

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

PEDRO CRAVEIRO RODRIGUES DOS SANTOS CREDMANN

**ESTUDO DE PLACAS CERÂMICAS POLIONDULARES DE ALUMINA COM
ADIÇÕES DE NIÓBIA E FLUORETO DE LÍTIO PARA APLICAÇÃO
BALÍSTICA**

**RIO DE JANEIRO
2022**

PEDRO CRAVEIRO RODRIGUES DOS SANTOS CREDMANN

ESTUDO DE PLACAS CERÂMICAS POLIIONDULARES DE ALUMINA COM
ADIÇÕES DE NIÓBIA E FLUORETO DE LÍTIO PARA APLICAÇÃO
BALÍSTICA

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

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes, D.C.

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Credmann, Pedro Craveiro Rodrigues dos Santos.

Estudo de placas cerâmicas poliondulares de alumina com adições de nióbia e fluoreto de lítio para aplicação balística / Pedro Craveiro Rodrigues dos Santos Credmann. – Rio de Janeiro, 2022.

92 f.

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. Materiais Cerâmicos. 2. Alumina. 3. Geometria Poliondular. 4. Aplicação Balística. i. Vieira Gomes, Alaelson (orient.) ii. Título

PEDRO CRAVEIRO RODRIGUES DOS SANTOS CREDMANN

Estudo de placas cerâmicas poliondulares de alumina com adições de nióbia e fluoreto de lítio para aplicação balística

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

Orientador(es): Alaelson Vieira Gomes.

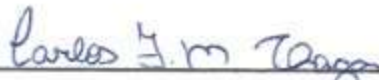
Aprovado em Rio de Janeiro, 08 de fevereiro de 2022, pela seguinte banca examinadora:



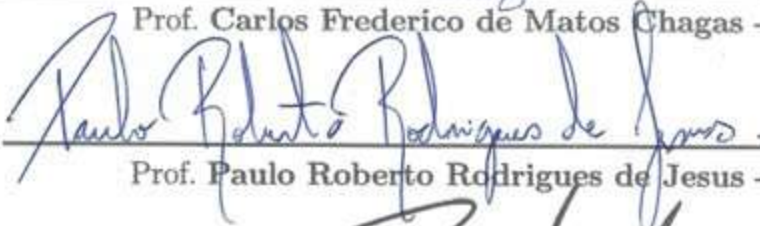
Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.C. do IME - Presidente



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



Prof. Carlos Frederico de Matos Chagas - D.C. do IME



Prof. Paulo Roberto Rodrigues de Jesus - D.C. do IME



Prof. Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal - D.C. do IPqM



Prof. Jheison Lopes dos Santos - D.C. da UCAM

Rio de Janeiro
2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde, força, fé e perseverança, muito necessários na realização deste trabalho.

À minha família, por ter me dado suporte nos momentos de dificuldade. Ao meu orientador Prof Alaelson, pela orientação, paciência, dedicação e sabedoria que teve durante todo o trabalho, além de todos os ensinamentos transmitidos a mim de forma tão clara.

Aos professores do curso de Pós – Graduação em Ciência dos Materiais, pelos conhecimentos transmitidos.

Às instituições, pelo apoio incansável e dedicado que me deram para a confecção deste trabalho: IME, cito a Talita pelo suporte no Laboratório de Difração de raios X, ao Pedro Poubel pelas análises de MEV, auxílio na confecção do artigo científico e suporte na formatação do trabalho, ao Matheus Ribeiro pelo auxílio na formatação do artigo científico e suporte na formatação do trabalho, ao Maj Fortini pelas dúvidas sanadas e conhecimentos transmitidos durante a realização das cadeiras, ao Maj Édio pelo contato feito no CAEx para a realização dos ensaios balísticos, ao Cap Jesus pelos conhecimentos transmitidos e experiências compartilhadas sobre o tema da dissertação, ao Maj Lúcio e Cap Meliande pelo suporte prestado com as placas de aço 1020, imprescindíveis para a realização dos ensaios balísticos, ao SC Leonardo pelo auxílio na realização dos ensaios de flexão. Ao grupo da qualidade do Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro (AMRJ), em especial à CT Ananda, Ten Katia e Sgt Peixoto, pelo embutimento a quente de amostras e preparação para o ensaio de microdureza. Ao CAEx, em especial ao Cap D'Mengeon pela paciência e perícia na realização dos ensaios balísticos na linha 4. Ao CTEEx, em especial ao Cap Rodrigues, SC Victor e SC Francisco pela preparação de amostras e auxílio na realização dos ensaios de dureza

RESUMO

A constante evolução do aparato tecnológico na área de defesa faz com que surjam armamentos cada vez mais modernos e com elevado poder de letalidade. Para acompanhar essa evolução, dentro da mesma indústria de defesa, têm equipamentos de proteção pessoal e coletiva capazes de minimizar o poder de fogo desses armamentos. Essa evolução é corroborada pelos acontecimentos no decorrer da história moderna dos conflitos. Sem nunca cessar sua constante evolução, a tecnologia inovou, a partir da década de 50, e pesquisas com cerâmicas avançadas, como alumina e carbetos de boro, tomaram corpo. Esses materiais possuem elevada dureza, que possibilita quebrar a ponta dos projetis e dissipar boa parte da energia do impacto. O material cerâmico mais utilizado atualmente para fins balísticos é a alumina. O sistema cerâmico da alumina (Al_2O_3) adicionada com 4% em peso de nióbia (Nb_2O_5) e 0,5% de fluoreto de lítio (LiF) foi anteriormente estudado e possibilitou a redução significativa da temperatura de sinterização da alumina, de 1600°C para 1400°C . Este último também foi responsável por incrementar a densificação do sistema. De posse destes resultados previamente obtidos, esse trabalho buscou testar esse material balisticamente em uma geometria alternativa à plana, a geometria poliondular, e verificar se o LiF também incrementava as propriedades balísticas do material. Outras caracterizações foram realizadas e os resultados indicaram que, além de incrementar a densificação, por ser um aditivo de sinterização via fase líquida, o LiF também incrementou a rigidez do material, no entanto não influenciou de maneira significativa na densidade a verde e dureza do sistema cerâmico. Por conseqüência, em relação às propriedades balísticas, o trabalho concluiu que o LiF não contribuiu de maneira significativa para o desempenho balístico do sistema, tendo a composição sem LiF obtido o melhor desempenho. Em relação à geometria, para a configuração estudada, a geometria poliondular não obteve resultados potencialmente melhores do que a plana.

Palavras-chave: Materiais Cerâmicos. Alumina. Geometria Poliondular. Aplicação Balística.

ABSTRACT

The constant evolution of the technological apparatus in the area of defense makes the emergence of increasingly modern weapons with high lethality power. To accompany this evolution, within the same defense industry, they have personal and collective protection equipment capable of minimizing the firepower of these weapons. This evolution is supported by events throughout the modern history of conflict. Never ceasing its constant evolution, the technology innovated, from the 50's, and researches with advanced ceramics, such as alumina and boron carbide, took shape. These materials have high hardness, which makes it possible to break the tip of the projectiles and dissipate much of the impact energy. The ceramic material most used today for ballistic purposes is alumina. The ceramic system of alumina (Al_2O_3) added with 4% by weight of niobia (Nb_2O_5) and 0.5% of lithium fluoride (LiF) was previously studied and allowed the significant reduction of the alumina sintering temperature, from 1600°C to 1400°C . The latter was also responsible for increasing the densification of the system. With these previously obtained results, this work aimed to test this material ballistically in an alternative geometry to the plane, the polywave geometry, and to verify if the LiF also increased the material's ballistic properties. Other characterizations were carried out and the results indicated that, in addition to increasing densification, as it is a sintering additive via liquid phase, LiF also increased the stiffness of the material, however it did not significantly influence the green density and hardness of the system ceramic. Consequently, in relation to the ballistic properties, the work concluded that LiF did not significantly contribute to the ballistic performance of the system, with the composition without LiF obtaining the best performance. Regarding the geometry, for the studied configuration, the polywave geometry did not obtain potentially better results than the plane.

Keywords: Ceramic Materials. Alumina. Poliondular Geometry. Ballistic Application.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – (A) A7V “STURM PANZER WAGEN”; (B) Placas de fibras de vidro.	14
Figura 1.2 – Placas de SiC.	15
Figura 2.1 – (A) Ligação iônica; (B) Ligação covalente.	17
Figura 2.2 – Variação da força de ligação com a distância interatômica.	20
Figura 2.3 – Placa fina contendo uma trinca elíptica de comprimento $2c$	20
Figura 2.4 – Interface coerente com leve desalinhamento da rede gerando tensão nas redes adjacentes.	21
Figura 2.5 – Interface semicoerente. o desajuste paralelo à interface é acomodado por uma série de deslocamentos de borda.	21
Figura 2.6 – Interface incoerente que culmina na falha por clivagem.	22
Figura 2.7 – Zona plástica na ponta da trinca.	23
Figura 2.8 – Efeito da porosidade na resistência dos materiais.	24
Figura 2.9 – Carregamento de flexão em amostras cilíndricas: (a) ensaio com 3 pontos de apoio; (b) variação da força aplicada ao longo do diâmetro.	26
Figura 2.10–Esquema de blindagem mista: (a) antes; (b) ao longo e (c) depois de impacto balístico.	28
Figura 2.11–Estrutura da alumina, Al^{3+} (azul) e O^{2-} (vermelho).	33
Figura 2.12–Expansão linear da Nióbia em relação à alumina.	37
Figura 2.13–Estrutura cristalina do LiF.	39
Figura 2.14–Tipos de fraturas.	44
Figura 2.15–Estágios da Sinterização.	46
Figura 2.16–Microestruturas típicas observadas durante a sinterização no estado sólido (a) e na fase líquida (b).	48
Figura 2.17–Contraste da molhabilidade de um líquido sobre um plano horizontal.	49
Figura 3.1 – Material seco retirado da estufa.	58
Figura 3.2 – Matriz hexagonal.	59
Figura 3.3 – Matriz de durepoxi com esferas de vidro.	60
Figura 3.4 – Corpo Verde.	61
Figura 3.5 – Placas plana e poliondular à base de alumina.	66
Figura 3.6 – (A) Tecido de aramida 50 x 50 cm; (B) Máquina de corte a jato d’água.	67
Figura 3.7 – Vista lateral da placa balística, como o selante espalhado nas laterais da chapa cerâmica.	67
Figura 3.8 – Placas balísticas prontas para o ensaio.	68
Figura 3.9 – (A) Provete de ensaio balístico; (B) Placa fixa no alvo; (C) Radar de medição de velocidade inicial.	69
Figura 4.1 – Difração de RX dos pós puros.	70

Figura 4.2 – Difração de RX das amostras antes da sinterização.	71
Figura 4.3 – Difração de RX das amostras sinterizadas.	71
Figura 4.4 – Diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	72
Figura 4.5 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina pura. Ampliações de 5000 e 20000x.	78
Figura 4.6 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina dopada com nióbia. Ampliações de 2000 e 16000x.	78
Figura 4.7 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina.	79
Figura 4.8 – Resultados de flexão do Grupo 0.	80
Figura 4.9 – Resultados de flexão do Grupo 1.	80
Figura 4.10 – Resultados de flexão do Grupo 2.	81
Figura 4.11 – Corpos de prova após o ensaio balístico.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades dos cerâmicos x Efeitos no desempenho balístico.	27
Tabela 2.2 – Propriedades gerais das cerâmicas de alumina.	34
Tabela 2.3 – Perda de massa e desvio estequiométrico.	37
Tabela 2.4 – Propriedades do LiF.	39
Tabela 3.1 – Análise química da alumina.	54
Tabela 3.2 – Análise química da nióbia	55
Tabela 3.3 – Análise química do fluoreto de lítio	55
Tabela 3.4 – Propriedades do PEG.	56
Tabela 3.5 – Materiais utilizados na mistura.	57
Tabela 3.6 – Grupos formados de acordo com a composição do LiF	58
Tabela 3.7 – Grupos e blocos das amostras sinterizadas.	62
Tabela 3.8 – Dimensões dos corpos de prova.	65
Tabela 4.1 – Fases encontradas nas amostras após a sinterização além da alumina.	72
Tabela 4.2 – Valores de dureza e densificação para cada composição.	74
Tabela 4.3 – Densidade a verde de cada grupo de amostras.	74
Tabela 4.4 – Densidade e densificação das amostras do grupo 0.	75
Tabela 4.5 – Densidade e densificação das amostras do grupo 1.	76
Tabela 4.6 – Densidade e densificação das amostras do grupo 2.	76
Tabela 4.7 – Retração das amostras circulares em relação diâmetro, em mm.	77
Tabela 4.8 – Retração das amostras hexagonais em relação ao lado, em cm.	77
Tabela 4.9 – Velocidade inicial e de impacto do projétil e volume de água na cavidade.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al ₂ O ₃	Alumina
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CFC	Cúbica de Face Centrada
CTEx	Centro Tecnológico do Exército
DCT	Departamento de Ciência e Tecnologia
DOP	<i>Depth of Penetration</i> (Medida de Profundidade de Penetração)
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
LiF	Fluoreto de Lítio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Nb ₂ O ₅	Nióbia
NIJ	<i>National Institute of Justice</i> (Instituto Nacional de Justiça)
PCM	<i>Purity Ceramic Material</i> (Material Cerâmico Puro)
PEG	Polietilenoglicol
SBMs	Sistemas de Blindagem Multicamadas
SiC	Carbeto de Silício
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> (Sinterização por Plasma de Centelha)

LISTA DE SÍMBOLOS

d_a	Densidade Aparente
D_a	Densidade Aparente Relativa
ρ_{relativa}	Densidade Relativa
ρ_{verde}	Densidade do Corpo a Verde
ρ_{sint}	Densidade do Corpo Sinterizado
ρ_0	Densidade Teórica
d_t	Densidade Teórica
e	Espessura
m_e	Massa Específica da Água
m_i	Massa Imersa
m_s	Massa Seca
m_u	Massa Úmida
p_a	Porosidade Aparente
P	Pressão
K_{IC}	Tenacidade à Fratura
V	Volume Específico
v_a	Volume Aparente
y	Índice Adiabático

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	POSICIONAMENTO DA PESQUISA	14
1.2	JUSTIFICATIVA	15
1.3	OBJETIVOS	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS	17
2.1.1	CERÂMICAS BALÍSTICAS	27
2.1.2	A GEOMETRIA POLIIONDULAR	30
2.2	ALUMINA	32
2.3	NIÓBIA	36
2.4	FLUORETO DE LÍTIO	37
2.5	PROCESSAMENTO CERÂMICO	40
2.5.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	40
2.5.2	PRINCIPAIS ETAPAS	41
2.5.2.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ	41
2.5.2.2	COMINUIÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO	41
2.5.2.3	SECAGEM E GRANULAÇÃO	43
2.5.2.4	CONFORMAÇÃO	43
2.6	SINTERIZAÇÃO	45
2.6.1	ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO	45
2.6.1.1	ESTÁGIO INICIAL	46
2.6.1.2	ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO	47
2.6.1.3	ESTÁGIO FINAL	47
2.6.2	SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA	48
2.7	MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	54
3.1.1	ALUMINA	54
3.1.2	NIÓBIA	54
3.1.3	FLUORETO DE LÍTIO	55
3.1.4	POLIETILENOGLICOL (PEG)	56
3.2	MÉTODOS UTILIZADOS	56
3.2.1	PROCESSAMENTO CERÂMICO	56
3.2.1.1	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	56

3.2.1.2	MOAGEM	57
3.2.1.3	SECAGEM	57
3.2.1.4	DESAGLOMERAÇÃO E PENEIRAMENTO	57
3.2.1.5	ADIÇÃO DE FLUORETO DE LÍTIO	58
3.2.2	PRENSAGEM	59
3.2.3	SINTERIZAÇÃO	61
3.2.4	DENSIFICAÇÃO	62
3.2.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	64
3.2.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
3.2.7	ENSAIOS DE FLEXÃO	64
3.2.8	DUREZA	65
3.2.9	ENSAIOS BALÍSTICOS	66
3.2.9.1	CONFECÇÃO DAS PLACAS BALÍSTICAS	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	70
4.2	DUREZA	73
4.3	DENSIFICAÇÃO À VERDE	74
4.4	DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS PÓS-SINTERIZAÇÃO	75
4.5	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)	78
4.6	ENSAIO DE FLEXÃO	80
4.7	ENSAIO BALÍSTICO	81
5	CONCLUSÕES	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Posicionamento da Pesquisa

A constante evolução do aparato tecnológico na área de defesa faz com que surjam armamentos cada vez mais modernos e com elevado poder de letalidade. Para acompanhar essa evolução, dentro da mesma indústria de defesa, têm equipamentos de proteção pessoal e coletiva capazes de minimizar o poder de fogo desses armamentos. Essa evolução é corroborada pelos acontecimentos no decorrer da história moderna dos conflitos.

Durante a 1ª Guerra Mundial, o estado da arte eram as placas de aço, suficientes, à época, para minimizar os efeitos dos armamentos. Eram usadas principalmente nos carros de combate, conforme Fig. 1.1(A). Por ser as placas de aço materiais pesados, a tecnologia evoluiu no sentido de concepção de materiais mais leves sem prejuízo da proteção, motivo pelo qual na 2ª Guerra Mundial saíram as primeiras patentes de blindagens com materiais não-metálicos, como a fibra de vidro, conforme Fig. 1.1(B).

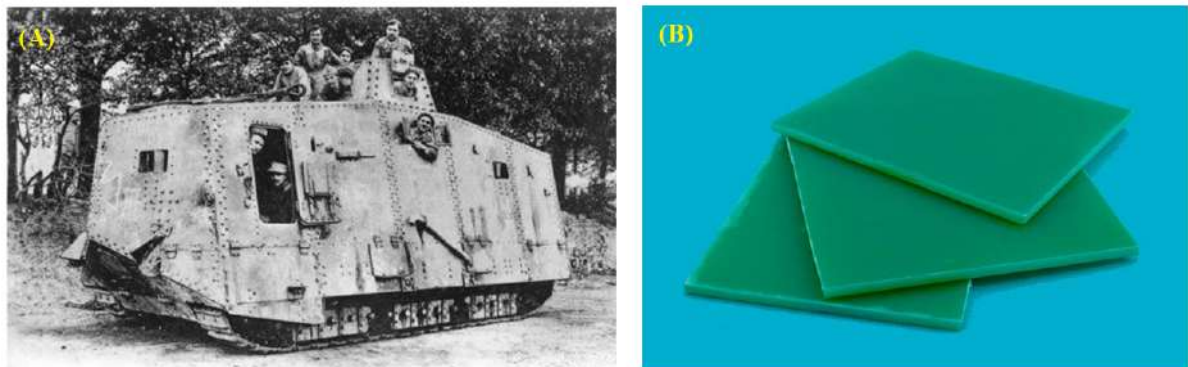


Figura 1.1 – (A) A7V “STURM PANZER WAGEN”; (B) Placas de fibras de vidro.

Fonte: Encyclopedia (2022), Industriais (2022)

Sem nunca cessar sua constante evolução, a tecnologia inovou, a partir da década de 50, e pesquisas com cerâmicas avançadas, como alumina e carbeto de boro, tomaram corpo. Esses materiais possuem elevada dureza, que possibilita quebrar a ponta dos projetis e dissipar boa parte da energia do impacto. O material cerâmico mais utilizado atualmente para fins balísticos é a alumina. Apesar do carbeto de boro possuir melhores propriedades balísticas que a alumina, seu custo é muito maior. É cada vez mais comum, também, as pesquisas com carbeto de silício. Esse material possui propriedades intermediárias, bem como seu custo, porém sua temperatura de sinterização é bastante elevada, em torno dos 2200 °C, o que eleva os custos de produção.



Figura 1.2 – Placas de SiC.

Fonte: Down (2022)

No entanto, em superpotências como os EUA, esses materiais foram largamente utilizados na década de 2000, nas Guerras do Iraque e Afeganistão, apesar de seus elevados custos, após um pesado investimento em programas de P&D com as Forças Armadas.

Para fins militares, a blindagem balística se sustenta em três alicerces fundamentais, que são o custo, a mobilidade e o poder de fogo. Certos materiais tornam o custo muito elevado e o aumento do poder de penetração dos armamentos requer blindagens cada vez mais resistentes, o que pode aumentar seu peso demasiadamente, prejudicando, assim, a mobilidade do carro ou combatente protegido por essa blindagem.

Nesse sentido, faz-se presente e cada vez mais comum pesquisas com o intuito de se criar materiais balísticos cada vez mais leves e resistentes, com custos acessíveis, de modo a acompanhar o aumento do poder de fogo sem perda de mobilidade.

1.2 Justificativa

O Departamento de Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia (IME) realiza pesquisas na área de blindagem, com a finalidade de desenvolver blindagens capazes de absorver o impacto dos mais diversos tipos de armamentos previstos nas normas NIJ, tentando ao mesmo tempo reduzir o peso do sistema.

Através da concepção de novos materiais e patentes, busca-se agregar valor às novas tecnologias criadas no Instituto. Isso é feito por meio de anos de constantes investimentos em material e pessoal, por intermédio dos programas de graduação e pós-graduação, bem como parcerias com instituições de ensino civis.

Uma das vertentes do estudo em blindagem balística realizado pelo IME são as diferentes geometrias dos corpos de prova, testadas com o objetivo de reduzir a energia de impacto por meio do desvio da trajetória do projétil. Além disso, as propriedades dos

materiais utilizados e a sobreposição das camadas das blindagens também são estudadas, pois também contribuem para a minimização ou dissipação da energia de impacto.

O sistema cerâmico da alumina (Al_2O_3) adicionada com 4% em peso de nióbia (Nb_2O_5) foi desenvolvido pelo laboratório de materiais cerâmicos do IME, possibilitando reduzir a temperatura de sinterização da alumina não aditivada de 1600°C para 1450°C . Esta redução foi obtida conservando as propriedades mecânicas da alumina, e habilitando este sistema para emprego como o componente cerâmico de blindagem balística multicamada (GOMES, 2004, MONTEIRO, et al., 2015). Conseqüentemente, o custo da blindagem foi reduzido.

Visando diminuir ainda mais o custo de produção das blindagens estudadas no Instituto, foi estudado nesse trabalho, além de uma nova geometria, o sistema alumina-nióbia-fluoreto de lítio. O fluoreto de lítio possui um baixo ponto de fusão, o que possibilita que o processo de sinterização do sistema seja feito em presença de fase líquida, que proporciona menor custo de produção e maior densificação do material, incrementando suas propriedades balísticas (JESUS, 2016).

1.3 Objetivos

- Adicionar LiF ao sistema cerâmico Al_2O_3 -4% Nb_2O_5 , diminuindo assim o custo de produção do componente cerâmico empregado em blindagem multicamada;
- Com esse sistema cerâmico, investigar o comportamento balístico de placas planas e poliondulares, bem como comparar os efeitos balísticos em cada uma;
- Incrementar a rota do processamento cerâmico anteriormente desenvolvido pelo laboratório de materiais cerâmicos do IME do sistema cerâmico Al_2O_3 -4% Nb_2O_5 , por meio da confecção dos moldes da nova geometria poliondular utilizada no estudo em questão, à base de durepóxi;
- Contribuir para ampliar o poder de proteção do Exército Brasileiro, na área de blindagem balística, que utiliza o sistema cerâmico em questão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cerâmicos

São materiais inorgânicos, compostos por pelo menos dois elementos, e possuem estrutura cristalina geralmente mais complexa que a dos metais. Podem possuir ligação puramente iônica ou totalmente covalente. Geralmente, as cerâmicas possuem uma combinação desses dois tipos.

São essas ligações que conferem ao material cerâmico elevada dureza, pois tanto as ligações iônicas quanto as covalentes são muito fortes e altamente direcionais, fazendo com o que a energia necessária para rompê-las seja alta. Como consequência direta, possuem altas temperaturas de fusão. A força dessas ligações vem do fato dos átomos terem completas suas últimas camadas, seja por transferência de elétrons, no caso das ligações iônicas, seja por compartilhamento de elétrons, no caso das ligações covalentes, conforme pode ser visto na Figura 2.1.

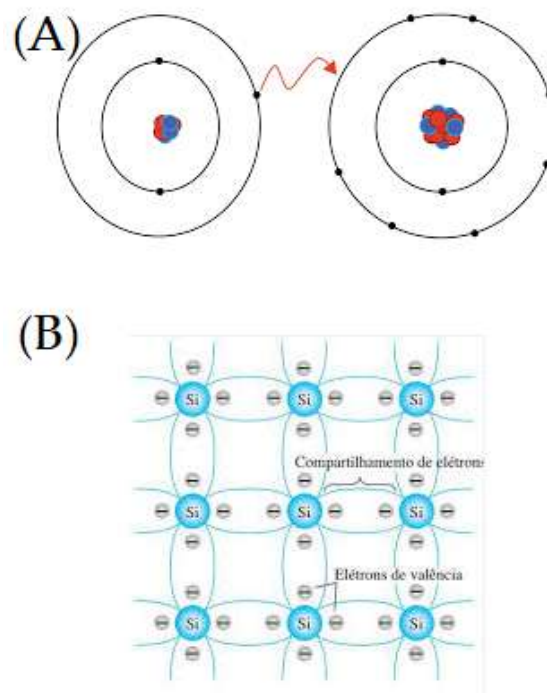


Figura 2.1 – (A) Ligação iônica; (B) Ligação covalente.

Fonte: Wikipedia (2022), Celtonr (2022)

Por apresentarem elevada dureza, são materiais conhecidamente frágeis, ou seja, possuem disposição à fratura catastrófica de maneira frágil com muito pouca absorção de energia. Em temperatura ambiente, tanto as cerâmicas cristalinas quanto as não cristalinas

quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta à aplicação de uma carga de tração (OLIVEIRA et al., 2000)

Geralmente, existe nos materiais cerâmicos uma variação muito grande na resistência à fratura, inclusive entre muitas amostras de um mesmo material. Isso se dá devido à resistência à fratura em materiais cerâmicos estar diretamente relacionada à probabilidade de existência de um defeito capaz de iniciar uma trinca. Por ser um material frágil, os defeitos nos materiais cerâmicos são inerentes ao próprio processo de fabricação e tratamentos subsequentes. Já para tensões de compressão, não há amplificação de tensão associada a defeitos pré-existentes, motivo pelo qual as cerâmicas frágeis apresentam resistências muito maiores em compressão do que em tração, sendo assim, muito mais utilizadas para aplicações em compressão (SILVA, 2014).

Sob o ponto de vista das deformações plásticas, para as cerâmicas cristalinas, elas ocorrem pelo movimento de discordâncias, como nos metais. Um fato que explica a dureza e a fragilidade desses materiais é a dificuldade do deslizamento. Para materiais que possuem ligação predominantemente iônica, há muito poucos sistemas de deslizamento ao longo dos quais as discordâncias podem se mover. No caso desses materiais com ligação predominantemente covalente, além dos poucos sistemas de deslizamento, a dureza e fragilidade também pode ser explicada pela força da ligação e pelas estruturas das discordâncias serem complexas. Já nas cerâmicas não cristalinas, a deformação ocorre por meio de escoamento viscoso (CALLISTER et al., 2021).

De acordo com Surendranathan (2014), a estabilidade dos sólidos ligados ionicamente depende da energia da rede. Quanto maior for a energia da rede, mais estável será o sólido. A estabilidade determina o ponto de fusão, expansão térmica e rigidez do sólido. Ou seja, sólidos mais estáveis tendem a possuírem maiores pontos de fusão, menor expansão térmica e maior rigidez.

Uma das características dos materiais cerâmicos, que ajudam a nortear os estudos de incremento de densificação, é a porosidade. Normalmente, por melhor que seja o processo de fabricação e tratamento subsequente do material cerâmico, o processo de eliminação de poros é incompleto e certa porosidade residual permanece. Essa porosidade terá influência negativa sobre as propriedades elásticas e sobre a resistência mecânica do material. Por exemplo, no caso da alumina, à temperatura ambiente, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade decrescem com a fração volumétrica da porosidade (SCHULLER; BIANCHI; AGUIAR, 2008).

De acordo com Heimann (2010), os materiais cerâmicos passaram por um processo de evolução através dos tempos, devido ao progresso da tecnologia. Atualmente, um melhor entendimento da estrutura atômica e molecular dos materiais está se tornando indispensável para o desenvolvimento de novos materiais e melhoramento dos já existentes. Nesse processo, a cerâmica tem um papel importante como impulsionador da tecnologia em

muitos setores industriais. Antigamente, as cerâmicas eram avaliadas como pedras duras e eram utilizados como ferramentas. Com o advento do fogo, percebe-se que materiais macios podiam se tornar duros e com formatos definidos.

Segundo Mishra (2018), as cerâmicas oferecem muitas propriedades avançadas quando comparadas a outros materiais, pois são duros, refratários, e podem ser usados como isolantes elétricos e térmicos, além de serem resistentes à oxidação e quimicamente estáveis. São utilizados em diversas indústrias, como medicina, aeroespacial, química e eletrônica. À temperatura ambiente, as cerâmicas apresentam comportamento inelástico, ou seja, falham subitamente quando submetidas à tensão, com pouca ou nenhuma deformação elástica antes da fratura.

Em relação às falhas características dos materiais cerâmicos, ela ocorre na maior parte das vezes pela fragilidade inerente a esse tipo de material. Surendranathan (2014) explica que a razão mais geral para esse comportamento é que suas ligações são predominantemente covalentes ou iônicas. Por esse motivo, para que uma fratura dúctil ocorra, ou seja, com uma deformação plástica considerável, não deverá haver deslocamentos. Nos compostos iônicos, a formação de discordâncias é dificultada, pois, para a neutralidade do material, deve-se formar simultaneamente um par de discordâncias, cada uma com uma carga oposta a outra. Isso é difícil de ocorrer, pois requer movimentação simultânea de discordâncias com cargas opostas. No caso de ligações covalentes, elas são fortes e direcionais. Não há defeito linear, como uma discordância se formando. Com isso, não há possibilidade de movimentação de discordâncias. Por essa razão, as cerâmicas acabam por falharem subitamente pela fratura de suas ligações iônicas e/ou covalentes (fratura frágil).

A fratura frágil, também segundo Surendranathan (2014), é o resultado de dois processos: iniciação e propagação de trinca. Inicialmente, uma microtrinca é produzida e se propaga até a falha súbita. Para se prevenir uma falha, é necessário o controle de pelo menos um dos processos. Quando o material é isotrópico (propriedades iguais em todas as direções), ele falha quando uma tensão crítica uniaxial é excedida. Essa tensão crítica representa a máxima tensão do material. Os materiais amorfos falham em qualquer direção, já os materiais cristalinos falham nos planos com máxima densidade atômica, ou planos de clivagem. Supondo um material sem defeitos, quando uma força de tração máxima é aplicada, esse material falha ao longo de seu plano de clivagem. A tensão correspondente a essa força é obtida dividindo-se essa força pela área da seção transversal do material.

Um fator relevante nesse processo é a força de coesão entre dois planos adjacentes. Ela varia conforme a distância entre eles, dada pela distância interatômica, conforme mostra a Figura 2.2. Na aplicação de uma tensão de tração, o material falha e, uma vez falhando, não haverá mais forças agindo no material.

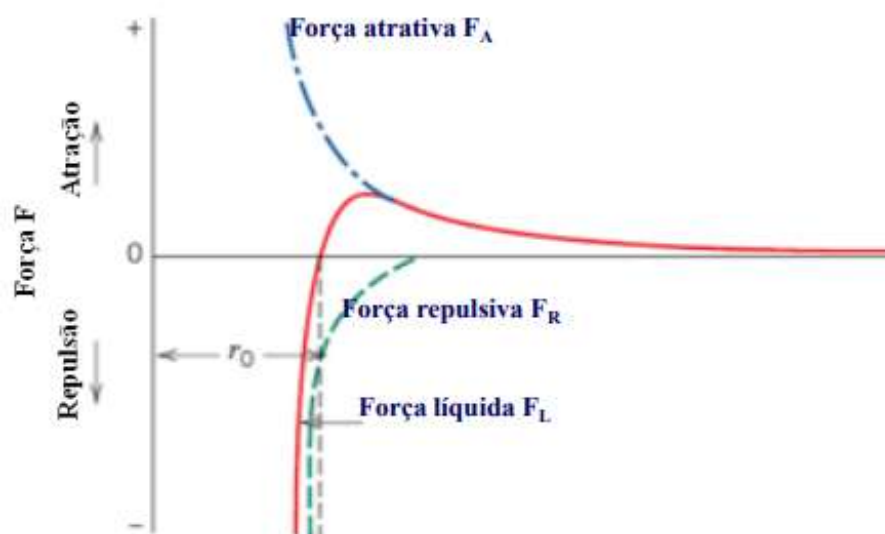


Figura 2.2 – Variação da força de ligação com a distância interatômica.

Fonte: Adaptado de Callister et al. (2021).

Griffith sugeriu que os defeitos nos materiais agem como concentradores de tensão. As trincas originam desses defeitos e se propagam pelo material causando a fratura final. Conforme a trinca se propaga, a energia elástica armazenada é utilizada na formação de duas superfícies, ou seja, a energia elástica é convertida em energia de superfície. Quando essa energia excede a energia de superfície, essa trinca se propaga sem nenhum obstáculo até a fratura ocorrer.

Por ser baseada em probabilidades, a teoria de Griffith requer a existência de uma falha de comprimento suficiente. A Figura 2.3 mostra que o comprimento da trinca deve ser tal que seja capaz de se propagar.

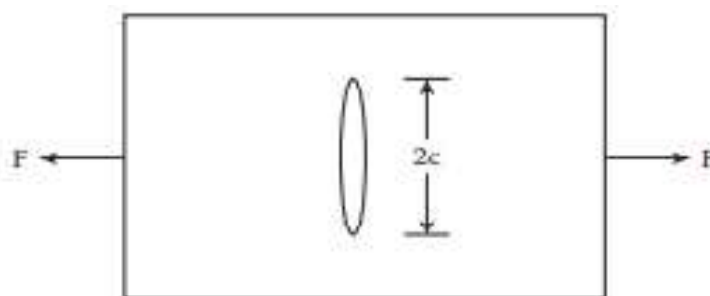


Figura 2.3 – Placa fina contendo uma trinca elíptica de comprimento $2c$.

Fonte: Surendranathan (2014).

Esse tamanho de trinca é chamado de tamanho crítico e essa trinca já deve estar presente no material. Quando há uma probabilidade de se achar tal trinca, a falha irá ocorrer. Por exemplo, quando se compara a resistência à tração e a resistência à flexão em um material cerâmico, a última é maior, pois a probabilidade de se achar uma falha de tamanho crítico é maior durante um carregamento de tração.

A fragilidade e a ductilidade não são características intrínsecas dos materiais. A avaliação do nível de fragilidade ou ductilidade de um material é associada à relação existente entre a velocidade característica do processo e o tempo de observação, e depende da temperatura. Para materiais cerâmicos, esses termos possuem dois significados: ausência de plasticidade e baixa resistência ao impacto. Uma fratura frágil tem origem sem uma deformação plástica durante uma carga elástica, assim que a tensão atinge o nível crítico de incoerência interatômica, cuja sequência até a falha pode ser vista nas Figuras 2.4, 2.5 e 2.6.

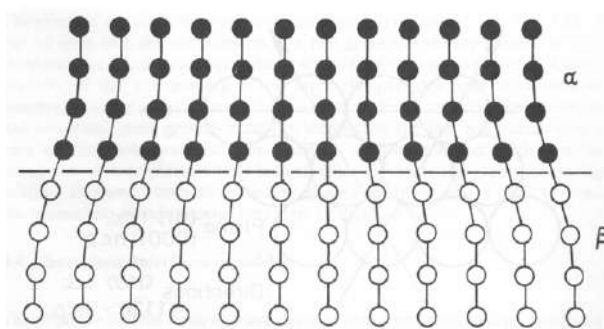


Figura 2.4 – Interface coerente com leve desalinhamento da rede gerando tensão nas redes adjacentes.

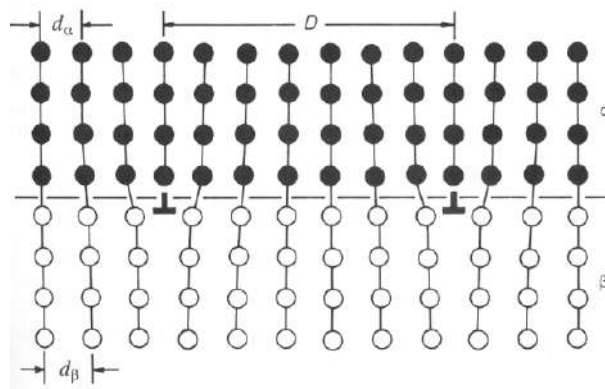


Figura 2.5 – Interface semicoerente. o desajuste paralelo à interface é acomodado por uma série de deslocamentos de borda.

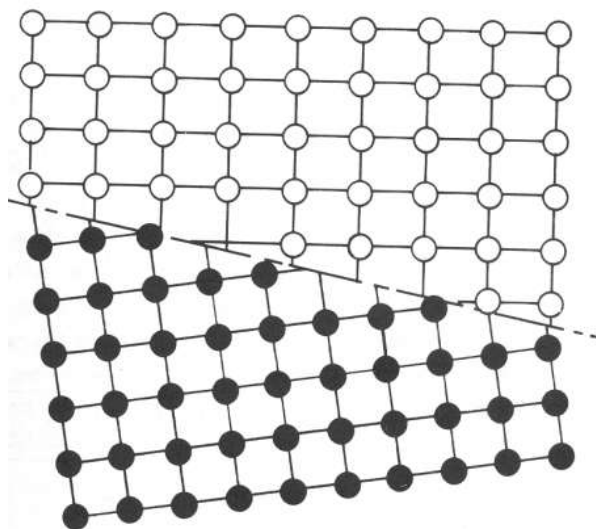


Figura 2.6 – Interface incoerente que culmina na falha por clivagem.

A fratura ocorre por clivagem ao longo dos planos cristalográficos para materiais cristalinos. Para um aglomerado, a fratura é geralmente transgranular ou intergranular em grãos refinados ($<1 \mu\text{m}$). Ignorando os efeitos de cinética, a energia armazenada para uma estrutura durante o processo de destruição corresponde à energia para a criação da ruptura na superfície.

A fragilidade pode ser medida nos materiais cerâmicos através de um fator chamado K . O fator Intensidade de Tensão é usado para avaliar a tenacidade à fratura, e representa a intensidade da tensão próximo à ponta da trinca, onde o campo de tensões se torna infinito na frente da trinca. Quando uma tensão se concentra em um defeito e excede um certo valor, a trinca se propaga, levando à fratura. Esse valor crítico é conhecido como K_{Ic} . As cerâmicas possuem uma baixa resistência contra tração e cisalhamento.

Na fratura frágil, as trincas mantêm pontas agudas durante sua propagação. Tais trincas, denominadas clivagens, podem também propagar-se entre grãos individuais, sendo chamadas de trincas intergranulares (MEYERS, 1994). Trincas são concentradores de tensão, portanto, as tensões na ponta da trinca são significativamente elevadas em relação às tensões que atuam no material isento de trinca. Quando a intensidade de tensão atinge determinado nível crítico, chamado K_{Ic} , a trinca propaga-se rapidamente de maneira catastrófica, como falado anteriormente.

Dada a baixíssima ou quase nenhuma deformação plástica na ponta da trinca em materiais cerâmicos, pouca energia é absorvida, o que se traduz em baixos valores de K_{Ic} para tais materiais. No entanto, mesmo em materiais frágeis, é observada a formação de uma zona plástica na ponta da trinca após o material ceder. Isso é mostrado esquematicamente na Figura 2.7, onde o raio R dessa zona é dado pela Equação 2.1.

$$R = \left(\frac{\pi}{8}\right) \left(\frac{K_{1c}}{\sigma}\right)^2 \quad (2.1)$$

σ é a tensão de escoamento do material.

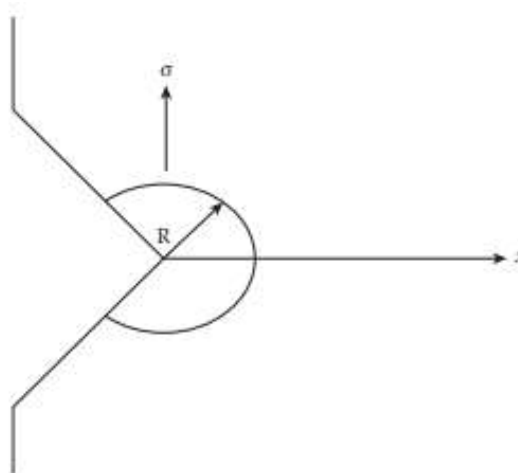


Figura 2.7 – Zona plástica na ponta da trinca.

Fonte: Surendranathan (2014).

Ainda de acordo com Surendranathan (2014), as condições da superfície definem a resistência à fratura dos materiais cerâmicos, no sentido de que caso não seja preparada adequadamente, ela possuirá um número maior de falhas. Em cerâmicas policristalinas, microtrincas podem se desenvolver nos contornos de grão, devido à diferença de orientação entre dois grãos adjacentes. Quando o material é aquecido, os grãos se expandem de maneiras diferentes ao longo dos diferentes eixos. Ao resfriar, a contração também se dá de maneira distinta. Devido a essa expansão e contração diferenciada do material, tensões térmicas podem surgir no material, produzindo microtrincas. As microtrincas são mais vistas na superfície, pois estas atingem maior temperatura quando aquecidas, em relação ao interior do material. Por esse motivo, em boa parte dos cerâmicos, o calor fica concentrado nas superfícies.

Além das tensões internas geradas pelas contrações anisotrópicas, outra causa de fratura reside no fato de que os contornos de grão contêm defeitos como poros. Com isso, assume-se que as trincas se iniciam nesses poros e se propagam ao longo dos contornos, pois estes possuem energia maior que o interior dos grãos. Além disso, a mobilidade dos átomos é maior nos contornos de grão. No entanto, os mesmos contornos de grãos também atuam como obstáculos à propagação das trincas, devido às várias direções distintas de propagação que eles submetem às trincas, diferentemente dos monocristais, que não oferecem obstáculos à propagação de trincas. Nesse caso, a iniciação da trinca já configura estágio crítico.

A microestrutura também produz efeito direto sobre as fraturas nos materiais cerâmicos, no que diz respeito à porosidade. A presença de porosidade diminui a área da seção transversal sobre a qual a carga é aplicada. Com isso, quanto mais poroso for o material, menor tende a ser sua resistência. Além disso, os poros também atuam como concentradores de tensão, de modo que para uma porosidade de 10%, a resistência cai pela metade, segundo a Equação 2.2:

$$E = E_0 \cdot \exp(-aP) \quad (2.2)$$

O efeito da porosidade sobre resistência à fratura pode ser visto na Figura 2.8:

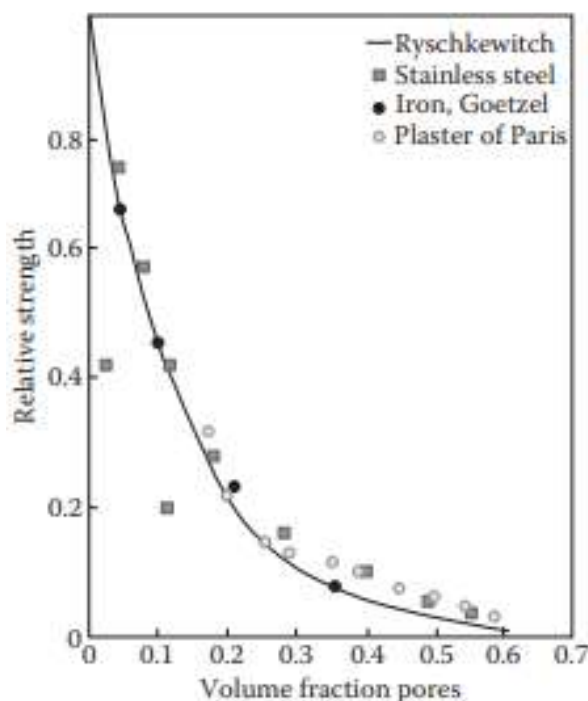


Figura 2.8 – Efeito da porosidade na resistência dos materiais.

Fonte: Surendranathan (2014).

A densidade e a área de superfície também possuem significativa influência nas propriedades dos materiais cerâmicos. A densidade teórica dos pós se refere à massa por unidade de volume do material, sem considerar a porosidade. A densidade torna possível verificar o nível de densificação do material após a sinterização. Além disso, o conhecimento da densidade dos materiais que compõem a mistura é necessária para acessar os possíveis riscos de segregação durante a conformação e suas consequências na homogeneidade do empacotamento das partículas.

Já a área específica de superfície de um pó se refere à superfície por unidade de massa. Isso reflete na fora das partículas e na rugosidade da superfície. A comparação

entre a área específica de uma superfície e o tamanho medido das partículas informa sobre o estado de aglomeração do pó.

O empacotamento formado durante o estágio de conformação do corpo verde vai determinar a microestrutura da amostra e conseqüentemente suas propriedades. Um empacotamento não-homogêneo do corpo verde vai levar a falhas na etapa de sinterização. Se não estiver compacto, as variações dimensionais serão consideráveis durante a sinterização e a densidade tenderá a ser baixa. Logo, a densidade e o empacotamento das partículas são dois parâmetros que precisam ser levados em conta simultaneamente para adaptar as características do pó.

Em misturas com duas populações diferentes de esfera, as menores preenchem os interstícios entre as maiores, o que incrementa a densidade. Desse modo, a rede depende dos raios das esferas e da proporção entre as duas populações. A estrutura mais compacta é alcançada quando as esferas menores preenchem perfeitamente os interstícios sem desorganizar a rede das esferas maiores. O empacotamento máximo é de 0,87.

Para partículas não-esféricas, o desvio desse formato exhibe baixa aptidão para arranjo, o que leva a uma baixa densidade a verde, bem como uma microestrutura não homogênea. Quanto maior a largura da distribuição do tamanho de partícula, maior será o empacotamento. O desejável é que se tenha um pó cerâmico com partículas o mais esféricas possível, ou pelo menos, equiaxial e com baixa rugosidade, a fim de facilitar o arranjo das partículas durante a conformação. Além disso, o tamanho de partícula e a distribuição do tamanho devem assegurar ao mesmo um empacotamento compacto, homogêneo e reativo durante a sinterização. A introdução de partículas de grande diâmetro devem ser evitadas porque apresentam uma baixa reatividade e crescimento preferencial em relação às partículas mais finas.

Pelleg (2014) reforça que outra forma eficiente de se obter propriedades dos materiais cerâmicos são os testes de tensão. Eles fornecem informação sobre a tensão e a deformação dos materiais sob tensões tratativas uniaxiais. Para avaliar a resistência de um cerâmico, deve-se testar estatisticamente um número significativo de amostras, de modo a se obter resultados confiáveis. O tamanho das amostras afeta os valores de resistência e um estado de tensão uniforme é requerido para se obter característico significativo. Condições do teste, trincas subcríticas, outras falhas e efeitos ambientais como corrosão sob tensão influenciam nos testes.

O teste de tensão uniaxial é significativo se aplicado em cerâmicos que exibem comportamento isotrópico, homogêneo e contínuo, macroscopicamente. Desse modo, a distribuição de probabilidade da resistência de um material cerâmico pode convergir para um valor característico do material testado. Em adição, o método de fabricação da amostra, as técnicas de testagem e a taxa de deformação usada são fatores importantes a serem considerados.

Uma curva tensão x deformação para um material cerâmico frágil possui deformação elástica apenas na ponta da fratura. Como sabido, as cerâmicas falham de maneira tipicamente frágil, devido à natureza iônica das ligações, que previnem o deslizamento via deslocamento de discordâncias. A fratura catastrófica em cerâmicas está ligada ao fato de que muito pouca energia é absorvida no processo de fratura. Pode-se dizer que, à temperatura ambiente, as cerâmicas são hookeanas até a fratura. Em geral, materiais cerâmicos experimentam muito pouca ou nenhuma deformação plástica antes da fratura.

É difícil, nos materiais cerâmicos, controlar a formação de falhas durante o processo de manufatura. O crescimento de microtrincas até trincas e sua propagação ocorre perpendicularmente à tensão transgranular aplicada ao longo dos planos de clivagem até a fratura. O teste de tensão em materiais frágeis é difícil de ser aplicado satisfatoriamente por meio de tração uniaxial. Sob tração, as falhas atuam como amplificadores de tensão. Já sob flexão ou compressão, o mesmo não ocorre, e o ensaio pode ser validado, conforme pode ser visto na Figura 2.9. O agarramento da amostra também é comum nesse tipo de ensaio. Por esse motivo, são testados sob compressão.

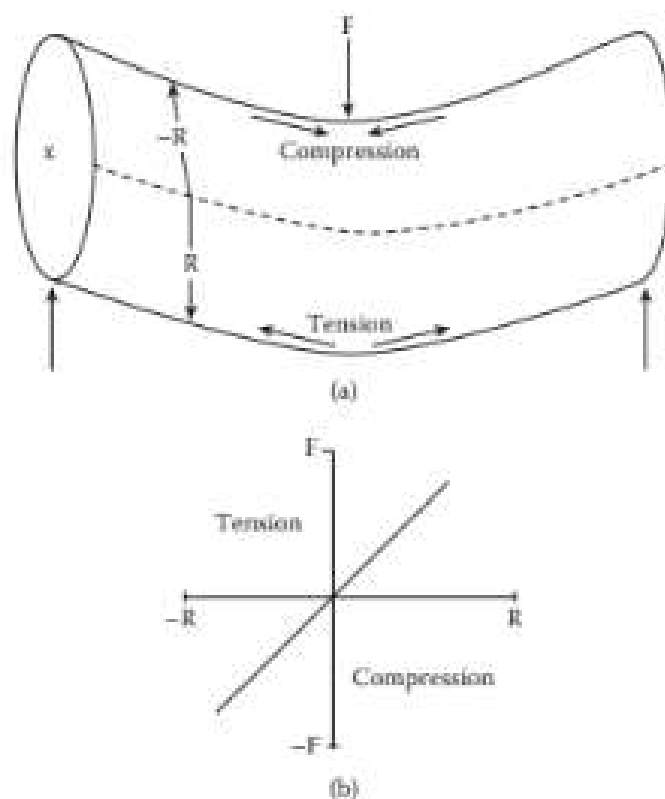


Figura 2.9 – Carregamento de flexão em amostras cilíndricas: (a) ensaio com 3 pontos de apoio; (b) variação da força aplicada ao longo do diâmetro.

Fonte: Surendranathan (2014)

Também segundo Pelleg (2014), a principal razão para cerâmicas serem testadas

sob compressão ou flexão é que amostras dessa natureza, quando são testadas sob tração, tendem a falhar a tensões relativamente baixas, não apenas devido às falhas e trincas comumente encontradas, mas por outras razões, como:

- a) A preparação das amostras para o tamanho e dimensões apropriadas é difícil;
- b) Uma vez preparada a espécime, dificuldades podem surgir no próprio alinhamento, como requerido no teste de tração, resultando em uma transferência não-uniforme de carga pela área da amostra;
- c) A presença de várias imperfeições de vários tamanhos agem não como regiões fracas, mas também como concentradoras de tensão. Testes de compressão tendem a fechar poros e trincas, enquanto a tração abre os poros e aumenta o tamanho das trincas;
- d) Defeitos de superfície também atuam como concentradores de tensão;
- e) Agarramento da amostra;
- f) Devido a todos os problemas listados, um grande número de amostras deve ser testado a fim de se ter uma resistência válida estatisticamente, o que consome muito tempo e é custoso.

2.1.1 Cerâmicas Balísticas

Os materiais cerâmicos, normalmente, formam a primeira camada de um sistema de blindagem mista, recebendo o impacto inicial do projétil e dissipando boa parte da energia cinética ao fragmentá-lo (SILVA et al., 2014). Como já falado anteriormente, alumina, carbetto de silício e carbetto de boro são as cerâmicas avançadas mais utilizadas em aplicações balísticas, devido também, às suas melhores propriedades de dureza, densidade, resistência ao desgaste, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura. No entanto, o carbetto de boro possui os maiores custos, seguido do carbetto de silício e alumina, respectivamente. A alumina em si não possui propriedades tão atrativas quanto o carbetto de boro e carbetto de silício, no entanto, possui os menores custos de produção e, quando combinadas com aditivos específicos, podem apresentar propriedades balísticas bastante satisfatórias. A Tabela 2.1 relaciona cada propriedade ao seu respectivo efeito no desempenho balístico.

Tabela 2.1 – Propriedades dos cerâmicos x Efeitos no desempenho balístico.

PROPRIEDADES	EFEITOS
Densidade	Peso do sistema de proteção
Dureza	Dano ao projétil
Módulo de elasticidade	Propagação das ondas de tensão
Resistência mecânica	Resistência a múltiplos impactos
Tenacidade à fratura	Resistência a múltiplos impactos, durabilidade em campo

Fonte: Adaptado de Silva et al. (2014)

As cerâmicas balísticas se encaixam na concepção de blindagem mista, que consiste na sobreposição de placas de diferentes materiais com o objetivo de empregar cada uma de suas características para se garantir o melhor desempenho possível da blindagem. Como os materiais cerâmicos apresentam elevada dureza e resistência à compressão, porém baixa resistência à tração, são utilizados como primeira camada de uma blindagem mista, de modo a resistir aos eventos iniciais de compressão, provenientes do impacto do projétil.

A Figura 2.10 mostra as 3 etapas do impacto balístico e como os cerâmicos atuam nesse contexto. Em uma primeira etapa, esses materiais têm por função destruir a ponta do projétil e deformar o material de fundo. A segunda etapa é caracterizada pela erosão dos projéteis endurecidos, devido à grande tensão compressiva exercida pelos materiais cerâmicos ao projétil no instante do impacto. Com isso, há o aumento da área de contato, que favorece a distribuição da pressão sobre a blindagem. Na terceira e última etapa, há a absorção da energia residual dos fragmentos do projétil e da própria cerâmica através da deformação plástica do material de fundo, normalmente um metal dúctil (SILVA, et al., 2014).

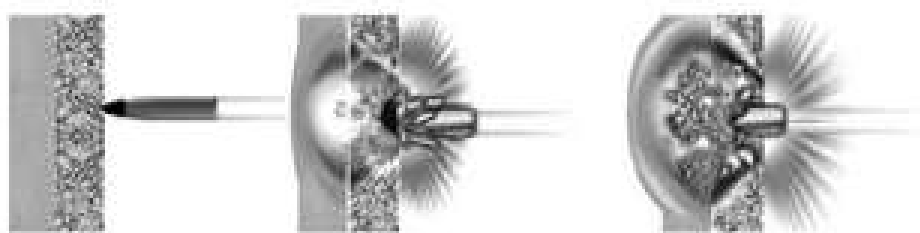


Figura 2.10 – Esquema de blindagem mista: (a) antes; (b) ao longo e (c) depois de impacto balístico.

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

Devido à natureza dinâmica do evento, não é possível se atribuir com exatidão o desempenho balístico a uma única característica ou propriedade de um material. Todas as propriedades listadas na Tabela 2.1 são afetadas diretamente pela microestrutura do material cerâmico, na forma de tamanho de grão, fases cristalinas, transformações de fases e porosidade, de modo que o controle microestrutural é de grande importância para o bom desempenho de uma blindagem.

O impacto do projétil com face cerâmica da blindagem cria ondas de choque com pressões extremamente altas, acima de $4 \cdot 10^6$ bar e 915 m/s. Essa onda de choque viaja através do projétil e da peça cerâmica com as respectivas velocidades sônicas dos materiais. A grande diferença entre elas resulta no encontro das ondas no interior do projétil, e o choque das ondas causam a fratura do projétil. Como os fragmentos do projétil viajam dentro da peça cerâmica fraturada, a área de carga resultante sobre o suporte traseiro decresce abaixo do diâmetro do projétil. O suporte traseiro deve então ter a capacidade de

absorver a energia dos fragmentos do projétil e da peça cerâmica por deflexão dinâmica e desacelerar as partículas (BOUKOUVALAS, 2001).

O impacto na blindagem composta por material cerâmico de projéteis com alta energia cinética, normalmente, dá origem a um cone de fraturas com trincas radiais e circunferências. (SILVA et al., 2014).

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 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 (SANTOS, 2016).

Valores elevados da taxa de deformação tendem a tornar o evento do carregamento um fenômeno localizado, variando de seção para seção do corpo, pela passagem de ondas de tensão e deformação. O carregamento dinâmico envolve, frequentemente, propagação de ondas, ao passo que o carregamento quase estático pode ser considerado como uma sequência de estados de equilíbrio, que são tratados pelas equações da mecânica. Com isso, o comportamento balístico dos materiais depende de mecanismos com alta taxa de deformação envolvida no processo, assim como a resposta dinâmica dos materiais a esses mecanismos. De acordo com o nível de tensão, pode-se ter como resposta à solicitação externa ondas elásticas, plásticas e de choque (CARDOSO, 2005).

Quando as ondas de tensão excedem o limite de escoamento dinâmico do material, as tensões cisalhantes podem ser negligenciadas, pois, nestas condições, o material se comporta como um fluido e pode ser modelado a partir da Equação 2.3:

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

onde: P é a pressão, V o volume específico e γ é o índice adiabático (MEYERS, 1994).

Neste caso, as ondas são chamadas de ondas de choque. Quanto maior a amplitude do distúrbio, ou seja, quanto maior a tensão provocada pela solicitação externa, maior será sua velocidade de propagação. Este é o requisito fundamental de uma onda de choque, ou seja, regiões com maior amplitude de onda deslocam-se mais rápido do que regiões com menor amplitude, produzindo, assim, descontinuidades na pressão, temperatura e densidade (TRINDADE, 2012).

Uma das características que diferenciam a fratura dinâmica da quase estática é a presença de ondas de tensão. Essas ondas surgem devido a altas taxas das cargas externas aplicadas e varrem a amostra a partir do local impactado. As trincas nucleadas nos vários sítios por ocasião da fratura dinâmica podem levar a grandes diferenças de morfologia da

fratura (MEYERS, 1994).

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 ondas de tensão, que se deslocam pelo material com uma frente de onda que delimita uma região deformada de outra não deformada (SANTOS, 2016).

No evento de uma 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 um pulso trativo. Eles surgem quando ondas de choque de natureza compressiva são refletidas, ou em uma superfície livre, ou em uma interface com o material de menor impedância sônica. Dessa forma é possível produzir estilhaçamento (ZUKAS, 1980; MEYERS, 1994).

Como principais características de uma fratura dinâmica, podem ser citadas a presença de ondas de tensão e 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 (MEYERS, 1994).

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-existentes no material cerâmico atuam como sítios preferenciais para a nucleação de microtrincas na passagem da onda compressiva. As microtrincas crescem, transformam-se em trincas que continuam crescendo e coalescem, gerando fragmentos do cerâmico (MEYERS, 1994).

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 o material não fosse inicialmente atravessado por um pulso trativo (LOURO; LINDFORS; MEYERS, 1988; LOURO; MEYERS, 1989; MEYERS, 1994).

2.1.2 A geometria poliindular

Consiste em chapas com superfícies onduladas, com calotas esféricas dispersas simetricamente ao longo da chapa, ou com formas côncavas e convexas alternadas ao longo da chapa. Segundo Gomes (2004), a geometria convexa da superfície de materiais cerâmicos pode melhorar resultados para impactos balísticos quando comparados às placas cerâmicas planas, o que indica que essa geometria permite a possibilidade de se usar chapas mais finas e conseqüentemente com menor densidade superficial, além de alterar a trajetória do

projétil, retirando-o de uma incidência perpendicular à superfície do alvo.

Foi observado por Cunha et al. (2020) que a configuração com base em placas onduladas de fato oferece maior proteção balística quando comparada à configuração com placas planas, podendo impedir a perfuração total do conjunto, e a região com variação angular é responsável por defletir o movimento do projétil.

Monteiro et al. (2016) estudaram uma cerâmica balística composta por Al_2O_3 dopada com 4% de Nb_2O_5 , de geometria plana ou convexa. Os autores mediram a energia cinética do projétil absorvida pela blindagem além de, em um teste distinto, medirem a profundidade de penetração do projétil em um bloco de alumínio posicionado na face posterior da blindagem. Estes resultados, em conjunto com simulações por elementos finitos, mostraram uma melhora de cerca de 16-18% no desempenho da blindagem, com a utilização da cerâmica de face convexa.

A melhora de desempenho com a utilização de geometrias convexas deve-se ao fato de a maior parte da superfície de impacto ser oblíqua em relação ao projétil, de forma que a energia de impacto é mais bem distribuída (BRAGA et al., 2017).

Monteiro et al. (2016) observou que, por ocasião do impacto balístico, a cerâmica convexa dissipou 16% mais energia que a cerâmica plana, além de possuir um dano mais proeminente e cobrir uma maior área. Além disso, também foi verificado que a profundidade de indentação na cerâmica convexa foi significativamente menor em relação à cerâmica plana, o que indica dizer que a primeira dissipa uma maior energia de impacto.

A razão para uma maior dissipação de energia em uma cerâmica convexa se dá pelas consequências do impacto oblíquo. Geometricamente, a probabilidade de um impacto normal à superfície de uma placa convexa é estatisticamente desprezível (MONTEIRO et al., 2016). Ou seja, uma simples maneira de se aumentar a performance balística de uma superfície vulnerável é modificando o ângulo de impacto. Como efeito direto, grandes tensões de flexão serão exercidas sobre o projétil, tendendo a quebrá-lo (WALLEY, 2010). Medvedovski (2010) apontou também a deflexão da trajetória do projétil como uma das razões.

Já o modelo de Zaera e Sánchez-Galvez mostra que em uma superfície oblíqua, as trincas radiais se propagam não só assimetricamente, mas por uma maior extensão, resultando em maior dano na parte frontal da cerâmica e, conseqüentemente, contribuindo para uma maior dissipação de energia.

Um alvo com geometria convexa se comporta como se fosse mais resistente à penetração, pois a reação à tensão gerada pelo impacto no alvo ocorre não só pelo material à frente do projétil, mas também pelo material nas vizinhanças do eixo de impacto, o que reduz o efeito ao longo do eixo do projétil no alvo. Portanto, tanto a deformação do projétil, como a resistência do alvo à penetração, aumentam devido à maior dispersão das

tensões no alvo com a geometria convexa (GOMES, 2004).

Os alvos com geometria convexa, de materiais com menor tamanho de grão, proporcionam desempenhos balísticos otimizados (TRINDADE, 2012). Materiais cerâmicos com menor tamanho de grão tendem a densificar mais e a coesão entre os grãos tende a ser maior. Com isso, para uma geometria convexa, a cominuição mais intensa aumenta o tempo de destruição da interface do projétil, confirmando o resultado da simulação (GOMES, 2004).

A onda de relaxação refletida na parede de contorno do alvo pode resultar em fraturas secundárias na frente da fratura principal. Isto foi demonstrado pela baixa eficiência do alvo plano quando o impacto se deu afastado do centro do alvo. No caso do alvo convexo, esta perda de eficiência não foi observada devido à dispersão da frente de onda compressiva pela geometria convexa, e pela dispersão da onda trativa refletida pelas paredes laterais do alvo (GOMES, 2004).

Em um evento balístico, a condição mais desfavorável para o alvo é o impacto frontal, pois para esta incidência, a transmissão de energia do projétil para o alvo é máxima (ZUKAS, 1980). Com isso, Hohler, Zaera e Reaugh verificaram que a capacidade de proteção do alvo aumenta com o ângulo de incidência do projétil (GOMES, 2004; HOHLER; STILP; WEBER, 1995). O ângulo de incidência (θ) é o ângulo entre a normal à blindagem (alvo) no ponto de impacto e a trajetória do projétil no mesmo ponto.

Considerando que a trajetória do projétil não pode ser alterada, uma maneira de se reduzir a transferência de energia do projétil para o alvo é mudando a geometria do alvo.

2.2 Alumina

Óxido de alumínio (Al_2O_3) ou alumina é um óxido anfótero que se comporta como ácido em meio básico e como base em meio ácido (ASKELAND; WRIGHT, 2018).

Segundo Heimann (2010), a alumina é o material de engenharia estrutural que apresenta o maior custo-benefício e é amplamente utilizado, na família das cerâmicos avançadas. No entanto, as propriedades vantajosas da alumina são parcialmente compensadas pela baixa resistência à tração e flexão, bem como tenacidade à fratura e resistência ao choque térmico.

A alumina é um material que apresenta boas propriedades mecânicas, com elevados valores de dureza, resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência ao desgaste. No entanto, a alumina também apresenta forte tendência a falhas catastróficas.

Materiais à base de alumina vem sendo utilizados em aplicações de blindagem devido aos motivos citados anteriormente. As características dos corpos cerâmicos são intimamente ligadas à sua composição química, suas proporções e tamanho de partículas, além de

temperatura e tempo de sinterização. O tamanho de grão e a estrutura dos contornos de grão podem desempenhar um papel significativo na determinação do comportamento de desgaste de uma cerâmica de alumina policristalina (TABARELLI et al., 2014).

Fatores como grande disponibilidade na natureza, refratariedade, dureza, elevada resistência ao ataque químico, resistência a altas e baixas temperaturas, alta rigidez dielétrica e condutividade térmica superior aos demais óxidos fazem com que este óxido seja um dos mais utilizados no mundo (ASSIS, 2007).

Dentre as 7 possíveis fases cristalográficas da alumina, a mais comum é a fase α , pois também é a mais estável termodinamicamente. Sua estrutura cristalina forma um arranjo hexagonal compacto dos ânions de oxigênio, com os cátions de alumínio ocupando os interstícios octaédricos, mantendo-se eletricamente neutro, conforme Figura 2.11 (CASTRO, 2005; ASKELAND; WRIGHT, 2018).

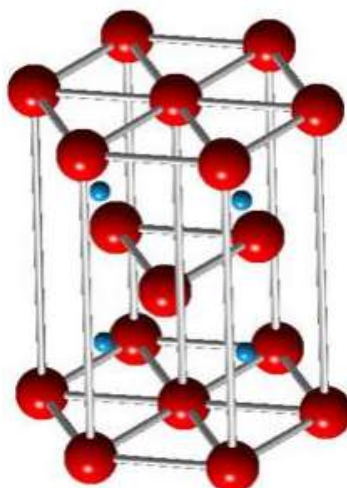


Figura 2.11 – Estrutura da alumina, Al^{3+} (azul) e O^{2-} (vermelho).

Fonte: Chagas (2014).

De acordo com (JAMES, 2002), considerando a massa necessária de alumina para ser usada em blindagem balística e o custo necessário para tal, a alumina aparece em três variações distintas como material mais atraente, fator que também justifica o fato de ser o material cerâmico mais utilizado em blindagem, ainda que não possua as melhores propriedades mecânicas. A Tabela 2.2 mostra as propriedades mecânicas da alumina e é apresentada dentro de uma faixa de valores, que englobam diferentes condições.

Tabela 2.2 – Propriedades gerais das cerâmicas de alumina.

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

Fonte: Heimann (2010)

A grande faixa de valores de propriedades atesta também o fato de que as cerâmicas de alumina são dependentes dos parâmetros de processamento, como temperatura e atmosfera de sinterização, impurezas, tamanho de grão e outros fatores extrínsecos e intrínsecos.

O processo de produção da alumina pura a partir da bauxita pode ser dividido em três estágios: extração, precipitação e calcinação. O processo Bayer, tem início com a cominuição da bauxita, em geral, abaixo de 208 microns e uma razão mássica (Al₂O₃/SiO₂) maior que 10, é misturada a uma solução de hidróxido de sódio, com a qual reage sob pressão e temperatura, em reatores (digestores). Nestas condições, a bauxita dissolve-se formando uma solução de aluminato de sódio (Na(Al(OH)₄)), enquanto as impurezas permanecem na fase sólida e são conhecidas como “lama vermelha”. Outras impurezas consistem na presença de certos minerais nos concentrados de bauxita, mesmo em concentrações pequenas, que ainda afetam a operação do processo Bayer e a qualidade da alumina (CARNEIRO; MACFIE, 1993).

A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo, nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel ou lama vermelha) e líquida (licor rico contendo aluminato de sódio). Normalmente as técnicas empregadas envolvem decantação seguido de filtração (MISRA, 1970).

Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando se dá o resfriamento do licor rico. Após este resfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão (ALVES, 2017). A alumina cristalizada é transportada para a calcinação e o licor pobre (pobre em alumina) é recirculado para a etapa de digestão. A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover o hidróxido de sódio. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000 °C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina, de aspecto arenoso e branco (CONSTANTINO et al., 2002).

Uma importante etapa do processo Bayer é o processo de digestão. O objetivo do processo de Digestão é solubilizar a alumina total extraível, contida na bauxita, através da reação com NaOH (licor pobre) e proporcionar um tempo adequado de retenção para a efetiva dessilicação do licor (ALVES, 2017).

Alves (2017), ressalta que a adição de CaO, antes da digestão, tem como principal objetivo promover o aumento, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio, durante o processo de decantação, ou seja, a presença do íon cálcio na solução contribui para estabilizar o licor e evitar a precipitação de hidrato. Isso é utilizado para controlar a concentração de fosfato no licor. As principais reações de CaO com fosfato resultam na formação de fosfato de cálcio, o qual reage com o excesso de CaO, com carbonato de sódio e outros sais, formando o carbonato apatita insolúvel.

A decantação do resíduo misturado com o licor rico em aluminato dissolvido, proveniente da etapa de separação de areia é realizada em tanques denominados decantadores/lavadores, estes tem por objetivo decantar e posteriormente lavar o resíduo de bauxita, através de um circuito de lavagem em contracorrente, nessa etapa é recuperada o máximo de hidróxido de sódio, conseqüentemente, fornecendo um “overflow” (sobrenadante) para a etapa de filtração contendo uma concentração baixa de resíduos.

Nesse processo são adicionados floculantes e coagulantes (polímeros solúveis em água), com o objetivo de aglomerar as partículas de lama. A floculação consiste em aglomerar as partículas à custa de forças de Van der Waals (força de atração entre as moléculas), dando origem a flocos de maior tamanho que o das partículas isoladas (ESCOBAR, 2004).

A etapa de filtração consiste em remover sólidos residuais do licor rico oriundo da decantação e lavagem da lama, dessa forma, prover um licor filtrado, contendo não mais que 5 mg/l de sólidos em suspensão, para a área de precipitação.

Segundo Alves (2017), a precipitação constitui uma das etapas mais importantes do processo Bayer, porque a qualidade obtida pelo hidrato resultará, posteriormente, nas qualidades finais da alumina. De modo geral, espera-se que o produto resultante da precipitação consiga gerar uma alumina que atenda às expectativas dos consumidores. Nessa etapa, o licor rico, livre dos sólidos não solúveis, deve ser reconvertido ao hidróxido de alumínio (hidrato). Para tanto, deseja-se que ocorra uma reação inversa à digestão.

A precipitação é conduzida com dois fundamentos principais: a recuperação da máxima quantidade de hidrato do licor e a obtenção de um produto cristalino com tamanho apropriado de partícula. Por outro lado, alta temperatura e concentração cáustica, favorecem a dissolução enquanto o resfriamento do licor rico fornece a supersaturação essencial para a precipitação ocorrer.

Outros fatores afetam o rendimento da precipitação tais como, área de superfície

de semente, tempo de residência, relação alumina/cáustico e impurezas do licor.

Uma atenção especial deve ser dada aos contaminantes do produto, uma vez que o hidrato pode ser contaminado durante o processo de precipitação, dessa forma é essa etapa a principal fonte de impurezas da alumina produzida. A quantidade de impurezas no licor depende da composição da bauxita original (ALVES, 2017).

2.3 Nióbia

O óxido de nióbio ou nióbia é um composto de fórmula química Nb_2O_5 , que se apresenta na natureza no estado sólido, branco, estável, inerte e insolúvel em água.

A nióbia é utilizada como aditivo de sinterização da alumina, pois fornece altas taxas de retração e densidade elevadas, além de boas propriedades mecânicas em temperaturas abaixo da temperatura de sinterização da alumina. Embora a nióbia produza um aumento da sinterabilidade do material, ela também promove um crescimento de grão. Para esse crescimento ser controlado, deve ser formada a fase $AlNbO_4$ nos contornos de grão (SANTOS et al., 2017).

Adicionando esse composto à alumina pura, torna-se possível sinterizá-la a temperaturas mais baixas e por menos tempo. A adição de nióbia para a sinterização da alumina promove o crescimento do grão da microestrutura final.

Em temperaturas acima de $1500^\circ C$, observa-se evaporação do óxido, que é evidenciada pela perda de peso. Acima de $1550^\circ C$, ocorre perda significativa da massa de nióbia adicionada. Foi observado então que a uma temperatura de $1400^\circ C$, ocorre uma mudança de comportamento, associada à transição sólido-líquido da nióbia, resultando em uma fusão parcial da nióbia sem ocorrência de volatilização, o que a torna adequada para ser empregada como aditivo da alumina, pois, na forma fundida, ocupa os poros intergranulares, liberando assim, força motriz para outro mecanismo concorrente de sinterização, que é o crescimento de grão (GOMES, 2004).

A nióbia apresenta acentuado polimorfismo, e com isso várias formas alotrópicas são conhecidas. Sua transformação de fase depende fortemente do tratamento térmico (ACCHAR, 1985; JEHNG; WACHS, 1991). A temperaturas mais elevadas, a nióbia amorfa aumenta o seu grau de cristalinidade e forma fases mais estáveis.

Devido a um desvio de estequiometria apresentado pela fase mais estável da nióbia, devido à deficiência de oxigênio em sua rede, observa-se uma redução em seu peso com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Tabela 2.3, assumindo que os defeitos na estrutura do óxido seja vacância do íon de oxigênio na rede. Dessa forma, a redução de peso corresponde ao número de sítios de vacância do íon de oxigênio na rede. Esse desvio é observado por meio da realização de medidas termogravimétricas (TRINDADE, 2012).

Tabela 2.3 – Perda de massa e desvio estequiométrico.

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	X em Nb_2O_5-x
889	0,68	0,113
990	0,86	0,143
1090	0,96	0,159

Fonte: Adaptado de Blumenthal, Moser e Whitmore (1965).

São esperadas a presença de microtrincas no corpo do material policristalino em amostras de alumina-nióbia sinterizadas. Essa formação de microtrincas se dá pela diferença significativa entre os coeficientes de expansão térmica da alumina e da nióbia, conforme gráfico da Figura 2.12:

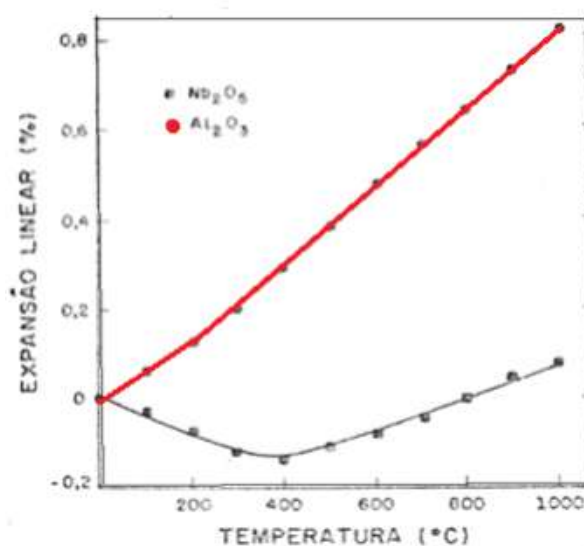


Figura 2.12 – Expansão linear da Nióbia em relação à alumina.

Fonte: Acchar (1985).

Em relação à porcentagem em peso, foi verificado que a adição 4% em peso de nióbia era a que proporcionava a maior densificação, pois, além de apresentarem a mesma dureza de um material tomado como padrão, também comprovaram a presença de segunda fase ($AlNbO_4$) entre os contornos de grão da alumina. Esta segunda fase intensifica o caminho de difusão do alumínio intersticial por um mecanismo de abaixamento da barreira de energia para a difusão intergranular, promovendo a densificação do material (GOMES, 1999).

2.4 Fluoreto de Lítio

Em Gomes (2004), observou-se que com somente a adição de nióbia à alumina ocorria a presença de defeitos na microestrutura. Por essa razão, um outro composto

utilizado com êxito como aditivo de sinterização é o fluoreto de lítio (LiF). Devido ao seu baixo ponto de fusão (845°C), é utilizado como aditivo de sinterização em presença de fase líquida, em uma porcentagem otimizada de 0,5% em peso, juntamente com 4% em peso de nióbia.

Segundo Reimanis et al. (2004), a presença de LiF alterou a força motriz do crescimento de grão no espinélio aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$). Estes autores consideraram que a presença do LiF, durante a sinterização, alterou a estrutura dos contornos de grãos, de maneira a reduzir a energia neste local. Além disso, Reimanis e Kleebe (2009) observaram também que o LiF molhou o espinélio e formou uma fase líquida em temperaturas relativamente baixas, o que afetou o estágio inicial da sinterização e também o crescimento de grão.

Observou-se também que o LiF foi responsável por um mecanismo que gerou vacâncias de oxigênio. Considerando que as taxas de sinterização são comumente relacionadas à difusão, é esperado que a energia de ativação para a sinterização seja menor com a presença de vacâncias de oxigênio.

O LiF, cuja estrutura cristalina pode ser vista na Figura 2.13, reage com as impurezas formando espécies voláteis que podem ser removidas com o processamento adequado, resultando em maior tamanho de grão e incremento de transmitância do material. Uma desvantagem do LiF é que se ao final do processo ainda restar uma quantidade excessiva do material, esse LiF pode ficar aprisionado, resultando em espalhamento e opacidade do composto. Além disso, a adição de LiF pode alterar os contornos de grão, química e estequiometricamente, resultando em fragilização dos contornos de grão e consequente fratura intergranular. Como a evaporação do LiF se dá em temperaturas entre 1000 e 1400 °C, não é esperado que isso ocorra durante a sinterização da alumina (MERAC et al., 2013).

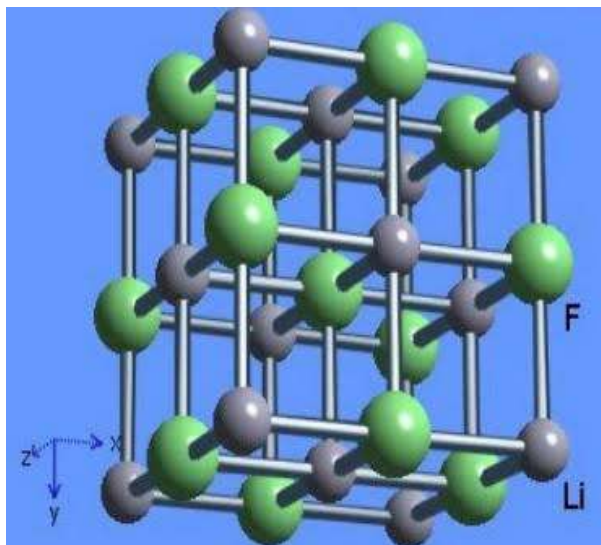


Figura 2.13 – Estrutura cristalina do LiF.

Fonte: Adaptado de Souza (2008)

A adição de LiF também elevou a microdureza do composto alumina-nióbia e reduziu a temperatura de sinterização. Sugere-se que a elevação da microdureza esteja diretamente relacionada à maior densificação do sistema por ocasião da sinterização em presença de fase líquida (SANTOS et al., 2018).

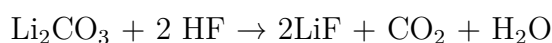
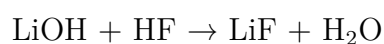
As propriedades do LiF, vistas na Tabela 2.4, mais especificamente seu ponto de fusão, mostrou o porquê desse material ser utilizado como aditivo de sinterização via fase líquida.

Tabela 2.4 – Propriedades do LiF.

Densidade	2,635 g/cm ³
Ponto de Fusão	845 °C
Ponto de Ebulição	1676 °C
Solubilidade em Água	0,27 g / 100 ml (18 °C)
Solubilidade em Etanol	Insolúvel
Estrutura Cristalina	Cúbica de face centrada (CFC)

Fonte: Adaptado de Silva (2014)

O LiF é obtido através da reação de neutralização entre o hidróxido de lítio (LiOH) ou carbonato de lítio (Li₂CO₃) com o ácido fluorídrico em soluções aquosas:



2.5 Processamento Cerâmico

2.5.1 Considerações Iniciais

O processamento a ser realizado nesse trabalho é o processamento cerâmico em formato de pó, com peneiração, compactação do pó e sinterização, de modo geral.

O processamento de pós cerâmicos constitui uma sequência de atividades que se inicia com as matérias-primas, prossegue através da cominuição e homogeneização, conformação das peças e conclui com a sinterização do material em altas temperaturas. A produção por sinterização de pós compactos é o método mais utilizado para a produção de cerâmicos policristalinos (CHAGAS, 2014).

Devido às propriedades em comum que as cerâmicas possuem devido às suas ligações primárias serem iônicas/covalentes, como elevado ponto de fusão, elevada dureza, ausência de ductilidade a baixas temperaturas, fragilidade e baixa tenacidade, os objetos cerâmicos são geralmente obtidos por consolidação a altas temperaturas a partir de um corpo verde. As características físicas, como tamanho de partículas e distribuição dos tamanhos de grão, e químicas, como superfície das partículas, tem que ser adaptadas antes do processo, principalmente em relação ao fluxo durante o rearranjo das partículas do corpo verde. A maioria dos processos cerâmicos requer líquido e/ou aditivos orgânicos (ligantes), a fim de conferir ao pó cerâmico a reologia e coesão desejada durante a conformação. Esses componentes devem ser eliminados antes da sinterização, durante o estágio de secagem ou descolamento, preservando a integridade e homogeneidade da amostra.

O objetivo é obter um pó que forneça a microestrutura desejada, geralmente densa e homogênea, no que diz respeito ao empacotamento de partículas, dispersão e reologia das misturas, e também assegure densificação satisfatória durante a sinterização. Dessa forma, o tamanho e distribuição das partículas, sua forma e estado de aglomeração, sua área superficial específica, seu nível de pureza e a natureza química da superfície exercem fator determinante.

As características químicas estão relacionadas ao nível de pureza à natureza da superfície das partículas. A pureza depende da fonte de matéria-prima e o processo de transformação que dá origem às impurezas. Esse fator é determinante para a reatividade da sinterização, com possível formação de uma segunda fase intergranular e às propriedades finais do corpo de prova (mecânicas, elétricas, químicas, etc). As propriedades de superfície das partículas determinam os mecanismos de absorção e dissolução das amostras. Elas controlarão a dispersão, homogeneidade e comportamento reológico das suspensões e pastas cerâmicas.

Em relação ao pó cerâmico, algumas especificidades devem ser levadas em consideração. Uma partícula de pó é um sólido e unidade discreta de um material. Pode ser

constituído de uma ou mais fases cristalinas e poros internos. Dependendo do tamanho, natureza da superfície e ambiente, essas partículas podem ser individualizadas, formarem pequenos aglomerados ou agregados (maiores). Partículas cerâmicas, cuja superfície é geralmente hidratada, tendem a aglomerar sob influência de forças de Van der Waals. Aglomerados ou agregados devem ser evitados, pois eles dão origem a heterogeneidades no empacotamento das partículas durante a conformação, que resulta em diferentes encolhimentos durante a sinterização e formação de poros.

Um pó é caracterizado pela extensão da distribuição do seu tamanho de partícula e pelo seu tamanho médio. Essas características são determinadas por métodos de sedimentação ou difração. No caso de partículas esféricas ou equiaxiais, o valor calculado é próximo do real. Já o formato é determinado pela natureza da rede atômica e pelo processo utilizado para se obter os pós. Partículas com alto coeficiente anisotrópico (raio do maior tamanho para o menor tamanho de partícula) possuem fraca aptidão para empilhamento resultado em um comportamento de espessamento de suspensões para pequenas concentrações.

Alguns fatores principais influenciam nas propriedades de um material cerâmico, como processo de fabricação, tamanho de grão, tamanho médio de partícula, temperatura de sinterização, entre outros. Para se atingir algumas dessas características, algumas etapas precisam ser obedecidas e realizadas conforme se segue.

2.5.2 Principais Etapas

2.5.2.1 Caracterização do Pó

Em grande parte dos casos, o processo de fabricação de corpos cerâmicos se inicia com a caracterização dos pós comerciais das matérias-primas utilizadas. As características desses pós dependem do meio pelo qual foi realizada sua síntese e podem influenciar o processamento cerâmico. As características mais importantes dos pós são o tamanho das partículas, distribuição de tamanhos, forma, grau de aglomeração, composição química e pureza (RAHAMAN, 2017).

2.5.2.2 Cominuição e Homogeneização

O processo de cominuição tem por objetivo a produção de micropartículas e nanopartículas. A redução ocorre com a fratura (quebra) das partículas maiores devido a tensões que são geradas no interior do moinho (RIBAS, 2014).

Dois mecanismos já são bem estudados e aceitos como causadores de quebra de partículas que são a fratura e atrição. O mecanismo de fratura de partículas ocorre com a propagação de fissuras no seu interior dividindo-a em fragmentos menores, enquanto que a atrição consiste em um desgaste da superfície tornando-a menor (MORALES et al., 2005).

A homogeneização permite que se tenha uma mistura uniforme entre as matérias-primas e seus aditivos de maneira que a composição final seja homogênea. Geralmente, uma fase líquida é importante a fim de se obter uma distribuição uniforme (MESSER; PIDDOCK; LLOYD, 1991).

Na etapa de processamento, podemos utilizar moinhos que além de reduzir o tamanho das partículas da matéria-prima inicial, pode misturar os componentes de forma a se obter um pó base mais uniforme, mais reativo e com composição homogênea, portanto, mais fácil de densificar.

A moagem é um processo mecânico de fragmentação de partículas. As partículas são reduzidas, pela combinação de impacto e atrito, a um tamanho adequado para a próxima operação unitária ou processo de transformação da matéria-prima/pó. O principal objetivo da moagem, neste trabalho, é a uniformidade do tamanho das partículas do produto, auxiliando na homogeneização de produtos em pó ou na solubilização dos mesmos (BRUNATTO; MUZART, 2007). Para isso, é utilizado o moinho de bolas, que consiste em um cilindro horizontal parcialmente preenchido com esferas de alumina e o pó a ser moído.

Tendo por objetivo otimizar as etapas do processamento cerâmico, aditivos podem ser empregados. Os ligantes são aditivos essenciais para o processamento de muitos materiais cerâmicos. Quando adicionados, proporcionam ao corpo verde resistência e plasticidade suficientes para o manuseio e conformação de maneira a manter sua forma até a sinterização. Devem ser empregados em quantidades inferiores a 5% em peso para prensagens a seco (ALBARO, 2001).

Ligantes orgânicos são polímeros de baixo peso molecular que adsorvem na superfície das partículas, promovendo pontes orgânicas entre partículas cerâmicas, a fim de proporcionar uma maior coesão das mesmas. Um ligante polivinílico (PVA) possui em sua cadeia os radicais H e OH. O radical OH promove o molhamento inicial e a dissolução em líquido polar. Entretanto, as ligações de hidrogênio realizadas pelo radical OH promovem a adesão, e a atração dipolar dos radicais OH produzem ligações intermoleculares (REED, 1995).

O PVA combina alta resistência à tensão com facilidade de formação de filme. Adicionalmente, possui excelentes características ligantes e aqueles de grau parcialmente hidrolisado tem melhor adesão em superfícies hidrofóbicas. A resistência a solventes orgânicos aumenta com o grau de hidrólise. Sua remoção deve ocorrer antes da densificação, de maneira bem lenta, evitando que gases produzidos durante a retirada fiquem aprisionados no interior do grão, evitando, assim, grande quantidade de poros e fissuras na peça sinterizada.

2.5.2.3 Secagem e Granulação

Após a moagem, realiza-se a secagem em estufa, a fim de eliminar aglomerados. Após isso, deve-se macerar e peneirar o pó, de modo a controlar o tamanho dos aglomerados, ou seja, realizar a etapa de granulação das partículas.

2.5.2.4 Conformação

A conformação é a etapa que antecede a sinterização, e tem por objetivo conferir resistência mecânica suficiente ao corpo verde, após moagem, secagem, peneiramento e granulação do mesmo.

O controle cuidadoso da densidade e da microestrutura da cerâmica verde é necessário, pois as características do corpo verde ditam a qualidade do produto final, porque grandes defeitos introduzidos na conformação não são geralmente eliminados quando o produto é sinterizado (REED, 1995).

A prensagem a seco é o método de conformação que será utilizado neste trabalho, por se mostrar o mais eficiente. Ele é muito utilizado na indústria cerâmica devido à alta eficiência do processo. Dentro da prensagem a seco, a que será utilizada no trabalho em questão é a prensagem uniaxial. Esse tipo de prensagem permite produzir peças com dimensões precisas em grande quantidade e com mais rapidez. No entanto, possui algumas desvantagens, como pressão exercida na peça não uniforme, levando a uma variação na densidade dos corpos verdes. Outra característica não desejável deste processo é a limitação de não poder aplicá-lo em pós finos, sendo necessário por vezes sua transformação em grânulos (CHAGAS, 2014).

A prensagem visa a alcançar um maior grau de empacotamento das partículas. Este empacotamento minimiza a porosidade que deve ser removida durante a sinterização e, conseqüentemente, acarretando a redução da retração na peça final, além de atribuir uma pré-forma na peça a verde e, dessa forma, uma resistência para manuseio. Como consequência do elevado grau de empacotamento, haverá também um aumento na cinética de sinterização, bem como a diminuição de distorções ou de microestruturas não-homogêneas durante a sinterização (RICHERSON; LEE, 2018).

Na prensagem uniaxial, o pó cerâmico é derramado em um molde rígido, geralmente de aço, com a geometria desejada, onde sofre uma pressão aplicada ao longo de um único sentido. Esse processo permite uma boa tolerância dimensional e com grande rapidez.

Apesar da prensagem uniaxial ser uma etapa do processamento bastante simples, podemos encontrar problemas como o tamanho e a densidade da peça prensada serem inadequados, desgaste do molde, fissuras e variações de densidade na peça prensada. Essas variações de densidade na peça causam distorções, desvios de geometria, empenamentos ou fissuras durante o processo de densificação. Uma das fontes de variação da densidade

pode ser atribuída ao atrito entre o pó e a parede do molde ou entre as partículas do pó. Devido a isso, ocorrerá dissipação da pressão aplicada e partes do pó serão submetidos a pressões a verde menores. Essas diferenças de pressão crescerão quanto maior for a relação comprimento/diâmetro do molde. Durante o processo de densificação, as áreas de menor densidade não densificarão completamente e apresentarão retração maior do que outras áreas (RICHERSON; LEE, 2018).

As operações envolvidas neste processo são o preenchimento da matriz, compactação do pó sob uma determinada pressão e ejeção do compacto verde da matriz (OBERACKER, 2011).

Um dos problemas mais comuns que ocorrem na etapa de prensagem e conformação mecânica do pó é o aparecimento de fraturas. Muitos tipos de fraturas são possíveis, dependendo da forma do molde e das características dos pós, conforme apresentadas na Figura 2.14 (BRITO, 2005). Fraturas do tipo "endcapping" (Figura 2.14a) ocorrem principalmente a altas pressões. Pós finos estão geralmente sujeitos à delaminação, isto é, formação de lâminas durante a ejeção do corpo verde devido ao aumento da pressão durante a compactação (Figura 2.14b). Após compactações sem o uso de ligantes, observam-se fraturas cônicas (Figura 2.14c). O efeito mola, oriundo do alívio da pressão excessiva aplicada, contribui para tais defeitos.

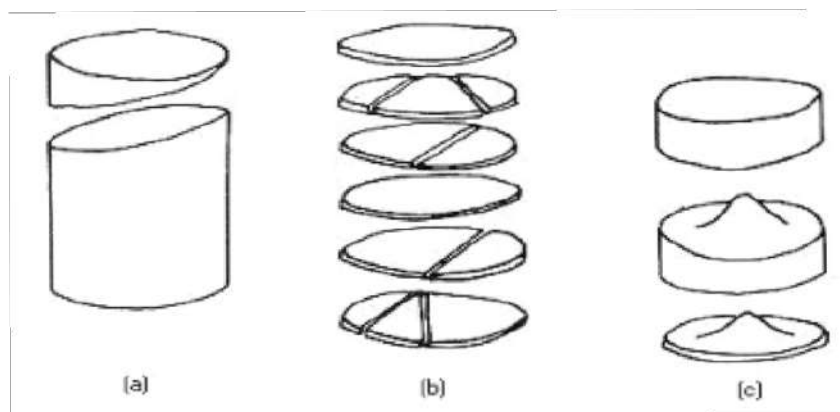


Figura 2.14 – Tipos de fraturas.

Fonte: Brito (2005).

Mesmo quando se utilizam pós pré-ligados, ainda há necessidade de adição de lubrificantes sólidos para diminuir o atrito entre o equipamento e a peça que está sendo compactada, pois parte dessa pressão é transmitida através da massa de pó, causando considerável atrito entre as partículas de pó e a matriz. A compactação promove apenas o adensamento do pó, sem deformação das partículas e sem adesão entre elas.

2.6 Sinterização

A sinterização pode ser definida como sendo a remoção de poros entre partículas, acompanhado por contração do componente, combinada ou não com o crescimento de grão e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes. A força motriz para sinterização é a redução da área de superfície obtida pela substituição das altas energias das interfaces sólido-vapor pelas energias menores das interfaces sólido-sólido provocadas pela ativação térmica do cerâmico (SCHNEIDER, 1991; KUANG; CAROTENUTO; NICOLAIS, 1997).

De acordo com Kang (2004), a sinterização também pode ser definida como uma técnica de processamento usada para produzir materiais de densidade controlada e componentes da cerâmica em pó pela aplicação de energia térmica. Pode ser dividida em duas categorias: Sinterização Via Fase Líquida e Sinterização no Estado Sólido, sendo que a sinterização via fase líquida permite o fácil controle da microestrutura e redução do custo do processo. O processo de sinterização tem como força motriz a redução da energia interfacial total.

Já Boch, Ni et al. (2010) define a sinterização como a consolidação, sob efeito da temperatura, de um aglomerado em pó de um material granular não coeso, em que o sistema se torna um sólido mecanicamente coeso. Como a força motriz da sinterização é redução da energia interfacial do sistema, um conglomerado reduz sua energia quando é sinterizado. A sinterização só é possível se os átomos conseguirem se difundir para formar os pescoços que “soldam” as partículas umas às outras. A maioria dos mecanismos são ativados termicamente porque a ação da temperatura é necessária para superar a barreira potencial entre o estado inicial de maior e o estado final de menor energia.

Para YYin, Zhu e Zeng (2010), a sinterização requer energia para a transferência de massa e conseqüente eliminação de parte dos poros do corpo verde e incremento da ligação entre os grãos. Para isso, a energia térmica é a maior fonte de energia, e difusão e fluido viscoso são os mecanismos mais importantes de transporte de massa.

A diminuição da energia superficial que gera força-motriz para a sinterização ocorre porque, com o desaparecimento da porosidade, a interface material/poro é substituída pela interface material/material (SILVA; JÚNIOR, 1998).

2.6.1 Estágios da Sinterização

As fases de sinterização envolvem a adesão, e os estágios inicial, intermediário e final. Na adesão, ocorre apenas a formação de contato entre as partículas, sem densificação. No estágio inicial, há o crescimento do pescoço, uma perda de área superficial (em torno de 50%) e uma pequena densificação. No estágio intermediário, há uma perda quase total de área superficial, uma densificação significativa, aumento do tamanho de grãos e presença de “canais contínuos de poros”. No estágio final, ocorre fechamento dos poros, o crescimento de

grão costuma ser maior e o ganho de densificação é pequeno (Figura 2.15) (SCHNEIDER, 1991).

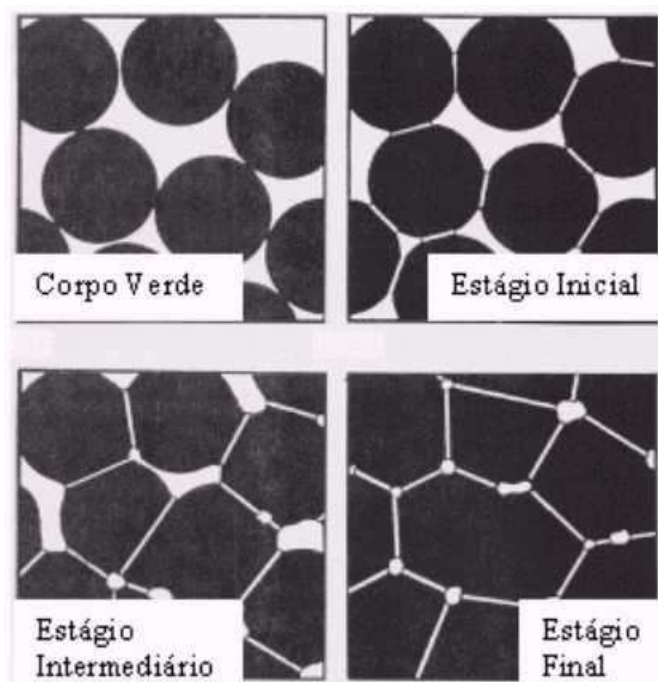


Figura 2.15 – Estágios da Sinterização.

Fonte: Adaptado de Schneider (1991)

2.6.1.1 Estágio Inicial

Neste estágio, ocorre o rearranjo de partículas do pó e formação de “pescoço” nos pontos de contato entre partículas. A densificação do compacto aumenta de 50 a 60%, devido principalmente ao melhor empacotamento das partículas. Materiais com fraca sinterização podem atingir este estágio, como ocorre em aluminas sem adições em baixas temperaturas de sinterização.

De acordo com Boch, Ni et al. (2010), o início da sinterização se dá pelo início da densificação. Do ponto de vista macroscópico, a força motriz por trás da sinterização de um pó para formar um material policristalino é o decremento da energia resultante da redução da superfície sólido-vapor em favor dos contornos de grão. A condição necessária para a sinterização é, portanto, que a energia dos CG seja menor que a energia da superfície sólido-vapor. Como nem sempre essa condição é alcançada, são utilizados aditivos de sinterização.

Do ponto de vista microscópico, é a pressão diferencial de um dos lados da interface que causa a movimentação da matéria, tornando a sinterização possível. Essa pressão depende da curvatura da superfície. Como o transporte de matéria em um sólido é muito baixo com gás ou líquido, a velocidade é significativa apenas quando a temperatura é

suficientemente alta. O transporte da matéria da área de maior energia para a de menor energia.

2.6.1.2 Estágio Intermediário

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

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

2.6.1.3 Estágio Final

No estágio final, os poros cilíndricos colapsam em poros esféricos (com menor energia superficial), isolados entre si. É caracterizado por uma baixa força motriz necessária ao processo de difusão e pelo evidente crescimento de grão. Para que a densidade teórica seja alcançada, é necessário que o gás, aprisionado nos poros, se difunda pela rede do cristal até a superfície livre. Exemplo de gases solúveis e não solúveis, na alumina, são o hélio e o argônio (ROCHA, 1981).

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

Nesse estágio, ocorre uma competição entre a densificação e o crescimento de grão. Isso porque uma das principais consequências da presença de contornos de grão é a ocorrência de crescimento de grão e a presença de poros durante a sinterização, o que se configura em uma rota alternativa para a redução da energia livre do sistema, reduzindo a força motriz para a densificação (RAHAMAN, 2017).

Neste estágio, geralmente ocorre um aumento considerável do tamanho dos grãos. O crescimento dos grãos, quando não controlado, costuma deixar poros isolados dentro destes grãos, que são difíceis de serem removidos, já que a difusão pela rede é mais lenta que pelos contornos de grãos.

Os poros atrelados aos contornos de grãos são mais facilmente removidos pela rápida difusão pelos contornos de grãos e inibem o crescimento de grão pelo travamento

destes contornos. Esta inibição também ocorre pela presença de inclusões de segunda fase nestes contornos.

2.6.2 Sinterização por Fase Líquida

A sinterização em fase líquida apresenta algumas vantagens quando comparada com a sinterização em estado sólido. O processo em fase líquida apresenta uma maior cinética de reação e o resultado é um material com densificação uniforme ao longo da microestrutura (CHIMELLI, 2010). Nesse tipo de sinterização ocorre a fusão de componentes através da reação resultando no molhamento dos grãos pela fase líquida formada. Este processo proporciona o aumento da resistência mecânica e dureza, pois a sinterização em fase líquida gera uma densificação em temperaturas baixas impedindo o excessivo crescimento dos grãos (CHIMELLI, 2010; RAHAMAN, 2017). A Figura 2.16 apresenta as sinterizações no estado sólido e no estado líquido respectivamente.

Este processo de sinterização ocorre em três etapas e a força motriz decorre da diminuição da energia superficial em consequência da eliminação de interfaces sólido – vapor (KANG, 2005). A primeira etapa é conhecida como estágio de rearranjo das partículas onde a densificação inicial atinge cerca de 90%, devido ao molhamento da fase sólida através da fase líquida gerada promovendo uma aproximação das partículas. Após esta etapa ocorre a dissolução do material no meio líquido ocasionando uma contração e a densificação. Esse segundo estágio é conhecido como dissolução e reprecipitação. O último estágio é chamado de coalescência e decorre a remoção final dos poros e o aumento do tamanho do grão (KANG, 2004; BARSOUM, 2019).

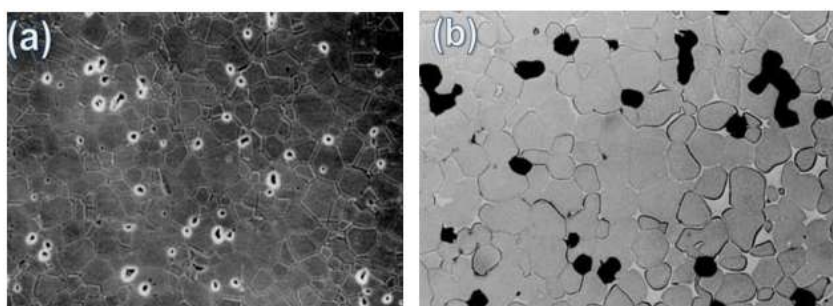


Figura 2.16 – Microestruturas típicas observadas durante a sinterização no estado sólido (a) e na fase líquida (b).

Fonte: Kang (2004).

A presença do líquido exerce uma função importante na determinação dos mecanismos e no aspecto final da estrutura sinterizada. De um modo geral, pode-se dizer que, em comparação com a sinterização no estado sólido, a sinterização no estado líquido é mais rápida e fecha a estrutura dos poros mais facilmente (SILVA; JÚNIOR, 1998).

A presença de uma fase líquida reduz o atrito e gera forças capilares que promovem a dissolução de arestas e aglomerados e um rápido rearranjo das partículas (BARSOUM, 2019).

Em um caso típico de sinterização em presença de fase líquida, os grãos sólidos são solúveis no líquido. Essa solubilidade faz com que o líquido molhe o sólido, estabelecendo um ângulo de contato, que se manifesta em uma relação inversa com a molhabilidade (Figura 2.17) e promove uma força de capilaridade que puxa os grãos uns contra os outros.

Ao mesmo tempo, a alta temperatura reduz a resistência do sólido, colaborando ainda mais com a densificação. Altas taxas de difusão estão associadas aos líquidos, resultando em sinterização mais rápida ou em temperaturas menores (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

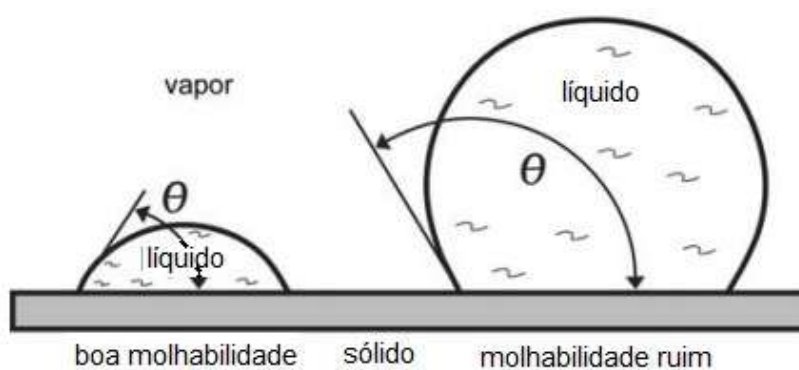


Figura 2.17 – Contraste da molhabilidade de um líquido sobre um plano horizontal.

Fonte: Adaptado de German, Suri e Park (2009).

Comparada à sinterização no estado sólido, a presença da fase líquida melhora a densificação, pois promove uma melhoria no rearranjo de partículas e o transporte de matéria pelo líquido.

Em relação à sinterização por fase sólida, pode-se dizer que esta metodologia é mais rápida, empacota melhor a estrutura e, além disso, permite utilizar temperaturas mais baixas, reduzindo custos. Sendo assim, é um modo extremamente interessante para consolidação de materiais com alto ponto de fusão e para a obtenção de materiais compósitos (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

Como a espessura da camada líquida é, tipicamente, muitas vezes maior que a espessura do contorno, e a difusão em um líquido é muito mais rápida que em um sólido, o líquido se configura em um caminho para melhor transporte de massa. Considerando que o líquido molha e se espalha pela superfície sólida, a interface sólido-vapor do sistema de partículas será eliminada formando poros no líquido. A força motriz para a densificação é a redução da área de interface líquido-vapor (RAHAMAN, 2017).

Apesar de ocorrer densificação antes da existência de líquido, a velocidade de

sinterização aumenta quando há a formação da fase líquida, caso o sólido seja solúvel nesta fase. Caso contrário, o líquido apenas preencherá os poros e a taxa de sinterização estará associada à sinterização do esqueleto formado pelas partículas sólidas (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

Kang (2004) acrescenta que essa é uma técnica de consolidação do pó contendo mais de um componente a uma temperatura acima da solidus dos componentes, logo, na presença de fase líquida. Quando um pó compactado é sinterizado por esse processo, sua densidade incrementa e, ao mesmo tempo, grãos crescem. Diferente da sinterização no estado sólido, a microestrutura muda durante a sinterização via fase líquida e é mais rápida devido ao rápido transporte do material pelo líquido. Conforme a fase líquida se forma durante o aquecimento, o líquido flui pelas capilaridades da microestrutura. As partículas sólidas podem ser redistribuídas por esse fluxo de líquido (rearranjo de partículas).

Estudos sugerem que a densificação ocorre, essencialmente, pelo preenchimento dos poros, no entanto, o rearranjo das partículas devido ao fluxo de líquido logo no início do estágio da sinterização via fase líquida também pode contribuir para a densificação.

Diferente da sinterização no estado sólido, o fluxo de líquido pode ocorrer como um resultado de uma ação de capilaridade levando a um fluxo massivo de material. A pressão no líquido é afetada pela geometria do sistema, que inclui o volume da fração líquida, raio da partícula, distância entre partículas e ângulo de molhamento. A pressão compressiva entre duas partículas devido à presença do líquido é expressa como o somatório das forças vindas da diferença de pressão entre o líquido e a atmosfera externa, e da tensão superficial do líquido.

A teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner, ou teoria LSW, ajuda a explicar o crescimento de grão em uma matriz líquida, que ocorre devido à pressão da capilaridade exercida sobre uma partícula, a atividade dos átomos na partícula. Portanto, sua solubilidade na matriz aumenta conforme o tamanho de partícula diminui.

Quando partículas de diferentes tamanhos são dispersas em líquidos, o transporte de material ocorre dos grãos menores para os maiores, devido à diferença de solubilidade entre os grãos. Com isso, grãos menores se dissolvem e grãos maiores crescem mais, e a média do tamanho de grão aumenta. Dessa maneira, os átomos dissolvidos na matriz de partículas pequenas são transportados para partículas grandes, resultando no crescimento de grãos. Para explicar esse fenômeno, a teoria considera um sistema infinitamente disperso, em que o volume da fração sólida é teoricamente igual a zero e que o crescimento de grão é controlado por difusão.

Para Yin, Zhu e Zeng (2010), a densificação promovida pela presença da fase líquida se dá pelo melhor realinhamento das partículas, que permite alcançar um empacotamento mais denso, e pela pressão de contato entre as partículas, que promove a transferência

de massa pela dissolução e precipitação. Para partículas mais finas, maior pressão de capilaridade e superfície específica pode prover maior força-motriz para densificação. Por vezes, a fase líquida vai promover a densificação, mas às vezes vai levar a um crescimento anormal de grão ou deformação que impede a densificação, devendo as condições ideais ser estimadas pelo diagrama de fases. Após a sinterização, o cerâmico atinge densidade próxima à teórica.

Segundo Boch, Ni et al. (2010), nesse tipo de sinterização, a quantidade de líquido formado é muito pouca para preencher as porosidades interpartículas. No entanto, o líquido contribui para os movimentos da matéria, particularmente, graças ao fenômeno de dissolução seguido de reprecipitação. A dissolução parcial das partículas modificam a morfologia e podem levar ao surgimento de novas fases.

O movimento atômico na sinterização contribui para a formação de ligações consolidadas das partículas e eliminação dos poros, sendo que o material sinterizado por este modo apresenta melhorias em suas propriedades, bem como sua resistência. A quantidade de aditivos formadores de fase líquida afeta diretamente a fração volumétrica de líquido, que influencia a taxa de sinterização e a microestrutura do material. Características como tamanho e forma dos grãos, bem como proximidade entre os mesmos dependem da quantidade de fase líquida (GERMAN, 1996). As maiores dessa categoria de sinterização são o aumento da cinética de sinterização e a obtenção de propriedades ajustáveis. Uma desvantagem é o difícil controle dos parâmetros de sinterização originados da própria fase líquida.

Existem três requisitos básicos para que ocorra sinterização em presença de fase líquida:

1. Um líquido, em quantidade apreciável, deve estar presente;
2. Deve haver uma boa molhabilidade entre a fase líquida em relação ao sólido;
3. Deve haver uma considerável solubilidade do sólido no líquido;
4. Rearranjo das partículas para obter melhor compactação;
5. Aumento da pressão de contato entre as partículas, o que aumenta a taxa de transferência de material por dissolução/precipitação, fluência, deformação plástica, transporte por vapor e crescimento de grão.

2.7 Mecanismos de tenacificação

A alumina é o material de blindagem que apresenta as melhores relações custo-benefício dentre as cerâmicas avançadas: módulo de elasticidade elevado, refratariedade

alta, dureza alta, e viabilidade comercial. No entanto, algumas de suas propriedades, como sua baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão fazem com que seu desempenho balístico seja inferior ao dos carbeto de silício e boro. As propriedades da alumina podem ser melhoradas, seja por meio da introdução de zircônia em compósitos de matriz cerâmica, que aumentam tenacidade à fratura e a resistência à flexão (SILVA et al., 2014).

A melhoria das qualidades da alumina utilizando zircônia tetragonal policristalina (tetragonal zirconia polycrystals, TZP) tem sido alvo de pesquisa em várias partes do mundo, devido principalmente a seu mecanismo de tenacificação por transformação da zircônia (HIRSCHMANN et al., 2008).

Esse mecanismo se deve à transformação de fase da zircônia, da fase tetragonal para a fase monoclínica, em consequência de um processo adifusional de alta velocidade, como nas transformações martensíticas. No entanto, as transformações martensíticas são caracterizadas por grandes modificações de volume, e a zircônia não possui limite elástico, tampouco resistência para suportar tal mudança, sendo necessária a adição de óxidos como ítrio, magnésio, cério e cálcio para retardar a transformação.

Uma trinca de comprimento crítico é capaz de se mover através do campo de tensões, mas será defletida pelas partículas que se transformarem espontaneamente para a forma monoclínica nas proximidades de uma trinca progressiva. A energia da trinca será absorvida e a mudança de volume irá prevenir a continuidade do avanço da trinca. Isso se expressa em um aumento da tenacidade à fratura da zircônia parcialmente estável pelo então chamado mecanismo de tenacificação por transformação (SILVA, 2014).

Outro mecanismo de tenacificação se dá pelas tensões superficiais compressivas. Com a propagação da trinca, inicialmente ocorrem formações de trincas subcríticas em torno de um grão de zircônia metaestável. Inicialmente, esse grão sofre transformação de estado cristalino de tetragonal para monoclínico (tgm) gerando expansão de volume e tensões cisalhantes que detém o movimento da trinca. Em uma visão mais abrangente uma trinca penetrando uma matriz de zircônia monoclínica com zircônia tetragonal incorporada ($t\text{-ZrO}_2$). A trinca gera em torno de sua ponta um campo de tensões de raio r_0 que ao liberar a tensão da matriz na fase tetragonal desencadeia uma transformação martensítica (tgm). A expansão de volume (3 a 5%) e as tensões de cisalhamento existentes (1 a 7%) causam tensões compressivas em torno da extremidade da trinca, detendo seu movimento (SILVA, 2014).

O microtrincamento é mais uma opção de tenacificação de materiais cerâmicos. Ele pode ser induzido pela incorporação de partículas de ZrO_2 em uma matriz cerâmica como a zircônia cúbica ou alumina. No resfriamento, na temperatura de transformação (T_{T-M}), a expansão de volume de 3% a 5% ocorre nas partículas de zircônia. Tensões tangenciais são geradas ao redor das partículas transformadas, as quais induzem a nucleação de microtrincas na matriz. Esse mecanismo é responsável pelo aumento da energia de

absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando conseqüentemente a tenacidade do cerâmico (MORAES et al., 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos apresentados a seguir já vêm sendo utilizados pelo grupo de trabalho de materiais cerâmicos, nas diversas teses e dissertações, de modo que o fator inovador deste trabalho é a geometria poliondular (“caixa de ovo”) testada para o material em questão. Com essa padronização de procedimentos, é possível e útil a comparação entre os diversos materiais estudados e seus respectivos efeitos como blindagem.

O trabalho consistiu de 03 (três) materiais distintos, sejam eles: alumina pura, alumina-nióbia e alumina-nióbia-fluoreto de lítio. E foi estudado em 02 (duas) geometrias distintas, sendo uma plana e uma polindular.

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Alumina

A alumina utilizada foi a alumina premium da fabricante Almatris, cuja fabricação é similar ao da alumina APC-2011 SG, utilizada em trabalhos anteriores (TRINDADE, 2012). A Tabela 3.1 apresenta a análise química da alumina utilizada, conforme informação do fornecedor.

Tabela 3.1 – Análise química da alumina.

Elemento	Análise	Especificação
Al ₂ O ₃ (%)	99,4	Min. 99,1
SiO ₂ (%)	0,04	Máx. 0,06
Fe ₂ O ₃ (%)	0,04	Máx. 0,06
Na ₂ O (%)	0,11	Máx. 0,15
umidade a 300 °C (%)	0,2	Máx. 0,5

Fonte: Próprio Autor.

3.1.2 Nióbia

A nióbia HP da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) foi utilizada como um dos aditivos de sinterização. A Tabela 3.2 apresenta a análise química da nióbia utilizada, conforme informação do fornecedor.

Tabela 3.2 – Análise química da nióbia

Elemento	Análise
Nb ₂ O ₅ (%)	99,5
Perda ao fogo (%)	0,1
Ta (ppm)	745
Ti (ppm)	240
Fe (ppm)	136
Si (ppm)	66
Sn (ppm)	95

Fonte: Próprio Autor.

No trabalho de Gomes (2004) foi concluído que a adição de nióbia contribuiu para a diminuição significativa da temperatura de sinterização, tornando o processo como um todo menos custoso, sendo 4% em peso a massa otimizada de nióbia. Desse modo, para o presente trabalho, partiu-se desse valor para a confecção dos corpos de prova, bem como para a realização dos ensaios e das caracterizações citadas nos itens anteriores.

3.1.3 Fluoreto de Lítio

O fluoreto de lítio da marca Vetec foi utilizado como o outro aditivo de sinterização. A Tabela 3.3 apresenta a análise química do fluoreto de lítio utilizado, conforme informação do fornecedor.

Tabela 3.3 – Análise química do fluoreto de lítio

Elemento	Análise (%)
Teor	98
Ferro	0,005
Cloreto (Cl)	0,02
Sulfato (SO ₄)	0,02
Acidez (como HF)	0,02
Cobre (Cu)	0,005
Níquel (Ni)	0,005
Chumbo (Pb)	0,005

Fonte: Próprio Autor.

Em Jesus (2016), concluiu-se que a adição de fluoreto de lítio, além de atuar como segundo aditivo de sinterização no sentido de reduzir a temperatura do processo, também contribuiu diretamente para o incremento da densificação dos corpos de prova, atendendo ao objetivo principal do trabalho, sendo 0,5% a porcentagem otimizada deste material. Desse modo, esse valor também será usado como ponto de partida para a confecção dos corpos de prova, bem como para a realização dos ensaios e das caracterizações citadas nos itens anteriores.

3.1.4 Polietilenoglicol (PEG)

O ligante orgânico utilizado foi o polietilenoglicol 400 da marca Vetec. O PEG atua como plastificante, pois se trata de um elemento tensoativo, causando uma redução da tensão superficial da mistura cerâmica e, pois, garantindo uma homogeneização eficiente das substâncias envolvidas (CHIMELLI, 2010).

O PEG oferece uma resistência mecânica mínima e necessária ao corpo verde, permitindo o seu manuseio entre as etapas de prensagem e sinterização. A Tabela 3.4 apresenta as propriedades do PEG, conforme informação do fornecedor.

Tabela 3.4 – Propriedades do PEG.

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. 0,2%
Óxido de Etileno	Máx. 10 ppm
Massa Molecular, calculado como OH	380 – 420
Limites de meq/deg	Máx. 0,25%
Índice de Hidroxila	267,1 – 295,3 mg KOH/g
1,4 – Dioxano	Máx. 10 ppm
pH	4,5 – 7,5

Fonte: Próprio Autor.

3.2 Métodos Utilizados

3.2.1 Processamento Cerâmico

3.2.1.1 Preparação das Misturas

A fabricação dos corpos de prova obedeceu os procedimentos tradicionais e previstos em um processamento cerâmico convencional e teve início a partir da preparação de uma mistura de pós cerâmicos, cujo material-base utilizado foi a alumina, acrescida da nióbia como aditivo de sinterização e do PEG no papel de ligante, a uma porcentagem em peso de 5,0%.

Além da alumina, nióbia e PEG, foram adicionadas água e bolas de alumina à mistura de pós, com a finalidade de deixá-la em condições para a moagem na etapa seguinte.

A massa e as bolas de alumina são pesadas em uma balança digital marca Filizola, modelo Pluris, precisão de 0,4 g, enquanto que as massas de nióbia e PEG são pesadas em uma balança digital marca Gehaka, modelo AG – 200, precisão de 0,0001 g.

O PEG antes de ser adicionado à mistura, foi aquecido em mistura aquosa até a temperatura de 70°C para solubilização para conferir ao mesmo suas propriedades de elemento ligante. Para isso, foi utilizada uma placa quente marca FISATOM, modelo 753.

A Tabela 3.5 apresenta os materiais e as respectivas massas utilizadas na preparação dessa mistura.

Tabela 3.5 – Materiais utilizados na mistura.

Material	Massa
ALUMINA	960 gramas
NIOBIA	40 gramas
PEG	50 gramas
ÁGUA	1000 gramas
BOLAS DE ALUMINA	650 gramas

Fonte: Próprio Autor.

Essa mistura foi preparada seguindo a composição em peso de 96% de alumina, 4% de nióbia. A adição de nióbia com 4% em peso apresentou melhores resultados em testes balísticos de trabalhos anteriores (GOMES, 2004).

3.2.1.2 Moagem

A cominuição e a homogeneização da mistura foram realizadas no moinho de bolas marca Marconi, modelo MA 500, em meio úmido devido à presença de água, durante um período de 8 horas.

Tanto o interior do vasilhame como as bolas são feitas de alumina. Por isso, pode haver uma contaminação entre a alumina do vasilhame e das bolas com a alumina presente na própria mistura. Porém, mesmo considerando esta possibilidade, a contaminação certamente se faz em uma quantidade muito pequena, quando comparada com a massa de alumina presente na amostra, podendo assim ser desconsiderada para efeitos de resultados.

3.2.1.3 Secagem

Após a moagem da mistura, foi realizada a etapa de secagem, com o objetivo de retirar a umidade presente, sem deixar evaporar o ligante. Para isso, colocou-se o material em uma estufa marca Elka, na temperatura de 70 °C, durante um período mínimo de 48 horas, para garantir a evaporação da umidade.

3.2.1.4 Desaglomeração e Peneiramento

Após a etapa de secagem, com o material já seco (Figura 3.1), foi utilizado um almofariz para desaglomerar o pó, eliminando assim possíveis aglomerados remanescentes e em seguida, o material foi colocado em uma peneira de abertura 0,355 mm (60 mesh).



Figura 3.1 – Material seco retirado da estufa.

A peneira foi colocada em um agitador de peneiras marca +GF+ tipo PSA, durante um intervalo de tempo de 6 minutos, para separação das partículas e obtenção da granulometria desejada. O material passante nesta peneira foi armazenado na estufa para evitar a reabsorção de umidade, indesejável no processamento.

3.2.1.5 Adição de Fluoreto de Lítio

Após o peneiramento, foi adicionada uma determinada quantidade de LiF ao pó cerâmico, para fazer a função de um segundo aditivo de sinterização, obedecendo as composições inicialmente propostas e investigadas neste trabalho: 0,5% em peso (JESUS, 2016) da massa total, formando assim 3 grupos diferentes de misturas (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Grupos formados de acordo com a composição do LiF

Grupos	Composição (g)			Massa Total da Mistura (g)
	Al ₂ O ₃) pura	4%p Nb ₂ O ₅	0,5%p LiF	
GRUPO 0	1000	-	-	1000
GRUPO 1	960	40	-	1000
GRUPO 2	955	40	5	1000

Fonte: Próprio Autor.

Após a formação dos grupos, o grupo 0 (0% LIF) foi encaminhado diretamente para a prensagem, enquanto que os outros grupos retornaram às etapas iniciais do processamento cerâmico (moagem, secagem, desaglomeração e peneiramento), para a incorporação do LiF nas respectivas misturas.

3.2.2 Prensagem

A prensagem se caracteriza pela conformação mecânica do pó, moldando assim o material no formato desejado para a formação do corpo verde. Ela foi realizada em uma matriz hexagonal, usando o método constituído por dois punções móveis e uma camisa flutuante (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Matriz hexagonal.

Fonte: Próprio Autor.

Para amostras poliondulares, adicionou-se à matriz hexagonal esferas de vidro idênticas, prensadas em durepóxi, para se fazer o outro molde que deu origem às amostras poliondulares no formato de “caixa de ovo”. À matriz hexagonal, adicionou-se o durepóxi, conformando o mesmo à matriz, de modo a dar-lhe a mesma forma. Após isso, adicionou-se as esferas de vidro e com a outra camisa da matriz, deu-se a prensagem, para que as protuberâncias das esferas ficassem bem definidas. Encharcou-se a matriz e o durepóxi com óleo vegetal, de modo a evitar que a massa de durepóxi, enquanto não estivesse se consolidada como um corpo sólido, ficasse presa à matriz por ocasião de sua secagem. Com uma nova massa de durepóxi, repetiu-se o procedimento sem as esferas de vidro, para se fazer a outra parte do molde (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Matriz de durepoxi com esferas de vidro.

Fonte: Próprio Autor.

O tipo de prensagem realizada foi a uniaxial a frio, através de uma prensa hidráulica marca SKAY, capacidade de até 30 t.

A pressão exercida foi realizada em 2 partes: em um primeiro momento, foi estabelecida uma pré-carga inicial, de aproximadamente 2 min, para manter suspensa a camisa flutuante, possibilitando a prensagem uniaxial. Em seguida, foi exercida a pressão total de 30 MPa. Para fins de verificação de viabilidade, foi confeccionado um corpo verde nessas condições, resultando na amostra da Figura 3.4.



Figura 3.4 – Corpo Verde.

Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser visto na Figura 3.5, é viável a confecção do corpo de prova na geometria em questão. Para melhor avaliar a aplicação deste novo corpo cerâmico em uma blindagem multicamada, é necessária a realização de outras caracterizações, seguidos de ensaios balísticos, de modo a verificar o desempenho do material em questão.

3.2.3 Sinterização

Os corpos verdes costumam ser sinterizados no laboratório de cerâmicos do IME de acordo com a seguinte rota de sinterização (TRINDADE; GOMES; LOURO, 2013):

- Aquecimento de 25 °C até 158 °C, utilizando uma taxa de 1 °C/min;
- Patamar de aquecimento de 158 °C por 1h;
- Aquecimento de 158 °C até 375 °C a uma taxa de 1°C/min;
- Aquecimento de 375 °C até 1000 °C a uma taxa de 8 °C/min;
- Aquecimento de 1000°C até 1400 °C a uma taxa de 3 °C/min;
- Patamar de sinterização a 1400 °C por 3h.

Com isso, as amostras deste trabalho foram sinterizadas de acordo com a seguinte rota de sinterização:

- Aquecimento de 25 °C até 158 °C, utilizando uma taxa de 1 °C/min;
- Patamar de aquecimento de 158 °C por 1h;
- Aquecimento de 158 °C até 375 °C a uma taxa de 1 °C/min;
- Aquecimento de 375 °C até 1000 °C a uma taxa de 8 °C/min;
- Aquecimento de 1000 °C até (1400 °C) de acordo com a temperatura final de sinterização a uma taxa de 3 °C/min;
- Patamar de sinterização a (1400 °C) de acordo com a temperatura final de sinterização por 3h.

As três primeiras etapas foram mantidas, pois são responsáveis pela eliminação do ligante orgânico, de forma a obter um menor diâmetro médio de poros, promovendo melhor densificação na sinterização (TRINDADE; GOMES; LOURO, 2013).

O resfriamento ocorreu desligando-se o forno após a sinterização e mantendo-se as amostras em resfriamento no interior do forno.

Ao final de cada sinterização, que encerra o ciclo do processamento cerâmico, as amostras sinterizadas foram divididas em 3 grupos, conforme a composição de LiF e nióbia e a temperatura de sinterização (Tabela 3.7). Tanto para as amostras de geometria plana, quanto para as de geometria poliondular, as condições de sinterização foram as mesmas, de modo a permitir uma comparação não tendenciosa entre ambas.

Tabela 3.7 – Grupos e blocos das amostras sinterizadas.

Grupo	Geometria	Nº de Amostras	Temperatura
GRUPO 0	PLANA	03	1400°C
	POLIONDULAR	03	
GRUPO 1	PLANA	03	
	POLIONDULAR	03	
GRUPO 2	PLANA	03	
	POLIONDULAR	03	

Fonte: Próprio Autor.

3.2.4 Densificação

Primeiramente, a densidade a verde foi calculada entre as etapas de prensagem e sinterização por meio da densidade geométrica, pela razão massa/volume e expressa

como percentual da densidade teórica, densidade essa calculada pela regra das misturas (SILVEIRA et al., 2020).

As dimensões e a massa serão medidas com um paquímetro Mitutoyo, precisão de 0,05 mm e na balança digital marca Gehaka, modelo AG 200, precisão de 0,0001 g, respectivamente.

A densidade a verde e a densificação a verde foram calculadas respectivamente pelas equações 3.1 e 3.2.

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

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

onde: ρ é a densidade teórica, ρ_{verde} é a densidade a verde, m é a massa da amostra em gramas, v é o volume da amostra em cm^3 e $Densif_{\text{verde}}$ é a densificação a verde, como porcentagem da densidade teórica.

Após a densificação a verde, a massa seca foi medida primeiramente na balança do dispositivo do método de Arquimedes. Após a medição da massa seca, a massa imersa foi medida com a amostra mergulhada no bécher contendo água destilada. Após a leitura, as amostras foram removidas e parcialmente secas para retirar o excesso de água de sua superfície e novamente levadas até a balança para medição da massa úmida. Os procedimentos para o cálculo da densificação pelo Método de Arquimedes se basearam na Norma 16661/2017 (SILVEIRA et al., 2020).

Adquiridos os valores das massas úmidas, imersas e secas de todas as amostras, foi realizado o cálculo da área aparente, porosidade aparente, densidade aparente e densificação, usando respectivamente para isso as equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6.

$$\text{Área}_{\text{aparente}}(\%) = \left(\frac{\text{massa}_{\text{úmida}} - \text{massa}_{\text{seca}}}{\text{massa}_{\text{seca}}} \right) \cdot 100\% \quad (3.3)$$

$$\text{Porosidade}_{\text{aparente}}(\%) = \left(\frac{\text{massa}_{\text{úmida}} - \text{massa}_{\text{seca}}}{\text{massa}_{\text{imersa}} - \text{massa}_{\text{seca}}} \right) \cdot 100\% \quad (3.4)$$

$$\text{Densidade}_{\text{aparente}}(\text{g}/\text{cm}^3) = \left(\frac{\text{Porosidade}_{\text{aparente}}}{\text{Área}_{\text{aparente}}} \right) \quad (3.5)$$

$$\text{Densificação}(\%) = \left(\frac{\text{Densidade}_{\text{aparente}}}{\text{Densidade}_{\text{teórica}}} \right) \cdot 100\% \quad (3.6)$$

3.2.5 Difração de Raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X (Figura 3.8) é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS et al., 2002).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Difração de Raios X do IME, com o equipamento X'Pert Pro da Panalytical. Foram realizadas as análises dos pós dos três grupos de materiais, antes da sinterização e após a sinterização, com faixa de varredura de 20° a 90°, com passe de 0,02° e tempo de 2 segundos, utilizando tubo de cobalto, potência de 40 KV e corrente de 40 mA.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises dos materiais pré-sinterização foram realizadas no IME, com um MEV da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250. Os aumentos utilizados foram 2.500x, 5.000x, 10.000x e 20.000x. As análises dos materiais pós-sinterização também foram realizadas no IME. Utilizando o MEV, pode-se observar e registrar imagens da superfície de fratura das amostras, verificar a formação de precipitados e calcular o tamanho de grão.

O princípio de funcionamento do ensaio está relacionado com a interação entre os elétrons e a matéria. O microscópio Eletrônico de Varredura contém uma fonte geradora de um feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra durante o ensaio, realizando uma varredura em sua superfície.

Antes da sinterização, as informações mais significativas extraídas são a identificação dos elementos constituintes da mistura, bem como seus tamanhos de partícula. Após a sinterização, as informações mais importantes obtidas são os locais de nucleação, porosidade e aglomerados, de modo a comparar e atestar as diferentes densificações obtidas, bem como o tipo de fratura ocorrido após o ensaio balístico.

3.2.7 Ensaios de Flexão

Este ensaio foi realizado no IME, através de uma técnica que consiste na aplicação de uma carga monotônica sobre uma viga bi-apoiada até a ruptura, ou até atingir uma deformação pré-estabelecida, conforme a Norma NBR ISO 5833. Permite obter dados para avaliar propriedades mecânicas dos materiais sob flexão, particularmente aqueles de

natureza frágil onde a baixa ductilidade não permite, ou dificulta, a realização de outros tipos de ensaios mecânicos.

Com esse ensaio, buscou-se comparar os módulos de elasticidade dos materiais, suas tenacidades e suas tensões de ruptura, de modo a relacionar esses valores às respectivas densificações, embasando sempre com a literatura existente.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é um parâmetro mecânico que proporciona a rigidez de um material sólido. É um parâmetro fundamental para a engenharia e aplicação de materiais, pois está associado com a descrição de outras propriedades mecânicas, como a tensão de escoamento e a tensão de ruptura. É uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química, microestrutura e defeitos (poros e trincas), que pode ser obtida da razão entre a tensão exercida e a deformação sofrida pelo material (CALLISTER et al., 2021).

Foram ensaiados 10 corpos de prova de cada grupo, cujas dimensões seguem a norma NBR ISO 6872 e podem ser observadas na Tabela 3.8, no equipamento EMIC Mod DL 10000, a uma de velocidade de ensaio de 0,5 mm/min, e os pontos referentes aos ensaios desses corpos de prova foram plotados em 03 (três) gráficos de Força (N) x Deformação (mm), um para cada grupo.

Tabela 3.8 – Dimensões dos corpos de prova.

Grupo	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)
GRUPO 0	12,58 ± 0,12	1,26 ± 0,07
GRUPO 1	12,14 ± 0,05	1,22 ± 0,06
GRUPO 2	12,10 ± 0,06	1,23 ± 0,1

Fonte: Próprio Autor.

3.2.8 Dureza

A dureza não é uma propriedade fundamental de um material, já que seu valor é função do método de ensaio utilizado. Ela é a medida da resistência à penetração de um indentador, que é um corpo mais duro. A dureza também pode ser descrita como a resistência à abrasão, ao desgaste, ao corte, à usinagem, e ainda, ao risco (ASKELAND; WRIGHT, 2018).

É uma propriedade base de medidas para resistência mecânica ao desgaste, resistência ao corte em usinagem, tratamento térmico e tratamento mecânico. Na mineralogia, a dureza corresponde à resistência ao risco de um material em relação a outro. Na mecânica, corresponde à resistência à penetração de um material duro em outro. Na metalurgia, corresponde à resistência à deformação plástica permanente.

O método de dureza Vickers tem como vantagem uma escala contínua, precisão da medida e impressões pequenas. Como principais desvantagens, exige uma preparação mais

cuidadosa do que outros métodos, como lixamento e polimento. Podem ocorrer também, irregularidades da impressão que levam a erros de medição devido à preparação inadequada do corpo de prova culminando em faces não paralelas, e anisotropia do material ensaiado.

O embutimento a quente foi realizado no Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro (AMRJ) e a preparação e medição foram realizados no Centro Tecnológico do Exército. A metodologia empregada foi baseada na norma ASTM 1327-03, que fornece o método de ensaio padrão, para obtenção de dureza Vickers em cerâmicas avançadas. As amostras foram embutidas em resina fenólica, lixadas com um disco de diamante de 45 μm e polidas com pasta de diamante nas granulometrias de 9, 6, 3, 1 e 0,25 μm . A carga aplicada foi de 10 Kgf, durante um intervalo de tempo de 15 s, para realizar as impressões nas amostras.

3.2.9 Ensaios Balísticos

3.2.9.1 Confeção das Placas Balísticas

As placas balísticas testadas são constituídas de 03 (três) camadas. A primeira camada consiste de uma placa cerâmica de 10 mm de espessura média, à base de alumina, possuindo três composições distintas. Sejam elas: Alumina pura, alumina-nióbia e alumina-nióbia e fluoreto de lítio. Bem como a composição, sua geometria também variou, sendo essa placa testada em suas formas plana e poliondular, conforme Figura 3.5. O processamento das placas cerâmicas foi inteiramente realizado no IME, conforme item anterior.



Figura 3.5 – Placas plana e poliondular à base de alumina.

Fonte: Próprio Autor.

A segunda camada consiste de uma placa de aramida de 5 mm de espessura, recebida na forma de um tecido quadrado de dimensões 50 cm x 50 cm. Para se atingir as dimensões desejadas, foi cortada em quadrados de 10 cm x 10 cm, na Fábrica de Material

de Comunicações da Indústria de Material Bélico (IMBEL), por meio de corte a jato de água, constante da Figura 3.6.



Figura 3.6 – (A) Tecido de aramida 50 x 50 cm; (B) Máquina de corte a jato d’água.

Fonte: Próprio Autor.

A terceira e última camada consiste de uma chapa quadrada de alumínio comercial de dimensões 10 cm x 10 cm, e 5 mm de espessura, já recebidas nas dimensões de teste. Uma chapa fina de aço 1020, com 0,9 mm de espessura, foi utilizada na frente da placa, com o objetivo de confinar os fragmentos cerâmicos, por ocasião do impacto balístico.

As três camadas foram aderidas por meio de um selante de poliuretano (PU-40), para formar uma única placa balística compacta e preencher eventuais espaços vazios. Vale lembrar que o selante de poliuretano também auxiliou no confinamento dos fragmentos de material cerâmico, que, posteriormente, tiveram suas superfícies de fraturas analisadas no MEV. Além de espalhado entre as camadas e em todas as superfícies de contato entre elas, o selante de poliuretano também foi passado nas laterais da placa cerâmica, conforme Figura 3.7, de modo a otimizar o confinamento dos fragmentos de material cerâmico produzido por ocasião do impacto balístico.



Figura 3.7 – Vista lateral da placa balística, como o selante espalhado nas laterais da chapa cerâmica.

Fonte: Próprio Autor.

Por ter como primeiro componente a chapa de aço, que não constitui parte da blindagem, foi necessário reproduzir nessa chapa uma cópia exata do layout da placa, de modo a possibilitar que o tiro atingisse o local desejado específico da placa. Para isso, cada uma das placas foi fotografada e impressa em tamanho real, tendo sido, suas dimensões, reproduzidas fielmente. Após isso, a imagem resultante foi colada e envolvida com papel contact transparente, de modo a se evitar molhar ou deslocar a imagem em relação à placa, o que poderia causar uma imprecisão do local do impacto, ficando como mostrado na Figura 3.8.

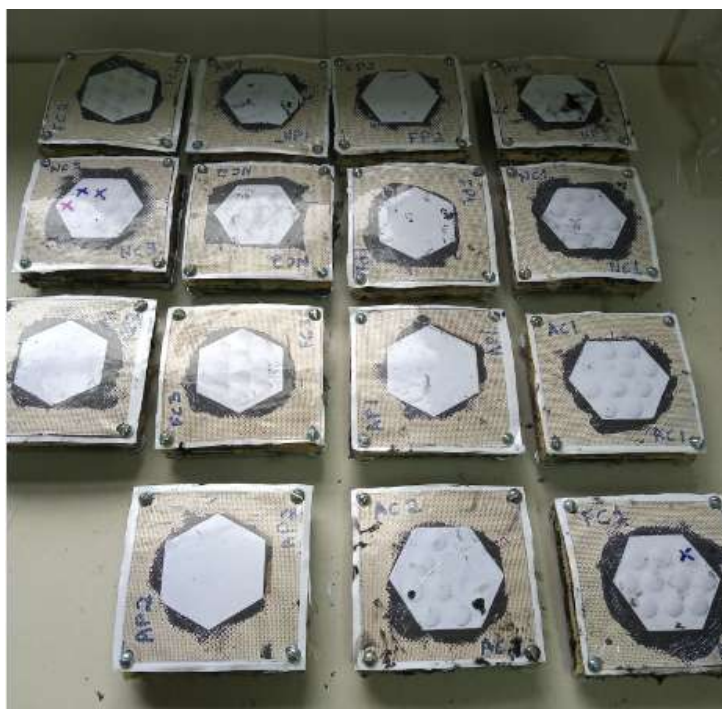


Figura 3.8 – Placas balísticas prontas para o ensaio.

Fonte: Próprio Autor.

Os ensaios balísticos foram realizados no Centro de Avaliações do Exército (CAEx), e seguirão o padrão da Norma NBR 15000 (ABNT, 2020). Para tal, tanto as amostras planas quanto as amostras poliondulares foram ensaiadas e levadas ao MEV e EDS para verificação dos elementos químicos presentes no interior dos grãos e nos contornos de grão. O nível do ensaio foi o nível III, com massa do projétil variando entre 9,6 e 9,8g, e velocidade inicial de ensaio variando entre 830 m/s e 854 m/s.

O dispositivo de ensaio consistiu de um provete 7,62 mm, um suporte para o alvo, posicionado a 15 m de distância da ponta do provete, e um radar que mediu a velocidade inicial da munição, que podem ser observados na Figura 3.9. Em caso de penetração total, o radar também mede a velocidade residual a fim de se obter o parâmetro de comparação entre as composições e geometrias. Do mesmo modo, em caso de penetração parcial, o parâmetro a ser medido e analisado seria a deformação posterior feita na chapa de alumínio.

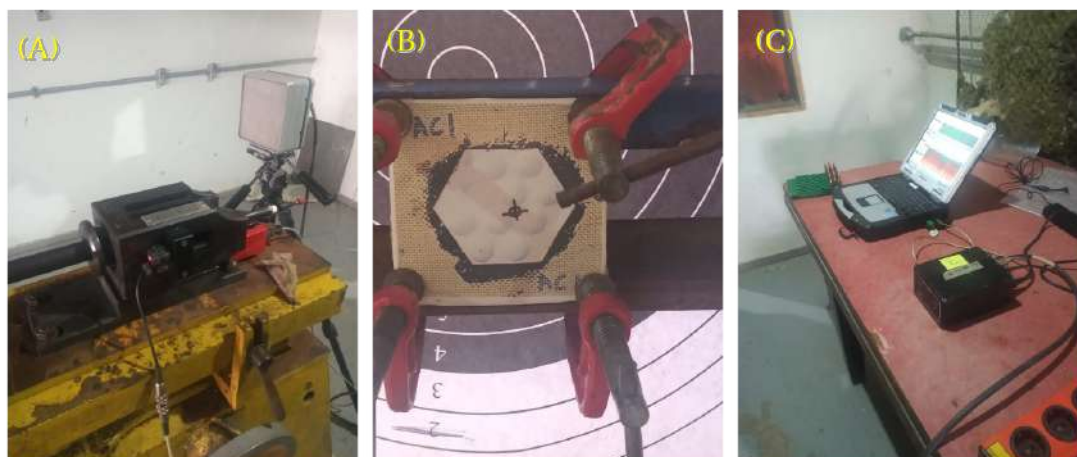


Figura 3.9 – (A) Provede de ensaio balístico; (B) Placa fixa no alvo; (C) Radar de medição de velocidade inicial.

Fonte: Próprio Autor.

A medição da deformação foi feita de duas formas. Na primeira, alinhou-se a chapa de alumínio deformada a uma superfície plana, com a cavidade voltada para cima. A seguir, com uma seringa marcada de 0,5 em 0,5 mililitros, encheu-se essa cavidade com água até o nível da água se igualar à superfície da chapa. Após isso, mediu-se o volume de água depositado na cavidade. Esse procedimento foi feito para todas as placas que sofreram penetração parcial, e os respectivos volumes foram então comparados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X

A Figura 4.1 apresenta a difração de raios X do pó de alumina pura, da nióbia utilizada e do fluoreto de lítio. Não foram encontradas impurezas em cada uma dessas composições. Em função da ausência de outras substâncias, não foram encontradas quantidades significativas de impurezas.

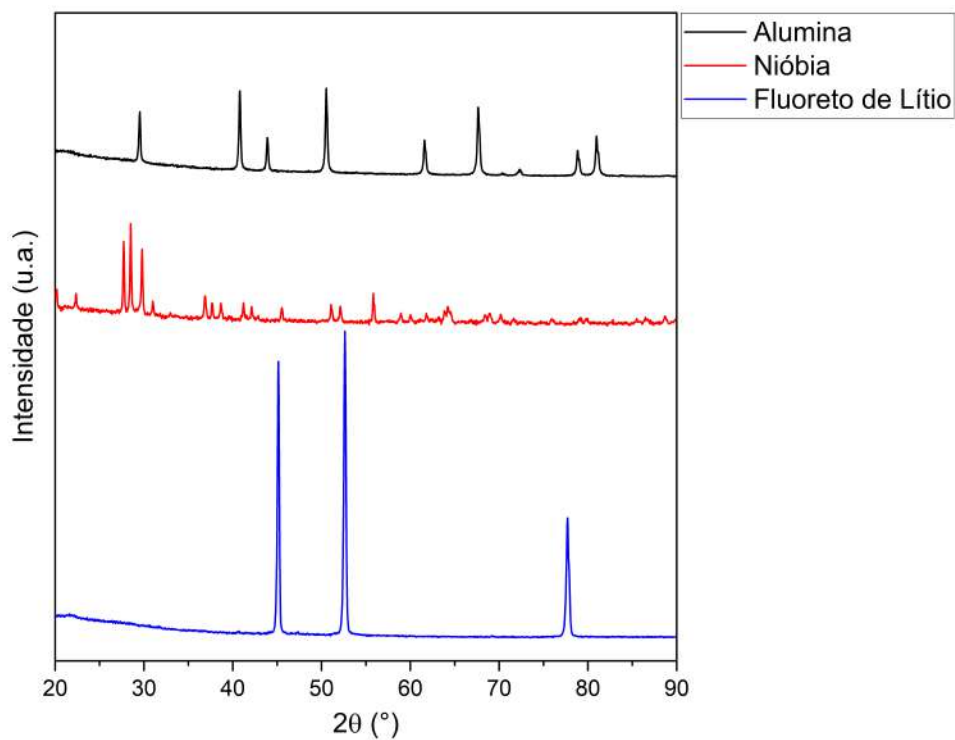


Figura 4.1 – Difração de RX dos pós puros.

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 4.2 apresenta as difrações de raios X das misturas antes da sinterização. Observa-se, mais uma vez, que as composições são as de fato estudadas até aqui e que não existe uma quantidade significativa de impureza, devido à ausência de picos referentes a outras substâncias.

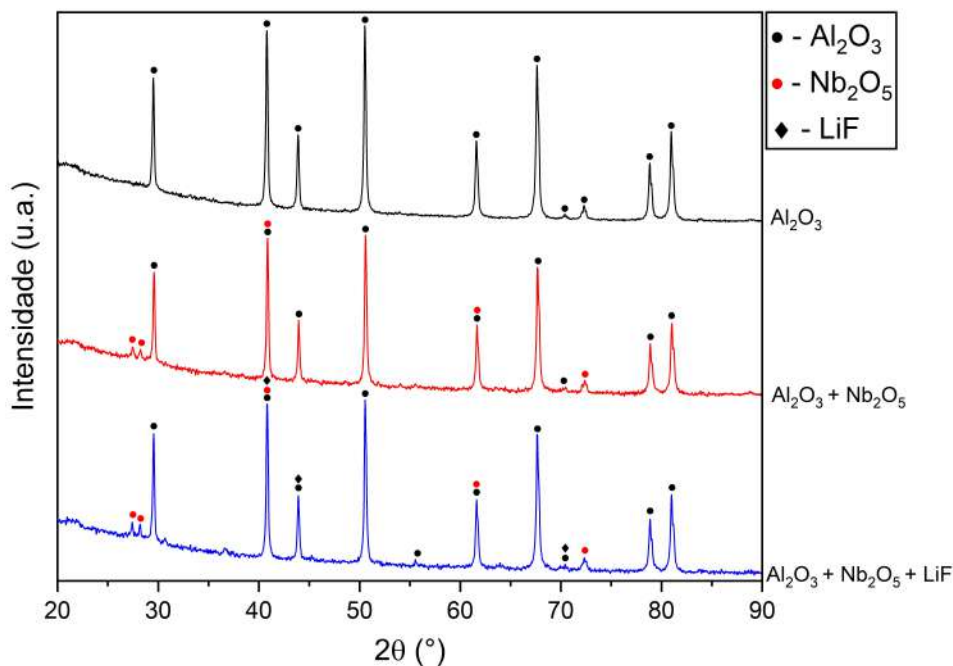


Figura 4.2 – Difração de RX das amostras antes da sinterização.

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 4.3 apresenta as difrações das misturas sinterizadas. A adição em peso de nióbia na alumina produz um material composto por alumina e niobato de alumina (AlNbO₄).

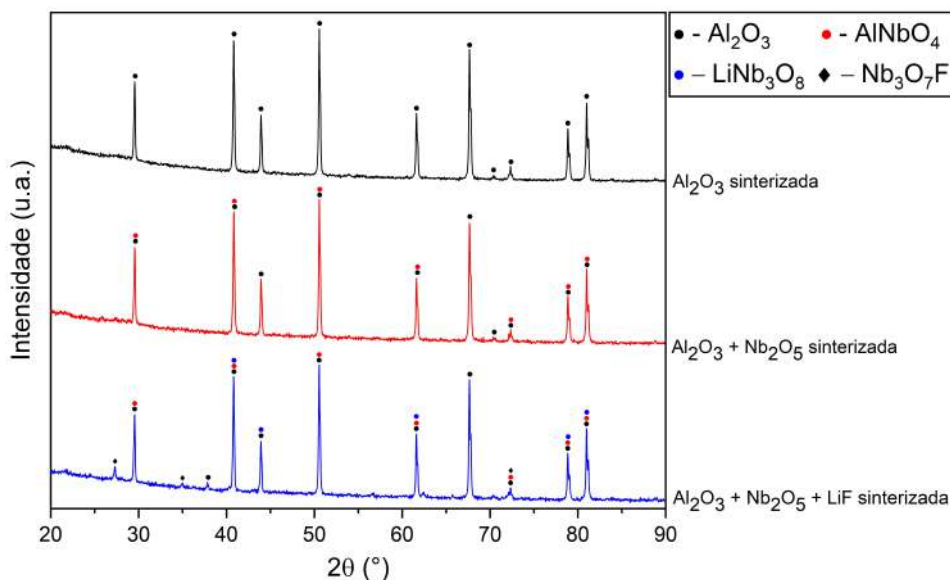


Figura 4.3 – Difração de RX das amostras sinterizadas.

Fonte: Próprio Autor.

O diagrama de equilíbrio Al₂O₃/Nb₂O₅ da Figura 4.4 prevê a formação de niobato de alumina, o que foi confirmado pela difração (GOMES et al., 2020). No entanto, não é

possível verificar, por meio deste ensaio, se o niobato de alumínio nucleia no interior ou nos contornos de grão.

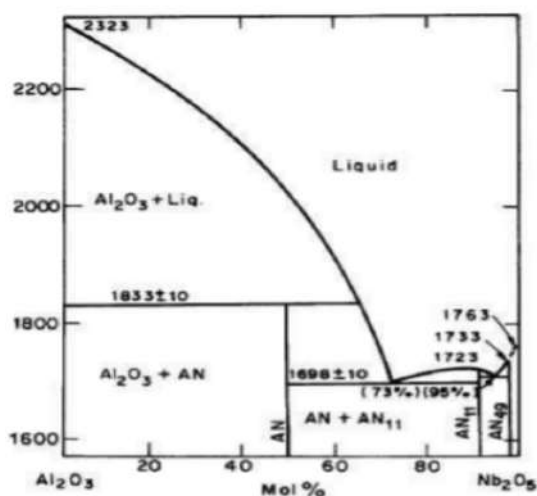


Figura 4.4 – Diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Fonte: Gomes (2004).

A Tabela 4.1 apresenta as fases encontradas na difração de raios X. As análises foram feitas em pós cerâmicos cominuídos e em amostras sinterizadas a 1400 °C. Esta temperatura foi a escolhida para análise, pois se mostrou a temperatura em que se obteve uma melhor densificação, de acordo com trabalhos anteriores.

Tabela 4.1 – Fases encontradas nas amostras após a sinterização além da alumina.

Grupos	Fases
GRUPO 0	-
GRUPO 1	AlNbO_4
GRUPO 2	LiNb_3O_8
	$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 4.2 apresenta a difração de raios X dos pós cerâmicos na composição com 0,5 % LiF, que foi, de acordo com trabalhos anteriores, a concentração otimizada deste material, a qual promovia uma melhor densificação. Conforme os resultados obtidos, observa-se picos predominantes de Al_2O_3 em todos os espectros de difração, seguidos de picos secundários de Nb_2O_5 , nas amostras sem LiF, e picos secundários de Nb_2O_5 e LiF nos pós cerâmicos com 0,5 % LiF. As fases encontradas correspondem aos materiais utilizados no processamento cerâmico do presente trabalho.

A Figura 4.3 apresenta a difração das amostras sem LiF sinterizadas a 1400 °C. Os espectros de difração obtidos correspondem a uma mistura contendo picos predominantes

de Al_2O_3 , e também, picos secundários referentes à formação de niobato de alumínio (AlNbO_4), produto obtido pela adição de nióbia na alumina. O mesmo resultado foi conseguido em trabalhos anteriores, onde a mesma fase foi encontrada, utilizando o mesmo tipo de adição (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012).

A utilização da nióbia como aditivo da alumina promove a formação de segunda fase, AlNbO_4 , que nucleia preferencialmente nos contornos de grão da alumina sinterizada. Isto direciona a fratura para estas regiões, dando à fratura um aspecto intergranular, que contribui para um melhor desempenho balístico, quando comparado à alumina pura (LOURO; GOMES; COSTA, 2001).

De acordo com os resultados obtidos, a adição de LiF ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, provocou a formação de novas fases. Os espectros de difração mostram a presença de picos secundários referentes a essas novas fases, descritos na Tabela 4.1 e mostrados na Figura 4.3.

Embora em pequenas quantidades, caracterizados pelos pequenos picos na DRX, pode-se observar que houve reações químicas, provenientes da adição de LiF no sistema. A presença dessas novas fases pode ser um fator importante para o controle da microestrutura da alumina, pois elas podem agir diretamente na aceleração da difusividade do contorno de grão, promovendo uma maior densificação (VIEIRA, 2006). As precipitações dessas fases preferencialmente nos contornos de grão é o fator motivador dessa aceleração. Pelo fato do contorno de grão ser uma região de maior energia, os grãos tendem a crescer nessas regiões. Com isso, a área total do contorno de grão diminui, reduzindo a energia livre do sistema. Além disso, as segundas fases precipitadas nos contornos de grão travam seu movimento, favorecendo a eliminação dos poros atrelados a esse contorno de grão. A eliminação desses poros contribui diretamente para a densificação.

Observa-se também a formação de outras fases além do AlNbO_4 . O LiNb_3O_8 formou-se pela dissociação do LiF e sua reação com o Nb_2O_5 . Já o $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ formou-se devido às altas temperatura e pressão a que as amostras foram submetidas. Essa última nova fase formada atua como um catalisador e tende a ficar retida ao redor dos contornos de grão. Ambas as fases tornaram a difusão mais fácil, reduziram o número de poros e aumentaram a densificação, conforme Tab. 4.5 e 4.6 (SILVEIRA et al., 2020).

4.2 Dureza

Neste ensaio, analisou-se as amostras sinterizadas a 1400 °C e comparou-se as três composições: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF}$. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.2 abaixo:

Tabela 4.2 – Valores de dureza e densificação para cada composição.

Composição	Densificação (%)	HV10 (GPa)	Desvio Padrão
Al ₂ O ₃	83,03 ± 1,68	11,44	± 0,78
Al ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅	92,43 ± 1,08	13,17	± 0,81
Al ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ -LiF	96,22 ± 0,67	12,22	± 0,29

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de dureza Vickers com peso de 10 Kgf e penetrador piramidal de diamante para as composições analisadas. Todas as amostras foram submetidas a lixamento até a granulação 1200 mesh, e polimento com pasta de diamante, para que fosse possível observar com nitidez as marcas da indentação promovidas pelo penetrador.

Observou-se que, conforme se aumentou o valor médio de dureza das composições, ficava mais difícil a leitura das diagonais das marcas deixadas pelos indentadores, o que exigiu uma certa perícia na preparação dessas amostras.

Corroborando a literatura, bem como trabalhos anteriores, a composição de Al₂O₃ pura (Grupo 0) foi a que apresentou o menor valor médio de dureza, com maior desvio padrão em relação à densificação, o que sugere que a porosidade está diretamente relacionada aos valores de dureza obtidos.

A dureza das amostras do Grupo 2 não foram as esperadas. No entanto, densificação e dureza não estão necessariamente interligadas, no sentido de que, por vezes, a formação de novas fases pode influenciar nas características do material como um todo. O mesmo vale para a rigidez do material, fornecido pelo ensaio de flexão, por meio do módulo de elasticidade.

4.3 Densificação à Verde

A Tabela 4.3 mostra a densidade e a densificação a verde das amostras referentes às três composições, antes de passarem à etapa de sinterização.

Tabela 4.3 – Densidade a verde de cada grupo de amostras.

Grupo	Nº de Amostras	Densidade a Verde (g/cm ³)	Densificação a Verde (%)
GRUPO 0	08	2,174 ± 0,08	54,53 ± 2,09
GRUPO 1	09	2,506 ± 0,05	62,80 ± 1,17
GRUPO 2	09	2,323 ± 0,06	58,09 ± 1,42

Fonte: Próprio Autor.

O resultado da densidade a verde da alumina pura (grupo 0) é compatível com a

literatura. Para Acchar (1985) e Trindade (2012), para se obter uma sinterização satisfatória, deve-se atingir uma densificação a verde de no mínimo 55%.

Os resultados obtidos para o grupo 1 sugerem que a adição de nióbia influenciou de forma satisfatória na densificação a verde das amostras.

Os resultados obtidos para o grupo 2 foram muito próximos, em termos de valores, em relação ao grupo 1, o que sugere que o LiF não influenciou na densidade a verde das amostras analisadas.

4.4 Densificação das Amostras Pós-Sinterização

A Tabela 4.4 mostra a densificação das amostras do grupo 0 sinterizadas a 1400 °C.

Tabela 4.4 – Densidade e densificação das amostras do grupo 0.

Grupo	Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densidade Média	Densif. (%)	Densif. Média
GRUPO 0	1	3,257	3,3024 ± 0,0669	81,83	83,03 ± 1,68
	2	3,202		80,45	
	3	3,370		84,68	
	4	3,325		83,55	
	5	3,381		84,96	
	6	3,318		83,37	
	7	3,437		86,36	
	8	3,268		82,12	
	9	3,192		80,21	
	10	3,264		82,01	
	11	3,280		82,41	
	12	3,363		84,49	
	13	3,289		83,49	
	14	3,323		83,49	
	15	3,267		82,09	

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 4.5 mostra a densificação das amostras do grupo 1 sinterizadas a 1400 °C.

Tabela 4.5 – Densidade e densificação das amostras do grupo 1.

Grupo	Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densidade Média	Densif. (%)	Densif. Média
GRUPO 1	1	3,766	3,6931 ± 0,0526	94,04	92,22 ± 1,32
	2	3,701		92,41	
	3	3,712		92,69	
	4	3,700		92,39	
	5	3,718		92,84	
	6	3,698		92,34	
	7	3,699		92,36	
	8	3,648		91,09	
	9	3,675		91,76	
	10	3,663		91,47	
	11	3,577		89,31	
	12	3,741		93,41	
	13	3,792		94,69	
	14	3,667		91,57	
	15	3,640		90,89	

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 4.6 mostra a densificação das amostras do grupo 2 sinterizadas a 1400 °C.

Tabela 4.6 – Densidade e densificação das amostras do grupo 2.

Grupo	Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densidade Média	Densif. (%)	Densif. Média
GRUPO 2	1	3,854	3,8482 ± 0,0248	96,39	96,22 ± 0,67
	2	3,832		95,86	
	3	3,868		96,74	
	4	3,817		95,46	
	5	3,842		96,09	
	6	3,864		96,66	
	7	3,836		95,95	
	8	3,827		95,05	
	9	3,886		97,21	
	10	3,820		95,55	
	11	3,799		95,02	
	12	3,833		95,88	
	13	3,869		96,78	
	14	3,835		95,93	
	15	3,860		96,53	
	16	3,873		96,86	
	17	3,872		96,86	
	18	3,881		97,06	

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com as tabelas contendo os resultados obtidos nos ensaios de densificação,

para as três composições, observou-se que quanto maior a densificação do grupo, menor é o seu desvio padrão. Isso sugere que quanto menores as porosidades das amostras, menores os respectivos valores de incerteza da medição.

Observa-se também uma maior densificação para as amostras do grupo 2, com 0,5 % de LiF, o que corrobora a literatura, bem como trabalhos anteriores, de que o fluoreto de lítio, por possuir um baixo ponto de fusão, serve como aditivo de sinterização via fase líquida e incrementa a densificação do material (SANTOS et al., 2018).

Também foi possível observar a densificação das amostras e suas variações de grupo para grupo por meio da retração linear. No caso das amostras circulares utilizadas no ensaio de flexão e método de Arquimedes, tomou-se como referência a variação do diâmetro dos corpos de prova. Já no caso das placas cerâmicas, tomou-se como referência a variação do lado do hexágono regular, que já é sabido pela Figura 3.10, presente no item 3.2.9.1, que possui 3,9 cm antes de submetido ao processo de sinterização. As Tabelas 4.7 e 4.8 mostram, respectivamente, as retrações lineares dos corpos de prova circulares e hexagonais.

Tabela 4.7 – Retração das amostras circulares em relação diâmetro, em mm.

Grupo	Antes	Depois	Varição (%)
GRUPO 0	15	12,58 ± 0,12	16,13
GRUPO 1	15	12,14 ± 0,05	19,07
GRUPO 2	15	12,10 ± 0,06	19,33

Fonte: Próprio Autor.

Observou-se que as amostras do grupo 2 tiveram uma maior retração linear em relação diâmetro do que as amostras do grupo 1, que por sua vez, tiveram uma maior retração linear do que as amostras do grupo 0, o que corrobora os resultados obtidos pelo método de Arquimedes.

Tabela 4.8 – Retração das amostras hexagonais em relação ao lado, em cm.

Grupo	Antes	Depois	Varição (%)
GRUPO 0	3,9	3,3	15,39
GRUPO 1	3,9	3,08 ± 0,03	21,03
GRUPO 2	3,9	3,09 ± 0,02	20,77

Fonte: Próprio Autor.

Assim como nas amostras circulares, ficou clara a maior retração dos corpos de prova dos grupos 1 e 2 em relação aos do grupo 0. No entanto, não houve variações significativas de retração entre as amostras dos grupos 1 e 2.

4.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Comparando as amostras de alumina pura com as amostras de alumina com adição de nióbia, verifica-se que na última, o tamanho de grão da alumina é maior em relação às amostras de alumina pura, o que é compatível com o que diz a literatura em relação à influência dos aditivos de sinterização no crescimento de grão. Esse fenômeno pode ser verificado nas Figuras 4.5 e 4.6.

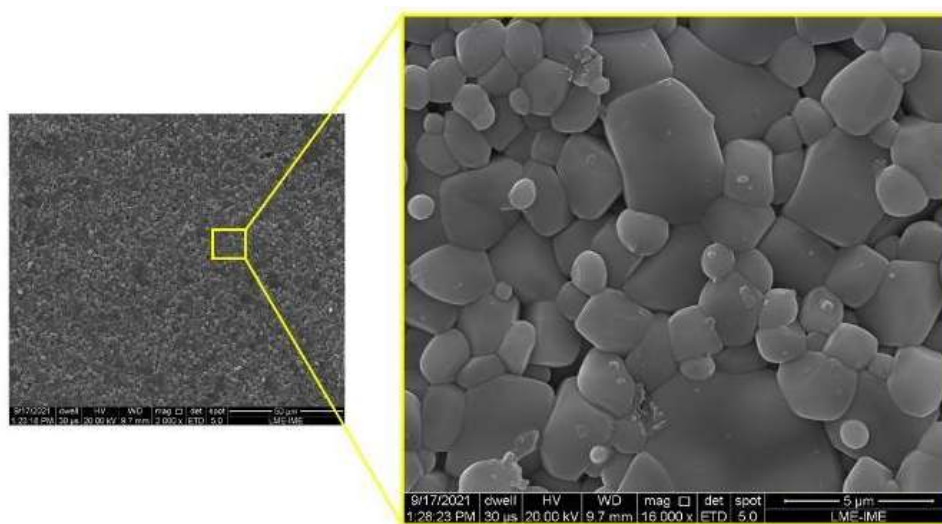


Figura 4.5 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina pura. Ampliações de 5000 e 20000x.

Fonte: Próprio Autor.

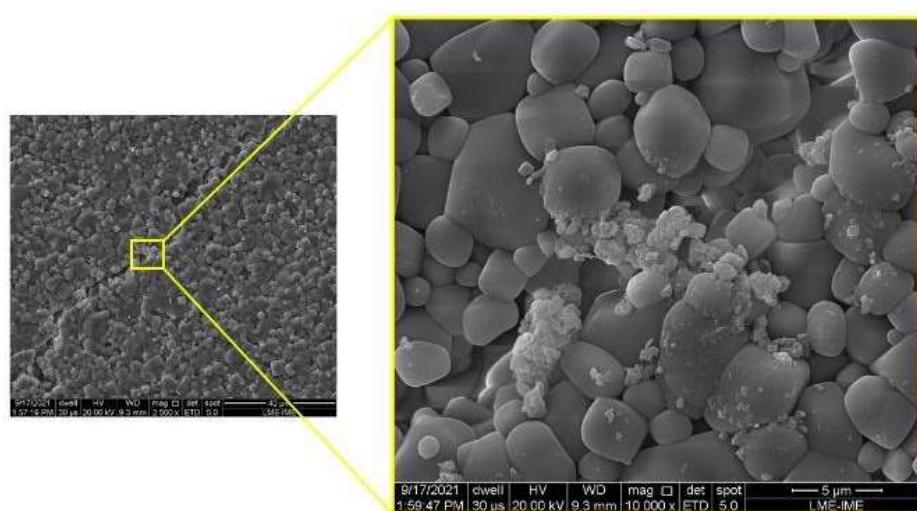


Figura 4.6 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina dopada com nióbia. Ampliações de 2000 e 16000x.

Fonte: Próprio Autor.

A porosidade elevada da alumina pura é coerente com as baixas propriedades balísticas medidas para estas amostras.

De acordo com a Figura 4.6, observou-se a presença de trincas intergranulares por ocasião da fratura estática, resultante do ensaio de flexão das amostras, conforme preconiza a literatura. A presença desse tipo de trinca favorece a proteção balística, pela sua maior absorção de energia, devido ao fato dessas trincas terem que separar os grãos ligados com AlNbO_4 (TRACY et al., 1986).

A Fig 4.5 indica a nucleação da fase AlNbO_4 nos contornos de grão, devido à presença de trincas intergranulares. De acordo com Santos et al. (2017), a precipitação dessa nova fase nos contornos de grão provoca a fragilização do material, o que proporciona uma vantagem para a blindagem multicamada com a composição do GRUPO 2, pois dissipa 50% da energia de impacto do projétil por meio da fragmentação do material.

A Figura 4.7 mostra a influência do LiF como aditivo de sinterização via fase líquida, em que se torna imperativo que ele seja capaz de molhar e se espalhar por toda a superfície das partículas sólidas. A imagem vista, somada aos valores de densificação obtidos para as amostras do grupo 2, evidencia que a fusão do LiF permitiu a solubilidade dos grãos de alumina na fase líquida, favorecendo os processos difusionais e aumentando a força de contato entre as partículas.

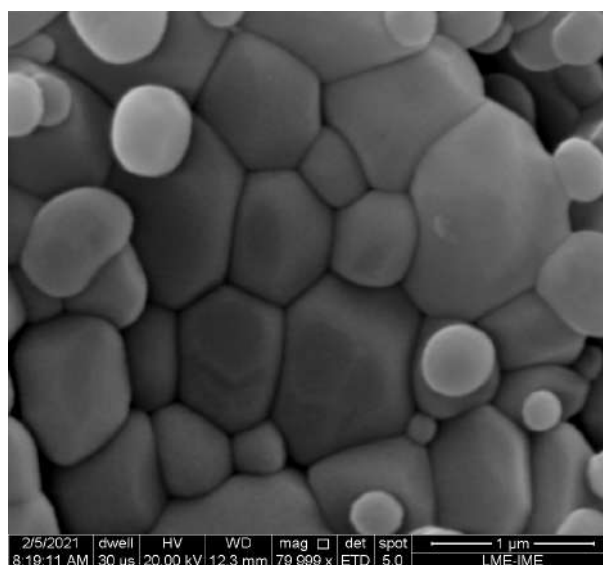


Figura 4.7 – Micrografias da região de fratura da amostra de alumina.

Fonte: Próprio Autor.

A imagem acima, juntamente com a Tab. 4.6, também confirma os estudos de Santos et al. (2017), que observou que o LiF mostrou-se como um potencial aditivo de sinterização, pelas altas densificações obtidas com apenas pequenas quantidades desse material. Isso se dá devido ao rearranjo das partículas ocorrido pela formação de uma fase líquida.

4.6 Ensaio de Flexão

Após a plotagem das curvas referentes aos ensaios de flexão dos corpos de prova dos três grupos, os gráficos gerados podem ser observados nas Figura 4.8, 4.9 e 4.10.

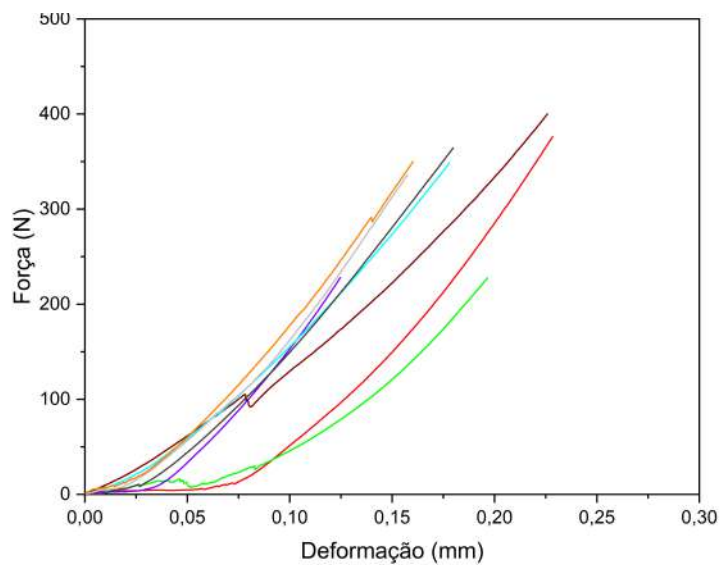


Figura 4.8 – Resultados de flexão do Grupo 0.

Fonte: Próprio Autor.

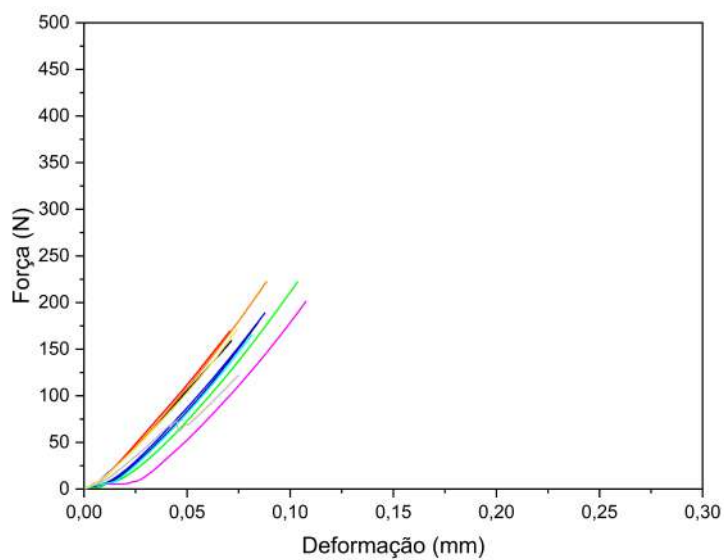


Figura 4.9 – Resultados de flexão do Grupo 1.

Fonte: Próprio Autor.

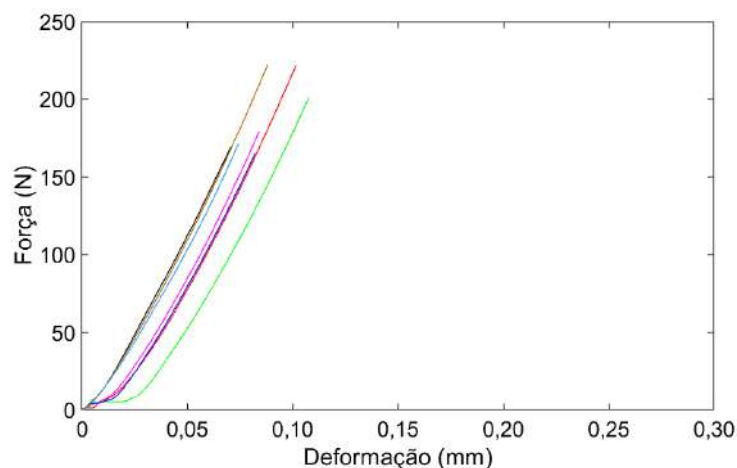


Figura 4.10 – Resultados de flexão do Grupo 2.

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os gráficos e para fins de comparação por meio de análises qualitativas, observa-se que conforme o grupo muda, a partir do grupo 0, as deformações máximas diminuem. É possível observar então que, a partir do grupo 0, os coeficientes angulares médios das curvas incrementam conforme o grupo de amostras muda. Isso sugere que as amostras do grupo 2 possuem maior módulo de elasticidade que as amostras do grupo 1, que, por sua vez, possuem maior módulo de elasticidade do que as amostras do grupo 0.

Esse resultado é corroborado pelo aumento nos valores de dureza e de densificação dos grupos 1 e 2, quando comparados ao grupo 0. Ou seja, espera-se que amostras mais densificadas possuam uma maior rigidez em relação às amostras menos densificadas.

Assim como em Santos (2016), foi observada uma correlação entre a densificação e o módulo de elasticidade do material, em que as amostras que mais densificaram apresentaram um Módulo de Young maior.

Além do aumento da rigidez, a diminuição das forças máximas de ruptura sugere um aumento da fragilidade do material mais denso, que, por ocasião de um evento balístico, tenderá a dissipar mais energia.

4.7 Ensaio Balístico

A Figura 4.11 apresenta os corpos de prova ensaiados e a Tabela 4.9 fornece os valores de velocidade inicial do projétil, velocidade de impacto e volume de água medido dentro da cavidade originada pelo impacto balístico.

As placas foram nomeadas da seguinte forma: As placas de alumina pura com geometria plana levaram a identificação de AP, seguida de um número que representou a quantidade daquela composição no universo de corpos de prova. Por exemplo, uma

composição de alumina pura plana em quantidade de 3 placas teve como identificações AP1, AP2 e AP3. Da mesma forma, uma composição de alumina-nióbia de geometria poliondular (convexa), de igual quantidade, teve como identificações NC1, NC2 e NC3. Já as composições com fluoreto de lítio seguiram a mesma regra, com inicial “F”, com “P” para as placas planas e “C” para as placas poliondulares, bem como as composições de alumina pura e alumina-nióbia.



Figura 4.11 – Corpos de prova após o ensaio balístico.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4.9 – Velocidade inicial e de impacto do projétil e volume de água na cavidade.

Placas	Velocidade Inicial (m/s)	Volume (ml)	Volumes médios (ml)
AP1	835,31	12,94 ± 0,52	11,95 ± 1,12
AP2	836,76	10,95 ± 0,3	
AC1	835,32	11,46 ± 0,44	11,39 ± 0,38
AC2	835,94	11,33 ± 0,36	
NP1	842,99	10,9 ± 0,57	10,00 ± 0,68
NP2	830,97	10,83 ± 0,43	
NP3	840,11	9,7 ± 0,29	
NC1	840,18	11,5 ± 0,29	11,90 ± 0,41
NC2	853,15	12,02 ± 0,46	
NC3	840,31	11,86 ± 0,35	
FP1	837,82	10,64 ± 0,44	11,00 ± 0,5
FP2	853,00	11,35 ± 0,17	
FC1	838,90	11,00 ± 0,47	10,94 ± 0,58
FC2	833,92	10,38 ± 0,34	
FC3	841,37	11,5 ± 0,22	

Fonte: Próprio autor.

Analisando as deformações dentro de cada composição, observou-se que, para o grupo 0, não houve diferenças significativas entre as placas planas e as placas poliondulares. Para o grupo 1, foram observadas diferenças mais significativas entre as placas das duas geometrias, de modo que as placas com geometria poliondular apresentaram uma maior deformação posterior em relação às placas planas. Já no grupo 2, também não foram observadas diferenças mais significativas entre os resultados balísticos das placas plana e poliondular.

Fazendo uma análise entre os diferentes grupos, observou-se que, assim como em Demosthenes (2019), as placas planas do grupo 1 foram as que dissiparam mais energia, em relação a todas as demais, pois apresentaram deformações posteriores significativamente menores. Já as amostras do grupo 0 apresentaram as maiores deformações médias, o que sugere que, por possuir maior porosidade e ter menor capacidade de erodir a ponta do projétil, acaba por dissipar menos energia, o que faz com que a camada metálica absorva uma maior quantidade. As amostras do grupo 2, por sua vez, apresentaram desempenhos balísticos intermediários.

O desempenho balístico dos corpos de prova poliondulares ficaram aquém do esperado para esta pesquisa. Uma causa possível pode ser o fato de que tanto os corpos de prova planos quanto os poliondulares foram confeccionados com a mesma massa. Ou seja, no caso dos corpos de prova poliondulares, parte do material foi utilizado nas semi-calotas esféricas, fazendo com que a parte plana da amostra ficasse com uma espessura menor quando comparadas às amostras totalmente planas. Portanto, em uma situação de impacto

balístico na região entre semi-calotas adjacentes, há menos material para resistir ao impacto balístico, logo, menos energia é dissipada.

Ou seja, as placas cerâmicas planas do grupo 1 foram as que absorveram mais energia, de acordo com valores de volume registrados na Tabela 4.9, uma vez que as chapas de alumínio usadas como suporte destas placas cerâmicas planas do grupo 1 foram as que menos se deformaram. Conclui-se como isso, assim como em Santos (2016), que valores superiores de densificação não resultaram necessariamente em maior desempenho balístico das placas cerâmicas, visto que as placas do grupo 2, onde além de nióbia foi adicionado fluoreto de lítio, tiveram maiores valores de densificação, porém não tiveram os maiores valores de absorção de energia do impacto balístico. Isso evidencia que a influência da porosidade como importante parâmetro na absorção/dissipação de energia, conforme observado por Meyers (1994).

5 CONCLUSÕES

Em relação ao sistema Al_2O_3 -4% Nb_2O_5 -0,5% LiF, conclui-se que:

1. A adição de LiF praticamente não influenciou na densificação a verde do sistema cerâmico.
2. A adição de 0,5% de LiF melhorou a densificação das amostras sinterizadas a 1400 °C, atestando o LiF como aditivo de sinterização via fase líquida.
3. A adição de LiF promoveu a formação de novas fases, confirmadas pela difração de raios X e indicadas como sendo da seguinte forma: LiAl_5O_8 e $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$.
4. A adição de Nióbia influenciou no incremento do tamanho de grão, bem como no surgimento de trincas intergranulares, por ocasião de fratura estática causada pelo ensaio de flexão, o que indica sua nucleação nos contornos de grão.
5. Os ensaios de flexão mostraram uma maior rigidez das amostras do grupo 2 (com 0,5% LiF), representado pelo maior coeficiente angular da curva referente à região elástica do material, ou seja, o módulo de elasticidade.
6. Os valores de dureza das amostras do grupo 2 ficaram aquém do esperado, indicando que a dureza não está necessariamente relacionada à densificação do material.
7. Não se observou incremento de desempenho balístico com a adição de LiF, sendo os corpos de prova do Grupo 1 os que tiveram melhor desempenho.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar diferentes espessuras dos corpos de prova, de modo a se obter a menor espessura possível capaz de absorver por completo a energia do impacto balístico, reduzindo custos sem comprometer a eficiência.
- Medir a velocidade residual para os casos de penetração total, de modo a se obter um parâmetro adicional de comparação entre os grupos, além da deformação posterior.
- Aumentar a superfície das semi-calotas esféricas, de modo a tentar obter um maior desempenho balístico.
- Caracterizar de forma mais aprofundada as novas fases formadas pela adição de LiF, de modo a se verificar se elas influenciam ou o quanto elas influenciam no desempenho balístico do material.
- Realizar o ensaio balístico com plastilina, para se obter o raio de curvatura da deformação posterior, para os casos de penetração parcial, em adição à medição do volume da deformação realizado neste trabalho.
- Utilizar o Scanner 3D para mapear a placa após o tiro por meio de uma nuvem de pontos, e através do software Polyworks medir a deformação posterior de forma mais acurada.

REFERÊNCIAS

- ACCHAR, W. Dissertação de Mestrado, *Produção de alumina sinterizada com adições de nióbia*. Rio de Janeiro: [s.n.], 1985.
- ALBARO, J. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. parte iv: Extração da peça e resistência mecânica a verde. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 46–50, 2001.
- ALBERS, A.; MELCHIADES, F.; MACHADO, R.; BALDO, J.; BOSCHI, A. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 48, p. 34–37, 2002.
- ALVES Álvaro Antônio de M. *Extração de alumina - Uma avaliação dos parâmetros influentes*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *Essentials of materials science and engineering*. [S.l.]: Cengage Learning, 2018.
- ASSIS, J. M. K. de. *Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivadas com nióbia para aplicações estruturais*. 113p. 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15000: Armour systems — ballistic protection part 2: Classification, requirements and test methods for flat materials*. Rio de Janeiro, 2020.
- BARSOUM, M. W. *Fundamentals of ceramics*. [S.l.]: CRC press, 2019.
- BLUMENTHAL, R.; MOSER, J.; WHITMORE, D. Thermodynamic study of nonstoichiometric niobium pentoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 48, n. 12, p. 617–622, 1965.
- BOCH, P.; NI, J.-C. et al. *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. v. 98.
- BOUKOUVALAS, N. *Estudo do Comportamento Mecânico a Impactos de Alta Energia em Compósitos Poliméricos*. 2001.
- BRAGA, F. d. O.; LUZ, F. S.; MONTEIRO, S. N.; JR, E. P. L.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V. Desempenho balístico de uma blindagem cerâmica multicamada com modificação na geometria de impacto. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 72, n. 72, p. 3828–3835, 2017.
- BRITO, F. do V. Dissertação de Mestrado, *Processamento de cerâmicas porosas à base de sílica visando aplicações na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2005.
- BRITO, F. I. G. de; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. *Holos*, v. 3, p. 204–211, 2007.
- BRUNATTO, S.; MUZART, J. L. Influence of the gas mixture flow on the processing parameters of hollow cathode discharge iron sintering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 40, n. 13, p. 3937, 2007.

- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.; BLICBLAU, A.; BRUGGEMAN, K.; CORTIE, M.; LONG, J.; HART, J.; MARCEAU, R.; RYAN, M.; PARVIZI, R. et al. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: wiley, 2021.
- CARDOSO, A. L. de V. *Caracterização dinâmica por impacto de cerâmicos à base de alumina*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.
- CARNEIRO, J.; MACFIE, M. Noções gerais sobre o processo bayer. *Ouro Preto*, 1993.
- CASTRO, R. H. R. de. *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- CELTONR. 2022. Disponível em: <<https://celtonr.files.wordpress.com/>>.
- CHAGAS, C. F. de M. *Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- CHIMELLI, C. P. *Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2010.
- CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. d. O.; OLIVEIRA, W. d. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 25, n. 3, p. 490–498, 2002.
- CUNHA, D. F. da; BASSI, A. A.; CARDOSO, R. F. de A.; BRANDÃO, L. P. M.; GOMES, A. V. Estudo do comportamento dinâmico de blindagem ondulada em proteção balística. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 16, n. Especial, p. 0–0, 2020.
- DEMOSTHENES, L. C. da C. Dissertação de Mestrado, *Comportamento balístico de blindagem multicamada com cerâmica frontal e compósito de epóxi reforçado com tecido de buriti*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2019.
- DOWN, T. *Touch Down*. 2022. Disponível em: <touchdown.com.tw>.
- ENCYCLOPEDIA, T. *Tank Encyclopedia, The First Online Tank Museum*. 2022. Disponível em: <<https://tanks-encyclopedia.com/>>.
- ESCOBAR, E. M. Dissertação de Mestrado, *Determinação simultânea, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio do processo Bayer de produção de óxido de alumínio*. 2004, 89 f. Campinas: [s.n.], 2004.
- GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. [S.l.: s.n.], 1996.
- GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Liquid phase sintering. *Journal of materials science*, Springer, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.
- GOMES, A. V. *Comportamento balístico de alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- GOMES, A. V.; JR, É. P. L.; JESUS, P. R. R. de; NASCIMENTO, L. F. C.; SANTOS, J. L. dos; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. Novel alumina compounds with niobia, silica and magnesia for ballistic armor. *Trans Tech Publ*, v. 1012, p. 196–201, 2020.

- HEIMANN, R. B. *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- HIRSCHMANN, A. C. O.; NONO, M. d. C. d. A.; RIEHL, R.; SILVA, C. R. M. Porous alumina-zirconia prepared by foam technique for applications as cooling systems of artificial satellites. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2008. v. 591, p. 865–869.
- HOHLER, V.; STILP, A.; WEBER, K. Ranking methods of ceramics and experimental optimization of a laminated target with ceramics. In: *Tagungsband zum Statusseminar Werkstoffdynamik: Werkstoffverhalten unter schneller Beanspruchung (Dübendorf, 6 Oktober 1995)*. [S.l.: s.n.], 1995. p. 4–1.
- INDUSTRIAIS, S. *Soluções Industriais*. 2022. Disponível em: <solucoesindustriais.com.br>.
- JAMES, B. Practical issues in ceramic armour design. *Ceramic transactions*, American Ceramic Society, v. 134, p. 33–44, 2002.
- JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 3, n. 1, p. 100–107, 1991.
- JESUS, P. R. R. de. Dissertação de Mestrado, *Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2016.
- KANG, S.-J. L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. [S.l.]: Elsevier, 2004.
- KUANG, X.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L. A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures. *Advanced Performance Materials*, Springer, v. 4, n. 3, p. 257–274, 1997.
- LOURO, L.; LINDFORS, A.; MEYERS, M. Stress-wave-induced damage in alumina. *Le Journal de Physique Colloques*, EDP Sciences, v. 49, n. C3, p. C3–333, 1988.
- LOURO, L. H.; MEYERS, M. A. Effect of stress state and microstructural parameters on impact damage of alumina-based ceramics. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 24, n. 7, p. 2516–2532, 1989.
- LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; COSTA, C. R. C. d. Dynamic fragmentation of alumina with additions of niobia and silica under impact. In: *Proceedings of the 19th International Symposium of Ballistics, Interlaken, Switzerland*. [S.l.: s.n.], 2001. p. 7–11.
- MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. part 1. *Ceramics International*, Elsevier, v. 36, n. 7, p. 2103–2115, 2010.
- MERAC, M. Rubat du; KLEEBE, H.-J.; MÜLLER, M. M.; REIMANIS, I. E. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (mgal 2 o 4) spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 96, n. 11, p. 3341–3365, 2013.
- MESSER, P.; PIDDOCK, V.; LLOYD, C. The strength of dental ceramics. *Journal of dentistry*, Elsevier, v. 19, n. 1, p. 51–55, 1991.

- MEYERS, M. A. *Dynamic behavior of materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1994.
- MISHRA, A. K. *Smart ceramics: preparation, properties, and applications*. [S.l.]: CRC Press, 2018.
- MISRA, C. Solubility of aluminium trihydroxide (hydrargillite) in sodium hydroxide solutions. *CHEMISTRY & INDUSTRY*, n. 19, p. 619, 1970.
- MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; CHAGAS, C. F. de M.; CALDEIRA, A. B.; JR, É. P. L. How effective is a convex Al_2O_3 - Nb_2O_5 ceramic armor? *Ceramics International*, Elsevier, v. 42, n. 6, p. 7844–7847, 2016.
- MORAES, M. C. C. d. S. e. B.; ELIAS, C. N.; FILHO, J. D.; OLIVEIRA, L. G. d. et al. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. *Materials research*, SciELO Brasil, v. 7, n. 4, p. 643–649, 2004.
- MORALES, A.; PITCHUMANI, R.; GARINO, T.; GUTMANN, A.; DOMEIER, L. Fabrication of ceramic microstructures via microcasting of nanoparticulate slurry. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 88, n. 3, p. 570–578, 2005.
- OBERACKER, R. Powder compaction by dry pressing. *Ceramics Science and Technology*, v. 3, p. 3–37, 2011.
- OLIVEIRA, I. d.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. *Fazendo arte editorial*, S. Paulo, v. 224, p. 119–137, 2000.
- PELLEG, J. *Mechanical properties of ceramics*. [S.l.]: Springer Science & Business, 2014. v. 213.
- RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing*. 2nd ed.. ed. [S.l.]: CRC Press, 2017. ISBN 9781498716413,1498716415.
- REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. [S.l.]: Wiley New York, 1995.
- REIMANIS, I.; KLEEBE, H.; COOK, R.; DIGIOVANNI, A. *Transparent spinel fabricated from novel powders: synthesis, microstructure and optical properties*. [S.l.], 2004.
- REIMANIS, I.; KLEEBE, H.-J. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel ($MgAl_2O_4$). *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 7, p. 1472–1480, 2009.
- RIBAS, L. F. *Influência da cominuição da fração cerâmica dos resíduos de construção e demolição na sua atividade pozolânica e nas propriedades físicas, mecânicas e durabilidade de argamassas de cimento*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. [S.l.]: CRC press, 2018.
- ROCHA, J. C. da. *Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para máxima resistência mecânica*. Rio de Janeiro: [s.n.], 1981.

- SANTOS, J.; MARÇAL, R.; JESUS, P.; GOMES, A.; LIMA, E.; MONTEIRO, S.; CAMPOS, J. D.; LOURO, L. Effect of lif as sintering agent on the densification and phase formation in al 2 o 3-4 wt pct nb 2 o 5 ceramic compound. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 48, n. 10, p. 4432–4440, 2017.
- SANTOS, J. L. dos. *Comportamento balístico de componente cerâmico à base de $Al_2O_3-Nb_2O_5-LiF$ em blindagem multicamada*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- SANTOS, J. L. dos; MARÇAL, R. L. S. B.; JESUS, P. R. R. de; GOMES, A. V.; JR, E. P. L.; ROCHA, D. N. da; SANTOS, M. A. P. dos; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. Mechanical properties and ballistic behavior of lif-added al₂o₃-4 wt% nb₂o₅ ceramics. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 592–597, 2018.
- SCHNEIDER, S. J. Engineered materials handbook, volume 4: Ceramics and glasses. 1991.
- SCHULLER, D.; BIANCHI, E.; AGUIAR, P. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 54, p. 435–442, 2008.
- SILVA, A. G. P. d.; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 44, p. 225–232, 1998.
- SILVA, L. C. *Comportamento balístico do compósito epóxi – curauá em blindagem multicamada*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- SILVA, M. D.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 60, p. 323–331, 2014.
- SILVEIRA, P. H. P. M. da; JESUS, P. R. R. de; RIBEIRO, M. P.; MONTEIRO, S. N.; OLIVEIRA, J. C. S. D.; GOMES, A. V. Sintering behavior of al₂o₃ ceramics doped with pre-sintered nb₂o₅ and lif. v. 1012, p. 190–195, 2020.
- SOUZA, D. S. de. Dissertação de Mestrado, *Efeito de taxa de dose na modificação de fluoreto de lítio por irradiação com ions pesados*. Rio Grande do SU: [s.n.], 2008.
- SURENDRANATHAN, A. *An introduction to ceramics and refractories*. [S.l.]: CRC Press, 2014.
- TABARELLI, A.; ELESBAO, T.; JUSTINO, P.; ALVES, A.; BERGMANN, C. et al. Development of alumina materials for use in blindage; desenvolvimento de materiais a base de alumina para uso em blindagem. 2014.
- TRINDADE, W. *Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- 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*, v. 4, p. 71–79, 2013.

VIEIRA, L. de A. *Estudo da sinterabilidade de materiais aluminosos obtidos através da sinterização por fase líquida no sistema Al_2O_3 - MgO - CaO - SiO_2* . Santa Catarina: [s.n.], 2006.

WALLEY, S. Historical review of high strain rate and shock properties of ceramics relevant to their application in armour. *Advances in Applied Ceramics*, Taylor & Francis, v. 109, n. 8, p. 446–466, 2010.

WIKIPEDIA. 2022. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/>>.

YIN, Q.; ZHU, B.; ZENG, H. *Microstructure, property and processing of functional ceramics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.

ZUKAS, J. *Impact dynamics: theory and experiment*. [S.l.], 1980.