

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

JHEISON LOPES DOS SANTOS

**COMPORTAMENTO BALÍSTICO DE COMPONENTE CERÂMICO À
BASE DE Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF EM BLINDAGEM MULTICAMADA**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores:

Luís Henrique Leme Louro – Ph.D.

Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal – D.C.

Rio de Janeiro

2016

C2016

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 autor e dos orientadores.

XXX.XXX Santos, Jheison Lopes dos Santos
SXXXs Comportamento Balístico de Componente Cerâmico à
base de $Al_2O_3-Nb_2O_5-LiF$ em Blindagem Multicamada /
Jheison Lopes dos Santos – Rio de Janeiro: Instituto Militar de
Engenharia, 2016.
xxx p.: il.

Tese: (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio
de Janeiro, 2016

1. Engenharia de Ciência dos Materiais. 2. Alumina 3.
Fluoreto de Lítio. 4. Balística I. Louro, Luís Henrique Leme.
II. . III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

CDD XXX.XXX

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

JHEISON LOPES DOS SANTOS

**COMPORTAMENTO BALÍSTICO DE COMPONENTE CERÂMICO
À BASE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF}$ EM BLINDAGEM MULTICAMADA**

Tese de Doutorado 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: Luís Henrique Leme Louro – Ph.D.

Aprovada em 31 de outubro de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Luís Henrique Leme Louro – Ph.D., do IME – Presidente

Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal – D.C., do IME – Orientador

Prof. Sérgio Neves Monteiro – Ph.D., do IME – Membro Interno

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C., do IME – Membro Interno

Prof. José Brant de Campos – D.C., da UERJ – Membro Externo

Maria Aparecida Pinheiro dos Santos – D.C., do IPqM – Membro Externo

Prof. Willian Trindade – D.C., da UEA – Membro Externo

Rio de Janeiro

2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me dado força, fé e perseverança para que este sonho se realizasse.

Minha família, minha base, pelo suporte, ânimo e apoio a mim cedidos. Sempre acreditando em mim. Obrigado por tudo! Amo vocês!

Aos amigos de longa data: Lyon, Rodrigo, Renato, Patrick, Patrícia, Hebert, Thainá, Lilian, Wellington, por todos os momentos divertidos, relaxantes e de apoio. Minha eterna gratidão!

Não posso esquecer de Fred, Bruno, Thiago, Gabi, Marília, Juliana, Karen, Anelise, Daniele! Vocês foram cruciais!

Aos companheiros de IME: Rubens, Daniel, Lúcio, Jesus, Fábio, Verônica, Suzana! Vocês são demais!

Aos meus orientadores Luis Henrique e Rubens, por toda a discussão científica, conhecimento e experiência trocados.

Ao Joel, do IME, pela ajuda na microscopia eletrônica.

Ao CAEx (Centro de Avaliações do Exército, em especial ao TC Malizia, Sargento por toda a boa vontade e disponibilidade na realização dos ensaios balísticos.

Ao Elias e Josélio, do CEPTEL (Centro de Pesquisas de Engenharia Elétrica), pelos ensaios de dureza.

À Fernanda, do IMA (Instituto de Macromoléculas), pelas análises termogravimétricas.

Ao IPqM (Instituto de Pesquisas da Marinha), especialmente à Cida, Jairo e Reginaldo, pela boa vontade e ajuda em alguns ensaios realizados.

Ao IEN (Instituto de Engenharia Nuclear), em especial ao Mantovano e a Elizabeth, por todo o apoio.

À CAPES (Coordenação de Apoio à Pessoal de Ensino Superior), pelo suporte financeiro deste projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	8
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Considerações Gerais	18
1.2 Objetivos.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Alumina.....	22
2.2 Nióbia.....	23
2.3 Fluoreto de lítio	24
2.4 Processamento Cerâmico.....	24
2.4.1 Cominuição e Homogeneização	25
2.4.2 Conformação Mecânica	26
2.4.2.1 Prensagem uniaxial a frio	26
2.4.3 Sinterização	27
2.4.3.1 Sinterização por fase líquida.....	27
2.4.3.2 Sinterização por fase sólida.....	30
2.5 Comportamento Dinâmico dos Materiais	31
2.5.1 Ondas de choque.....	31
2.5.2 Impedância Sônica e a Técnica do Casamento de Impedâncias	36
2.5.3 Fratura Dinâmica	41
2.5.3.1 Aspectos Gerais.....	41
2.5.3.2 Modelo de Fragmentação Dinâmica de Cerâmicas	43
2.6 Blindagem multicamada.....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Alumina.....	47
3.2 Óxido de nióbio	47
3.3 Fluoreto de lítio	48

3.4	Polietilenoglicol	48
3.5	Aramida	49
3.6	Classificação das amostras	49
3.7	Obtenção dos pós.....	50
3.7.1	Preparação da mistura.....	50
3.7.2	Moagem.....	52
3.7.3	Secagem.....	52
3.7.4	Desaglomeração do pó e peneiramento	53
3.7.5	Adição do LiF	54
3.7.6	Prensagem uniaxial a frio	54
3.7.7	Rota de sinterização	56
3.8	Determinação da densidade e densificação a verde	57
3.9	Densidade e densificação das amostras sinterizadas	58
3.10	Difração de Raios X (DRX)	60
3.11	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS ou EDX)	60
3.12	Dureza	61
3.13	Propriedades Elásticas	61
3.14	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	63
3.15	Análise Termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG)	64
3.16	Casamento de Impedâncias de Choque.....	64
3.17	Ensaio balísticos	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	Densidade e densificação dos corpos verdes.....	69
4.2	Densidade e densificação dos pós sinterizados	70
4.3	DRX dos corpos verdes	76
4.4	DRX dos corpos sinterizados.....	78
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS ou EDX)	83
4.6	Dureza	86
4.7	Propriedades elásticas.....	88
4.8	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	91

4.9	Análise Termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG)	92
4.10	Ensaio balístico	99
5.	CONCLUSÕES.....	108
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Estrutura hexagonal compacta da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com íons Al^{3+} representados em azul e os íons O^{2-} em vermelho (adaptada de ASKELAND, 2010).....	22
FIG. 2.2	Fluxograma com as principais etapas do processamento cerâmico (PANDOLFELLI, 2000).....	25
FIG. 2.3	Diferentes molhamentos sobre uma superfície horizontal. Quanto menor o ângulo de contato θ , melhor a molhabilidade (GERMAN, 2009).	28
FIG. 2.4	Representação esquemática da mudança da microestrutura durante a sinterização em presença de uma fase líquida (GERMAN, 2009).....	29
FIG. 2.5	Estágios inicial, intermediário e final do processo de sinterização (SCHNEIDER, 1991).....	30
FIG. 2.6	Curva tensão (σ) versus deformação (ϵ) para materiais dúcteis (adaptado de MEYERS, 1994).	33
FIG. 2.7	Representação esquemática da propagação de uma região que foi chocada por um pistão se movendo em um cilindro e interagindo com fluido compressível, em um momento (a) anterior ao choque, (b) após um instante t_1 e (c) após um instante $t_2 > t_1$ (adaptado de MEYERS, 1994).....	35
FIG. 2.8	Gráfico da reta de Rayleigh, representando a descontinuidade da pressão (adaptada de MEYERS, 1994).	36
FIG. 2.9	Passagem de uma onda de choque de um meio com baixa impedância (A) para um meio de alta impedância (B): (a) Gráfico de pressão em função da velocidade de partícula, e (b) perfil de pressão (MEYERS, 1994).....	39
FIG. 2.10	Passagem de uma onda de choque de um meio com alta impedância (A) para um meio de baixa impedância (B): (a) Gráfico de pressão em função da velocidade de partícula, e (b) perfil de pressão (MEYERS, 1994).....	40
FIG. 2.11	Diferentes modo de fratura: (a) frágil transgranular, (b) frágil intergranular, e (c) dúctil transgranular (MEYERS, 1994, SOUSA, 1999).	42
FIG. 2.12	Exemplos de mecanismos de tenacificação para cerâmicas por (a) reforço por fibras, (b) transformação martensítica e (c) microtrincas (adaptada de TRINDADE, 2012).	43

FIG. 2.13	Modelo de fragmentação de cerâmicos, considerando (a) defeitos pré-existentes, (b) ativação e crescimento controlado dos defeitos, (c) crescimento dinâmico dos defeitos ativados e nucleação de novos defeitos, e (d) coalescimento e fragmentação (adaptado de MEYERS, 1994).	44
FIG. 2.14	Esquema ilustrando uma blindagem multicamada (adaptada de LUZ, 2014).	45
FIG. 3.1	Balança digital AG 200, da marca Gehaka.	51
FIG. 3.2	Agitador magnético com aquecimento Q261, da marca Quimis	51
FIG. 3.3	Equipamento de moagem (a) Marconi MA 500 e (b) jarro do moinho com interior feito de alumina.	52
FIG. 3.4	Estufa Elka utilizada para a secagem do pó.	53
FIG. 3.5	Equipamento da +GF+ para peneirar pós, composto por: (a) agitador TWB; (b) peneira DIN 4188, com abertura de 0,250 mm.	53
FIG. 3.6	Matrizes de conformação utilizadas neste trabalho: (a) diâmetro interno de 20 mm (JESUS, 2016), (b) diâmetro interno de 57 mm, e (c) hexagonal (TRINDADE, 2012).	55
FIG. 3.7	Prensa hidráulica da marca SKAY com capacidade de 30 ton.	56
FIG. 3.8	Forno FE-1700 da marca INTI utilizado na sinterização.	57
FIG. 3.9	Corpos de prova utilizados para aferir a densidade e densificação.	59
FIG. 3.10	Equipamento da Sonelastic® para medição de propriedades elásticas. ...	62
FIG. 3.11	Corpos de prova cilíndricos utilizados para a medição de propriedades elásticas.	63
FIG. 3.12	Radar Doppler Weibel SL-520P utilizado no ensaio de velocidade residual.	65
FIG. 3.13	Fixação dos alvos cerâmicos para o ensaio de velocidade residual.	66
FIG. 3.14	Corpos de prova cerâmicos hexagonais utilizados no ensaio de na plastilina.	67
FIG. 3.15	(a) Configuração esquemática e (b) exemplar real da blindagem multicamada utilizada no ensaio balístico.	67
FIG. 3.16	Fixação da blindagem multicamada para o ensaio de penetração na plastilina.	68
FIG. 4.1	Densificação em função da adição de LiF para temperatura de sinterização de 1350°C.	71

FIG. 4.2	Densificação em função da adição de LiF para temperatura de sinterização de 1300°C.....	73
FIG. 4.3	Densificação em função da adição de LiF para temperatura de sinterização de 1400°C.....	74
FIG. 4.4	Comparação entre os valores de densificação obtidos para cada temperatura de sinterização estudada.....	75
FIG. 4.5	Difratograma da Al ₂ O ₃ como recebida usada neste trabalho.....	76
FIG. 4.6	Difratograma da Nb ₂ O ₅ como recebida utilizada neste trabalho.....	77
FIG. 4.7	Difratograma do LiF como recebido utilizado neste trabalho.....	77
FIG. 4.8	Comparativo dos DRX do sistema cerâmico 96% Al ₂ O ₃ – 4% Nb ₂ O ₅ aditivado com diferentes frações de LiF antes da sinterização.	78
FIG. 4.9	Comparação entre os difratogramas das amostras sinterizadas a 1350°C.	79
FIG. 4.10	Comparação entre os difratogramas das amostras sinterizadas a 1300°C.	80
FIG. 4.11	Comparação entre os difratogramas das amostras sinterizadas a 1400°C.	80
FIG. 4.12	Micrografia da composição com 0,5% de LiF sinterizada a 1350°C para aumentos de: (a) 5.000X, (b) 10.000X, (c) 25.000X, (d) 50.000X e (e) 100.000X.	83
FIG. 4.13	Propagação de trinca em amostra com 0,5% de LiF sinterizada a 1350°C, com aumento de (a) 3.000X e (b) 5.000X.....	85
FIG. 4.14	EDS da amostra fraturada contendo 0,5% de LiF e sinterizada a 1300°C.	86
FIG. 4.15	Visualização de uma impressão produzida durante o ensaio de microdureza Vickers.....	88
FIG. 4.16	Variação do módulo de elasticidade em função da densificação.	90
FIG. 4.17	Comparação entre as curvas DSC para cada adição de LiF ao sistema cerâmico Al ₂ O ₃ –Nb ₂ O ₅	92
FIG. 4.18	Curvas TGA-DTG para a adição de 0,25% de LiF.....	93
FIG. 4.19	Curvas TGA-DTG para a adição de 0,5% de LiF.....	94
FIG. 4.20	Curvas TGA-DTG para a adição de 0,75% de LiF.....	95
FIG. 4.21	Curvas TGA-DTG para a adição de 1,0% de LiF.....	96

FIG. 4.22	Curvas TGA-DTG para a adição de 1,25% de LiF.....	97
FIG. 4.23	Curvas TGA-DTG para a adição de 1,5% de LiF.....	98
FIG. 4.24	Porcentagem de energia absorvida em relação à densificação e ao módulo de elasticidade.....	100
FIG. 4.25	Curvas Hugoniot para a adição de 0,5% de LiF, com temperatura de sinterização de 1350°C.....	102
FIG. 4.26	Curvas Hugoniot para a adição de 0,5% de LiF, com temperatura de sinterização de 1300°C.....	103
FIG. 4.27	Curvas Hugoniot para a adição de 0,5% de LiF, com temperatura de sinterização de 1400°C.....	104
FIG. 4.28	Curvas Hugoniot para o cerâmico sem adição de LiF, sinterizado à temperatura de 1400°C.	105
FIG. 4.29	Gráfico da penetração na plastilina.	107

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Propriedades do óxido de alumínio Al_2O_3 (ASKELAND, 2010, CALLISTER, 2012).	23
TAB. 3.1	Composição química da alumina	47
TAB. 3.2	Análise química do óxido de nióbia.	47
TAB. 3.3	Análise química do fluoreto de lítio.	48
TAB. 3.4	Propriedades do polietilenoglicol.	48
TAB. 3.5	Classificação das amostras utilizadas nas medidas de densidade e densificação.....	50
TAB. 3.6	Densidade teórica das composições utilizadas.	58
TAB. 4.1	Valores de densidade e de densificação das amostras a verde.	70
TAB. 4.2	Densificação e densidade com a adição de LiF à temperatura de sinterização de 1350°C.....	71
TAB. 4.3	Densificação e densidade com a adição de LiF à temperatura de sinterização de 1300°C.....	72
TAB. 4.4	Densificação e densidade com a adição de LiF à temperatura de sinterização de 1400°C.....	74
TAB. 4.5	Fases identificadas nas amostras sinterizadas.	81
TAB. 4.6	Valores de dureza Vickers obtidos.	87
TAB. 4.7	Propriedades Elásticas dos corpos de prova ensaiados balisticamente..	89
TAB. 4.8	Velocidades de ondas elásticas das amostras utilizadas no ensaio balístico.	91
TAB. 4.9	Temperatura do TGA para a eliminação do PEG para cada adição de LiF.	98
TAB. 4.10	Valores médios das velocidades de impacto e residual, e energia absorvida.	100
TAB. 4.11	Valores médios das impressões na plastilina.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

CBPF	–	Centro Brasileiro de Pesquisa Física
CEPEL	–	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
CP	–	Corpo de Prova
CprM	–	Campo de Prova da Marambaia
CAEx	-	Centro de Avaliações do Exército
CTEx	–	Centro Tecnológico do Exército
DT	–	Densidade Teórica
DTG	–	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Termogravimétrica Diferencial)
DOP	–	<i>Depth of Penetration</i> (Profundidade de Penetração)
DRX	–	Difração de Raios X
DSC	–	<i>Digital Scanner Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	–	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersão de Energia)
EDX	–	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X)
EOS	–	<i>Equation of State</i> (Equação de Estado)
IEN	–	Instituto de Energia Nuclear
IMA	–	Instituto de Macromoléculas Eloísa Manno
IME	–	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	–	Instituto de Pesquisas da Marinha
MEV	–	Microscópio Eletrônico de Varredura
TGA	–	Análise Termogravimétrica

SÍMBOLOS

m/s	–	metros por segundo
m	–	metro
mm	–	milímetro
mL	–	mililitro

$^{\circ}\text{C}$	– graus Celsius
ρ_0	– densidade inicial
ρ	– densidade
ρ_{verde}	– densidade a verde
$Densif_{verde}$	– densificação a verde
m_u	– massa úmida
m_i	– massa imersa
m_s	– massa seca
V_{ap}	– volume aparente
P_{ap}	– porosidade aparente
ρ_{ap}	– densidade aparente
$\rho_{líq}$	– massa específica do líquido utilizado no ensaio de Arquimedes
U_s	– velocidade da onda de choque
U_p	– velocidade da partícula
P	– pressão final
P_0	– pressão inicial
E	– energia final
E_0	– energia inicial
V	– volume final
V_0	– volume inicial
C_0	– velocidade do som no material
S	– parâmetro empírico do material
P_{0K}	– pressão à 0 K
E_{0K}	– energia à 0 K
γ	– Índice adiabático
C_L	– Velocidade das Ondas Elásticas Longitudinais
C_R	– Velocidade das Ondas Superficiais de Rayleigh
C_S	– Velocidade das Ondas Elásticas Cisalhantes
E	– Módulo de Elasticidade
G	– Módulo de Cisalhamento
V	– Velocidade
ε	– Deformação plástica
Z	– Impedância sônica

- T – Coeficiente de Transmissão
- R – Coeficiente de reflexão
- EN – Energia consumida pela onda de choque
- K_{Ic} – Fator de intensidade de tensão crítico

RESUMO

O objetivo principal desta tese foi desenvolver uma nova composição cerâmica, à base de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$, para aplicação como componente frontal em blindagens multicamada. Componentes cerâmicos de composição 96% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ sinterizadas a 1400 °C já vêm sendo utilizados em blindagens balísticas. Estudos recentes mostraram que a adição de 1% em peso de LiF possibilita uma densificação superior a 90% deste sistema cerâmico para temperaturas de sinterização relativamente baixas. Neste trabalho prosseguiu-se a pesquisa dedicada ao estudo da adição de LiF ao sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Foram usadas frações menores e maiores que 1% em peso de LiF (0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00%, 1,25% e 1,50%) e três temperaturas de sinterização: 1300°C, 1350°C e 1400°C.

Como objetivo associado, foi investigada a influência de adições de LiF na densidade para as novas composições, nas fases formadas após a sinterização, na eliminação do ligante orgânico PEG usado no processamento cerâmico, nas propriedades elásticas, na dureza, na propagação de trincas, e no comportamento balístico dos compostos cerâmicos 96% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ contendo LiF.

Os resultados obtidos na sinterização das novas composições contendo LiF indicaram que a adição em peso de 0,5% de LiF possibilitou uma densificação da ordem de 90% para uma temperatura de sinterização relativamente baixa, 1300 °C. Foi também observado, por análise térmica, que, para todas as adições de LiF, houve um aumento da temperatura de eliminação do ligante PEG. Observou-se ainda um aumento da dureza do material. Além disso, as propriedades elásticas medidas em amostras contendo 0,5% de LiF e sinterizadas a 1300°C foram comparáveis às de amostras sem adição de LiF sinterizadas a 1400 °C.

Ensaio balísticos demonstraram que o comportamento de amostras contendo 0,5% de LiF sinterizada a 1300 °C foi semelhante, em termos de proteção medida pela profundidade de penetração na plastilina (material que imita o corpo humano), ao de amostras sem LiF sinterizadas a 1400 °C. Também foi determinada a quantidade de energia absorvida pelas amostras, observando-se que amostras contendo LiF tiveram um bom desempenho quando comparadas amostras sem LiF sinterizadas em temperaturas mais elevadas. Estes resultados mostram que a adição de LiF permite uma grande economia na produção do componente cerâmico de sistemas de blindagens, por permitir a sinterização em temperaturas mais baixas sem que haja uma degradação das propriedades balísticas do material.

ABSTRACT

The main purpose of this thesis was to develop a new ceramic composition based on $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$ to be used as the front layer of a composite ballistic armor system. A ceramic system of 96wt% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ composition sintered at 1400 °C has been successfully used in ballistic armor. Recent studies showed that addition of 1wt% LiF to the system yields densifications higher than 90% using relatively low sintering temperatures. This work was continued by testing new concentrations of LiF (0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0%, 1.25%, and 1.50%) and using three sintering temperatures, 1300 °C, 1350 °C, and 1400 °C.

A complementary objective of this thesis was to investigate the effect of the LiF additions on density for the new compositions, on the new phases formed after sintering, on the elimination of the PEG organic binder during processing, on elastic properties hardness and crack propagation, as well as ballistic behavior of the ceramic compositions of 96wt% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ containing LiF additions.

The results for the new LiF fractions revealed that addition of 0.5wt% LiF yielded a densification of the order of 90% of the theoretical density for a sintering temperature as low as 1300 °C. It was also observed from thermal analysis that the PEG burnout temperature increased for all LiF concentrations. We also observed an increase in the hardness of samples containing LiF. Moreover, the elastic properties of samples containing 0.5wt% LiF sintered at 1300 °C were comparable to those of samples without LiF sintered at 1400°C.

The ballistic tests showed that the behavior of samples containing 0.5wt% LiF sintered at 1300 °C was similar, in terms of depth of penetration in plasticin (material that mimics the human body) to that of samples without LiF sintered at 1400 °C. We also determined the amount of absorbed energy by the material and observed that samples with LiF showed had a good performance when compared with samples sintered at higher temperatures. These results show that the addition of LiF may lead to a large economy in the preparation of the ceramic layer of composite armor systems by allowing sintering at lower temperatures without compromising the ballistic properties of the material.

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Cerâmicos são materiais inorgânicos, com ligações predominantemente iônicas ou covalentes entre elementos metálicos e não metálicos (RIEDEL, 2008; CALLISTER, 2012; CHAGAS, 2014). Os materiais cerâmicos podem ser divididos em tradicionais e avançados. As cerâmicas avançadas são preparadas de forma a possuírem propriedades excepcionais, sejam elas mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas ou óticas. As cerâmicas tradicionais mais utilizadas industrialmente incluem três componentes básicos: a argila, o quartzo, e o feldspato. Dentre os materiais cerâmicos avançados mais empregados, estão o carbetto de silício, a zircônia (óxido de zircônio), e a alumina (óxido de alumínio), todos de elevada pureza e obtidos por sínteses específicas para cada composição.

No processamento cerâmico da alumina, o uso em pequenas concentrações de aditivos é um fator de grande relevância para o controle da sua microestrutura (GOMES, 2004; HSU, 2008), e conseqüentemente nas suas propriedades. Como exemplos de aditivos tem-se o óxido de manganês (MnO), óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO₂), óxido de zircônio (ZrO₂), óxido de nióbio (Nb₂O₅), dentre outros (GOMES 2004; VIEIRA, 2006).

O óxido de magnésio (MgO) atua restringindo o elevado crescimento dos grãos na sinterização da alumina (LOUET, 2005; VIEIRA, 2006), o que beneficia sua capacidade de densificação. Na adição de Nb₂O₅, há uma redução na temperatura de sinterização da alumina devido a ativação da sinterização em presença de fase líquida. Nota-se ainda um aumento significativo da densificação com o aumento da temperatura de sinterização e da concentração de aditivo, bem como o crescimento de grão da alumina (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012).

As cerâmicas avançadas são utilizadas em diversos setores, como componente estrutural (peças submetidas a desgaste), componentes de motores, componentes elétricos (piezoelétricos, supercondutores capacitores, isolantes), em processamento

químico (filtros, membranas e catalizadores), bem como em blindagens balísticas (GOMES, 2004; HEIMANN, 2010; TRINDADE, 2012; LASALVIA, 2013; CHAGAS, 2014) em razão da sua elevada dureza.

Na blindagem balística, de modo geral, usa-se sistemas de blindagem multicamada. Neles tem-se uma camada frontal cerâmica, por se tratar de um material frágil e duro, com elevada resistência à compressão, que tem a capacidade de deformar e destruir a ponta frontal do projétil (ANDERSON, 1992; SHOKRIEH, 2008; MEDVEDOVSKI, 2011) subtraindo assim uma expressiva parcela da energia cinética transferida do projétil para o alvo.

No evento do impacto do projétil no alvo ocorre fragmentação dinâmica tanto do cerâmico quanto do projétil, onde grande parte da energia do projétil é dissipada (LOURO, 1989). Segundo a norma internacional de Resistência Balística de Blindagem Corporal (NIJ 0101.06, 2008), um sistema de blindagem balística protege eficientemente o homem, evitando sua letalidade, quando a maior profundidade penetração (indentação) no material apoiado atrás da blindagem (plastilina) não ultrapassar 44 mm.

A densidade do material é altamente relevante em uma blindagem, não só pela redução do peso, mas também por influenciar uma característica fundamental para este fim, que é a impedância de choque (MEYERS, 1994), que aumenta para maiores densidades.

Sendo assim, a justificativa desse trabalho deve-se à busca da melhoria do comportamento de densificação da alumina a baixo custo, constituindo assim um prosseguimento de uma área de pesquisa já tradicional na área de cerâmicas avançadas desenvolvida pela Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia (IME). Busca-se desenvolver e aperfeiçoar diferentes formas de processamento da alumina, a fim de otimizar as propriedades relevantes para empregos balísticos.

Trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório de materiais cerâmicos do IME, verificaram que a adição de 4% em peso de nióbia na alumina, possibilitou reduzir a temperatura de sinterização da alumina não aditivada de 1600°C para 1450°C quando aditivada (GOMES, 2004). Posteriormente, (JESUS, 2016), experimentou adicionar em pequenas frações em peso de 1%, 2% e 3% de fluoreto de lítio, à composição $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4\%Nb}_2\text{O}_5$, conseguindo reduzir ainda mais a temperatura de sinterização para

1350°C adicionando 1% em peso de LiF. Este trabalho sinalizou um bom comportamento de sinterização da alumina, embora não tivesse ainda otimizado a concentração da adição do LiF.

Neste trabalho buscou-se prosseguir e refinar o estudo de Jesus (2016), investigando-se quantidades menores e maiores de 1% de LiF. Experimentou-se, neste trabalho, frações em peso de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25% e 1,5%, que foram adicionadas ao sistema cerâmico 96% Al₂O₃ – 4% Nb₂O₅. Tais adições foram realizadas com o objetivo investigar a influência dessas frações na sinterização do sistema 96% Al₂O₃ – 4% Nb₂O₅. Buscou-se obter valores iguais ou superiores de densidade da alumina, reduzir ainda mais a temperatura de sinterização, elevar as propriedades mecânicas, e então avaliar o comportamento dinâmico desse novo sistema cerâmico quanto à proteção balística em sistemas de blindagem, caracterizando-se assim o ineditismo deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

A fim de desenvolver uma blindagem multicamada composta por uma frente cerâmica com nova composição após processamento cerâmico aqui desenvolvido, esse trabalho concentrou-se nos seguintes objetivos:

- Estudar a influência das adições do fluoreto de lítio, com frações em peso de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25% e 1,5%, como aditivo de sinterização ao composto cerâmico 96% Al₂O₃ – 4% Nb₂O₅;
- Reduzir a temperatura de sinterização do sistema cerâmico supracitado para valores inferiores a 1400°C, e então baratear o custo de produção do componente cerâmico;
- Verificar, por análise térmica, se a temperatura de 1000°C no patamar intermediário no ciclo térmico de sinterização é relevante para fins de molhamento e para a sinterização em presença de fase líquida do composto cerâmico;
- Comparar uma nova rota de sinterização com rampas de aquecimento diferentes daquelas utilizada por Jesus (2016);

- Obter densificações superiores a 85% usando baixas temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C;
- Avaliar o comportamento dinâmico das novas composições cerâmicas submetidas a impactos balísticos dentre aquelas de melhor densificação;
- Medir as propriedades elásticas da composição cerâmica desenvolvida que apresentar melhor densificação;
- Desenvolver um novo componente cerâmico para ser utilizado como integrante de sistemas de blindagens balísticas a partir da composição cerâmica que exibir melhores propriedades físicas e mecânicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ALUMINA

A alumina (Al_2O_3) possui uma estrutura que apresenta dependência de alguns fatores críticos como a presença de impurezas, sua forma cristalina e microestrutura. Para a alumina calcinada livre de água, pelo menos sete fases cristalográficas foram identificadas, sendo estas as fases alfa, gama, beta, delta, eta, kappa e chi (CASTRO, 2005; ASKELAND, 2010).

Dentre as fases existentes, a mais comum e termodinamicamente estável é a α - Al_2O_3 , cuja estrutura consiste no empilhamento de planos compactos de íons oxigênio e alumínio, em sequência A-B-A-B. Dessa forma, tem-se um arranjo hexagonal compacto dos ânions de oxigênio, com cátions de alumínio preenchendo dois terços dos interstícios octaédricos, a fim de manter a neutralidade elétrica (CASTRO, 2005; ASKELAND, 2010). A FIG. 2.1 ilustra a referida estrutura, que possui os parâmetros de rede $a = 4,75 \text{ \AA}$ e $c = 13,00 \text{ \AA}$.

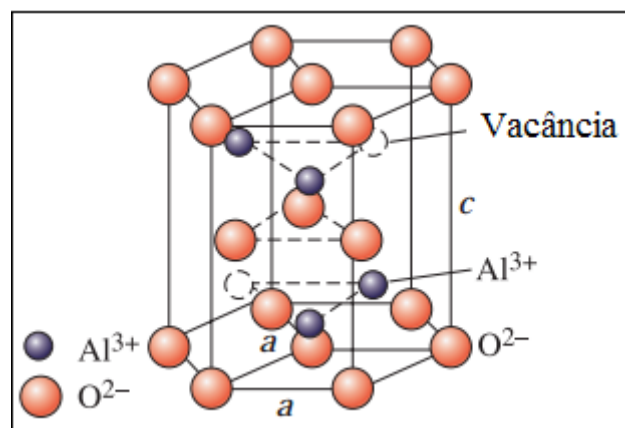


FIG. 2.1 Estrutura hexagonal compacta da α - Al_2O_3 , com íons Al^{3+} representados em azul e os íons O^{2-} em vermelho (adaptada de ASKELAND, 2010).

A alumina é bastante empregada em ambientes abrasivos, corrosivos e com elevadas temperaturas. Além disso, também é utilizada em sistemas de blindagem contra projéteis de alta velocidade de impacto. Tal emprego se deve, entre outros

fatores, à sua elevada dureza, capaz de fragmentar a ponta do projétil, auxiliando na dissipação de energia (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014). A TAB. 2.1 apresenta algumas das propriedades da alumina.

TAB. 2.1 Propriedades do óxido de alumínio Al_2O_3 (ASKELAND, 2010; CALLISTER, 2012).

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

A alumina é sintetizada a partir da bauxita, através do processo Bayer. Obtém-se a alumina após aquecer a bauxita com soda cáustica com a dissolução do alumínio, e a separação dos óxidos residuais Fe_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 . Em seguida, é feita uma passagem de CO_2 pela solução para induzir uma mudança de pH, provocando a precipitação do alumínio. Então, o produto gerado é aquecido a 1200°C.

2.2 NIÓBIA

O óxido de nióbio (Nb_2O_5), ou nióbia, possui coloração branca. Na natureza, apresenta-se no estado sólido, é estável, inerte e insolúvel em água. Possui várias formas alotrópicas (ACCHAR, 1985; JIH-MIRN, 1991; SILVA, 2014), sendo a H- Nb_2O_5 , aquela existente em temperaturas superiores a 1000°C, termodinamicamente mais estável (JIH-MIN, 1991; TRINDADE, 2012).

A nióbia é utilizada como aditivo de sinterização na alumina, já que permite reduzir tanto a temperatura quanto o tempo de sinterização da mesma. Além disso, promove o crescimento do grão da microestrutura final sinterizada, o aumento na taxa de retração, bem como elevada densidade e boas propriedades mecânicas (GOMES, 2004; ASSIS, 2007).

2.3 FLUORETO DE LÍTIO

Assim como a alumina e a nióbia, o fluoreto de lítio (LiF) apresenta-se na natureza no estado sólido, com coloração branca e estrutura do tipo sal-gema (SOUZA, 2008). Devido à sua temperatura de fusão, relativamente baixa, da ordem de 850°C (DOUGLAS, 1954), o fluoreto de lítio também pode ser utilizado como aditivo de sinterização por formar uma fase líquida.

A transmitância de radiação ultravioleta do LiF é superior à de outras substâncias. Dentre as aplicações, estão inclusas óptica ultravioleta e dosímetros de termoluminescência. Além disso, é um material bastante dielétrico, dada a sua grande banda proibida (SOUZA, 2008). Devido às suas propriedades ópticas, o fluoreto de lítio tem sido utilizado com frequência para produzir cerâmicas transparentes.

2.4 PROCESSAMENTO CERÂMICO

O processamento cerâmico compreende uma série de etapas necessárias para a obtenção de um determinado produto com propriedades específicas e características desejadas. Tais propriedades são afetadas pela otimização de cada etapa do processamento. A FIG. 2.2 apresenta um fluxograma com as principais etapas do processamento cerâmico.

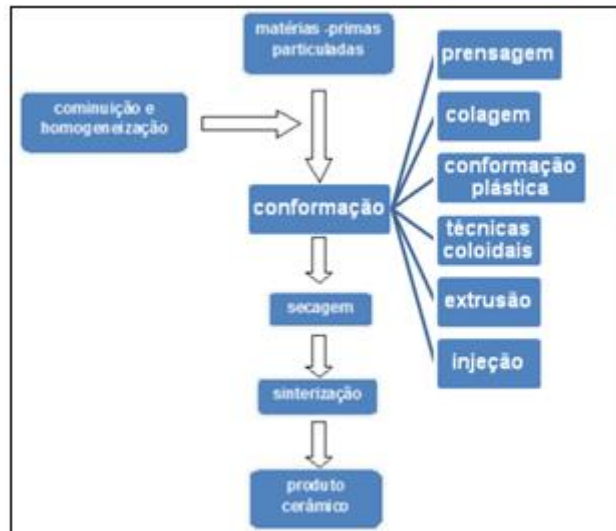


FIG. 2.2 Fluxograma com as principais etapas do processamento cerâmico (PANDOLFELLI, 2000).

2.4.1 COMINUIÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO

Esses processos, que são etapas do processamento, objetivam reduzir a porosidade e o tamanho médio das partículas de um dado material, modificando sua distribuição de tamanho e a forma das partículas, além de liberar impurezas, dispersar os aglomerados e os agregados, e aumentar a fração de coloides (REED, 1995).

Na etapa de moagem, 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 dada partícula, que envolvem a propagação de trincas pré-existentes ou iniciadas nas partículas.

Uma diminuição no tamanho médio das partículas pode ser obtida combinando-se o aumento na velocidade média de rotação do moinho, com a condição do meio de moagem, o que eleva o número de colisões por unidade de volume do moinho. Moinhos atritores e de vibração maximizam as colisões, sendo mais eficientes (REED, 1995).

2.4.2 CONFORMAÇÃO MECÂNICA

Na conformação, transforma-se uma dada quantidade de partículas em um corpo consolidado pré-formado (corpo verde) com uma determinada geometria e microestrutura. A resistência mecânica do corpo verde deve ser suficiente para garantir o seu manuseio.

Durante esse processo, pode-se introduzir defeitos no corpo verde, geralmente não eliminados durante a sinterização. Dessa forma, as propriedades do corpo verde são muito importantes, sendo necessário controlar tanto a sua densidade e quanto a sua microestrutura (ONODA, 1978; REED, 1995). Assim, dependendo da técnica de conformação e da consistência do pó, as propriedades reológicas tornam-se fatores críticos para uma boa conformação.

Dentre as técnicas mais habituais de conformação, aquela utilizada nesse trabalho foi a da prensagem uniaxial a frio, pelo seu baixo custo, boa adaptação às geometrias simples, (ADEBAYO, 2001), e geralmente por ser aquela adotada para a confecção de placas cerâmicas para aplicações em blindagem (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014).

Na realização da prensagem, ocorrem simultaneamente a conformação e a compactação do pó cerâmico. Materiais de granulometria grosseira e pós granulados são normalmente conformados por compactação uniaxial em uma matriz metálica rígida (REED, 1995). Para a obtenção de um empacotamento mais eficiente, as partículas menores devem ocupar os interstícios entre as partículas maiores, o que contribui para reduzir a porosidade (PANDOLFELLI, 2000).

2.4.2.1 Prensagem uniaxial a frio

Ao se realizar uma prensagem unidirecional, isto é, uma compactação uniaxial, a carga pode ser aplicada unilateralmente (ação simples, bastando que o corpo a ser obtido possua pequena espessura, e que possua formato simples. Para peças mais

espessas e geometricamente complexas, a compactação deve ser realizada nos dois sentidos (dupla ação) (BRITO, 2005; OBERACKER, 2012; TRINDADE, 2012).

Durante a prensagem uniaxial, a pressão não é integralmente transmitida a todas as regiões da peça. Isso faz com que partes do corpo possuam diferentes densidades, ou seja, gradientes de densificação, acarretando num processo inicial de fissura na sinterização, causado pela concentração de tensões. Tal fato se deve ao atrito entre as partículas do pó a ser compactado e a parede da matriz (ALBARO, 2001; BRITO, 2005).

2.4.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo termicamente ativado que promove a remoção de poros entre partículas, seguida por contração do componente, restringindo ou não o crescimento de grão, além da formação de ligações fortes entre partículas vizinhas (ICHINOSE, 1987; SCHNEIDER, 1991; REED, 1995; SILVA, 1998; BRITO, 2005).

A força motriz para sinterização é a redução da área de superfície, proveniente da substituição de interfaces sólido-vapor (elevadas energias) por interfaces sólido-sólido (menores energias) (SCHNEIDER, 1991; ICHINOSE, 1987).

Na redução da porosidade, os vazios são totalmente ou parcialmente preenchidos por difusão atômica de massa. Esse transporte de matéria se dá por mecanismos diferentes quando existe líquido na estrutura, tendo-se então uma sinterização em presença de fase líquida, ou quando não há líquido, tem-se uma sinterização por fase sólida (SILVA, 1998).

2.4.3.1 Sinterização por fase líquida

Trata-se de uma sinterização favorecida pela presença de um líquido na estrutura, que pode ser um produto de uma reação eutética entre os componentes do sistema, ou da fusão de um desses componentes (TRINDADE, 2012).

Normalmente, nesse tipo de sinterização é desejado que os grãos sólidos sejam solúveis no líquido. Essa solubilidade faz com que o líquido molhe o sólido, aproximando os grãos por efeito de uma força de capilaridade. O efeito do molhamento é mostrado na FIG. 2.3.

As forças de capilaridade elevam o potencial químico nos pontos de tangência das partículas em relação às demais áreas. O gradiente de potencial químico provoca a dissolução dos átomos nesses pontos, aproximando os centros das partículas, que contraem e densificam. A energia superficial associada ao processo conduz ao aniquilamento dos poros, promovendo a formação de ligações fortes na microestrutura, elevando sua rigidez (GERMAN, 2009, TRINDADE, 2012).

De forma concomitante, a alta temperatura reduz a resistência do sólido pelo deslizamento dos grãos, favorecendo ainda mais a densificação. Altas taxas de difusão estão associadas aos líquidos, resultando em sinterização mais rápida ou em temperaturas menores (GERMAN, 2009).

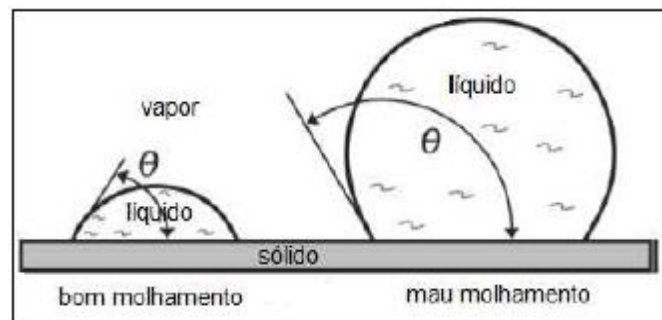


FIG. 2.3 Diferentes molhamentos sobre uma superfície horizontal. Quanto menor o ângulo de contato θ , melhor a molhabilidade (GERMAN, 2009).

Devido à solubilidade, as taxas de transporte do líquido, responsáveis tanto pelo crescimento dos grãos quanto pela densificação, são melhoradas. A energia superficial associada ao processo conduz à extinção dos poros. Com isso, há a formação de ligações forte na microestrutura fazem com que a rigidez seja aumentada (GERMAN, 2009; TRINDADE, 2012). A FIG. 2.4 ilustra a mudança da microestrutura durante a sinterização por fase líquida.

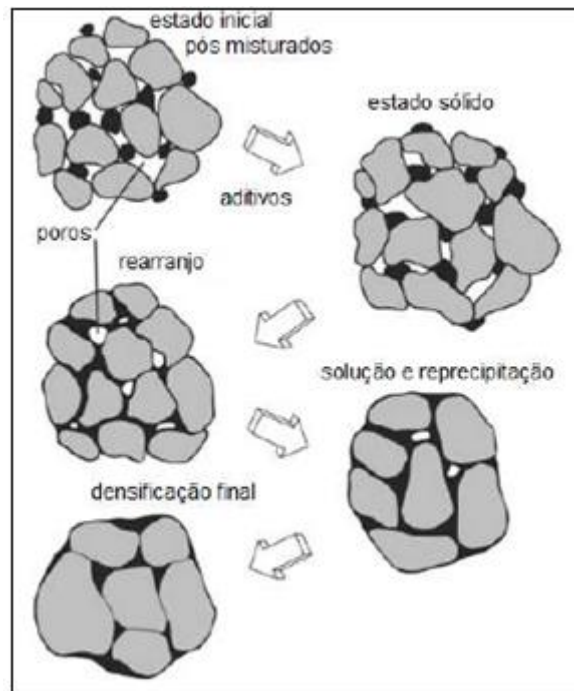


FIG. 2.4 Representação esquemática da mudança da microestrutura durante a sinterização em presença de uma fase líquida (GERMAN, 2009).

A microestrutura consiste de um sólido, vapor e de líquido, que substitui a interface sólido-vapor pelas interfaces líquido-sólido e líquido-vapor.

Na fase final, a microestrutura, composta de um sistema rígido, apresenta grãos sólidos que estão em contato com o líquido que ocupa o espaço entre eles. O crescimento do grão ocorre até a microestrutura evoluir, de forma lenta, para uma configuração de sólido-líquido de energia mínima, sendo geradas geometrias de grão de energia mínimas.

Os poros são aproximados a esferas isoladas, com porosidade total na fase final inferior a 8%, e uma microestrutura entrelaçada de grãos sólidos e líquidos, com poros isolados aproximadamente esféricos (GERMAN, 2009).

Na sinterização com fase líquida, o parâmetro controlador da taxa de difusão é o produto da taxa de difusão dos átomos de soluto no líquido e da espessura da camada líquida. O líquido é então a melhor trajetória para o transporte de massa, pois além da difusão em um líquido ser muito mais rápida que em um sólido, a espessura da camada líquida é, em geral, muitas vezes maior que a espessura do contorno, (TRINDADE, 2012).

2.4.3.2 Sinterização por fase sólida

Ocorre o transporte de material sem a presença de um líquido. É composta por um estágio inicial, um estágio intermediário e um estágio final (ROCHA, 1981; REED, 1995; GOMES, 2004; TRINDADE, 2012), como ilustra a FIG. 2.5.

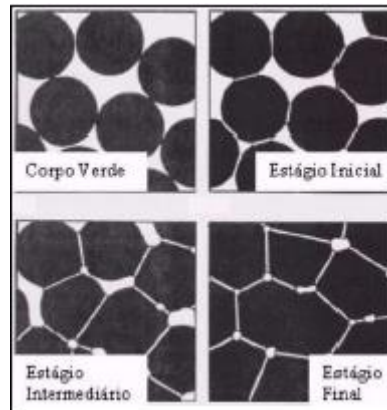


FIG. 2.5 Estágios inicial, intermediário e final do processo de sinterização (SCHNEIDER, 1991).

No estágio inicial, há uma elevada força motriz e o transporte de matéria é realizado em curtas distâncias. Dessa forma, há um rearranjo de partículas do pó (agregação) e formação de “pescoço” nos pontos em que as partículas se tocam. Não há crescimento do grão, dada a necessidade de um aumento da área específica e, conseqüentemente, de energia, para a migração dos contornos. O crescimento de grão só ocorre após a formação dos pescoços, finalizando o estágio inicial (ROCHA, 1981, REED, 1995, TRINDADE, 2012) Há uma pequena densificação com o coalescimento, tendo poros inicialmente abertos e interconectados.

O estágio intermediário é caracterizado pelo crescimento do tamanho dos pescoços. A quantidade de poros é uniforme e consideravelmente reduzida, com uma aproximação entre os centros das partículas (contração). Formam-se os contornos de grãos, que então se movimentam de forma que grãos maiores cresçam às custas de grãos menores. O fim desse estágio chega com os poros se tornando isolados, confinando o gás do ambiente da sinterização. A densidade já alcança a ordem de 90% da densidade teórica, sendo difícil a aniquilação dos poros. É nesse estágio em

que as propriedades do material são predominantemente desenvolvidas (ROCHA, 1981; REED, 1995; GOMES, 2004; BRITO, 2005; TRINDADE, 2012).

No último estágio, os poros isolados se tornam esféricos, ou seja, com menor energia superficial, e há um alto crescimento de grão. Os poros são lentamente eliminados por difusão de lacunas, promovendo uma pequena densificação. Para que a densidade teórica seja obtida, é necessário que o gás contido nos poros se difunda pela rede cristalina até a superfície livre (ROCHA, 1981; GOMES, 2004; BRITO, 2005; TRINDADE, 2012).

2.5 COMPORTAMENTO DINÂMICO DOS MATERIAIS

2.5.1 ONDAS DE CHOQUE

Os materiais respondem diferentemente às taxas de carregamento que lhes são impostas. No carregamento lento, há tempo disponível para que o esforço aplicado seja respondido por todo o corpo. Dessa forma, o processo de deformação percorre como uma sequência de etapas na qual o corpo permanece em equilíbrio estático, ou seja, em todos os instantes, o somatório das forças e dos momentos em todos os pontos é nulo.

Para altas taxas de carregamento, o fenômeno ocorre de forma mais localizada. Ou seja, existem regiões do corpo que ainda não sentiram a influência da passagem das ondas de tensão e de deformação. Esta perturbação localizada, provocada pelo carregamento dinâmico, propaga-se no sólido na forma de uma onda de tensão. Nesse processo, as tensões se deslocam pelo material com uma frente que delimita uma região deformada de outra não deformada. A transmissão da tensão interna se dá de átomo para átomo, deslocando-se através do corpo em velocidades específicas, que podem ser determinadas com boa aproximação.

As ondas de tensão podem ser descritas (ZUKAS, 1980, MEYERS, 1994) como:

- a) Longitudinais (C_L ou C_0): também denominadas irrotacionais, primárias, de dilatação ou tipo P (sismologia);

- b) Cisalhantes (C_S): também conhecidas como de distorção, transversais, isovolumétricas, secundárias;
- c) Superficiais ou de Rayleigh (C_R): ondas propagando-se superficialmente como ocorre nas ondas do mar;
- d) Interfaciais ou de Stonely e Love (ondas sísmológicas): ondas sísmicas;
- e) De flexão em barras ou placas: como em vibração de estruturas.

O comportamento balístico dos materiais está ligado à sua resposta dinâmica a altas taxas de deformação. Portanto, a solicitação externa imposta pode produzir como resposta ondas elásticas, ou plásticas ou de choque (TRINDADE, 2012).

A onda elástica é aquela que transmite tensões inferiores ao limite de escoamento do material, isto é, ainda no regime elástico do material. A velocidade da onda elástica (C_0) em um meio contínuo depende do módulo de elasticidade (E) e da densidade deste material (ρ), de acordo com a EQ. 2.1.

$$C_0 = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.1)$$

Quando o material solicitado for dúctil, independentemente de solicitação dinâmica ou quase estática, se a tensão aplicada ultrapassar a tensão de escoamento, o material deforma-se plasticamente. Com isso, a onda de tensão é decomposta em um componente precursor elástico e outro plástico. A velocidade da onda plástica é definida pela EQ. 2.2.

$$V_P = \sqrt{\frac{d\sigma/d\varepsilon}{\rho}} \quad (2.2)$$

onde $d\sigma/d\varepsilon$ é a inclinação da curva tensão (σ) versus deformação (ε) apresentada na FIG. 2.6, na região plástica, e ρ é a densidade (MEYERS, 1994, CARDOSO, 2005).

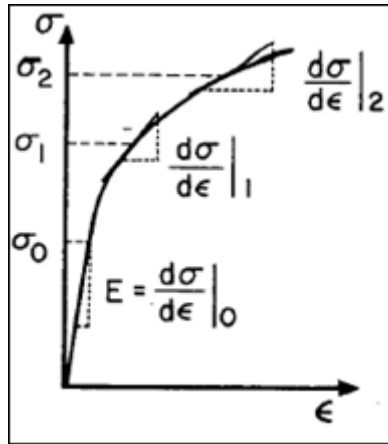


FIG. 2.6 Curva tensão (σ) versus deformação (ϵ) para materiais dúcteis (adaptado de MEYERS, 1994).

Ao ter o limite de escoamento dinâmico do material amplamente excedido pelas ondas de tensão, que possuem frente íngreme, as tensões cisalhantes podem ser desprezadas. Isto é possível quando o material passa a se comportar como se fosse um fluido, podendo então ser modelado com base na equação do gás perfeito. Tais ondas são provocadas por taxas de deformação intermediárias e altas ($10^2 s^{-1} < \dot{\epsilon} < 10^4 s^{-1}$), sendo então denominadas ondas de choque (MEYERS, 1994; GOLDSMITH, 2001). Diferenciando-se a equação de estado do gás ideal para um processo isentrópico, tem-se a EQ. 2.3.

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \quad (2.3)$$

onde P é a pressão, V o volume específico e γ é a constante politrópica dos gases (MEYERS, 1994).

O fenômeno da deformação dinâmica a elevadas taxas é governado pelas equações de conservação propostas por Rankine-Hugoniot (RANKINE, 1870; HUGONIOT, 1889). As equações 2.4, 2.5 e 2.6 representam, respectivamente, as manifestações da conservação de massa, momento e energia.

$$\rho_0 U_s = \rho(U_s - U_p) \quad (2.4)$$

$$(P - P_0) = \rho_0 U_s U_p \quad (2.5)$$

$$E - E_0 = \frac{(P+P_0)(V_0-V)}{2} \quad (2.6)$$

Onde: ρ_0 é a densidade inicial; ρ , a densidade final; U_s , a velocidade da onda de choque; U_p , a velocidade de partícula; P , a pressão final; P_0 , a pressão inicial; E , a energia final; E_0 , a energia inicial; V , o volume final; e V_0 , o volume inicial.

Utiliza-se também uma equação adicional, que relaciona velocidade de partícula com a velocidade da onda de choque. Trata-se de um ajuste polinomial obtido experimentalmente, denominado de equação de estado de um material, apresentada na EQ. 2.7.

$$U_s = C_0 + S_1 U_p + S_2 U_p^2 + S_3 U_p^3 + \dots \quad (2.7)$$

Para a maioria dos materiais, aproxima-se a EQ. 2.7 na EQ. 2.8.

$$U_s = C_0 + S U_p \quad (2.8)$$

As equações 2.4 a 2.7 são válidas para as condições estabelecidas por MEYERS (1994):

- a) A onda de choque é uma superfície descontínua e não possui espessura aparente;
- b) O módulo de cisalhamento (G) é desprezado no sólido submetido a pressões muito elevadas;
- c) Forças volumétricas (como a gravitacional) são desprezíveis, em comparação com o carregamento quasi-estático, bem como a condução de calor na frente de choque (processo adiabático);
- d) Não há comportamento elastoplástico;
- e) Não há transformação de fase; e
- f) A velocidade do pulso obrigatoriamente cresce com o aumento da pressão, segundo a EQ. 2.9.

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial U^2}\right) > 0, P \uparrow U \uparrow \quad (2.9)$$

A FIG. 2.7 apresenta uma frente de onda avançando em um corpo, separando uma região que já sentiu a passagem dessa frente, de outra região que ainda não interagiu com a frente da onda de choque.

Na FIG. 2.7(a), o pistão está parado, sendo o gás no seu interior está com pressão P_0 , densidade ρ_0 e velocidade $U_0 = 0$. Uma região de gás comprimido ocorre na frente do pistão quando o pistão é acelerado até a velocidade U_P , produzindo um plano que separa o fluido que se move do fluido ainda estacionário, chamado de frente de choque (TRINDADE, 2012; LUZ, 2014).

Num instante t_1 , representado na FIG. 2.7(b), há um deslocamento de $U_S \cdot t_1$ da região comprimida e um deslocamento de $U_P \cdot t_1$ do pistão. A região comprimida adquire densidade $\rho > \rho_0$ e pressão $P > P_0$. Na FIG. 2.7(c), representando um instante $t_2 > t_1$, pode ser observada uma tendência de aumento da região compactada ao longo do tempo, uma vez que $U_S > U_P$ (MEYERS, 1994, CARDOSO, 2005).

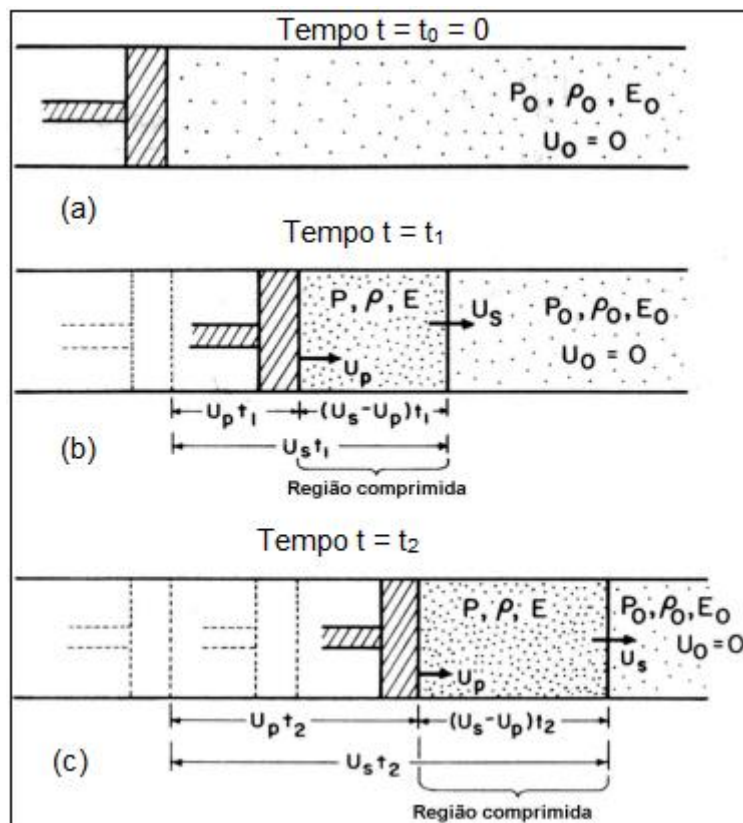


FIG. 2.7 Representação esquemática da propagação de uma região que foi chocada por um pistão se movendo em um cilindro e interagindo com fluido compressível, em um momento (a) anterior ao choque, (b) após um instante t_1 e (c) após um instante $t_2 > t_1$ (adaptado de MEYERS, 1994).

Uma região com maior amplitude de onda desloca-se mais rápido do que uma região de menor amplitude. Assim, uma onda de choque é definida como sendo uma descontinuidade de pressão, densidade e de temperatura ou energia interna. A reta de Rayleigh no gráfico pressão versus volume específico (FIG. 2.8), possui uma inclinação proporcional ao quadrado da velocidade da onda de choque U_s , que justifica a descontinuidade na pressão (ou densidade) durante o choque.

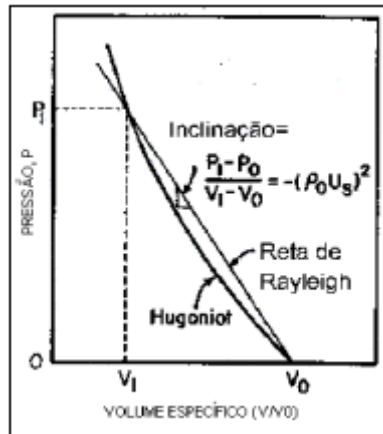


FIG. 2.8 Gráfico da reta de Rayleigh, representando a descontinuidade da pressão (adaptada de MEYERS, 1994).

2.5.2 IMPEDÂNCIA SÔNICA E A TÉCNICA DO CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS

Como pôde ser visto nas relações de Rankine-Hugoniot, o produto da densidade ρ de um material pela sua velocidade de propagação do som, aparece com bastante frequência. Este produto, dado pela EQ. 2.10, é uma propriedade do material, e é denominado impedância acústica (Z), também chamada de impedância sônica ou de resistência do som (MEYERS, 1994, BRENNAN, 2007).

$$Z = \rho \cdot C_0 \quad (2.10)$$

A impedância sônica determina como se dará a passagem de som entre dois materiais diferentes, descrevendo a sua reflexão, bem como suas características de transmissão. As ondas acústicas são refletidas nas interfaces entre materiais de diferentes impedâncias sônicas, e também na interface do material com o ar. A

diferença de impedâncias costuma ser chamada de descasamento de impedâncias. Um maior percentual de energia será refletido na interface quanto maior for a variação de impedâncias entre os meios envolvidos (MEYERS, 1994; BRENNAN, 2007).

Utiliza-se um coeficiente de reflexão R (EQ. 2.11), para descrever a quantidade de reflexão das ondas acústicas, enquanto a quantidade de transmissão é determinada pelo coeficiente de transmissão T (EQ. 2.12). Nas duas equações anteriormente referenciadas, considerou-se a passagem de onda acústica de um meio com a impedância Z_1 para um outro meio com a impedância Z_2 (BRENNAN, 2007):

$$R = \frac{(Z_2 - Z_1)^2}{(Z_2 + Z_1)^2} \quad (2.11)$$

$$T = \frac{4Z_2Z_1}{(Z_2 + Z_1)^2} \quad (2.12)$$

Portanto, pode-se verificar que a minimização da diferença entre as impedâncias sônicas provocará máxima transmissão de energia acústica. Em contrapartida, a maximização da diferença entre as impedâncias acústicas resultará em maior reflexão de energia, tornando mais fácil possível detectar heterogeneidades dentro de uma amostra, conforme descrito por Brennan (2007).

Ao passar pela interface entre dois materiais, uma onda acústica pode sofrer um desvio em sua trajetória. Com isso, a velocidade do som em cada material vai depender tanto da sua composição e das suas características físicas, bem como da sua densidade e das suas propriedades elásticas. Em consequência, pode ocorrer refração da onda, que é caracterizada pela sua mudança de direção e velocidade (BRENNAN, 2007).

Quando ocorre a refração em um material sólido, pode haver a transformação da forma de propagação da onda, em função das diferentes impedâncias sônicas e de ângulo de incidência não normal à interface. Dessa forma, uma onda longitudinal não perpendicular à interface pode promover o movimento de partículas na direção transversal, na forma de onda cisalhante (BRENNAN, 2007; TRINDADE, 2012).

No estudo da interação de uma onda de choque com diferentes materiais, utiliza-se uma técnica denominada casamento de impedâncias. Esta técnica aplicada à uma situação mais simples, considera um impacto planar entre duas superfícies paralelas, onde o projétil move-se perpendicularmente à superfície.

No impacto, o projétil animado por uma velocidade V_{imp} encontra o alvo, inicialmente em repouso. O impacto gera duas ondas de choque compressivas, uma viajando para dentro do projétil, com velocidade U_{S1} , e outra viajando para o dentro do alvo, com velocidade U_{S2} .

No entanto, há uma parte não comprimida do projétil, que ainda move-se na velocidade V_{imp} , e uma porção não comprimida do alvo, ainda em repouso. No momento do impacto, a velocidade das partículas é reduzida de V_{imp} para U_{P1} na porção comprimida do projétil. Enquanto que no alvo, as partículas são aceleradas para uma velocidade também U_{P1} .

Para se obter as equações que irão prever a pressão gerada nos materiais envolvidos no impacto, duas condições devem ser obedecidas na interface de impacto:

- i) As velocidades de partícula U_{P1} e U_{P2} do projétil e do alvo, respectivamente, devem ser iguais.
- ii) As pressões P_1 e P_2 no projétil e no alvo, respectivamente, também devem ser iguais, para que não haja outro pulso.

Esta técnica permite analisar a interação entre dois corpos, inclusive de materiais diferentes, sob impacto a altas velocidades. Materiais diferentes exibem, obviamente, propriedades diferentes. Logo, na interface de impacto entre materiais diferentes, pode haver a transferência de onda de choque de um meio de baixa impedância (A) para outro de alta impedância (B), ou a transferência de onda de choque de um meio de alta impedância (A) para outro de baixa impedância (B).

O primeiro caso está ilustrado na FIG. 2.9. A reta de Rayleigh aparece pontilhada. Na interface entre os materiais A e B, ocorrerá uma mudança de pressão de P_1 para a pressão de equilíbrio P_2 . Nesta representação, o material A desempenha o papel do projétil e o material B do alvo, já que o material A irá impactar o material B. Na FIG. 2.9(a) observa-se que o material de menor impedância (A) possui menor inclinação da curva Hugoniot do que aquela do material B de maior impedância.

Para determinar a pressão P_2 na interface, calcula-se a velocidade de partícula U_{P2} na interação entre os materiais A e B. Portanto, no impacto, a velocidade do projétil é reduzida de V_{imp} para U_{P2} , mesma velocidade das partículas do alvo que saíram do repouso. A interseção da curva Hugoniot do material B (alvo) com a curva Hugoniot

invertida do material A (projétil) permite determinar a velocidade de partícula U_{P2} na interação.

Os valores de U_{P2} e P_2 são obtidos mediante a aplicação das equações de conservação e de estado de ambos materiais. A FIG. 2.9(b) ilustra a variação do perfil de pressão com o tempo. Nela, a pressão passa de P_1 para P_2 quando a frente de choque atinge a interface. Neste instante, ocorre a decomposição da onda, com uma frente de pressão se propagando em A e outra em B.

Dessa forma, a frente de pressão retorna para o material A na forma de uma onda compressiva, com pressão $P_2 - P_1$. O pulso continua sua propagação, e a velocidade de partícula U_{P2} se mantém constante na região de alta pressão, em A e B. Dessa forma, garante-se a igualdade de pressões e de velocidades de partícula (MEYERS, 1994).

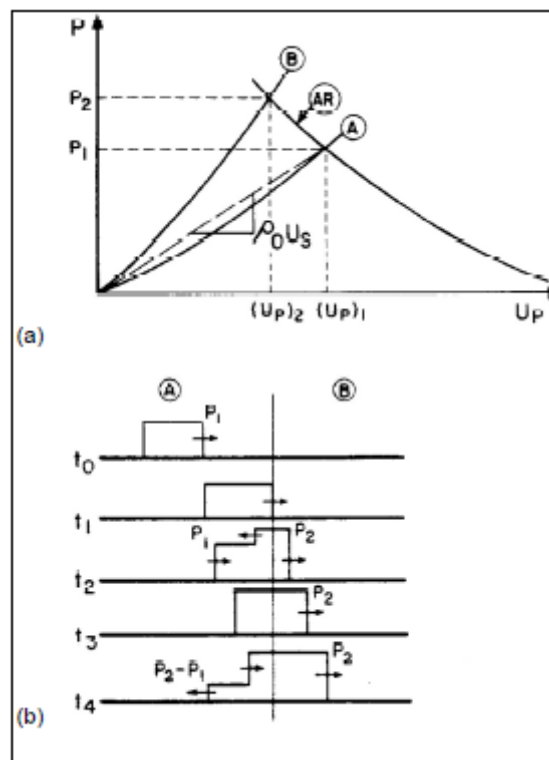


FIG. 2.9 Passagem de uma onda de choque de um meio com baixa impedância (A) para um meio de alta impedância (B): (a) Gráfico de pressão em função da velocidade de partícula, e (b) perfil de pressão (MEYERS, 1994).

A FIG. 2.10 representa a interação entre um meio de alta impedância (A) que colide com um meio de menor impedância (B). A inversão da curva Hugoniot do material A (AR) é necessária, a fim de se obter a pressão e a velocidade de partícula

na interface de impacto entre A e B. Essa inversão deve ser realizada na pressão P_1 , e a interseção da curva AR com a curva Hugoniot direta do material B determina a pressão P_2 , como mostra a FIG. 2.10(a). Para essa interação, tem-se que $P_2 < P_1$, o que produz um pulso que se propagará no material impactante A. Esse pulso viaja até encontrar a frente de onda de onda primário e, com esse encontro, surge um pulso de tensão trativa, que se propaga em ambas as direções (FIG. 2.10(b)). A onda trativa, dependendo de sua amplitude, pode promover estilhaçamento do material.

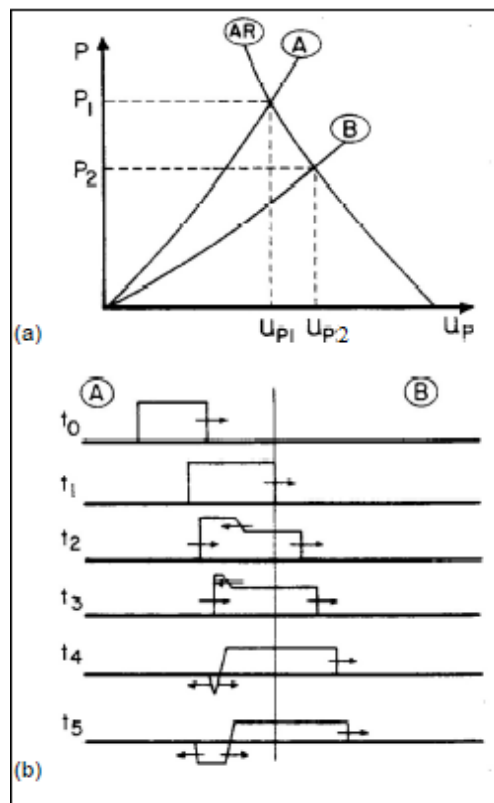


FIG. 2.10 Passagem de uma onda de choque de um meio com alta impedância (A) para um meio de baixa impedância (B): (a) Gráfico de pressão em função da velocidade de partícula, e (b) perfil de pressão (MEYERS, 1994)

Assim, considerando um alvo de material cerâmico poroso, a energia necessária para que uma onda de choque se propague é maior do que em um material denso. Isso se deve ao fato dos cerâmicos serem porosos, e esses vazios dissipam energia da onda de choque, promovendo um aquecimento localizado. A EQ. 2.13 permite quantificar a energia consumida.

$$EN = \frac{P(V_{00}-V)}{2} \quad (2.13)$$

onde EN é a energia consumida pela onda de choque, P é a pressão, V_{00} é o volume do material poroso antes da passagem da onda, e V é o volume comprimido pela aplicação da pressão P após a passagem da onda.

2.5.3 FRATURA DINÂMICA

2.5.3.1 Aspectos Gerais

No evento da fratura dinâmica, há uma sucessão de quebra de ligações e criação de vazios no material que anteriormente estava intacto. A fratura dinâmica é mais intensa na presença de pulso trativo. Ele surge quando ondas de choque de natureza compressiva são refletidas, ou numa superfície livre, ou numa interface com um material de menor impedância sônica. Dessa forma, é possível produzir estilhaçamento ("*spalling*") (ZUKAS, 1982; MEYERS, 1994).

Como principais características de uma fratura dinâmica, podem ser citadas a presença de ondas de tensão e a nucleação de trincas em várias regiões do corpo. As ondas de tensão são provenientes das elevadas taxas de carregamento externo aplicadas no material, e que se propagam dentro deste a partir do ponto de impacto. A nucleação da trinca em vários sítios possibilita grandes diferenças de morfologia da fratura (MEYERS, 1994).

Basicamente, a fratura pode ocorrer de modo frágil ou dúctil. Na fratura frágil, as trincas mantêm pontas agudas ("*sharp crack tip*") durante sua propagação, como ilustra a FIG. 2.11(a), geralmente com orientações cristalográficas definidas. Tais trincas, denominadas de clivagem, podem também propagar-se entre grãos individuais, sendo então chamadas de trincas intergranulares, conforme a FIG. 2.11(b).

Na fratura em materiais dúcteis, há deformação plástica antes da ruptura. Assim, a propagação da trinca demanda uma maior quantidade de energia, e a ponta da trinca torna-se arredondada ("*blunted crack tip*"). À frente da trinca, vazios são

nucleados e têm seu tamanho aumentado pela deformação plástica. Em seguida, os vazios coalescem e incorporam-se à ponta da trinca, aumentando-a (FIG. 2.11(c)) (MEYERS, 1994; TRINDADE, 2012).

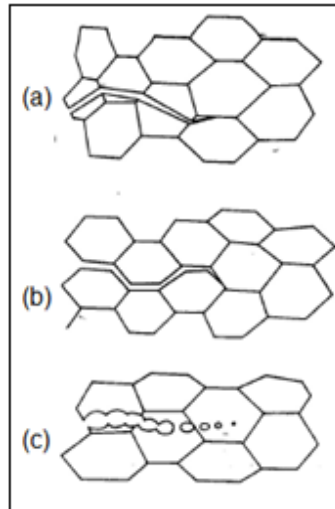


FIG. 2.11 Diferentes modo de fratura: (a) frágil transgranular, (b) frágil intergranular, e (c) dúctil transgranular (MEYERS, 1994; SOUSA, 1999).

Trincas são defeitos concentradores de tensão. Portanto, as tensões na ponta da trinca são significativamente elevadas em relação as tensões que atuariam no material isento de trinca. Quando a intensidade da tensão na ponta da trinca atinge um determinado nível crítico, chamado de fator de intensidade de tensão crítico (K_{IC}), a trinca propaga-se rapidamente de maneira catastrófica. Sendo assim, para diferentes condições de contorno, a determinação do K_{IC} é dada pela EQ. 2.14.

$$K_{IC} = K\sigma_f\sqrt{\pi a_c} \quad (2.14)$$

onde K_{IC} é uma propriedade do material sob baixa taxa de deformação, K é um parâmetro genérico, σ_f é a tensão na fratura e a_c é o comprimento da trinca.

Dada a baixíssima ou quase nula deformação plástica na ponta da trinca em materiais cerâmicos pouca energia é consumida, o que se traduz em baixos valores de K_{IC} para tais materiais frágeis. Há mecanismos de tenacificação que elevam o K_{IC} dos materiais cerâmicos. Pode-se adicionar fibras de reforço à matriz cerâmica, realizar uma transformação martensítica de uma 2ª fase na matriz, ou introduzir

microtrincas na matriz cerâmica. Os referidos mecanismos de aumento de tenacidade estão representados na FIG. 2.12.

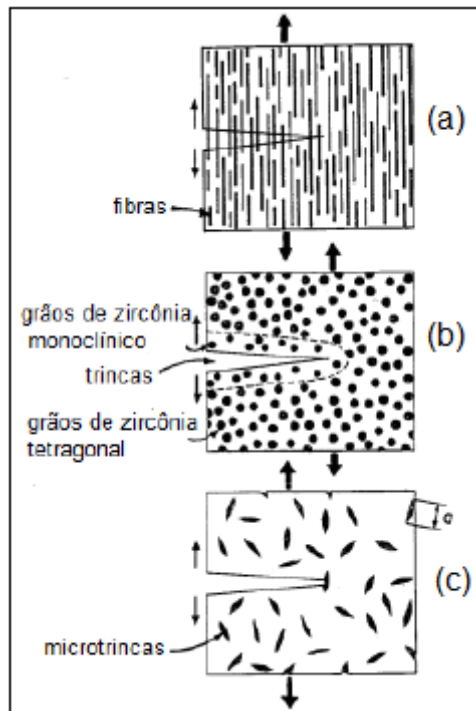


FIG. 2.12 Exemplos de mecanismos de tenacificação para cerâmicas por (a) reforço por fibras, (b) transformação martensítica e (c) microtrincas (adaptada de TRINDADE, 2012).

2.5.3.2 Modelo de Fragmentação Dinâmica de Cerâmicas

Louro (1988, 1989, 1990) e Meyers (1994) desenvolveram um modelo que descreve o tamanho dos fragmentos de um material cerâmico submetido à uma onda compressiva uniaxial. Neste modelo, considerou-se três fatores essenciais para a fragmentação dinâmica: a nucleação; o crescimento; e o coalescimento das microtrincas. A FIG. 2.13 ilustra o referido modelo.

A fragmentação dinâmica inicia-se a partir do momento e do local de impacto. Cria-se uma onda compressiva de frente esférica, que desperta tensões trativas, que propaga trincas radiais a partir do ponto de impacto. Ao alcançar uma superfície livre, a onda inicialmente compressiva reflete-se e torna-se trativa, gerando trincas adicionais.

A presença de defeitos pré-existent no material cerâmico atua como sítios preferenciais para a nucleação de microtrincas na passagem da onda compressiva (FIG. 2.13(a)). Isto ocorre devido ao surgimento de estados trativos em regiões localizadas. Com a tensão subsequente, essas microtrincas crescem a uma dada velocidade, limitada pelo valor máximo das ondas de superfície de Rayleigh (MEYERS, 1994), conforme ilustrado na FIG. 2.13(b). As microtrincas crescem, transformam-se em trincas que continuam crescendo independentemente (FIG. 2.13(c)), e então coalescem (FIG. 2.13(d)), gerando fragmentos do cerâmico.

Em poros esféricos, microtrincas nucleiam paralelamente à carga aplicada. Para os poros elípticos, as superfícies de menor raio de curvatura se tornam os sítios preferenciais para a geração de microtrincas. Na alumina policristalina, a nucleação de microtrincas ocorre preferencialmente nos contornos de grãos, dada a anisotropia elástica (TRINDADE, 2012).

O pulso compressivo promove a iniciação de microtrincas nos materiais cerâmicos. Assim, a onda trativa oriunda da reflexão na superfície livre provoca mais danos do que ocorreria se material não impactado fosse inicialmente atravessado por um pulso trativo (LOURO, 1988, LOURO, 1990 MEYERS, 1994).

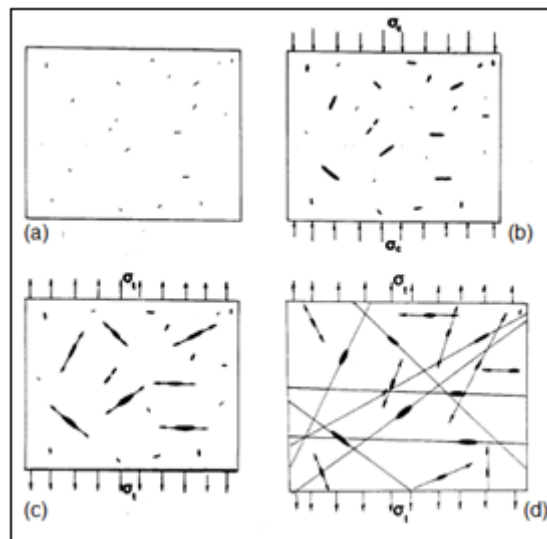


FIG. 2.13 Modelo de fragmentação de cerâmicos, considerando (a) defeitos pré-existent, (b) ativação e crescimento controlado dos defeitos, (c) crescimento dinâmico dos defeitos ativados e nucleação de novos defeitos, e (d) coalescência e fragmentação (adaptado de MEYERS, 1994).

2.6 BLINDAGEM MULTICAMADA

Geralmente, sistemas de blindagem mais eficientes geralmente são compostos por camadas de diferentes materiais. Isso visa explorar as diferentes propriedades de cada um desses materiais, que combinadas otimizam o desempenho da blindagem. Assim, na blindagem multicamada as propriedades dos diferentes materiais complementam-se de modo a evitar a penetração do projétil e preservar a integridade do alvo (MEDVEDOVSKI, 2010; LUZ, 2014; SILVA *et. al.*, 2014). A FIG. 2.14 apresenta esquematicamente um exemplo de blindagem multicamada.

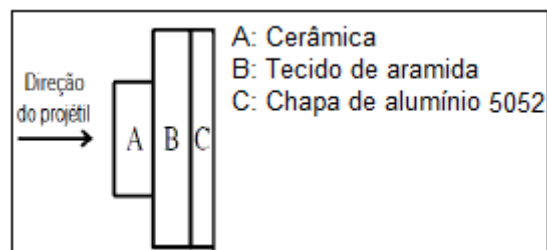


FIG. 2.14 Esquema ilustrando uma blindagem multicamada (adaptada de LUZ, 2014).

Os materiais cerâmicos, por apresentarem elevada resistência à compressão e alta dureza, são normalmente utilizados como o primeiro componente em uma blindagem multicamada. Sua principal função é dissipar boa parte da energia do projétil através da fragmentação da sua ponta bem como da fragmentação da camada cerâmica.

A segunda camada, atrás do cerâmico, pode ser tanto de uma fibra polimérica de alta resistência, como é o caso da aramida, ou de polietileno de ultra alto peso molecular, bem como constituída por compósitos de matriz polimérica e fibras.

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas no IME com o objetivo de aperfeiçoar o componente cerâmico, tanto pela redução do custo quanto pelo seu desempenho. Neste esforço, Gomes (2004) buscou, entre outras coisas, reduzir a temperatura de sinterização da alumina. Para isto, adicionou diferentes frações de nióbia à alumina, utilizando diferentes temperaturas de sinterização. Seus resultados indicaram que a adição de 4% de nióbia na alumina possibilitou a redução da temperatura de sinterização para 1450°C.

Posteriormente, Jesus (2016) aditivou o composto cerâmico 96% Al_2O_3 –4% Nb_2O_5 com LiF para reduzir sua temperatura de sinterização. Utilizou frações de 1%, 2% e 3% em peso de fluoreto de lítio. Foi observado que a adição de 1% permitiu elevada densificação na temperatura de sinterização de 1350°C. Neste trabalho de tese, um dos objetivos foi refinar a adição de LiF iniciada por Jesus (2016), bem de como avaliar o comportamento dinâmico de um sistema de blindagem constituído pelo componente cerâmico desenvolvido neste trabalho.

Atualmente, pesquisas têm sido feitas utilizando fibras naturais em matrizes poliméricas. A função dessa camada intermediária é conter os fragmentos da primeira camada de material frágil, além de ajudar na dissipação de energia do projétil. Foram estudadas fibras de curauá e cana-de-açúcar (SILVA, 2014; BRAGA, 2015), de juta (LUZ, 2014), de sisal (ARAUJO, 2015), de bambu (CRUZ, 2015), e de rami (MILANEZI, 2015). Todas as fibras analisadas apresentaram comportamento similar ou superior ao apresentado pela fibra sintética aramida, atualmente utilizada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ALUMINA

A alumina utilizada neste trabalho foi adquirida na empresa Treibacher Scheifmittel, apresentando tamanho médio de partícula da ordem de 3 μm . A TAB. 3.1 apresenta a análise química da alumina utilizada, com dados fornecidos pela empresa fabricante.

TAB. 3.1 Composição química da alumina

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

3.2 ÓXIDO DE NIÓBIO

A nióbia HP utilizada como um dos aditivos de sinterização foi produzida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). A análise química desta nióbia, conforme informação do fabricante, é apresentada na TAB. 3.2.

TAB. 3.2 Análise química do óxido de nióbia.

Elemento	Quantidade
Nb_2O_5 (%)	99,5
Ta (ppm)	745
Ti (ppm)	240
Fe (ppm)	136
Sn (ppm)	95
Si (ppm)	66

3.3 FLUORETO DE LÍTIO

O fluoreto de lítio (LiF) da marca Vetec, foi também utilizado como aditivo de sinterização neste trabalho. A análise química deste produto é apresentada na TAB. 3.3, com informações do fabricante.

TAB. 3.3 Análise química do fluoreto de lítio.

Elemento	Quantidade
LiF (%)	98
Cl (%)	0,02
HF (%)	0,02
SO ₄ (%)	0,02
Fe (%)	0,005
Cu (%)	0,005
Ni (%)	0,005
Pb (%)	0,005

3.4 POLIETILENOGLICOL

Para conferir uma melhor resistência mecânica ao corpo verde, utilizou-se o ligante orgânico polietilenoglicol 400 (PEG), da marca Vetec. No processamento cerâmico, o polietilenoglicol também reduz a tensão superficial da mistura cerâmica, o que eleva a eficiência da homogeneização dos pós cerâmicos processados (CHIMELLI, 2010). A TAB. 3.4 apresenta as propriedades do PEG, de acordo com os dados do fornecedor.

TAB. 3.4 Propriedades do polietilenoglicol.

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

3.5 ARAMIDA

A aramida é uma fibra sintética que possui excelentes propriedades mecânicas e, pelo seu já conhecido desempenho balístico, é comumente empregada como parte intermediária em um sistema de blindagem multicamada. Neste trabalho, foi utilizada aramida de trama S745 e gramatura 460 g/m² da empresa LFJ Blindagens, Comércio e Serviços S.A.

A parte intermediária da blindagem multicamada estava sob a forma de placas de 8 camadas coladas por neopreme, com cada corpo de prova balístico contendo duas placas com a configuração descrita. Foram acrescentadas duas monocamadas de tecido, com adesivo de poliuretano, para que a espessura fosse próxima a 10 mm. Foi inserida ainda uma única camada de aramida à frente da cerâmica, com a finalidade de auxiliar na contenção dos fragmentos.

3.6 CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

A mistura inicial é composta, em peso, por 94,53% de alumina, 3,94% de nióbia e 1,53% de PEG. Essa proporção é utilizada pois, com a evaporação do PEG, a nióbia passa a representar 4% em peso. Tal composição foi escolhida por ter sido aquela que apresentou melhores resultados em testes balísticos em trabalhos anteriores (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014).

Neste trabalho inicialmente avaliou-se o comportamento da sinterização da composição cerâmica na qual adicionou-se LiF ao compósito 96% Al₂O₃ e 4% em peso de Nb₂O₅. Foram investigadas as seguintes adições em peso de LiF: 0,0%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25% e 1,5%. A escolha dessas adições foi feita buscando aperfeiçoar estudo anterior desenvolvido por Jesus (2016), no qual a adição de 1,0% em peso de LiF ao mesmo compósito apresentou melhor comportamento de sinterização. Variou-se também a temperatura (1300, 1350 e 1400°C) de sinterização, mantendo um patamar de 3 horas. A TAB. 3.5 apresenta a classificação e identificação

das amostras utilizadas para verificação da densificação e densidade do composto cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ para cada adição de LiF.

TAB. 3.5 Classificação das amostras utilizadas nas medidas de densidade e densificação.

Adição de LiF	Temperatura de sinterização (°C)		
	1350	1300	1400
Grupo A (0,50%)	A1 – A5	A6 – A10	A11 – A15
Grupo B (0,75%)	B1 – B5	B6 – B10	B11 – B15
Grupo C (1,00%)	C1 – C5	C6 – C10	C11 – C15
Grupo D (1,25%)	D1 – D5	D6 – D10	D11 – D15
Grupo E (1,50%)	E1 – E5	E6 – E10	E11 – E15
Grupo F (0,00%)	F1 – F5	F6 – F10	F11 – F15
Grupo G (0,25%)	G1 – G5	G6 – G10	G11 – G15

Posteriormente, avaliou-se pela primeira vez o comportamento balístico da composição alumina-nióbia-fluoreto de lítio dentre aqueles que apresentaram melhor densificação quando variou-se não apenas a composição, mas também a temperatura de sinterização, conforme programado.

3.7 OBTENÇÃO DOS PÓS

3.7.1 PREPARAÇÃO DA MISTURA

Na preparação dos corpos cerâmicos, seguiu-se o processamento cerâmico convencional, que inicia-se com a mistura dos pós. A alumina, a nióbia, o fluoreto de lítio, e o PEG foram pesados na balança digital AG 200, da Gehaka, com precisão de 0,0001 g. A FIG. 3.1 mostra a balança utilizada. Preparou-se a mistura de referência inicial (alumina, nióbia e PEG) que resultou em 96% de alumina e 4% de nióbia após a eliminação do ligante.



FIG. 3.1 Balança digital AG 200, da marca Gehaka.

O PEG foi aquecido até 70°C e dissolvido em água ultra pura antes de ser adicionado à mistura. Esse procedimento potencializa as propriedades do ligante. Nesta etapa, utilizou-se uma placa de aquecimento da marca Quimis, modelo Q261 (FIG. 3.2).



FIG. 3.2 Agitador magnético com aquecimento Q261, da marca Quimis

3.7.2 MOAGEM

Nesta etapa do processamento, adicionou-se água ultra pura à mistura a fim de conferir uma boa homogeneização dos pós e do ligante numa moagem a úmido. Utilizou-se o moinho de bolas MA 500, da marca Marconi conforme mostrado na FIG. 3.3. Este processo de cominuição e homogeneização da mistura com bolas de alumina teve duração de 8 horas. O revestimento interno do jarro do moinho utilizado (FIG. 3.3b) também é constituído por alumina, o que preveniu uma possível contaminação.

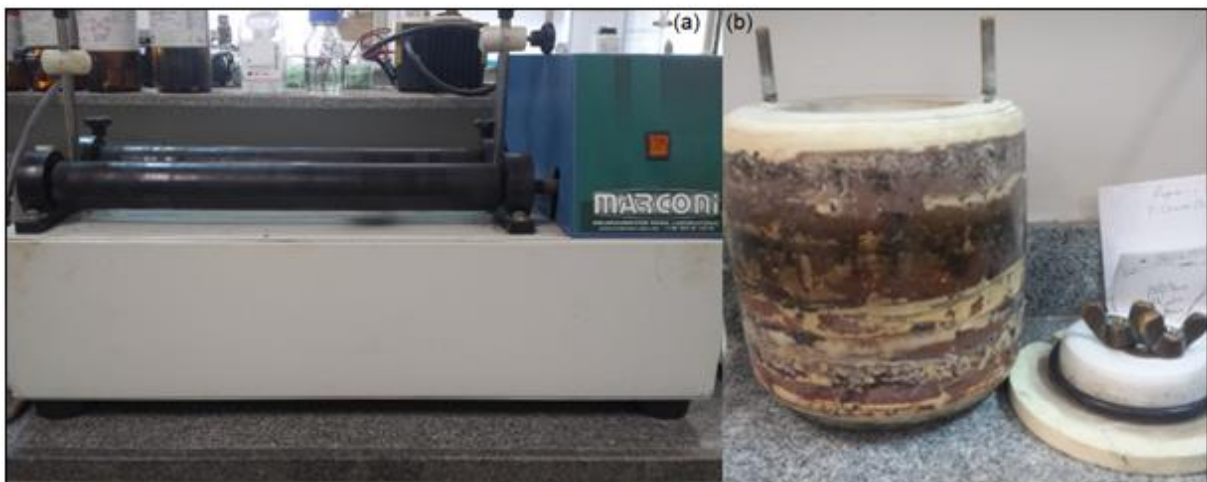


FIG. 3.3 Equipamento de moagem (a) Marconi MA 500 e (b) jarro do moinho com interior feito de alumina.

3.7.3 SECAGEM

Após a cominuição e homogeneização da mistura, foi procedida a secagem do pó úmido foi realizada em uma estufa da marca ELKA à temperatura de 70°C por 48h. A estufa utilizada é apresentada na FIG. 3.4.



FIG. 3.4 Estufa Elka utilizada para a secagem do pó.

3.7.4 DESAGLOMERAÇÃO DO PÓ E PENEIRAMENTO

A mistura seca dos pós foi macerada e desaglomerada em gral e pistilo cerâmicos. Em seguida, peneirou-se a mistura utilizando-se uma peneira DIN 4188 de abertura de 0,250 mm, auxiliada por um agitador da marca GF modelo TWB (FIG. 3.5).



FIG. 3.5 Equipamento da +GF+ para peneirar pós, composto por: (a) agitador TWB; (b) peneira DIN 4188, com abertura de 0,250 mm.

3.7.5 ADIÇÃO DO LIF

Após a preparação da mistura inicial de referência contendo 96% em peso de alumina e 4% em peso de nióbia, seguiu-se as adições das diferentes frações em peso de fluoreto de lítio informadas anteriormente. Para isso, foram reproduzidas as mesmas etapas do processamento realizadas para a obtenção da mistura inicial de referência.

3.7.6 PRENSAGEM UNIAXIAL A FRIO

Nesta etapa do processamento cerâmico, procedeu-se a conformação mecânica do pó e a produção do corpo verde. Para esta etapa, anterior à sinterização, utilizou-se três matrizes distintas. Uma matriz menor de 20 mm de diâmetro interno (FIG. 3.6(a)) foi utilizada para a obtenção de corpos de prova necessários para o estudo do comportamento de sinterização das diferentes composições, através das medidas de densidade e percentual de densificação. Cada amostra produzida nesta matriz continha 5 gramas do pó cerâmico.

Uma segunda matriz metálica maior com 57 mm de diâmetro interno (FIG. 3.6(b)), utilizou 60 gramas de material para obter amostras empregadas para determinar propriedades elásticas por meio de ensaios não destrutivos. As mesmas amostras também foram posteriormente submetidas a ensaios balísticos para quantificar de energia absorvida por ocasião do impacto.

A FIG 3.6(c) mostra uma terceira matriz de seção reta hexagonal, utilizando 100 gramas de material, destinadas ao componente cerâmico do sistema de blindagem utilizado. Estas amostras permitiram avaliar comparativamente o desempenho balístico do sistema de blindagem utilizando a composição cerâmica desenvolvida nesta tese.

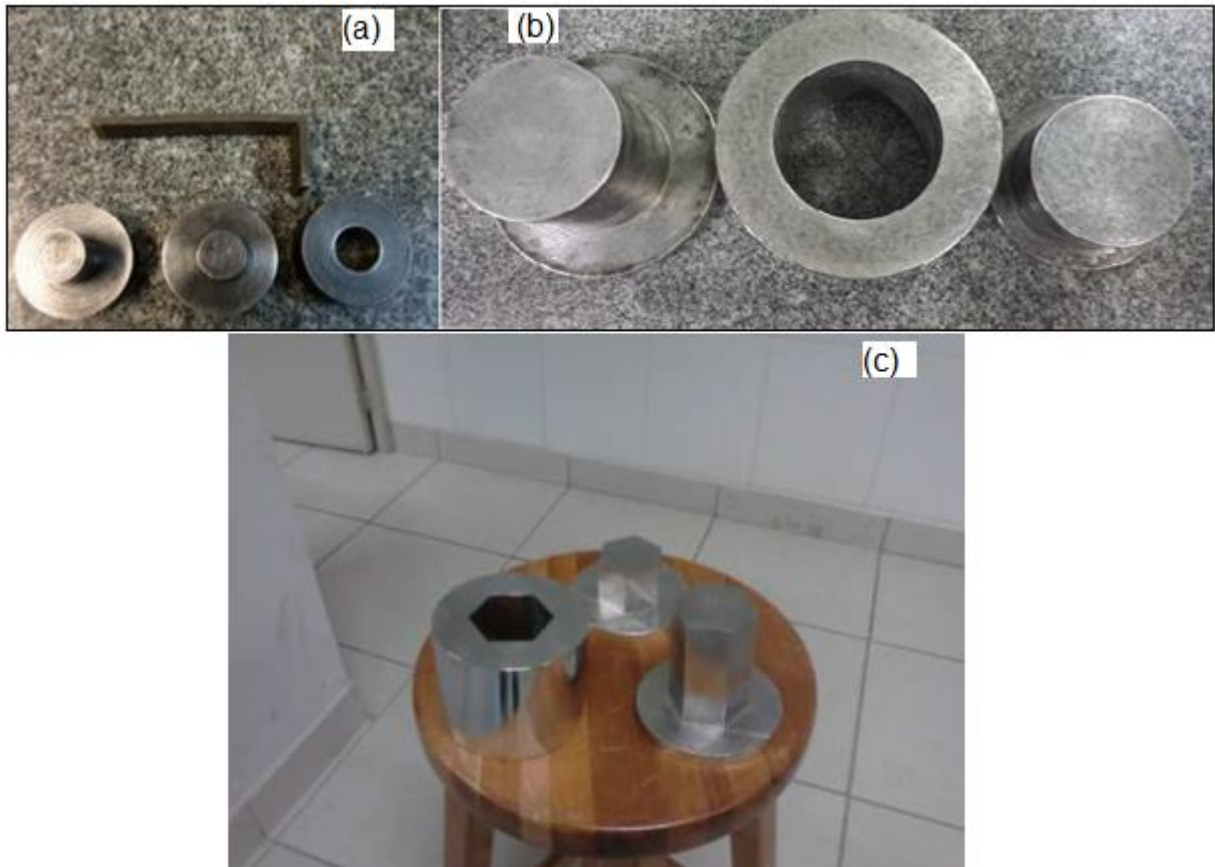


FIG. 3.6 Matrizes de conformação utilizadas neste trabalho: (a) diâmetro interno de 20 mm (JESUS, 2016), (b) diâmetro interno de 57 mm, e (c) hexagonal (TRINDADE, 2012).

A prensagem das matrizes utilizou uma prensa hidráulica com capacidade de 30 toneladas da marca SKAY, apresentada na FIG. 3.7. Inicialmente, aplicou-se uma pré-carga, de 15 MPa, para manter a camisa flutuante suspensa. Em seguida, aumentou-se a carga aplicada, até obter uma pressão total de 50 MPa, mesma pressão utilizada por Gomes (2004).



FIG. 3.7 Prensa hidráulica da marca SKAY com capacidade de 30 ton.

3.7.7 ROTA DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização das amostras foi feita num forno modelo FE-1700 da marca INTI (FIG. 3.8), e teve por base o mesmo ciclo térmico adotado por outros trabalhos do IME (GOMES, 2004; TRINDADE, 2013; CHAGAS, 2014; LUZ, 2014). Como distinções, devido às particularidades desta pesquisa, introduziu-se: a diminuição da temperatura final de sinterização, e a inclusão de um patamar extra à 1000°C por um período de 1 hora para potencializar a contribuição do aditivo de sinterização (LiF). Assim sendo, o ciclo térmico adotado na sinterização está discriminado:

- 1) Aquecimento de 25°C até 158°C à taxa de 1°C/min;
- 2) Patamar de aquecimento de 158°C por 1h;
- 3) Aquecimento de 158°C até 375°C à taxa de 1°C/min;
- 4) Aquecimento de 375°C até 1000°C à taxa de 8°C/min;
- 5) Patamar de aquecimento de 1000°C por 1h;
- 6) Aquecimento de 1000°C até a temperatura final de sinterização (1350°C; 1300°C; ou 1400°C) à taxa de 5°C/min;
- 7) Patamar de sinterização à temperatura final de sinterização (1350°C; 1300°C; ou 1400°C) por 3h.



FIG. 3.8 Forno FE-1700 da marca INTI utilizado na sinterização.

O PEG foi eliminado ao final do ciclo térmico. A inserção do patamar a 1000°C por uma hora se deve à fusão do fluoreto de lítio, molhando a fase sólida e assim favorecer a sinterização em presença de fase líquida. No final do ciclo térmico, o resfriamento se deu a uma taxa de 3°C/min até 700°C, quando então o forno foi desligado.

3.8 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO A VERDE

A densidade a verde dos corpos de prova obtidos após a prensagem, foi medida pelo método geométrico, ou seja, através da razão massa pelo volume (EQ. 3.1). A densificação percentual foi calculada em termos do percentual da densidade teórica, conforme descrito pela EQ. 3.2.

$$\rho_{verde} = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

$$Densif_{verde} = \left(\frac{\rho_{verde}}{\rho} \right) \times 100\% \quad (3.2)$$

onde ρ_{verde} é a densidade a verde, m é a massa em gramas do corpo, V é o volume em cm^3 do corpo, $Densif_{verde}$ é a densificação percentual a verde, e ρ é a densidade teórica do corpo.

A densidade teórica do corpo verde foi obtida utilizando-se a regra das misturas, a partir dos valores conhecidos de densidade teórica da alumina, da nióbia e do fluoreto de lítio. A TAB. 3.6 apresenta os valores considerados. As massas foram medidas pela balança digital AG 200 da Gehaka, enquanto que as dimensões (diâmetro e espessura) foram aferidas por um paquímetro da marca Mitutoyo, com precisão de 0,05 mm.

TAB. 3.6 Densidade teórica das composições utilizadas.

Composição (em peso)	Densidade teórica (g/cm ³)
100% Al ₂ O ₃	3,9800
100% Nb ₂ O ₅	4,6000
100% LiF	2,6350
96% Al ₂ O ₃ + 4% Nb ₂ O ₅	4,0048
99,75% (96% Al ₂ O ₃ + 4% Nb ₂ O ₅) + 0,25% LiF	4,0014
99,5% (96% Al ₂ O ₃ + 4% Nb ₂ O ₅) + 0,50% LiF	3,9980
99,25% (96% Al ₂ O ₃ + 4% Nb ₂ O ₅) + 0,75% LiF	3,9945
99,0 % (96% Al ₂ O ₃ + 4% Nb ₂ O ₅) + 1,0% LiF	3,9911
98,75% (96% Al ₂ O ₃ + 4% Nb ₂ O ₅) + 1,25% LiF	3,9877
98,5% (96% Al ₂ O ₃ + 4% Nb ₂ O ₅) + 1,50% LiF	3,9843

3.9 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A densidade, a densificação e a porosidade das amostras sinterizadas foram obtidas após a realização do ensaio de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 6220:2011. Na realização desse ensaio, procedeu-se à fervura das amostras, que podem ser vistas na FIG. 3.9, em água pura por uma hora, para remoção de ar e impureza dos poros. Esta metodologia também utilizada em trabalhos anteriores do IME, sempre com resultados satisfatórios. O aquecimento foi feito em um agitador magnético com aquecimento da marca Quimis (Q261).

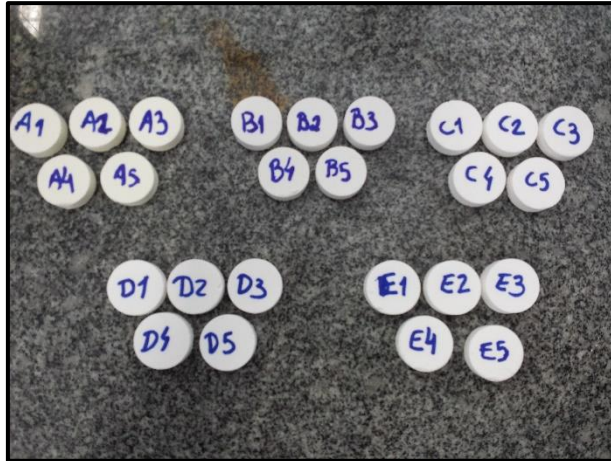


FIG. 3.9 Corpos de prova utilizados para aferir a densidade e densificação.

No ensaio de Arquimedes, as amostras foram imersas em água ultra pura, suspensas por um suporte. Assim, obteve-se a massa imersa (m_i) de cada amostra. Em seguida, retirou-se a umidade superficial das amostras com o auxílio de um tecido levemente umedecido para então aferir-se da massa úmida (m_u). Finalmente, as amostras foram secas em estufa, por aproximadamente 1 hora, para obter a massa seca (m_s).

De posse dos valores das massas imersa, úmida e seca, foi possível calcular o volume aparente (V_{ap}), a porosidade aparente (P_{ap}) e a densidade aparente, através das EQ. 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente. Adotou-se o valor de $1,0 \text{ g/cm}^3$ para a densidade da água (ρ_{liq}) utilizada no ensaio.

$$V_{ap}(cm^3) = \frac{m_u - m_i}{\rho_{liq}} \quad (3.3)$$

$$P_{ap}(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{\rho_{liq} \times V_{ap}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

$$\rho_{ap}(g/cm^3) = \frac{m_s}{V_{ap}} \quad (3.5)$$

3.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a determinação das fases e estruturas presentes no material. Nesta técnica, quando um feixe de raios X incide sobre um material, há um espalhamento sofrido pela interação deste com os átomos, dispostos em arranjo cristalino ou não. Para isso, mediu-se a intensidade do feixe refletido e as distâncias interplanares, de acordo com a lei de Bragg

Este ensaio foi realizado no IME, com o equipamento X'Pert³ Powder da Panalytical. Realizou-se DRX dos pós de alumina, nióbia e fluoreto de lítio como recebidos, bem como de cada composto cerâmico investigado, tanto a verde quanto sinterizado. A análise foi feita na faixa de 20° a 90°, com passe de 0,02° e tempo de 2 segundos, utilizando feixe de cobre.

3.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS OU EDX)

A microestrutura das amostras sinterizadas, bem como as suas superfícies de fratura, foram observadas com a ajuda de um microscópio eletrônico de varredura. Utilizou-se os microscópios eletrônicos da marca modelo QUANTA FEG 250 do IME, e da marca Hitachi modelo TM3000 do IEN. Nestas observações, foi possível analisar a superfície de fratura das amostras, possíveis sítios de propagação de trincas, a formação de novas fases após a sinterização, bem observar precipitados e estimar o tamanho de grão. Foi possível determinar a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras por EDS/EDX acoplados aos respectivos microscópios.

3.12 DUREZA

Uma das funções da camada cerâmica em uma blindagem multicamada é a de fragmentar o projétil. A capacidade dessa fragmentação aumenta com o aumento da dureza da camada cerâmica. Dessa forma, uma elevada dureza é de grande relevância para erodir a ponta do projétil e reduzir sua capacidade de penetração. Por definição, a dureza pode ser entendida como sendo a resistência de um material ao risco, corte, desgaste, abrasão e à usinagem (ASKELAND, 2008; CALLISTER, 2012). Neste trabalho, o ensaio de dureza foi realizado no CEPEL utilizando o microdurômetro Buehler MICROMET 5104, utilizando uma carga de 1 kgf.

3.13 PROPRIEDADES ELÁSTICAS

As propriedades elásticas das amostras investigadas foram determinadas utilizando-se a técnica de excitação por impulso. Esta técnica consiste em aplicar uma leve excitação mecânica no corpo de prova, que vibra devido às suas frequências naturais e emite um sinal sonoro característico. Tais frequências de vibração permitem determinar o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson. O ensaio foi realizado no IPqM, utilizando o equipamento da Sonelastic®, mostrado na FIG. 3.10.



FIG. 3.10 Equipamento da Sonelastic® para medição de propriedades elásticas.

Através das relações propostas por Meyers (1994) e Asmani (2001), como mostram as EQ. 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, foi possível obter os valores das propriedades elásticas, as velocidades das ondas de superfície de Rayleigh e as velocidades das ondas elásticas longitudinais unidimensionais das amostras

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3.6)$$

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (3.7)$$

$$C_L = \left(\frac{\lambda + 2G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

$$C_S = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

$$C_R = \left(\frac{0,862 + 1,14\nu}{1+\nu} \right) C_S \quad (3.10)$$

$$C_0 = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

onde, G é o módulo de cisalhamento, λ é a constante de Lamé, E é o módulo de elasticidade, ν é o coeficiente de Poisson, C_L é a velocidade das ondas longitudinais, C_S é a velocidade das ondas cisalhantes, C_R é a velocidade das ondas de superfície de Rayleigh e C_o é a velocidade da onda elástica no material. A densidade utilizada para a determinação das velocidades das ondas foi aquela determinada previamente no ensaio de Arquimedes.

Para esta análise, foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com 57 mm de diâmetro, utilizando-se a matriz apresentada na FIG. 3.6(b). Alguns destes corpos de prova são apresentados na FIG. 3.11.

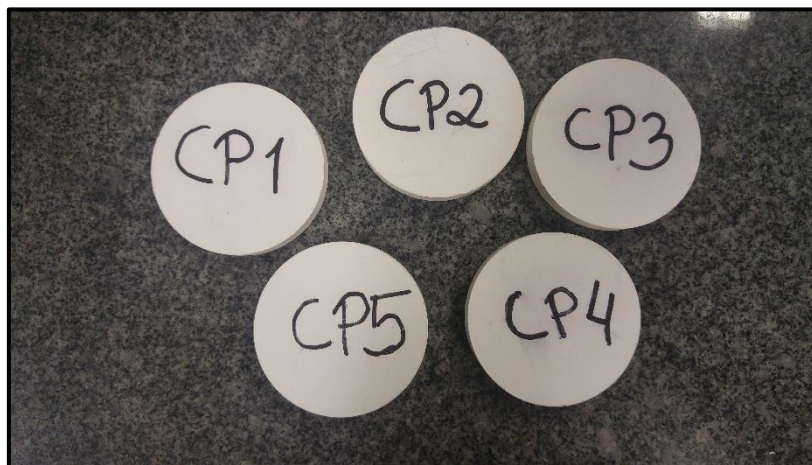


FIG. 3.11 Corpos de prova cilíndricos utilizados para a medição de propriedades elásticas.

3.14 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Variações físicas ou químicas que uma substância experimente corresponderá a uma variação na entalpia. Portanto, a técnica DSC tem por base detectar absorção ou liberação de energia, comparando diferenças de temperatura entre uma amostra padrão de referência e a amostra a ser analisada (LUCAS, 2001, TRINDADE, 2012).

Neste trabalho, as análises de DSC foram realizadas no IME, utilizando o equipamento Netsch modelo DSC-404. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, com a temperatura variando entre 50 e 1000°C.

3.15 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUA DERIVADA (DTG)

A análise por termogravimetria foi realizada no IMA, com o equipamento TGA-60 da Shimadzu. Essa técnica permite observar a degradação de uma amostra, comumente conciliada à perda de massa, através variação desta em função da varredura de temperatura. Os picos da curva da derivada (DTG) indicam as temperaturas nas quais a velocidade de decomposição possui seu valor máximo (LUCAS, 2001). Dessa forma, foi possível determinar o intervalo de temperatura no qual o PEG foi removido do corpo verde, bem como para detectar possíveis reações relacionadas à adição do LiF.

Os ensaios dos pós a serem sinterizados foram desenvolvidos utilizando-se 10 mg de cada amostra. Essa massa foi colocada em cadinho de platina, utilizando atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, com a temperatura variando entre 25 a 500°C.

3.16 CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS DE CHOQUE

A fim de se determinar os valores de pressão e de velocidade de partícula nas interfaces entre os materiais envolvidos nos impactos balísticos, foi utilizada a técnica do casamento de impedâncias de choque (MEYERS, 1994). Estas grandezas são obtidas a partir da interseção de curvas características de cada material (curvas Hugoniot), considerando os que serão impactados (alvos) e os que realizarão o impacto (projéteis).

A curva Hugoniot característica para materiais que sofrerão o impacto, chamada de Hugoniot Direta, é apresentada na EQ. 3.12.

$$P = \rho_0(C_0 + SU_P)U_P \quad (3.12)$$

A curva Hugoniot característica para materiais que realizarão o impacto, chamada de Hugoniot Invertida, é apresentada na EQ. 3.13.

$$P = \rho_0 [C_0 + S(V_{imp} - U_P)](V_{imp} - U_P) \quad (3.13)$$

3.17 ENSAIOS BALÍSTICOS

Os ensaios balísticos objetivaram investigar o desempenho balístico do novo sistema cerâmico $Al_2O_3 - Nb_2O_5 - LiF$. Para isto, foram avaliadas a absorção de energia pelo alvo, e a impressão deixada na plastilina pelo impacto do projétil. Os ensaios foram realizados no Centro de Avaliações do Exército (CAEx).

O primeiro ensaio realizado foi o de velocidade residual. Através de um radar Doppler da marca Weibel, modelo SL-520P (FIG. 3.12), foi possível aferir as velocidades do projétil antes e após o impacto. Dessa forma, mede-se a energia absorvida pelo componente cerâmico da blindagem pela variação de energia cinética do projétil. Os corpos de prova utilizados para o ensaio de velocidade residual foram os mesmos utilizados para a aferição de propriedades elásticas, mostrados na FIG. 3.11.



FIG. 3.12 Radar Doppler Weibel SL-520P utilizado no ensaio de velocidade residual.

Os componentes cerâmicos assim ensaiados foram fixados a um suporte, conforme a FIG. 3.13. Os alvos estavam à distância de 15 m do provete, e foram impactados por projéteis calibre 7,62 mm M1, de massa 9,7 g, segundo a NBR 15000 (ABNT NBR 15000, 2005). A fim de verificar se as velocidades foram condizentes com aquelas especificadas esta norma, utilizou-se a barreira óptica HPI modelo B471.



FIG. 3.13 Fixação dos alvos cerâmicos para o ensaio de velocidade residual.

O teste foi complementado com a fixação dos alvos estudados em bloco de plastilina. A deformação plástica na plastilina, provocada pelo impacto balístico, permite a aferição da profundidade de sua deformação, utilizada como parâmetro para a avaliação de coletes à prova de balas (NIJ 0101.06, 2008). Na FIG. 3.14 pode ser observada a frente cerâmica em formato hexagonal utilizada no ensaio. As penetrações na plastilina foram aferidas por um sensor ótico modelo Q4X da marca Banner.



FIG. 3.14 Corpos de prova cerâmicos hexagonais utilizados no ensaio de na plastilina.

Para este ensaio, foi utilizada uma configuração semelhante à apresentada na FIG. 2.14, porém acrescida de uma camada extra de aramida à frente do componente cerâmico, a fim de auxiliar na contenção da dispersão dos fragmentos, evitando danificar a barreira óptica e o radar doppler. A representação esquemática desta configuração pode ser observada na FIG. 3.15(a), e é seguida por uma chapa de liga de alumínio 5052 H34, com 5 mm de espessura. A FIG. 3.15(b) mostra um exemplar real da blindagem multicamada utilizada, enquanto a FIG. 3.16 apresenta sua fixação na plastilina.

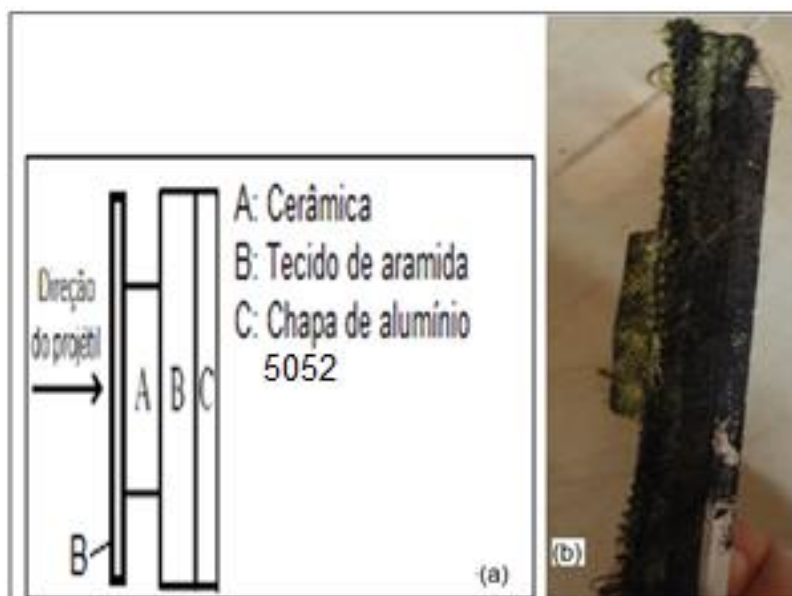


FIG. 3.15 (a) Configuração esquemática e (b) exemplar real da blindagem multicamada utilizada no ensaio balístico.

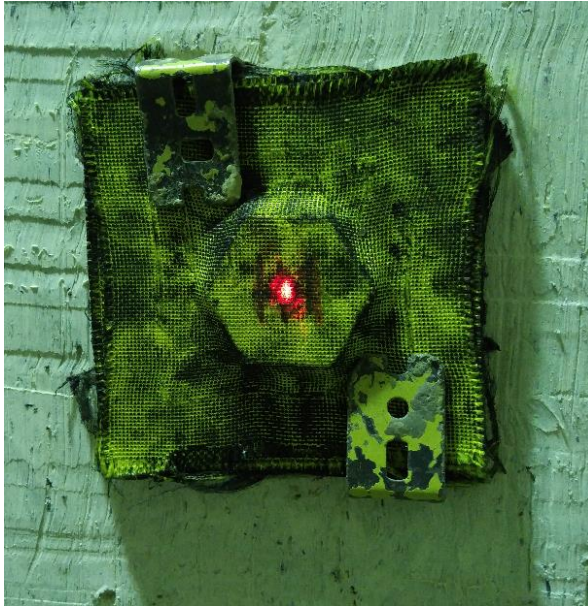


FIG. 3.16 Fixação da blindagem multicamada para o ensaio de penetração na plastilina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS VERDES

A TAB. 4.1 apresenta valores de densidade e de densificação a verde das amostras. A densidade a verde foi calculada pelo método geométrico, através da razão entre a massa do corpo de prova e seu respectivo volume.

As diferentes adições de LiF pouco influenciaram na densificação a verde das amostras, sendo estatisticamente semelhantes. A tensão de compactação foi mantida constante para todas as adições (50 MPa), sendo a única variável a adição de LiF. A única exceção foi para a adição de 0,25% de LiF, que apresentou maior densificação a verde. Fatores como dureza e tamanho de partícula podem influenciar.

Dessa forma, a adição de LiF não afetou negativamente a densificação a verde, o que favorece a densificação das amostras sinterizadas. Todos os valores foram superiores a 55%, sendo este o valor mínimo necessário para uma densificação satisfatória, segundo Acchar (1985).

TAB. 4.1 Valores de densidade e de densificação das amostras a verde.

Grupo	Amostras	ρ_{verde} (g/cm ³)	Média ± Desvio Padrão	$Densif_{verde}$ (%)	Média ± Desvio Padrão
F (0,0% LiF)	F1	2,260	2,242 ± 0,026	56,43	55,99 ± 0,64
	F2	2,258		56,48	
	F3	2,220		55,44	
	F4	2,264		56,53	
	F5	2,209		55,16	
G (0,25% LiF)	G1	2,270	2,331 ± 0,042	56,72	58,45 ± 1,04
	G2	2,320		57,98	
	G3	2,365		59,10	
	G4	2,325		58,11	
	G5	2,374		59,33	
A (0,5% LiF)	A1	2,249	2,249 ± 0,010	56,25	56,25 ± 0,25
	A2	2,253		56,36	
	A3	2,232		55,82	
	A4	2,256		56,43	
	A5	2,255		56,40	
B (0,75% LiF)	B1	2,247	2,228 ± 0,054	56,26	55,77 ± 1,35
	B2	2,174		54,42	
	B3	2,233		55,89	
	B4	2,179		54,56	
	B5	2,305		57,71	
C (1,0% LiF)	C1	2,307	2,264 ± 0,030	57,81	56,74 ± 0,76
	C2	2,260		56,63	
	C3	2,277		57,05	
	C4	2,253		56,46	
	C5	2,225		55,74	
D (1,25% LiF)	D1	2,226	2,241 ± 0,053	55,83	56,21 ± 1,34
	D2	2,233		55,99	
	D3	2,319		58,15	
	D4	2,258		56,62	
	D5	2,172		54,47	
E (1,5% LiF)	E1	2,257	2,233 ± 0,026	56,65	56,04 ± 0,64
	E2	2,259		56,69	
	E3	2,201		55,24	
	E4	2,232		56,03	
	E5	2,214		55,58	

4.2 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DOS PÓS SINTERIZADOS

Os valores médios de densificação (em relação à densidade teórica) e densidade em função das adições de LiF na temperatura de sinterização de 1350°C estão

apresentados na TAB. 4.2. É possível observar que a adição de 0,5% em peso de LiF apresentou maior densificação (92,75% ± 0,44%) nesta temperatura. Amostras sem adição de LiF apresentaram menores valores de densificação e de densidade. O desvio padrão mais elevado da composição de 1,5% de LiF deve-se ao fato de um dos corpos de prova ter fraturado.

A FIG. 4.1 ilustra o gráfico com os valores apresentados na TAB. 4.2.

TAB. 4.2 Densificação e densidade com a adição de LiF à temperatura de sinterização de 1350°C.

Grupo	Densificação média (%)	Densidade (g/cm ³)
F (0,0% LiF)	82,75 ± 0,35	3,314 ± 0,014
G (0,25% LiF)	90,52 ± 0,06	3,622 ± 0,002
A (0,5% LiF)	92,75 ± 0,44	3,708 ± 0,018
B (0,75% LiF)	92,05 ± 0,57	3,658 ± 0,046
C (1,0% LiF)	87,87 ± 0,27	3,507 ± 0,011
D (1,25% LiF)	85,34 ± 0,66	3,403 ± 0,026
E (1,5% LiF)	84,52 ± 1,52	3,367 ± 0,061

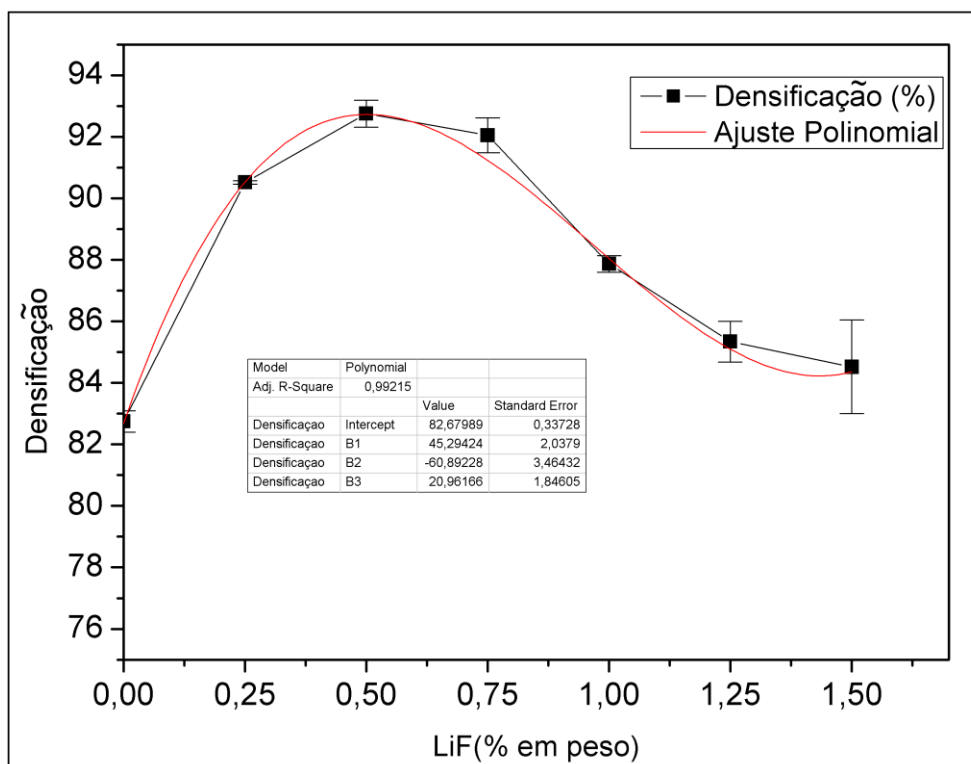


FIG. 4.1 Densificação em função da adição de LiF para temperatura de sinterização de 1350°C.

Os resultados obtidos de densificação e de densidade na temperatura de sinterização de 1350°C motivaram a investigação destas propriedades à temperaturas inferiores.

Na temperatura de sinterização de 1300°C, a densificação média para cada adição é apresentada na TAB. 4.3. A adição de 0,5% em peso de LiF novamente apresentou a maior densificação, alcançando o patamar de 89,97% ± 0,50%. A diminuição da densificação média nesta temperatura era um resultado esperado, pelo fato da sinterização ser um processo termicamente ativado, dependente do tempo e da temperatura.

O comportamento de densificação em função da adição de LiF na temperatura de sinterização de 1300°C é mostrado graficamente na FIG. 4.2. Os resultados à 1300°C corroboraram os resultados anteriores, na temperatura de sinterização de 1350°C, evidenciando o efeito benéfico da adição de LiF na sinterização da alumina com nióbia.

TAB. 4.3 Densificação e densidade com a adição de LiF à temperatura de sinterização de 1300°C.

Grupo	Densificação média (%)	Densidade (g/cm ³)
F (0,0% LiF)	77,37 ± 0,79	3,099 ± 0,032
G (0,25% LiF)	86,76 ± 0,22	3,471 ± 0,009
A (0,5% LiF)	89,97 ± 0,50	3,597 ± 0,020
B (0,75% LiF)	89,06 ± 0,52	3,564 ± 0,023
C (1,0% LiF)	88,56 ± 0,97	3,535 ± 0,039
D (1,25% LiF)	82,93 ± 0,64	3,307 ± 0,025
E (1,5% LiF)	80,96 ± 0,19	3,227 ± 0,008

Através dos valores obtidos, foi possível constatar que todas as adições de LiF colaboraram para o aumento da densificação e da densidade em comparação com o composto cerâmico sem a adição de fluoreto de lítio.

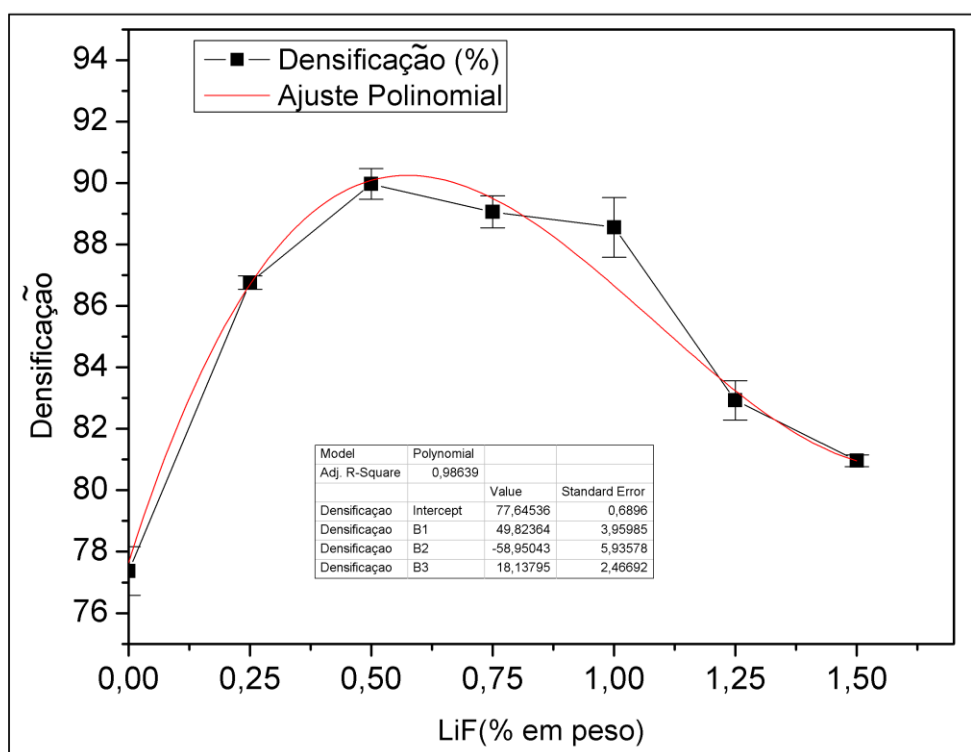


FIG. 4.2 Densificação em função da adição de LiF para temperatura de sinterização de 1300°C.

Alternativamente, decidiu-se elevar a temperatura para 1400°C a fim de verificar o comportamento da sinterização. Nesta temperatura, os valores médios de densificação e densidade estão apresentados na TAB. 4.4. Assim como nas temperaturas anteriores, a adição de 0,5% em peso de LiF elevou a densificação e a densidade do sistema cerâmico para valores de $93,98\% \pm 0,19\%$ e $3,757 \text{ g/cm}^3 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Esta elevação era esperada pela maior ativação térmica.

O comportamento da densificação, como pode ser observado graficamente na FIG. 4.3, se mostrou bem diferente para esta temperatura, uma vez que os valores foram relativamente próximos, sendo todos superiores a 91%.

TAB. 4.4 Densificação e densidade com a adição de LiF à temperatura de sinterização de 1400°C.

Grupo	Densificação média (%)	Densidade (g/cm ³)
F (0,0% LiF)	91,75 ± 0,51	3,675 ± 0,020
G (0,25% LiF)	92,13 ± 0,25	3,687 ± 0,010
A (0,5% LiF)	93,98 ± 0,19	3,757 ± 0,008
B (0,75% LiF)	93,77 ± 0,19	3,745 ± 0,007
C (1,0% LiF)	92,69 ± 0,33	3,699 ± 0,013
D (1,25% LiF)	93,08 ± 0,38	3,712 ± 0,015
E (1,5% LiF)	92,72 ± 0,37	3,690 ± 0,015

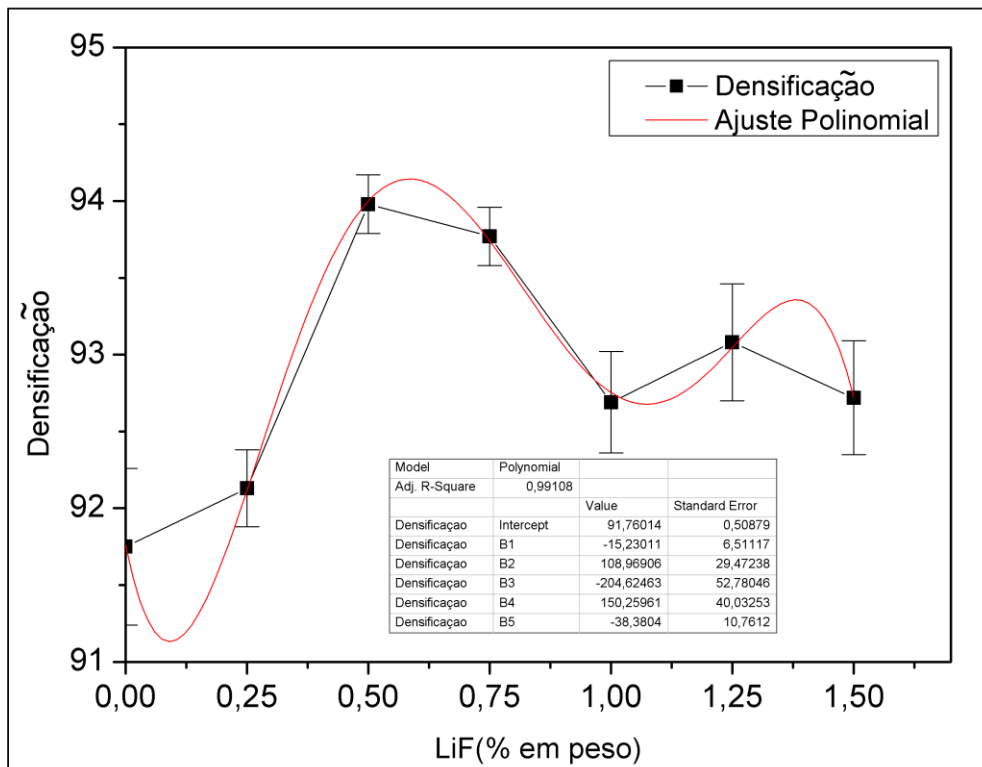


FIG. 4.3 Densificação em função da adição de LiF para temperatura de sinterização de 1400°C.

Na FIG. 4.4, ilustra-se uma comparação dos valores de densificação obtidos para cada adição de LiF em relação às diferentes temperaturas de sinterização utilizadas. Foi possível uma predominância da adição de 0,5% de LiF nos maiores valores de densificação obtidos nas temperaturas de 1300, 1350 e 1400°C. À temperatura de 1300°C com 0,5% de LiF, a densificação obtida foi compatível às obtidas em trabalhos anteriores (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012) apenas com 96% Al₂O₃ – 4% Nb₂O₅ a

temperaturas maiores de 1400°C e 1450°C, com um mesmo patamar de 3h na temperatura de sinterização.

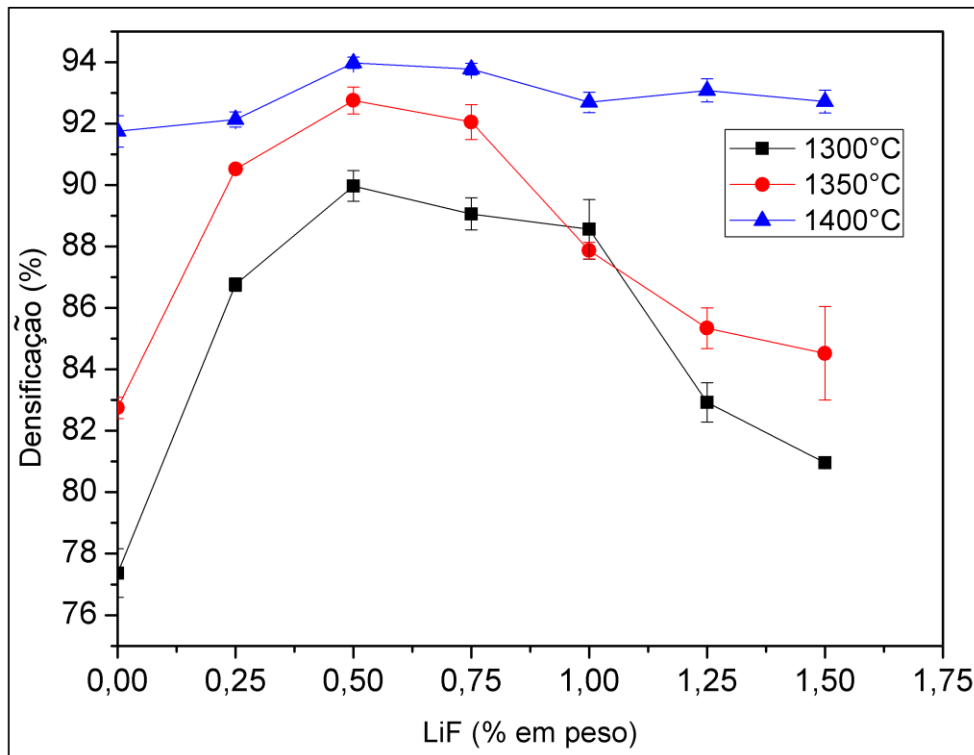


FIG. 4.4 Comparação entre os valores de densificação obtidos para cada temperatura de sinterização estudada.

Com base nos resultados dispostos acima, ficou evidenciado que a adição do LiF contribuiu significativamente para o aumento da densificação. É provável que esta melhoria seja devido à implementação da sinterização em presença de fase líquida, pelo LiF, que exibe uma temperatura de fusão mais baixa em relação aos demais constituintes do sistema cerâmico investigado.

Por outro lado, adições de LiF superiores a 1% em peso resultaram em uma menor densificação. É provável que uma maior quantidade de fase líquida reduziu a força de contato entre as partículas, afastando-as, aumentando as distâncias de difusão, dificultando a densificação (GERMAN, 1996, BARSOUM, 2003).

Há pesquisas que reforçam a eficiência da adição do LiF como aditivo de sinterização na elevação da densificação de sistemas cerâmicos (MEIR *et al.*, 2009, MARDER *et al.*, 2011). Tanto para o aluminato de magnésio quanto para o óxido de

ítrio, a adição do fluoreto de lítio resultou em um aumento significativo da densificação dos cerâmicos.

Dessa forma, os resultados apresentados acima atenderam a um dos objetivos do presente trabalho, ao elevar a densificação do composto cerâmico estudado com uma menor temperatura de sinterização e menor adição do LiF como aditivo.

4.3 DRX DOS CORPOS VERDES

Os pós dos materiais precursores utilizados nesse trabalho (Al_2O_3 , Nb_2O_5 e LiF) foram analisados por DRX, individualmente e misturados antes da sinterização, a fim de determinar as fases presentes. O difratograma da alumina, apresentado na FIG. 4.5, confirma a presença alfa- Al_2O_3 de estrutura romboédrica, identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 00-046-1212.

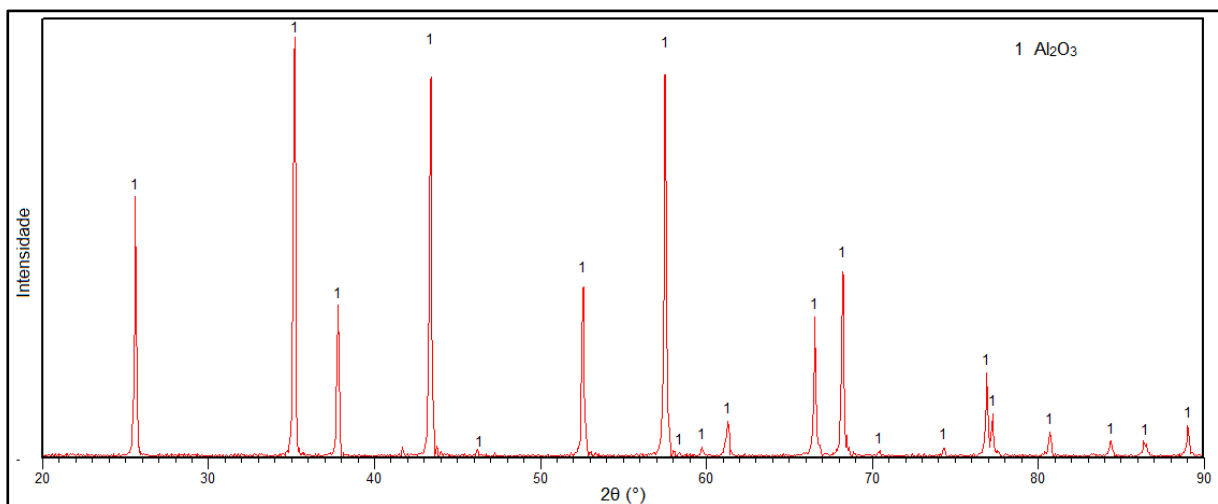


FIG. 4.5 Difratograma da Al_2O_3 como recebida usada neste trabalho.

O difratograma (DRX) do óxido de nióbio está mostrado na FIG. 4.6. Nela foram identificadas duas fases, sendo uma com estrutura ortorrômbica (JCPDS 027-1303) e a outra de estrutura monoclinica (JCPDS 037-1468).

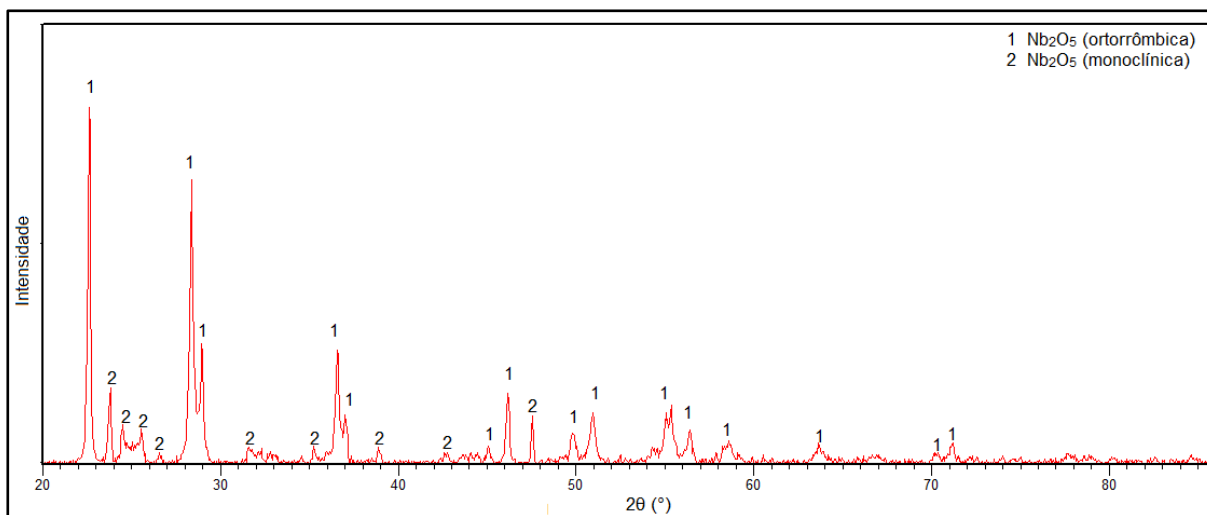


FIG. 4.6 Difratoograma da Nb_2O_5 como recebida utilizada neste trabalho.

O fluoreto de lítio, aditivo de sinterização utilizado no presente trabalho, apresentou o difratograma (DRX) ilustrado na FIG. 4.7, como recebido. A única fase detectada, de estrutura cúbica, está registrada pela ficha cristalográfica JCPDS 004-0857.

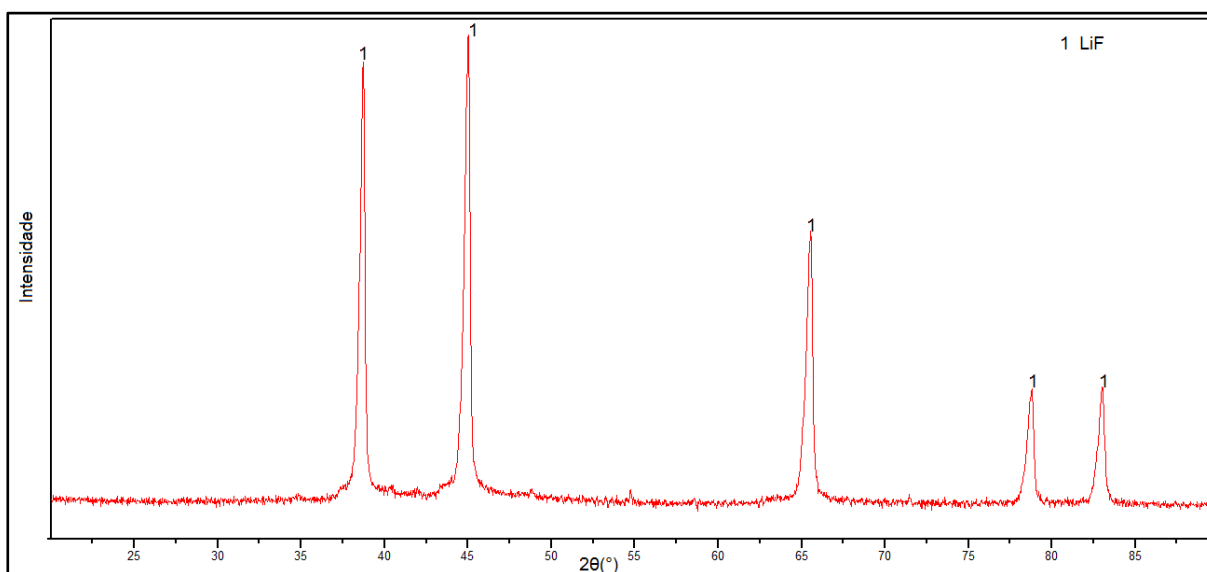


FIG. 4.7 Difratoograma do LiF como recebido utilizado neste trabalho.

O comparativo entre os difratogramas para cada adição de LiF ao sistema cerâmico 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 é apresentado na FIG. 4.8. Todas as fases foram detectadas, incluindo os picos mais característicos do LiF, em $38,697^\circ$ e $44,997^\circ$. Na região destacada nesta figura, é possível observar uma discreta elevação da intensidade dos picos de fluoreto de lítio com o aumento da sua adição.

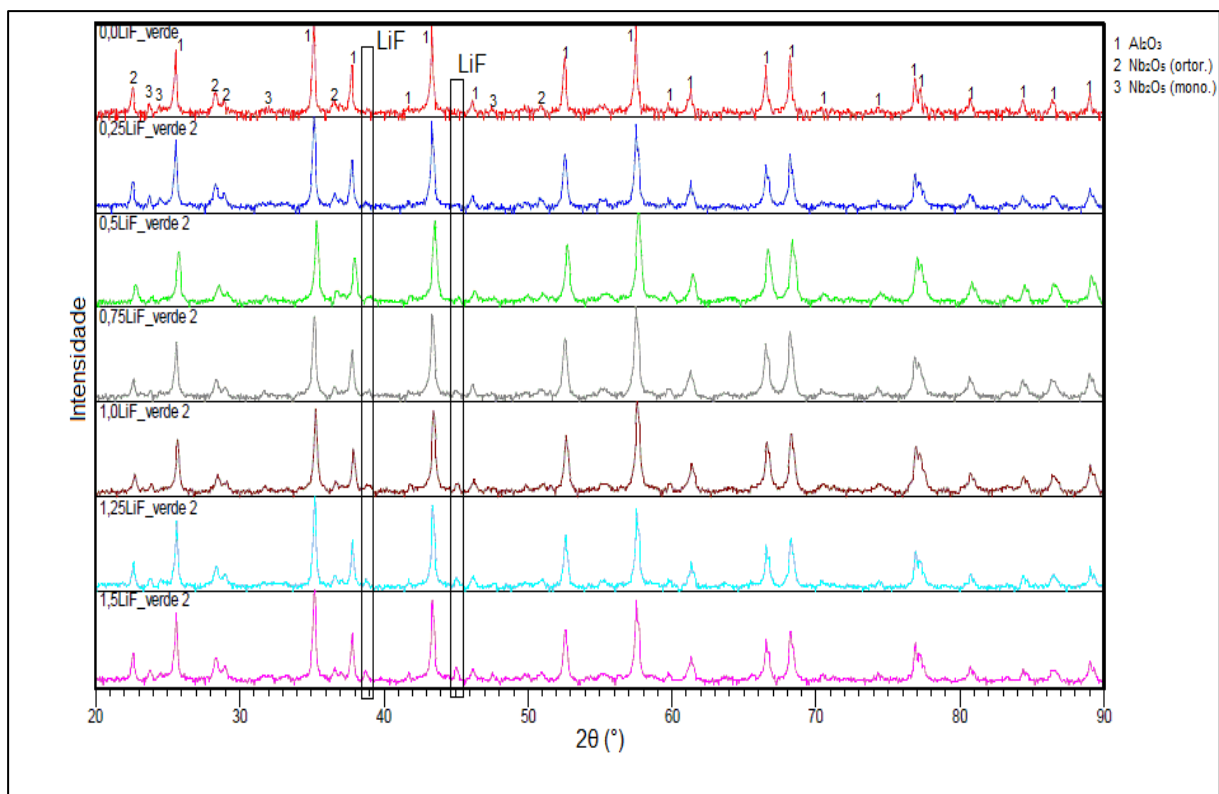


FIG. 4.8 Comparativo dos DRX do sistema cerâmico 96% Al₂O₃ – 4% Nb₂O₅ aditivado com diferentes frações de LiF antes da sinterização.

4.4 DRX DOS CORPOS SINTERIZADOS

Todas as composições investigadas neste trabalho foram submetidas e analisadas por DRX após a sinterização, a fim de observar as fases formadas.

Os difratogramas do composto cerâmico 96% Al₂O₃ – 4% Nb₂O₅ com adições de LiF sinterizadas à temperatura de 1350°C estão mostrados na

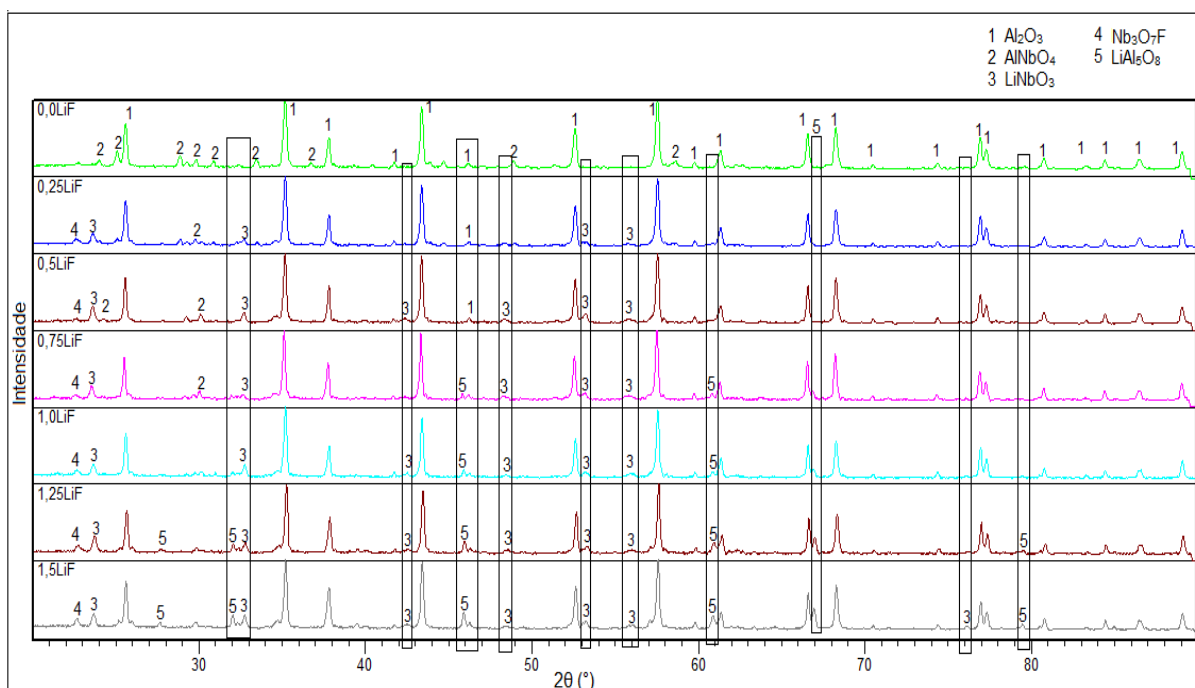


FIG. 4.9. Fara fins de destaque, dentro de retângulos, exibiu-se as fases que surgiram com o aumento da quantidade do aditivo utilizado.

As fases alumina (Al_2O_3 , de ficha cristalográfica JCPDS 046-1212) e niobato de alumínio (AlNbO_4 , identificado pela ficha cristalográfica JCPDS 026-0030), características após a síntese do composto 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012), foram detectadas. Foram também identificados outros compostos, como $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ (JCPDS 018-0915), LiNbO_3 (JCPDS 020-0631) e LiAl_5O_8 (JCPDS 038-1425).

A fase AlNbO_4 foi identificada apenas em composições inferiores à 1,0% de LiF para esta temperatura. Isto induz que as novas fases envolvendo flúor e lítio foram formadas principalmente em detrimento da fase AlNbO_4 , pois é possível observar que algumas destas só foram detectadas dependendo da concentração do fluoreto de lítio.

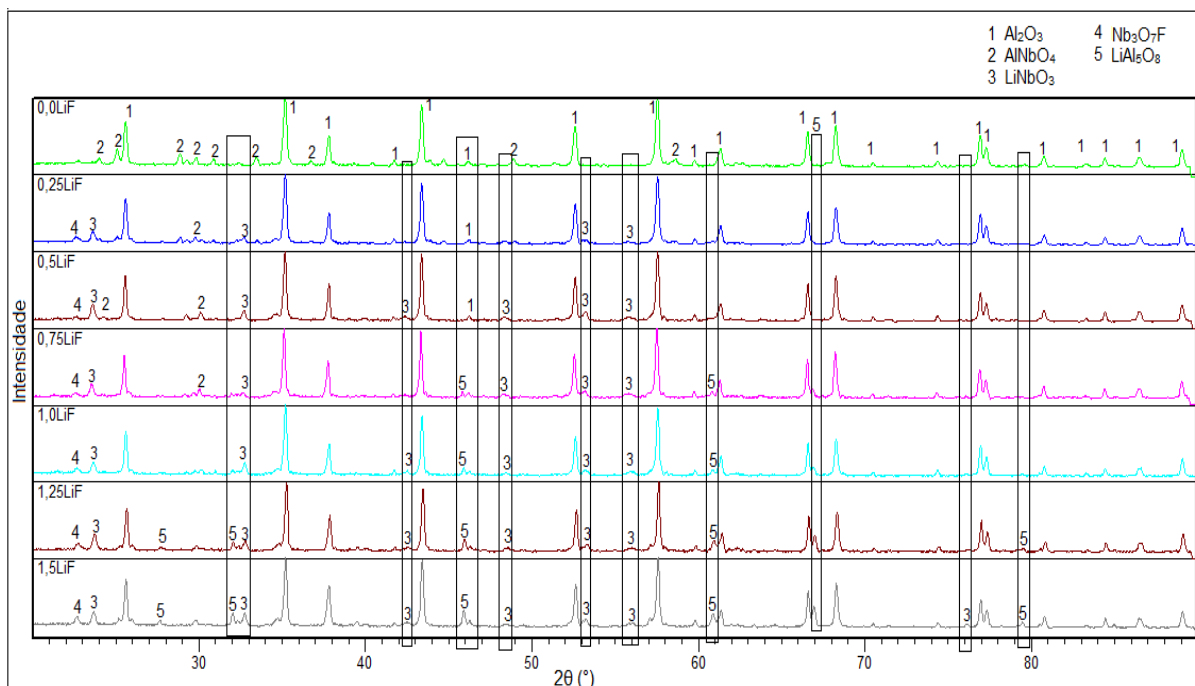


FIG. 4.9 Comparação entre os difratogramas das amostras sinterizadas a 1350°C.

A fase aluminato de lítio (LiAl_5O_8) foi detectada somente para a adição mínima de 0,75% de LiF, com a elevação na intensidade de seus picos com o aumento na fração deste aditivo.

Com a diminuição da temperatura de sinterização para 1300°C, as fases identificadas nos difratogramas das amostras sinterizadas nesta condição podem ser observadas na FIG. 4.10. Não houve surgimento de fases distintas das observadas nas amostras sinterizadas a 1350°C. Nota-se que o LiAl_5O_8 só foi detectado a partir de 1,0% de LiF. Isso indica que apenas essas quantidades ultrapassaram o limite do campo do LiAl_5O_8 para a temperatura de 1300°C. Esses resultados estão coerentes com aqueles obtidos por Aoyama *et al.* (2013).

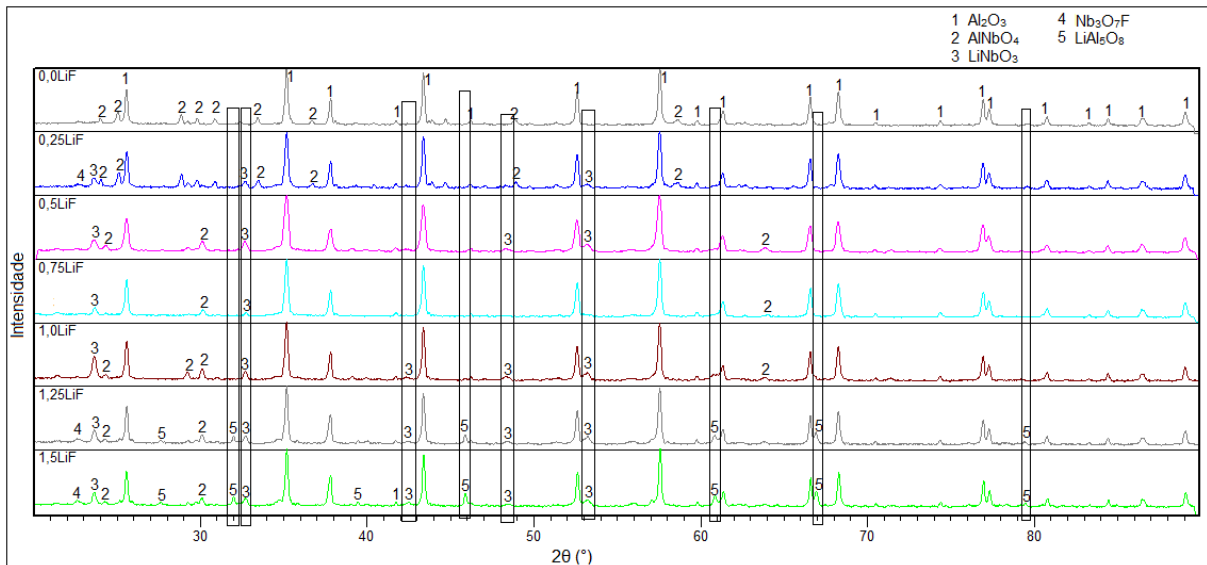


FIG. 4.10 Comparação entre os difratogramas das amostras sinterizadas a 1300°C.

Elevando-se da temperatura de sinterização para 1400°C, as fases identificadas nos difratogramas das amostras sinterizadas nesta condição podem ser observadas na FIG. 4.11. Para esta temperatura, o LiAl_5O_8 só foi detectado para adições de 0,25%, 0,75% e 1,0% de LiF. É possível que estes resultados sejam devido à evaporação do lítio (KUTTY, 1998). Além disso, Aoyama *et al.* (2013) observaram que, acima de 1200°C, inicia-se a decomposição de LiAl_5O_8 em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em temperaturas mais elevadas de sinterização, próximas a 1400°C, é provável que esta decomposição já tenha sido consolidada.

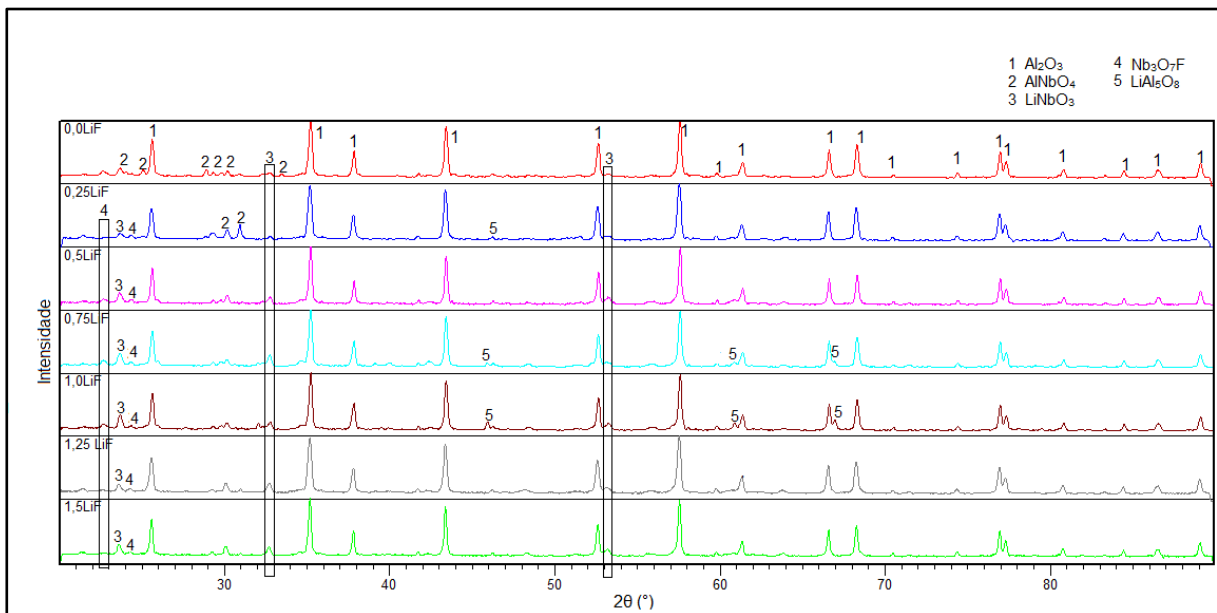


FIG. 4.11 Comparação entre os difratogramas das amostras sinterizadas a 1400°C.

A TAB. 4.5 contém um resumo das informações fornecidas nos gráficos das

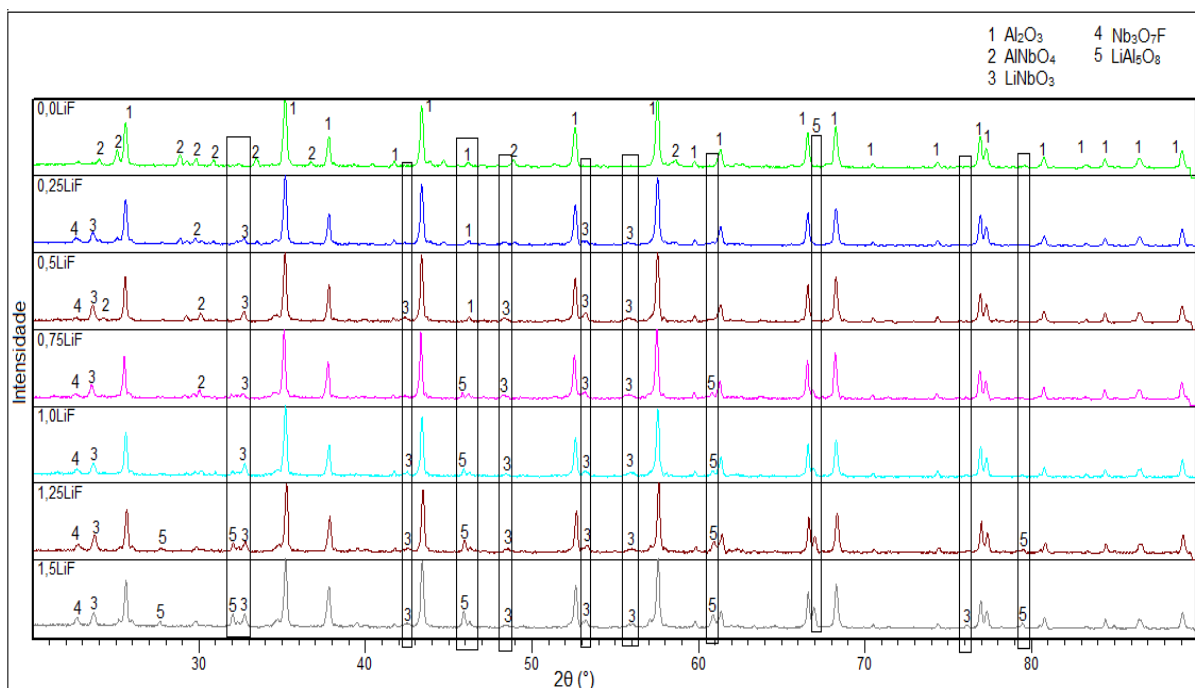


FIG. 4.9, FIG. 4.10 e FIG. 4.11, apresentando as fases identificadas em cada composição investigada para as três diferentes temperaturas de sinterização utilizadas.

TAB. 4.5 Fases identificadas nas amostras sinterizadas.

Amostras	Fases
0,00% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , Nb ₂ O ₅
0,25% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F
0,50% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F
0,75% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
1350°C 1,00% LiF	Al ₂ O ₃ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
1,25% LiF	Al ₂ O ₃ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
1,50% LiF	Al ₂ O ₃ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
0,00% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , Nb ₂ O ₅
0,25% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F
0,50% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F
0,75% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F
1300°C 1,00% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
1,25% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈

	1,50% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
	0,00% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄
	0,25% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
	0,50% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F
1400°C	0,75% LiF	Al ₂ O ₃ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
	1,00% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F, LiAl ₅ O ₈
	1,25% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F
	1,50% LiF	Al ₂ O ₃ , AlNbO ₄ , LiNbO ₃ , Nb ₃ O ₇ F

Nota-se que a fase LiAl₅O₈ não foi detectada em nenhuma das três temperaturas estudadas para a adição de 0,5% de LiF. Acredita-se que a ausência desta fase tenha favorecido a melhor densificação obtida nesta adição nas temperaturas investigadas, conforme mostrado na FIG. 4.4. Os resultados de DRX relevaram também a presença da fase Nb₃O₇F em todas as adições de LiF, independente da temperatura de sinterização utilizada. Este fato deve estar associado à afinidade eletrônica relativa entre as espécies químicas presentes, determinada pelas diferenças relativas de eletronegatividades envolvendo o nióbio (1,60 eV) e o flúor (3,98 eV), ligeiramente superior à diferença de eletronegatividade entre o alumínio (1,61 eV) e o flúor. Por outro lado, as diferenças de eletronegatividade em relação ao oxigênio são menores do que aquelas em relação ao flúor. Portanto, espera-se uma preferência dos cátions pelo flúor.

Acredita-se que esta fase (Nb₃O₇F) possa ter atuado como catalizador da difusão atômica durante a sinterização, favorecendo a densificação. Conceição (2014) fez o estudo de catalisadores à base de Nb e cloretos de V, Nb, Zr ao MgH₂ para uso como armazenadores de hidrogênio. Comparando-se os catalisadores Nb₂O₅, NbCl₅ e NbF₅, os resultados indicaram o fluoreto de nióbio como melhor catalisador dentre os três. É possível que a presença da interação nióbio-flúor, neste trabalho na forma do Nb₃O₇F, tenha também catalisado o processo difusional na densificação, justificando assim os melhores resultados obtidos.

Além disso, Barsoum (2003) afirma que a configuração eletrônica do cátion influencia o caráter covalente da ligação. A presença de elétrons de valência no subnível *d*, como no caso do nióbio presente neste trabalho, tende a formar mais ligações covalentes. Elétrons em tal nível não são tão efetivos para proteger a carga

do núcleo quando comparados com os elétrons do tipo *s* e *p* (como existentes no alumínio). Este maior caráter covalente tende a reduzir a entalpia de fusão através da estabilização de unidades discretas no estado líquido (BARSOU, 2003). Isto reduz o número de ligações a serem quebradas durante a fusão, refletindo em pontos de fusão mais baixos.

Através da análise por DRX, foi possível também observar a presença da fase LiNbO_3 , que possui temperatura de fusão relativamente baixa, da ordem de 1260°C (SUGIYAMA, 2009). Dessa forma, pode-se afirmar que houve formação de fase líquida nas temperaturas de sinterização utilizadas, possibilitando a atuação da sinterização em presença de fase líquida em menores temperaturas, com reflexos na densificação.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS OU EDX)

A caracterização microestrutural dos compostos cerâmicos sinterizados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se a morfologia dos corpos sinterizados, a confirmação do estágio final de sinterização, a estrutura dos os grãos e os poros existentes.

A morfologia das amostras sinterizadas foi semelhante em todas as composições investigadas. A distinção entre as amostras ficou por conta da porosidade, que foi maior para as amostras que apresentaram menor densificação. A FIG. 4.12 mostra a morfologia da adição de 0,5% de LiF na temperatura de 1350°C para aumentos de 5.000X, 10.000X, 25.000X, 50.000X e 100.000X.

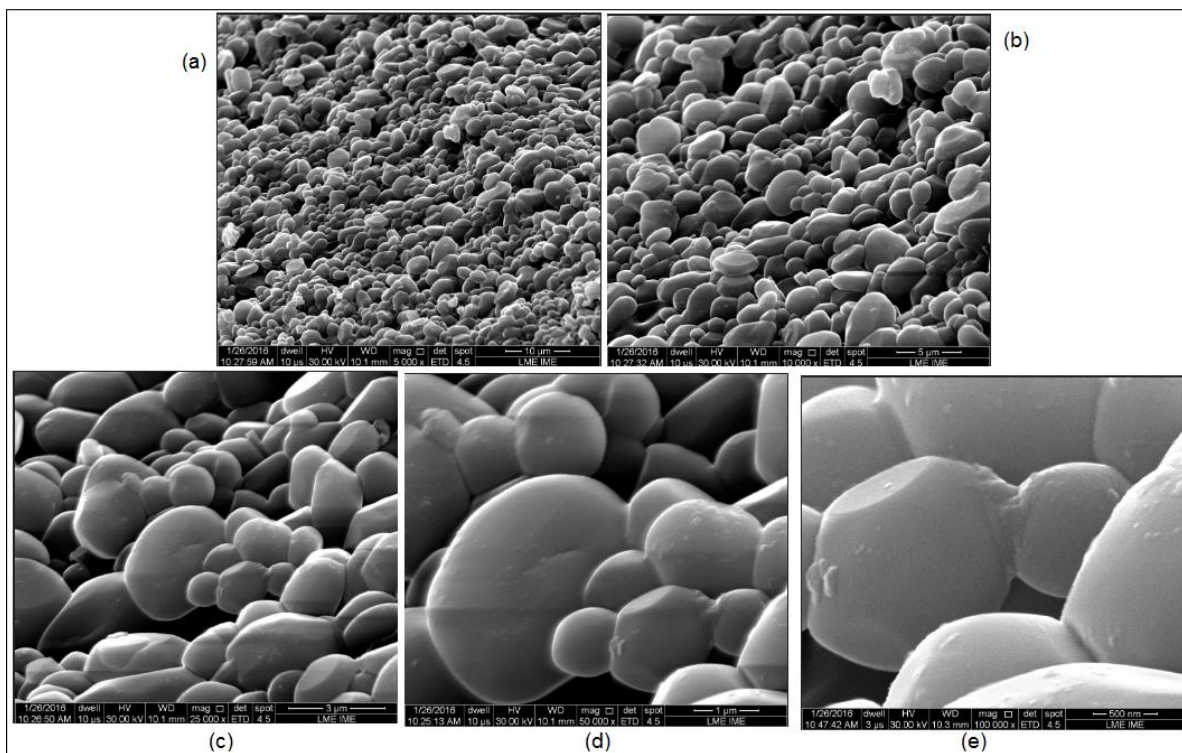


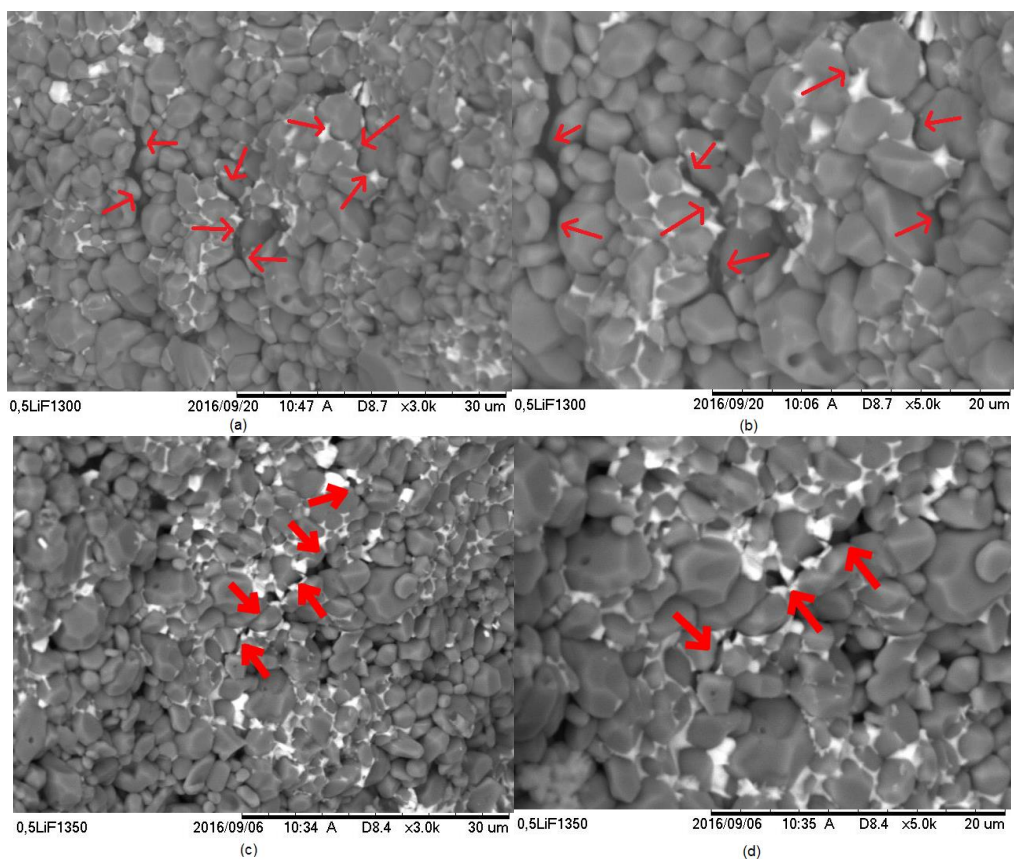
FIG. 4.12 Micrografia da composição com 0,5% de LiF sinterizada a 1350°C para aumentos de: (a) 5.000X, (b) 10.000X, (c) 25.000X, (d) 50.000X e (e) 100.000X.

Na FIG. 4.12(a), nota-se a pequena presença de poros, garantida pela boa densificação obtida na citada amostra. Os poros presentes estavam isolados, evidenciando que a sinterização alcançou seu estágio final. Na FIG 4.12(e), é possível observar um ‘pescoço’ unindo dois grãos, característico do estágio intermediário da sinterização.

Os alvos cerâmicos submetidos a impactos balísticos também foram analisados por MEV, e neste caso buscou-se observar o mecanismo pelo qual ocorreu a propagação das trincas nas amostras dinamicamente. As micrografias das amostras com LiF e também sem este aditivo em diferentes temperaturas são mostradas na FIG. 4.13, com aumentos de 3.000X e 5.000X.

Foi possível observar as superfícies dos grãos multifacetadas, e verificar que as trincas propagaram-se predominantemente entre os grãos (fratura intergranular). Observação semelhante também foi verificada nos trabalhos de Gomes (2004) e de Trindade (2012). Esse modo de propagação favoreceu o aumento no caminho da trinca, o que dissipou maior fração da energia do projétil pelo material cerâmico. Nas micrografias apresentadas, o caminho das trincas foi realçado por meio de setas.

A análise de composição química por EDX de uma das amostras está apresentada na FIG. 4.14. Foi feito um mapeamento das espécies químicas que evidenciou a presença de alumínio, nióbio e flúor. Evitou-se mostrar a presença abundante do oxigênio para preservar a caracterização dos elementos de maior interesse. Por outro lado, o lítio, embora presente, não pôde ser detectado pela técnica utilizada dado o seu baixo número atômico. Observa-se ainda que o flúor é identificado em regiões onde há também a presença de nióbio. As espécies presentes foram identificadas nos ensaios de DRX constantes na TAB. 4.5, que mostra a fase Nb_3O_7F evidenciando a presença do nióbio e flúor.



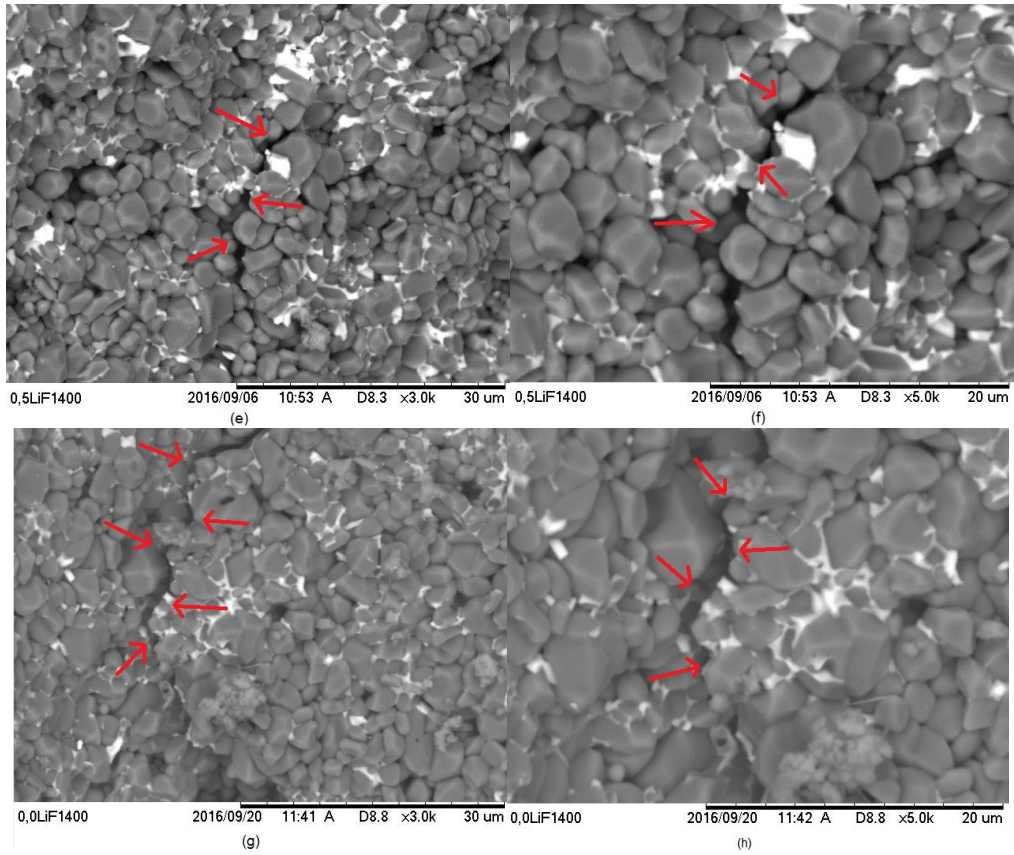


FIG. 4.13 Propagação de trinca em amostra com 0,5% de LiF sinterizada a 1350°C, com aumento de (a) 3.000X e (b) 5.000X.

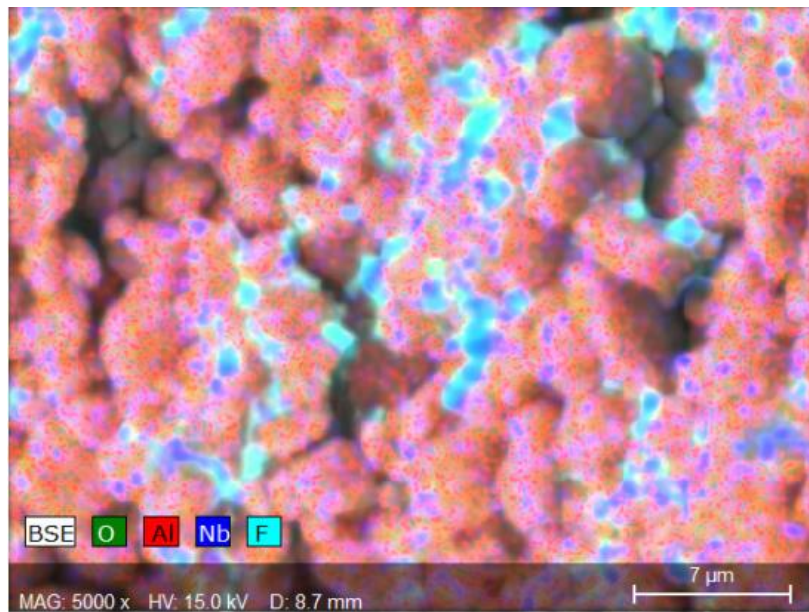


FIG. 4.14 EDX da amostra fraturada contendo 0,5% de LiF e sinterizada a 1300°C.

4.6 DUREZA

Foram realizadas 9 (nove) impressões por endentação sobre cada amostra do total de 21 conjuntos (7 adições de LiF e 3 temperaturas de sinterização) estudados no presente trabalho.

Os valores de microdureza Vickers estão descritos na TAB. 4.6. As diferentes concentrações de fluoreto de lítio resultaram em valores de dureza superiores aos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ sem o aditivo para as três temperaturas estudadas. Este fato concorda com os resultados de densificação mostrados na FIG. 4.4, onde as adições de LiF também densificaram melhor do que $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ sem o aditivo para uma mesma temperatura.

Portanto, foi observado que a adição do LiF ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ melhorou significativamente a dureza do composto cerâmico, resultado que contribui para a melhoria do desempenho balístico do sistema de blindagem. A visualização de uma das impressões, realizada em na amostra com 0,5% de LiF e sinterizada a 1350°C, está mostrada na FIG. 4.15.

TAB. 4.6 Valores de dureza Vickers obtidos.

Amostras		HV (GPa)
1350°C	0,00% LiF	6,04
	0,25% LiF	11,16
	0,50% LiF	13,04
	0,75% LiF	11,02
	1,00% LiF	8,73
	1,25% LiF	7,83
	1,50% LiF	8,74
	1300°C	0,00% LiF
0,25% LiF		9,66
0,50% LiF		10,61
0,75% LiF		8,64
1,00% LiF		9,39
1,25% LiF		7,36

	1,50% LiF	7,55
	0,00% LiF	10,65
	0,25% LiF	12,81
	0,50% LiF	12,90
1400°C	0,75% LiF	11,95
	1,00% LiF	12,49
	1,25% LiF	15,90
	1,50% LiF	13,49

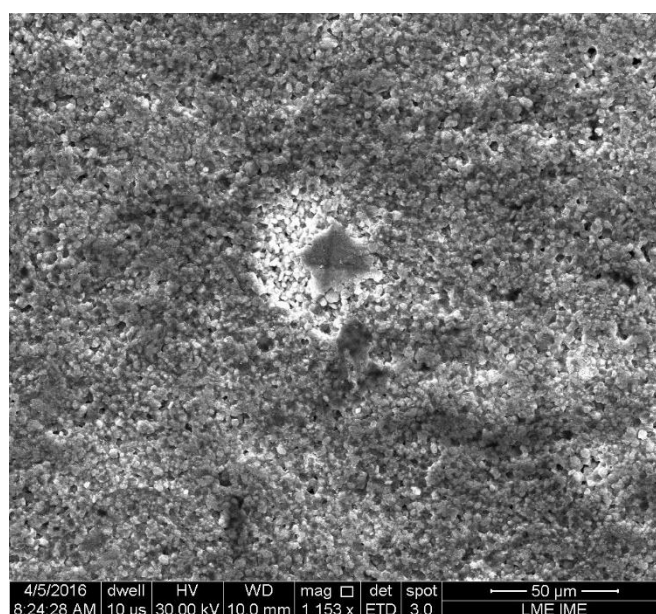


FIG. 4.15 Visualização de uma impressão produzida durante o ensaio de microdureza Vickers.

4.7 PROPRIEDADES ELÁSTICAS

A partir dos resultados de densificação obtidos, decidiu-se analisar as composições com 0,5% de LiF e aquelas sem este aditivo, para critérios de comparação com o sistema cerâmico 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 , empregado com

sucesso em pesquisas anteriores (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014; DA SILVA, 2014; DA LUZ, 2014; BRAGA, 2015).

Para esta caracterização, foram sinterizadas amostras maiores do que as utilizadas no estudo da densificação, possuindo agora na média, 59 g de massa, diâmetro de cerca de 49 mm, e espessura entre 8 e 9 mm.

A

TAB. 4.7 apresenta as propriedades elásticas das amostras utilizadas no ensaio balístico de velocidade residual. As amostras com 0,5% de LiF sinterizadas à temperatura de 1400°C (CP11 – CP16) apresentaram os valores mais elevados, sendo o módulo de elasticidade comparável ao obtido com a adição de 1% de LiF nessa mesma temperatura por Jesus (2016).

Amostras contendo 0,5% de LiF sinterizadas a 1350°C (CP1 – CP5) apresentaram módulos de elasticidade e de cisalhamento comparáveis aos obtidos em trabalhos anteriores (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012) sem a adição de fluoreto de lítio e com temperatura de sinterização de 1450°C. Isso indica que a adição de 0,5% permitiu a redução em 100°C na temperatura de sinterização sem apresentar uma redução significativa das propriedades elásticas.

É possível observar ainda que amostras contendo 0,5% de LiF sinterizadas a 1300°C (CP6 – CP10), apresentaram módulos de elasticidade e de cisalhamento comparáveis aos obtidos por Gomes (2004) e Trindade (2012), sem a adição de fluoreto de lítio e com temperatura de sinterização de 1400°C, com discrepância relativa de aproximadamente 5,18%.

TAB. 4.7 Propriedades Elásticas dos corpos de prova ensaiados balisticamente.

CP	E (GPa)	Média \pm Desvio Padrão	G (GPa)	Média \pm Desvio Padrão	ν	λ	Média \pm Desvio Padrão
CP1	262,498		105,70		0,24	98,88	
CP2	268,893		108,42		0,24	100,08	
CP3	270,168	265,414 \pm 4,630	108,94	106,99 \pm 1,89	0,24	100,56	99,03 \pm 1,61
CP4	266,522		107,47		0,24	99,20	
CP5	258,987		104,43		0,24	96,40	
CP6	226,593		91,25		0,24	85,36	
CP7	231,023		93,15		0,24	85,99	
CP8	239,002	232,935 \pm 5,052	96,37	93,90 \pm 2,08	0,24	88,96	86,90 \pm 1,59
CP9	230,943		93,12		0,24	85,96	
CP10	237,112		95,61		0,24	88,25	
CP11	288,958		116,36		0,24	108,85	

CP12	288,458		116,31		0,24	107,37	
CP13	298,285	289,754	120,28	116,81	0,24	111,02	108,11 ±
CP14	286,013	± 4,908	115,33	± 1,99	0,24	106,46	1,87
CP15	287,057		115,75		0,24	106,84	
CP16	236,942		95,41		0,24	89,26	
CP17	261,397	257,010	105,40	103,61	0,24	97,29	95,87 ±
CP18	272,512	±	109,88	± 8,13	0,24	101,43	7,22
CP19	235,275	20,093	94,87		0,24	87,57	
CP20	278,923		112,47		0,24	103,82	

O gráfico da FIG. 4.16 mostra o comportamento do módulo de elasticidade em função da densificação dos corpos de prova utilizados. As amostras de maior densificação também apresentaram os maiores valores de módulo de Young. Para aplicação em blindagens balísticas, o módulo de elasticidade é de alta relevância, de acordo com a EQ 2.1. Assim, a impedância de choque possui um valor mais elevado, colaborando para o desempenho balístico.

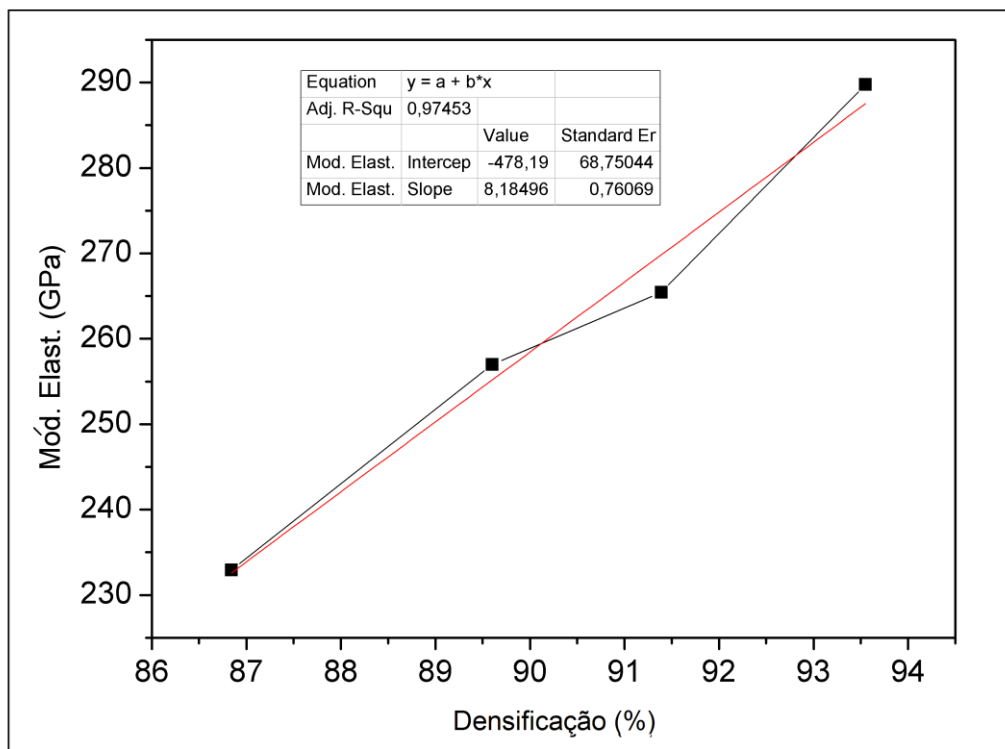


FIG. 4.16 Variação do módulo de elasticidade em função da densificação.

A partir das propriedades elásticas, pode-se determinar as velocidades das ondas elásticas das amostras (MEYERS, 1994). A TAB. 4.8 apresenta as velocidades de ondas elásticas operando nas amostras utilizadas no ensaio balístico.

Os valores de C_0 para amostras com 0,5% de LiF sinterizadas à temperatura de 1300°C, e aquelas sem o aditivo e sinterizadas a 1400°C, exibiram uma discrepância relativa percentual da ordem de 3%. Essa pequena redução é plenamente recompensada pela significativa redução na temperatura de sinterização (100°C), em termos de desempenho e custo.

TAB. 4.8 Velocidades de ondas elásticas das amostras utilizadas no ensaio balístico.

CP	C_0 (km/s)	Média ± Desvio Padrão	C_R (km/s)	Média ± Desvio Padrão	C_L (km/s)	Média ± Desvio Padrão	C_S (km/s)	Média ± Desvio Padrão
CP1	8,47		7,41		9,21		5,38	
CP2	8,59		7,49		9,32		5,45	
CP3	8,59	8,52 ± 0,08	7,50	7,44 ± 0,07	9,33	9,26 ± 0,08	5,46	5,41 ± 0,05
CP4	8,55		7,46		9,28		5,43	
CP5	8,41		7,34		9,13		5,34	
CP6	8,09		7,08		8,80		5,14	
CP7	8,19		7,15		8,89		5,20	
CP8	8,29	8,19 ± 0,09	7,24	7,16 ± 0,08	9,00	8,90 ± 0,10	5,26	5,20 ± 0,06
CP9	8,12		7,09		8,81		5,15	
CP10	8,29		7,23		9,00		5,26	
CP11	8,80		7,69		9,57		5,58	
CP12	8,79		7,67		9,54		5,58	
CP13	8,93	8,81 ± 0,07	7,80	7,69 ± 0,06	9,70	9,57 ± 0,08	5,67	5,59 ± 0,05
CP14	8,75		7,64		9,50		5,56	
CP15	8,77		7,65		9,52		5,57	
CP16	8,26		7,22		8,98		5,24	
CP17	8,54		7,45		9,27		5,42	
CP18	8,66	8,47 ± 0,22	7,56	7,40 ± 0,19	9,40	9,20 ± 0,24	5,50	5,38 ± 0,14
CP19	8,23		7,18		8,93		5,22	
CP20	8,70		7,59		9,44		5,52	

4.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Os resultados da análise por DSC são mostrados na FIG. 4.17. Pode-se observar uma semelhança no comportamento da curva em todas as adições do LiF. Além disso, também nota-se a diferença no comportamento da curva para a composição sem a adição do fluoreto de lítio.

A amostra sem a adição de fluoreto de lítio apresentou o primeiro halo endotérmico em cerca de 360°C. Para todas as adições de LiF, os primeiros sinais endotérmicos apresentados por essa análise indicaram a temperatura de 400°C. Pela temperatura relativamente baixa, este comportamento foi associado à eliminação do ligante PEG utilizado. Isso sugere que a adição de LiF ao sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ influenciou consideravelmente na eliminação do ligante.

Em cerca de 630°C, há um fenômeno endotérmico, que pode estar associado à formação da fase LiNbO_3 (LIU, 2006). Na temperatura aproximada de 690°C, há um pico endotérmico, mais nitidamente identificada para as maiores adições de LiF. Acredita-se que esteja associado à fusão do LiF remanescente não reagido.

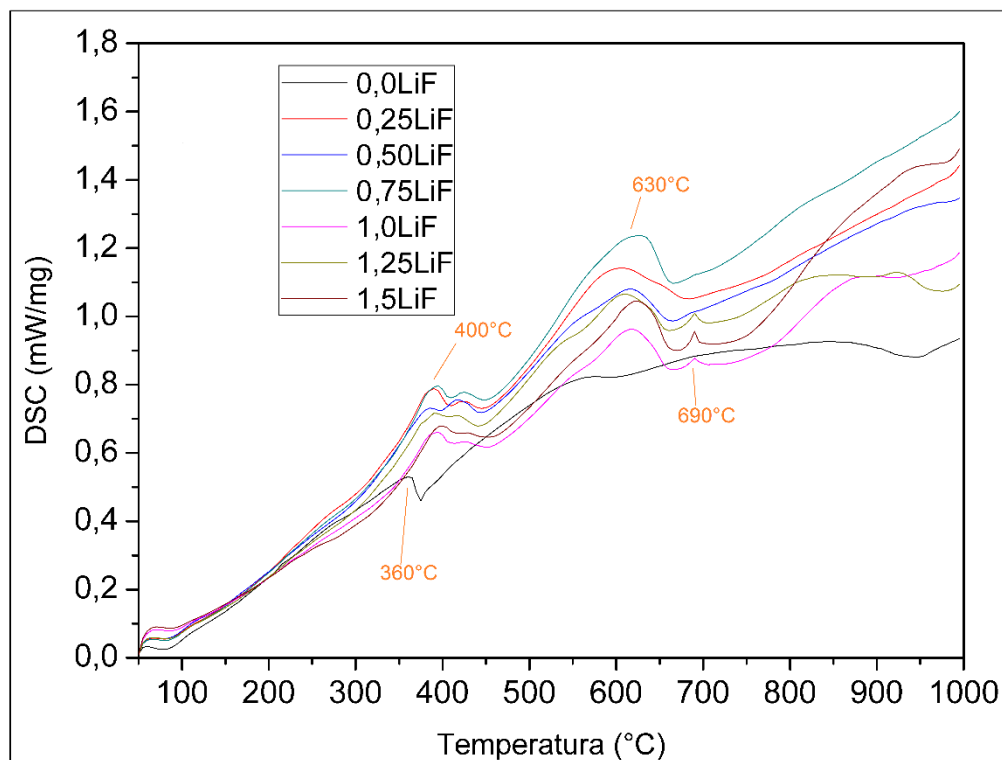


FIG. 4.17 Comparação entre as curvas DSC para cada adição de LiF ao sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUA DERIVADA (DTG)

As curvas TGA e DTG para a adição de 0,25% de LiF ao sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – Nb_2O_5 estão mostradas na FIG. 4.18. A fração mássica perdida foi atribuída à degradação do ligante (PEG). Foi possível observar que a temperatura de início de perda de massa (“*onset*”) foi aproximadamente 246°C , e a temperatura do término (“*endset*”) da ordem de 370°C . A curva DTG correspondente indicou a ocorrência de 50% da eliminação do PEG na temperatura aproximada de 309°C .

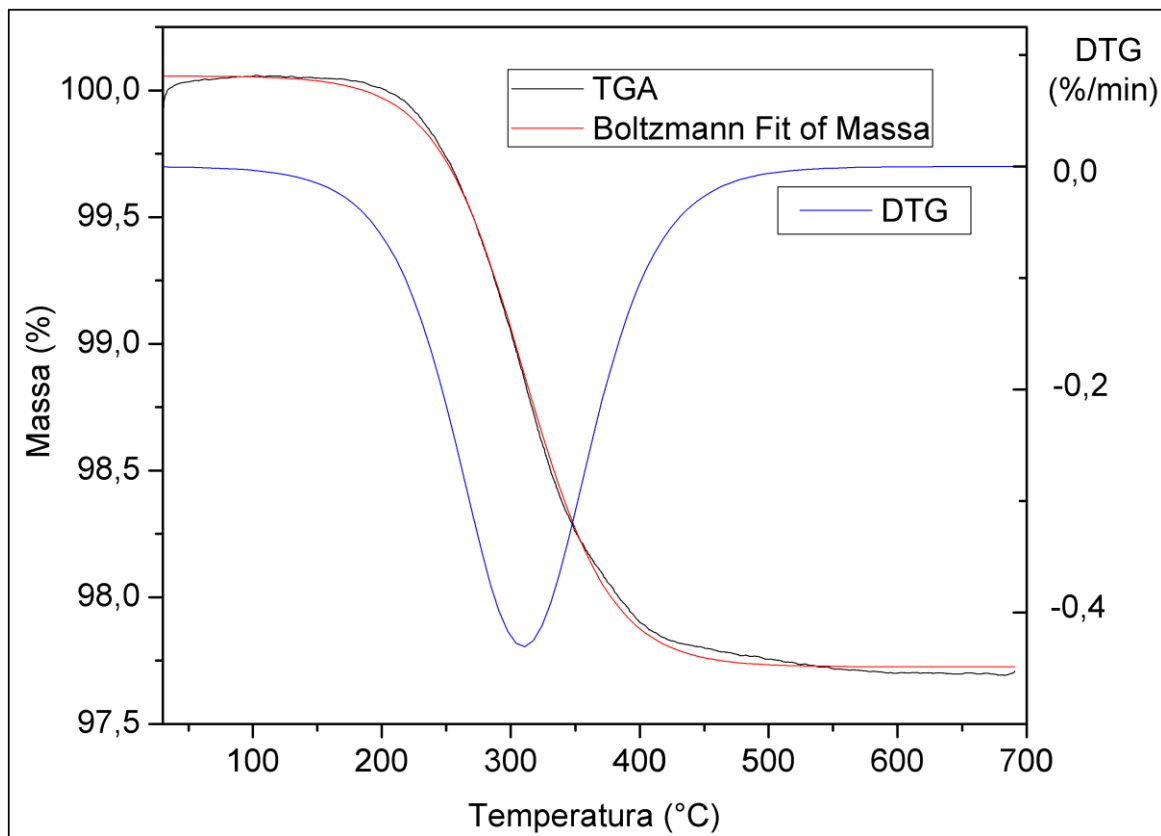


FIG. 4.18 Curvas TGA-DTG para a adição de 0,25% de LiF.

A análise termogravimétrica para a adição de 0,5% de LiF é apresentada na FIG. 4.19. A temperatura “onset” estimada foi de aproximadamente 232°C, com temperatura “endset” de cerca de 372°C. A curva DTG correspondente aponta uma temperatura de cerca de 298°C na qual a eliminação do ligante alcançou 50% de seu estágio.

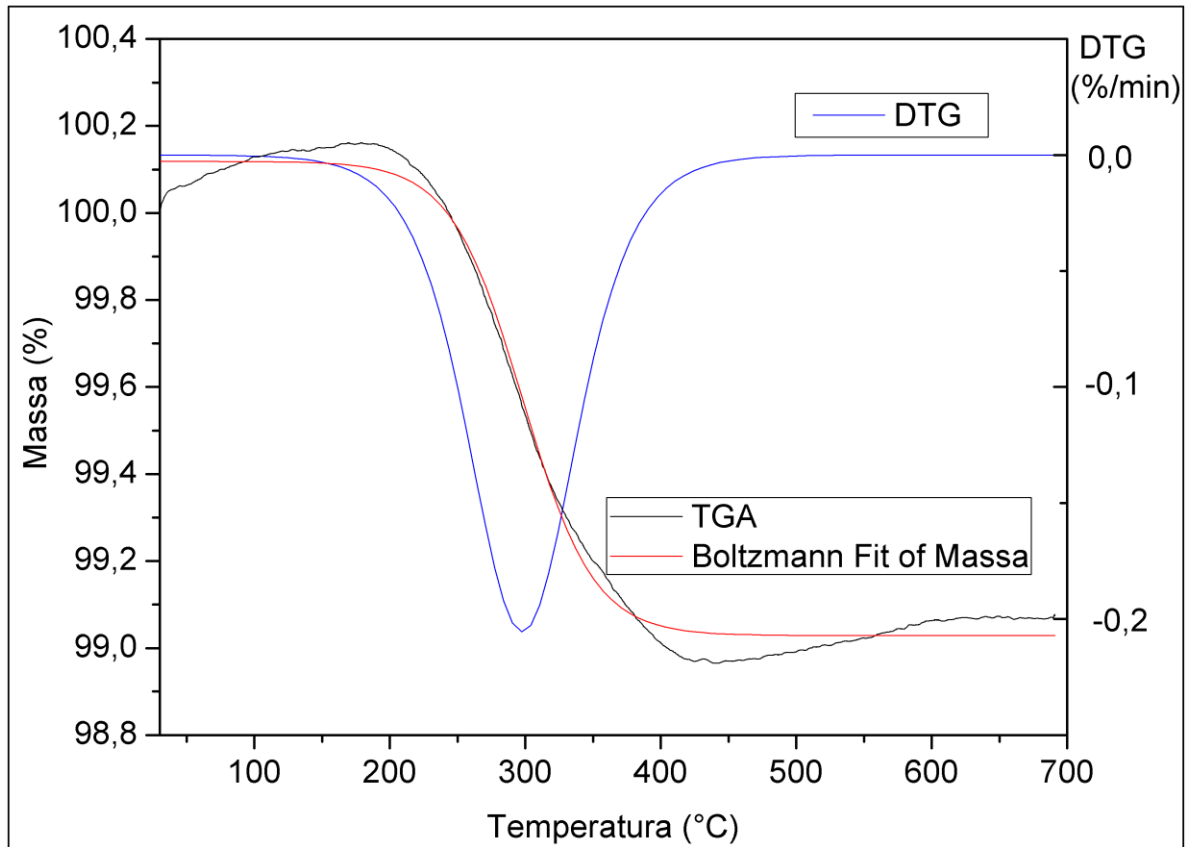


FIG. 4.19 Curvas TGA-DTG para a adição de 0,5% de LiF.

As curvas térmicas para a adição de 0,75% de LiF são apresentadas na FIG. 4.20. A temperatura indicada pela curva DTG para 50% de eliminação do PEG foi também da ordem 298°C. As temperaturas “onset” e “endset”, respectivamente, foram estimadas por volta de 232°C e 365°C.

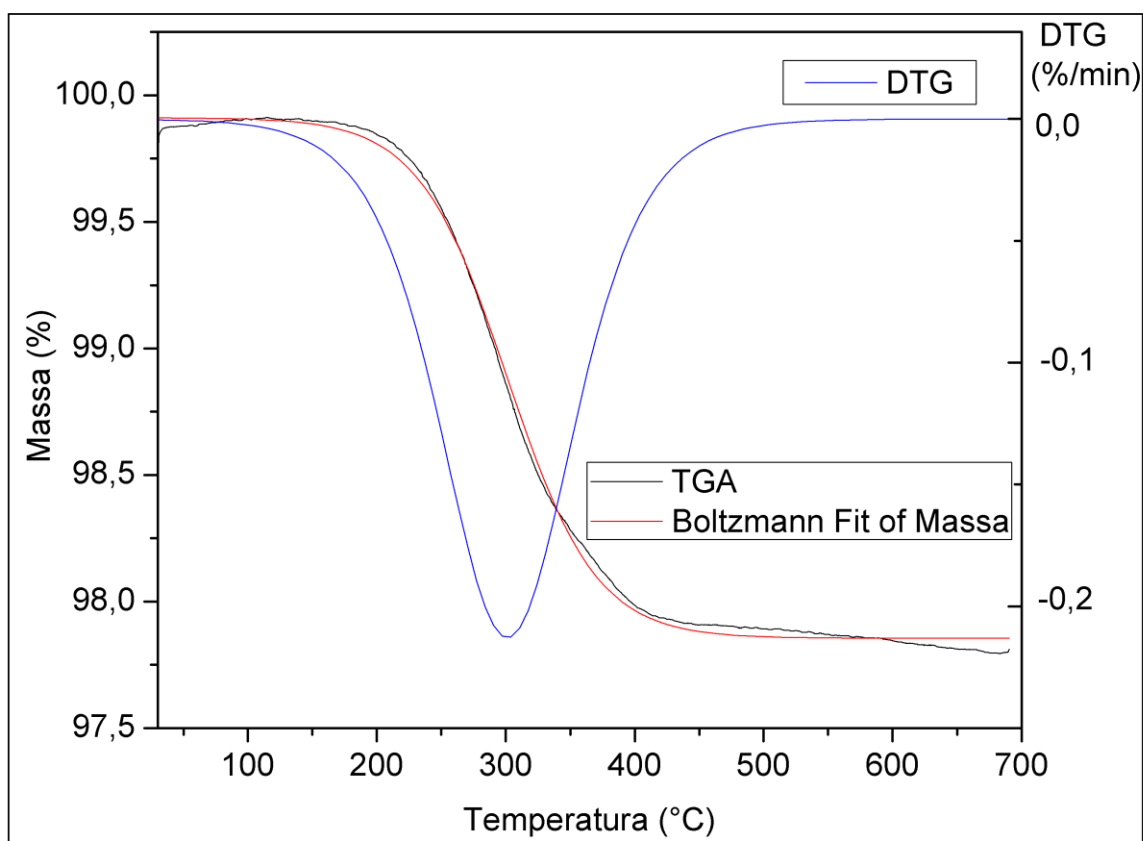


FIG. 4.20 Curvas TGA-DTG para a adição de 0,75% de LiF.

As curvas térmicas para a adição de 1,0% de LiF são apresentadas na FIG. 4.21. As temperaturas “onset” e “endset”, respectivamente, foram identificadas como 234°C e 365°C. A temperatura indicada pela curva DTG para 50% de eliminação do ligante foi de aproximadamente 304°C.

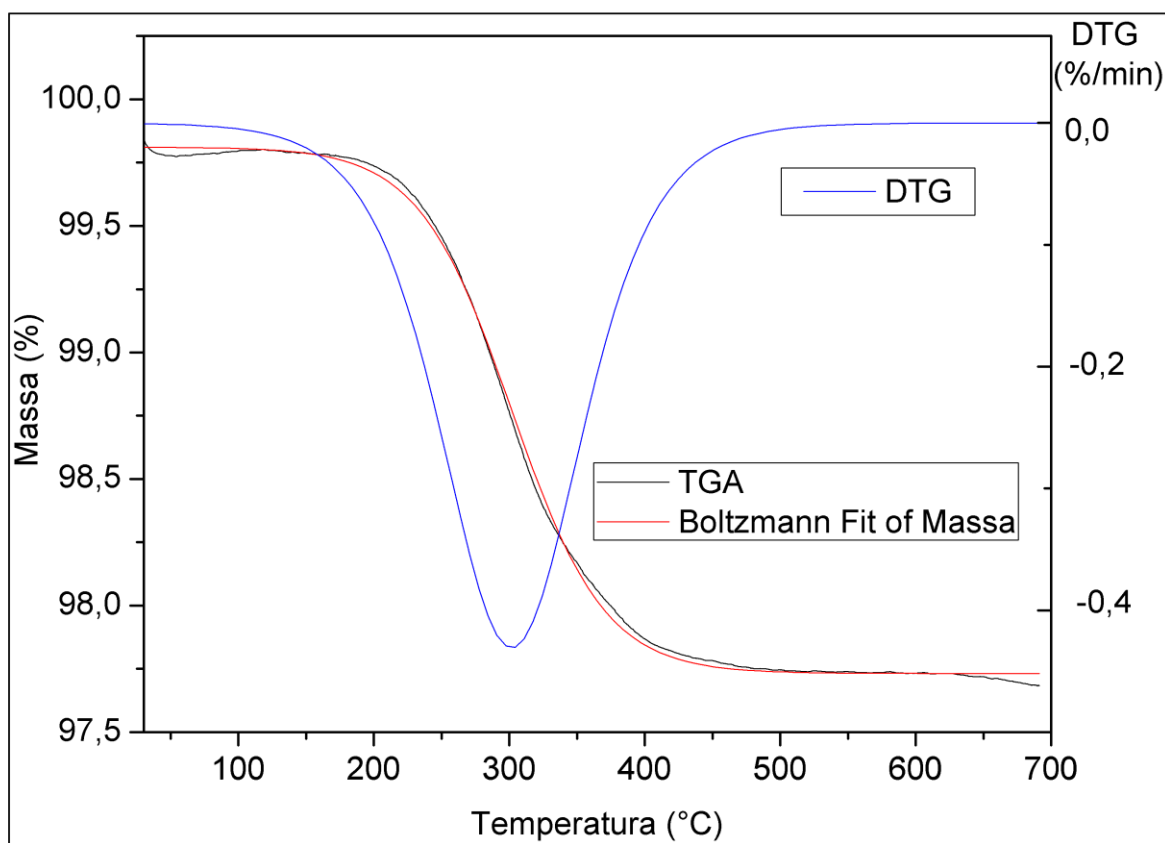


FIG. 4.21 Curvas TGA-DTG para a adição de 1,0% de LiF.

A análise termogravimétrica para a adição de 1,25% de LiF é apresentada na FIG. 4.22. A temperatura “onset” estimada foi de aproximadamente 240°C, com temperatura “endset” de cerca de 407°C. O pico da curva DTG correspondente indica a temperatura de cerca de 304 °C na qual a eliminação do ligante alcançou 50% de seu estágio.

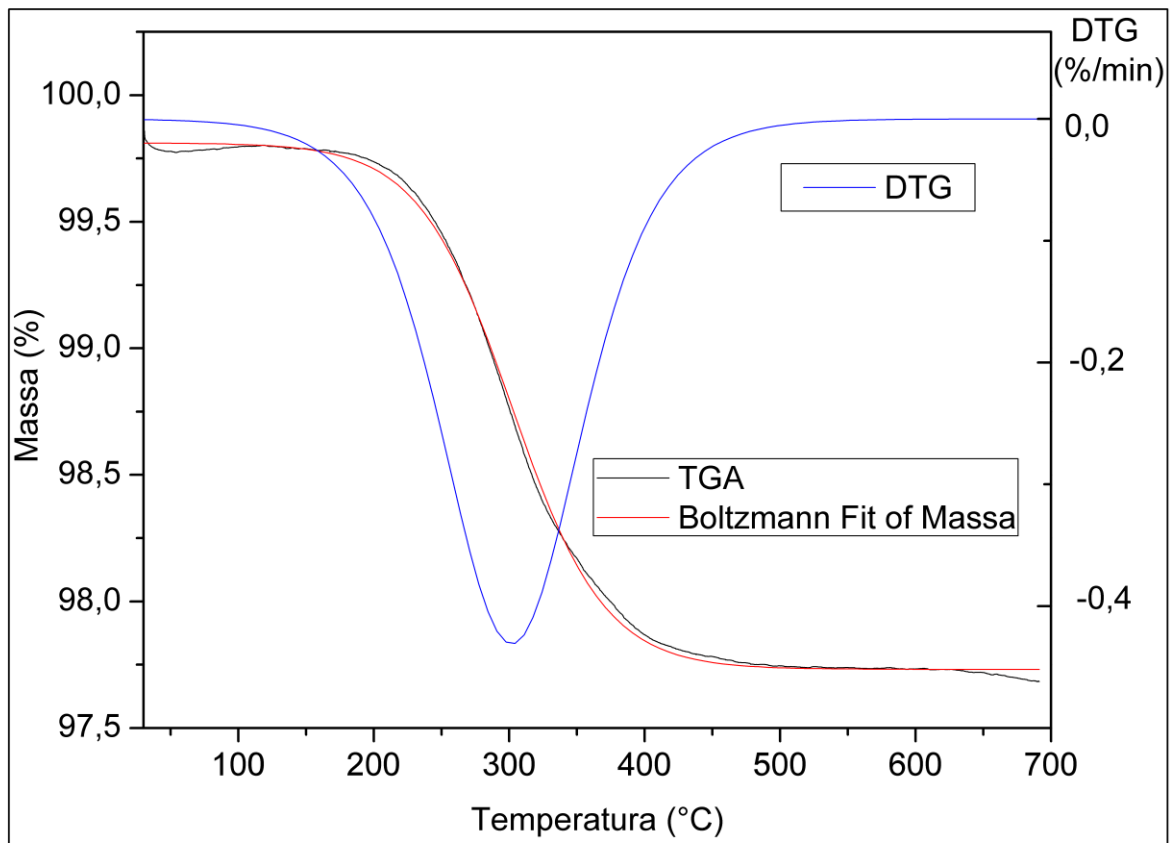


FIG. 4.22 Curvas TGA-DTG para a adição de 1,25% de LiF.

As curvas térmicas para a adição de 1,50% de LiF são apresentadas na FIG. 4.23. As temperaturas “onset” e “endset”, respectivamente, foram identificadas como 233°C e 364°C. A temperatura indicada pela curva DTG para 50% da eliminação alcançada foi de aproximadamente 300°C.

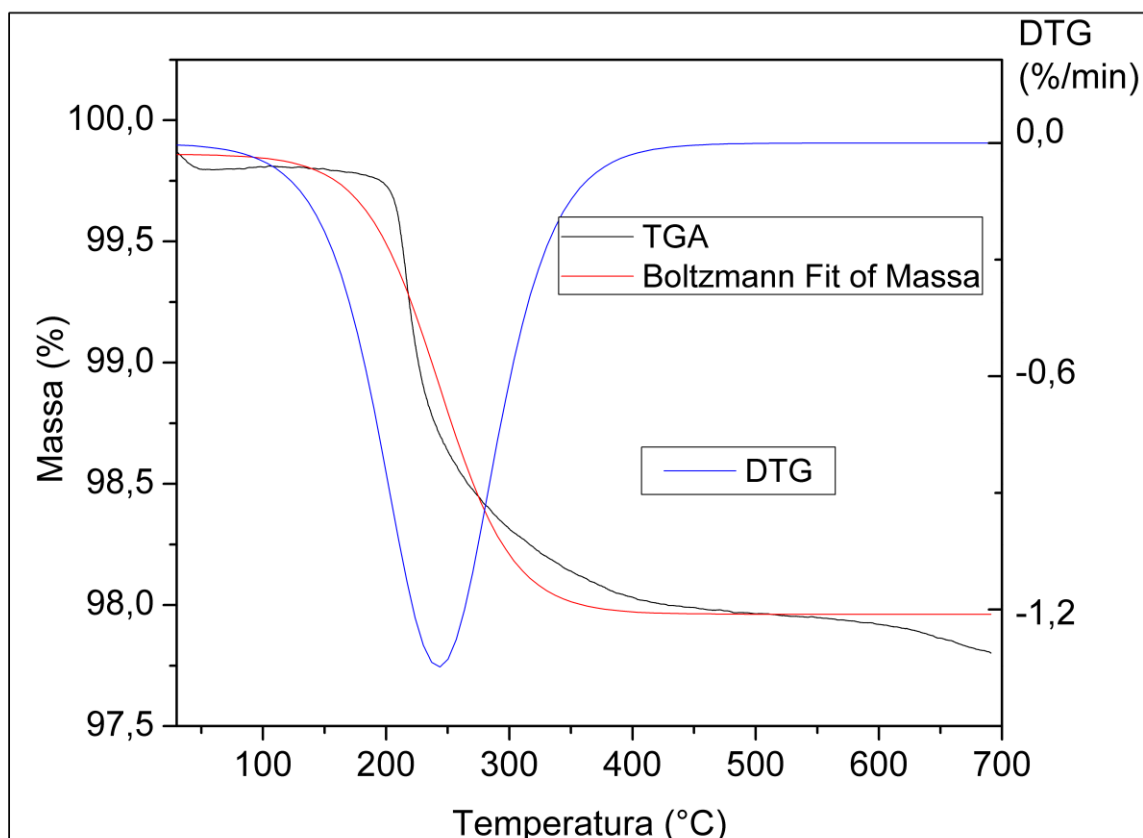


FIG. 4.23 Curvas TGA-DTG para a adição de 1,5% de LiF.

Os resultados de TGA e DTG obtidos revelaram um comportamento semelhante em todas as composições investigadas. A comparação entre as temperaturas de início, de primeira derivada e de término, é mostrada na TAB. 4.9.

TAB. 4.9 Temperatura do TGA para a eliminação do PEG para cada adição de LiF.

Temperatura	0,25%LiF	0,5%LiF	0,75%LiF	1,0%LiF	1,25%LiF	1,5%LiF
Início (°C)	246	232	232	234	240	233
1ª deriv. (°C)	309	298	298	300	304	300
Térmico (°C)	370	362	365	365	407	364

Comparando-se estes resultados com aquele apresentado por Trindade (2012) sem a adição do LiF, verificou-se que a temperatura de início da eliminação do ligante PEG sofreu um pequeno deslocamento para temperaturas mais elevadas. Dessa forma, a temperatura *onset* média foi da ordem de 236°C, com temperatura *endset* de

372°C. Estes resultados foram comparáveis aos obtidos na análise por DSC apresentados anteriormente.

Assim, sugere-se que a rota de eliminação do ligante deva ser alterada, tendo em vista que a faixa de temperatura obtida neste trabalho foi deslocada para valores um pouco mais elevados, para amostras contendo adições de fluoreto de lítio.

4.10 ENSAIOS BALÍSTICOS

Os ensaios balísticos para a determinação de velocidade residual foram realizados com o objetivo de estimar a absorção de energia do componente cerâmico, através da variação das energias cinéticas antes e após o impacto do projétil no alvo cerâmico. Selecionou-se a composição cerâmica contendo 0,5% em peso de adição de LiF por ter sido aquela que produziu melhores resultados tanto de densificação quanto de propriedades elásticas. Seu desempenho balístico quanto à absorção de energia foi então comparado ao do composto cerâmico $Al_2O_3-Nb_2O_5$ sem adição de LiF rotineiramente utilizado.

Os corpos de prova ensaiados para velocidade residual foram os mesmos utilizados nos ensaios não destrutivos para a determinação de propriedades elásticas e totalizaram 20 amostras. Estatisticamente, por conta das variações nos resultados, foram descartados os valores máximo e mínimo, sendo considerados apenas os valores intermediários dos quatro grupos investigados.

Os resultados obtidos estão mostrados na TAB. 4.10. Verificou-se que os maiores valores absolutos de absorção de energia foram obtidos para amostras contendo a adição de LiF. Assim, a inclusão do fluoreto de lítio contribuiu para melhorar a absorção de energia do cerâmico.

Comparativamente, observou-se que a energia absorvida pelo composto cerâmico sem a adição do fluoreto de lítio à temperatura de 1400°C foi semelhante àquela obtida com a adição de 0,5% de LiF à temperatura de 1300°C. Este resultado sugeriu ser possível reduzir a temperatura de sinterização em 100°C usando-se a referida adição de fluoreto de lítio em relação à alumina utilizada como blindagem em

trabalhos anteriores (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014; DA SILVA, 2014; DA LUZ, 2014; BRAGA, 2015).

TAB. 4.10 Valores médios das velocidades de impacto e residual, e energia absorvida.

Amostras	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1350°C	845,35	722,48	932,28	26,24±3,27
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1300°C	848,99	726,66	933,74	27,04±2,37
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1400°C	848,58	704,60	1077,33	28,38±1,22
96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅ a 1400°C	846,92	725,18	926,65	28,52±3,03

A FIG. 4.24 representa o comportamento da absorção de energia, em porcentagem, pelo composto cerâmico em relação à sua densificação e ao seu módulo de elasticidade. Foi possível observar que valores superiores de densificação e de módulo de elasticidade não resultaram necessariamente em maior porcentagem de energia absorvida, evidenciando o papel da porosidade como sendo também um parâmetro importante na absorção de energia, conforme observado por Meyers (1994).

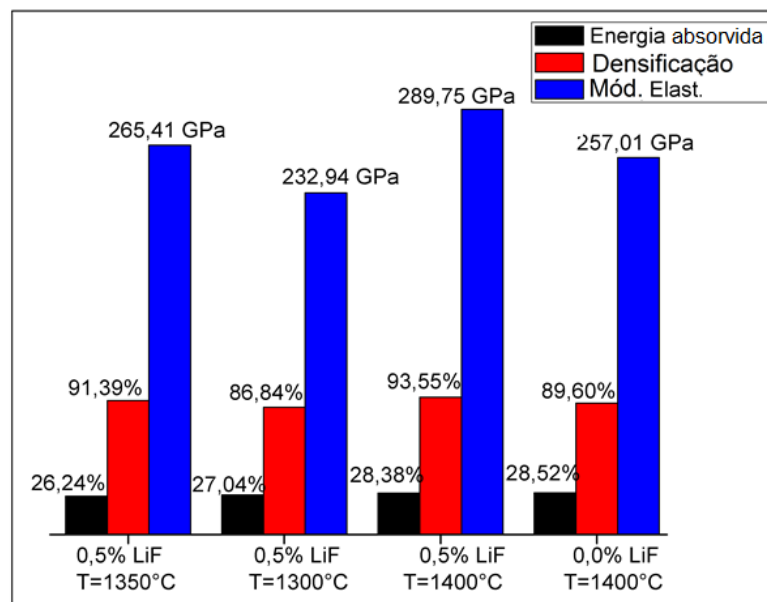


FIG. 4.24 Porcentagem de energia absorvida em relação à densificação e ao módulo de elasticidade.

Com base nos resultados obtidos no ensaio de velocidade residual, estimou-se os valores de pressão e velocidade de partícula provenientes do impacto do projétil em

cada composto cerâmico nos ensaios balísticos. Para isso, utilizou-se a técnica do casamento de impedâncias de choque dos materiais envolvidos.

As curvas Hugoniot $P \times U_p$ para a interação do projétil com o composto cerâmico aditivado com 0,5% de LiF, sinterizado à temperatura de 1350°C, podem ser observadas na FIG. 4.25. Para o cerâmico, os valores de C_0 e ρ_0 foram obtidos experimentalmente neste trabalho com sendo 8,52 km/s e 3,653 g/cm³, respectivamente. O valor empírico do parâmetro S foi aproximado para aquele da Al₂O₃ (S = 1,299), conforme informado por Kleizer (2011), por ter sido a parte majoritária do composto cerâmico, que adotado em todos os ensaios balísticos efetuados. Para o projétil à base de chumbo, adotou-se os valores de ρ_0 , C_0 e S deste metal, conforme disponibilizado por Meyers (1994), considerando-se a velocidade média do projétil de 845,35 m/s, constante na TAB. 4.10.

Através da interseção das curvas Hugoniot Direta do alvo cerâmico (EQ. 4.1) e Hugoniot Invertida do projétil (EQ 4.2), calculou-se os valores de 406,04 m/s para a velocidade de partícula, e de 13,42 GPa de pressão na interface projétil-cerâmico, após igualar as pressões constantes das referidas equações. A FIG. 4.25 também apresenta este resultado graficamente.

$$P_{cer} = 3,653(8,52 + 1,299U_p)U_p \quad (4.1)$$

$$P'_{proj} = 11,35[2,05 + 1,46(0,84535 - U_p)](0,84535 - U_p) \quad (4.2)$$

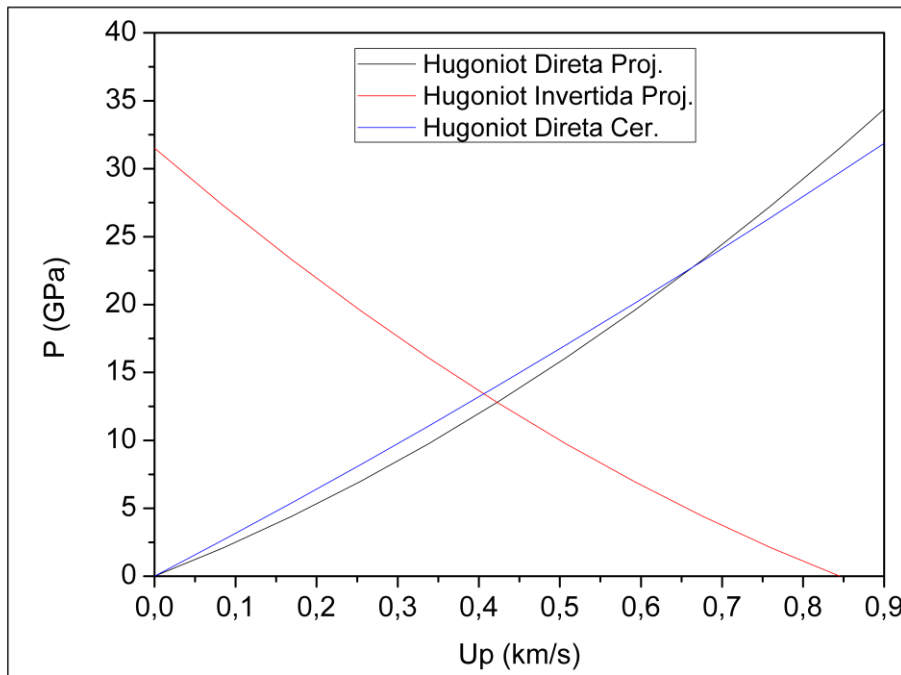


FIG. 4.25 Curvas Hugoniot para a adição de 0,5% de LiF, com temperatura de sinterização de 1350°C.

Para a interação do projétil com o composto aditivado com 0,5% de LiF, sinterizado à temperatura de 1300°C, as curvas Hugoniot são mostradas na FIG. 4.26. Novamente, os valores de $C_0 = 8,19$ km/s e $\rho_0 = 3,469$ g/cm³ obtidos experimentalmente na sua condição de processamento foram considerados. Adotou-se a velocidade do projétil como sendo de 848,99 m/s conforme obtido pelo radar obtido nos experimentos. A interseção das curvas Hugoniot Invertida do projétil (EQ. 4.4) e Hugoniot Direta do alvo cerâmico (EQ. 4.3), indica velocidade de partícula de 424,36 m/s, e pressão associada de 12,87 GPa na interface projétil-cerâmico. A FIG. 4.26 apresenta estes resultados obtidos, graficamente.

$$P_{cer} = 3,469(8,19 + 1,299U_p)U_p \quad (4.3)$$

$$P'_{proj} = 11,35[2,05 + 1,46(0,84899 - U_p)](0,84899 - U_p) \quad (4.4)$$

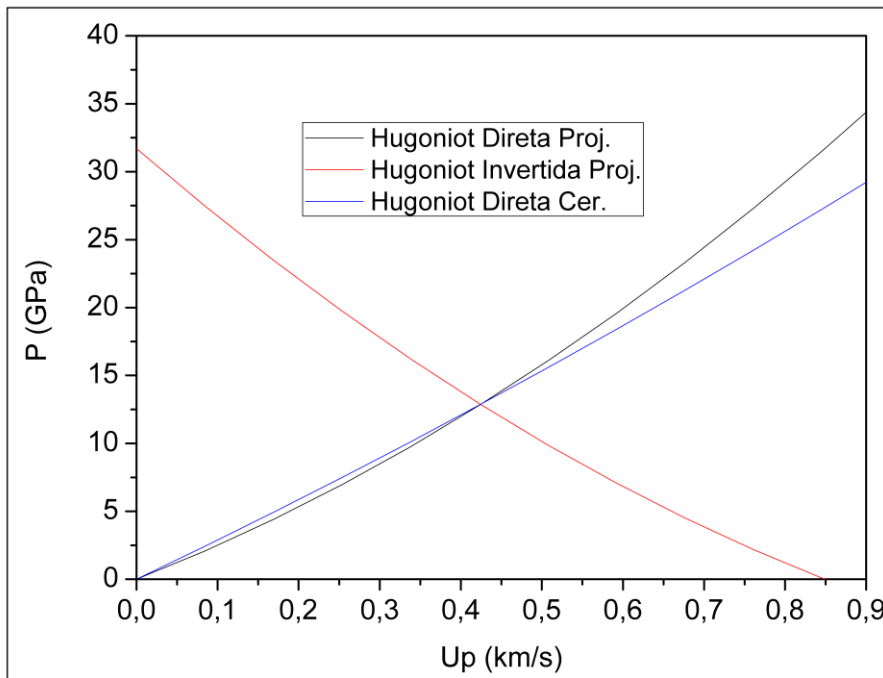


FIG. 4.26 Curvas Hugoniot para a adição de 0,5% de LiF, com temperatura de sinterização de 1300°C.

Na FIG. 4.27 estão ilustradas as curvas Hugoniot para a interação projétil-cerâmico, para a adição de 0,5% de LiF e temperatura de sinterização de 1400°C. Os valores de $C_0 = 8,809$ km/s e $\rho_0 = 3,7349$ g/cm³ obtidos experimentalmente na sua condição de processamento foram considerados. Adotou-se a velocidade do projétil como sendo de 848,58 m/s conforme obtido pelo radar obtido nos experimentos. Ao se igualar as EQ. 4.5, referente à Hugoniot Direta do alvo cerâmico, e EQ. 4.6, referente à Hugoniot Invertida do projétil, foram obtidos valores de 13,85 GPa de pressão e de 397,85 m/s de velocidade de partícula. A FIG. 4.27 apresenta graficamente esta solução.

$$P_{cer} = 3,734(8,809 + 1,299U_p)U_p \quad (4.5)$$

$$P'_{proj} = 11,35[2,05 + 1,46(0,84858 - U_p)](0,84858 - U_p) \quad (4.6)$$

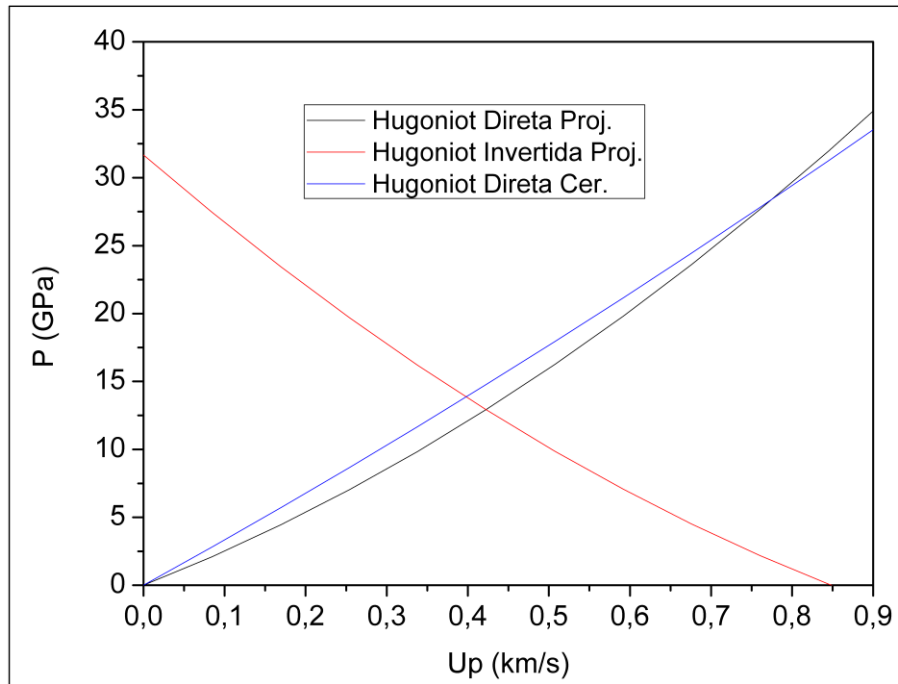


FIG. 4.27 Curvas Hugoniot para a adição de 0,5% de LiF, com temperatura de sinterização de 1400°C.

As curvas Hugoniot do alvo cerâmico sem adição de fluoreto de lítio, ou seja, composto apenas de 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 , e do projétil, estão dispostas na FIG. 4.28. A EQ. 4.7 apresenta a Hugoniot Direta deste cerâmico, com $C_0 = 8,474$ km/s, $\rho_0 = 3,573$ g/cm³, enquanto a EQ 4.8 apresenta a Hugoniot Invertida do projétil, considerando sua velocidade como 846,92 m/s. Essa interação gerou uma pressão de 13,26 GPa na interface projétil-cerâmico, com velocidade de partícula de 411,87 m/s, com a solução gráfica mostrada na FIG. 4.28.

$$P_{\text{cer}} = 3,573(8,474 + 1,299U_p)U_p \quad (4.7)$$

$$P'_{\text{proj}} = 11,35[2,05 + 1,46(1,69798 - U_p)](1,69384 - U_p) \quad (4.8)$$

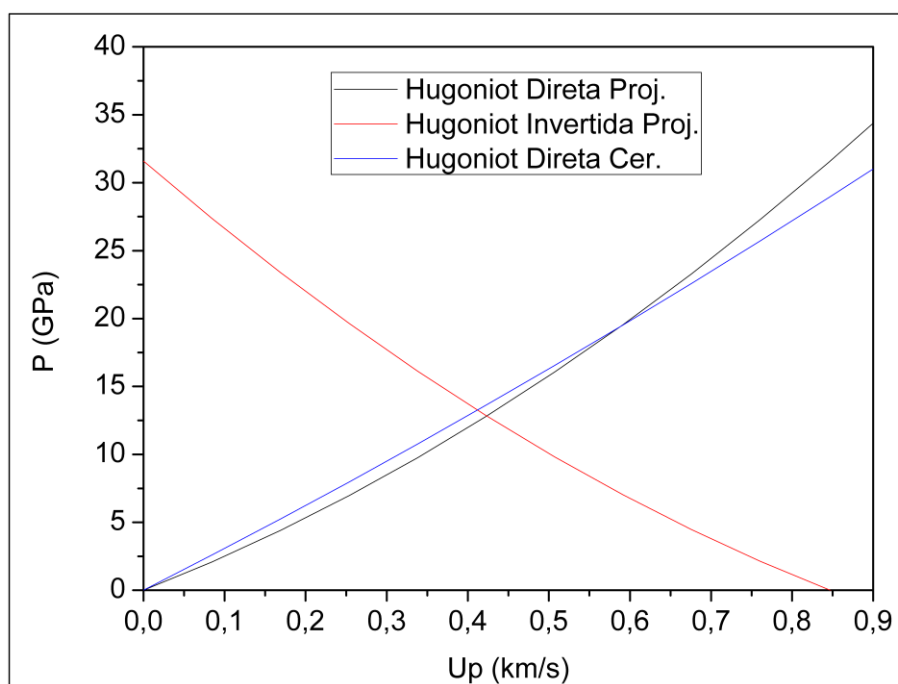


FIG. 4.28 Curvas Hugoniot para o cerâmico sem adição de LiF, sinterizado à temperatura de 1400°C.

Foi possível observar que o valor de pressão gerado pelo impacto do projétil no alvo de composto cerâmico [96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5] – 0,5% LiF, sinterizado a 1300°C, foi de 12,87 GPa, enquanto que para o composto 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 sinterizado a 1400°C, utilizado em trabalhos anteriores, a pressão foi de 13,26 GPa. Ou seja, houve uma diferença relativa de aproximadamente 3%. Portanto, pode-se considerar que a pressão gerada foi aproximadamente a mesma para as amostras.

Este fato reforça os resultados apresentados na TAB. 4.10 e na FIG. 4.24, que indicaram uma eficiência compatível entre o composto cerâmico desenvolvido neste trabalho com aquele desenvolvido por Gomes (2004), apresentando uma redução na temperatura de sinterização, considerável, de 100°C. Isto representa uma redução considerável no custo da produção desta blindagem. Na TAB. 4.11 estão contidos os valores de pressão e de velocidade de partícula estimados pela técnica de casamento de impedâncias de choque.

TAB. 4.11 Valores de pressão e de velocidade de partícula estimados pela técnica de casamento de impedâncias de choque.

Amostras	P (GPa)	U_P (m/s)
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1350°C	13,42	406,04
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1300°C	12,87	424,36
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1400°C	13,85	397,85
96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅ a 1400°C	13,26	411,87

Uma segunda série de ensaios balísticos foi realizada. Nesta nova série, o foco foi medir a profundidade de penetração na plastilina, empregada para mimetizar o corpo humano. De acordo com a norma NIJ (NIJ 0101.06, 2008), uma profundidade de penetração superior a 44 mm torna-se letal para o ser humano. Os resultados obtidos neste segundo tipo ensaio balístico estão apresentados na TAB. 4.12.

Todas as amostras com adição de LiF sinterizadas nas três temperaturas utilizadas atenderam à exigência da norma, obtendo impressões na plastilina inferiores a 44 mm. Isto confirma a eficiência do novo composto cerâmico estudado e sugerido como novo componente cerâmico em blindagens multicamadas, mesmo sinterizado a temperaturas inferiores, como 1300°C. Nesta temperatura o custo da confecção da blindagem é reduzido, por ser possível utilizar fornos mais baratos, e de menores custos de manutenção.

Além disso, comparativamente, a impressão deixada na plastilina no composto com 0,5% de LiF sinterizado a 1300°C foi apenas 7% maior do que aquela produzida no composto sem a adição de LiF sinterizado a 1400°C, tradicionalmente utilizado. O gráfico contendo os valores de penetração exibidos na TAB. 4.12 pode ser observado na FIG. 4.29.

TAB. 4.12 Valores médios das impressões na plastilina.

Amostras	V_i (m/s)	Penetração (mm)
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1350°C	846,75	37,44±1,11
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1300°C	842,72	37,20±0,89
[96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅]-0,5%LiF a 1400°C	848,47	34,16±2,00
96%Al ₂ O ₃ -4%Nb ₂ O ₅ a 1400°C	847,86	34,52±2,23

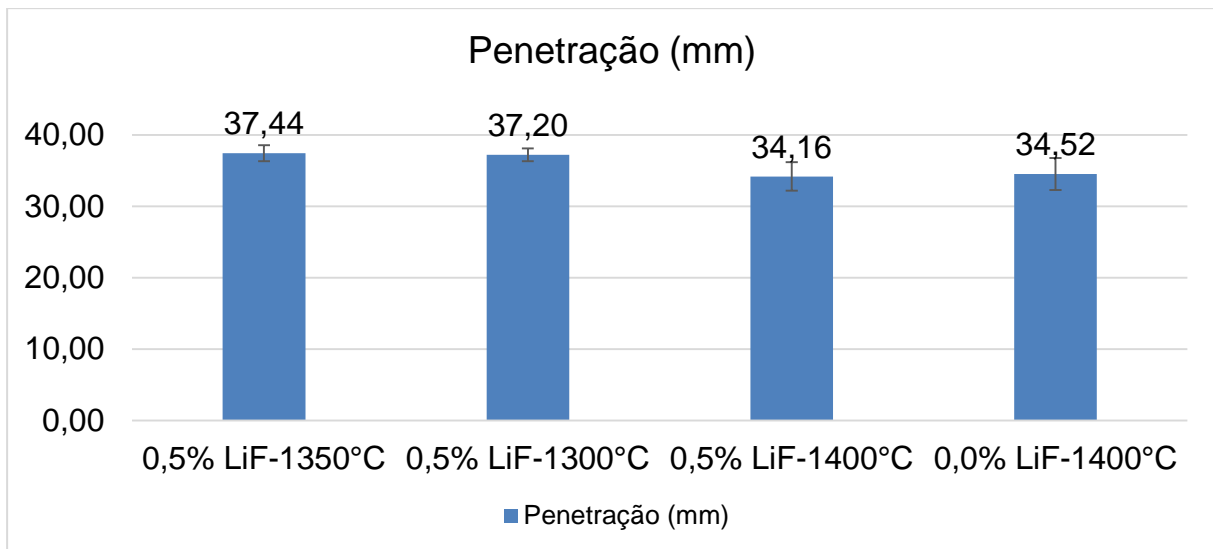


FIG. 4.29 Gráfico da penetração na plastilina.

5. CONCLUSÕES

As adições de fluoreto de lítio ao sistema cerâmico 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 foram investigadas influenciaram o comportamento de sinterização e densificação, das propriedades mecânicas e do comportamento balístico desse novo sistema cerâmico Al_2O_3 – Nb_2O_5 – LiF. Portanto foi possível elencar as seguintes conclusões:

1) A adição do fluoreto de lítio ao sistema cerâmico 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 melhorou o comportamento de sinterização e forneceu uma opção mais econômica para o componente cerâmico utilizado nos sistemas de blindagem multicamada.

1) A adição de 0,5% de LiF ao sistema cerâmico 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 , foi aquela em que obteve-se os maiores valores de densificação nas temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C.

2) Foram obtidas densificações da ordem de 90% para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C com adição de 0,5% de LiF. Isso permitiu reduzir a temperatura de sinterização em até 100°C em comparação com trabalhos anteriores de Gomes (2004) e Trindade (2012), e em 50°C em relação aos valores obtidos por Jesus (2016).

3) Uma rota de sinterização, com base na utilizada por Gomes (2004) e Trindade (2012), apresentou resultados compatíveis com a rota utilizada por Jesus (2016), mesmo com rampas de aquecimentos diferentes.

4) O comportamento dinâmico avaliado pela absorção de energia em impactos balísticos do composto cerâmico [96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5] – 0,5%LiF sinterizado à temperatura de 1300°C, estatisticamente revelou uma absorção de energia equiparável ao do composto 96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5 sinterizado à temperatura de 1400°C, empregado atualmente. Este resultado sugere a utilização desse composto cerâmico em um sistema de blindagem multicamada de menor custo.

5) Com base na conclusão anterior, valores superiores de densificação e de módulo de elasticidade não implicam necessariamente em maior porcentagem de energia absorvida, o que evidencia a porosidade como sendo um parâmetro importante na absorção de energia do projétil.

6) Os resultados obtidos das propriedades elásticas do composto cerâmico [96% Al_2O_3 – 4% Nb_2O_5] – 0,5% LiF sinterizado nas diferentes temperaturas utilizadas

revelaram que para esta composição foi possível reduzir em até 100°C a temperatura de sinterização, sem haver redução significativa nas propriedades elásticas obtidas em trabalhos anteriores (GOMES, 2004; TRINDADE; 2012; JESUS, 2016).

7) Foi possível desenvolver uma nova composição cerâmica como camada frontal utilizada para blindagens balísticas à base de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$, objetivo principal deste trabalho.

8) Análises térmicas por DSC revelaram que adição de fluoreto de lítio ao sistema cerâmico 96% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ deslocou a eliminação do PEG para temperaturas maiores. As amostras com maiores adições de LiF apresentaram um discreto pico em aproximadamente 690°C, sugerindo ser essa a temperatura de fusão do LiF no sistema cerâmico estudado. Isso indica que o patamar de 1000°C inserido na rota deve ser alterado para temperaturas menores, da ordem do valor obtido por DSC, de cerca de 700°C.

9) Análises termogravimétricas revelaram uma variação no intervalo de temperaturas de eliminação do PEG, identificada anteriormente por Trindade (2012) como sendo entre 125 e 373°C. Para o novo composto cerâmico [96% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5$] - 0,5% LiF, este intervalo passou a ser entre 220 e 375°C.

10) A formação de novas fases após a sinterização do cerâmico, propiciada pela adição de LiF, foi identificada pela difração de raios X. As novas fases identificadas foram: LiAl_5O_8 , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, e LiNbO_3 . Tais fases foram formadas dependendo da temperatura de sinterização e da concentração de LiF, e acredita-se que estas formaram-se em detrimento da fase AlNbO_4 . A presença da fase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ contribuiu para melhorar o comportamento de densificação na sinterização da composição contendo LiF enquanto que a presença da fase LiAl_5O_8 foi prejudicial.

11) Análises por MEV da fratura dos alvos cerâmicos revelou um comportamento de fratura intergranular, o que justifica a grande dissipação de energia do projétil pelo cerâmico.

12) Os resultados de microdureza Vickers revelaram que todas as adições de LiF elevaram o valor da dureza do componente cerâmico, parâmetro este muito importante para aplicação como blindagem balística.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e nas observações realizadas neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- 1) Realizar ensaios de penetração na plastilina substituindo a camada de aramida por compósitos poliméricos de fibras naturais;
- 2) A redução do patamar de sinterização para 2 horas e comparar os valores obtidos de densificação, de dureza e de propriedades elásticas;
- 3) Alterar o intervalo de temperatura para a eliminação do ligante para 220 e 375°C;
- 4) Alterar o patamar de 1000°C do ciclo térmico de sinterização para 700°C;
- 5) Retirar o patamar intermediário do ciclo térmico de sinterização e medir os valores de densificação, de dureza e de propriedades elásticas;
- 6) Realizar testes balísticos com munição perfurante.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 15000, **Blindagens para impactos balísticos – Classificação e critérios de avaliação**, 2005.
- ACCHAR, W. **Produção de alumina sinterizada com adições de nióbia**. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 1985.
- ADEBAYO Y. BADMOS, DOUGLAS G. IVEY. **Characterization of structural alumina ceramics used in ballistic armour and wear applications**, Journal of Materials Science v 36, p. 4995 – 5005, 2001.
- ALBARO, J. L. A. A. **Operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte IV: extração da peça e resistência mecânica a verde**. Revista Cerâmica Industrial, v. 6, n. 2, p. 46-50, 2001.
- ANDERSON, C.E.; MORRIS, B.L. **The ballistic performance of confined Al₂O₃ ceramic tiles**. International Journal of Impact Engineering, vol. 12, pp. 167-187. 10, 1992.
- AOYAMA, M., et al. **Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphors**, Journal of Luminescence v 135, p. 211 – 215, 2013.
- ASKELAND, D.R. E PRADEEP P. PHULÉ. **The science and engineering of materials**. s.l. :PWS Pub. Co., 2010.
- ASMANI, M., et al. **Influence of porosity on young's modulus and poisson's ratio in alumina ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v 21, pp. 1081-1086, 2001.
- ASSIS, J M K. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivadas com nióbia para aplicações estruturais**. Dissertação de Mestrado, INPE, São José dos Campos, 2007.
- BARSOUM, M.W., **Fundamentals of Ceramics**, Institute of Physics, IOP Publishing Ltd, 2003.

- BRAGA, F.O. **Comportamento balístico de uma blindagem multicamada utilizando compósito poliéster-curauá como camada intermediária.** Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
- BRENNAN, R. E., **Ultrasonic nondestructive evaluation of armor ceramics.** Tese de Doutorado, Rutgers, The State University of New Jersey - New Brunswick, 2007.
- BRITO, F.V. **Processamento de cerâmicas porosas à base de sílica visando aplicações na indústria do petróleo.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2005.
- CALLISTER, W.D.; RETHWISH, D.G. **Materials Science and Engineering – An Introduction.** 8th edition, John Wiley & Sons, New York, NY, 2012.
- CARDOSO, A. L. V. **Caracterização dinâmica por impacto de cerâmicos à base de alumina.** Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.
- CASTRO, R.H.R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2005.
- CHAGAS, C.F.M. **Minimização do Efeito de Aresta em Blindagem Cerâmica à Base de Alumina.** Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- CHIMELLI, C.P. **Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida.** Dissertação. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- CONCEIÇÃO, M.O.T. **Efeitos dos catalisadores à base de Nb e cloretos de V, Nb, Zr ao MgH₂ para uso como armazenadores de hidrogênio.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2014.
- DOUGLAS, T. B., DEVER, J. L. J. Am. Chem. Soc., 76 (19), p.4826, 1954.
- GERMAN RANDALL M., SURI, P., PARK. S.J., **Review: liquid phase.** Sintering J Mater Sci, v 44: p. 1–39, 2009.

- GOMES, A.V., **Comportamento Balístico de Alumina com Adição de Nióbia e Variação da Geometria do Alvo**. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- HEIMANN, R.B. **Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications**. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- HAZELL, P. J. **Measuring the strength of brittle materials by Depth Of Penetration testing**. Institute of Materials, Minerals and Mining, 08, v. 109, pp 1217–1225, 2010.
- HSU, YUNG-FU, et al. 2008. **Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina**. Ceramics International. 2008, Vol. 34, pp. 1183-1187.
- HUGONIOT, P. H. **Mémoire sur la propagation du mouvement dans les corps et plus spécialement dans les gaz parfaits**. 2e Partie, J. Ecole Polytech, Paris, 58,pp 1-125, 1889.
- ICHINOSE, N. **Introduction to fine ceramics**. 1.ed. John Wiley & Sons LTD, p. 23, 1987.
- JESUS, P.R.R. **Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia**. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- JIH-MIRN, J., WACHS, I.E. **Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides**, Chem. Mater.,v 3, p. 100-107, 1991.
- KLEISER, G.J.; CHHABILDAS, L.C.; REINHART, W.D. **Comparison of Dynamic Compression Behavior of Single Crystal Sapphire to Polycrystalline Alumina**. International Journal of Impact Engineering, Vol. 38, p. 473-479. 2011.
- KUTTY, T.R.N, NAYAK, M. **Cationic distribution and its influence on the luminescent properties of Fe³⁺-doped LiAl₅O₈ prepared by wet chemical methods**. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 269, p. 473-479. 1998.
- LASALVIA, J. **Advances in Ceramic Armor**. Wiley, New York, EUA, 2013.

- LIU, M., XUE, D., LUO, C. **Wet chemical synthesis of pure LiNbO₃ powders from simple niobium oxide Nb₂O₅**. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 426, p. 118-122. 2006.
- LOURO, L.H.L.; LINDFORS, A.; MEYERS, M.A. **Stress-wave-induced damage in alumina**. Journal de Physique, Colloque C3, Supplémentau n°9, Tome 49, 1988.
- LOURO, L.H.L.; MEYERS, M.A. **Effect of stress state and microstructural parameters on impact damage of alumina-based ceramics**. Journal of Materials Science, 24; 2516-2532, 1989.
- LOURO, L.H.L. **Stress-wave induced damage in alumina based ceramics**. Tese de Doutorado, New Mexico Institute Of Mining and Technology, N.M.I.M.T, Estados Unidos, 1990.
- LOURO, L.H.L., GOMES, A.V., COSTA, C.R.C. **Dynamic fragmentation of alumina with additions of niobia and silica under impact**. 19th International symposium of ballistics. Interlaken, Switzerland: s.n., 2001.
- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E.C. **Caracterização de polímeros, determinação de peso molecular e análise térmica**. E-papers, 2001.
- LUZ, F.S. **Avaliação do comportamento balístico de blindagem multicamada com compósito de epóxi reforçado com fibra de juta**. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- MEDVEDOVSKI, E. **Lightweight ceramic composite armour system**. Advances in Applied Ceramics, Vol.105, nº 5; pp. 241-245, 2006.
- MEDVEDOVSKI, E. **Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure-Part 1**. Ceramics International, Vol. 36, 2103–2115, 2011.
- MEIR, S.; KALABUKHOV, S.; FROUMIN, N.; DARIEL, M. P.; FRAGE, N. **Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing**. Journal of the American Ceramic Society, v. 92, p. 358-364, 2009.
- MEYERS, M.A. **Dynamic behavior of materials**. John Wiley & Sons, 1994.

MIL-STD-376 **Ballistic Performance Ranking of Ceramic Armor Plates against High Density Penetrators**, Department of Defense, United States of America, 1993.

MONTEIRO, S.N., LIMA JR., E.P., LOURO, L.H.L., DRELICH, J.W. **Unlocking Function of Aramid Fibers in Multilayered Ballistic Armor**, Metallurgical and Material Transactions A, Vol. 46A, p. 37-40, 2015.

NBR 6220. **Material refratário denso – determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida**, ABNT, 2ª edição, 2011.

NBR ISO 5017. **Produtos refratários conformados densos – Determinação da densidade de massa, porosidade aparente e porosidade real**, ABNT, 2015.

NIJ Standard 0101.06. **Ballistic Resistance of Personal Body Armor**. U.S. Department of Justice/Office of Justice Programs - National Institute of Justice, 2008.

OBERACKER, RAINER. 2011. **Powder Compaction by Dry Pressing**. [ed.] RALF RIEDEL e I-WEI CHEN. CERAMIC SCIENCE AND TECHNOLOGY. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

ONODA, G.Y.JR, LARRY, L.H. **Ceramic processing before firing**. John Willey & Sons, New York, 1978.

PANDOLFELLI, V.C., OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G. **Dispersão e empacotamento de partículas**, São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PARTOM, Y., YAZIV, D. et al. **Penetration of AP projectiles into spaced ceramic targets**. 19th International Symposium on Ballistics, 3, pp. 1175-1181, 2001.

RANKINE, W. J. M. **On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 160, pp 277-286, 1870.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**, John Wiley & Sons, 1995.

- RICE M. H., MCQUEEN, R.G., WALSH, J. M. **Compression of Solids by Strong Waves.** in *Solid State Physics*, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), v. 6, Academic Press, New York, pp 1-63, 1958.
- RIEDEL, R., IONESCU, E., e CHEN, W. **Modern trends in advance ceramics.** Ceramics science and technology. Vol. 1, 2008.
- ROCHA, J.C., **Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para a máxima resistência mecânica**, Dissertação de Mestrado, IME, Rio de Janeiro, 1981.
- SCHNEIDER, S.J.Jr. **Ceramics and glasses.** 4v. ed. atual. Engineered Materials Handbook. The Materials Information Society, pp. 261-262, 1991.
- SHOKRIEH, M.M.; JAVADPOUR, G.H. **Penetration analysis of a projectile in ceramic composite armor.** Composite Structures. v.82, pp.269-276, 2008.
- SILVA, A.G.P., JÚNIOR, C.A. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização**, Cerâmica v44, n 290, São Paulo, 1998.
- SILVA, L.C. **Comportamento balístico do compósito epóxi-curauá em blindagem multicamada.** Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- SILVA, M.V., STAINER, D., AL-QURESHI, H.A., HOTZA, D. **Blindagens Cerâmicas para Aplicações Balísticas: uma revisão.** Cerâmica (60), p. 323-331, 2014.
- SKAF, T. B. **Sinterização e comportamento dinâmico do aluminato de magnésio aditivado com LiF e CaO.** Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- SOUSA, A.N., **Materiais alternativos para aplicações em blindagens balísticas.** Dissertação de Mestrado, IME, 1999.
- SOUZA, D.S. **Efeito de taxa de dose na modificação de fluoreto de lítio por irradiação com íons pesados.** Dissertação de Mestrado, PUC RS, Rio Grande do Sul, 2008.

SUGIYAMA, K. SAITO, M., WASEDA, Y. **Structural study of liquid LiNbO₃ by the high-temperature energy dispersive X-ray diffraction coupled with reverse Monte Carlo simulation.** Journal of Crystal Growth, Vol. 311, p. 966-969. 2009.

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

TRINDADE, W.; GOMES, A. V.; LOURO, L.H.L. **Elaboração de uma Nova Rota de Eliminação de Ligante da Cerâmica De Alumina.** Revista Militar de Ciência & Tecnologia / 4º Trimestre, pp. 71-79, 2014.

VIEIRA, L.A. **Estudo da sinterabilidade de materiais aluminosos obtidos através da sinterização por fase líquida no sistema Al₂O₃-MgO-CaOSiO₂.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2006.

ZUKAS, J.A., NICHOLAS, T., SWIFF, H., CURRAN, D. **Impact dynamics.** John Wiley & Sons, New York, 1982.