NAVROTSKY, A.; EVANS, B. Thermodynamics and crystal chemistry of the hematite–corundum solid solution and the Fe_3O_4 phase. **Physics and Chemistry of Minerals**, Springer, v. 29, p. 515–526, 2002.
- MANSUR, H. S.; COSTA, H. S.; MANSUR, A. A.; PEREIRA, M. 3D-macroporous hybrid scaffolds for tissue engineering: network design and mathematical modeling of the degradation kinetics. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 32, n. 3, p. 404–415, 2012.
- MAYSELESS, M.; GOLDSMITH, W.; VIROSTEK, S.; FINNEGAN, S. Impact on ceramic targets. 1987.
- MEHARA, M.; GOSWAMI, C.; KUMAR, S. R.; SINGH, G.; WAGDRE, M. K. Performance evaluation of advanced armor materials. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, 2021.

- MELO, C.; MORAES, A.; ROCCO, F.; MONTILHA, F.; CANTO, R. A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 38, n. 8, p. 2928–2936, 2018.
- MIYAKE, K.; HIRATA, Y.; SHIMONOSONO, T.; SAMESHIMA, S. The effect of particle shape on sintering behavior and compressive strength of porous alumina. **Materials**, MDPI, v. 11, n. 7, p. 1137, 2018.
- MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; CHAGAS, C. F. de M.; CALDEIRA, A. B.; JR, É. P. L. How effective is a convex $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ceramic armor? **Ceramics International**, Elsevier, v. 42, n. 6, p. 7844–7847, 2016.
- MORAIS, A. P.; MARTINS, Y. B.; CARVALHO, B. E. O.; FURTUOSO, G. D.; SCHEEREN, G. V.; SANTOS, J. L.; COSTA, P. H.; JORGE, V. D.; GOMES, A. V. Estudo da densificação da alumina com adição de nióbia e fluoreto de lítio com variação do tempo de sinterização. **Ciência e Tecnologia**, p. 8–9, 2017.
- MUAN, A. On the stability of the phase Fe_2O_3 and Al_2O_3 . **American Journal of Science**, American Journal of Science, v. 256, n. 6, p. 413–422, 1958.
- MUAN, A.; GEE, C. Phase equilibrium studies in the system iron oxide- Al_2O_3 in air and at 1 atm. O_2 pressure. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 39, n. 6, p. 207–214, 1956.
- MUHAJIR, M.; PUSPITASARI, P.; RAZAK, J. A. Synthesis and applications of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: A review. **Journal of Mechanical Engineering Science and Technology (JMEST)**, v. 3, n. 2, p. 51–58, 2020.
- NAGAI, T.; HAMANE, D.; DEVI, P. S.; MIYAJIMA, N.; YAGI, T.; YAMANAKA, T.; FUJINO, K. A new polymorph of FeAlO_3 at high pressure. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 109, n. 39, p. 18226–18229, 2005.
- NAKAISHI, H.; YABUTSUKA, T.; YAO, T.; KITAO, S.; SETO, M.; CHEN, W.-J.; SHIMONISHI, Y.; YOSHIDA, S.; TAKAI, S. Homogeneous solid-solution formation in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system observed by TEM, XAFS, and Mössbauer spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 303, p. 127764, 2023.
- NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 80, p. 1–37, 2016.
- NICO, C.; SOARES, M.; RODRIGUES, J.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; GRAÇA, M.; VALENTE, M.; COSTA, F.; MONTEIRO, T. Sintered Nb_2O_5 powders for electronic device applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 11, p. 4879–4886, 2011.
- NIJ STANDARDS. **NIJ 0101.04**: Ballistic resistance of law enforcement and corrections standards and testing program. [S.l.], 2000.
- NORMANDIA, M. Impact response and analysis of several silicon carbides. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, Wiley Online Library, v. 1, n. 3, p. 226–234, 2004.

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.

PARKINSON, G. S. Iron oxide surfaces. **Surface Science Reports**, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 272–365, 2016.

PENG, N.; DENG, C.; ZHU, H.; LI, J.; WANG, S. Effects of alumina sources on the microstructure and properties of nitrated Al_2O_3 -c refractories. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 4, p. 5513–5524, 2015.

PEZZOTTI, G.; ZHU, W. Resolving stress tensor components in space from polarized raman spectra: polycrystalline alumina. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 4, p. 2608–2627, 2015.

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

QIN, H.; HE, Y.; XU, P.; HUANG, D.; WANG, Z.; WANG, H.; WANG, Z.; ZHAO, Y.; TIAN, Q.; WANG, C. Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier, p. 102486, 2021.

QIU, J.; LIANG, L.; GU, M. Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 393, n. 1-2, p. 361–365, 2005.

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

RAHBEK, D. B.; SIMONS, J. W.; JOHNSEN, B. B.; KOBAYASHI, T.; SHOCKEY, D. A. Effect of composite covering on ballistic fracture damage development in ceramic plates. **International Journal of Impact Engineering**, Elsevier, v. 99, p. 58–68, 2017.

RANGA, R.; KUMAR, A.; KUMARI, P.; SINGH, P.; MADAN, V.; KUMAR, K. Ferrite application as an electrochemical sensor: A review. **Materials Characterization**, Elsevier, p. 111269, 2021.

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

REIS, R. H. M.; NUNES, L. F.; LUZ, F. S. da; CANDIDO, V. S.; SILVA, A. C. R. da; MONTEIRO, S. N. Ballistic performance of guaruman fiber composites in multilayered armor system and as single target. **Polymers**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 8, p. 1203, 2021.

REKHILA, G.; AZOUDJ, Y.; CHERIFI, K.; HAMEL, S.; BENBOUZID, M.; BESSEKHOUD, Y.; TRARI, M. Photo-electrochemical and physical characterizations of the hetero-system $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ and its application for the oxydation of remazol under sunlight. **Chemistry Africa**, Springer, v. 5, n. 5, p. 1653–1661, 2022.

RIBEIRO, M. P.; NEUBA, L. de M.; SILVEIRA, P. H. P. M. da; LUZ, F. S. da; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N.; MOREIRA, M. O. Mechanical, thermal and ballistic performance of epoxy composites reinforced with cannabis sativa hemp fabric. **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier, v. 12, p. 221–233, 2021.

- RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. Fourth edition. [S.l.]: CRC, 2018. ISBN 9781498716918,1498716911.
- RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. **Ceramics Science and Technology, Volume 1: Structures**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- ROLSTON, R. F.; BODINE, E.; DUNLEAVY, J. Breakthrough in armor. **Space Aeronautics**, v. 50, n. 1, p. 55, 1968.
- ROSENBERG, Z.; DEKEL, E. **Terminal ballistics**. [S.l.]: Springer, 2012. v. 430.
- RUYS, A. J. **Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2019.
- SAM, M.; JOJITH, R.; RADHIKA, N. Progression in manufacturing of functionally graded materials and impact of thermal treatment—a critical review. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 68, p. 1339–1377, 2021. ISSN 1526-6125.
- SANTOS, J.; MARÇAL, R.; JESUS, P.; GOMES, A.; LIMA, E.; MONTEIRO, S.; CAMPOS, J. D.; LOURO, L. Effect of lif as sintering agent on the densification and phase formation in al₂o₃-4 wt pct nb₂o₅ ceramic compound. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Springer, v. 48, n. 10, p. 4432–4440, 2017.
- SANTOS, J. L.; MARÇAL, R. L. S. B.; JESUS, P. R. R. de; GOMES, A. V.; JR, E. P. L.; ROCHA, D. N. da; SANTOS, M. A. P. dos; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. Mechanical properties and ballistic behavior of lif-added al₂o₃-4 wt% nb₂o₅ ceramics. **Journal of materials research and technology**, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 592–597, 2018.
- SANTOS, J. L. d.; OLIVEIRA, T. J. d. S.; ROCHA, D. N. d.; LOPES, C. C.; SILVA, M. H. P. d. Ballistic behavior of new alumina composites reinforced with niobo-phosphate glass. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 22, p. 1–7, 2019.
- SEECK, O. H.; MURPHY, B. **X-ray Diffraction: Modern Experimental Techniques**. [S.l.]: CRC Press, 2015.
- SHINDO, D.; OIKAWA, T.; SHINDO, D.; OIKAWA, T. Energy dispersive x-ray spectroscopy. **Analytical electron microscopy for materials science**, Springer, p. 81–102, 2002.
- SHIREEN, A.; SAHA, R.; MANDAL, P.; SUNDARESAN, A.; RAO, C. Multiferroic and magnetodielectric properties of the al_{1-x}ga_xfeo₃ family of oxides. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 1, p. 57–59, 2011.
- 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.
- SILVA, T. T.; SILVEIRA, P. H. P. M. d.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; MONTEIRO, S. N.; RIBEIRO, M. P.; NEUBA, L. d. M.; SIMONASSI, N. T.; FILHO, F. d. C. G.; NASCIMENTO, L. F. C. Dynamic mechanical analysis and ballistic performance of kenaf fiber-reinforced epoxy composites. **Polymers**, MDPI, v. 14, n. 17, p. 3629, 2022.

- 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. **Academia Letters**, p. 1–11, 2021.
- SILVEIRA, P. H. P. M.; JESUS, P. R. R. de; RIBEIRO, M. P.; MONTEIRO, S. N.; OLIVEIRA, J. C. S. D.; GOMES, A. V. Sintering behavior of al₂o₃ ceramics doped with pre-sintered nb₂o₅ and lif. **Materials Science Forum**, v. 1012, p. 190–195, 2020.
- SKAGGS, S. A brief history of ceramic armor development. In: WILEY ONLINE LIBRARY. **27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings**. [S.l.], 2003. p. 337–349.
- SKTANI, Z. D. I.; REJAB, N. A.; RATNAM, M. M.; AHMAD, Z. A. Fabrication of tougher zta ceramics with sustainable high hardness through (rsm) optimisation. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 74, p. 78–86, 2018.
- SOARES, M.; LEITE, S.; NICO, C.; PERES, M.; FERNANDES, A.; GRAÇA, M.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; MONTEIRO, T.; COSTA, F. Effect of processing method on physical properties of nb₂o₅. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 31, n. 4, p. 501–506, 2011.
- SORAI, M. *et al.* **Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis**. [S.l.]: J. Wiley Oxford, UK, 2004.
- STOPFORTH, R.; ADALI, S. Experimental study of bullet-proofing capabilities of kevlar, of different weights and number of layers, with 9mm projectiles. **Defence Technology**, v. 15, n. 2, p. 186–192, 2019. ISSN 2214-9147.
- SUN, D. Ballistic performance evaluation of woven fabrics based on experimental and numerical approaches. In: **Advanced Fibrous Composite Materials for Ballistic Protection**. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 409–435.
- SUN, M.; CAO, W.; HU, D.; ZHANG, N.; CHI, R. Effect of cover plate on the ballistic performance of ceramic armor. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 1, p. 1, 2021.
- SURESH, K.; MAHENDRAN, S.; KRUPASHANKARA, M.; AVINASH, L. Influence of powder composition & morphology on green density for powder metallurgy processes. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 4, n. 1, p. 18629–18634, 2015.
- SVANCAREK, P.; GALUSEK, D.; CALVERT, C.; LOUGHRAN, F.; BROWN, A.; BRYDSON, R.; RILEY, F. A comparison of the microstructure and mechanical properties of two liquid phase sintered aluminas containing different molar ratios of calcia–silica sintering additives. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 24, n. 12, p. 3453–3463, 2004.
- TAKTAK, R.; BAKLOUTI, S.; BOUAZIZ, J. Effect of binders on microstructural and mechanical properties of sintered alumina. **Materials characterization**, Elsevier, v. 62, n. 9, p. 912–916, 2011.
- TENG, X.; LIU, H.; HUANG, C. Effect of al₂o₃ particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 452, p. 545–551, 2007.

- TERPSTRA, R. A.; PEX, P.; VRIES, A. H. de. **Ceramic processing**. [S.l.]: Springer, 1995.
- TOKIZAKI, E.; SUGITANI, Y.; NAGASHIMA, K. Phase diagram and valence state of iron in Fe_2O_3 synthesized under controlled redox atmosphere. **Materials research bulletin**, Elsevier, v. 21, n. 2, p. 231–236, 1986.
- TORRUELLA, P.; RUIZ-CARIDAD, A.; WALLS, M.; ROCA, A. G.; LÓPEZ-ORTEGA, A.; BLANCO-PORTALS, J.; LÓPEZ-CONESA, L.; NOGUÉS, J.; PEIRÓ, F.; ESTRADÉ, S. Atomic-scale determination of cation inversion in spinel-based oxide nanoparticles. **Nano letters**, ACS Publications, v. 18, n. 9, p. 5854–5861, 2018.
- TRINDADE, W.; SILVA, M. H. Prado da; GOMES, A. V.; CHAGAS, C. F. de M.; LOURO, L. H. L.; CAMPOS, J. B. de. Comparative study of solid-phase and liquid-phase assisted sintering of Nb_2O_5 -doped alumina. v. 798, p. 691–695, 2014.
- TRINDADE, W.; SILVA, M. H. Prado da; GOMES, A. V.; CAMPOS, J. B. de; LOURO, L. H. L. Processing and properties of niobia-doped alumina sintered at 1400°C. **Materials Science Forum**, v. 798, p. 665–670, 2014.
- TURNOCK, A. Fe-nb oxides: Phase relations at 1180° C. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 49, n. 4, p. 177–180, 1966.
- VELDE, B.; DRUC, I. C. **Archaeological ceramic materials: origin and utilization**. [S.l.]: Springer, 1999.
- VYAZOVKIN, S.; KOGA, N.; SCHICK, C. Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications. Elsevier, 2018.
- WANG, L.; LUO, Z.; HONG, Y.; CHELME-AYALA, P.; MENG, L.; WU, Z.; EL-DIN, M. G. The treatment of electroplating wastewater using an integrated approach of interior microelectrolysis and fenton combined with recycle ferrite. **Chemosphere**, Elsevier, p. 131543, 2021.
- WANG, Z. F.; WANG, J. S.; CHEN, Y. J.; YU, L. X.; BU, J. L.; WANG, R. L. Effect of molar ratio of Al_2O_3 to Fe_2O_3 on the sintering and thermal shock resistance of Al_2O_3 - Fe_2O_3 composite. In: TRANS TECH PUBL. **Advanced Materials Research**. [S.l.], 2011. v. 194, p. 1745–1748.
- WILKINS, M. Use of boron compounds in lightweight armor. **Boron and refractory borides**, Springer, p. 633–648, 1977.
- WILKINS, M.; HONODEL, C.; SAWLE, D. **APPROACH TO THE STUDY OF LIGHT ARMOR**. [S.l.], 1967.
- WU, Y.; ZHANG, Y.; CHOY, K.-L.; GUO, J. Liquid-phase sintering of alumina with zirconium oxynitride glass. **Materials Letters**, Elsevier, v. 57, n. 22-23, p. 3521–3525, 2003.
- YAN, C.-H.; XU, Z.-G.; CHENG, F.-X.; WANG, Z.-M.; SUN, L.-D.; LIAO, C.-S.; JIA, J.-T. Nanophased CoFe_2O_4 prepared by combustion method. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 111, n. 5, p. 287–291, 1999.

- YAN, P.; ZHANG, K.; PENG, Y. Study of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst reduction parameters and conditions for catalytic methane decomposition. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 250, p. 117410, 2022.
- YANG, R.; LI, K.; YIN, L.; REN, K.; CHENG, Y.; LI, T.; FU, J.; ZHAO, T.; CHEN, Z.; YANG, J. Study on the penetration power of ZrO_2 toughened Al_2O_3 ceramic composite projectile into ceramic composite armor. **Materials**, MDPI, v. 15, n. 8, p. 2909, 2022.
- YANG, Y.; LI, J.; ZHANG, H.; WANG, G.; GAN, G.; RAO, Y. Effects of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ additives on tunable microstructure and magnetic properties of low temperature co-fired NiCuZn ferrite ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer Science and Business Media LLC, v. 31, n. 15, p. 12325–12332, jun 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03778-w>>.
- YI, R.-c.; YIN, L.-k.; WANG, J.-r.; CHEN, Z.-g.; HU, D.-q. Study on the performance of ceramic composite projectile penetrating into ceramic composite target. **Defence Technology**, Elsevier, v. 13, n. 4, p. 295–299, 2017.
- YIN, Q.; ZHU, B.; ZENG, H. **Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics**. Jointly published with metallurgical industry press 2010. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-642-01693-6, 978-3-642-01694-3.
- YOON, B.-H.; CHOI, W.-Y.; KIM, H.-E.; KIM, J.-H.; KOH, Y.-H. Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering. **Scripta Materialia**, Elsevier, v. 58, n. 7, p. 537–540, 2008.
- YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. d.; CAMARGO, A. de; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 51, p. 239–251, 2005.
- ZHANG, B.; WANG, Y.; DU, S.; YANG, Z.; CHENG, H.; FAN, Q. An analysis of bi-layer ceramic armor and optimization of protection efficiency. **Materials Design**, v. 203, p. 109633, 2021. ISSN 0264-1275.
- ZHANG, K.; HE, R.; DING, G.; BAI, X.; FANG, D. Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al_2O_3 ceramic. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 2, p. 2303–2310, 2021.
- ZHANG, K.; XIE, C.; WANG, G.; HE, R.; DING, G.; WANG, M.; DAI, D.; FANG, D. High solid loading, low viscosity photosensitive Al_2O_3 slurry for stereolithography based additive manufacturing. **Ceramics International**, Elsevier, v. 45, n. 1, p. 203–208, 2019.
- ZHANG, R.; HAN, B.; LI, L.; ZHAO, Z.-N.; ZHANG, Q.; ZHANG, Q.-C.; NI, C.-Y.; LU, T. J. Influence of prestress on ballistic performance of bi-layer ceramic composite armors: experiments and simulations. **Composite Structures**, Elsevier, v. 227, p. 111258, 2019.
- ZHANG, R.; HAN, B.; LU, T. J. Confinement effects on compressive and ballistic performance of ceramics: a review. **International Materials Reviews**, Taylor & Francis, v. 66, n. 5, p. 287–312, 2021.
- ZHAO, P.; ZHAO, H.; YU, J.; ZHANG, H.; GAO, H.; CHEN, Q. Crystal structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ solid solutions with different Cr_2O_3 contents. **Ceramics International**, Elsevier, v. 44, n. 2, p. 1356–1361, 2018.

ZHOU, Y.; XU, B.; JIANG, T.; DONG, Z.; WU, J.; LIN, Y.; CHEN, Y.; ZHONG, S. Eco-friendly and economical preparation of permanent ferrite magnet with ultrapure magnetite concentrate: Focus on the action mechanism of silicon and aluminum impurities. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, p. 123233, 2023.

ZYGMUNTOWICZ, J.; PIĄTEK, M.; MIAZGA, A.; KONOPKA, K.; KASZUWARA, W. Dilatrometric sintering study and characterization of alumina-nickel composites. **Processing and Application of Ceramics**, v. 12, n. 2, p. 111–117, 2018.

APÊNDICE A – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE DENSIDADE À VERDE

Tabela A.1 – Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa à verde dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALFFE05 AL	3,10265	1,55272	2,82588	0,43373	0,05000	0	-1,75106	7,95636
ALFE10 AL	3,34804	1,55272	3,04939	0,34417	0,05000	0	-1,50566	8,20175
ALFE10 ALFFE05	0,24540	1,55272	0,22351	1,00000	0,05000	0	-4,60831	5,09911
ALFE20 AL	1,20952	1,55272	1,10163	0,98555	0,05000	0	-3,64418	6,06323
ALFE20 ALFFE05	-1,89312	1,55272	1,72425	0,88192	0,05000	0	-6,74683	2,96059
ALFE20 ALFE10	-2,13852	1,55272	1,94776	0,80985	0,05000	0	-6,99223	2,71519
ALFE40 AL	-5,00636	1,55272	4,55979	0,03955	0,05000	1	-9,86007	-0,15266
ALFE40 ALFFE05	-8,10901	1,55272	7,38567	0,00015	0,05000	1	-12,96272	-3,25530
ALFE40 ALFE10	-8,35441	1,55272	7,60918	0,00010	0,05000	1	-13,20812	-3,50070
ALFE40 ALFE20	-6,21589	1,55272	5,66142	0,00522	0,05000	1	-11,06960	-1,36218
ALFE60 AL	-1,92036	1,55272	1,74906	0,87482	0,05000	0	-6,77406	2,93335
ALFE60 ALFFE05	-5,02300	1,55272	4,57494	0,03854	0,05000	1	-9,87671	-0,16929
ALFE60 ALFE10	-5,26840	1,55272	4,79845	0,02612	0,05000	1	-10,12211	-0,41469
ALFE60 ALFE20	-3,12988	1,55272	2,85069	0,42332	0,05000	0	-7,98359	1,72383
ALFE60 ALFE40	3,08601	1,55272	2,81073	0,44014	0,05000	0	-1,76770	7,93972
ALFE80 AL	-4,49754	1,55272	4,09635	0,08438	0,05000	0	-9,35125	0,35617
ALFE80 ALFFE05	-7,60019	1,55272	6,92223	0,00041	0,05000	1	-12,45389	-2,74648
ALFE80 ALFE10	-7,84558	1,55272	7,14574	0,00026	0,05000	1	-12,69929	-2,99187
ALFE80 ALFE20	-5,70706	1,55272	5,19798	0,01263	0,05000	1	-10,56077	-0,85335
ALFE80 ALFE40	0,50883	1,55272	0,46344	0,99989	0,05000	0	-4,34488	5,36253
ALFE80 ALFE60	-2,57718	1,55272	2,34729	0,64594	0,05000	0	-7,43089	2,27653

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela A.2 – Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa à verde dos grupos do composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALNBFE05 ALNB	-1,30979	1,8384	1,00757	0,99093	0,05	0	-7,05651	4,43693
ALNBFE10 ALNB	4,11942	1,8384	3,16892	0,3008	0,05	0	-1,62731	9,86614
ALNBFE10 ALNBFE05	5,4292	1,8384	4,17649	0,07439	0,05	0	-0,31752	11,17593
ALNBFE20 ALNB	7,61611	1,8384	5,8588	0,00355	0,05	1	1,86939	13,36284
ALNBFE20 ALNBFE05	8,9259	1,8384	6,86638	4,57768E-4	0,05	1	3,17918	14,67262
ALNBFE20 ALNBFE10	3,4967	1,8384	2,68988	0,49245	0,05	0	-2,25002	9,24342
ALNBFE40 ALNB	-4,70974	1,8384	3,62303	0,1691	0,05	0	-10,45646	1,03698
ALNBFE40 ALNBFE05	-3,39995	1,8384	2,61546	0,52548	0,05	0	-9,14667	2,34677
ALNBFE40 ALNBFE10	-8,82916	1,8384	6,79195	5,34192E-4	0,05	1	-14,57588	-3,08243
ALNBFE40 ALNBFE20	-12,32585	1,8384	9,48184	1,85889E-6	0,05	1	-18,07258	-6,57913
ALNBFE60 ALNB	-1,63042	1,8384	1,25422	0,97222	0,05	0	-7,37714	4,1163
ALNBFE60 ALNBFE05	-0,32063	1,8384	0,24665	1	0,05	0	-6,06735	5,42609
ALNBFE60 ALNBFE10	-5,74984	1,8384	4,42314	0,0498	0,05	1	-11,49656	-0,00311
ALNBFE60 ALNBFE20	-9,24653	1,8384	7,11303	2,73733E-4	0,05	1	-14,99326	-3,49981
ALNBFE60 ALNBFE40	3,07932	1,8384	2,36881	0,63636	0,05	0	-2,6674	8,82604
ALNBFE80 ALNB	-3,19174	1,8384	2,45529	0,59754	0,05	0	-8,93846	2,55498
ALNBFE80 ALNBFE05	-1,88195	1,8384	1,44772	0,94496	0,05	0	-7,62867	3,86477
ALNBFE80 ALNBFE10	-7,31115	1,8384	5,62421	0,00562	0,05	1	-13,05788	-1,56443
ALNBFE80 ALNBFE20	-10,80785	1,8384	8,31409	2,168E-5	0,05	1	-16,55457	-5,06113
ALNBFE80 ALNBFE40	1,518	1,8384	1,16775	0,98055	0,05	0	-4,22872	7,26472
ALNBFE80 ALNBFE60	-1,56132	1,8384	1,20107	0,97759	0,05	0	-7,30804	4,18541

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.

APÊNDICE B – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Tabela B.1 – Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa das amostras sinterizadas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALFE05 AL	-3,92625	0,95008	5,84431	0,00365	0,05	1	-6,89615	-0,95636
ALFE10 AL	0,6481	0,95008	0,96471	0,9928	0,05	0	-2,32179	3,61799
ALFE10 ALFE05	4,57436	0,95008	6,80903	5,1562E-4	0,05	1	1,60446	7,54425
ALFE20 AL	2,7023	0,95008	4,02243	0,09459	0,05	0	-0,2676	5,67219
ALFE20 ALFE05	6,62855	0,95008	9,86674	8,56079E-7	0,05	1	3,65866	9,59844
ALFE20 ALFE10	2,05419	0,95008	3,05771	0,34104	0,05	0	-0,9157	5,02409
ALFE40 AL	-16,02989	0,95008	23,86085	5,36364E-9	0,05	1	-18,99979	-13,06
ALFE40 ALFE05	-12,10364	0,95008	18,01653	1,46893E-8	0,05	1	-15,07353	-9,13375
ALFE40 ALFE10	-16,678	0,95008	24,82556	5,46465E-8	0,05	1	-19,64789	-13,70811
ALFE40 ALFE20	-18,73219	0,95008	27,88327	6,3487E-7	0,05	1	-21,70208	-15,7623
ALFE60 AL	-20,29918	0,95008	30,21577	6,61665E-8	0,05	1	-23,26907	-17,32929
ALFE60 ALFE05	-16,37292	0,95008	24,37145	5,34909E-8	0,05	1	-19,34282	-13,40303
ALFE60 ALFE10	-20,94728	0,95008	31,18048	0	0,05	1	-23,91717	-17,97739
ALFE60 ALFE20	-23,00148	0,95008	34,23819	0	0,05	1	-25,97137	-20,03158
ALFE60 ALFE40	-4,26928	0,95008	6,35492	0,00131	0,05	1	-7,23918	-1,29939
ALFE80 AL	5,24916	0,95008	7,8135	6,25963E-5	0,05	1	2,27927	8,21906
ALFE80 ALFE05	9,17542	0,95008	13,65781	1,53694E-8	0,05	1	6,20553	12,14531
ALFE80 ALFE10	4,60106	0,95008	6,84878	4,74803E-4	0,05	1	1,63117	7,57095
ALFE80 ALFE20	2,54687	0,95008	3,79107	0,13347	0,05	0	-0,42302	5,51676
ALFE80 ALFE40	21,27906	0,95008	31,67434	0	0,05	1	18,30917	24,24895
ALFE80 ALFE60	25,54834	0,95008	38,02926	0	0,05	1	22,57845	28,51824

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela B.2 – Valores obtidos no teste de Tukey para a densificação relativa das amostras sinterizadas do composto Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3 .

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALNBFE05 ALNB	-4,97657	1,23004	5,72172	0,00464	0,05	1	-8,8216	-1,13154
ALNBFE10 ALNB	-5,44629	1,23004	6,26177	0,00158	0,05	1	-9,29132	-1,60126
ALNBFE10 ALNBFE05	-0,46972	1,23004	0,54005	0,99972	0,05	0	-4,31475	3,37531
ALNBFE20 ALNB	4,71173	1,23004	5,41722	0,00836	0,05	1	0,8667	8,55676
ALNBFE20 ALNBFE05	9,6883	1,23004	11,13894	9,51507E-8	0,05	1	5,84328	13,53333
ALNBFE20 ALNBFE10	10,15802	1,23004	11,67899	4,9399E-8	0,05	1	6,31299	14,00305
ALNBFE40 ALNB	-0,38768	1,23004	0,44573	0,99991	0,05	0	-4,23271	3,45735
ALNBFE40 ALNBFE05	4,58889	1,23004	5,27599	0,01092	0,05	1	0,74386	8,43392
ALNBFE40 ALNBFE10	5,05861	1,23004	5,81604	0,00386	0,05	1	1,21358	8,90364
ALNBFE40 ALNBFE20	-5,09941	1,23004	5,86295	0,00352	0,05	1	-8,94444	-1,25438
ALNBFE60 ALNB	-1,26582	1,23004	1,45535	0,94361	0,05	0	-5,11085	2,57921
ALNBFE60 ALNBFE05	3,71075	1,23004	4,26636	0,06442	0,05	0	-0,13428	7,55578
ALNBFE60 ALNBFE10	4,18047	1,23004	4,80641	0,02575	0,05	1	0,33544	8,0255
ALNBFE60 ALNBFE20	-5,97755	1,23004	6,87258	4,51909E-4	0,05	1	-9,82258	-2,13253
ALNBFE60 ALNBFE40	-0,87814	1,23004	1,00963	0,99083	0,05	0	-4,72317	2,96689
ALNBFE80 ALNB	0,57759	1,23004	0,66407	0,99909	0,05	0	-3,26744	4,42262
ALNBFE80 ALNBFE05	5,55416	1,23004	6,38579	0,00123	0,05	1	1,70913	9,39919
ALNBFE80 ALNBFE10	6,02388	1,23004	6,92584	4,04537E-4	0,05	1	2,17885	9,86891
ALNBFE80 ALNBFE20	-4,13414	1,23004	4,75315	0,02829	0,05	1	-7,97917	-0,28912
ALNBFE80 ALNBFE40	0,96527	1,23004	1,1098	0,98499	0,05	0	-2,87976	4,8103
ALNBFE80 ALNBFE60	1,84341	1,23004	2,11942	0,74366	0,05	0	-2,00162	5,68844

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.

APÊNDICE C – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Tabela C.1 – Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à flexão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALFE05 AL	164.31299	27.22628	8.5349	9.69666E-5	0.05	1	75.80624	252.81975
ALFE10 AL	135.80395	27.22628	7.05406	0.00103	0.05	1	47.29719	224.3107
ALFE10 ALFE05	-28.50904	27.22628	1.48084	0.93647	0.05	0	-117.0158	59.99771
ALFE20 AL	220.28639	27.22628	11.44233	1.26521E-6	0.05	1	131.77963	308.79314
ALFE20 ALFE05	55.9734	27.22628	2.90742	0.41192	0.05	0	-32.53336	144.48015
ALFE20 ALFE10	84.48244	27.22628	4.38827	0.06766	0.05	0	-4.02432	172.98919
ALFE40 AL	-91.06711	27.22628	4.73029	0.04108	0.05	1	-179.57386	-2.56035
ALFE40 ALFE05	-255.3801	27.22628	13.2652	1.76475E-7	0.05	1	-343.88685	-166.87334
ALFE40 ALFE10	-226.87105	27.22628	11.78435	8.26289E-7	0.05	1	-315.37781	-138.3643
ALFE40 ALFE20	-311.35349	27.22628	16.17262	5.56619E-8	0.05	1	-399.86025	-222.84674
ALFE60 AL	-86.94479	27.22628	4.51617	0.05628	0.05	0	-175.45155	1.56196
ALFE60 ALFE05	-251.25778	27.22628	13.05107	2.07959E-7	0.05	1	-339.76454	-162.75103
ALFE60 ALFE10	-222.74874	27.22628	11.57023	1.05621E-6	0.05	1	-311.25549	-134.24199
ALFE60 ALFE20	-307.23118	27.22628	15.9585	5.76462E-8	0.05	1	-395.73793	-218.72442
ALFE60 ALFE40	4.12231	27.22628	0.21413	1	0.05	0	-84.38444	92.62907
ALFE80 AL	12.32148	27.22628	0.64001	0.99919	0.05	0	-76.18527	100.82824
ALFE80 ALFE05	-151.99151	27.22628	7.89489	2.6731E-4	0.05	1	-240.49826	-63.48476
ALFE80 ALFE10	-123.48247	27.22628	6.41404	0.00291	0.05	1	-211.98922	-34.97571
ALFE80 ALFE20	-207.96491	27.22628	10.80231	3.11976E-6	0.05	1	-296.47166	-119.45815
ALFE80 ALFE40	103.38859	27.22628	5.37031	0.01543	0.05	1	14.88183	191.89534
ALFE80 ALFE60	99.26627	27.22628	5.15618	0.02153	0.05	1	10.75952	187.77303

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela C.2 – Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à flexão das amostras do composto Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3 .

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALNBFE05 ALNB	176.61067	22.26652	11.21708	1.74233E-6	0.05	1	104.22704	248.9943
ALNBFE10 ALNB	159.32589	22.26652	10.11927	8.56721E-6	0.05	1	86.94226	231.70952
ALNBFE10 ALNBFE05	-17.28479	22.26652	1.09781	0.98488	0.05	0	-89.66842	55.09884
ALNBFE20 ALNB	122.7602	22.26652	7.79687	3.12627E-4	0.05	1	50.37657	195.14383
ALNBFE20 ALNBFE05	-53.85047	22.26652	3.42021	0.23956	0.05	0	-126.2341	18.53316
ALNBFE20 ALNBFE10	-36.56569	22.26652	2.3224	0.65849	0.05	0	-108.94932	35.81794
ALNBFE40 ALNB	50.12291	22.26652	3.18346	0.31184	0.05	0	-22.26072	122.50654
ALNBFE40 ALNBFE05	-126.48776	22.26652	8.03362	2.14266E-4	0.05	1	-198.87139	-54.10413
ALNBFE40 ALNBFE10	-109.20298	22.26652	6.93581	0.00125	0.05	1	-181.58661	-36.81935
ALNBFE40 ALNBFE20	-72.63729	22.26652	4.61341	0.04883	0.05	1	-145.02092	-0.25366
ALNBFE60 ALNB	20.13713	22.26652	1.27897	0.96779	0.05	0	-52.2465	92.52076
ALNBFE60 ALNBFE05	-156.47355	22.26652	9.93811	1.12357E-5	0.05	1	-228.85718	-84.08992
ALNBFE60 ALNBFE10	-139.18876	22.26652	8.8403	6.01554E-5	0.05	1	-211.57239	-66.80513
ALNBFE60 ALNBFE20	-102.62307	22.26652	6.5179	0.00246	0.05	1	-175.0067	-30.23944
ALNBFE60 ALNBFE40	-29.98578	22.26652	1.90449	0.8225	0.05	0	-102.36941	42.39785
ALNBFE80 ALNB	25.22565	22.26652	1.60216	0.91055	0.05	0	-47.15798	97.60928
ALNBFE80 ALNBFE05	-151.38503	22.26652	9.61492	1.82967E-5	0.05	1	-223.76866	-79.0014
ALNBFE80 ALNBFE10	-134.10024	22.26652	8.51711	9.97151E-5	0.05	1	-206.48387	-61.71661
ALNBFE80 ALNBFE20	-97.53455	22.26652	6.19471	0.00415	0.05	1	-169.91818	-25.15092
ALNBFE80 ALNBFE40	-24.89726	22.26652	1.5813	0.9154	0.05	0	-97.28089	47.48637
ALNBFE80 ALNBFE60	5.08852	22.26652	0.32319	0.99998	0.05	0	-67.29511	77.47215

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.

APÊNDICE D – TABELAS DE ANOVA COM OS VALORES DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Tabela D.1 – Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à compressão das amostras do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALFE05 AL	61.21499	53.20049	1.62726	0.90113	0.05	0	-120.44262	242.87259
ALFE10 AL	252.59137	53.20049	6.71457	0.00446	0.05	1	70.93376	434.24897
ALFE10 ALFE05	191.37638	53.20049	5.0873	0.03605	0.05	1	9.71877	373.03399
ALFE20 AL	98.15949	53.20049	2.60935	0.54221	0.05	0	-83.49812	279.81709
ALFE20 ALFE05	36.9445	53.20049	0.98209	0.99079	0.05	0	-144.71311	218.6021
ALFE20 ALFE10	-154.43188	53.20049	4.10522	0.12127	0.05	0	-336.08949	27.22572
ALFE40 AL	-212.74055	53.20049	5.65522	0.01739	0.05	1	-394.39815	-31.08294
ALFE40 ALFE05	-273.95553	53.20049	7.28248	0.00218	0.05	1	-455.61314	-92.29793
ALFE40 ALFE10	-465.33191	53.20049	12.36979	7.859E-6	0.05	1	-646.98952	-283.67431
ALFE40 ALFE20	-310.90003	53.20049	8.26457	6.5482E-4	0.05	1	-492.55764	-129.24242
ALFE60 AL	-161.40553	53.20049	4.2906	0.09721	0.05	0	-343.06314	20.25208
ALFE60 ALFE05	-222.62052	53.20049	5.91786	0.0124	0.05	1	-404.27812	-40.96291
ALFE60 ALFE10	-413.9969	53.20049	11.00516	3.07435E-5	0.05	1	-595.6545	-232.33929
ALFE60 ALFE20	-259.56502	53.20049	6.89994	0.00353	0.05	1	-441.22262	-77.90741
ALFE60 ALFE40	51.33501	53.20049	1.36462	0.95382	0.05	0	-130.32259	232.99262
ALFE80 AL	115.07079	53.20049	3.05889	0.37125	0.05	0	-66.58681	296.7284
ALFE80 ALFE05	53.85581	53.20049	1.43163	0.94272	0.05	0	-127.8018	235.51341
ALFE80 ALFE10	-137.52057	53.20049	3.65567	0.20243	0.05	0	-319.17818	44.13703
ALFE80 ALFE20	16.91131	53.20049	0.44955	0.99988	0.05	0	-164.7463	198.56892
ALFE80 ALFE40	327.81134	53.20049	8.71412	3.84401E-4	0.05	1	146.15373	509.46895
ALFE80 ALFE60	276.47633	53.20049	7.34949	0.002	0.05	1	94.81872	458.13393

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela D.2 – Valores obtidos no teste de Tukey para a resistência à compressão das amostras do composto Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Fe_2O_3 .

	Diferença das Médias	SEm	q	Prob	α	Sig	LCL	UCL
ALNBFE05 ALNB	-88.46734	61.64297	2.02962	0.77537	0.05	0	-298.95253	122.01786
ALNBFE10 ALNB	176.5748	61.64297	4.05098	0.12925	0.05	0	-33.9104	387.05999
ALNBFE10 ALNBFE05	265.04213	61.64297	6.0806	0.01005	0.05	1	54.55694	475.52733
ALNBFE20 ALNB	-86.21662	61.64297	1.97798	0.79408	0.05	0	-296.70181	124.26858
ALNBFE20 ALNBFE05	2.25072	61.64297	0.05164	1	0.05	0	-208.23448	212.73591
ALNBFE20 ALNBFE10	-262.79142	61.64297	6.02896	0.01074	0.05	1	-473.27661	-52.30622
ALNBFE40 ALNB	-224.85415	61.64297	5.15861	0.03291	0.05	1	-435.33934	-14.36895
ALNBFE40 ALNBFE05	-136.38681	61.64297	3.12899	0.34763	0.05	0	-346.87201	74.09839
ALNBFE40 ALNBFE10	-401.42894	61.64297	9.20959	2.1678E-4	0.05	1	-611.91414	-190.94375
ALNBFE40 ALNBFE20	-138.63753	61.64297	3.18062	0.33085	0.05	0	-349.12273	71.84767
ALNBFE60 ALNB	-200.65808	61.64297	4.6035	0.06628	0.05	0	-411.14327	9.82712
ALNBFE60 ALNBFE05	-112.19074	61.64297	2.57388	0.55671	0.05	0	-322.67594	98.29446
ALNBFE60 ALNBFE10	-377.23287	61.64297	8.65448	4.12267E-4	0.05	1	-587.71807	-166.74768
ALNBFE60 ALNBFE20	-114.44146	61.64297	2.62552	0.53563	0.05	0	-324.92666	96.04374
ALNBFE60 ALNBFE40	24.19607	61.64297	0.55511	0.9996	0.05	0	-186.28913	234.68127
ALNBFE80 ALNB	-194.3748	61.64297	4.45935	0.07917	0.05	0	-404.86	16.11039
ALNBFE80 ALNBFE05	-105.90747	61.64297	2.42973	0.61618	0.05	0	-316.39267	104.57773
ALNBFE80 ALNBFE10	-370.9496	61.64297	8.51033	4.88676E-4	0.05	1	-581.4348	-160.4644
ALNBFE80 ALNBFE20	-108.15819	61.64297	2.48137	0.59482	0.05	0	-318.64338	102.32701
ALNBFE80 ALNBFE40	30.47934	61.64297	0.69926	0.99853	0.05	0	-180.00585	240.96454
ALNBFE80 ALNBFE60	6.28327	61.64297	0.14415	1	0.05	0	-204.20192	216.76847

¹ Sig igual à 1 indica que a diferença das médias é significativa com 95% de confiabilidade.

² Sig igual à 0 indica que a diferença das médias não é significativa com 95% de confiabilidade.

Fonte: Próprio Autor.