

Estudo de densificação e morfologia de cerâmicas de alumina dopadas com nióbia e sílica processadas com técnica de gradiente funcional

Anderson Alves Mota¹, anderson.alves@ime.eb.br

Alaelson Vieira Gomes¹, alaelson@ime.eb.br

¹Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ

RESUMO: As cerâmicas avançadas apresentam diversas aplicações, com destaque para a proteção balística. Elas são bastante utilizadas nesse campo em virtude de apresentarem elevada força mecânica e baixo peso. A alumina (Al_2O_3), devido a algumas características, como facilidade de obtenção e baixo custo, representa um dos materiais mais pesquisados e utilizados para essa finalidade de emprego. Entretanto, todo material tem limitações de utilização e nem sempre atende a todos os requisitos impostos pela necessidade de utilização. Diante disso, soluções têm sido pesquisadas no sentido de aumentar a densificação da alumina e melhorar características microestruturais para promover um melhor desempenho balístico. Ainda assim, temos oportunidades de melhoria na pesquisa de materiais como no caso de gradiente funcional, promovendo uma mudança de características gradual no mesmo corpo cerâmico, o que faz com que um mesmo material tenha um comportamento semelhante a um sistema balístico de várias camadas distintas de materiais, com a vantagem de não ter as concentrações de tensão desses materiais compostos. Dessa forma, este trabalho objetiva estudar a densificação de materiais processados a partir da técnica de gradiente funcional e sinterização convencional e observar a característica da microestrutura das camadas e desse gradiente em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

PALAVRAS-CHAVE: Cerâmicas Avançadas; Alumina; Nióbia; Sílica; Gradiente Funcional.

ABSTRACT: Advanced Ceramic have several applications, among them we could highlight ballistic protection. This usage is mostly due to its mechanical strength and low weight. Alumina (Al_2O_3), given its characteristics such as easy to obtain and low production cost, represents one of the most researched and used for this purpose of use. However, every material has its own limitation of use, such as low density and bad strength when used without doping. Therefore, solutions have been researched to increase alumina density and improve microstructural to promote better ballistic performance. Even if the homogeneous material get better results, still there is some room for improvement on trying something new. One type of material which has been showing good development is Functionally Graded Materials that could promote a change in characteristics in the same material or that causes a material to behave similar to a ballistic system of several distinct layers, but with the advantage of having no stress concentrators as composites. Thus, this work aims to study the densification of Functionally Graded materials in conventional sintering and to observe microstructure characteristic of the layers in a Scanning Electron Microscope (SEM).

KEYWORDS: Advanced Ceramics; Alumina; Niobium Oxide; Silicon Dioxide; Functionally Graded Materials.

1. Introdução

Materiais cerâmicos têm sido bastante estudados e empregados como proteção balística. O principal motivo é seu conjunto de características, como baixa densidade, baixo custo, alta dureza e durabilidade, que permite a essa classe de material ter um bom desempenho de resistência para uma densidade relativamente baixa, quando comparado a outros materiais que são empregados para essa finalidade. [1-3]

O desenvolvimento de projéteis com diferentes formas e uma grande quantidade de energia tem imposto desafios no desenvolvimento de novos materiais balísticos. Esse avanço causou uma evolução em sistemas avançados de proteção individual balística que demonstraram maiores exigências em requisitos para que os novos sistemas fossem resistentes a danos, apresentassem relativa flexibilidade e peso adequado ao seu emprego, bem como uma capacidade eficiente de absorção de energia. [4]

A avaliação de uma cerâmica para uma dada utilização passa por variados fatores, como a capacidade de dissipar energia, propriedades físicas, tipo de processamento para produção do material e microestrutura. [5]

Em geral, mesmo que o carbetto de silício e o carbetto de boro tenham densidades menores do que a alumina Al_2O_3 , este componente tem sido mais utilizado para a fabricação de materiais balísticos de proteção de veículos em função de ter um processamento mais simples, ser mais barato e ter uma melhor relação custo/benefício. [6]

Idealmente, quando dimensionado um material, ele será responsável por suportar um conjunto de esforços, sejam eles de tração, compressão ou rotação. Diante dessa situação, é raro encontrar algum material que de forma isolada vai garantir uma resposta adequada a todos os tipos de solicitação, principalmente durante um impacto balístico. [7]

Para minimizar essas limitações, um método que se apresenta como eficiente é utilizar dopantes. Estes componentes ajudam a controlar o tamanho de grão da alumina durante a sinterização e, conseqüentemente, auxiliam no controle de propriedades físicas como densificação e resistência mecânica. [8]

Foi desenvolvido pelo laboratório de materiais cerâmicos do Instituto Militar de Engenharia (IME) o sistema cerâmico à base de alumina (Al_2O_3) adicionada em 4% em peso de nióbia (Nb_2O_5). Um dos maiores ganhos em utilizar esse aditivo nos corpos à base de alumina foi a possibilidade de reduzir a temperatura de sinterização da alumina não aditivada de 1600°C para 1450°C. Essa redução foi obtida conservando as propriedades mecânicas da alumina e habilitando esse sistema para o emprego como um componente cerâmico de blindagem balística. [9-10]

Outro método para minimizar as limitações dos materiais cerâmicos utilizados de forma isolada é a montagem de um sistema de blindagem multicamada formado por uma primeira camada de material cerâmico e outra de um material mais dúctil, como compósitos reforçados com fibras. [11-12]

Mesmo utilizando essa montagem de sistema de blindagem, é de se esperar que o comportamento do material cerâmico seja melhorado. Um outro método para incrementar esse desempenho foi por meio do

proposto por pesquisadores japoneses na década de 80. Esses cientistas precisavam desenvolver um material que formasse uma barreira térmica, pois a parte exterior do material estaria submetida a uma temperatura de aproximadamente 2000 K e a parte interior deveria se conservar em 1000 K. Nesse momento, foi desenvolvida essa classe de material que hoje é conhecida como Material de Gradiente Funcional (MGF). [13]

Um MGF constitui-se de um material de várias camadas em que há uma variação da fração volumétrica dos constituintes em cada camada. Essa variação é planejada de forma intencional para garantir que haja uma mudança progressiva na microestrutura do material ao longo de sua extensão. [14]

Uma das vantagens dos materiais MGF sobre os compósitos é que as junções dos materiais compósitos tendem a concentrar tensão, ponto em que se inicia a maior parte das trincas que geram delaminações. [15]

Porém, deve-se observar que produzir um material com gradiente funcional utilizando o método de prensagem uniaxial a frio e sinterização convencional também pode resultar em materiais com delaminações e outros defeitos que impedem, inclusive, o material de ser sinterizado. [16]

A causa raiz dessas delaminações são as concentrações de tensão em virtude de diferentes comportamentos térmicos dos materiais empregados nas camadas. [17]

Observa-se que a o sistema alumina (Al_2O_3) adicionada em 4% em peso de nióbia (Nb_2O_5) e a mistura de alumina (Al_2O_3) adicionada em 4% em peso de nióbia (Nb_2O_5) e 0,8% em peso de sílica (SiO_2) têm propriedades de densificação muito semelhantes. Contudo, apresentam uma diferença de dureza considerável. [10]

Portanto, a premissa principal deste trabalho é que essas misturas de materiais podem ser utilizadas em um gradiente funcional para a aplicação balística, em que a camada mais dura seria empregada como superfície de impacto e com grandes chances de apresentar uma boa sinterização sem o aparecimento de trincas e laminações.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi analisar a sinterização de corpos cerâmicos com gradiente funcional à base de alumina, 4% em peso de nióbia (Nb_2O_5) e variando a quantidade de sílica nas composições de 0,04 e 0,8%, quanto à sua densifica-

ção, ao aparecimento de trincas, às delaminações e à morfologia do material.

2. Materiais e Metodologia

2.1. Materiais de partida

Os materiais empregados na produção das amostras foram: Nb₂O₅, obtida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) (Brasil); SiO₂, da marca Sibelco; Al₂O₃ APC 11 SG, da fabricante Alcoa (Brasil). Além disso, o aditivo orgânico utilizado para conceder consistência ao produto foi Polietilenoglicol (PEG 300), da empresa Isofar (Brasil).

Na Tabela 1, estão as densidades dos elementos utilizados para a confecção das cerâmicas:

Tabela 1 - Densidade dos elementos constituintes das cerâmicas produzidas.

Material	Densidade (g/cm ³)
Nb ₂ O ₅	4,60
SiO ₂	2,65
Al ₂ O ₃	3,96
PEG	1,13

A densidade das misturas de pós foi calculada considerando a regra das misturas dada pela equação 1, em que foram consideradas as densidades de cada material e suas frações mássicas.

$$\rho^* = \rho_{Al_2O_3} \cdot m_{Al_2O_3} + \rho_{SiO_2} \cdot m_{SiO_2} + \rho_{Nb_2O_5} \cdot m_{Nb_2O_5} + \rho_{PEG} \cdot m_{PEG} \quad (1)$$

Neste experimento, foram produzidos três tipos de misturas de pó, variando o percentual de massa de sílica, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição em massa das amostras.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	PEG
Mistura 1	91,6%	0%	3,82%	5%
Mistura 2	90,69%	0,39%	3,8%	5%
Mistura 3	90,84%	0,77%	3,82%	5%

Após isso, foram calculadas as densidades de cada mistura dos pós, utilizando a equação 1, e o resultado está disposto na Tabela 3.

Tabela 3 - Densidade teórica dos pós obtidas por meio da regra das misturas.

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

2.2. Processamento das amostras

Com o objetivo de homogeneizar cada uma das misturas dos pós, os materiais foram adicionados em um jarro revestido de alumina. Com esse material, foram inseridos água deionizada na proporção mássica de 1:1 e bolas de alumina.

Esse sistema foi levado para um moinho de bolas por um período de 8 horas, seguido de secagem em estufa em uma temperatura de 80° C, por um tempo de 48 horas.

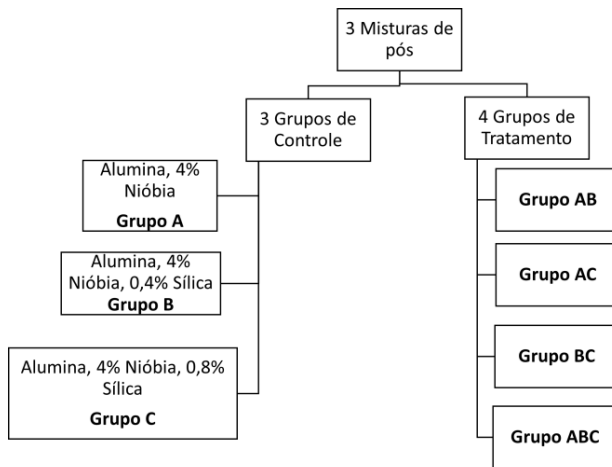
Depois da secagem, essas misturas foram desaglomeradas utilizando um pistilo e gral de porcelana. Em seguida, utilizou-se um agitador de peneiras para obter as dimensões desejadas dos grãos. O agitador de peneiras foi acionado por períodos de 3 minutos usando a peneira com abertura de 0,355 mm (42 mesh).

Após a preparação das três misturas de pós, o trabalho foi organizado de forma que essas combinações, quando prensadas, gerassem sete grupos de amostras, cada um com três amostras. Três desses grupos foram compostos por materiais homogêneos, um de cada mistura dos pós, chamados de “grupos de controle”. Os outros quatro grupos, chamados de “grupos de tratamento”, foram compostos de materiais com gradiente funcional, três com duas camadas (os grupos AB, AC e BC) e um com três camadas (grupo ABC), conforme a Figura 1.

Os corpos cerâmicos foram obtidos a partir de uma prensagem uniaxial a frio em uma prensa Skay com capacidade de 30 toneladas. Os discos cerâmicos foram preparados com matrizes de 47 mm de diâmetro

utilizando uma carga de 50 Mpa. Após a prensagem, foram aferidas a massa e a espessura de cada amostra.

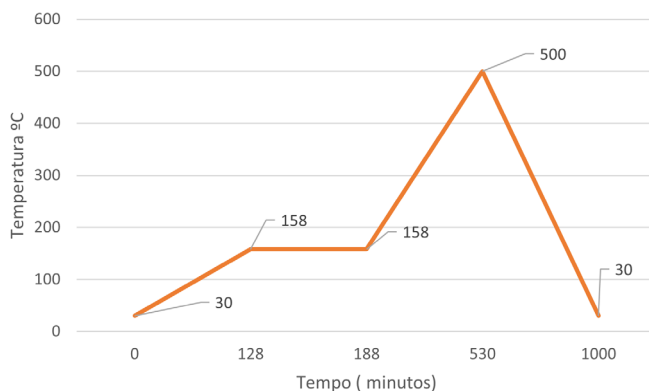
Figura 1 - Distribuição das amostras nos grupos de trabalho



A prensagem das amostras dos grupos homogêneos foi feita em duas etapas: primeiro foi feita uma pré-carga para assentar o material, e depois foi empregada uma carga principal de cerca de 50 MPa para obter o formato de pastilha à mistura. Já nos grupos cujas amostras são de materiais com gradiente funcional, uma pré-carga foi realizada para cada camada do material, e, após isso, foi feita uma carga principal no valor de 50 MPa.

A sinterização foi realizada em duas etapas. Na primeira, realizou-se a evaporação de ligantes, seguindo a rota da Figura 2.

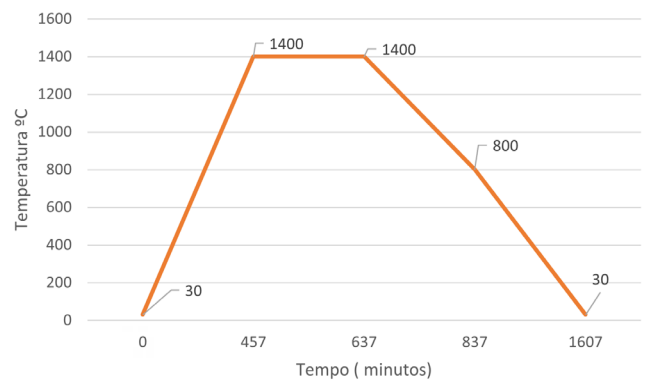
Figura 2 - Rota de evaporação de ligante



Após isso, os materiais foram colocados no forno INTI, da fornecedora Flyever, com controlador

FE50RPN, para a sinterização das amostras, de acordo com a rota da Figura 3.

Figura 3 - Rota de sinterização



A seguir, obtidos os corpos cerâmicos sinterizados, passou-se às etapas de caracterização.

2.3. Caracterização

2.3.1. Densidade à verde

A partir das densidades teóricas calculadas na Tabela 3 e das massas e espessuras aferidas após a prensagem, foi possível calcular a densidade à verde e a densificação à verde por meio da Equação 2 e da Equação 3.

$$\rho_{verde} = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} \quad (2)$$

$$Desinficação_{verde} = \frac{\rho_{verde}}{\rho_{teorico}} \cdot 100\% \quad (3)$$

2.3.2. Densificação das Amostras Sinterizadas

O cálculo de densidade aparente e relativa, pelo método de Arquimedes, foi realizado de acordo com a norma NBR 16667:2017 [18], utilizando as medidas de massa imersa (m_i), massa úmida (m_u) e massa seca (m_s), em que m_l representa a massa específica da água destilada, neste caso igual a 1 g/cm³. Com esses parâmetros, foi possível, por meio da Equação 4 e da Equação 5 e da densidade teórica do corpo obtido

pela Tabela 3, calcular a densidade aparente e a densidade relativa.

$$d_a (g / cm^3) = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot m_l \quad (4)$$

$$\rho_{relativa} = \frac{d_a}{d_{teorico}} \quad (5)$$

2.3.3. Difratometria de Raios X (DRX)

A análise por Difração de Raios X foi realizada no IME empregando um difratômetro Panalytical Xpert MRD, com radiação Co-K α com potência de 40 KVe.

A observação foi feita nos pós de partida e nas amostras já sinterizadas. Nas amostras dos grupos 1, 2 e 3, essa observação foi realizada em apenas uma das faces da amostra. Nas amostras dos grupos 4, 5, 6 e 7, nos grupos que apresentam gradiente funcional, a observação foi feita nas duas faces. Os parâmetros do teste foram uma corrente de 30 mA e uma varredura de 5 a 80°.

2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após as amostras serem fraturadas, a superfície de fratura foi observada no MEV para obter mais informações sobre a microestrutura do material, bem como a interface das camadas dos grupos com gradiente funcional.

Essa análise foi feita em um microscópio eletrônico de varredura QUANTA FEG 250, em que foi empregado um feixe de 20 kVe e 5 μ m de diâmetro. Os aumentos foram padronizados em 1000 X, 5000 X e 10.000 X, salvo para os casos em que se tentou observar a superfície fraturada como um todo, caso no qual se utilizou 35 e 75 X.

3. Resultados e discussão

3.1 Densificação à verde das Amostras

Na Tabela 3, estão descritos os resultados de densificação à verde dos conjuntos de amostras analisados.

Tabela 4 - Medidas de densidade relativa à verde das amostras.

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

Os resultados apresentados mostram que a adição de sílica diminuiu a densificação da cerâmica em até 2,84%, compatível com a literatura [10]. A densificação dos grupos com gradiente funcional não apresentou comportamento igual em todos os casos. Destaca-se o resultado do último grupo ABC, que teve a maior densificação de todas, o que não era o esperado, dado que cada camada é mais difícil de ser empacotada e arranjada. Outro ponto importante é que todas as densificações à verde, em média, foram superiores a 55%, patamar mínimo necessário para se obter uma boa sinterização.

3.2 Densificação das amostras sinterizadas

Na Tabela 5, estão descritos os resultados de densidade relativa das amostras após a sinterização.

Tabela 5 - Medidas de densificação relativa das amostras sinterizadas.

Grupos	Densidade relativa (%)
Grupo A	90,28 ± 0,75
Grupo B	88,26 ± 3,77
Grupo C	87,85 ± 5,42
Grupo AB	92,25 ± 3,75
Grupo AC	91,17 ± 3,30
Grupo BC	90,98 ± 1,55
Grupo ABC	93,23 ± 0,45

A partir dos resultados da Tabela 5, pode-se observar que houve uma diminuição da densificação do

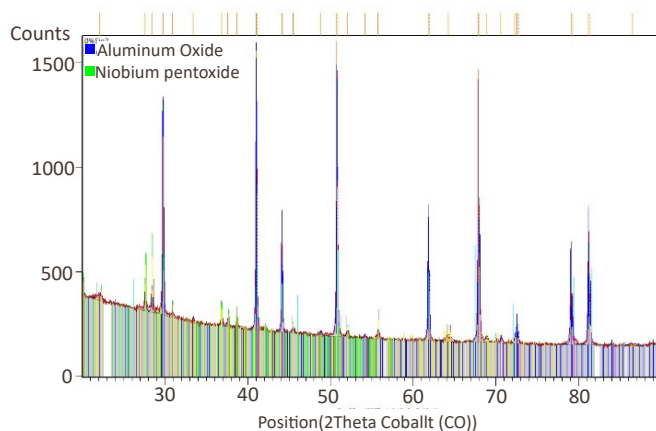
material à medida que se foi adicionando sílica, consistente com os resultados da referência [10,11].

Outro ponto observado é que as amostras com gradiente funcional tiveram, em média, densificações melhores do que os grupos com material homogêneo. O destaque mais uma vez está na densificação das amostras do grupo ABC com três camadas diferentes de material. Nesse caso, foi observado que o aumento do número de camadas aumentou a densificação das amostras, contrário ao que foi encontrado na referência [16].

3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Nas Figuras 4, 5 e 6, estão os difratogramas dos pós antes de serem prensados e sinterizados. Podemos observar que as misturas de pós realmente demonstraram picos correspondentes à alumina, nióbia e sílica. Isso sugere não haver impurezas nos materiais de partida, o que poderia prejudicar a densificação do material ou apresentar reações que mudariam a microestrutura do material sinterizado e, conseqüentemente, seu comportamento mecânico do corpo cerâmico final.

Figura 4 - DRX da mistura de pó A



O difratograma das amostras já sinterizadas apontou a presença de algumas fases além das fases presentes no DRX dos pós.

Uma fase que cumpre papel fundamental na maior densificação da alumina quando se adiciona nióbia é o niobato de alumínio. Essa fase foi encontrada em

basicamente todos os grupos de amostras sinterizadas, conforme Figura 7.

Figura 5 - DRX da mistura de pó B

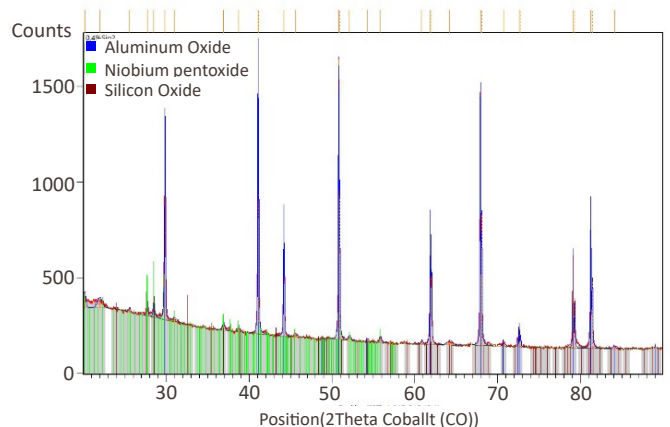


Figura 6 - DRX da mistura de pó C

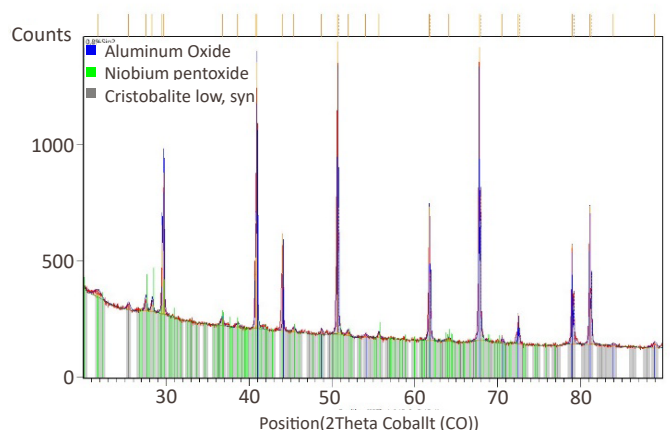
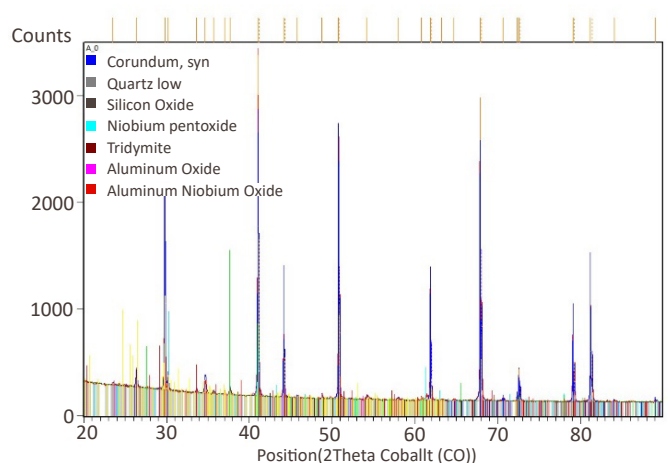


Figura 7 - DRX amostra sintetizada do grupo A



3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das fraturas foram observadas no MEV com ampliações de 1000 X, 5000 X e 10000 X.

Nos casos das amostras dos grupos com gradiente funcional também foi realizada a observação, com aumento de 35 X.

Figura 8 - Imagem da fratura do material do grupo ABC no lado A do material

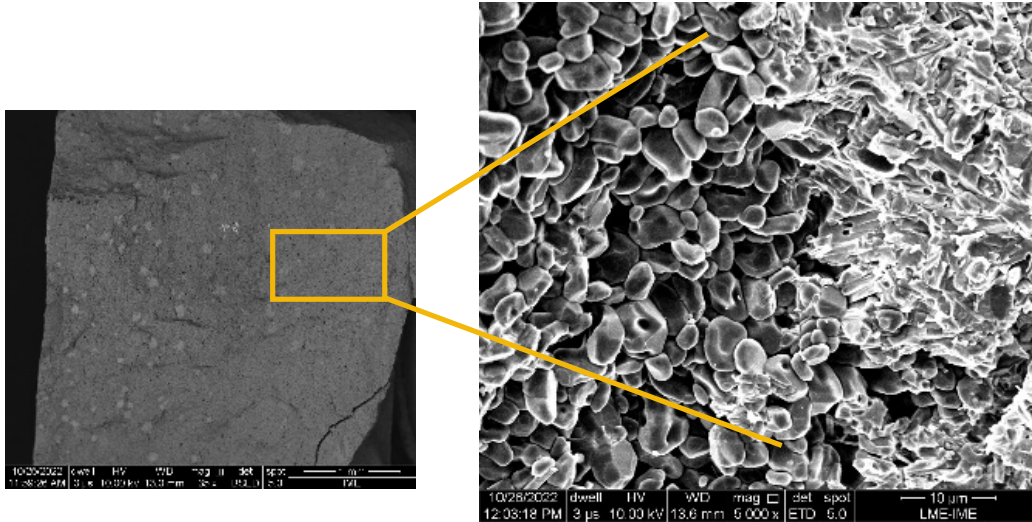
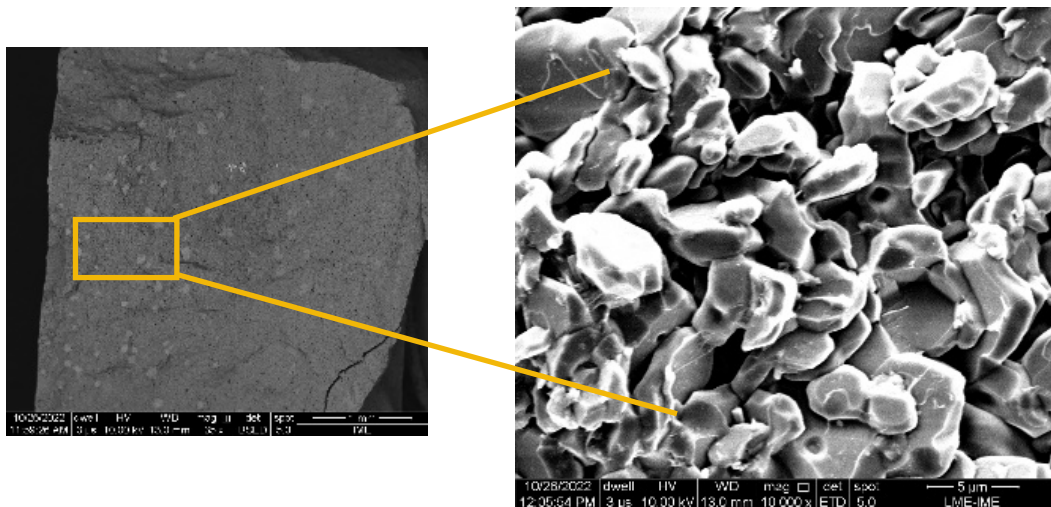


Figura 9 - Imagem da fratura do material do grupo ABC no lado C do material



Na imagem com aumento de 35 X, pode-se perceber que a compactação e a sinterização do material foram bem realizadas, pois não se observa nenhuma descontinuidade na transição entre as camadas do material.

Também foi possível perceber que a fratura ocorreu predominantemente com característica intergranular, que, em geral, é inerente a materiais com melhor absorção de energia no impacto [10].

Além disso, foi possível constatar uma porosidade maior no lado do material C, que apresenta 0,8% de sílica. O que está de acordo com o resultado da densificação do material mostrado neste trabalho.

Por fim, percebeu-se um tamanho médio de grão presente no lado do material A, o que mostra que a presença de sílica influenciou no crescimento de grão por meio da mulita. [10]

4. Conclusões

Neste trabalho, foram produzidas cerâmicas avançadas a partir de três misturas de pós de alumina (Al_2O_3), todas com presença de 4% em massa de nióbia (Nb_2O_5) e uma composição variável de sílica (SiO_2) em 0, 0,4 e 0,8%. Essas misturas de pós resultaram em sete grupos de corpos cerâmicos, cada um com três amostras. Por meio da comparação das densificações, pôde-se observar que o aumento de camadas pode ter

influenciado no aumento de densificação do material. Também foi constatado que os materiais com maior presença de sílica tiveram uma menor densificação. Por fim, foi observado que houve êxito na prensagem uniaxial a frio com sinterização em forno convencional, já que as amostras sinterizadas não apresentaram delaminações, e, da mesma forma, não foi possível observar descontinuidade na transição das camadas do material quando observado no MEV.

Referências

- [1] APPLEBY-THOMAS, G. J. *et al.* Fitzmaurice, On the effects of powder morphology on the post-comminution ballistic strength of ceramics. *International Journal of Impact Engineering*, Amsterdam, v.100, p. 46-55, 2017.
- [2] KOBAYASHI, A. Characteristics of high hardness alumina coatings formed by gas tunnel plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, Berlin, v. 5, n. 3, p. 298-302, 1996.
- [3] BAUDÍN, C.; TRICOTEAUX, A.; JOIRE, A. Improved resistance of alumina to mild wear by aluminium titanate additions. *Journal of the European Ceramic Society*, Amsterdam, v. 34, p. 69-80, 2014.
- [4] YADAV, R. *et al.* Body armour materials: from steel to contemporary biomimetic systems. *RSC Advances*, London, n. 116, p. 115145-115174, 2016.
- [5] MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: influence of design and structure. Part 1. *Ceramics International*, v. 36, n. 7, p. 2103-2115, 2010.
- [6] CARTON, E. *et al.* Inertia as Main Working Mechanism for Ceramic Based Armour. *Journal Contribution*, [s. l.], 2019.
- [7] SILVA, M. V. *et al.* Blindagens Cerâmicas para Aplicações Balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, São Paulo, v. 60, n. 355, p. 323-331, 2014
- [8] MILAK, P. *et al.* The influence of dopants in the grain size of alumina – A review. *Materials Science Forum*, Bäch, v. 820, p. 280-284, 2015.
- [9] GOMES, A. V. *Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo*. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [10] GOMES, A. V. *Comportamento Balístico de alumina com adições de nióbia, sílica e magnésia*. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1999.
- [11] BÜRGER, D. *et al.* Ballistic impact simulation of an armour-piercing projectile on hybrid ceramic/fiber reinforced composite armours. *International Journal of Impact Engineering*, Amsterdam, v. 43, p. 63-77, 2012.
- [12] NASCIMENTO, L. F. C. *Caracterização do compósito de epóxi/fibra de malva para emprego em blindagem balística multicamada*. Tese (Tese de Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
- [13] MAHAMOOD, R. M. *et al.* Functionally graded material: an overview. *International Association of Engineers (IAENG)*, 2012.
- [14] Shanmugavel, P *et al.* An overview of fracture analysis in functionally graded materials. *European Journal of Scientific Research*, [s. l.], v. 68, n. 3, p. 412-439, 2012.
- [15] WANG, S. S. Fracture mechanics for delamination problems in composite materials. *Journal of Composite Materials*, Thousand Oaks, v. 17, n. 3, p. 210-223, 1983.
- [16] JESUS, P. R. R. *Processamento e caracterização de um material cerâmico à base de alumina com gradiente funcional para aplicações balísticas*. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2021.
- [17] LEUSHAKE, U. *et al.* General aspects of fgm fabrication by powder stacking. In: TRANS TECH PUBL. Materials science forum. [S.l.], 1999. v. 308.
- [18] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *ABNT NBR 16661:2017: Material refratário denso conformado – determinação de volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade da massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção*. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.