

Influência da adição de carbeto de titânio na densificação e microestrutura de cerâmicas de alumina dopadas com nióbia e fluoreto de lítio

Pedro Henrique Poubel Mendonça da Silveira^{a,b}, Matheus Pereira Ribeiro^a, Thuane Teixeira da Silva^a, Pedro Craveiro Rodrigues dos Santos Credmann^a, Paulo Roberto Rodrigues de Jesus^a, Alaelson Vieira Gomes^a

^aSeção de Engenharia de Materiais SE/8, Instituto Militar de Engenharia.

^bpedro.poubel@gmail.com

RESUMO: Compósitos de matriz cerâmica são objetos de estudo no setor balístico por conta da alta dureza associada a tenacidade à fratura e melhoria na performance balística em sistemas de blindagem multicamadas. As cerâmicas sem a presença de dopantes dificultam o processamento e podem comprometer as propriedades finais do material sinterizado. Este trabalho visou o processamento cerâmico de compósitos de matriz cerâmica à base de Al_2O_3 , com adições de 4 %p de Nb_2O_5 , 0,5 %p de LiF e 38,5 %p de TiC, processados por sinterização convencional a 1400 °C/1h. As cerâmicas sem a presença de TiC apresentaram altos valores de densificação, já as amostras com adições de TiC tiveram reduções severas em sua densificação, tornando-se tornando um material extremamente frágil e quebradiço.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos de Matriz Cerâmica; Microestrutura; Sinterização; Alumina; Carbeto de Titânio.

ABSTRACT: Ceramic matrix composites are objects of study in the ballistic sector due to the high hardness associated with fracture toughness and improved ballistic performance in multilayer shielding systems. Ceramics without the presence of dopants make processing difficult and may compromise the final properties of the sintered material. This work aimed at the ceramic processing of ceramic matrix composites based on Al_2O_3 , with additions of 4 wt% of Nb_2O_5 , 0.5 wt% of LiF and 38.5 wt% of TiC, processed by conventional sintering at 1400 °C/1h. Ceramics without the presence of TiC showed high densification values, whereas samples with TiC additions had severe reductions in their densification, becoming an extremely fragile and brittle material.

KEYWORDS: Ceramic Matrix Composites; Microstructure; Sintering; Alumina; Titanium Carbide.

1. Introdução

A necessidade da utilização de materiais compósitos vem crescendo devido à sua alta estabilidade ao peso, alta resistência e densidade relativamente baixa, quando comparados às outras classes de materiais. Portanto, os compósitos têm sido utilizados em indústrias como aeroespacial, automotiva, militar e muitos outros campos nas últimas décadas. Uma das principais aplicações dos compósitos é a proteção balística, que utiliza esta classe de materiais no campo militar. Graças ao seu baixo peso, os compósitos são preferidos para a construção de aeronaves, tanques e coletes à prova de balas [1].

Os materiais cerâmicos utilizados em blindagem balística devem ter um grau suficiente de fragmento

da bala, além de reduzir sua velocidade, transformando-a em pequenos fragmentos que devem ser cobertos pela camada posterior da blindagem, constituída de material flexível que suporte a cerâmica. Sendo assim, é necessário que o material cerâmico apresenta alto módulo de elasticidade, somado a alta dureza e boa tenacidade à fratura [2-4].

Os principais materiais cerâmicos usados comercialmente no desenvolvimento de blindagens balísticas são Al_2O_3 , B_4C , SiC e compósitos de matriz cerâmica (CMCs), como por exemplo o sistema Al_2O_3/ZrO_2 ou $Al_2O_3/Nb_2O_5/LiF$. O alto custo aliado às restrições de processamento e dificuldades para prever o desempenho balístico das propriedades destes materiais são retrocessos dos mecanismos cerâmicos, sendo necessária a inclusão de outros elementos para a melhoria de propriedades e redução de custos [5-8].

Dessa forma, a Al_2O_3 fornece a melhor relação custo-benefício entre as cerâmicas avançadas, apresentando alto módulo de elasticidade, alto desempenho como refratário, alta dureza e custo relativamente mais baixo. No entanto, devido à sua baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão, o desempenho balístico da alumina é menor quando comparado ao SiC e ao B4C [1,3,9].

Um fator a ser levado em consideração no processamento de cerâmicas para blindagem balística é a formação de fase líquida. Esta fase propicia ao material uma maior densificação, acompanhado de redução das temperaturas de sinterização dos materiais, sem a perda de propriedades. Um exemplo é o uso da nióbia (Nb_2O_5), onde sua adição na alumina em quantidades de 1 a 8% em peso propiciam na alumina uma redução considerável na temperatura de sinterização [10,11].

Outro fator importante é a adição de carbonetos na matriz cerâmica. Adições deste grupo de cerâmicos na matriz de Al_2O_3 (tais como NbC, SiC, B_4C), permite um aumento na dureza e na tenacidade à fratura [12]. No desenvolvimento de CMCs para blindagem, um material com boas propriedades utilizado como adição intersticial para conferir maior dureza e tenacidade à fratura, é o carbeto de titânio (TiC) [12-16].

O TiC é uma cerâmica extremamente dura (dureza Mohs 9 - 9,5) e tem um ponto de fusão extremamente alto (3260 °C) [12-16]. No entanto, o processamento de CMCs constituídos de Al_2O_3 -TiC é difícil, pois uma vez que técnicas como a sinterização por plasma (SPS) ou prensagem a quente (HP) são necessárias. A partir dessas técnicas, é possível obter uma sinterização mais rápida, e com densidades em torno de 95% do TD, porém são técnicas de difícil disponibilidade [16].

Visando um processamento mais simples e barato, o objetivo deste trabalho se dá em processar por meio de sinterização convencional e prensagem isostática a frio, CMCs de matriz Al_2O_3 , com adições de TiC e o uso de Nb_2O_5 e LiF como aditivos de sinterização.

2. Metodologia

2.1 Materiais de Partida

Os pós utilizados para a confecção dos corpos cerâmicos são: α - Al_2O_3 adquirida na Treibacher Schleifmittel (Brasil), com tamanho de grão médio de $3\ \mu\text{m}$, a Nb_2O_5 foi adquirida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (Brasil), o fluoreto de lítio (LiF) usado foi obtido pela Vetec (Brasil), o TiC usado na adição foi adquirido com a empresa Sigma Aldrich (EUA), e o ligante orgânico utilizado para conferir resistência ao corpo à verde é o Polietilenoglicol (PEG 300) da empresa Isofar (Brasil). A seguir na **tabela 1** estão descritos os materiais usados na confecção dos compostos cerâmicos e as densidades de cada componente utilizado.

Tab. 1 - Densidade dos elementos constituintes das cerâmicas produzidas.

Material	Densidade (g/cm ³)
Al_2O_3	3,98
Nb_2O_5	4,60
LiF	2,60
TiC	4,93
PEG 300	--

A densidade das misturas foi determinada a partir da Regra das Misturas, dada a seguir na **equação 1**, onde foram utilizadas as densidades de cada elemento da mistura e sua fração em peso, excluindo o PEG que é eliminado durante a sinterização.

$$\rho = (\rho_A \times m_A) + (\rho_B \times m_B) \quad (1)$$

As porcentagens de adição de cada elemento foram 0,5% em peso de LiF, 4% em peso de Nb_2O_5 e 38,5% em peso de TiC. Na **tabela 2**, estão descritas as densidades de cada composição da mistura.

Tab. 2 - Densidade teórica das amostras obtida por meio da regra das misturas.

Material	Densidade (g/cm ³)
Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	4,00
Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -LiF	3,99
Al ₂ O ₃ -TiC-Nb ₂ O ₅	4,37
Al ₂ O ₃ -TiC-Nb ₂ O ₅ -LiF	4,36

2.2 Processamento das Amostras

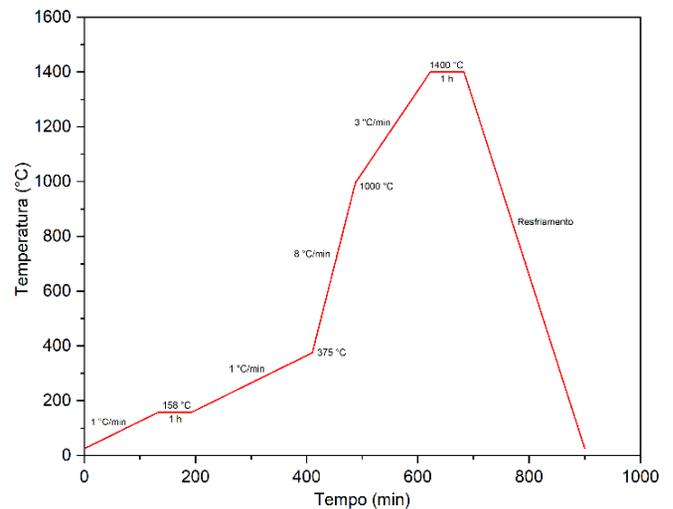
Os materiais de partida foram inseridos em um jarro revestido de alumina. Foi inserido junto destes elementos, água deionizada na proporção de 1:1 para facilitar a homogeneização, e bolas de alumina para uma melhor cominuição dos pós. A moagem e mistura foi feita em moinho de bolas por um período de 8h, seguido de secagem em estufa, em temperatura de 80°C por um período de 48 h.

Após a secagem, a mistura resultante da moagem foi desaglomerada com o auxílio de pistilo e almofariz, seguido de peneiração para obter granulometria desejada. Foi utilizado um agitador de peneiras por um período de 3 min utilizando uma peneira DIN 4188 com abertura de 0,255 mm.

A preparação dos corpos cerâmicos à verde foi feita através de prensagem uniaxial a frio, por meio de uma prensa SKAY, com capacidade de 30 t. Os discos cerâmicos foram preparados com matrizes de 20mm de diâmetro para os ensaios de Arquimedes e prensadas em duas etapas: a primeira etapa consistiu de uma pré-carga de 15 MPa para o assentamento dos pós na matriz por um período de 30 s, já a segunda etapa consistiu de prensagem com carga de 50 MPa para dar o formato de pastilha aos pós.

A sinterização das amostras foi feita de forma convencional, sem a presença de atmosfera controlada. A sinterização foi realizada em um forno JUNG com o processo alcançando patamar máximo de temperatura de 1400 °C. A rota de sinterização é mostrada a seguir na **figura 1**.

Fig. 1 – Rota de sinterização utilizada neste estudo.



2.3 Caracterização

2.3.1 Cálculo de Densificação à Verde

A partir do valor de densidade teórica encontrada através da Regra das Misturas, foi possível calcular a densidade e densificação dos corpos cerâmicos à verde.

Foi utilizada a **equação 2** para determinar a densidade dos corpos a verde através da diferença da massa pelo volume da amostra.

Já a densificação à verde, mostrada a seguir na **equação 3**, foi calculada em cima da percentagem da diferença do valor de densidade obtido pela densidade teórica encontrada na regra das misturas da **equação 1**.

$$\rho_{verde} = \frac{massa_{amostra}}{volume_{amostra}} \quad (2)$$

$$Densificação_{verde} = \left(\frac{\rho_{verde}}{\rho_{teórica}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

2.3.2 Densificação das Amostras Sinterizadas

O cálculo de densidade e densificação dos corpos cerâmicos sinterizados foi realizado com base na NBR 16667:2017 [15]. O cálculo é realizado com princípio na

técnica de Arquimedes, onde é utilizado os dados obtidos da massa imersa (m_i), massa úmida (m_u) e massa seca (m_s) para determinar a densidade aparente através da **equação 4**, e com esse resultado determinar a densificação do corpo cerâmico através da diferença entre a densidade aparente e a densidade teórica do corpo (**equação 5**).

$$\rho_{aparente} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \times \rho_{líq} \quad (4)$$

$$Densificação = \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da superfície de fratura das amostras sinterizadas foi feita em um microscópio eletrônico de varredura QUANTA FEG 250. Foi utilizado potência do feixe de 5kV, 20kV e 25kV, diâmetro do feixe $5,5 \mu\text{m}$ e magnificação de 500x e 2000x para observar as microestruturas. As amostras foram recobertas com ouro para possibilitar a visualização no MEV.

3. Resultados e Discussão

3.1 Densificação à Verde

A seguir na **tabela 3**, são apresentados os valores de densidade e densificação à verde dos quatro grupos de amostras antes da sinterização.

Tab. 3 - Densidade e densificação à verde dos corpos à verde.

Amostras	Densidade (g/cm ³)	Densificação (%)
Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	2,02 ± 0,01	50,64 ± 0,44
Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -LiF	2,12 ± 0,10	53,37 ± 2,57
Al ₂ O ₃ -TiC-Nb ₂ O ₅	1,48 ± 0,05	33,86 ± 1,21
Al ₂ O ₃ -TiC-Nb ₂ O ₅ -LiF	1,44 ± 0,10	33,11 ± 2,31

A partir dos valores exibidos na **tabela 3**, observa-se que as amostras sem adição de TiC apresentaram valores satisfatórios de densificação à verde. Para as cerâmicas alcançarem uma boa densificação após a sinterização, é necessário que haja uma densificação dos corpos verdes de aproximadamente 55% da densidade teórica ou superior. As amostras com adições de TiC apresentaram valores de densificação muito baixos, o que resulta em baixas densificação dos corpos após a sinterização. Outro fator a ser levado em consideração foi a dificuldade em conseguir prender os corpos com adição de TiC, já que estes apresentaram defeitos de laminação e *endcapping*.

3.2 Densificação das Amostras Sinterizadas

A seguir na **tabela 4** são mostrados os valores de densidade e densificação das amostras sinterizadas.

Tab. 4 - Densidade e densificação à verde das amostras sinterizadas.

Amostras	Densidade (g/cm ³)	Densificação (%)
Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	3,39 ± 0,07	84,88 ± 1,77
Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -LiF	3,69 ± 0,02	92,71 ± 0,50
Al ₂ O ₃ -TiC-Nb ₂ O ₅	1,06 ± 0,01	24,22 ± 0,26
Al ₂ O ₃ -TiC-Nb ₂ O ₅ -LiF	9,99 ± 0,01	29,19 ± 0,58

Os valores de densificação média dos grupos foram muito discrepantes uns dos outros. As amostras do grupo Al₂O₃/Nb₂O₅/LiF apresentaram a maior densificação de todos os grupos, com valores próximos aos obtidos na literatura, acima de 91% [5,6,11]. Já as amostras do grupo Al₂O₃/Nb₂O₅, apresentaram um valor mais baixo, com densificação próxima a 85%, isto ocorre pelo fato de somente ter se formado a fase AlNbO₄ durante a homogeneização [18]. Já o grupo com LiF apresenta interação deste elemento com Nb₂O₅, fazendo a ocorrência das fases LiNbO₃ e Nb₃O₇F durante a sinterização [19].

Já os dois grupos com presença de TiC na composição apresentaram reduções severas na densificação das amostras (valores menores que 30%). Essa baixa

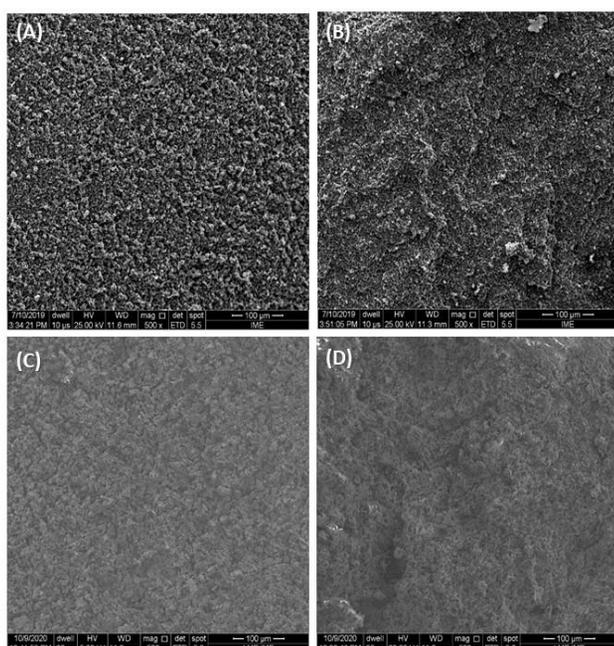
densificação pode ser resultado do alto teor de TiC usado na composição (38,5 % em peso), impedindo que o material se aloje como elemento intersticial na alumina.

É possível supor a partir de dados da literatura, que sem a presença de atmosfera inerte, o TiC reage com o oxigênio, formando a fase titânio (TiO_2), o que até poderia favorecer na sinterização em presença de fase líquida [15,16]. Entretanto sua concentração excessivamente alta, aliado à baixa densificação dos discos cerâmicos durante a prensagem pode ter prejudicado a interação das amostras, fazendo com que o resultado fosse discos porosos e quebradiços.

3.3 Microestrutura das Amostras Sinterizadas

A seguir, nas **figuras 2 e 3**, estão contidas as imagens obtidas com auxílio do MEV da superfície de fratura das amostras sinterizadas.

Fig. 2 – Micrografias das regiões de fratura das amostras sinterizadas com magnificação de 500x: (a) Al_2O_3/Nb_2O_5 ; (b) $Al_2O_3/Nb_2O_5/LiF$; (c) $Al_2O_3/TiC/Nb_2O_5$; (d) $Al_2O_3/TiC/Nb_2O_5/LiF$.



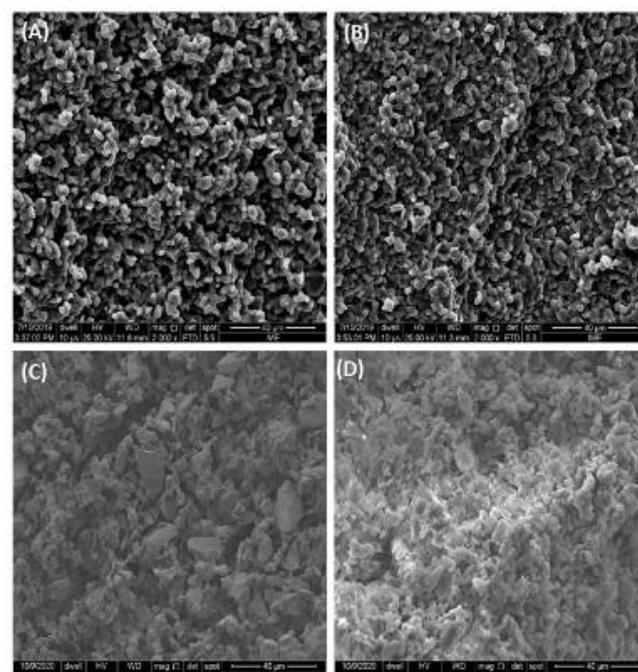
As micrografias da **figura 2** apresentam de forma geral a região de fratura das amostras sinterizadas. Como é possível observar, as amostras dos grupos

Al_2O_3/Nb_2O_5 e $Al_2O_3/Nb_2O_5/LiF$ apresentam menor porosidade em sua superfície, resultado da alta densificação obtida na sinterização destes dois grupos.

As amostras com adição de TiC na composição, apresentaram elevada porosidade em sua superfície, resultante da baixa interação dos grãos durante a sinterização. Durante o recobrimento das amostras para a análise no MEV, houve dificuldade na deposição do ouro nas amostras com TiC, pois parte deste material se deposita nos poros, escapando da superfície. Dessa forma, durante a análise, não foi possível gerar as imagens destes dois grupos com a mesma potência do feixe de elétrons (25kV), tornando-se necessário reduzir a potência do feixe para 5kV para a análise da amostra do grupo $Al_2O_3/TiC/Nb_2O_5$ por conta do excesso de carregamento de luz na imagem, e potência de 20kV para a amostra do grupo contendo $Al_2O_3/TiC/Nb_2O_5/LiF$.

A seguir na **figura 3**, estão presentes as micrografias com ampliação de 2000x, com melhor visualização da morfologia dos grãos

Fig. 3 – Micrografias das regiões de fratura das amostras sinterizadas com magnificação de 500x: (a) Al_2O_3/Nb_2O_5 ; (b) $Al_2O_3/Nb_2O_5/LiF$; (c) $Al_2O_3/TiC/Nb_2O_5$; (d) $Al_2O_3/TiC/Nb_2O_5/LiF$.



As micrografias da **figura 3** apresentam com mais detalhes a morfologia dos grãos. As amostras dos grupos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{LiF}$ apresentam grãos arredondados, além da formação de pescoços bem definidos, resultado de uma boa compactação e sinterização. Também há a presença de poros, contudo estes poros são pequenos e bem distribuídos ao longo das amostras, sendo resultado do bom molhamento da fase líquida durante a sinterização.

As amostras dos dois grupos com adição de TiC ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{LiF}$) apresentaram grande quantidade de poros, além de grãos com dimensões variadas. Isso pode ter acontecido devido a uma má homogeneização durante a moagem, seguido de dificuldade de compactação das amostras e uma sinterização que provocou o empobrecimento das amostras.

4. Considerações Finais

Neste trabalho foram produzidos quatro diferentes grupos de compósitos de matriz cerâmica por meio de prensagem uniaxial a frio e sinterização convencional, e

caracterizados por meio de ensaio de Arquimedes e MEV. A partir dos resultados coletados, é possível concluir que as amostras com adições de TiC apresentaram baixa densidade a verde, o que significa que a pressão de 50 MPa não foi suficiente para uma boa densificação dos corpos a verde. As amostras com TiC apresentaram densificação extremamente baixa, dificultando até o recobrimento com material condutor para a análise de MEV, sendo necessário a variação da intensidade do feixe de elétrons para a realização da análise.

As amostras sem adição de TiC, apresentaram altos valores de densidade a verde e após a sinterização, como já obtido anteriormente em outros trabalhos, mostrando que a sinterização sem a presença do TiC foi satisfatória.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] B. Tepeduzu, R. Karakuzu. Ballistic performance of ceramic/composite structures, *Ceramics International*, 2019, 45(2), pgs 1651-1660.
- [2] Yadav, S. and Ravichandran, G., 2003. Penetration resistance of laminated ceramic/polymer structures. *International Journal of Impact Engineering*, 28(5), pp.557-574.
- [3] Silva, M., Stainer, D., Al-Qureshi, H., Montedo, O. and Hotza, D., 2014. Alumina-Based Ceramics for Armor Application: Mechanical Characterization and Ballistic Testing. *Journal of Ceramics*, 2014, pp.1-6.
- [4] Karandikar, P., Evans, G., Wong, S., Aghajanian, M. and Sennett, M., n.d. A Review of Ceramics for Armor Applications. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 29(6), pp.163-175.
- [5] Santos, J., Marçal, R., Jesus, P., Gomes, A., Lima, E., Monteiro, S., de Campos, J. and Louro, L., 2017. Effect of LiF as Sintering Agent on the Densification and Phase Formation in Al_2O_3 -4 Wt Pct Nb_2O_5 Ceramic Compound. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48(10), pp.4432-4440.
- [6] Santos, J., Marçal, R., Jesus, P., Gomes, A., Lima, É., Navarro da Rocha, D., Santos, M., Nascimento, L., Monteiro, S. and Louro, L., 2018. Mechanical properties and ballistic behavior of LiF-added Al_2O_3 -4 wt% Nb_2O_5 ceramics. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(4), pp.592-597.

- [7] Seong, W., Ahn, B., Min, Y., Hwang, G., Choi, J., Choi, J., Hahn, B., Cho, Y. and Ahn, C., 2020. Effect of Nb₂O₅ addition on microstructure and thermal/mechanical properties in zirconia-toughened alumina sintered at low temperature. *Ceramics International*, 46(15), pp.23820-23827.
- [8] Huang, C. and Chen, Y., 2016. Effect of mechanical properties on the ballistic resistance capability of Al₂O₃-ZrO₂ functionally graded materials. *Ceramics International*, 42(11), pp.12946-12955.
- [9] Fabris, D., Polla, M., Acordi, J., Luza, A., Bernardin, A., De Noni, A. and Montedo, O., 2020. Effect of MgO·Al₂O₃·SiO₂ glass-ceramic as sintering aid on properties of alumina armors. *Materials Science and Engineering: A*, 781, p.139237.
- [10] Cabral, R., Prado da Silva, M., de Campos, J. and Lima, E., 2012. Study of the Sintering of Mixtures Al₂O₃-Nb₂O₅ and Y₂O₃-Nb₂O₅. *Materials Science Forum*, 727-728, pp.799-803.
- [11] Silveira, P., Jesus, P., Ribeiro, M., Monteiro, S., Oliveira, J., Gomes, A., 2020. Sintering Behavior of Al₂O₃ Ceramics Doped with Pre-Sintered Nb₂O₅ and LiF. *Materials Science Forum*, 1012, pp.190-195.
- [12] Fu, Z. and Koc, R., 2017. Pressureless sintering of submicron titanium carbide powders. *Ceramics International*, 43(18), pp.17233-17237.
- [13] Compton, B. and Zok, F., 2013. Impact resistance of TiC-based cermets. *International Journal of Impact Engineering*, 62, pp.75-87.
- [14] Cheng, L., Xie, Z., Liu, G., Liu, W. and Xue, W., 2012. Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(12), pp.3399-3406.
- [15] Koc, R. and Folmer, J., 1997. Carbothermal Synthesis of Titanium Carbide Using Ultrafine Titania Powders. *Journal of Materials Science*, 32(12), pp.3101-3111.
- [16] Koc, R., 1997. Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide from carbon-coated titania powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(11), pp.1309-1315.
- [17] 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. ABNT. 2ª edição; 2017.
- [18] Kong, F., Lv, L., Wang, J., Jiao, G., Tao, S., Han, Z., Fang, Y., Qian, B. and Jiang, X., 2018. Graphite modified AlNbO₄ with enhanced lithium — Ion storage behaviors and its electrochemical mechanism. *Materials Research Bulletin*, 97, pp.405-410.
- [19] Huang, F., Zhao, H., Yan, A., Li, Z., Liang, H., Gao, Q. and Qiang, Y., 2017. In situ thermal decomposition for preparation of Nb₃O₇F/Nb₂O₅ hybrid nanomaterials with enhanced photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, pp.489-495.