

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

PEDRO HENRIQUE POUBEL MENDONÇA DA SILVEIRA

**ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS BALÍSTICAS À BASE DE
ALUMINA COM PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO DOS ADITIVOS Nb_2O_5 E LiF**

**Rio de Janeiro
2020**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PEDRO HENRIQUE POUBEL MENDONÇA DA SILVEIRA

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS BALÍSTICAS À BASE DE ALUMINA
COM PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO DOS ADITIVOS Nb_2O_5 E LiF

Dissertação de Mestrado 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: Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.Sc.

Co-orientador: Prof. Julio César Soares de Oliveira – M.Sc.

Rio de Janeiro
2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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

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

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

Silveira, Pedro Henrique Poubel Mendonça da

Estudo da sinterização de cerâmicas à base de alumina com pré-tratamento dos aditivos Nb₂O₅-LiF/ Pedro Henrique Poubel Mendonça da Silveira. Rio de Janeiro, 2020.

97 f.:

Orientadores: Alaelson Vieira Gomes; Julio César Soares de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2020.

1. Materiais Cerâmicos. 2. Alumina. 3. Sinterização em fase líquida. 4. Processamento cerâmico. Vieira Gomes, Alaelson, orient. II. Soares de Oliveira, Julio César, orient. III. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PEDRO HENRIQUE POUBEL MENDONÇA DA SILVEIRA

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS BALÍSTICAS À BASE DE ALUMINA COM PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO DOS ADITIVOS Nb₂O₅ e LiF

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C do IME
Prof. Julio César Soares de Oliveira – M.C do IME

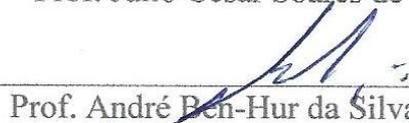
Aprovada em 03 de fevereiro de 2020 pela seguinte Banca Examinadora:



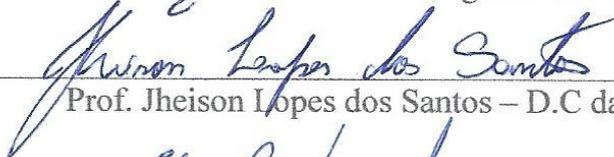
Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C do IME



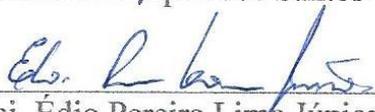
Prof. Julio César Soares de Oliveira – M.Sc. do IME



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



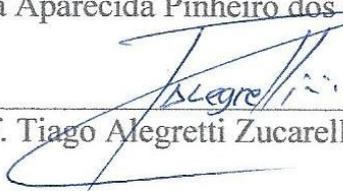
Prof. Jheison Lopes dos Santos – D.C da UFRRJ



Maj. Édio Pereira Lima Júnior – D.C do IME



Pesq. Maria Aparecida Pinheiro dos Santos – D.C do IPqM



Prof. Tiago Alegretti Zucarelli – D.C. do IAE

Rio de Janeiro
2020

“O homem só envelhece quando os lamentos substituem seus sonhos”.

(Autor Desconhecido)

Dedico este trabalho à minha mãe Maria Angélica e avó Marly Jurema.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, criador de todas as coisas e origem da vida por permitir que eu chegasse até este ponto, realizando mais uma etapa de meu sonho.

Agradeço à minha mãe Maria Angélica e avó Marly Jurema por sempre me apoiarem independente da minha escolha profissional/acadêmica e não medindo esforços para que eu conseguisse alcançar mais esta etapa da minha jornada.

Às minhas tias Ana, Teresa, Lúcia e meu padrinho Marcos Vínicius por sempre acreditarem no meu potencial e me ajudarem durante o início do mestrado.

À minha namorada Isabela por me aturar falando sobre o mestrado em quase todo o tempo, além de compreender minhas ausências por conta da pesquisa e me incentivar ao crescimento pessoal e profissional.

Ao professor Laerte que me incentivou desde bem cedo a ingressar na área acadêmica e consequentemente na pós-graduação.

Ao meu orientador professor Alaelson por toda a orientação e ajuda durante o mestrado. Certamente a sua sabedoria me ajudou nos momentos cruciais da pesquisa.

Ao meu co-orientador professor Julio César também por toda a orientação, mas também por todos os conselhos e puxões de orelha (que não foram poucos) que me fizeram amadurecer durante este período.

Ao Maj. Édio pela ajuda com as análises de DSC realizadas.

Aos meus amigos de caminhada do IME: Bruno, Hiron, Naiara, Matheus, Thuane, Roberto, Bianca, Anthony, Camila, Rafael, Cap. Jesus, prof. Jheison entre outros que compartilharam momentos de diversão e risadas, além de momentos difíceis e de muita luta.

Ao IEN (Instituto de Engenharia Nuclear), em especial ao Pesquisador José Luiz Mantovano pela ajuda com as análises de difração de raios X.

Ao IPqM (Instituto de Pesquisas da Marinha), em especial à Pesquisadora Maria Aparecida Pinheiro, tanto por alguns conselhos com relação a pesquisa, quanto a sua presença e participação como membro da banca deste trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	15
LISTA DE SIGLAS	16
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 POSICIONAMENTO DA PESQUISA	20
1.2 JUSTIFICATIVA.....	21
1.3 OBJETIVOS	22
2 REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1 CONCEITOS GERAIS SOBRE MATERIAIS CERÂMICOS	24
2.2 CERÂMICAS PARA APLICAÇÕES BALÍSTICAS	25
2.3 ALUMINA.....	26
2.4 NIÓBIA	29
2.5 FLUORETO DE LÍTIO	30
2.6 PROCESSAMENTO CERÂMICO.....	31
2.6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA	32
2.6.2 COMINUIÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO	32
2.6.3 CONFORMAÇÃO MECÂNICA	33
2.6.4 SINTERIZAÇÃO.....	34
2.6.4.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	37
2.6.4.2 SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA	38

2.7 COMPORTAMENTO DINÂMICO DOS MATERIAIS	41
2.7.1 ONDAS DE CHOQUE	41
2.7.2 EQUAÇÕES DE RANKINE-HUGONIOT E AS EQUAÇÕES DE ESTADO (EOS)..	44
2.7.3 IMPEDÂNCIA SÔNICA	47
2.7.4 CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 MATERIAL.....	52
3.1.1 ALUMINA	52
3.1.2 NIÓBIA	52
3.1.3 FLUORETO DE LÍTIO	53
3.1.4 POLIETILENOGLICOL.....	53
3.2 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS	54
3.2.1 PREPARAÇÃO DA MISTURA DE ADITIVOS	54
3.2.2 PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO CERÂMICO DAS AMOSTRAS	55
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	60
3.3.1 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO A VERDE.....	60
3.3.2 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	61
3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	61
3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	62
3.3.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	62
3.3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	63
3.3.7 CASAMENTO DAS IMPEDÂNCIAS DE CHOQUE.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 DRX DOS PÓS ADITIVOS	65
4.2 DRX DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	68

4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	72
4.4 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO A VERDE DAS AMOSTRAS	74
4.5 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	75
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	79
4.7 TAMANHO DE PARTÍCULA.....	81
4.8 CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS DE CHOQUE	84
5 CONCLUSÃO.....	88
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - A estrutura da alfa alumina (corundum). Os átomos de alumínio ocupam dois terços dos interstícios octaédricos em uma matriz hexagonal fechada de átomos de oxigênio	28
Figura 2.2 - Fluxograma do processo Bayer para a obtenção da alumina a partir da bauxita	29
Figura 2.3 - Fluxograma indicando as etapas do processamento cerâmico	32
Figura 2.4 - Tipos de defeitos durante a prensagem. (a) “ <i>endcapping</i> ”, (b) laminação, (c) fraturas cônicas	34
Figura 2.5 – Formas de sinterização. (a) Sinterização em estado sólido; (b) sinterização em presença de fase líquida	35
Figura 2.6 - Modelo de sinterização de esferas entre duas partículas: (a) em estado sólido; (b) em presença de fase líquida	36
Figura 2.7 - Caminhos da difusão durante a sinterização por fase sólida	37
Figura 2.8 – Estágios da sinterização, mostrando a partir do corpo verde, até o estágio final	38
Figura 2.9 – Esquematização de diferentes formas de molhamento, onde é demonstrado que quando menor o ângulo, melhor o molhamento	39
Figura 2.10 - Representação esquemática da mudança da microestrutura durante a sinterização em presença de uma fase líquida	41
Figura 2.11 - Gráfico tensão versus deformação indicando a forma da frente de onda plástica em função do tempo	43
Figura 2.12 - Esquema da propagação de tensões e do comportamento de um material, usando como exemplo um pistão de gás perfeito. (a) momento $t = t_0$ representando o momento antes do impacto do pistão; (b) momento $t = t_1$ mostrando o impacto do pistão e compressão da região de gás; (c) momento $t = t_2$ indicando a contínua compressão e aumento da densidade do gás	46
Figura 2.13 - Gráfico indicando a curva característica de Hugoniot (P-V) mostrando a linha de Rayleigh representando a descontinuidade da pressão	47

Figura 2.14 - Gráfico da pressão em função da velocidade de partícula da transmissão da onda de choque partindo de um meio com baixa a média impedância (A) para um meio com alta impedância (B)	49
Figura 2.15 - Perfil de pressão da transmissão de uma onda de choque partindo de um meio com baixa a média impedância (A) para um meio com alta impedância (B)	50
Figura 2.16 - Gráfico da pressão em função da velocidade de partícula da transmissão da onda de choque partindo de um meio com alta impedância (A) para um meio com baixa impedância (B)	50
Figura 2.17 - Perfil de pressão da transmissão de uma onda de choque partindo de um meio com alta impedância (A) para um meio com baixa impedância (B)	51
Figura 3.1 – Rota de aquecimento das misturas de aditivos pré-sinterizadas	55
Figura 3.2 – Mistura dos pós cerâmicos retirados da estufa já secos.....	57
Figura 3.3 – Matriz utilizada para a prensagem das amostras.....	57
Figura 3.4 – Rota de aquecimento da sinterização dos corpos cerâmicos	58
Figura 3.5 – Aspecto das pastilhas sinterizadas	59
Figura 4.1 – Difratoograma da amostra de Nb ₂ O ₅ – LiF com pré-sinterização de 630°C	65
Figura 4.2 – Análise de Rietveld de amostra em pó com pré-sinterização a 630°C	66
Figura 4.3 – Difratoograma da amostra de Nb ₂ O ₅ – LiF com pré-sinterização de 730°C	66
Figura 4.4 – Análise de Rietveld de amostra em pó com pré-sinterização a 730°C	67
Figura 4.5 – Difratoograma da amostra de Nb ₂ O ₅ – LiF com pré-sinterização de 830°C	67
Figura 4.6 – Análise de Rietveld de amostra em pó com pré-sinterização a 730°C	68
Figura 4.7 – Difratoogramas das amostras sinterizadas: (a) Grupo 0 – sem pré-sinterização; (b) Grupo 1 – pré-sinterizado a 630 °C; (c) Grupo 2 – pré-sinterizado a 730 °C; (d) Grupo 3 – pré-sinterizado a 830 °C	69
Figura 4.8 – Refinamento de Rietveld com a quantificação das fases formadas nas amostras	71
Figura 4.9 – Gráfico de DSC da amostra de Nb ₂ O ₅ – LiF	72
Figura 4.10 – Gráficos de DSC das amostras de Al ₂ O ₃ – Nb ₂ O ₅ – LiF	73

Figura 4.11 – Gráfico indicando a densificação a verde das amostras	75
Figura 4.12 – Gráfico indicando a densificação das amostras sinterizadas	76
Figura 4.13 – Gráfico indicando a porosidade das amostras sinterizadas	79
Figura 4.14 – Microscopias de regiões de fratura das amostras: (a) Grupo 0 com ampliação de 2000x; (b) Grupo 0 com ampliação de 15000x; (c) Grupo 1 com ampliação de 2000x; (d) Grupo 1 com ampliação de 15000x	80
Figura 4.15 – Microscopias de regiões de fratura das amostras: (a) Grupo 2 com ampliação de 2000x; (b) Grupo 2 com ampliação de 15000x; (c) Grupo 3 com ampliação de 2000x; (d) Grupo 3 com ampliação de 15000x	81
Figura 4.16 – Micrografia das amostras com as medidas de tamanho de partícula. (a) grupo 0; (b) grupo 1; (c) grupo 2; (d) grupo 3 (ampliação de 2000x)	82
Figura 4.17 – Gráfico indicando o tamanho médio de partícula dos grupos de amostras sinterizadas	83
Figura 4.18 – Curvas de Hugoniot da interface projétil/alvo das amostras sinterizadas: (a) Grupo 0; (b) Grupo 1; (c) Grupo 2; (d) Grupo 3	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades dos materiais cerâmicos com relação nos efeitos na proteção balística	26
Tabela 2.2 - Propriedades da alumina	27
Tabela 2.3 - Estruturas da alumina estável (corundum) e das aluminas instáveis	27
Tabela 2.4 - Propriedades Físico-Químicas do Fluoreto de Lítio	30
Tabela 2.5 – Mecanismos atuantes no crescimento do pescoço na sinterização	36
Tabela 3.1 – Composição química da alumina utilizada	52
Tabela 3.2 – Composição química da nióbia	53
Tabela 3.3 – Composição química do Fluoreto de Lítio	53
Tabela 3.4 – Características e propriedades do polietilenoglicol	54
Tabela 3.5 – Descrição dos componentes utilizados nas amostras em que os aditivos não passaram por tratamento térmico	56
Tabela 3.6 – Descrição dos componentes utilizados nas amostras que tiveram o tratamento térmico nos aditivos	56
Tabela 3.7 – Grupos e blocos das amostras sinterizadas	59
Tabela 3.8 – Valores de densidade teórica dos materiais utilizados	60
Tabela 4.1 – Valores de densidade e densificação a verde das amostras produzidas	74
Tabela 4.2 – Valores de densidade e densificação das amostras sinterizadas	76
Tabela 4.3 – Comparação do tempo de processamento cerâmico	77
Tabela 4.4 – Valores de porosidade das amostras sinterizadas	78
Tabela 4.5 – Valores de tamanho de partícula médio dos grupos de amostras	82
Tabela 4.6 – Parâmetros para os cálculos de impedância de choque	84
Tabela 4.7 – Estimativa dos valores de pressão e velocidade de partícula obtidos através da técnica de casamento de impedâncias de choque.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CFC	-	Cúbico de face centrada
DRX	-	Difração de Raios X
DSC	-	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	-	Espectroscopia por dispersão de energia
FRX	-	Fluorescência de Raios X
HC	-	Hexagonal compacta
IME	-	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	-	Instituto de Pesquisas da Marinha
MEF	-	Método de Elementos Finitos
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEG	-	Polietilenoglicol
SBM	-	Sistemas de Blindagem Multicamada

LISTA DE SIGLAS

λ	-	Comprimento de Onda
Υ	-	Constante Politrópica dos Gases
Θ	-	Ângulo de molhamento
Å	-	Ângstrom
α	-	Fase da alumina hexagonal compacta
π	-	Número pi
ρ_{verde}	-	Densidade a verde
ρ	-	Densidade
ρ_0	-	Densidade Inicial
ϵ	-	Módulo de Elasticidade
$^{\circ}\text{C}$	-	Grau Celsius
a	-	Parâmetro de Rede
b	-	Parâmetro de Rede
B_4C	-	Carbeto de boro
C	-	Parâmetro de Rede
C_0	-	Onda Longitudinal
C_1	-	Onda Longitudinal
C_s	-	Onda Cisalhante
C_r	-	Onda de Rayleigh
d	-	Densidade aparente
$\text{Densif}_{\text{verde}}$	-	Densificação a verde
E	-	Energia Final
E_0	-	Energia Inicial
E_0	-	Módulo de elasticidade com porosidade nula
EN	-	Energia Consumida Pela Onda de Choque
f_1, f_2	-	Constantes que dependem da forma dos poros
m	-	Massa
m/s	-	Metros por segundo
m_e	-	Massa específica da água
m_i	-	Massa imersa

m_s	-	Massa seca
m_u	-	Massa úmida
min	-	Minuto
P	-	Fração porosa do material
P	-	Pressão
P_a	-	Porosidade aparente
ppm	-	Partes por milhão
R	-	Coefficiente de Reflexão
RT	-	Condutividade Térmica
s	-	Segundo
T	-	Coefficiente de Transmissão
V_p	-	Velocidade de Onda Plástica
V	-	Volume Específico
V	-	Volume Comprimido pela Aplicação de P
V_{00}	-	Volume do Material Poroso Antes da Passagem da Onda
V_{imp}	-	Velocidade de Impacto
U_s	-	Velocidade da Onda de Choque
U_p	-	Velocidade da Partícula
Z	-	Impedância Acústica

RESUMO

Os materiais cerâmicos à base de alumina são amplamente utilizados na confecção de sistemas de blindagem multicamada (SBM). Estes são utilizados na primeira camada da blindagem com o objetivo de danificar a ponta de projétil durante o impacto, deixando para as outras camadas mais dúcteis a função de absorver a energia restante deste projétil. A alumina é um dos materiais mais utilizados nos SBM, pois possui densidade e custo mais baixos do que outros materiais cerâmicos. Para a produção das placas de alumina que constituem a camada cerâmica do SBM, é necessário que este material passe pelo processo de sinterização. Visando a melhoria de suas propriedades e redução do tempo de processamento, aditivos são utilizados para que ocorra a formação de uma fase líquida. O material de estudo foi $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ aditivada com Nb_2O_5 e LiF . Misturas dos aditivos foram pré-sinterizadas nas temperaturas de $630\text{ }^\circ\text{C}$, $730\text{ }^\circ\text{C}$ e $830\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos, após adicionadas na alumina, com sinterização a $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Através da troca de água por álcool durante a homogeneização das amostras e da redução do patamar final de sinterização de 3h para 1h, foi possível reduzir o tempo total do processamento cerâmico em aproximadamente 48h. Verificou-se que esta pré-sinterização alterou a densificação do material, em função das transformações de fase da Nb_2O_5 com o LiF com formação de LiNb_3O_8 , LiNbO_3 e $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ durante a pré-sinterização, fases que foram detectadas variações térmicas por meio de DSC e fases identificadas e quantificadas por DRX. Foram identificadas e quantificadas por meio de DRX as fases LiNbO_3 , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, LiAl_5O_8 e AlNbO_4 , fases que aceleram o processo de difusão durante a sinterização, permitindo que as amostras se tornem mais densas. Através das micrografias obtidas por MEV foi possível observar a morfologia das amostras e estimar um tamanho de partícula médio. A pré-sinterização dos pós aditivos evitou com que as amostras tivessem um grande aumento no tamanho de partícula durante a sinterização. A partir da técnica de casamento de impedâncias de choque foi possível estimar a pressão na interface projétil-alvo, no qual todos os grupos apresentaram ótimos valores de pressão, mostrando ser um bom material para a utilização em SBM.

Palavras-chave: Materiais cerâmicos, Alumina, Sinterização em fase líquida, Processamento cerâmico.

ABSTRACT

Alumina-based ceramic materials are widely used in the manufacture of multilayer shielding systems (SBM). These are used in the first layer of the shield in order to damage the projectile tip during impact, leaving the other ductile layers the function of absorbing the remaining energy of this projectile. Alumina is one of the most used materials in SBM, as it has lower density and cost than other ceramic materials. For the production of the alumina plates that make up the SBM ceramic layer, it is necessary that this material undergoes the sintering process. In order to improve its properties and reduce processing time, additives are used to form a liquid phase. The study material was $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ added with Nb_2O_5 and LiF . Mixtures of the additives were pre-sintered at temperatures of $630\text{ }^\circ\text{C}$, $730\text{ }^\circ\text{C}$ and $830\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 minutes, after being added to the alumina, with sintering at $1400\text{ }^\circ\text{C}$. By exchanging water for alcohol during sample homogenization and reducing the final sintering level from 3h to 1h, it was possible to reduce the total ceramic processing time by approximately 48h. It was found that this pre-sintering altered the densification of the material, due to the phase transformations of Nb_2O_5 with LiF with formation of LiNb_3O_8 , LiNbO_3 and $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ during the pre-sintering, phases that were detected thermal variations through DSC and phases identified and quantified by XRD. The phases LiNbO_3 , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, LiAl_5O_8 and AlNbO_4 were identified and quantified by XRD, phases that accelerate the diffusion process during sintering, allowing the samples to become more dense. Through the micrographs obtained by SEM it was possible to observe the morphology of the samples and estimate an average particle size. The pre-sintering of the additive powders prevented the samples from having a large increase in particle size during sintering. Using the shock impedance matching technique, it was possible to estimate the pressure at the target projectile interface, in which all groups presented excellent pressure values, showing that it is a good material for use in SBM.

Keywords: Ceramic Materials, Alumina, Liquid Phase Sintering, Ceramic Processing.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DA PESQUISA

A cerâmica foi um dos primeiros, se não o primeiro material artificial a ser desenvolvido pelo homem, tendo sua origem no período neolítico. O seu uso, tão antigo quanto a descoberta do fogo, permitiu que o homem pudesse desenvolver diversos artefatos que o ajudariam a sobreviver, tais como: casas, vasilhames de uso doméstico, recipientes para armazenamento de alimentos e bebidas, superfície para escrita, armas como lanças, machados e espadas, além de diversos outros itens de fundamental importância para o desenvolvimento da civilização (SANTOS, 2012).

Entretanto, durante a história da humanidade, inúmeros conflitos armados e guerras permitiram que a tecnologia de blindagens fosse desenvolvida. Dessa maneira, a tecnologia voltada para os materiais utilizados em blindagens balísticas evoluiu significativamente ao longo dos tempos, com diversos centros de pesquisa empenhados em desenvolver novos materiais para essa finalidade (MARINS 2008).

Os materiais cerâmicos avançados têm sido empregados em sistemas de blindagem pelos últimos cinquenta anos, principalmente para proteção pessoal e de veículos leves contra armas leves e metralhadoras (NORMANDIA, 2004).

A blindagem cerâmica constitui um revestimento resistente e rígido capaz de fragmentar o projétil e reduzir sua velocidade, transformando-o em pequenos fragmentos que são absorvidos pela camada flexível da base que suporta a cerâmica. Para que isto ocorra, é necessário que o material cerâmico apresente alta resistência à deformação mecânica alta, isto é, módulo de elasticidade alto combinado com dureza elevada (XAVIER et al, 1984).

No setor de aplicação militar, as blindagens estão fundamentalmente baseadas em três fatores de igual importância, que são o custo, a mobilidade e o poder de fogo. O custo de produção é um fator limitador neste mercado, enquanto que o aumento do poder de penetração das munições resulta no aumento do peso da blindagem, diminuindo a mobilidade do usuário do colete (TRINDADE, 2012; JESUS, 2016).

Os principais materiais cerâmicos para blindagem balística são a alumina, o carbetto de silício e o carbetto de boro. No entanto, a alumina é normalmente utilizada para calibres leves,

pois as suas propriedades são inferiores aos carbetos de boro e de silício, mas possui a vantagem de ser economicamente viável. A fabricação da alumina apresenta custo relativamente baixo, pois ela pode ser conformada por meio de prensagem, injeção, dentre outros métodos, e pode ser sinterizada por meio de fornos mais simples, sem precisar de recursos onerosos como fornos especiais ou gases para atmosfera controlada (GONÇALVES, 2000).

O aumento da densificação da alumina tem sido um dos principais focos de estudos na área de cerâmicos avançados. Essa densificação é muitas vezes obtida através da sinterização em presença de fase líquida favorece uma melhor homogeneização e densificação. Para ocorrer a sinterização em fase líquida, é necessária a inserção de aditivos, que formarão fases eutéticas no material (CASTRO, 2005; CHAGAS, 2014).

Sendo assim, é importante desenvolver novas alternativas para tornar o material a ser utilizado na blindagem balística menos dispendioso, e com uma melhor eficiência em sua aplicação. Portanto o uso de aditivos para que ocorra a sinterização em presença de fase líquida é fundamental para se alcançar estas condições e avançar cientificamente com a área de pesquisas.

1.2 JUSTIFICATIVA

A Seção de Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia (IME), SE/8, trabalha com pesquisas na área de blindagem, com o intuito de desenvolver e aprimorar técnicas de utilização de materiais, com propriedades que possam ser compatíveis na utilização em proteção balística (JESUS, 2016).

Seguindo a linha de pesquisa de materiais cerâmicos avançados do IME, a justificativa desta dissertação se dá em refinar os parâmetros de sinterização da alumina, visando a redução de custos de produção de forma que o material obtido apresente propriedades semelhantes ou superiores comparados aos materiais de pesquisas anteriores. Sendo assim, é necessário buscar uma forma da otimização de propriedades dos compostos a base de alumina, para o seu emprego em blindagens balísticas.

A partir de resultados anteriores, foi possível verificar que o uso de 4% em peso de nióbia, como aditivo na alumina, permitiu que a temperatura de sinterização da alumina fosse reduzida de 1600°C para 1450°C (GOMES, 2004).

Posteriormente, Jesus (2016) testou a adição de fluoreto de lítio em pequenas frações de peso (1%, 2% e 3%) na composição cerâmica $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\%\text{Nb}_2\text{O}_5$, conseguindo diminuir a temperatura de sinterização do composto de 1400°C para 1350°C com o teor de de 1 % em peso de LiF. Logo após, Santos (2016) conseguiu refinar os resultados, utilizando da adição de 0,5% em peso de LiF no sistema cerâmico, conseguindo uma redução de aproximadamente 50°C na temperatura de sinterização, sem a perda de propriedades no material.

Desta maneira, a proposta desta dissertação é de realizar a sinterização do sistema cerâmico ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\%\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,5\%\text{LiF}$) a um patamar de temperatura de 1400°C , temperatura utilizada em pesquisas anteriores, no qual se obteve bons resultados, e em seguida investigar as alterações nas fases e propriedades do material processado usando um tratamento térmico preliminar nos pós aditivos ($\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$), e assim realizar uma análise detalhada.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho possui como objetivo principal investigar as propriedades do sistema cerâmico ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\%$ em peso de $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,5\%$ em peso de LiF) com pré-sinterização de seus aditivos.

Antes do processamento cerâmico tradicional da mistura completa, será realizada uma parte do processamento cerâmico somente com os aditivos ($\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$), passando por processo de moagem, secagem, desaglomeração dos pós e uma pré-sinterização com o intuito de formar fases entre os aditivos que possam acelerar e melhorar a sinterização da alumina.

Para este trabalho, serão utilizadas as seguintes variações para a formação dos grupos:

- $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,5\% \text{LiF}$ (Sem tratamento térmico preliminar);
- $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,5\% \text{LiF}$ (Com tratamento térmico dos aditivos a 630°C);
- $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,5\% \text{LiF}$ (Com tratamento térmico dos aditivos a 730°C);
- $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,5\% \text{LiF}$ (Com tratamento térmico dos aditivos a 830°C);

Após o processamento cerâmico, os objetivos secundários desse trabalho se baseiam na caracterização dos sistemas cerâmicos, afim de investigar com detalhes suas características. Sendo assim, as seguintes avaliações serão feitas nos materiais:

- Análise quantitativa da densidade, densificação e absorção através da técnica de Arquimedes;
- Análise das fases formadas, antes e após a sinterização, por meio da técnica de difração de raios X;
- Análise da morfologia dos grãos e estimativa do tamanho de grão por meio da microscopia eletrônica de varredura;
- Estimativa das propriedades balísticas através da técnica de impedância de choque.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONCEITOS GERAIS SOBRE MATERIAIS CERÂMICOS

O termo cerâmico vem da palavra grega "*Keramos*" que literalmente significa coisas queimadas. As cerâmicas são definidas basicamente como materiais cristalinos inorgânicos, consideradas como os materiais de caráter “mais natural” existentes no planeta, pois estão presentes tanto na natureza (areia e rochas, entre outros) como no corpo humano (hidroxiapatita) (WACHTMAN, 1969; HAZELL, 2006; MILANEZI, 2015).

Os materiais cerâmicos são compostos inorgânicos formados por ligações iônicas ou covalentes entre elementos metálicos e não-metálicos. São relativamente rígidos e resistentes, possuindo características semelhante às dos metais. Complementarmente, as cerâmicas são muito duras, frágeis e suscetíveis à fratura. A sua utilização na forma de produto final é obtida a partir de um tratamento térmico em alta temperatura (HAZELL, 2006).

Os materiais cerâmicos podem ser divididos em tradicionais e avançados. Os materiais cerâmicos avançados são processados de maneira a possuírem propriedades excepcionais (propriedades térmicas, mecânicas, magnéticas, elétricas ou óticas). As cerâmicas avançadas podem ser classificadas em cerâmicas estruturais (peças submetidas a desgaste, componentes de motores, biocerâmicos), cerâmicas elétricas (capacitores, isolantes, substratos, pacotes de circuitos integrados, piezoelétricos, supercondutores), cerâmicas para revestimento, cerâmicas ambientais e para processamento químico (filtros, membranas e catalisadores) (ASKELAND et al., 2010).

A cerâmica tradicional constitui a maior parte da produção cerâmica, pois trabalha com matérias-primas de baixo custo e grande abundância na natureza, como argilas, feldspatos, quartzo, calcários e outros minerais cristalinos inorgânicos não metálicos. Esta envolve os processos de fabricação voltados para a cerâmica estrutural, tais como: tijolos, telhas e blocos; revestimentos, como pisos e azulejos; cerâmica branca, como louça sanitária, de mesa ou artística, entre outros (RIEDEL et al., 2008; CHAGAS, 2014; SANTOS, 2016).

Esses materiais são naturalmente isolantes térmicos e elétricos. São mais resistentes do que os metais e os polímeros a altas temperaturas e em ambientes mais corrosivos. Com relação às propriedades óticas, as cerâmicas podem ser transparentes, translúcidas ou opacas, e quanto

às suas propriedades magnéticas, algumas à base de óxidos, como por exemplo a magnetita (Fe_3O_4), exibem comportamento magnético (CALLISTER, 2016).

Outras características que diferenciam os materiais cerâmicos das outras classes de materiais são sua capacidade de serem refratários, salvo a maioria dos vidros, e sua elevada dureza. Essas características são uma consequência direta das ligações químicas de caráter iônico-covalente estabelecidas entre os átomos que constituem os materiais cerâmicos. Por serem bastante fortes e direcionais, essas ligações requerem uma elevada energia para serem rompidas, além da dificuldade de deslocamento relativo entre os átomos vizinhos, reduzindo drasticamente sua capacidade de deformação plástica (PANDOLFELLI, 2000).

2.2 CERÂMICAS PARA APLICAÇÕES BALÍSTICAS

A aplicação de cerâmicas para proteção balística é usada principalmente em sistemas de blindagem leve para proteção contra armas de baixo calibre e metralhadoras. A função desses sistemas é baseada nas propriedades mecânicas da cerâmica com o objetivo de danificar o projétil, sempre seguido de uma segunda camada que consiste em capturar os detritos do projétil e do material cerâmico danificado (GOOCH, 2004).

Os materiais cerâmicos são alvo de pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de serem aplicados em blindagem balística, pois possibilitam a redução de peso, e oferecem um bom desempenho balístico, podendo ser utilizados em blindagens pessoais, veículos e aeronaves (MARINS, 2008; KARANDIKAR, 2009).

Os cerâmicos utilizados em sistemas de blindagem possuem uma maior eficiência por peso do que as blindagens monolíticas, como as de aço balístico, contra uma vasta gama de ameaças. Isto ocorre devido a propriedades típicas dos cerâmicos, como elevada dureza e alto módulo de elasticidade. A aplicação de materiais cerâmicos em sistemas de proteção balística é motivada também por outras propriedades características desses materiais, como elevada resistência à compressão dinâmica e baixa densidade (LOURO, et al., 1988).

Essas propriedades, em associação com os efeitos balísticos, estão listadas na tabela 2.1 abaixo.

Tabela 2.1 - Propriedades dos materiais cerâmicos com relação nos efeitos na proteção balística (SILVA, et al., 2014).

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

A baixa resistência à tração dos cerâmicos torna o seu desempenho balístico limitado, já que o material cerâmico, atuando de forma isolada, pode ter desempenho operacional inferior às blindagens de aço tradicionais (NORMANDIA, et al., 2004).

Os materiais cerâmicos mais utilizados para blindagem balística têm sido: alumina, carbetto de silício (SiC) e carbetto de boro (B₄C). O carbetto de boro apresenta as melhores propriedades mecânicas: maior dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura e uma menor densidade, todavia possui o maior custo de fabricação. Já o carbetto de silício possui propriedades mecânicas um pouco inferiores ao carbetto de boro, porém possui um custo inferior, se tornando mais atrativo para o uso. A alumina é utilizada para calibres leves, embora ela exiba propriedades inferiores quando comparadas ao SiC e B₄C, ela possui seu custo de fabricação baixo, tornando-a mais viável economicamente (LASALVIA, 2013).

2.3 ALUMINA

O óxido de alumínio (Al₂O₃) é historicamente o material cerâmico avançado mais utilizado na forma sinterizada. Este material começou a ser usado comercialmente no início dos anos 1900, entretanto só conseguiu atingir uma larga escala na sua fabricação e utilização entre o final dos anos 1920 e início dos anos 1930 (MARINS, 2008).

A alumina como matéria-prima constitui um dos materiais cerâmicos mais utilizados. Este fato desencadeou o desenvolvimento de pesquisas envolvendo materiais à base de óxido de alumínio de forma crescente nas últimas décadas. Isto deve-se ao baixo custo relativo associado a esta matéria-prima, bem como às suas interessantes características físicas e químicas (VIEIRA, 2006).

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais importantes na indústria em geral, tanto na sua forma pura quanto como componente de cerâmicas e vidros. A utilidade da alumina deriva

de uma variedade de suas propriedades. Possui temperatura de fusão alta, de 2054°C e é quimicamente muito estável e não reativa, levando a aplicações como componentes de alta temperatura, substratos catalisadores e implantes biomédicos. A dureza, resistência mecânica e resistência à abrasão da alumina estão entre as mais altas para óxidos, tornando-a útil para materiais abrasivos, rolamentos, e ferramentas de corte (GITZEN, 1970; HART, 1990).

Tabela 2.2 - Propriedades da alumina (adaptada de ASKELAND et al., 2010; CALLISTER 2014).

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

Este óxido tem a sua estrutura consideravelmente dependente de uma série de elementos, tais como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Pesquisas apontam presença de ao menos seis fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água: fases alfa, gama, beta, delta, eta e kappa. Dentre as fases citadas, α -Al₂O₃ é a mais comum, além de ser a fase mais estável termodinamicamente. Normalmente, quando se utiliza o termo alumina, refere-se a esta fase (CASTRO, 2005; TRINDADE, 2012).

Tabela 2.3 – Estruturas da alumina estável (corundum) e das aluminas instáveis (adaptada de SHACKELFORD e DOREMUS, 2008).

DESIGNAÇÃO	ESTRUTURA	PARÂMETRO DE REDE (Å)		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Corundum - Alfa	Hexagonal (romboédrica)	4.758		12.991
Eta	Cúbica (espinélio)	7.90		
Gamma	Tetragonal	7.95		7.79
Delta	Tetragonal	7.97		23.47
Theta	Monoclínica	5.63	2.95	11.86 103° 42'
Kappa	Ortorrômbica	8.49	12.73	13.39

A fase γ -alumina irá se transformar em α -alumina em temperaturas superiores a 1000 °C. A fase α -alumina possui estrutura hexagonal compacta e duas moléculas de alumina por unidade. Três átomos de oxigênios formam um triângulo equilátero com átomos de alumínio acima e abaixo do centro deste triângulo (MARÇAL, 2014). A Figura 2.1 ilustra a estrutura hexagonal compacta (HC) da alumina.

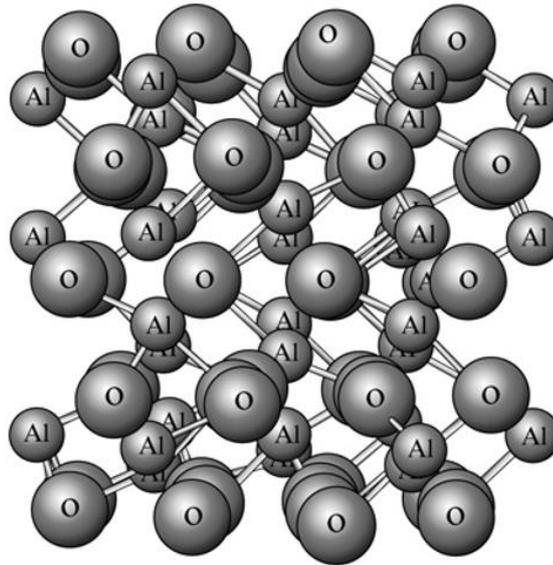


Figura 2.1 - A estrutura da alfa alumina (corundum). Os átomos de alumínio ocupam dois terços dos interstícios octaédricos em uma matriz hexagonal fechada de átomos de oxigênio (GAINS, 1977; SHACKELFORD e DOREMUS, 2008).

A alumina é produzida através do processo Bayer, que tem seu início com a moagem da bauxita, em seguida, é adicionado uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), para dissolver o alumínio presente no mineral, sob pressão, em reatores, formando o composto $\text{Al}(\text{OH})_4$. Após a dissolução, as impurezas permanecem em fase sólida, recebendo o nome de “lama vermelha”. O aluminato de sódio, muito solúvel em água, é separado da lama vermelha por etapas de espessamento, seguidas de filtração (ROCHA, 2011).

Na sequência, a solução contendo $\text{Al}(\text{OH})_4$ é precipitada na forma de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, por meio da adição de uma solução ácida. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado é separado por filtração, seco e levado para a calcinação, que é a última parte do processo, onde o $\text{Al}(\text{OH})_3$ é aquecido a aproximadamente 1000°C para desidratar, e formar cristais de alumina puros com aspecto arenoso e branco (FORTUNA et al., 2012). Segue na Figura 2.2 o fluxograma com as etapas do processo Bayer.

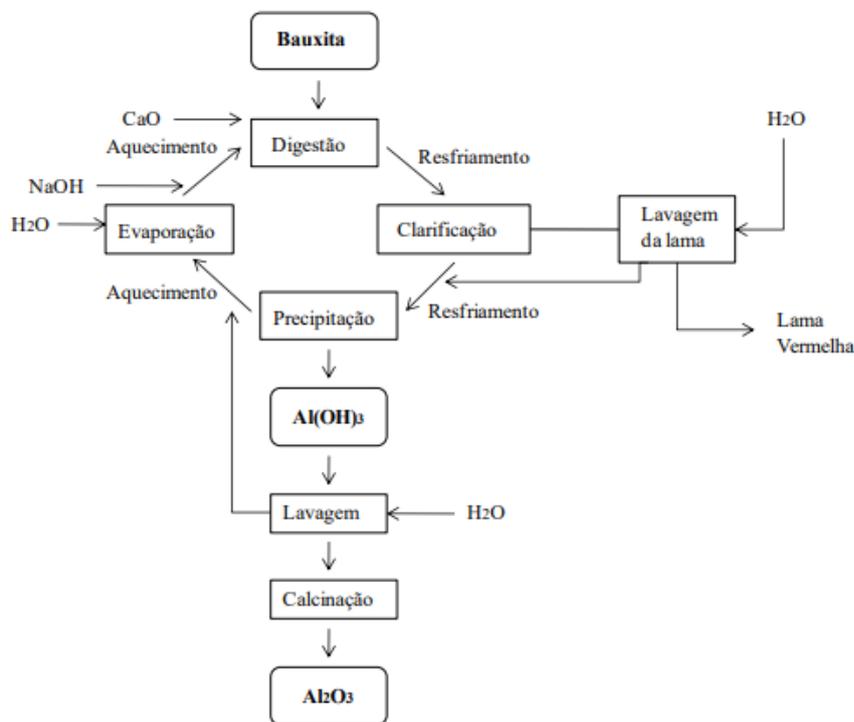


Figura 2.2 - Fluxograma do processo Bayer para a obtenção da alumina a partir da bauxita (adaptada de CONSTANTINO et al., 2002).

2.4 NIÓBIA

A nióbia, ou óxido de nióbio (Nb_2O_5), como a alumina é um composto anfótero, e é obtido na natureza em estado sólido. É um material insolúvel em água e inerte (CHAGAS, 2014).

Os compostos de nióbio podem ser aplicados como catalisadores ou como suportes e promotores catalíticos, por conta de sua característica anfótera (NOWAK e ZIOLEK, 1999). A nióbia é bastante utilizado na catálise heterogênea, pois possui grande estabilidade e interação metal-suporte. Alguns destes processos de catálise são: hidratação, desidratação, hidrólise, esterificação, dentre outros, e em reações de oxidação. Dentre os produtos finais que contêm óxido de nióbio, destacam-se as lentes ópticas, materiais eletrocerâmicos, baterias e catalisadores (SOARES, 2017).

Com a adição de nióbia, é possível sinterizar a alumina pura a uma temperatura mais baixa, e em menos tempo. Este efeito é reforçado com o aumento da concentração de dopante. Além disso, a adição de nióbia para a sinterização da alumina promove o crescimento do grão da

microestrutura final. O crescimento observado aumenta com o aumento da concentração da nióbia (HSU et al., 2008).

A nióbia é adicionada à alumina em concentrações entre 0,1% e 6,0 % em massa e proporciona um aumento na retração, densidade elevada, e boas propriedades mecânicas, mesmo em amostras sinterizadas em temperaturas abaixo da temperatura de sinterização da alumina não aditivada (ASSIS, 2007).

2.5 FLUORETO DE LÍTIO

O fluoreto de lítio (LiF) pertence à família dos alcalinos halogênios, sendo um cristal relativamente duro e resistente a umidade. Sua estrutura cristalina é do tipo sal-gema, de simetria cúbica de face centrada (CFC). O LiF é constituído num arranjo composto de lítio circundado por átomos de flúor. Seu ponto de fusão é inferior aos valores esperados para a série de fluoretos alcalinos, o que o torna um aditivo de sinterização muito eficiente para muitos materiais (MONTECCHI, 2002).

Segundo Souza (2008), o LiF não apresenta higroscopicidade, que é a capacidade do material de absorver a água, e nem polimorfismo, propriedade em que os sólidos se cristalizam em mais de uma estrutura cristalina (SOUZA, 2008).

A transmitância de radiação ultravioleta do LiF é superior à de outras substâncias. Possui aplicações voltadas para a óptica ultravioleta e dosímetros de termoluminescência (SOUZA, 2008). Devido às suas propriedades ópticas, o fluoreto de lítio tem sido utilizado com frequência para produzir cerâmicas transparentes. Tais informações referentes às características do fluoreto de lítio estão descritas a seguir na Tabela 2.4.

Pesquisas recentes apontam o uso do fluoreto de lítio como dopante para formar uma fase líquida durante a sinterização, melhorando a densificação dos materiais cerâmicos após o processamento cerâmico. Este se distribui entre os poros e contornos de grão, ajudando na difusão dos átomos do material cerâmico de base (JESUS, 2016; LOPES, 2017; SANTOS et al., 2017; SILVEIRA et al., 2019).

Tabela 2.4 – Propriedades Físico-Químicas do Fluoreto de Lítio (adaptada de MONTECCHI, 2002).

Estrutura	CFC
Distância entre os átomos vizinhos	2,013 Å
Peso Molecular	25,94 u.m.a
Número de moléculas por cm ³	6,13 x 10 ²² /cm ³
Densidade no estado sólido (T=25°C)	2,639 g/cm ³
Temperatura de fusão	842°C
Tensão de vapor	10 ⁻¹ Torr
Calor específico (T=10°C)	0,373 cal/g°C
Dureza (Knoop)	102-113
Solubilidade (T= 18°C)	0,27g/100g H ₂ O
Coefficiente de expansão térmica (T=0/100°C)	37 x 10 ⁻⁶ /°C
Condutibilidade Térmica (T=41°C)	270 x 10 ⁻⁴ cal/cm s°C
Índice de Refração (λ=650nm)	1,3912
Constante dielétrica (T=25°C)	9,1
Densidade no estado líquido	1,79 g/cm ³

2.6 PROCESSAMENTO CERÂMICO

Segundo Trindade (2012), o processamento cerâmico consiste em uma sequência de etapas necessárias para que se obtenha um produto cerâmico sinterizado com dadas propriedades. As propriedades desejadas para uma determinada aplicação estão intimamente ligadas a cada etapa do processamento.

As propriedades dos corpos cerâmicos são decorrentes de sua composição química e do processo de fabricação que lhe deu origem, como temperatura de sinterização, quantidade de determinados componentes e também, tamanho médio de partículas utilizadas na fabricação (SCHULLER, 2008). A seguir na Figura 2.3 é mostrada uma sequência de etapas do processamento cerâmico.

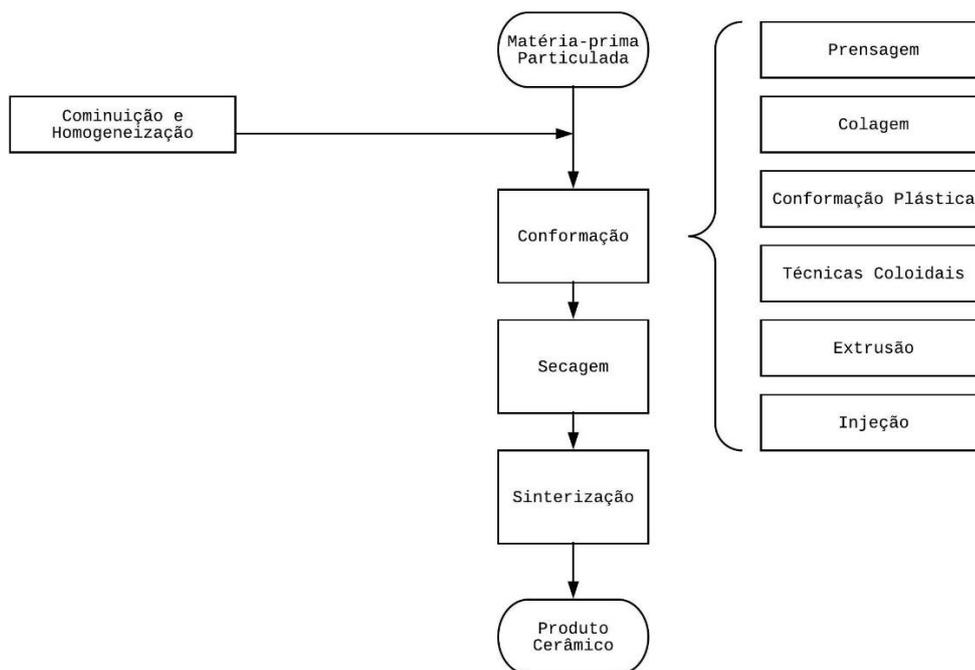


Figura 2.3 - Fluxograma indicando as etapas do processamento cerâmico (adaptada de PANDOLFELLI, 2000).

2.6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA

O processamento cerâmico é iniciado com a caracterização dos pós comerciais dos materiais que serão trabalhados. A característica de cada pó irá depender da forma em que foi feita sua síntese, e dessa maneira vai interferir no processamento cerâmico. As características mais importantes dos pós são: tamanho e distribuição de partículas, grau, forma de aglomeração, pureza e composição (RAHAMAM, 2003).

2.6.2 COMINUIÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO

A cominuição dos pós envolve os processos de trituração, moagem e mistura, sendo uma das etapas mais básicas e utilizadas do processamento cerâmico. Seu objetivo é diminuir o tamanho das partículas do material. Também serve para diminuir a porosidade, modificar tamanho e distribuição de partícula, retirar impurezas, dispersar os aglomerados e os agregados,

umentar o conteúdo de coloides e modificar a forma das partículas. Alguns processos de moagem também proporcionam dispersão e uma homogeneização eficaz (REED, 1995).

Na etapa de moagem, uma grande quantidade de partículas é submetida à aplicação de tensão na zona de moagem, de forma simultânea e repetitiva. Essa tensão pode provocar várias fraturas em uma dada partícula, que envolvem a propagação de trincas pré-existentes ou iniciadas nas partículas (SANTOS, 2016).

Existe uma tendência, na qual os pós são preparados com partículas muito pequenas, onde as atividades desses pós, em princípio ajudam a obter corpos cerâmicos mais densos com temperaturas de sinterização mais baixas. Entretanto, quando o tamanho de partícula é reduzido para menos de 1 μm , essas partículas começam a apresentar tendência a se interagirem e se aglomerarem, podendo formar um empacotamento não uniforme. Sendo assim, a sinterização com partículas menores aglomeradas não apresenta um resultado significativo na sinterização dos pós, quando comparados com pós de partículas maiores (RAHAMAM, 2003).

2.6.3 CONFORMAÇÃO MECÂNICA

A parte de conformação possui o objetivo de transformar um conjunto de partículas que se encontra cominuído, caracterizado, homogeneizado, peneirado e seco em um corpo cerâmico com dimensões, geometria, densidade e propriedades a verde definidas.

Para isso, um rigoroso controle da densidade e da microestrutura da cerâmica verde é indispensável, pois as propriedades do corpo verde impactam na qualidade final do material cerâmico. Por exemplo, grandes defeitos introduzidos na conformação geralmente não são eliminados no produto sinterizado. (REED, 1995, TRINDADE, 2012).

A aplicação de agentes ligantes confere ao pó e à peça conformada uma resistência mecânica mínima para sua manipulação durante o processamento. Para isso, são empregados teores abaixo de 5% em peso de ligante orgânico (ALBARO, 2001).

A compactação do pó com prensagem a seco é uma das mais utilizadas na indústria por conta da facilidade de uso e baixo custo. A prensagem a seco possui duas variantes: prensagem uniaxial e prensagem isostática (CHAGAS, 2014).

Tolerância geométrica apertada, pequenas variações na densidade, homogeneidade do empacotamento, resistência mecânica suficiente para o manuseio e a sinterização são outras

propriedades requeridas do corpo verde. Essas propriedades são determinadas pelo comportamento do pó durante o preenchimento do molde (CHAGAS, 2014).

Durante a prensagem, um problema bastante comum e recorrente é o surgimento de defeitos nos corpos verdes. Alguns tipos de defeitos são possíveis, dependendo da forma do molde e das características dos pós, conforme apresentados na Figura. 2.4.

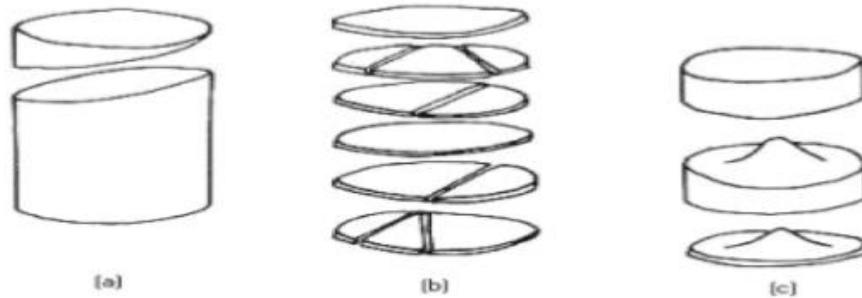


Figura 2.4 - Tipos de defeitos durante a prensagem. (a) “*endcapping*”, (b) laminação, (c) fraturas cônicas (BRITO, 2005).

A fratura do tipo "*endcapping*" ocorre em função da alta pressão aplicada no corpo verde durante a prensagem. Já a fratura por laminação ocorre durante a ejeção do corpo verde, onde acontece um aumento de pressão durante a compactação. A formação de fraturas cônicas acontece quando a compactação é feita sem o uso de ligantes, onde o efeito mola, originado do alívio de pressão realizado de forma rápida, contribui para a formação desses defeitos (BRITO, 2005).

2.6.4 SINTERIZAÇÃO

Reed (1995) define a sinterização como uma das etapas essenciais do processamento cerâmico. A sinterização se dá por um processo térmico em que ocorre o transporte de massa por meio de difusão. Como resultado, o material adquire contato interfacial em nível atômico, ganhando resistência mecânica, e adquirindo aumento de densidade.

Os mecanismos envolvidos na sinterização são fundamentais para o controle dos parâmetros microestruturais, e são influenciadas pelas características do pó como: tamanho de grão, volume de poros, e características do formato e distribuição, tanto dos poros como dos grãos (PEELEN, 1977).

A temperatura de sinterização normalmente é 80% da temperatura de fusão do material (LOPES, 2017).

A chave para a sinterização é a diminuição do excesso de energia associada às superfícies. Isto ocorre pela redução da área de superfície, por conta do aumento do tamanho médio das partículas ou pela eliminação das interfaces sólido/vapor e criação de uma área de contorno de grão, com crescimento de grãos levando a densificação. Estes dois mecanismos funcionam entre si na sinterização, reduzindo a energia livre do sistema (BARSOUM, 2003).

Existem basicamente dois tipos de sinterização: a sinterização em presença de fase sólida e a sinterização em presença de fase líquida. As duas formas de sinterização são capazes de densificar a estrutura de forma total ou parcial, sendo que com a sinterização por fase sólida, é possível obter uma porosidade controlada na estrutura, enquanto que na sinterização por fase líquida é mais fácil de se obter o fechamento total da porosidade (SILVA, 1998; CHAGAS, 2014).

É representado a seguir na Figura. 2.5 a interação das partículas durante a sinterização. Na Figura. 2.5 (a) são apresentadas as ligações das partículas no estado sólido, onde é formada uma região denominada pescoço, para a qual os átomos da superfície migram, formando assim o engrossamento, onde ocorre então a aproximação das partículas e a consolidação do material. Já na sinterização em presença de fase líquida (Figura. 2.5b), a pressão capilar auxilia na penetração do líquido nos interstícios e os efeitos de solução-reprecipitação contribuem para o transporte da matéria nesta região (BOSH e NIÉPCE, 2001; LOPES, 2017).

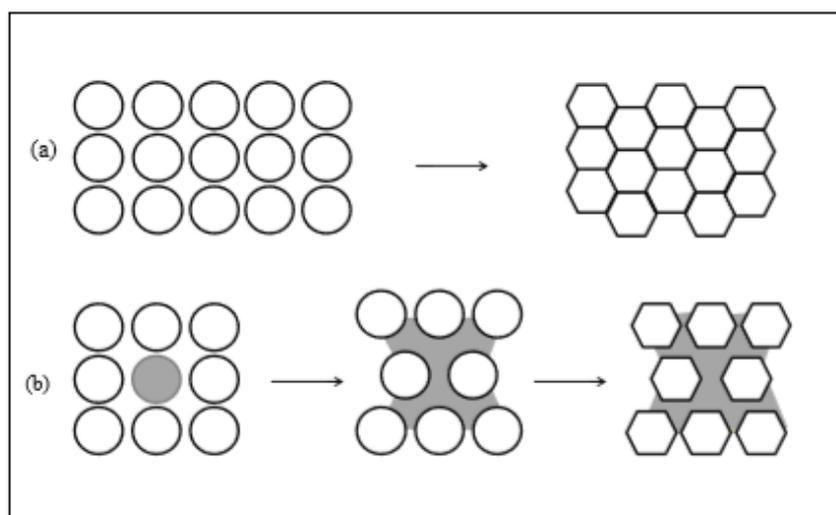


Figura 2.5 – Formas de sinterização. (a) Sinterização em estado sólido; (b) sinterização em presença de fase líquida (adaptada de BARSOUM, 2003).

A seguir, na Figura 2.6 (a) é representado o esquema de difusão atômica entre duas partículas e a formação do pescoço durante a sinterização em estado sólido, já na Figura 2.6 (b) é mostrado a sinterização em presença de fase líquida entre duas partículas e uma fase líquida na interseção dessas partículas.

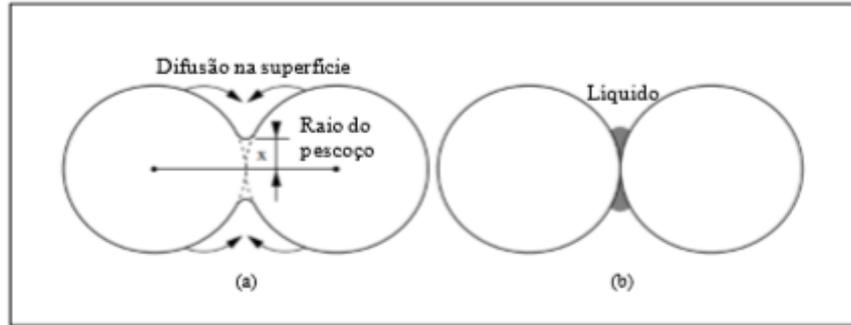


Figura 2.6 - Modelo de sinterização de esferas entre duas partículas: (a) em estado sólido; (b) em presença de fase líquida (adaptada de BOSH e NIÉPCE, 2001).

A transferência de massa pelo volume do material permite que os centros de partículas se aproximem, gerando mudanças na forma e retração da peça, ou seja, na densificação. Neste caso, os mecanismos envolvidos são: difusão pelos contornos de grão, difusão pelo volume e escoamento viscoso. Os demais mecanismos levam ao crescimento das partículas, gerando mudanças na forma dos poros e grãos (SHAW, 1989).

Segundo Barsoum (2003) os mecanismos atômicos de transporte de massa determinam o fluxo da matéria durante a sinterização da seguinte forma descrita abaixo na Tabela 2.5 e esquematizada na Figura 2.7:

Tabela 2.5 – Mecanismos atuantes no crescimento do pescoço na sinterização (BARSOUM, 2003; MARINS, 2008).

MECANISMO	CAMINHO DE TRANSPORTE	FONTE DE MASSA	SUMIDOURO
1	Difusão pela Superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão de Volume	Superfície	Pescoço
3	Difusão por Evaporação/Condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão por Contorno de Grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Fluxo Viscoso	Contorno de Grão	Pescoço
6	Fluxo Plástico	Discordâncias	Pescoço

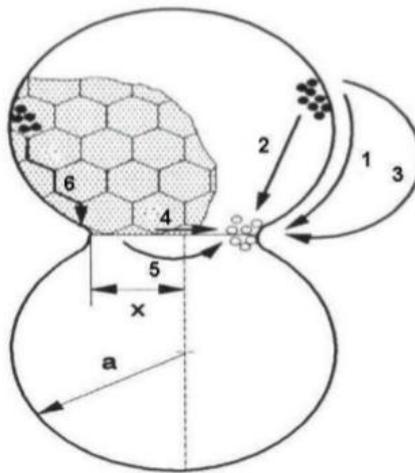


Figura 2.7 – Caminhos da difusão durante a sinterização por fase sólida (THÜMLER e OBERACKER, 1993).

2.6.4.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

Ocorre quando na temperatura de sinterização, os componentes do pó compacto encontram-se no estado sólido. É geralmente utilizada para fabricação de materiais policristalinos (RAHAMAM, 2003).

A sinterização em estado sólido ocorre em 3 estágios conforme a Figura 2.8: estágio inicial, intermediário e final. No estágio inicial, as mudanças são feitas no material de forma rápida, pelo fato da força motriz presente ser bastante elevada, além da difusão ser feita em pequenas distâncias. O estágio inicial é caracterizado pela agregação do pó e pelo crescimento de pescoço gerado pela ligação formada nos contatos entre as partículas (formação do pescoço). Durante este estágio, não há o crescimento do grão. O contorno de grão é confinado inicialmente na área do pescoço, e sua restrição de movimentos nos contornos diminui após a formação do pescoço. Dessa forma quando é iniciado o crescimento de grão, o estágio inicial é finalizado. Ocorre uma pequena densificação com a redução de poros (menor que 12%), resultado dos eventos de coalescimento. Os poros são abertos e interconectados, em um primeiro momento, mas com o prolongamento do aquecimento, a estrutura de poros se torna mais uniforme (REED, 1995, BRITO, 2005).

O estágio intermediário é definido a partir de uma estrutura repleta de poros, que são conectados entre si a partir de canais na 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. No estágio intermediário a porosidade fica mais cilíndrica e uniforme, tendo uma maior redução na porosidade. A força motriz no estágio intermediário é menor do que no estágio inicial, e este estágio se encerra quando os poros conectados se tornam isolados, aprisionando, dessa forma, o gás do ambiente de sinterização (ROCHA, 1981, BRITO, 2005). A eliminação desses poros isolados é muito difícil. A densidade neste estágio é próxima de 92% da densidade final. Para material heterogêneo a densidade é menor que 82%. É importante ressaltar que as propriedades do compacto são predominantemente desenvolvidas neste estágio (REED, 1995).

No estágio final, os poros cilíndricos colapsam em poros esféricos (com menor energia superficial), isolados entre si. Este estágio possui 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, seja difundido através da rede do cristal até a superfície livre. Um exemplo de gás solúvel na alumina é o hélio e um exemplo de gás não solúvel é o argônio (ROCHA, 1981).

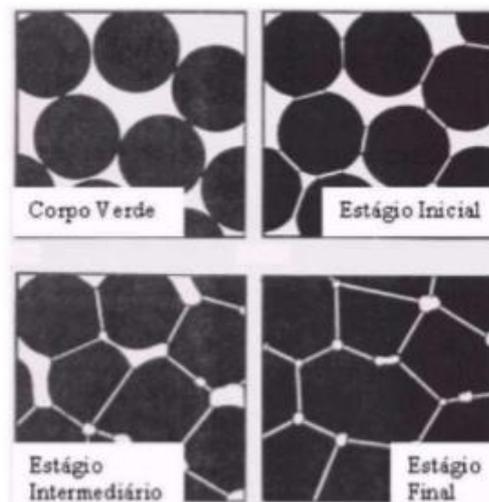


Figura 2.8 – Estágios da sinterização, mostrando a partir do corpo verde, até o estágio final (SCHNEIDER, 1991).

2.6.4.2 SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

A sinterização em presença de fase líquida ocorre quando há formação de líquido na estrutura proveniente da fusão de um dos componentes do sistema, ou resultado de uma reação eutética entre estes componentes (TRINDADE, 2012).

Durante este tipo de sinterização, é comum que os grãos sólidos sejam solúveis no líquido. Essa solubilidade faz com que o líquido molhe o sólido, aproximando os grãos por efeito de uma força de capilaridade, como mostrado a seguir na Figura 2.9:

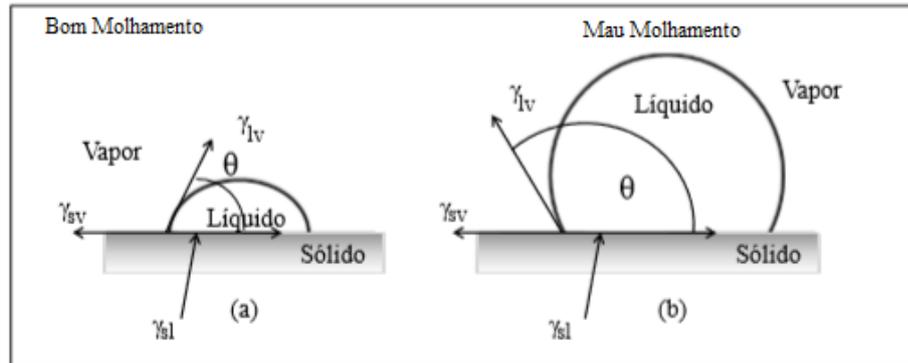


Figura 2.9 – Esquemática de diferentes formas de molhamento, onde é demonstrado que quanto menor o ângulo, melhor o molhamento (adaptada de BARSOUM, 2003).

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

A sinterização em presença de fase líquida tem a vantagem quando em comparação com a sinterização em estado sólido, que é a ocorrência de maiores taxas de difusão promovidas pela presença da fase líquida. Dessa forma, esta fase proporciona uma sinterização mais rápida, e, em alguns casos, em temperaturas menores (LOPES, 2017).

Entretanto, existem alguns contratempos neste processo. Um problema bastante comum é quando se tem uma grande quantidade excessiva de líquido durante a sinterização. Pode-se então alterar a microestrutura e, por consequência, as propriedades finais do corpo cerâmico sinterizado (BOSH e NIÉPCE, 2001). German (2009) relata que é difícil determinar estas alterações microestruturais, por conta de existirem diversas interfaces e energias associadas à estrutura cerâmica.

Se a energia da superfície sólido-líquido (γ_{sl}) for muito menor que a energia da superfície sólido-vapor (γ_{sv}), irá acontecer o molhamento das partículas e o espalhamento do líquido sobre

a superfície do sólido ($\theta < 90^\circ$). Todavia, quando a energia da superfície sólido-líquido é muito alta, a gota reduz a sua interface com o sólido e, como consequência, um elevado valor de ângulo de molhamento é formado, não havendo molhamento ($\theta > 90^\circ$). De acordo com a EQ. 2.1, um balanço entre as forças indica se o sistema estará em equilíbrio. A EQ. 2.1 indica que altos valores de γ_{sv} e baixos valores de γ_{sl} ou γ_{lv} promovem a molhabilidade. Uma condição necessária para que ocorra a sinterização em presença de fase líquida, e para que o sistema seja molhado, é que o valor do ângulo de molhamento θ esteja entre 0 e $\frac{\pi}{2}$ (BARSOUM, 2003).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (\text{EQ.2.1})$$

Uma segunda condição importante está relacionada com a total penetração do líquido nos contornos de grãos através de um filme líquido espesso, onde a energia do contorno de grão (γ_{gb}) $> 2\gamma_{sl}$, o que implica em um equilíbrio do ângulo diedral ψ . Baixos valores de γ_{sl} e altos valores de γ_{gb} são desejáveis, segundo a EQ. 2.2 (BARSOUM, 2003).

$$\gamma_{gb} = 2 \gamma_{sl} \cos \frac{\psi}{2} \quad (\text{EQ. 2.2})$$

Durante a sinterização, os grãos sólidos são submetidos ao aquecimento do tratamento térmico, e, dependendo da solubilidade entre o sólido e o líquido, diferentes percursos são possíveis. O caso mais frequente é quando o líquido molha as partículas sólidas e as forças de capilaridade que atuam no sistema fazem uma redistribuição do líquido. Os gradientes de pressão capilar farão com que o líquido migre de regiões com poros grandes para regiões com poros menores, e é ocasionada pelo rearranjo das partículas sólidas. As partículas são capazes de girar e acomodar-se em uma configuração mais densa, e este rearranjo contribui para o desenvolvimento microestrutural na fase final da sinterização (GERMAN et al., 2009). A seguir na Figura 2.10 é apresentado a esquematização passo a passo da sinterização em presença de fase líquida.

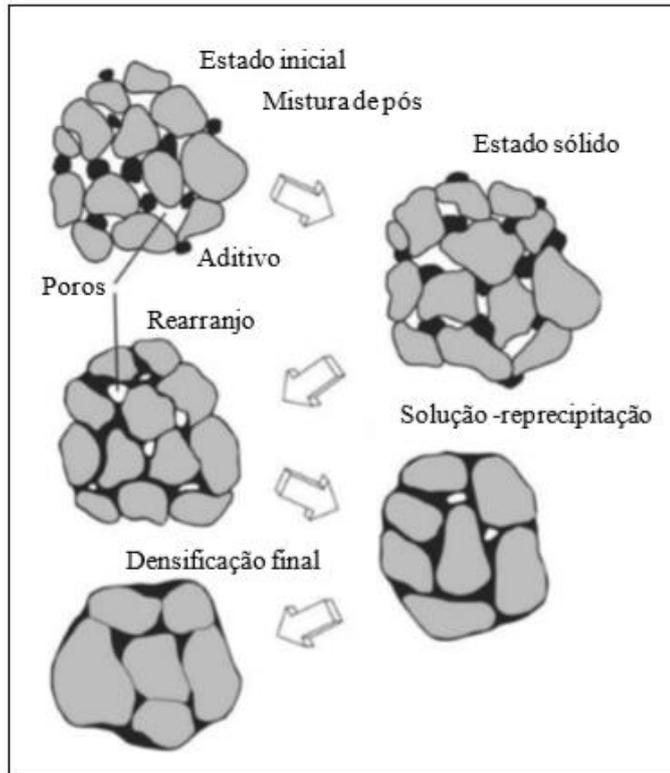


Figura 2.10 - Representação esquemática da mudança da microestrutura durante a sinterização em presença de uma fase líquida (adaptado de GERMAN et al., 2009).

2.7 COMPORTAMENTO DINÂMICO DOS MATERIAIS

2.7.1 ONDAS DE CHOQUE

Os materiais podem responder de diferentes maneiras em relação ao carregamento que é imposto a estes materiais. Quando há um carregamento lento, existe um período de tempo no qual o esforço em uma região seja respondido por todo o corpo. Sendo assim, a deformação ocorre como uma série de etapas onde o corpo se mantém em equilíbrio estático. Quando há altas taxas de carregamento, este fenômeno acontece de forma mais localizada. Esta mudança localizada ocasionada pelo carregamento dinâmico, se propaga no material sólido na forma de ondas de tensão (LOVE, 1908; MEYERS, 1994). Durante este processo, as tensões começam a se deslocar pelo material com uma frente que define uma região deformada e uma região não deformada. Essa transmissão de tensão dentro do material ocorre em nível atômico, onde essa

tensão se desloca através do corpo com velocidades específicas, que podem ser quantificadas (ZUKAS, 1982, MEYERS, 1994). Estas ondas de tensão podem ser definidas como:

- a) Ondas Longitudinais (C_L ou C_0);
- b) Ondas Cisalhantes (C_S);
- c) Ondas Superficiais ou de Rayleigh (C_R);
- d) Ondas Interfaciais ou de Stonely & Love;
- e) Ondas de flexão em barras ou em placas.

O desempenho balístico dos materiais está relacionado com a resposta dinâmica que este possui quanto às altas taxas de deformação. Dessa maneira, uma solicitação externa é capaz de produzir ondas como resposta no material. Estas podem ser tanto elásticas, como ondas plásticas ou de choque. Por definição, uma onda elástica é aquela que consegue transmitir tensões abaixo do limite de escoamento de um material (TRINDADE, 2012; SANTOS, 2016).

A velocidade da onda elástica (C_0) em um meio contínuo depende do módulo de elasticidade (E) e da densidade deste material (ρ), de acordo com a EQ. 2.3 (MEYERS, 1994).

$$C_0 = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (\text{EQ. 2.3})$$

Para materiais dúcteis solicitados de forma quase estática ou dinâmica, estes começam a se deformar plasticamente se a tensão superar o limite de escoamento. Dessa forma, ocorre a onda de tensão plástica. A velocidade da onda plástica é dada pela EQ. 2.4.

$$V_P = \sqrt{\frac{d\sigma/d\varepsilon}{\rho}} \quad (\text{EQ. 2.4})$$

Onde $d\sigma/d\varepsilon$ é a inclinação da curva tensão (σ) versus deformação (ε) na região plástica, e ρ é a densidade, conforme mostrado a seguir na Figura 2.11 (MEYERS, 1994, CARDOSO, 2005).

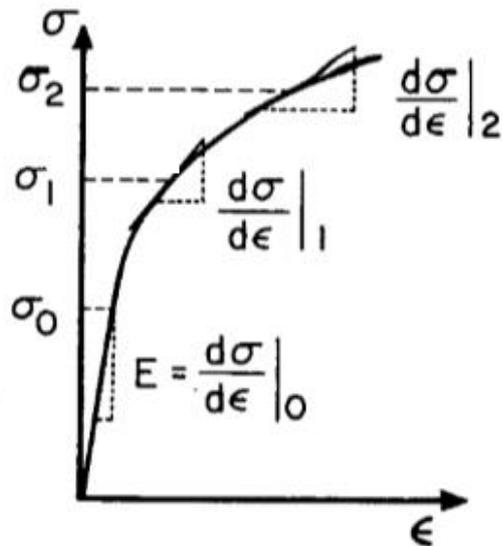


Figura 2.11 – Gráfico tensão versus deformação indicando a forma da frente de onda plástica em função do tempo (MEYERS, 1994).

Quando as ondas de tensão ultrapassam o limite de escoamento do material, as tensões cisalhantes são desprezadas. A partir de então, o material se comporta como um fluido, podendo desta maneira ser modelado a partir da equação de gás perfeito. Estas ondas de taxas de deformação altas ($10^2 s^{-1} < \dot{\epsilon} < 10^4 s^{-1}$) são chamadas de ondas de choque (MEYERS, 1994).

Fazendo uma diferenciação da equação de estado do gás ideal para um processo isentrópico (EOS), é possível obter a relação dada abaixo na EQ. 2.5.

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \quad (\text{EQ. 2.5})$$

Onde:

P = pressão;

V = volume específico;

γ = constante politrópica dos gases.

2.7.2 EQUAÇÕES DE RANKINE-HUGONIOT E AS EQUAÇÕES DE ESTADO (EOS)

Rankine (1870) e Hugoniot (1889) definiram equações de conservação para a ocorrência da deformação dinâmica com elevadas taxas de carregamento. Abaixo, nas equações 2.6, 2.7 e 2.8 são apresentadas as equações de conservação de massa, momento e energia.

$$\rho_0 U_s = \rho (U_s - U_p) \quad (\text{EQ. 2.6})$$

$$(P - P_0) = \rho_0 U_s U_p \quad (\text{EQ. 2.7})$$

$$(E - E_0) = [(P + P_0) (V_0 - V)] / 2 \quad (\text{EQ. 2.8})$$

Onde:

ρ_0 = Densidade inicial;

ρ = Densidade final;

U_s = Velocidade da onda de choque;

U_p = Velocidade de partícula;

P = Pressão final;

P_0 = Pressão inicial;

E = Energia final;

E_0 = Energia inicial;

V = Volume final;

V_0 = Volume inicial.

Uma outra equação também é utilizada, relacionando a velocidade de partícula, a velocidade de onda de choque e a variação de sensibilidade ao choque. Esta equação chamada de equação de estado do material é apresentada abaixo na EQ. 2.9.

$$U_s = C_0 + S_1 U_p + S_2 U_p^2 + \dots \quad (\text{EQ. 2.9})$$

Para a maioria dos materiais, a equação (EQ. 2.10), que é uma aproximação da EQ. 2.9, pode ser usada para determinar a velocidade da onda de choque.

$$U_s = C_0 + S_1 U_p \quad (\text{EQ. 2.10})$$

Meyers (1994) estabeleceu certas condições para os materiais a partir das equações 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9.

- a) A onda de choque se comporta como uma superfície descontínua e sem espessura;
- b) Quando o material é submetido às pressões altas, o módulo de cisalhamento é desprezado;
- c) Quando há carregamento quase-estático, forças como a gravitacional são desprezadas, e outras forças como a condução de calor na frente da onda de choque também o são;
- d) Não existe comportamento elastoplástico no material;
- e) Não ocorre transformação de fase;
- f) A velocidade do pulso cresce na medida em que a pressão aumenta, conforme mostrado abaixo na EQ. 2.11;

$$\frac{(\partial^2 P)}{(\partial U^2)} > 0, P \uparrow U \uparrow \quad (\text{EQ. 2.11})$$

A seguir, na Figura 2.12, é mostrada uma frente de onda que avança em um corpo, onde há uma separação da região no qual a frente de onda já passou da região que não sofreu interação com a frente da onda de choque.

A Figura 2.12 (a) apresenta um instante de tempo $t = t_0$, onde o pistão está parado dentro do cilindro, e o gás no interior deste cilindro possui uma pressão P_0 , densidade ρ_0 e velocidade $U_0 = 0$.

No momento $t = t_1$, representado pela Figura 2.12 (b), é formada uma região de gás comprimido na frente do pistão, quando este é acelerado contra o gás até alcançar uma velocidade U_p , formando desta maneira um plano, que difere o fluido em movimento do fluido ainda em estado estacionário, sendo chamada de frente de choque (LUZ, 2014). Ainda no instante $t = t_1$, ocorre um deslocamento de $U_s \times t_1$ da região comprimida do gás e um deslocamento de $U_p \times t_1$ da região do pistão. A densidade da região comprimida é alterada para $\rho > \rho_0$ e a pressão é alterada para $P > P_0$.

Na Figura 2.12 (c), onde ocorre um instante $t = t_2$, ocorre um aumento da região da compactação do gás, ao longo do tempo, já que $U_s > U_p$ (CARDOSO, 2005).

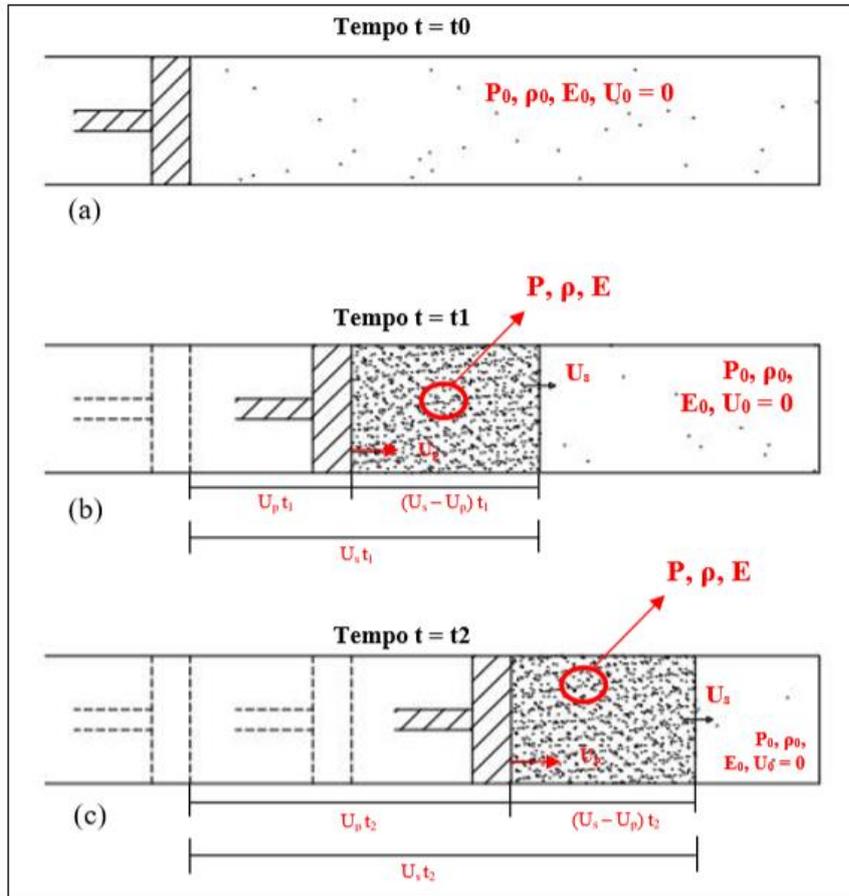


Figura 2.12 – Esquema da propagação de tensões e do comportamento de um material, usando como exemplo um pistão de gás perfeito. (a) momento $t = t_0$ representando o momento antes do impacto do pistão; (b) momento $t = t_1$ mostrando o impacto do pistão e compressão da região de gás; (c) momento $t = t_2$ indicando a contínua compressão e aumento da densidade do gás (adaptado de MEYERS, 1994).

A partir da afirmativa de que uma região com uma maior amplitude de onda se desloca mais rapidamente do que uma região com menor amplitude de onda, é possível definir a onda de choque como uma descontinuidade da pressão, temperatura, densidade ou energia interna. A seguir, na Figura 2.13, é mostrada a reta de Rayleigh para um gráfico de pressão/volume específico. A inclinação apresentada no gráfico é proporcional ao quadrado de U_s , justificando a descontinuidade na densidade ou na pressão no momento do choque.

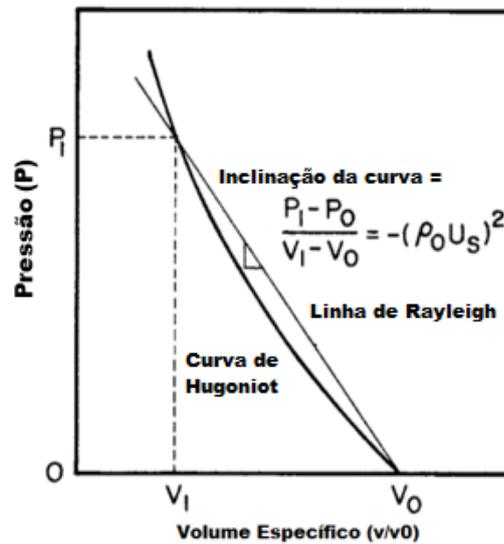


Figura 2.13 – Gráfico indicando a curva característica de Hugoniot (P-V) mostrando a linha de Rayleigh representando a descontinuidade da pressão (adaptado de MEYERS, 1994).

2.7.3 IMPEDÂNCIA SÔNICA

É possível notar a partir das teorias de Rankine (1870) e Hugoniot (1889) que uma relação a partir da densidade pela velocidade de propagação do som é aplicada de forma constante. Esta relação é uma propriedade do material que se chama impedância sônica, representada abaixo na EQ. 2.12 (MEYERS, 1994; BRENNAN, 2007).

$$Z = \rho \times C_0 \quad (\text{EQ. 2.12})$$

Essa impedância sônica indica como será a passagem do som entre dois materiais diferentes, ou seja suas características de reflexão e transmissão. As ondas acústicas são refletidas nas interfaces entre materiais com impedâncias sônicas diferentes, e também na interface deste material com o ar (SANTOS, 2016). A diferença das impedâncias comumente é chamada de descasamento de impedâncias. Quanto maior a variação das impedâncias nos meios, maior será a energia na interface (MEYERS, 1994; BRENNAN, 2007).

Para isso, é utilizado um coeficiente de reflexão (R), dado na EQ. 2.13, que irá determinar a reflexão das ondas acústicas. A transmissão das ondas será definida pelo coeficiente de transmissão (T) (EQ. 2.14) (BRENNAN, 2007):

$$R = \frac{(Z_2 - Z_1)^2}{(Z_2 + Z_1)^2} \quad (\text{EQ. 2.13})$$

$$T = \frac{4 Z_2 Z_1}{(Z_2 + Z_1)^2} \quad (\text{EQ. 2.14})$$

Sendo assim, é possível notar que a baixa diferença das impedâncias sônicas irá provocar uma transmissão de energia acústica máxima. Entretanto, essa maximização irá resultar em uma maior reflexão de energia, facilitando a detecção de heterogeneidades dentro da amostra (BRENNAN, 2007; SANTOS, 2016). Quando uma onda acústica passa pela interface entre dois materiais, esta sofre um desvio na trajetória, sendo assim, a partir de suas propriedades físicas, elásticas e densidade, a velocidade do som no material irá sofrer variação, podendo ocorrer uma refração dessa onda (MEYERS, 1994).

2.7.4 CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS

A técnica de casamento de impedâncias é utilizada para estudar a interação da onda com materiais diferentes. Aplicando o estudo à uma situação de um projétil impactando uma placa de um colete, tem-se um projétil, com uma velocidade V_{imp} que se movimenta até o impacto com um alvo que está em repouso. Este impacto irá gerar duas ondas de choque compressivas, sendo que uma dessas ondas irá se deslocar para dentro do projétil, com uma velocidade U_{s1} , e a outra onda irá se deslocar em direção ao alvo, com uma velocidade U_{s2} . Ainda existe uma parte não comprimida do projétil se movendo com velocidade V_{imp} e uma parte do alvo que ainda está em repouso (MEYERS, 1994).

No instante do impacto, a velocidade V_{imp} das partículas na região comprimida é reduzida e se torna U_{p1} , já no alvo as partículas que se movem nesta direção são aceleradas com velocidade U_{p1} . Para se determinar a pressão gerada durante o impacto, as seguintes condições precisam ser consideradas na interface:

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

Diferentes materiais apresentam diferentes propriedades. Sendo assim, na interface do impacto entre diferentes materiais, pode ocorrer uma transferência da onda de choque, partindo de um meio com uma baixa impedância, e seguindo para um meio com alta impedância, ou então partindo de um meio com alta impedância e seguindo para um meio com baixa impedância (CHOU & HOPKINS, 1972).

A seguir, na Figura 2.14 é apresentado uma mudança de pressão P_1 , partindo para uma pressão de equilíbrio P_2 para os materiais A e B. O projétil é representado neste gráfico pelo material A e o alvo é representado pelo material B. É possível observar que o material A, por possuir menor inclinação da curva de Hugoniot, possui uma menor impedância (MEYERS, 1994; SANTOS, 2016).

Para encontrar a pressão P_2 na interface dos materiais, deve-se calcular U_{P2} na interação entre A e B. Dessa forma, no momento do impacto, a velocidade de A é reduzida de um valor V_{imp} para U_{P2} . A interseção da curva invertida (AR) com a curva do material B faz com que seja possível encontrar a velocidade U_{P2} . A partir de então é possível encontrar os valores de U_{P2} e P_2 a partir das EOS citadas anteriormente (EQ. 2.7).

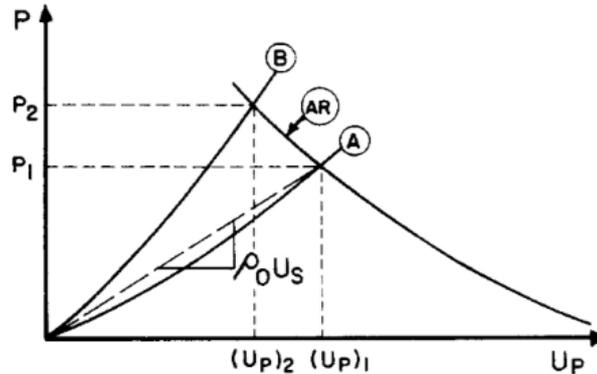


Figura 2.14 – Gráfico da pressão em função da velocidade de partícula da transmissão da onda de choque partindo de um meio com baixa a média impedância (A) para um meio com alta impedância (B) (adaptado de MEYERS, 1994).

A Figura 2.15 demonstra a variação do perfil de pressão em função do tempo. A pressão P_1 muda para P_2 no momento que a frente de choque atinge a interface. Neste momento, ocorre uma decomposição da onda, com uma frente de pressão se propagando em A e outra em B.

Assim, a frente de pressão volta para o material A como uma onda compressiva, com pressão $(P_2 - P_1)$. O pulso continua com sua propagação e a velocidade U_{P2} permanece constante

na região de alta pressão, em A e B, garantindo a igualdade de pressões e das velocidades de partícula (MEYERS, 1994).

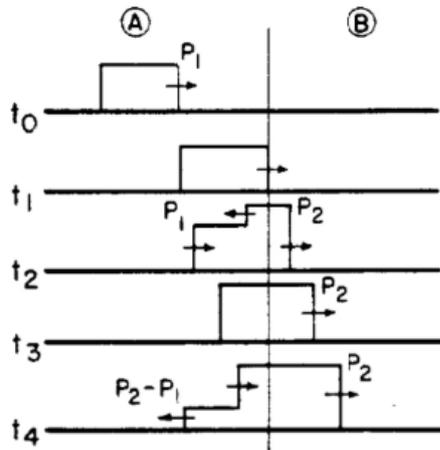


Figura 2.15 – Perfil de pressão da transmissão de uma onda de choque partindo de um meio com baixa a média impedância (A) para um meio com alta impedância (B) (adaptado de MEYERS, 1994).

A seguir, na Figura 2.16 é representada uma interação entre um meio de alta impedância (A) que se choca com um meio de baixa impedância (B). A curva refletida de Hugoniot do material A (AR) ocorre para obter a P_2 e U_{p2} na interface entre A e B. Essa inversão é feita na pressão P_1 , e a interseção da curva AR com a curva Hugoniot direta do material B determina a pressão P_2 .

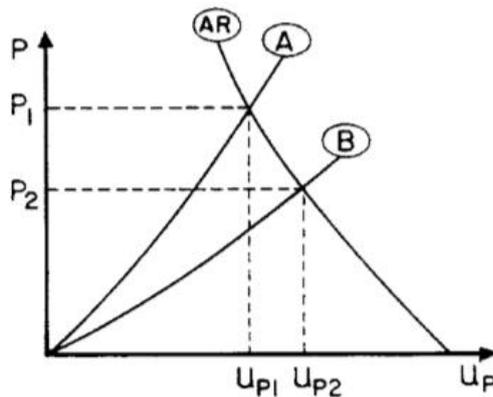


Figura 2.16 - Gráfico da pressão em função da velocidade de partícula da transmissão da onda de choque partindo de um meio com alta impedância (A) para um meio com baixa impedância (B) (adaptado de MEYERS, 1994).

Durante essa interação dos materiais, é possível notar que $P_2 < P_1$, o que produz um pulso que se propagará no material impactante A. Este pulso irá viajar até encontrar a frente de onda primária, e então, surgirá um pulso de tensão trativa, que irá se propagar em ambas as direções (Figura 2.17).

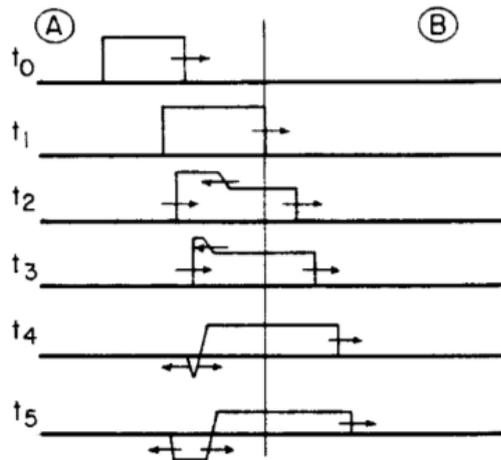


Figura 2.17 – Perfil de pressão da transmissão de uma onda de choque partindo de um meio com alta impedância (A) para um meio com baixa impedância (B) (adaptado de MEYERS, 1994).

A partir de então, se considerarmos um alvo constituído de um material cerâmico, a energia que seria necessária para a onda de choque se propagar é maior, por conta da porosidade destes materiais. Diferente dos materiais metálicos que são totalmente densos, os materiais cerâmicos são porosos, e esses vazios provenientes dos poros dissipam parte da energia da onda de choque, fazendo com que ocorra um aquecimento localizado (CHOU & HOPKINS, 1972). Abaixo, na EQ. 2.15 há uma relação que permite quantificar a energia consumida nos materiais porosos.

$$EN = \frac{P(V_{00}-V)}{2} \quad (\text{EQ. 2.15})$$

Onde:

EN = energia consumida pela onda de choque;

P = pressão;

V_{00} = volume do material poroso antes da passagem da onda;

V = volume comprimido pela aplicação da pressão P após a passagem da onda;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O material em estudo se trata de um sistema cerâmico composto por ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{p Nb}_2\text{O}_5 - 0,5\% \text{p Lif}$), material utilizado pelo grupo de pesquisa de materiais cerâmicos do Instituto Militar de Engenharia (IME), na cidade do Rio de Janeiro/RJ.

3.1.1 ALUMINA

A alumina utilizada nesta pesquisa foi adquirida na empresa Treibacher Scheifmittel e apresenta tamanho médio de partícula na ordem de $3\mu\text{m}$, segundo o fabricante. Na Tabela 3.1 é apresentada a análise química da alumina utilizada.

Tabela 3.1 – Composição química da alumina utilizada.

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

3.1.2 NIÓBIA

A nióbia, utilizada como aditivo de sinterização neste estudo, foi produzida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). A seguir na Tabela 3.2 segue a composição comercial da nióbia segundo a CBMM.

Tabela 3.2 – Composição química da nióbia.

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

3.1.3 FLUORETO DE LÍTIU

O fluoreto de lítio, também utilizado como aditivo de sinterização neste estudo, foi adquirido da empresa Vetec. Segue na Tabela 3.3 a composição química do fluoreto de lítio fornecida pelo fabricante.

Tabela 3.3 – Composição química do Fluoreto de Lítio.

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

3.1.4 POLIETILENOGLICOL

O aditivo orgânico utilizado como elemento ligante dos pós cerâmicos foi o polietilenoglicol, modelo PEG 400, da marca Vetec. Este elemento ligante promove ao corpo verde uma resistência mecânica mínima, para o seu manuseio entre as etapas de prensagem e

sinterização. Durante a sinterização, o PEG é evaporado do sistema cerâmico. Na Tabela 3.4 seguem algumas informações sobre o PEG 400.

Tabela 3.4 – Características e propriedades do polietilenoglicol.

ELEMENTO	ESPECIFICAÇÃO
Metais Pesados	Máx. 5 ppm
Resíduo após ignição	Máx. 0,1%
Cor (alpha)	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

3.2 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

3.2.1 PREPARAÇÃO DA MISTURA DE ADITIVOS

Antes do processamento cerâmico dos pós para a sinterização, é realizada a preparação dos pós de aditivção, sendo a mistura cerâmica composta por 95,5 %p Al_2O_3 + 4 %p Nb_2O_5 + 0,5 %p LiF. A preparação da mistura de pós aditivos ocorre a partir da pesagem dos materiais utilizados. Foi utilizada uma balança digital Gehaka, modelo AG – 200, com precisão de 0,0001g para a pesagem dos materiais. Foram pesados 100g de material (89g de Nb_2O_5 e 11g de LiF, formando uma proporção de 8:1, e 100g de álcool 92,8°, e 100g de bolas de alumina.

Seguinte a separação, ocorreu o processo de moagem. Os componentes separados foram inseridos dentro de um jarro revestido de alumina, parte integrante do moinho de bolas da fabricante Marconi, onde ficaram em processo de agitação para a homogeneização da mistura por um período de 2 horas.

Após a homogeneização da mistura, ela foi retirada do jarro e inserida em um recipiente de vidro o qual foi para a estufa, onde permaneceu por 2 horas para a evaporação do álcool presente e remoção de umidade presente.

Após a secagem das misturas, esta se apresentou em forma de massa, então foi realizada a desaglomeração das partículas destes pós com o auxílio de duas ferramentas: pistilo e almofariz.

Após a desaglomeração das partículas dos pós aditivos, é realizado uma pré-sinterização com a finalidade de provocar formação de fases entre os dois aditivos. Para isso, foi utilizado um forno JUNG, modelo LF 0914. O procedimento consistiu em um aquecimento partindo da temperatura ambiente (25°C) a uma taxa de aquecimento de 3°C/min até a temperatura desejada (630°C, 730°C e 830°C), onde as amostras permaneceram na temperaturas por um período de 1h, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente, também a uma taxa de 3°C/min.

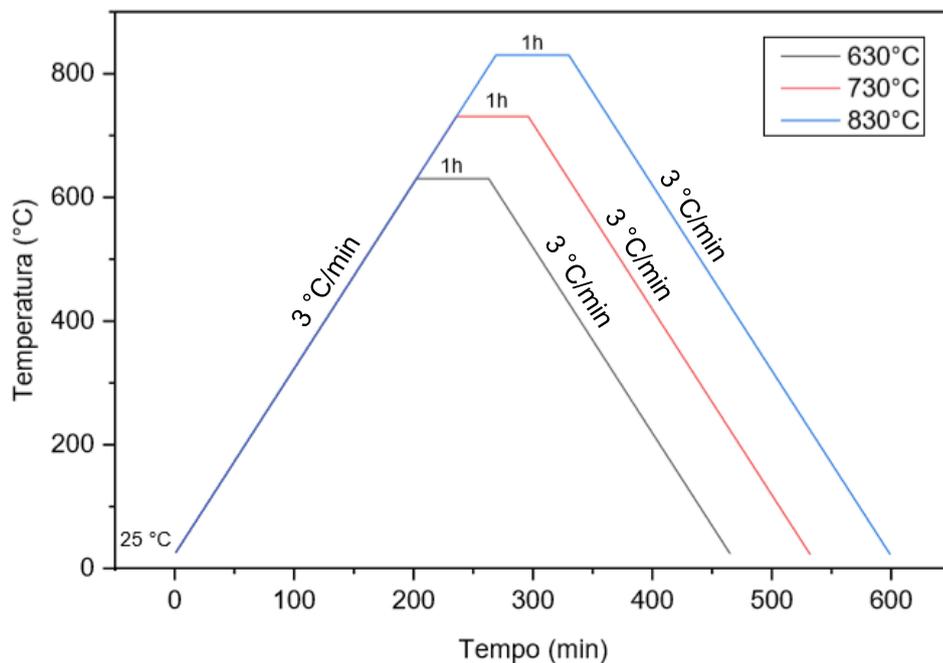


Figura 3.1 – Rota de aquecimento das misturas de aditivos pré-sinterizadas.

3.2.2 PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO CERÂMICO DAS AMOSTRAS

Após o término do tratamento dos aditivos, os pós foram separados para os grupos que seguiram para o processamento cerâmico e sinterização. Para cada grupo de amostra, foram separados 100g de alumina, para o grupo que não recebeu o tratamento térmico, foram adicionados 4g de nióbia (4% em peso) e 0,5g de fluoreto de lítio (0,5% em peso). Também foram separados cerca de 100g de álcool, 93,28g de bolas de alumina e 1,5g (1,5% em peso) de PEG 400, este que foi aquecido a uma temperatura de 70°C, a fim de ser solubilizado para ser depositado na mistura. O equipamento utilizado foi uma placa quente da fabricante FISATOM,

modelo 753. A separação das misturas dos grupos com o tratamento térmico dos aditivos seguiu a mesma regra acima, com a diferença de que ao invés de utilizar 4g de nióbia com 0,5g de fluoreto de lítio, foi utilizada 4,5g da mistura descrita no tópico anterior.

A seguir, nas tabelas 3.5 e 3.6, seguem os valores das massas de cada material utilizado na preparação das misturas.

Tabela 3.5 – Quantidade dos materiais usados na mistura com os aditivos sem pré-sinterização.

ELEMENTOS	QUANTIDADE
Al ₂ O ₃	100g
Nb ₂ O ₅	4g
LiF	0,5g
Álcool 92,8°	100ml
Bolas De Alumina	93,28g

Tabela 3.6 – Quantidade dos materiais usados na mistura com os aditivos com pré-sinterizados.

Componentes da Mistura	Quantidade
Al ₂ O ₃	100g
(Nb ₂ O ₅ + LiF) pré-sinterizado	4,5g
PEG 400	1,5g
Álcool 92,8°	100ml
Bolas De Alumina	93,28g

A homogeneização dos pós foi realizada novamente no moinho de bolas da fabricante Marconi, contudo para uma completa homogeneização da mistura, foi utilizado um tempo total de 12 horas.

Após a homogeneização, a mistura foi levada para a estufa, onde foi observado que com 4h a mistura já estava completamente seca. Trabalhos anteriores adotam o período de tempo de 48h para a secagem completa da mistura, entretanto a moagem estes trabalhos adotam a utilização de água como meio líquido, por isso o tempo consideravelmente maior para a secagem da mistura (LUZ, 2014; JESUS, 2016; SANTOS, 2016; LOPES, 2017).

Em sequência, com a mistura já seca (Figura 3.2), o material seguiu para a etapa de desaglomeração, e em seguida para o peneiramento.



Figura 3.2 – Mistura dos pós cerâmicos retirados da estufa já secos.

Após a secagem, a mistura foi levada para desaglomeração das partículas com o pistilo e almofariz, em seguida, os pós são levados para o peneiramento. É utilizada uma peneira de abertura de 0,250mm (60 mesh) acoplada a um agitador de peneiras da marca +GF+ modelo PSA, onde após os pós serem inseridos na peneira, ela foi agitada durante um período de 3min para a obtenção do tamanho de partícula desejado. Os pós que passam pela peneira são inseridos em um recipiente que retorna para a estufa a fim de evitar que os pós reabsorvam a umidade.

Após o peneiramento, foi realizado a etapa de conformação mecânica dos pós, onde a mistura de pós foi compactada, resultando em um corpo cerâmico a verde, que posteriormente foi sinterizado. A prensagem foi realizada em uma matriz com diâmetro interno de 20mm, constituída de dois punções, sendo um deles móvel, e uma camisa flutuante (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Matriz utilizada para a prensagem das amostras.

Porções de exatas 5g foram pesadas para a introdução dentro da seção circular da matriz. A prensagem foi realizada em uma prensa hidráulica da marca Skay, que possui capacidade de 30ton.

A prensagem das amostras foi executada em 2 passos: no primeiro passo foi aplicado uma pré-carga inicial mínima para manter a camisa flutuante suspensa, já no segundo passo, foi aplicado uma carga total de 1500kg (60MPa), na qual a amostra fica compactada o suficiente para a medição de suas dimensões para o cálculo de densidade a verde.

Com os corpos a verde produzidos, as amostras seguiram para a etapa final do processamento cerâmico. A sinterização das amostras foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME, no forno JUNG, com capacidade de 1700 °C. O ciclo térmico adotado na sinterização das amostras está discriminado abaixo:

- 1) Aquecimento de 25 °C até 158 °C à taxa de 1 °C/min;
- 2) Patamar de aquecimento de 158 °C por 1h;
- 3) Aquecimento de 158°C até 375 °C à taxa de 1 °C/min;
- 4) Aquecimento de 375 °C até 1000 °C à taxa de 8 °C/min;
- 5) Aquecimento de 1000 °C até a temperatura final de sinterização (1400 °C) à taxa de 5 °C/min;
- 6) Patamar de sinterização à temperatura final de sinterização (1400 °C) por 1h;
- 7) Resfriamento das amostras através da inércia do forno após o seu desligamento;

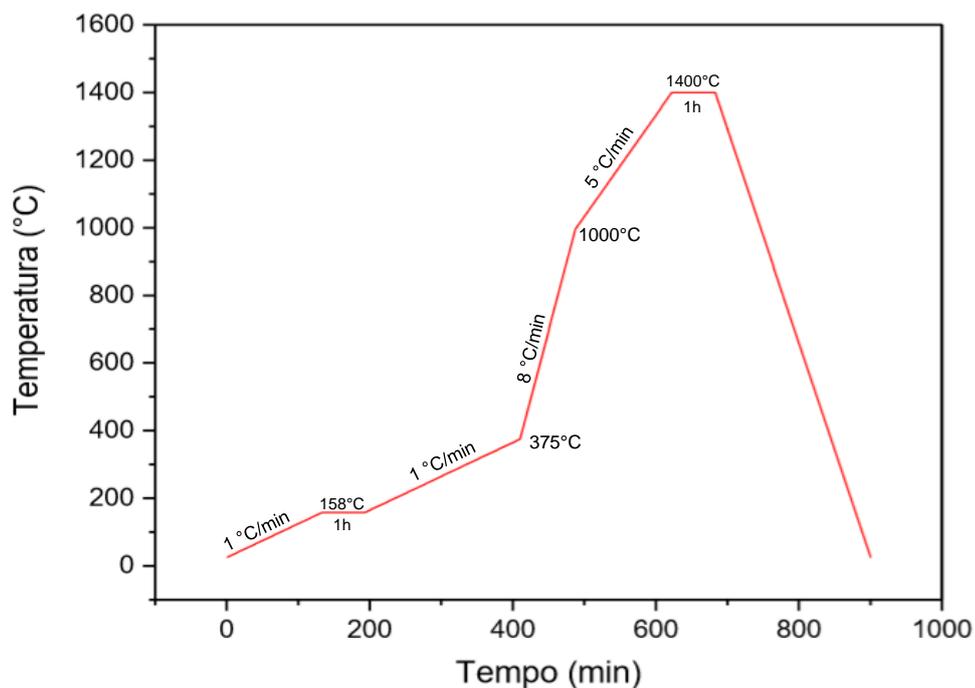


Figura 3.4 – Rota de aquecimento da sinterização dos corpos cerâmicos.

Durante as três primeiras etapas da sinterização, o ligante foi eliminado do corpo cerâmico. A utilização do tempo de 1h na temperatura final de sinterização (1400 °C) deve-se ao fato de que resultados anteriores apresentados por Moraes et al (2017) mostraram que a redução desse tempo de 3h para 1h não influenciou de forma negativa na densificação das amostras. Pesquisas anteriores do grupo de materiais cerâmicos do IME adotaram a inclusão de um patamar de 1h na temperatura de 1000 °C, além de um patamar de 3h na temperatura final de sinterização (1400 °C) (CHAGAS, 2012; LUZ, 2014; JESUS, 2016; SANTOS, 2016; LOPES, 2017). A retirada deste patamar de 1000 °C e a redução para 1h do patamar de 1400 °C, além do aumento da velocidade de aquecimento para 5 °C/min conforme adotado por Santos (2016), possibilitou uma sinterização mais rápida, consequentemente resultando na redução do tempo total de processamento cerâmico. A seguir na Figura 3.5, é apresentado o aspecto das amostras após a sinterização.



Figura 3.5 – Aspecto das pastilhas sinterizadas.

No total, foram sinterizadas 20 amostras divididas em 4 grupos (grupo 0, grupo 1, grupo 2, grupo 3) conforme mostrado abaixo na Tabela 3.7. Cada um desses grupos possui um total de 5 amostras, usadas para caracterização e determinação de suas propriedades e características para cada composição.

Tabela 3.7 – Grupos e blocos das amostras sinterizadas

Grupo	Descrição da Amostra	Nº de Amostras
0	Al ₂ O ₃ - 4%Nb ₂ O ₅ - 0,5% LiF	5
1	Al ₂ O ₃ - 4%Nb ₂ O ₅ - 0,5% LiF (aditivos tratados a 630°C)	5
2	Al ₂ O ₃ - 4%Nb ₂ O ₅ - 0,5% LiF (aditivos tratados a 730°C)	5
3	Al ₂ O ₃ - 4%Nb ₂ O ₅ - 0,5% LiF (aditivos tratados a 830°C)	5

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO A VERDE

A densidade dos corpos a verde foi calculada antes da sinterização, através da diferença da massa sobre volume (EQ. 3.1), já a densificação a verde foi calculada em cima da percentagem da diferença do valor de densidade obtido pela densidade teórica (EQ. 3.2):

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

$$\text{Densif. verde} = \left(\frac{\rho_{verde}}{\rho} \right) \times 100\% \quad (\text{EQ. 3.2})$$

Onde:

ρ_{verde} : densidade do corpo a verde (g/cm^3);

m: massa do corpo (g);

v: volume do corpo (cm^3);

ρ : densidade teórica (g/cm^3);

Densif. Verde: densificação percentual do corpo a verde (%);

A densidade teórica dos corpos a verde foi calculada a partir da regra das misturas, tendo conhecimento dos valores de densidade da alumina, nióbia e do fluoreto de lítio. A Tabela 3.8 apresenta os valores de densidade teórica dos materiais apresentados. Para a pesagem das amostras foi utilizada a balança AG 200 da marca Gehaka, e para a medição de diâmetro e espessura foi utilizado um paquímetro com resolução de 0,5mm.

Tabela 3.8 – Valores de densidade teórica dos materiais utilizados.

Composição em peso	Densidade Teórica (g/cm^3)
100% Al_2O_3	3,98
100% Nb_2O_5	4,6
100% LiF	2,63
95,5% Al_2O_3 + 4% Nb_2O_5 + 0,5% LiF	3,998

3.3.2 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A densidade e densificação das amostras sinterizadas foram calculadas com base na norma ABNT NBR 16661:2017, que é fundamentada no princípio de Arquimedes.

O ensaio de Arquimedes consiste em ferver as amostras em água ultrapura, em um período de 1h com o intuito de remover o ar e as impurezas dos poros. Em seguida, com a balança adaptada, as amostras são retiradas da água ultrapura fervida e são colocadas na balança. Água ultrapura, em temperatura ambiente, foi utilizada para o cálculo da massa imersa (m_i). Em seguida é retirado o excesso de umidade das amostras com a finalidade de calcular a massa úmida (m_u), e por fim as amostras são colocadas na estufa para secarem durante 1h, para então serem pesadas e ser obtido o valor da massa seca (m_s).

Com os valores de (m_i), (m_u) e (m_s), é possível calcular o volume aparente (V_{ap}), densidade aparente (ρ_{ap}) e porosidade aparente (P_{ap}), absorção e densificação, que estão descritas abaixo nas Equações 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

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

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

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

$$\text{absorção (\%)} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{(EQ. 3.6)}$$

$$\text{Densificação (\%)} = \frac{\rho_{ap}}{\rho} \quad \text{(EQ. 3.7)}$$

3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X é utilizada para identificar as fases e estruturas cristalinas presentes nos materiais. O princípio desta técnica se baseia no espalhamento do feixe de raios X no material, quando os átomos interagem uns com os outros, dispostos em arranjo cristalino

ou não. Dessa forma, é medida a intensidade dos feixes refletidos e as distâncias interplanares seguindo os princípios da Lei de Bragg.

O ensaio de difração de raios X das amostras em pó foi realizado no Instituto de Engenharia Nuclear da UFRJ (IEN), no equipamento da fabricante Shimadzu, modelo XRD-6000.

A difração de raios X das amostras sinterizadas foi realizado no IME, com o equipamento X'Pert Pro da Panalytical. Foram realizadas as análises de DRX dos pós de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e LiF, como recebidos. As análises foram realizadas com faixa de varredura de 20° a 90° , com passe de $0,02^\circ$ e tempo de 2 segundos, utilizando tubo de cobalto, potência de 40 KV e corrente de 40 mA.

3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura tem o intuito de fornecer informações rápidas com a identificação de elementos químicos, a morfologia de materiais sólidos, além da análise de suas características microestruturais. O princípio da técnica de microscopia eletrônica de varredura se dá em um feixe de elétrons acelerados por um canhão de elétrons, este feixe quando entra em interação com a amostra, varre a superfície desta amostra, gerando uma série de sinais, que são utilizados para formar as imagens e dessa maneira obter informações sobre a topografia das amostras. Devido a sua elevada capacidade de alta resolução, este equipamento permite o registro de imagens da superfície de fratura das amostras, bem como estimar o tamanho médio dos grãos (LOPES, 2017). A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada no IME em um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250.

3.3.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para a análise e interpretação dos dados obtidos, foram utilizados os métodos estatísticos de média e desvio padrão para a obtenção de resultados mais precisos possível em cima da quantidade de amostras analisadas.

A inferência estatística faz afirmações de um conjunto representativo de valores (denominado amostra) e propaga essas informações sobre todo o conjunto (denominado

população). Entre as ferramentas existentes, optou-se pelo teste de hipóteses e análise de variância, representada pelo teste t. Este teste compara resultados de grupos sob determinadas condições experimentais. Para isto, dividiu-se as configurações de materiais pesquisados neste trabalho em grupos da seguinte maneira:

- Grupo 0 (sem pré-sinterização) – grupo de controle;
- Grupo 1 (aditivos pré-sinterizados a 630°C) – grupo de tratamento;
- Grupo 2 (aditivos pré-sinterizados a 730°C) – grupo de tratamento;
- Grupo 3 (aditivos pré-sinterizados a 830°C) – grupo de tratamento;

Os grupos foram submetidos às mesmas condições experimentais para comparação dos resultados, e dessa maneira, verificar se a temperatura utilizada no tratamento dos aditivos de sinterização surtiu algum efeito nas amostras.

3.3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A técnica de caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite compreender uma série de transformações físicas e químicas a partir da variação de sua entalpia. Esta técnica visa a análise da propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação que é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica.

As análises de DSC foram realizadas nas dependências do IME, com o equipamento da Fabricante Netsch modelo DSC-404. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, com a temperatura variando entre 50 e 1000°C.

3.3.7 CASAMENTO DAS IMPEDÂNCIAS DE CHOQUE

A técnica de casamento de impedância de choque foi utilizada para determinar a pressão e a velocidade de partícula nas interfaces dos materiais para uma simulação de um ensaio

balístico. Estes valores são obtidos a partir das curvas de Hugoniot características de cada material (projétil e alvo). A curva Hugoniot de cada alvo é obtida com a relação apresentada na EQ. 3.14.

$$P = \rho_0 (C_0 + S U_P) U_P \quad (\text{EQ. 3.14})$$

A curva Hugoniot para o projétil, Hugoniot Invertida, é apresentada na EQ. 3.15.

$$P = \rho_0 [C_0 + S (V_{\text{imp}} - U_P)] (V_{\text{imp}} - U_P) \quad (\text{EQ. 3.15})$$

Onde:

P = Pressão final;

ρ_0 = Densidade inicial;

C_0 = Velocidade de onda elástica;

S = Constante de sensibilidade ao choque;

U_P = Velocidade de partícula nas interfaces dos materiais;

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DRX DOS PÓS ADITIVOS

Para a obtenção dos difratogramas dos materiais em pó foram utilizados os aditivos (Nb_2O_5 – LiF) com a pré-sinterização feita em 3 faixas de temperatura (630 °C, 730 °C e 830 °C). A seguir, nas Figuras 4.1 a 4.6 estão os difratogramas das respectivas amostras com a indexação e quantificação das fases encontradas nas amostras em pó.

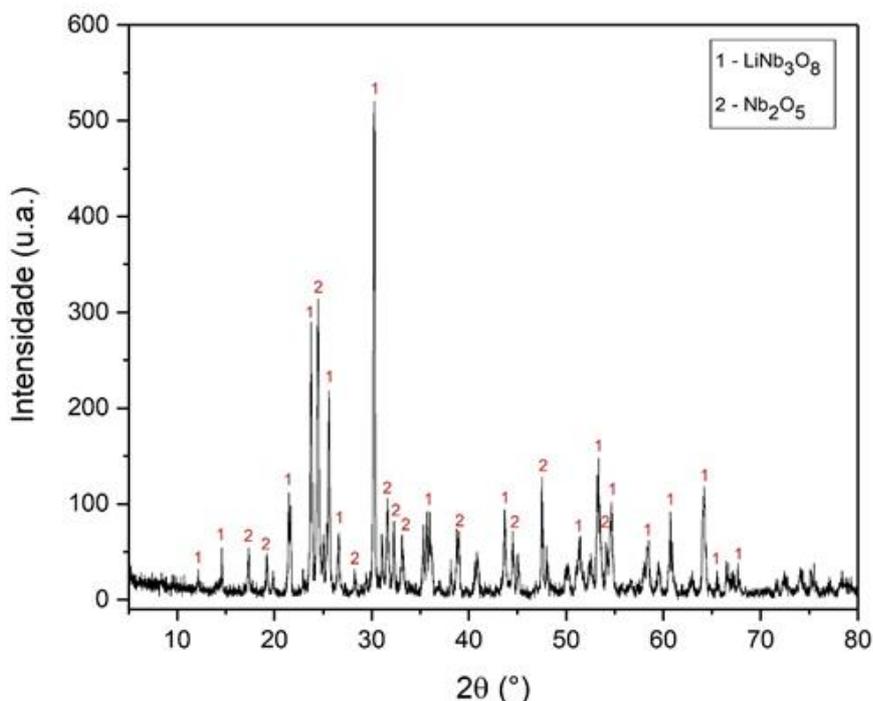


Figura 4.1 – Difratograma da amostra de Nb_2O_5 – LiF com pré-sinterização de 630°C.

É possível observar que durante a pré-sinterização dos aditivos, houve a formação da fase LiNb_3O_8 , indicada pela ficha JCPDS 00-075-2154 (*Lithium Niobium Oxide*). No difratograma também há a presença de picos de Nb_2O_5 , indicado pela ficha JCPDS 00-030-0872. O LiF não se mostra presente no difratograma, pois com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico, ele se dissocia e se junta com partes da Nb_2O_5 , formando a fase LiNb_3O_8 . A degradação do LiF e a sua interação com a Nb_2O_5 formando a fase LiNb_3O_8 foi quantificada através da

análise de Rietveld apresentada abaixo na Figura 4.2, onde a fase LiNb_3O_8 representa metade da composição da amostra em pó analisada na temperatura de 630°C .

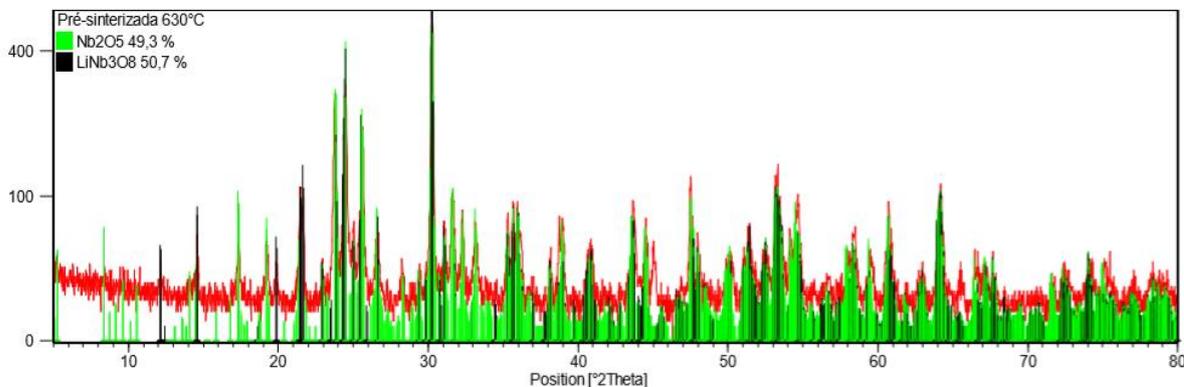


Figura 4.2 – Análise de Rietveld de amostra em pó com pré-sinterização a 630°C .

A seguir, na Figura 4.3 segue o difratograma da amostra em pó que passou pelo tratamento térmico a temperatura de 730°C .

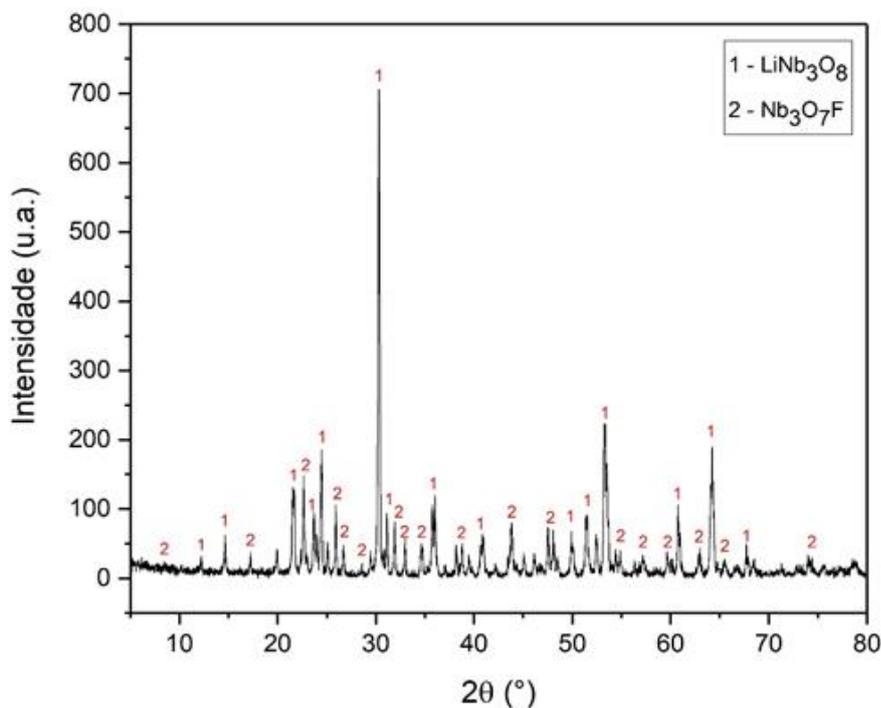


Figura 4.3 – Difratograma da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$ com pré-sinterização de 730°C .

Como mostrado no difratograma acima, a amostra em pó com pré-sinterização a 730°C apresentou as fases LiNb_3O_8 e a fase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, representada pela ficha JCPDS 01-074-2363

(*Niobium Oxide Fluoride*). A fase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ se forma em elevadas temperaturas e pressões a partir da decomposição do composto NbO_2F , ou a partir da decomposição de um fluoreto e sua interação com a Nb_2O_5 (IDREES et al., 2013). Através da análise de Rietveld mostrada abaixo na Figura 4.4 foi possível quantificar as duas fases presentes, no qual a fase LiNb_3O_8 representa 75,8% da composição, enquanto a fase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ possui somente 24,2% da composição analisada.

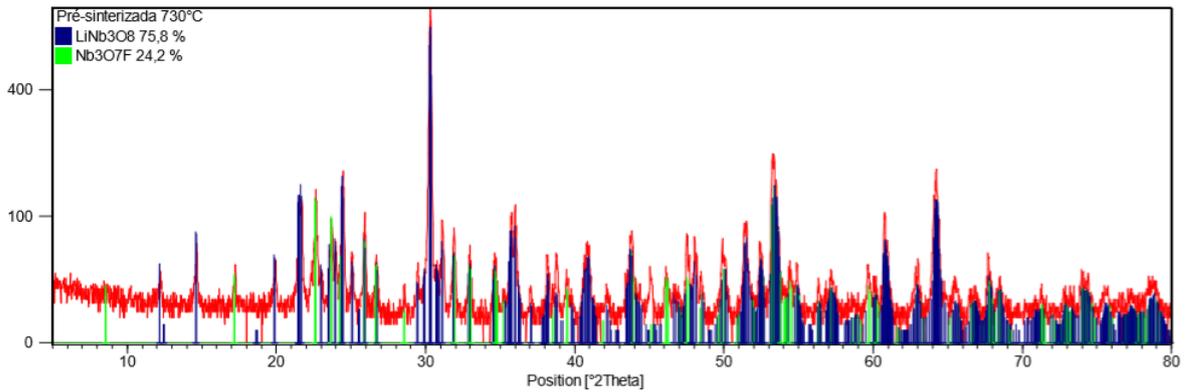


Figura 4.4 – Análise de Rietveld de amostra em pó com pré-sinterização a 730°C.

A seguir, na Figura 4.5 está o difratograma referente a amostra que passou pela pré-sinterização a temperatura de 830 °C.

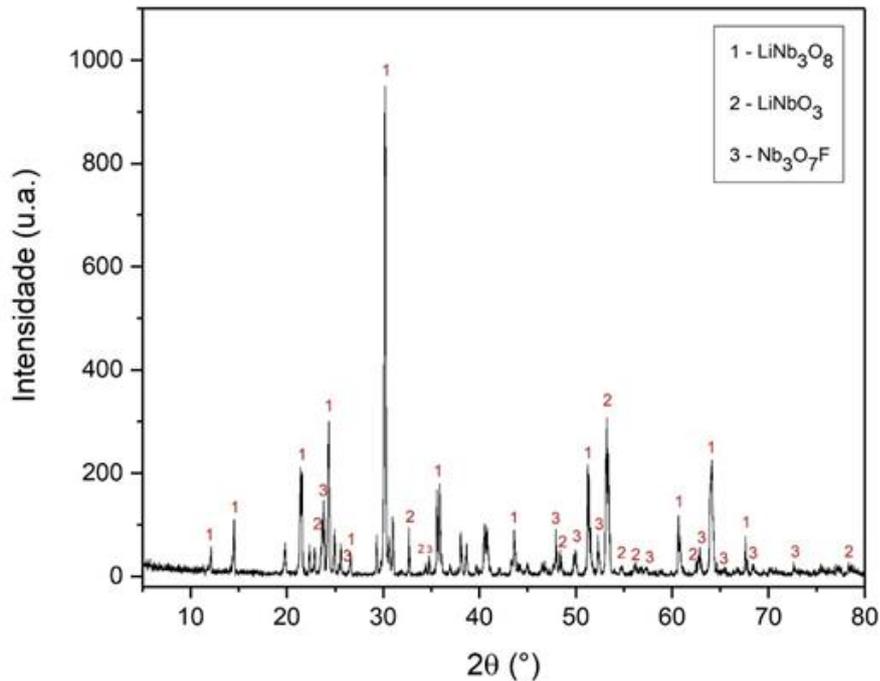


Figura 4.5 – Difratograma da amostra de Nb_2O_5 – LiF com pré-sinterização de 830°C.

No difratograma acima existem picos referentes a 3 fases encontradas na análise, LiNb_3O_8 , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, estas duas também encontradas nos difratogramas das figuras 4.1 e 4.3, e a fase LiNbO_3 , representada pela ficha JCPDS 01-074-2239 (*Lithium Niobium Oxide*). Esta fase começa a se formar a partir da decomposição das outras 2 fases presentes (LiNb_3O_8 e $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$). A medida em que a temperatura é elevada, estas fases se decompõem e dão origem ao LiNbO_3 (IDREES et al., 2013). Pela análise de Rietveld, é possível notar que na temperatura de 830°C a fase LiNbO_3 se encontra no início de sua formação, apresentando uma porcentagem de 4,6%, já a fase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ apresenta 14,9%, tendo sua porcentagem na amostra reduzida, em comparação a amostra com pré-sinterização a 730°C . Isto se dá a decomposição da fase com o acréscimo da temperatura. Já a fase LiNb_3O_8 apresentou um aumento na composição da amostra, com teor de 80,5%, esta fase teve uma melhor formação por conta da difusão, e sua decomposição para a formação da fase LiNbO_3 não foi significativa, sendo esta decomposição mais acentuada na fase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$.

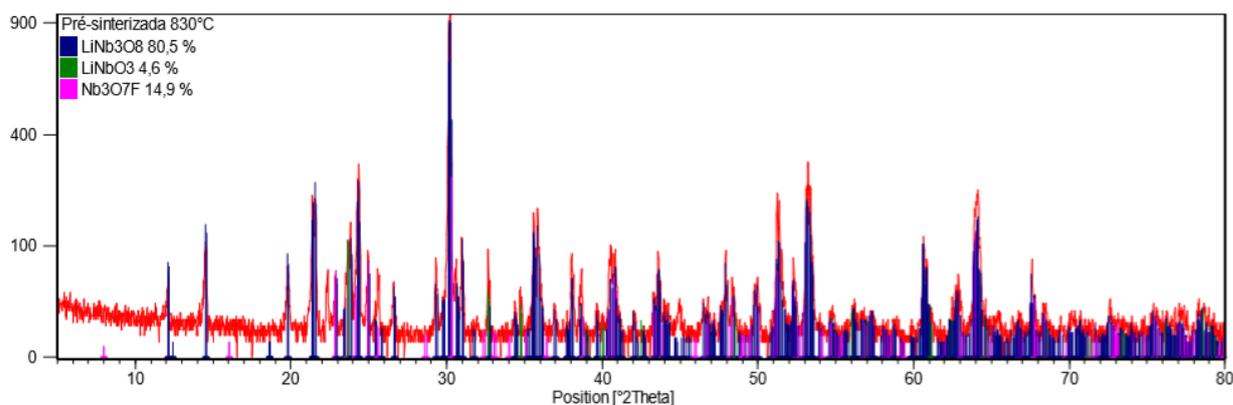


Figura 4.6 – Análise de Rietveld de amostra em pó com pré-sinterização a 730°C .

4.2 DRX DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A seguir, nas Figuras 4.7 e 4.8, estão presentes os difratogramas com a indexação dos picos e quantificação de todas as fases presentes nas amostras sinterizadas.

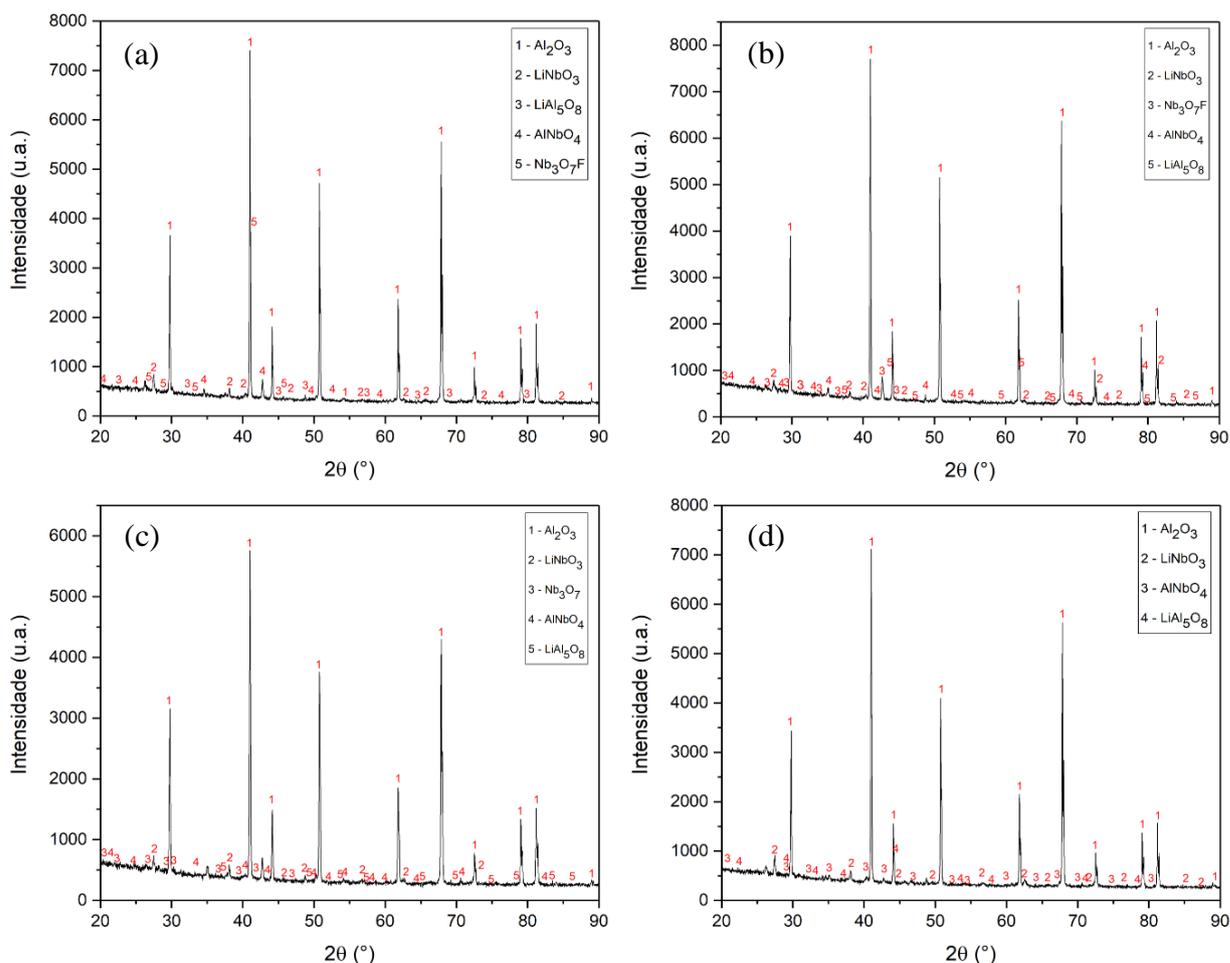


Figura 4.7 – Difratomogramas das amostras sinterizadas: (a) Grupo 0 – sem pré-sinterização; (b) Grupo 1 – pré-sinterizado a 630 °C; (c) Grupo 2 – pré-sinterizado a 730 °C; (d) Grupo 3 – pré-sinterizado a 830 °C.

A Al_2O_3 representada pela ficha JCPDS 00-046-1212 apareceu nos difratogramas com maior presença, pelo fato da composição de todas as amostras sinterizadas ser constituída quase que inteiramente de alumina. No total 5 fases foram encontradas nos difratogramas, sendo essas as seguintes:

- Al_2O_3 (*Corundum*) – JCPDS 00-046-1212;
- LiNbO_3 (*Lithium Niobium Oxide*) - JCPDS 01-074-2239;
- LiAl_5O_8 (*Lithium Aluminium Oxide*) – JCPDS 00-038-1425;
- AlNbO_4 (*Aluminium Niobium Oxide*) – JCPDS 00-026-0030;
- $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ (*Niobium Oxide Fluoride*) – JCPDS 00-019-0685.

A fase chamada niobato de alumínio (AlNbO_4) encontradas nos difratogramas, já foi encontrada anteriormente em outros trabalhos (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; SANTOS,

2016; MARÇAL, SANTOS E LOURO, 2017). A formação dessa fase ocorre a partir da homogeneização, no qual por meio de moinhos e utilizando Al_2O_3 e Nb_2O_5 como precursores é obtido esta fase (BATALHA et al., 2019). Através do refinamento de Rietveld apresentado na Figura 4.8, nota-se que sua porcentagem na amostra foi baixa, com menos de 1% em todas as amostras.

Já a fase LiNbO_3 se forma a partir da degradação da fase LiNb_3O_8 em temperaturas superiores a $850\text{ }^\circ\text{C}$. A partir dessa degradação, a relação atômica de Li para Nb diminui, formando outras fases tais como LiNbO_2 (esta não presente nos resultados experimentais) e LiNbO_3 (SVAASAND et al., 1974; ZHUKOV et al., 2018).

A fase LiAl_5O_8 é encontrada por Santos (2016) em porcentagens de LiF a partir de 1,0% a partir de $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Aoyama et al. (2013) sintetizaram pós de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ e LiAl_5O_8 a partir da composição de precursor de gel apropriada de $\text{Li}/\text{Al} = 1/1$ e $\text{Li}/\text{Al} = 1/5$, respectivamente. O gel precursor com $\text{Li}/\text{Al} = 1/5$ foi convertido em LiAl_5O_8 a 800°C . A partir da temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, o LiAl_5O_8 começa a se decompor para a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por conta de sua porcentagem abaixo de 1% em todas as amostras, sua provável degradação se deu pela evaporação por conta de uma fase líquida chamada de lítia (Li_2O). Todas as amostras apresentaram entre 0,1 a 0,6% da fase LiAl_5O_8 em sua composição.

A baixa porcentagem das fases formadas além da Al_2O_3 se dá pelo seu consumo durante a sinterização. Teores em peso dos precursores Nb_2O_5 e LiF são baixos o que também justifica as quantificações abaixo de 1%.

A fase $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ também se apresentou em uma baixa quantidade, conforme os gráficos da análise de Rietveld apresentadas na Figura 4.8. Sua porcentagem entre 0,4 a 0,6% nas amostras indica que esta fase serviu como acelerador de difusão, sendo consumida ao longo da sinterização.

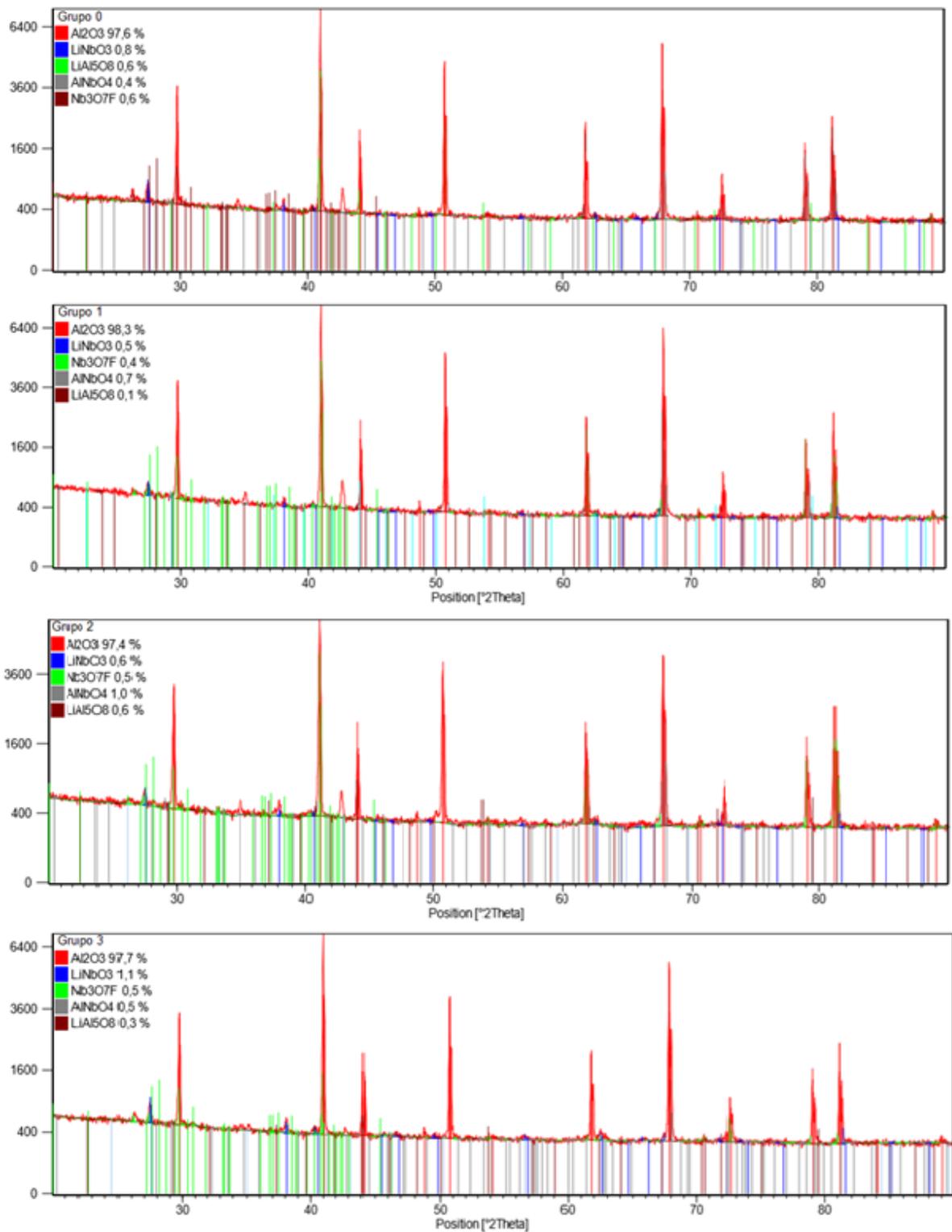


Figura 4.8 – Refinamento de Rietveld com a quantificação das fases formadas nas amostras.

4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A seguir, na Figura 4.9 é apresentado o gráfico do DSC gerado para as amostras de Nb₂O₅-LiF.

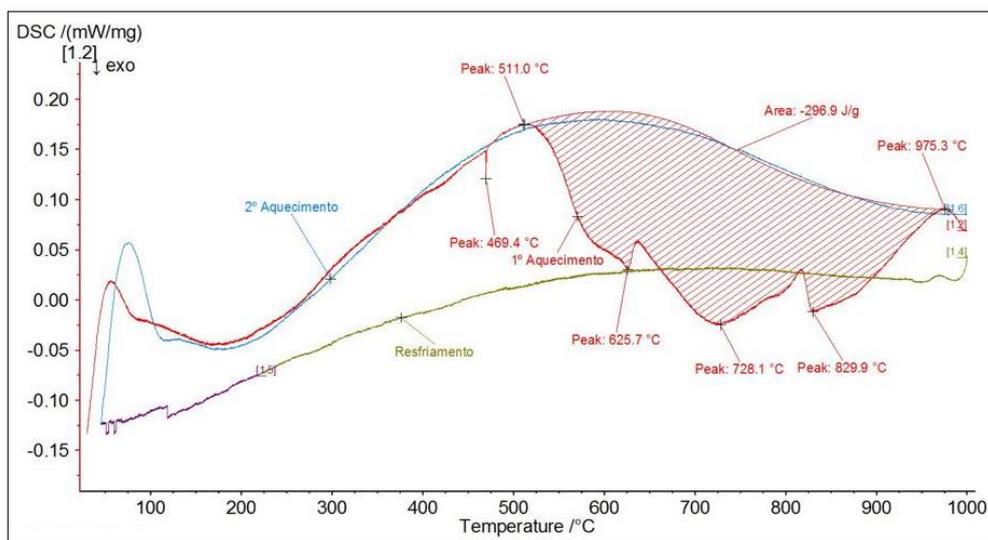


Figura 4.9 – Gráfico de DSC da amostra de Nb₂O₅ – LiF.

A partir do gráfico exibido na Figura 4.9, conclui-se que durante o primeiro aquecimento houve a presença de dois picos de variação de energia, que podem ser associados ao início de uma formação da fase LiNb₃O₈, resultante da interação da Nb₂O₅ com o LiF.

Logo após, na temperatura de 625,7°C houve uma nova variação de energia, mais acentuada que a primeira, seguida por novas variação nas temperaturas de 728,1°C e 829,9°C. Segundo Liu (2006), este pico exotérmico próximo a temperatura de 630°C está associado a formação da fase LiNbO₃. Entretanto, como é mostrado na difração de raios X, a formação da fase LiNbO₃ ocorreu somente durante a pré-sinterização na temperatura de 830 °C. As reações térmicas referentes as variações nas faixas de 728,1 °C e 829,9 °C indicam o coalescimento da fase LiNb₃O₈ e a formação da fase Nb₃O₇F.

Foi realizado um segundo aquecimento na amostra para tentar descobrir se poderia haver novas reações térmicas nas amostras em pó, contudo não houve nada que acusasse algum fenômeno através da variação de energia. Isto prova que as transformações ocorridas durante o primeiro aquecimento são irreversíveis, já que permanece desta maneira após o resfriamento e novos aquecimentos.

A seguir na Figura 4.10 seguem os gráficos de DSC das amostras de pó compostas por Al_2O_3 dopadas com a $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$ sem pré-sinterização e com a pré-sinterização nas 3 faixas de temperatura.

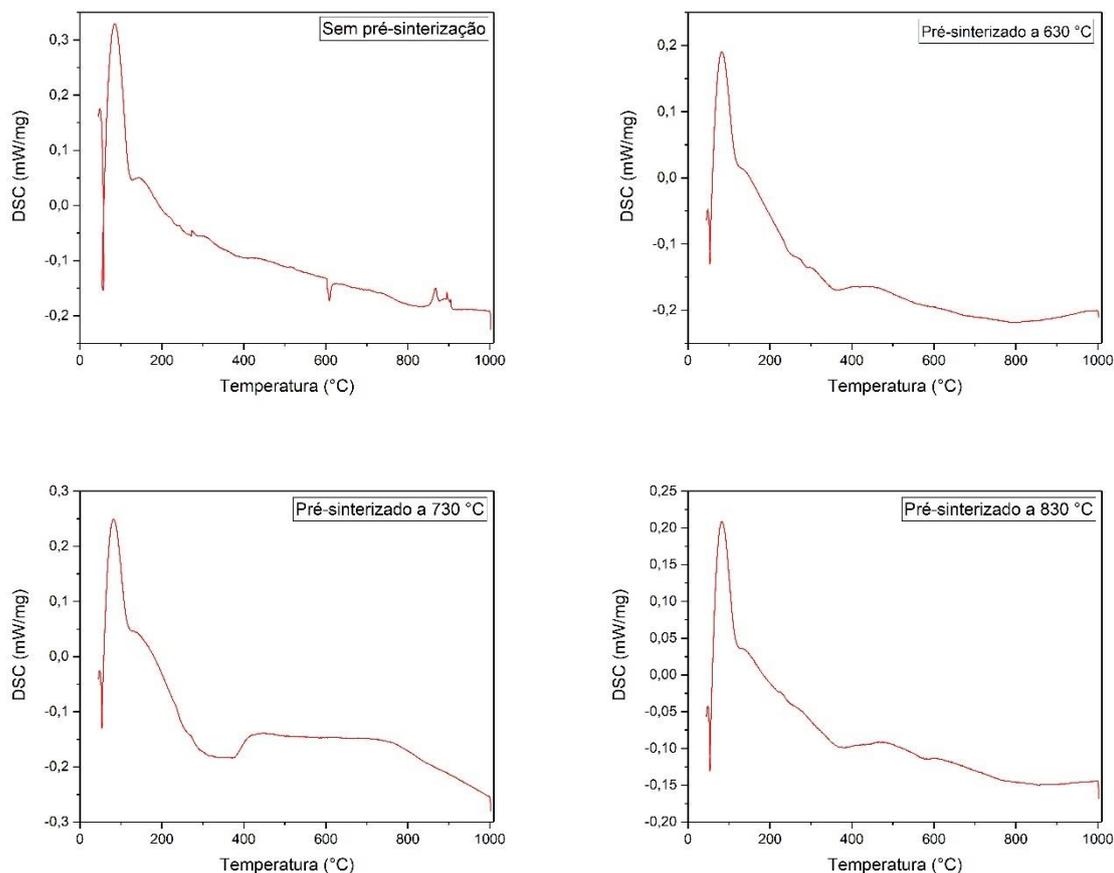


Figura 4.10 – Gráficos de DSC das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$.

A partir dos resultados de DSC das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF}$ foram formados os grupos de amostras com o pré-tratamento dos aditivos nas temperaturas de 630 °C, 730 °C e 830 °C. Nos resultados de DSC das amostras com alumina é possível observar que as fases formadas anteriormente no pré-tratamento térmico dos aditivos são irreversíveis, dessa forma o gráfico não apresenta as curvas características das formações de fases nas faixas características de temperatura.

Todas as amostras começam a apresentar reações térmicas na faixa de temperatura que compreende dos 200 °C até 400 °C, esta variação térmica ocorre por conta do processo de eliminação do ligante utilizado para conferir resistência aos corpos a verde. Na amostra sem pré-tratamento térmico, em uma temperatura de aproximadamente 620 °C ocorre a variação térmica referente a formação de LiNb_3O_8 , seguida por reações endotérmicas em temperaturas

próximas a 900 °C, que são características da fusão do LiF e da formação das fases LiNbO₃ e LiAl₅O₈.

4.4 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO A VERDE DAS AMOSTRAS

A seguir na Tabela 4.1, são apresentados os resultados de densidade e densificação a verde das amostras. Estes valores foram obtidos entre as etapas de prensagem e sinterização. Assim que a amostra é retirada da matriz, ela é pesada e tem suas medidas aferidas (altura e diâmetro) para os cálculos que se baseiam na razão da massa pelo volume da amostra (densidade a verde) e pelo percentual da densidade obtida em cima da densidade teórica (densificação a verde), tendo como os valores de densidade teórica os dados da Tabela 3.7.

Tabela 4.1 – Valores de densidade e densificação a verde das amostras produzidas.

GRUPO	AMOSTRA	DENSIDADE À VERDE (g/cm ³)	MÉDIA + DESVIO PADRÃO (g/cm ³)	DENSIFICAÇÃO À VERDE (%)	MÉDIA + DESVIO PADRÃO (%)
0 (aditivos sem pré-sinterização)	01	2,347	2,254 ± 0,092	58,71	56,38 ± 2,32
	02	2,208		55,25	
	03	2,317		57,95	
	04	2,282		57,09	
	05	2,116		52,92	
1 (aditivos pré-sinterizados a 630°C)	11	2,247	2,225 ± 0,021	56,22	55,68 ± 0,53
	12	2,196		54,93	
	13	2,237		55,96	
	14	2,211		55,32	
	15	2,238		55,98	
2 (aditivos pré-sinterizados a 730°C)	21	2,203	2,237 ± 0,027	55,11	55,97 ± 0,67
	22	2,263		56,61	
	23	2,253		56,35	
	24	2,255		56,42	
	25	2,214		55,38	
3 (aditivos pré-sinterizados a 830°C)	31	2,230	2,227 ± 0,017	55,96	56,89 ± 0,44
	32	2,248		56,40	
	33	2,228		55,91	
	34	2,199		55,17	
	35	2,234		56,05	

Os valores de densificação a verde das amostras não tiveram variações significativas, mostrando que a pré-sinterização dos aditivos não resultou em nenhuma mudança na densificação a verde. A seguir, na Figura 4.11 segue o gráfico relacionando os resultados de densificação a verde de cada grupo de amostras.

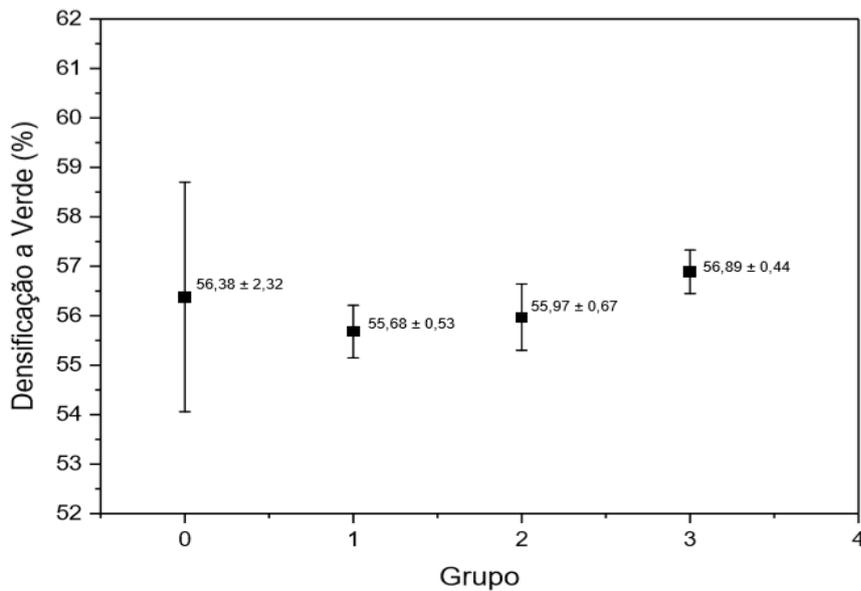


Figura 4.11 – Gráfico indicando a densificação a verde das amostras.

Araújo et al (2019) explica que, para uma densificação satisfatória durante a sinterização, é necessário que os valores de densificação a verde sejam superiores a 55% da densidade teórica do material conformado, onde quanto maior a densificação a verde do corpo cerâmico, maior a densificação final do corpo cerâmico sinterizado.

4.5 DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Os valores de densidade aparente e densificação das amostras já sinterizadas foram obtidos a partir das EQ 3.3; 3.4; 3.5; 3.6 e 3.7 descritas no tópico 3.3.2 deste trabalho, sendo essas equações regidas pelas normas ABNT NBR 16661:2017 A seguir, na Tabela 4.2 estão os valores das amostras sinterizadas.

Tabela 4.2 – Valores de densidade e densificação das amostras sinterizadas.

GRUPO	AMOSTRA	DENSIDADE (g/cm ³)	MÉDIA + DESVIO PADRÃO (g/cm ³)	DENSIFICAÇÃO (%)	MÉDIA + DESVIO PADRÃO (%)
0 (aditivos sem pré-sinterização)	01	3,708	3,683 ± 0,016	92,74	92,13 ± 0,40
	02	3,684		92,14	
	03	3,674		91,90	
	04	3,665		91,67	
	05	3,688		92,24	
1 (aditivos pré-sinterizados a 630°C)	11	3,653	3,657 ± 0,023	91,37	91,49 ± 0,58
	12	3,683		92,12	
	13	3,681		92,07	
	14	3,639		91,02	
	15	3,633		90,87	
2 (aditivos pré-sinterizados a 730°C)	21	3,652	3,674 ± 0,049	91,34	91,89 ± 1,25
	22	3,658		91,49	
	23	3,629		90,77	
	24	3,673		91,87	
	25	3,759		94,02	
3 (aditivos pré-sinterizados a 830°C)	31	3,707	3,714 ± 0,022	92,72	92,91 ± 0,57
	32	3,692		92,34	
	33	3,753		93,87	
	34	3,710		92,79	
	35	3,712		92,84	

As diferentes temperaturas de pré-sinterização dos pós tiveram baixa influência na densificação do material. As condições de processamento foram as mesmas para todas as amostras.

As amostras que tiveram o tratamento dos aditivos à 630°C (grupo 1) apresentaram a menor densificação no valor de 91,49 ± 0,58%. Já as amostras que tiveram o tratamento térmico na temperatura de 730°C (grupo 2) tiveram um resultado de densificação ligeiramente superior obtendo valor de 91,89 ± 1,25%.

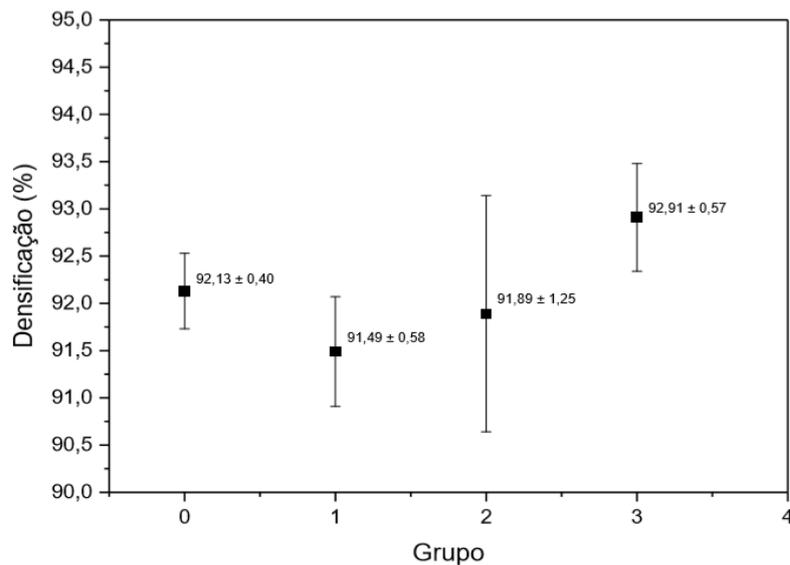


Figura 4.12 – Gráfico indicando a densificação das amostras sinterizadas.

O aumento na densificação do grupo 3 em relação aos grupos 1 e 2 pode ter relação com o fato de a temperatura da pré-sinterização dos aditivos neste grupo ter sido maior, ocasionando uma maior dispersão da fase líquida nos poros e proporcionando uma maior interação entre o LiF e o Nb₂O₅, formando as fases Nb₃O₇F e LiNbO₃, presentes no difratograma dos pós com pré-sinterização a 830 °C e que são característicos ao grupo 3. Estas fases servem como catalisadores de difusão para melhorar a sinterização do corpo cerâmico (SANTOS et al, 2018).

Os resultados de densificação atingiram valores semelhantes e compatíveis com pesquisas anteriores. Gomes (2004) verificou que com a composição de Al₂O₃ + 4%Nb₂O₅ foi possível obter densificação aproximada em 90%. Trindade (2012) com essa mesma composição em um patamar de sinterização de 1400 °C e tempo de sinterização de 12 h encontrou uma densificação de 93,9%. Jesus (2016) com a inserção de 1% de LiF como segundo aditivo de sinterização ao composto cerâmico encontrou uma densificação de 93,08% com o período de sinterização de 3h. Santos et al (2017) ajustando o valor de LiF para 0,5% no composto, e período de sinterização de 3 h atingiu densificação de 93,98%.

As médias de densificação são ligeiramente inferiores aos valores encontrados na literatura, entretanto as variações nas etapas do processamento tais como a troca de água por álcool para a homogeneização, redução no tempo de secagem de 48h para 4h, a retirada do patamar de 1000 °C e a redução para 1h no patamar de 1400 °C durante a sinterização podem ter causado essa leve redução na densificação média das amostras. Contudo, o tempo total de processamento ficou consideravelmente mais rápido. Para fins de comparação, é apresentado a seguir na Tabela 4.3 a comparação do tempo de processamento total adotado neste trabalho com o tempo de processamento adotado em trabalhos anteriores.

Tabela 4.3 – Comparação do tempo de processamento cerâmico.

PRESENTE TRABALHO	JESUS, 2016; SANTOS, 2016; LOPES, 2017
Separação de misturas de aditivos – 30 min Homogeneização dos aditivos – 120 min Secagem dos aditivos – 120 min Desaglomeração dos aditivos – 30 min Pré-sinterização dos aditivos – 600 min Separação da mistura para sinterização – 30 min Homogeneização da mistura – 720 min Secagem da mistura – 240 min Desaglomeração e peneiramento – 60 min Prensagem dos corpos a verde – 120 min Sinterização – 796 min	Separação – 30 min Homogeneização – 480 min Secagem – 2880 min Desaglomeração e peneiramento – 60 min Prensagem – 120 min Sinterização – 1230 min
Total – 2866 min (~ 48h)	Total - 4800 min (80h)

Como apresentado na Tabela 4.3, as alterações adotadas no processamento cerâmico realizado neste trabalho possibilitaram a redução de 32h no tempo total de processamento, mostrando que a redução de aproximadamente 2% na densificação total das amostras em comparação com a literatura pode não ser um ponto negativo quando é levado em consideração o a economia de tempo na produção.

A seguir, na Tabela 4.4 são apresentados os valores de porosidade das amostras sinterizadas. A absorção de água é uma das propriedades onde é possível observar o comportamento do material em termos de aplicação prática, visto que ela está relacionada com a porosidade do material, que tem grande influência na vida útil e na aplicação dos materiais (MENDONÇA et al., 2015).

Tabela 4.4 – Valores de porosidade das amostras sinterizadas.

GRUPO	AMOSTRA	POROSIDADE (%)	MÉDIA + DESVIO PADRÃO (%)
0 (aditivos sem pré-sinterização)	01	1,22	1,31 ± 0,12
	02	1,17	
	03	1,36	
	04	1,50	
	05	1,34	
1 (aditivos pré-sinterizados a 630°C)	11	1,63	1,68 ± 0,21
	12	1,46	
	13	1,56	
	14	1,78	
	15	2,01	
2 (aditivos pré-sinterizados a 730°C)	21	1,56	1,43 ± 0,20
	22	1,59	
	23	1,59	
	24	1,15	
	25	1,30	
3 (aditivos pré-sinterizados a 830°C)	31	0,39	0,56 ± 0,38
	32	1,25	
	33	0,33	
	34	0,42	
	35	0,43	

A porosidade segue uma tendência inversa à densificação: Quanto maior a densificação, menor a capacidade do material de absorver a água e umidade. Seguindo esta afirmativa, é observado que as amostras do grupo 1 tiveram a maior absorção de água dentre todos os grupos, com valor de $1,68 \pm 0,20\%$, resultado de uma menor densificação de todas as amostras do grupo. O grupo 3 obteve o melhor resultado, apresentando a menor quantidade média de poros ($0,56 \pm 0,38\%$), proveniente da densificação mais alta apresentada.

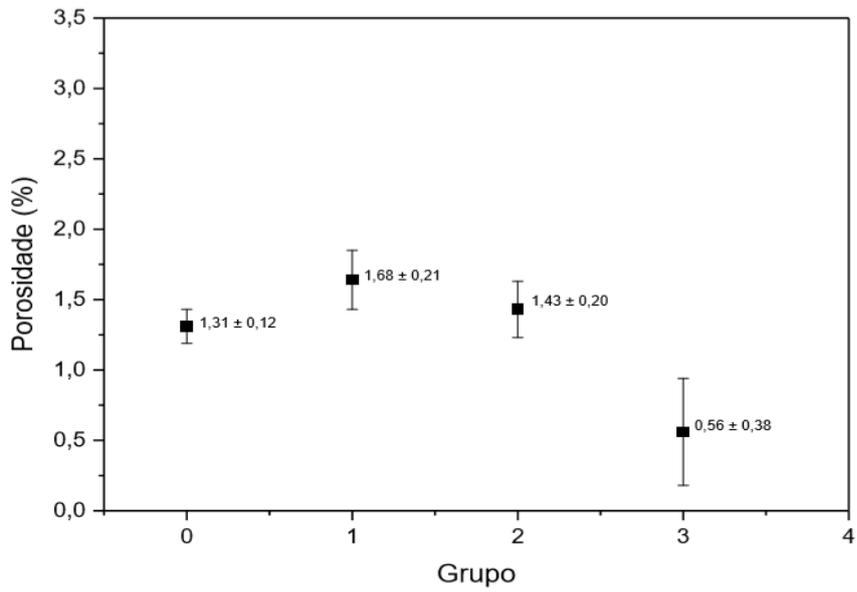
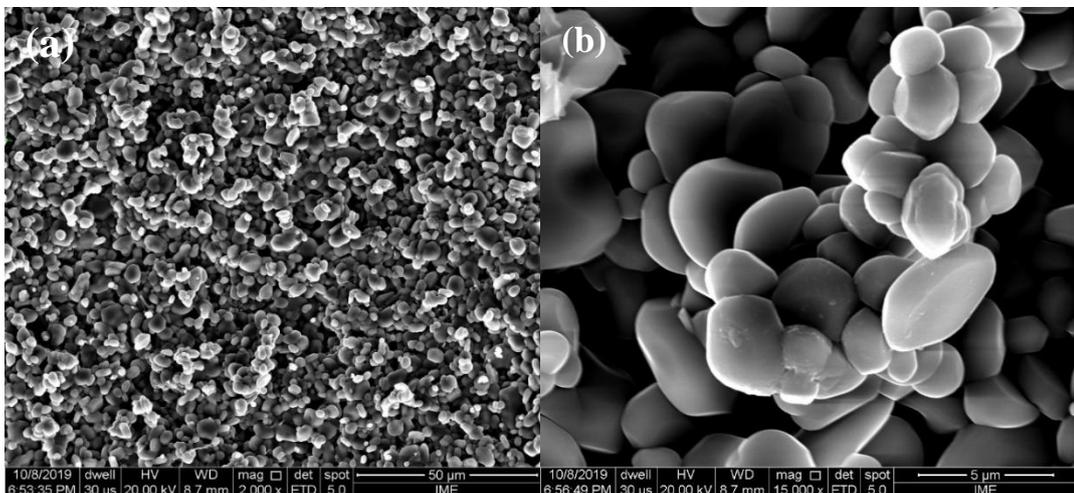


Figura 4.13 – Gráfico indicando a porosidade das amostras sinterizadas.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram realizadas imagens em regiões de fratura do corpo cerâmico.

A seguir, nas Figuras 4.14 e 4.15 estão apresentadas as imagens produzidas das regiões de fratura de cada um dos grupos analisados.



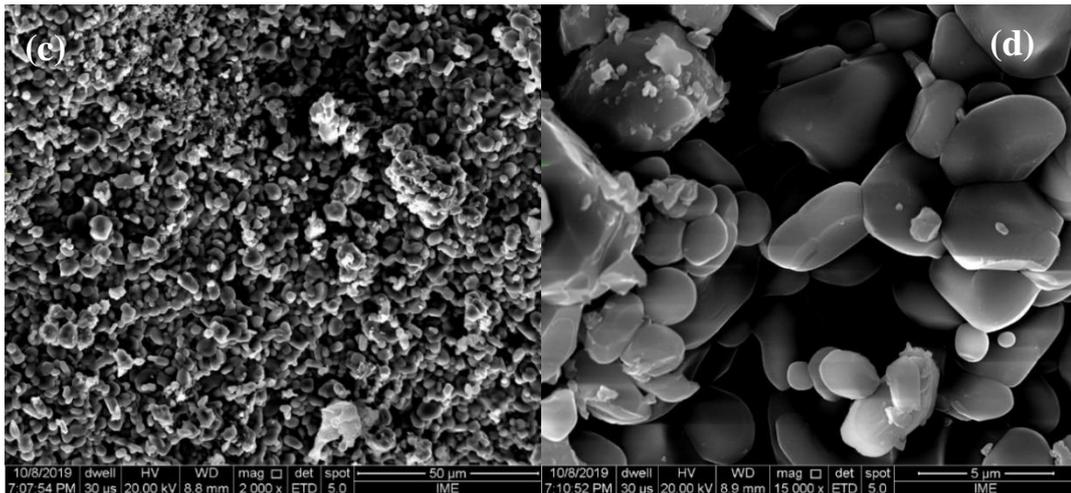
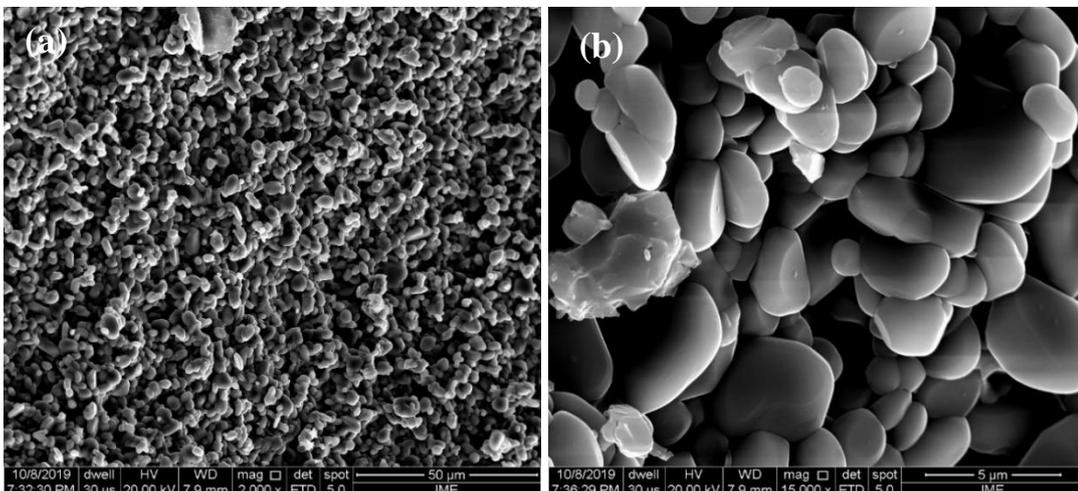


Figura 4.14 – Microscopias de regiões de fratura das amostras: (a) Grupo 0 com ampliação de 2000x; (b) Grupo 0 com ampliação de 15000x; (c) Grupo 1 com ampliação de 2000x; (d) Grupo 1 com ampliação de 15000x.

A partir da figura acima, nota-se que a sinterização das amostras chegou em seu estágio final, com os pescoços característicos da difusão bem formados. Durante a sinterização, os aditivos aceleram o processo, se alojando entre os contornos de grão, que são regiões de maior energia, facilitando o processo.

A concentração da Nb_2O_5 é consideravelmente maior nos contornos de grão quando comparados com outras regiões como na região interna e ao longo do grão em si. Gomes (2004) relata que a concentração de Nb_2O_5 nos contornos de grão pode ser até 260% maior do que nas outras regiões do grão, tais como superfície do grão, centro do grão e interior, sendo o interior do grão a região com a menor concentração de aditivo.

A seguir na Figura 4.15 estão apresentadas as micrografias referentes às amostras dos grupos 2 e 3.



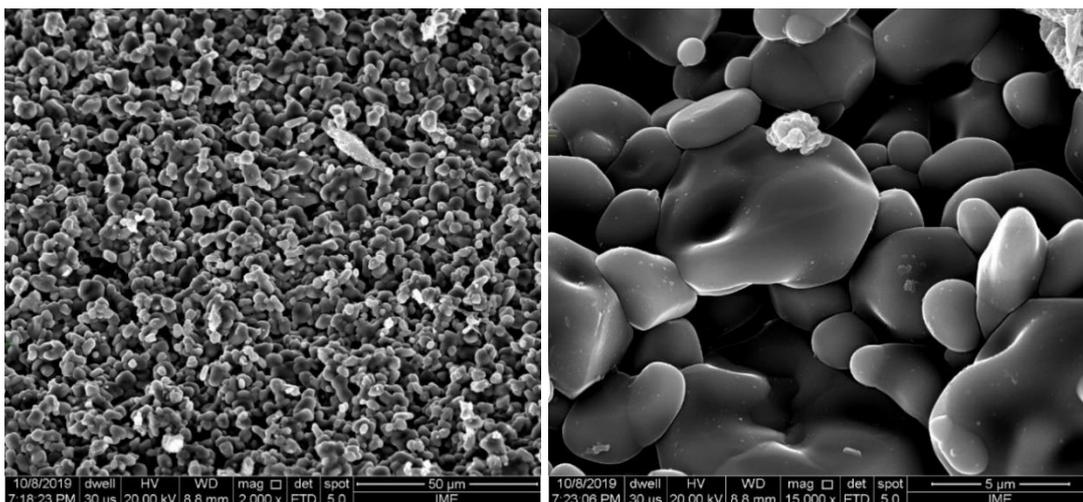
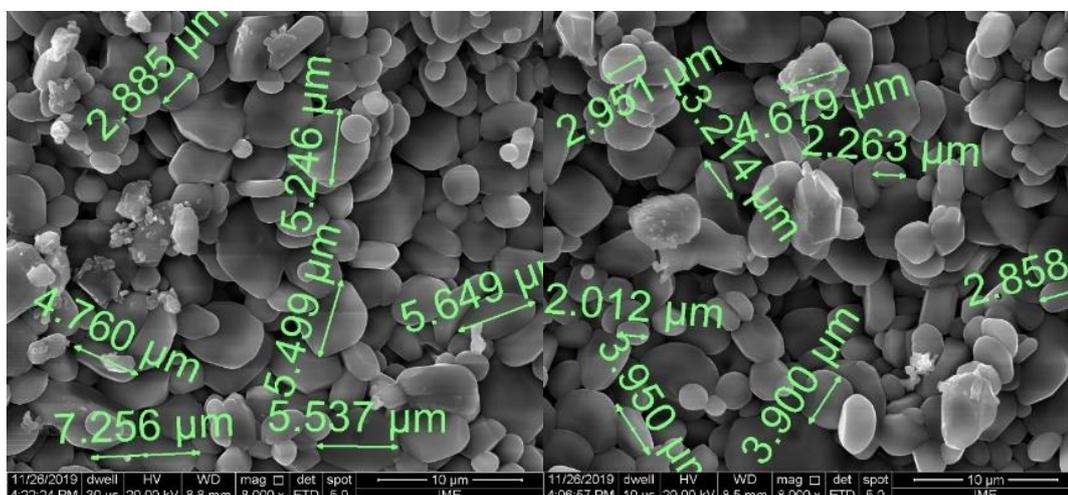


Figura 4.15 – Microscopias de regiões de fratura das amostras: (a) Grupo 2 com ampliação de 2000x; (b) Grupo 2 com ampliação de 15000x; (c) Grupo 3 com ampliação de 2000x; (d) Grupo 3 com ampliação de 15000x.

Conforme as imagens apresentadas na Figura 4.14, as amostras dos grupos 2 e 3 mostradas na Figura 4.15 também apresentaram uma boa densificação, com pescoços bem definidos e poros pequenos. Como a densificação média de todos foram bem próximas, as imagens superficiais das amostras fraturadas apresentarem morfologia semelhante.

4.7 TAMANHO DE PARTÍCULA

A partir das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (Figura 4.16), foi possível estimar o tamanho de partícula médio das amostras analisadas.



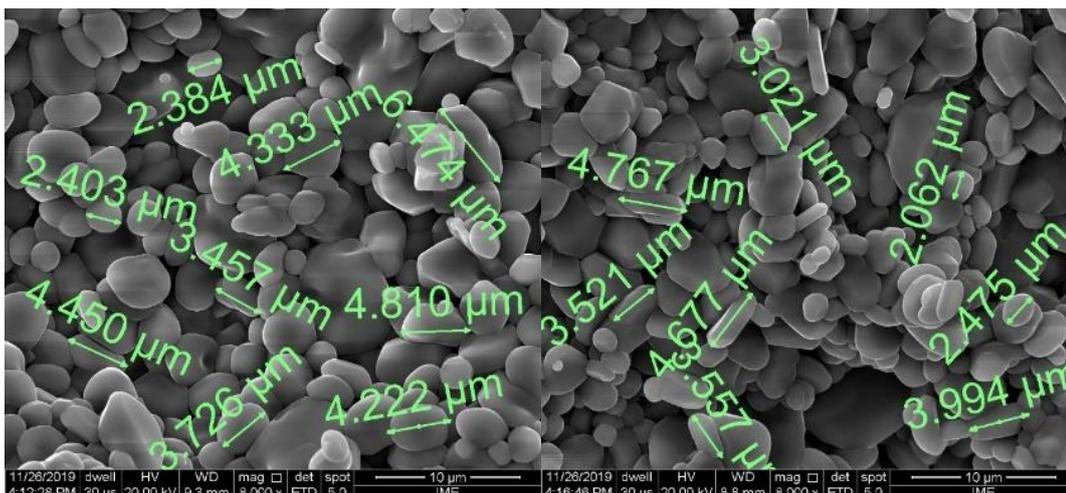


Figura 4.16 – Micrografia das amostras com as medidas de tamanho de partícula. (a) grupo 0; (b) grupo 1; (c) grupo 2; (d) grupo 3 (ampliação de 2000x).

A seguir na Tabela 4.5 são mostrados os valores das medições de tamanho de partícula para cada grupo e seus valores de tamanho médio de partícula.

Tabela 4.5 – Valores de tamanho de partícula médio dos grupos de amostras.

GRUPOS	MEDIÇÕES	TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA (µm)
0	2,885 µm 5,246 µm 5,499 µm 4,760 µm 5,537 µm 5,649 µm 7,256 µm	5,261 ± 1,301
1	2,951 µm 3,214 µm 4,679 µm 2,263 µm 2,858 µm 2,012 µm 3,950 µm	3,132 ± 0,929
2	2,384 µm 4,333 µm 6,474 µm 2,403 µm 3,457 µm 4,810 µm 4,450 µm	4,044 ± 1,445
3	3,021 µm 2,062 µm 4,767 µm 3,521 µm 4,677 µm 3,994 µm 3,557 µm	3,657 ± 0,945

A partir das médias apresentadas acima é possível observar que as amostras que não tiveram a mistura de aditivos pré-sinterizada (Grupo 0) obteve o maior valor médio de partícula ($5,261 \pm 1,301 \mu\text{m}$), resultando em um crescimento das partículas durante a sinterização. Os pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidas pelo fabricante possui tamanho de partícula médio de $3 \mu\text{m}$.

As amostras que sofreram pré-sinterização de seus aditivos também apresentaram um aumento no tamanho de partícula, entretanto este aumento foi menor em comparação com a amostra sem pré-sinterização (Grupo 1 - $3,132 \pm 0,929 \mu\text{m}$; Grupo 3 - $3,657 \pm 0,945 \mu\text{m}$).

Já as amostras do grupo 2 tiveram um crescimento no tamanho de partícula mais acentuado do que os outros grupos com pré-sinterização dos aditivos ($4,044 \pm 1,445 \mu\text{m}$). Contudo, seu tamanho de partícula é menor do que o grupo 0.

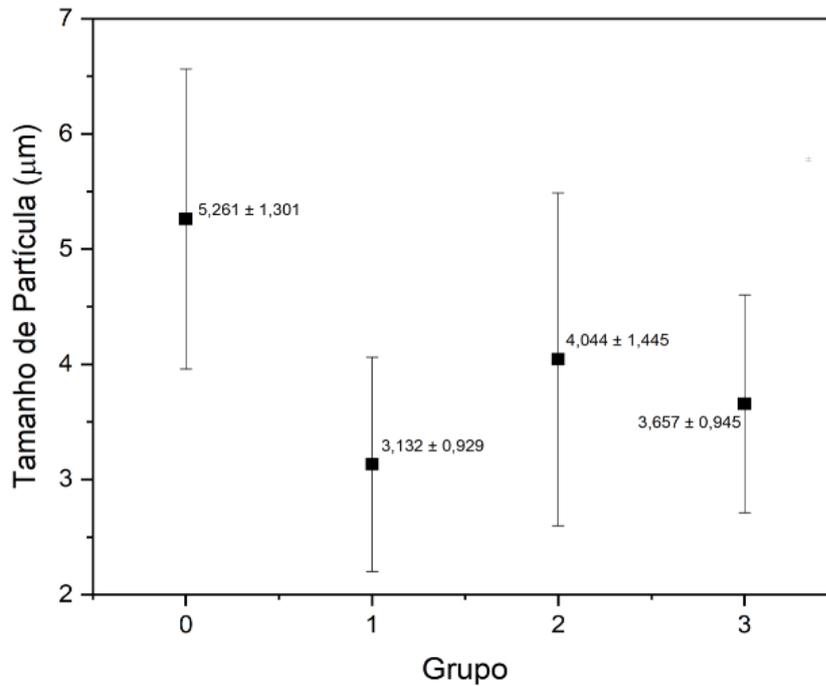


Figura 4.17 – Gráfico indicando o tamanho médio de partícula dos grupos de amostras sinterizadas.

A pré-sinterização dos aditivos contribuiu para manter o do tamanho de partícula da alumina, resultando em maiores valores de densificação. Durante a sinterização, as fases geradas durante a sinterização entram em fusão e percorrem as lacunas entre os grãos, aumentando a densificação. Contudo, quando as fases não atingem o estado líquido, também servem para evitar este crescimento do tamanho de partícula, pois os aglomerados se acumulam nos contornos de grão, bloqueando o crescimento desses grãos e dessa maneira evitando o crescimento dos poros, pois partículas menores preenchem melhor os poros e vazios.

4.8 CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS DE CHOQUE

A partir das EQs 3.14 e 3.15 foi possível estimar os valores de pressão durante o impacto de um projétil de chumbo em uma placa cerâmica do material abordado neste trabalho. Para isso, foi adotado a velocidade de impacto do projétil $V_{imp} = 0,850$ m/s, valor utilizado a partir de dados experimentais de pesquisas anteriores (LUZ, 2014; SANTOS, 2016).

Para determinar os valores da onda elástica (C_0) foi utilizada a EQ. 2.3 apresentada na seção 2.7.1 deste trabalho, onde foi adotado o valor de módulo de elasticidade (E) obtido experimentalmente por Santos (2016) para um sistema cerâmico de $Al_2O_3 - 4\%p Nb_2O_5 - 0,5\%p LiF$ sinterizado a 1400 °C. Já a constante de sensibilidade ao choque (S) da placa cerâmica foi adotada a partir da literatura o valor para a $\alpha-Al_2O_3$, pois o material em estudo é composto quase que completamente de alumina (MEYERS, 1994).

A seguir na Tabela 4.6 estão descritos os valores utilizados nos cálculos de impedância de choque do projétil (chumbo) e da camada frontal do sistema de blindagem (alumina).

Tabela 4.6 – Parâmetros para os cálculos de impedância de choque.

MATERIAL	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	C_0 (km/s)	S	REFERÊNCIA
Chumbo (Projétil)	11,35	--	2.051	1,460	LIMA JR., 2012
Alumina (Alvo)	3,683 ¹ 3,657 ¹ 3,674 ¹ 3,714 ¹	289,75 ²	8,869 8,901 8,880 8,832	1,299	PT ¹ SANTOS, 2016 ² MEYERS, 1994 ³

A partir da interseção das linhas de Hugoniot direta e inversa, foi possível estimar a pressão na interface das amostras durante o impacto, além de estimar os valores de velocidade de partícula (U_p).

Abaixo nas EQs 4.1 e 4.2 é apresentado os cálculos referentes a pressão na interface entre o projétil de chumbo e a placa cerâmica, sendo considerado o grupo 0 para o cálculo. Para isso

¹ PT – Presente Trabalho.

foi adotado os valores de densidade $\rho_0 = 3,683 \text{ g/cm}^3$, através da EQ. 2.3 foi possível obter $C_0 = 8,869 \text{ km/s}$. Nos cálculos foi possível encontrar $P = 18,78 \text{ GPa}$ e $U_p = 0,54 \text{ km/s}$, resultado que também é possível observar na Figura 4.18(a).

$$P_{\text{alvo}} = 3,683 (8,869 + 1,299U_p) U_p \quad (\text{EQ. 4.1})$$

$$P_{\text{projétil}} = 11,35 [2,051 + 1,46 (0,808 - U_p)] (0,808 - U_p) \quad (\text{EQ. 4.2})$$

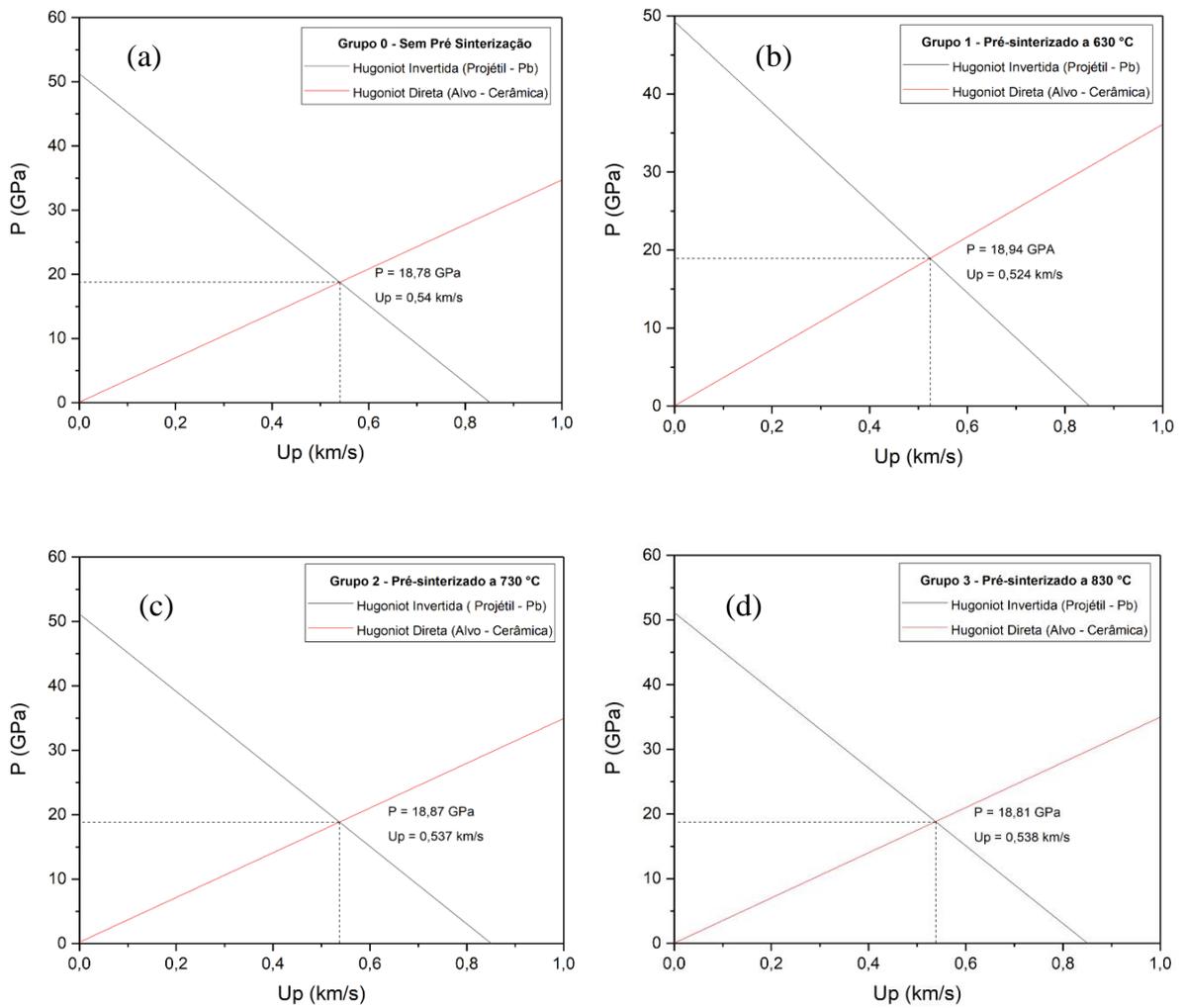


Figura 4.18 – Curvas de Hugoniot da interface projétil/alvo das amostras sinterizadas: (a) Grupo 0; (b) Grupo 1; (c) Grupo 2; (d) Grupo 3.

Para a obtenção dos valores do grupo 1, foram adotados valor de densidade $\rho_0 = 3,657 \text{ g/cm}^3$ e $C_0 = 8,901 \text{ km/s}$. A amostra relativa ao grupo 1 apresenta pressão na interface $P = 18,94 \text{ GPa}$ e $U_p = 0,524 \text{ km/s}$. O valor de pressão obtido no grupo 1 em comparação com a amostra do grupo 0 apresenta um aumento de 0,85%, resultado representado no gráfico da Figura 4.18(b) e nas EQs 4.3 e 4.4.

$$P_{\text{alvo}} = 3,657 (8,901 + 1,299U_p) U_p \quad (\text{EQ. 4.3})$$

$$P_{\text{projétil}} = 11,35 [2,051 + 1,46 (0,840 - U_p)] (0,840 - U_p) \quad (\text{EQ. 4.4})$$

Para o cálculo das amostras dos grupos 2 e 3, foram adotados os valores de densidade $\rho_0 = 3,674 \text{ g/cm}^3$ (grupo 2) e $\rho_0 = 3,714 \text{ g/cm}^3$ (grupo 3), já para os valores de C_0 foram utilizados $C_0 = 8,880 \text{ km/s}$ (grupo 2) e $C_0 = 8,832 \text{ km/s}$ (grupo 3). Os valores de pressão e velocidade de partícula obtidos para estes dois grupos foram bem próximos: $P = 18,87 \text{ GPa}$ e $U_p = 0,537 \text{ km/s}$ para o grupo 2 e $P = 18,81 \text{ GPa}$ e $U_p = 0,538 \text{ km/s}$ para o grupo 3. Estes valores também estão apresentados nos gráficos da Figura 4.18(c) e 4.18(d).

$$P_{\text{alvo}} = 3,674 (8,80 + 1,299U_p) U_p \quad (\text{EQ. 4.5})$$

$$P_{\text{projétil}} = 11,35 [2,051 + 1,46 (0,810 - U_p)] (0,810 - U_p) \quad (\text{EQ. 4.6})$$

$$P_{\text{alvo}} = 3,714 (8,832 + 1,299U_p) U_p \quad (\text{EQ. 4.7})$$

$$P_{\text{projétil}} = 11,35 [2,051 + 1,46 (0,810 - U_p)] (0,810 - U_p) \quad (\text{EQ. 4.8})$$

Os valores obtidos através dos cálculos de casamento de impedâncias de choque foram bem semelhantes, no qual a variação de pressão de um grupo de amostra para outro não chega a 1%, podendo afirmar que durante um impacto a pressão gerada seria a mesma.

Os valores de pressão obtidos se apresentam superiores aos resultados obtidos por Gomes (2004), Luz (2014) e Santos (2016), provando que este material pode ser uma boa alternativa para o uso em sistemas de blindagem multicamadas, não só pelos valores apresentados, mas também pela redução no tempo de processamento das amostras. Todavia, são necessários ensaios balísticos reais e ensaio de módulos elásticos para determinar com precisão estes valores.

De forma a sintetizar os resultados apresentados acima, abaixo na Tabela 4.7 estão contidos os valores de pressão e velocidade de partícula obtidos nos cálculos de impedância de choque.

Tabela 4.7 – Estimativa dos valores de pressão e velocidade de partícula obtidos através da técnica de casamento de impedâncias de choque.

GRUPOS	P (GPa)	U_p (km/s)
0	18,78	0,540
1	18,94	0,524
2	18,87	0,537
3	18,81	0,531

5 CONCLUSÃO

Durante este trabalho, pré-sinterizações foram realizadas nos aditivos da Al_2O_3 com o objetivo de investigar o comportamento do material durante a sinterização e se houve um bom resultado ao longo do processo. A partir de então é possível sintetizar os seguintes resultados:

1. A troca da água pelo álcool como meio líquido durante a etapa de homogeneização permitiu com que as misturas secassem mais rápido, resultando em uma considerável redução no tempo total de processamento.
2. A retirada do patamar de 1000 °C por 1h e a redução de 3h para 1h no patamar de 1400 °C durante a sinterização também permitiu uma redução no tempo total de processamento, além de ter mostrado que a densificação das amostras não foi prejudicada, tendo amostras com valores médios de densificação acima de 92%.
3. A pré-sinterização feita nos pós aditivos na temperatura de 830 °C resultou em uma ligeira melhoria na densificação das amostras (92,91 %), quando em comparação com outros grupos de amostras.
4. Durante a pré-sinterização dos pós de $Nb_2O_5 - LiF$, foram formadas as fases $LiNb_3O_8$, $LiNbO_3$ e Nb_3O_7F , transformações apontadas por meio de variações térmicas no DSC e identificadas através da técnica de difração de raios X.
5. As análises de DSC dos pós contendo a mistura cerâmica completa não apresentou variações de formação das fases, salvo o grupo que não passou por pré-sinterização (grupo 0), este apresentou as variações térmicas.
6. A pré-sinterização nos pós aditivos fez com que fosse evitado o crescimento do tamanho médio de partícula das amostras sinterizadas.
7. A difração de raios X das amostras sinterizadas apresentou a formação das fases Al_2O_3 , $LiNbO_3$, $LiAl_5O_8$, $AlNbO_4$ e Nb_3O_7F . Estas fases já apontadas em trabalhos anteriores, se mostraram boas no processo difusional durante a sinterização, facilitando o molhamento da fase líquida nas partículas e reduzindo os poros.

8. Através dos cálculos de impedância de choque, foi possível estimar a pressão gerada na interface chumbo-alumina durante o impacto de um projétil em uma placa cerâmica. A partir destes cálculos foram obtidos resultados promissores de pressão, entretanto estes valores são apenas teóricos, sendo necessários ensaios balísticos reais para a comprovação destes resultados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, segue como sugestão para trabalhos futuros os seguintes tópicos:

1. Realizar ensaio de excitação por impulso para a determinação dos módulos elásticos do material cerâmico e ajustar os cálculos de impedância de choque.
2. Realizar o ensaio de microdureza Vickers para verificar se o pré-tratamento dos aditivos de sinterização resultou em alguma variação na dureza do material.
3. Realizar os ensaios balísticos com o objetivo de determinar a eficácia deste material cerâmico em um sistema de blindagem multicamada.
4. Realizar adições de zircônia (Zr_2O_3) e carbetto de boro (B_4C) com o objetivo de aumentar a dureza dos sistemas cerâmicos à base de Al_2O_3 para a melhoria em seu desempenho balístico.
5. Efetuar adições de óxido de grafeno nesta composição para tentar melhorar as propriedades elásticas, densificação e desempenho balístico do cerâmico.
6. Realizar testes de redução de tempo no patamar de sinterização (30 min e 45 min) e realizar comparações dos resultados obtidos neste trabalho.
7. Realizar ajustes nos tempos de homogeneização e cominuição das misturas com o objetivo de reduzir o tempo total de processamento. Realizar misturas nos tempos de 30 min, 1h, 2h, 4h e 6h.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁLBARO, José Luis Amorós. Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 3, p.26-32, maio 2001.

AOYAMA, M.; AMANO, Y.; INOUE, K.; HONDA, S.; HASHIMOTO, S.; IWAMOTO, Y. Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphors. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 135, p.211-215, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.014>.

ARAÚJO, M. R.; HOTZA, D.; JANSSEN, R.; ACCHAR, W. Processing and properties of tape-cast alumina/zirconia laminates composites. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 39, n. 12, p.3462-3465, set. 2019. Elsevier BV. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.034>.

ASSIS, João Marcos Kruszynski de. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivadas com nióbia para aplicações estruturais**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P.. **The Science and Engineering of Materials**. 5. ed. Boston: Cengage Learning, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16661: **Materiais Refratários Densos Conformados - Determinação do Volume Aparente, Volume Aparente da Parte Sólida, Densidade da Massa Aparente, Densidade Aparente da Parte Sólida, Porosidade Aparente e Absorção**. Rio de Janeiro: Abnt, 2017. 9 p.

BARSOUM, Michel W. **Fundamentals of Ceramics**. Briston: Institute Of Physics Publishing, 2003

BATALHA, D. C.; LUZ, S. C.; TAYLOR, J. G.; FAJARDO, H. V.; NOREMBERG, B. S.; CHERUBIN, I. J. S.; SILVA, R. M.; GONÇALVES, M. R. F.; BERGMANN, C. P.; VALENTINI, A. Application of Al₂O₃/AlN₂O₄ in the oxidation of aniline to azoxybenzene. **Chemical Papers**, [s.l.], v. 74, n. 2, p.543-553, 13 ago. 2019. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-019-00897-5>.

BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. **Ceramic Materials: processes, properties and applications**. Processes, Properties and Applications. London: Hermes Science Europe Ltd, 2001.

BRENNAN, Raymon Edwin. **ULTRASONIC NONDESTRUCTIVE EVALUATION OF ARMOR CERAMICS**. 2007. 535 f. Tese (Doutorado em Materials Science And Engineering) - State University Of New Jersey, New Brunswick, 2007.

BRITO, Flávio do Valle. **Processamento de cerâmicas porosas à base de sílica visando aplicações na indústria do petróleo.** 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** Uma Introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2016. 912 p.

CARDOSO, André Luís de Vasconcelos. **Caracterização dinâmica por impacto de cerâmicos à base de alumina.** 2005. 140 f. Tese (Doutorado em de Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

CASTRO, Ricardo Hauch Ribeiro de. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina.** 2005. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHAGAS, Carlos Frederico de Matos. **Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina.** 2014. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

CHOU, Pei Chi; HOPKINS, Alan K.. **Dynamic Response of Materials to Intense Impulsive Loading.** Ohio: Wright-Patterson Air Force Base, 1972. 559 p.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 3, p.490-498, maio 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000300024>.

FORTUNA, J.; DE BIASI, L. H.; MARQUES, J. A.; MARTINS, J. C.; DOMINGUINI, L. Processo Bayer de obtenção de alumina como ferramenta para o ensino de conceitos de estequiometria. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, 16., 2012, Salvador. **Anais do Encontro Nacional de Ensino de Química.** Salvador: Ed/sbq, 2012. p. 1 - 10.

GAINS, R. V.; SKINNER, H. C. W.; FOORD, E. E.; MASON, B.; ROSENZWEIG, A. **Dana's New Mineralogy.** New York: Wiley, 1977. 214 p.

GERMAN, r. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.1-39, jan. 2009. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.

GITZEN, Walter H.. **Alumina as a Ceramic Material.** Columbus: The American Ceramic Society, 1970. 253 p.

GOMES, Alaelson Vieira. **Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo.** 2004. 187 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

GONÇALVES, D. P. **Análise e investigação de impactos em blindagem composta cerâmica / metal**. 2000. São José dos Campos, SP. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.

GOOCH JR., W. A. An Overview of Ceramic Armor Applications. In: TECHNICAL CONFERENCE IDEE, 6., 2004, Trenčín. **Proceedings [...]**. Trenčín: [s.n], 2004. p. 1 - 16.

HART, L. D. (ed.), **Alumina Chemicals**, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

HSU, Y. F.; WANG, S. F.; WANG, Y. R.; CHEN, S. C. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. **Ceramics International**, [s.l.], v. 34, n. 5, p.1183-1187, jul. 2008. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.02.010>.

Pierre-Henri Hugoniot. Mémoire sur la propagation du mouvement dans les corps et plus spécialement dans les gaz parfaits. 2e Partie, J. **Ecole Polytech**, Paris, 58, pp 1-125, 1889.

IDREES, F.; CAO, C.; BUTT, F. K.; TAHIR, M.; TANVEER, M.; ASLAM, I.; ALI, Z.; MAHMOOD, T.; HOU, J. Facile synthesis of novel Nb₃O₇F nanoflowers, their optical and photocatalytic properties. **Crystengcomm**, [s.l.], v. 15, n. 40, p.6563-6571, 2013. Royal Society of Chemistry. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ce41210e>.

JESUS, Paulo Roberto Rodrigues de. **Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia**. 2016. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

KARANDIKAR, P. G.; EVANS, G.; WONG, S.; AGHAJANIAN, M. K.; SENNETT, M. A review of ceramics for armor applications. **Ceramic Engineering Society And Proceedings**, Hoboken, v. 29, n. 6, p.163-170, 2009.

LASALVIA, J. **Advances in Ceramic Armor IX**. Wiley, New York, EUA, 2013.

LIMA JR, Édio Pereira. **Simulação computacional do colapso do cone de carga oca sob efeito de onda de detonação**. 2012. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

LIU, M.; XUE, D.; LUO, C. Wet chemical synthesis of pure LiNbO₃ powders from simple niobium oxide Nb₂O₅. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 426, n. 1-2, p.118-122, dez. 2006. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.019>.

LOPES, Camila Cristine. **O efeito da adição de LiF e MgO na sinterização da Al₂O₃**. 2017. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

LOURO, L. H. L.; LINDFORS, A.; MEYERS, M. A. **Stress-wave-induced damage in alumina**. Journal de Physique, Colloque C3, Supplémentau n° 9, Tome 49, 1988.

LOVE, A. E. H.. **A treatise on the mathematical theory of elasticity**. 2. ed. London: Cambridge University Press, 1908. 583 p.

MARÇAL, Rubens Lincoln Santana Blazutti. **Combinação de “freeze casting” e colagem por barbotina para produção de alumina densa/porosa.** 2014. 96 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

MARÇAL, R. L. S. B.; SANTOS, J. L.; LOURO, L. H. L. Síntese de $AlNbO_4$ e seu comportamento como aditivo de sinterização da alumina. **Anais do Congresso Anual da Abm**, [s.l.], p.3537-3546, out. 2017. Editora Blucher. DOI: <http://dx.doi.org/10.5151/1516-392x-30937>.

MARINS, Eleasar Martins. **Otimização e Caracterização Microestrutural de Cerâmicas de Carbetto de Silício Obtidas com Material Nacional Para Uso Em Blindagem Balística.** 2008. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

LIMA, L. C.; GUIMARÃES, D. S. N.; FERREIRA, D. B.; GUIMARÃES, B.; SÁ JÚNIOR, A.; LANA, R. M. Q. Curva de absorção de água em sementes de canola. **Agronomia: Elo da Cadeia Produtiva 3**, [s.l.], p.73-77, 4 abr. 2019. Atena Editora. DOI: <http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.42519040410>.

MEYERS, Marc André. **Dynamic Behavior of Materials.** New York: John Wiley & Sons, 1994. 685 p.

MILANEZI, Thiago Lara. **Comportamento balístico da fibra de rami em blindagem multicamadas.** 2015. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

MONTECCHI, M.; BACCARO, S.; NICHELATTI, E.; BONFIGLI, F.; MAROLO, T.; MONTEREALI, R. M.. Point defects on lithium fluoride films induced by gamma irradiation. **Advanced Technology And Particle Physics**, [s.l.], p.1-7, nov. 2002. WORLD SCIENTIFIC. DOI: http://dx.doi.org/10.1142/9789812776464_0116.

MORAIS, A. P.; MARTINS, Y. B.; CARVALHO, B. O.; FURTUOSO, G. D. V.; SCHEEREN, G. V.; SANTOS, J. L.; COSTA, P. H. A.; JORGE, V. D.; GOMES, A. V. Estudo da densificação da alumina com adição de nióbia e fluoreto de lítio com variação do tempo de sinterização. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 34, n. 3, p.8-9, out. 2017.

NORMANDIA, M.; LASALVIA, J.; GOOCH, W.; MCCAULEY, J.W.; RAJENDRAN, A. M. Protecting the Future Force: Ceramics Research Leads to Improved Armor Performance. **Army Materials Research**, New York, v. 8, n. 4, p.1-9, dez. 2003.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 99, n. 12, p.3603-3624, dez. 1999. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9800208>.

OGAWA, S.; SHIN-MURA, K.; OTANI, Y.; NIWA, E.; HASHIMOTO, T.; HOSHINO, T.; SASAKI, K. Synthesis of High Purity Li_5AlO_4 Powder by Solid State Reaction Under the H_2 Firing. **Ceramic Materials For Energy Applications Vi**, [s.l.], p.49-60, 30 jan. 2017. John Wiley & Sons, Inc. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9781119321774.ch6>.

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

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

HAZELL, P. J. **Ceramic Armour: design, and defeat mechanisms**. design, and defeat mechanisms. Yarralumla: Argos Press, 2006. 168 p.

PEELEN, Jan Gerard Jacob. **ALUMINA: sintering and optical properties**. 1977. 111 f. Tese (Doutorado em Materials Science) - Technical University Eindhoven, Netherlands, 1977.

RAHAMAM, M. N. 2003. **Ceramic processing and sintering**. Nova York. Marcel Dekker, 2003.

RANKINE, William John Macquorn. On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance. **Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London**, [s.l.], v. 160, p.277-288, dez. 1870. DOI: [Http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1870.0015](http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1870.0015).

RASHAD, M.; BALASUBRAMANIAN, M. A quantitative analysis of in-situ gases on the properties of porous mullite developed from clay and $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Ceramics International**, [s.l.], v. 45, n. 1, p.1420-1423, jan. 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.197>.

REED, James S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York: Wiley, 1995. 688 p.

RIEDEL, R.; IONESCU, E.; CHEN, W. **Modern trends in advance ceramics**. Ceramics science and technology. Vol. 1, 2008

ROCHA, José Carlos. **Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para a máxima resistência mecânica**. 1985. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1981.

ROCHA, Cassiano Duarte. **Estudo do processamento da alumina visando aplicação em geometria hemisférica**. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, Daniel Carvalho dos. Revestimentos em fachadas: **REVESTIMENTOS EM FACHADAS: TEXTURAS X CERÂMICAS**. 2012. 112 f. Monografia (Especialização em Construção Civil) - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SANTOS, Jheison Lopes dos. **Comportamento balístico de componente cerâmico à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF}$ em blindagem multicamada**. 2016. 120 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

SANTOS, J. L.; MARÇAL, R. L. S. B.; JESUS, P. R. R.; GOMES, A. V.; LIMA, E. P.; MONTEIRO, S. N.; CAMPOS, J. B. de; LOURO, L. H. L.. Effect of LiF as Sintering Agent on the Densification and Phase Formation in Al₂O₃-4 Wt Pct Nb₂O₅ Ceramic Compound. **Metallurgical And Materials Transactions A**, [s.l.], v. 48, n. 10, p.4432-4440, 7 ago. 2017. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-017-4271-y>.

SANTOS, J. L.; MARÇAL, R. L. S. B.; JESUS, P. R. R.; GOMES, A. V.; LIMA, E. P.; ROCHA, D. N.; SANTOS, M. A. P.; 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**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.592-597, out. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.09.005>.

SCHNEIDER, S. J. Jr. Ceramics and glasses. 4v. ed. atual. Engineered Materials Handbook. The Materials Information Society, p. 261-262, 1991.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R.. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, [s.l.], v. 54, n. 332, p.435-442, dez. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132008000400008>.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**. California: Springer, 2008. 209 p.

SHAW, N, J. **Densification And a Coarsening During Solid State Sintering of Ceramic: A Review of The Models – I – Densification**. Powder Metallurgical Internacional, v. 21, n. 3, p. 16-21, 1989.

SHIRAI, T.; WATANABE, H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. **Annual Report Of The Ceramics Research Laboratory Nagoya Institute Of Technology**, Nagoya, v. 9, p.23-31, 2010. DOI: <http://id.nii.ac.jp/1476/00002232>.

SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, [s.l.], v. 44, n. 290, p.225-232, dez. 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69131998000600004>.

SILVA, M. V. da; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D.. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. **Cerâmica**, [s.l.], v. 60, n. 355, p.323-331, set. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132014000300003>.

SILVEIRA, P. H. P. M.; SANTOS, E. M.; OLIVEIRA, M. J.; MAGALHÃES, H. A. Y.; DEMOSTHENES, L. C. C.; REIS, R. H. M.; JESUS, P. R. R.; SANTOS, J. L.; GOMES, A. V. Influência da utilização de um moinho de alta energia no processamento de cerâmicas de Al₂O₃ – Nb₂O₅ – LiF. **Abm Proceedings**, [s.l.], p.429-439, out. 2019. Editora Blucher. DOI: <http://dx.doi.org/10.5151/2594-5327-33213>.

SOARES, Márcio Steinmetz. **Materiais baseados em óxido de nióbio e alumínio utilizados como suporte para catalisadores destinados à propulsão de satélites**. 2017. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

SOUZA, Daniel Silva de. **Efeito de taxa de dose na modificação de fluoreto de lítio por irradiação com íons pesados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica, Rio Grande do Sul, 2008.

SVAASAND, L. O.; ERIKSRUD, M.; NAKKEN, G.; GRANDE, A. P. Solid-solution range of LiNbO₃. **Journal Of Crystal Growth**, [s.l.], v. 22, n. 3, p.230-232, maio 1974. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90099-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(74)90099-2).

TRINDADE, William. **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia**. 2012. 195 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

VIEIRA, Luana Aguiar. **Estudo da sinterabilidade de materiais aluminosos obtidos através da sinterização por fase líquida no sistema Al₂O₃-MgO-CaO-SiO₂**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2006.

WACHTMAN, J. B. **Elastic deformation of ceramics and other refractory materials**, NBS Special Publication 303, p.139. National Bureau of Standards, Washington, 1969.

SILVA, M. V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D.. Alumina-Based Ceramics for Armor Application: Mechanical Characterization and Ballistic Testing. **Journal Of Ceramics**, [s.l.], v. 2014, p.1-6, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/618154>.

ZHUKOV, R. N.; ILINA, T. S.; SKRYLEVA, E. A.; SENATULIN, B. R.; KUBASOV, I. V.; KISELEV, D. A.; SUCHANECK, G.; MALINKOVICH, M. D.; PARKHOMENKO, Yu. N.. Formation of the Microcrystalline Structure in LiNbO₃ Thin Films by Pulsed Light Annealing. **Journal Of Nano- And Electronic Physics**, [s.l.], v. 10, n. 2, p.02009-1, 2018. Sumy State University. DOI: [http://dx.doi.org/10.21272/jnep.10\(2\).02009](http://dx.doi.org/10.21272/jnep.10(2).02009).

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