

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

ALEXANDER BRAUN DRESCH

**CERÂMICAS BALÍSTICAS DE ALUMINA COM ADIÇÕES DE
NITRETO DE SILÍCIO: APRIMORAMENTO DA RELAÇÃO
RESISTÊNCIA À FLEXÃO / DENSIDADE**

**PORTO ALEGRE
2020**

ALEXANDER BRAUN DRESCH

**CERÂMICAS BALÍSTICAS DE ALUMINA COM ADIÇÕES DE
NITRETO DE SILÍCIO: APRIMORAMENTO DA RELAÇÃO
RESISTÊNCIA À FLEXÃO / DENSIDADE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Dr. Janio Venturini Júnior

**PORTO ALEGRE
2020**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Prof^a. Dra. Sabrina Arcaro

Dedico esse trabalho ao meu filho Arthur e
minha esposa Renata, por estarem sempre
ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Carlos Pérez Bergmann e ao Dr. Jânio Venturini Júnior, orientadores deste trabalho, pelo enorme auxílio, dedicação, conhecimento transmitido e incentivo em todos os momentos.

Aos colegas, professores e funcionários do LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos, perante toda a ajuda, discussões e explicações durante a realização do programa experimental.

Aos laboratórios LAMEF – Laboratório de Metalurgia Física e LDSM – Laboratório de Design e Seleção de Materiais pela atenção e auxílio na execução de alguns ensaios.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS por me proporcionar um ensino de qualidade.

Ao meu filho Arthur Lauermann Dresch e minha esposa Renata Lauermann que sempre estiveram presentes ao meu lado.

Eu não tenho nenhum talento especial, sou apenas profundamente curioso.

Albert Einstein

RESUMO

Neste estudo, composições de alumina (Al_2O_3) e nitreto de silício (Si_3N_4) foram investigadas para possível aplicação como cerâmicas balísticas. As cerâmicas apresentam dureza e resistência para suportar o impacto balístico, aliado a baixa densidade. Dentre as cerâmicas avançadas, a alumina é uma das mais utilizadas em blindagens balísticas, possui boas propriedades mecânicas e uma ótima relação custo-benefício. Entretanto sua densidade relativamente elevada pode ser um fator crítico. Por outro lado, o nitreto de silício possui características muito interessantes para aplicações balísticas, elevadas propriedades mecânicas, baixa densidade e resistência ao choque térmico. O grande limitador das blindagens balísticas é o seu peso. Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais de blindagem foca na redução seu peso sem perda de desempenho ou melhorando a proteção com peso reduzido. Este estudo compreende composições de alumina com teores de 5, 10 e 15% em massa de nitreto de silício a fim de comparar suas propriedades, bem como dureza, resistência mecânica e tenacidade à fratura, com a finalidade de obter uma boa relação resistência à flexão *versus* densidade que permita seu uso como cerâmica balística. As cerâmicas foram moldadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1600 °C. Foram realizadas análises para determinar retração, densidade, absorção de água e perda de massa das amostras, bem como dureza, resistência mecânica e tenacidade à fratura. As amostras produzidas contendo na sua formulação Si_3N_4 exibiram no interior de seu volume um aspecto muito diferente de sua superfície externa. A análise de difração de raios X mostrou que toda a composição apresentou duas fases, alumina e mulita, com exceção do interior da composição de 15% em massa, que apresentava quatro fases: alumina, mulita, nitreto de silício e X-SiAlON. Amostras com teor de 10% em massa de nitreto de silício apresentaram os melhores resultados de resistência à flexão (101,08 MPa), superior à de todas as outras amostras. Além disso, esta amostra alcançou uma densidade cerca de 21% (3,05 g/cm³) menor que a das amostras de controle, fornecendo a melhor relação resistência à flexão/densidade, cerca de 53% maior que a da alumina pura. Portanto, essas cerâmicas apresentam um grande potencial em aplicações avançadas em blindagens balísticas.

Palavras-chave: Alumina; Nitreto de Silício; Cerâmicas Avançadas; Blindagem Balística.

ABSTRACT

In this study, compositions of alumina (Al_2O_3) and silicon nitride (Si_3N_4) were investigated for possible application as ballistic ceramics. The ceramics are hard and resistant to withstand ballistic impact, combined with low density. Among advanced ceramics, alumina is one of the most used in ballistic armors, has good mechanical properties and an excellent cost-benefit ratio. However, its relatively high density can be a critical factor. On the other hand, silicon nitride has very interesting characteristics for ballistic applications, high mechanical properties, low density and thermal shock resistance. The great limitation of ballistic armors is their weight. In this way, the development of new armor materials focuses on reducing weight without losing performance or improving protections with reduced weight. This study comprises alumina compositions with 5, 10 and 15 wt% of silicon nitride in order to compare their properties, as well as hardness, mechanical strength and fracture toughness, for the purpose to obtain a good flexural strength *versus* density ratio that allows its use as ballistic ceramic. The ceramics were molded by uniaxial pressing and sintered at 1600 °C. Analyses were performed to determine retraction, density, water absorption and mass loss of the samples, as well as hardness, mechanical strength and fracture toughness. The samples produced containing in their formulation Si_3N_4 exhibited a very different aspect inside its volume than external surface. The x-ray diffraction analysis showed that the all compositions presented two phases, alumina and mullite, except for the interior of the 15 wt% composition, which presented four phases: alumina, mullite, silicon nitride and X-SiAlON. Samples with 10 wt% silicon nitride addition showed the best results in flexural strength (101,08 MPa), superior to that of all other samples. Furthermore, this sample achieved a density about 21% ($3,05 \text{ g/cm}^3$) lower than that of the control samples, providing the best flexural strength / density ratio, approximately 53% higher than that of pure alumina. Thus, these ceramics show a great potential for utilization in advanced ballistic armors applications.

Keywords: Alumina; Silicon Nitride; Advanced Ceramics; Ballistic armors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Diferenças entre colete balístico para armas curtas e colete balístico para armas longas (alta energia). Linha azul – área de proteção do colete balístico para armas curtas; Linha vermelha – área de proteção do colete balístico para armas longas.....	2
Figura 1.2 – Número de artigos indexados no site Sciencedirect contendo o termo "ballistic armors" por ano de publicação. Acessado em 09/maio/2020.....	3
Figura 1.3 – Número de artigos indexados no site Sciencedirect contendo o termo "ceramic armors" por ano de publicação. Acessado em 09/maio/2020.....	4
Figura 4.1 – Modelo de uma trinca de Griffith.....	11
Figura 4.2 – Distribuição normal de frequências para a resistência à fratura de um nitrato de silício.....	12
Figura 4.3 – Esquema do ensaio de flexão a três pontos.....	14
Figura 4.4 – Esquema do ensaio de flexão a quatro pontos.....	14
Figura 4.5 – Comportamento tensão x deformação típico do óxido de alumínio e de um vidro sodocálcico.....	15
Figura 4.6 – Influência da porosidade sobre a resistência à flexão do óxido de alumínio.....	16
Figura 4.7 – Estrutura cristalina da α - Al_2O_3	18
Figura 4.8 – Sinterização via estado sólido.....	19
Figura 4.9 – Unidade tetraédrica de Si_3N_4	21
Figura 4.10 – Estrutura cristalina α - Si_3N_4	21
Figura 4.11 – Sinterização via fase líquida.....	24
Figura 4.12 – Diagrama de fases do sistema Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - SiO_2 a 1600 °C..	26
Figura 5.1 – Fluxograma do programa experimental adotado neste trabalho.....	27
Figura 5.2 – Rampas de aquecimento para a queima dos corpos-de-prova.....	30
Figura 5.3 – Corpos-de-prova após queima. a) 0% Si_3N_4 ; b)5% Si_3N_4 ; c)10% Si_3N_4 ; d)15% Si_3N_4	30
Figura 5.4 – Cortes dos corpos-de-prova após queima para a realização de análises por MEV, DRX, e determinação da dureza e tenacidade à fratura.....	31
Figura 5.5 – Dimensões dos corpos-de-prova.....	33
Figura 5.6 – Marca da indentação Vickers.....	36
Figura 5.7 – Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos neste trabalho.....	37

Figura 6.1 – Distribuição granulométrica por difração a laser da alumina.	39
Figura 6.2 – Difractograma de raios X do pó cerâmico α -Al ₂ O ₃ (A – Alumina).	40
Figura 6.3 – Espectroscopia Raman α -Al ₂ O ₃	40
Figura 6.4 – Distribuição granulométrica por difração a laser do nitreto de silício....	41
Figura 6.5 – Difractograma de raios X do pó cerâmico α -Si ₃ N ₄ (N – Nitreto de silício).	42
Figura 6.6 – Espectroscopia Raman α -Si ₃ N ₄	42
Figura 6.7 – Aspecto visual do exterior e interior das cerâmicas produzidas.	43
Figura 6.8 – Difractogramas de raios X da superfície externa das cerâmicas (A – alumina, M – mulita).	44
Figura 6.9 – Difractogramas de raios X do interior das cerâmicas (A – alumina, M – mulita, N – nitreto de silício, S – SiAlON).	45
Figura 6.10 – Imagens por MEV da face de fratura dos corpos cerâmicos obtidos..	46
Figura 6.11 – Imagens das indentações Vickers com mesma ampliação.	49
Figura 6.12 – Dureza Vickers dos corpos cerâmicos investigados.	51
Figura 6.13 – Resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos investigados...	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Propriedades e características de alguns materiais cerâmicos.	7
Tabela 4.2 – Propriedades do nitreto de silício em comparação com outras cerâmicas.	22
Tabela 4.3 – Principais formas do SiAlON.	25
Tabela 5.1 – Formulações investigadas e sua nomenclatura.	29
Tabela 5.2 – Densidade da água em função da temperatura.	34
Tabela 5.3 – Critério de rejeição para 95% de confiabilidade.	38
Tabela 6.1 – Distribuição granulométrica por difração a laser da alumina.	39
Tabela 6.2 – Distribuição granulométrica por difração a laser do nitreto de silício. ..	41
Tabela 6.3 – Retração, densidade, perda de massa e absorção de água dos corpos cerâmicos investigados.	48
Tabela 6.4 – Dureza Vickers dos corpos cerâmicos investigados.	50
Tabela 6.5 – Tenacidade à fratura dos corpos cerâmicos investigados.	52
Tabela 6.6 – Resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos investigados....	54
Tabela 6.7 – Relação entre resistência mecânica à flexão e densidade dos corpos cerâmicos investigados.	55
Tabela 6.8 – Relação das propriedades de diversas cerâmicas com a alumina pura.	56
Tabela 9.0.1 – Dureza Vickers dos corpos cerâmicos investigados (versão completa).....	70
Tabela 9.0.2 – Tenacidade à fratura dos corpos cerâmicos investigados (versão completa).....	72
Tabela 9.0.3 – Resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos investigados (versão completa).....	73

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

aC – Antes de cristo

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

MAS – *Multilayered Armor System*

K_c – Tenacidade à fratura

K_{IC} - Tenacidade à fratura modo I deslocamento de trinca

Y – Parâmetro adimensional que depende do tamanho e da geometria da trinca

σ_c – Tensão crítica

a – Comprimento da trinca

σ_{max} – Módulo de ruptura

P – Carga na fratura

L – Distância entre os pontos de apoio

L_1 – Distância entre os pontos de apoio inferiores (30 mm)

L_2 – Distância entre os pontos de apoio superiores (15 mm)

D – Distância do apoio até o ponto de aplicação da carga

h – Altura do corpo-de-prova

d – Largura do corpo-de-prova

σ_{rf} – Resistência à flexão corrigida

σ_0 – *Constante experimental*

η – Distância entre os pontos de apoio

V_c – Velocidade do corte

n – Rotação disco de corte

R_L – Retração linear

D_i – Dimensão inicial

D_f – Dimensão final

d_c – Densidade amostra

m – Massa da amostra

V – Volume da amostra

m_c – Massa da amostra seca

m_u – Massa da amostra com os poros preenchidos com água

M_{AP} – Massa aparente da amostra quando imersa em água

d_L – Densidade da água

A – Absorção de água

λ – Comprimento de onda do raio X incidente

θ – Ângulo de difração de Bragg

HV – Dureza Vickers

\bar{X} – Média aritmética

S – Desvio padrão

r – Razão

Rc – Critério de rejeição

X_i – Valor medido

n – Número de medidas realizadas.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	5
2.1	OBJETIVO GERAL.....	5
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	6
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1	MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS.....	7
4.2	CERÂMICAS BALÍSTICAS.....	9
4.3	FRATURA FRÁGIL EM MATERIAIS CERÂMICO.....	10
4.4	TENACIDADE À FRATURA EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	12
4.5	RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	13
4.6	INFLUÊNCIA DA POROSIDADE EM CERÂMICAS.....	15
4.7	DUREZA DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	17
4.8	ÓXIDO DE ALUMÍNIO (ALUMINA).....	17
4.8.1	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	18
4.8.2	SINTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	19
4.9	NITRETO DE SILÍCIO.....	20
4.9.1	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO NITRETO DE SILÍCIO.....	22
4.9.2	SINTERIZAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO.....	23
4.9.3	ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO.....	24
4.10	SiAlON.....	25
4.10.1	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO SiAlON.....	25
4.10.2	SINTERIZAÇÃO DO SiAlON.....	26
5	METODOLOGIA.....	27
5.1	MATERIAIS.....	28
5.1.1	ALUMINA.....	28
5.1.2	NITRETO DE SILÍCIO.....	28
5.2	MÉTODOS.....	28
5.2.1	FABRICAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	28
5.2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	31
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
6.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	39
6.1.1	ALUMINA.....	39
6.1.2	NITRETO DE SILÍCIO.....	41
6.2	OBTENÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS.....	43
6.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS.....	43
6.3.1	ANÁLISE DE FASES POR DRX.....	43
6.3.2	MORFOLOGIA DA MICROESTRUTURA POR MEV.....	45
6.3.3	DENSIDADE, RETRAÇÃO LINEAR E ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	47
6.3.4	DUREZA VICKERS E TENACIDADE À FRATURA.....	49
6.3.5	RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO.....	52
7	CONCLUSÕES.....	57

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	59
ANEXOS	70

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas são materiais muito importantes na Engenharia, especialmente na categoria das cerâmicas avançadas, pois se destacam pelas suas propriedades como, elevada resistência mecânica, alta dureza, alta resistência química, e propriedades elétricas, térmicas e ópticas. Portanto, são utilizadas nas mais variadas aplicações, como na indústria aeroespacial [1,2], biomedicina [3], componentes eletrônicos [4] e blindagem balística [5,6]. No campo de blindagem, as cerâmicas têm um papel crucial, pois são consideravelmente duras para fragmentar os projéteis e exibem baixa densidade e alta resistência para suportar a energia do impacto [7,8].

Os materiais mais utilizados para cerâmicas balísticas são o carbetto de silício (SiC), carbetto de boro (B_4C) e alumina (Al_2O_3). Entre as cerâmicas avançadas, a alumina possui excelente relação custo-benefício, e excelentes propriedades mecânicas [9]. No entanto, sua densidade relativamente alta acaba sendo um fator limitante, aumentando o peso da blindagem balística e diminuindo a mobilidade do usuário [10]. Por outro lado, outra cerâmica com características interessantes para aplicações de blindagem balística é o nitreto de silício [11]. Este composto apresenta propriedades singulares, como alta resistência mecânica, elevada dureza, baixa densidade e alta resistência ao choque térmico [12,13]. Além disso, sua microestrutura promove o surgimento de mecanismo tenacificadores [14]. No entanto, uma ampla gama de dificuldades envolvendo a sinterização do nitreto de silício dificulta sua aplicação como um material de blindagem balística economicamente viável [15].

O impacto balístico causa efeitos complexos em armaduras cerâmicas. A forte carga gera compressão no ponto de impacto e tração na face oposta, através da propagação de ondas de choque, além de tensões de compressão e cisalhamento ao longo da espessura e tensões de tração e cisalhamento perpendiculares à direção da espessura [16,17]. Além disso, as fissuras à flexão que emanam do ponto de impacto são uma indicação de que a fratura nos corpos cerâmicos é governada por tensões de flexão [18]. Muitos estudos buscam determinar uma taxa de desempenho das cerâmicas devido à sua eficiência de peso e espessura [19]. Dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura são propriedades importantes quando se considera sua aplicação como cerâmicas balísticas [20]. Assim sendo, cerâmicas com valores de

dureza acima de 10 GPa e grande resistência à flexão são excelentes para aplicações balísticas [21].

Um dos principais fatores limitantes das blindagens balísticas é o seu peso. Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais para essa aplicação é fortemente focado na redução do peso sem perder desempenho ou proteção [22–24]. Na Figura 1.1, pode-se observar as diferenças entre o colete balístico convencional, utilizado contra projetis de armas curtas (baixa energia), e a placa balística de cerâmica, que é utilizada contra projetis de armas de alta energia, como os de fuzil por exemplo.



Figura 1.1 – Diferenças entre colete balístico para armas curtas e colete balístico para armas longas (alta energia). Linha azul – área de proteção do colete balístico para armas curtas; Linha vermelha – área de proteção do colete balístico para armas longas.

Fonte:[25]

As pesadas proteções balísticas usadas pelos agentes de segurança e pelos militares sacrificam sua mobilidade, o que muitas vezes pode ter consequências terríveis durante as operações [26,27]. O uso de proteções balísticas pesadas também

pode alterar os padrões de movimento do usuário, causando estresse nas articulações e aumentando o risco de danos osteomusculares, que podem causar consequências a longo prazo à saúde [28].

O uso de cada um destes varia conforme missão, técnicas, terreno e armas envolvidos. Mesmo com a placa balística, corre-se o risco de área de proteção reduzida e angulada entre a linha vermelha e a azul (figura 1.1), além de perda da mobilidade. Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais que possibilitem uma melhor eficiência no desempenho da cerâmica balística é de suma importância para as áreas de segurança e defesa [29]. A figura 1.2 e 1.3 mostra o número de artigos publicados nos últimos anos contendo os termos “ballistic armors” e “ceramic armors” respectivamente, demonstrando um crescente interesse científico sobre estes materiais. Dessa forma, à medida que as tecnologias envolvendo armas e munições avançam no sentido de poder destrutivo, por outro lado, os sistemas de proteções balísticos também precisam acompanhar essa evolução. Assim sendo, composições cerâmicas de alumina / nitreto de silício podem proporcionar essa evolução no segmento de blindagens, aliado ao baixo custo de produção da alumina, juntamente com as propriedades mecânicas elevadas do nitreto de silício. Podendo assim, desenvolver uma cerâmica balística diferencial, com elevadas propriedades mecânicas e baixo custo de produção.

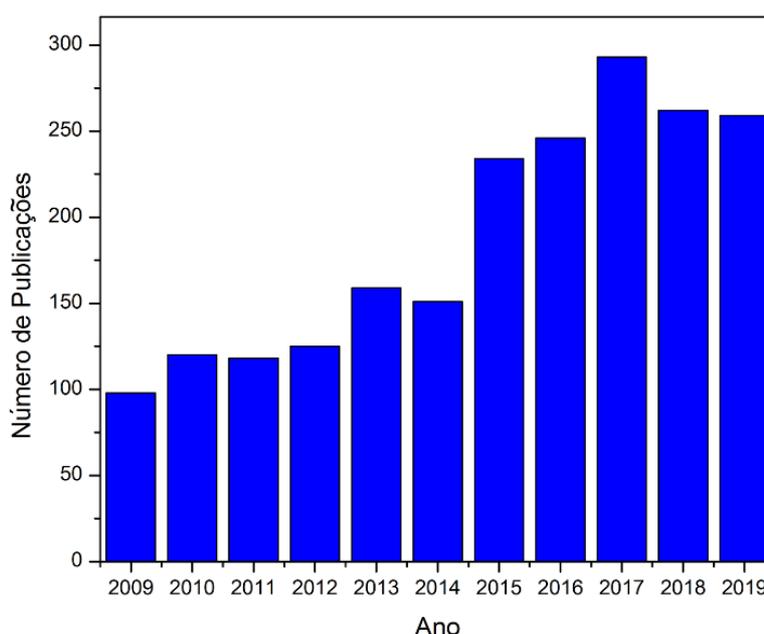


Figura 1.2 – Número de artigos indexados no site Sciencedirect contendo o termo “ballistic armors” por ano de publicação. Acessado em 09/maio/2020.

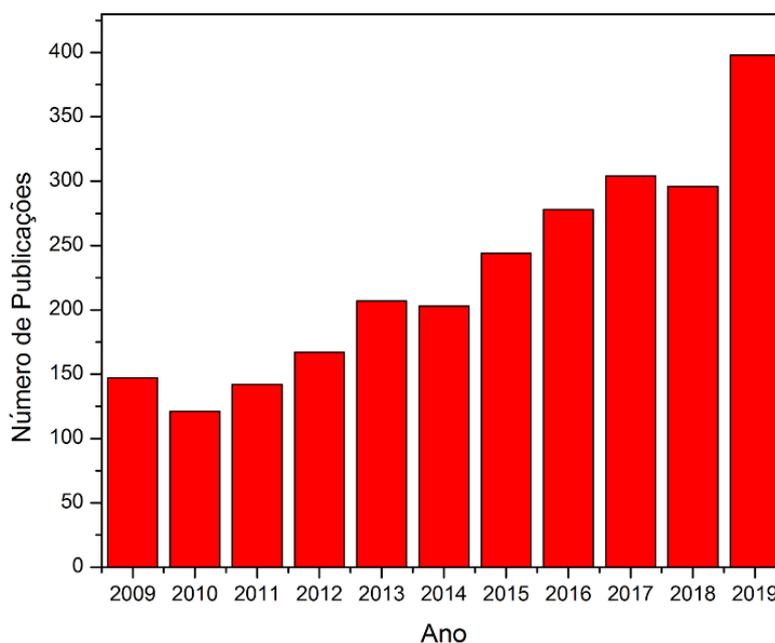


Figura 1.3 – Número de artigos indexados no site ScienDirect contendo o termo "ceramic armors" por ano de publicação. Acessado em 09/maio/2020.

Então, o objetivo deste trabalho é estudar e comparar os efeitos de teores de nitreto de silício (Si_3N_4) nas propriedades mecânicas de cerâmicas de alumina (Al_2O_3), a fim de obter uma boa relação resistência/densidade que possibilite seu uso em armaduras cerâmicas. Nesse sentido, foram realizadas análises para determinar a retração, densidade, absorção de água, perda de massa, bem como dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma cerâmica de alumina / nitreto de silício que possa ter elevada dureza, boa tenacidade à fratura, além de uma relação resistência à flexão / densidade superior à da alumina pura, demonstrando um potencial para aplicações em blindagens balísticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Investigar a influência de teores de nitreto de silício em uma matriz de alumina;
- b) Verificar a homogeneidade e investigar as fases cristalinas nos corpos cerâmicos;
- c) Investigar os corpos cerâmicas quanto à retração, perda de massa, densidade e absorção de água;
- d) Determinar a dureza e a tenacidade à fratura nos corpos-de-prova cerâmicos;
- e) Determinar a resistência à flexão dos compostos cerâmicos;
- f) Relacionar a resistência à flexão com a densidade nos corpos-de-prova cerâmicos.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica envolvida neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

- i) a aplicabilidade de grande parte deste trabalho está restrita aqueles corpos cerâmicos isentos de defeitos estranhos à microestrutura do material;
- ii) a alumina e o nitreto de silício utilizados são referentes a uma amostragem pontual de um lote industrial das matérias-primas comercializadas;
- iii) não foram considerados aditivos de sinterização, usuais tanto para a alumina quanto para o nitreto de silício, na busca de uma otimização da relação processamento-microestrutura e propriedades;
- iv) a conformação dos corpos cerâmicos foi feita por prensagem uniaxial. A utilização de outros processos de conformação pode acarretar modificações na densificação e formação da microestrutura dos mesmos;
- v) o processo de queima utilizado, em forno elétrico tipo mufla, pode apresentar variações de temperatura de queima em função da posição dos corpos cerâmicos em relação às resistências elétricas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS

Os materiais cerâmicos são referidos principalmente pelas cerâmicas tradicionais, a exemplo da porcelana, do cimento e do vidro, mas também incluem as cerâmicas avançadas, como óxido de alumínio (Al_2O_3), carbetto de silício (SiC) e nitreto de silício (Si_3N_4) [30]. A Tabela 4.1 apresenta características e propriedades de alguns materiais cerâmicos.

Tabela 4.1 – Propriedades e características de alguns materiais cerâmicos.

Material	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Massa específica (g/cm ³)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	Dureza	
					Vickers (GPa)	Knoop (GPa)
Nitreto de silício (Si_3N_4)	250-1000	304	3,3	5,3	16	17,2
Zircônia (ZrO_2)	800-1000	205	6,0	7,0-12	11,7	-
Carbeto de silício (SiC)	100-280	207-483	3,2	4,8	25,4	19,8
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	275-700	275-393	3,98	4,2-5,9	26,5	-
Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2SiO_2)	185	145	-	-	-	-
Espinélio (MgAl_2O_4)	110-245	260	-	-	-	-
Óxido de magnésio (MgO)	105	225	3,58	-	-	-
Sílica fundida (SiO_2)	110	73	2,2	0,79	-	-
Vidro sodocálcico	69	69	2,5	0,75	6,1	-

Fonte: Adaptada de [30]

As cerâmicas avançadas, também chamadas de “técnicas” ou “de engenharia”, são desenvolvidas para apresentarem sob controle propriedades mecânicas, propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, entre outras. Cerâmicas avançadas são materiais de grande valor agregado, produzidos a partir de pós sintéticos altamente refinados de elevada pureza, baixa granulometria, formulados e processados com a finalidade de controlar a microestrutura e suas propriedades. Os processos químicos e/ou térmicos empregados para preparar cerâmicos avançados requerem um rígido controle dos parâmetros processuais para que sejam atingidas as características desejadas e sua reprodutibilidade. Além de matérias-primas de elevado valor agregado, normalmente esses processos exigem equipamentos sofisticados, de significativamente maior custo, se comparados aos utilizados na produção de cerâmicas tradicionais [3,31].

As cerâmicas de engenharia têm sido extensivamente estudadas e exploradas em diversos usos nas últimas décadas [32]. Os materiais continuam sendo o gargalo na realização de muitas aplicações extremas em que as temperaturas são mais elevadas, velocidades mais elevadas, tensões mais altas e ambientes muito mais hostis [1]. No cumprimento dessas aplicações, as cerâmicas avançadas vêm desempenhando um papel crucial, principalmente devido à elevada dureza, alta resistência ao desgaste e capacidade de operarem em altas temperaturas. Dessa forma, são empregadas das mais variadas maneiras, como em motores, rolamentos, componentes de computadores, indústria aeroespacial e implantes na área médica [33,34].

As cerâmicas avançadas normalmente são divididas em dois grupos, cerâmica de óxido e não-óxido. Os átomos presentes, sua estrutura cristalina e ligações atômicas são os fatores que determinam suas propriedades. A estrutura cristalina pode ser formada por ligação covalente, ligação iônica ou combinação de ambas. O tipo de ligação atômica é responsável pelas diferenças de dureza e módulo de elasticidade desses materiais. A cerâmica com predomínio de ligação covalente é tipicamente dura, forte e tem uma temperatura de fusão elevada. Contudo, é quebradiça e não consegue suportar grandes deformações [35,36].

4.2 CERÂMICAS BALÍSTICAS

A maioria dos coletes balísticos possui apenas uma única camada de tecido protetivo, sendo limitado para projéteis de baixa energia cinética [37]. Para a proteção contra projéteis de grande energia cinética, é necessário um sistema de blindagem multicamadas (MAS – Multilayered Armor System). Esse sistema é composto por uma placa de cerâmica, seguida por uma camada flexível de aramida ou polietileno de ultra-alto peso molecular [38]. Essa camada cerâmica é a primeira barreira encontrada pelo projétil, responsável por fraturar e erodi-lo, além de absorver grande parte da energia cinética proveniente do evento balístico [39]. Para que isto aconteça, é necessário que a cerâmica apresente valores elevados de dureza, resistência mecânica, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade [9]. Em comparação com proteções metálicas, as cerâmicas oferecem a vantagem de serem leves e resistentes, por isso sua aplicação está em uso crescente [40–42].

Os principais materiais cerâmicos utilizados em proteções balísticas são alumina (Al_2O_3), carbetto de silício (SiC) e carbetto de boro (B_4C) [43]. Dentre as cerâmicas técnicas, a alumina é a mais utilizada em aplicações balísticas, muito em função das suas propriedades mecânicas e baixo custo de aplicação, dessa forma, apresentando um excelente custo benefício. Contudo, sua baixa resistência à flexão e baixa tenacidade à fratura pode apresentar um desempenho críticos. Além disso, sua densidade mais elevada, pode ser um fator limitante de aplicabilidade onde o peso é um fator fundamental [44–46]. Atualmente, existem outros materiais cerâmicos que estão em pesquisa e desenvolvimento para aplicações balísticas, como o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [9,43]. Essa cerâmica de alumina dopada com zircônia, promove um aumento na tenacidade á fratura através da transformação de fases da zircônia tetragonal para monoclínica associada à expansão do volume e geração de tensões de compressão [47]. Outra cerâmica que vem se destacando em estudos e aplicações balísticas é o nitreto de silício (Si_3N_4) [11,48–50]. Suas propriedades, tal qual, alta resistência à flexão, elevada dureza, elevada tenacidade à fratura, alto módulo de elasticidade, aliada a característica de absorção de energia e baixa densidade, apresentam ser um fator diferencial [12–14].

4.3 FRATURA FRÁGIL EM MATERIAIS CERÂMICO

Fratura frágil é a falha de um material após uma deformação mecânica com ausência de ductilidade significativa. Muitos materiais dúcteis podem apresentar fratura frágil a baixas temperaturas, sendo suscetíveis a falhas catastróficas. Estes materiais possuem uma temperatura de transição de dúctil para frágil [51].

Para avaliar o comportamento mecânico de materiais frágeis, deve-se considerar a previsão da intensificação de tensão na ponta de uma trinca. Desta maneira, aplica-se a teoria de Griffith, a qual considera que qualquer material real possuirá diversas trincas elípticas na superfície e/ou no interior. O modelo de trincas de Griffith (Figura 4.1) pode ser expresso pela Equação 4.1 [51,52]:

$$\sigma_m \approx 2\sigma \left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2} \quad (4.1)$$

onde:

σ_m – Maior tensão na ponta de uma trinca (MPa);

σ – Tensão aplicada (MPa);

c – Comprimento da trinca (mm);

ρ – Raio da ponta da trinca (mm).

A fratura frágil acontece por meio da rápida propagação de uma trinca sem que ocorra nenhuma deformação aparente. A direção de propagação da trinca é perpendicular à tensão de tração aplicada e gera uma fratura superficial moderadamente plana. Em muitos dos materiais cristalinos frágeis, ocorre a clivagem, um tipo de fratura transgranular, onde as trincas se propagam através dos grãos, ocasionando uma ruptura repetida e sucessiva das ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos. Para alguns materiais, ocorre a fratura intergranular, onde a propagação das trincas ocorre ao longo dos contornos dos grãos. As superfícies de fratura apresentam seus próprios padrões característicos em função de cada material, podendo serem lisas e brilhantes, conterem linhas que se irradiam em um padrão em leque ou apresentarem “marcas de sargento” em forma de “V”. Regularmente, esses padrões serão facilmente distinguidos, apresentando marcas grosseiras [30].

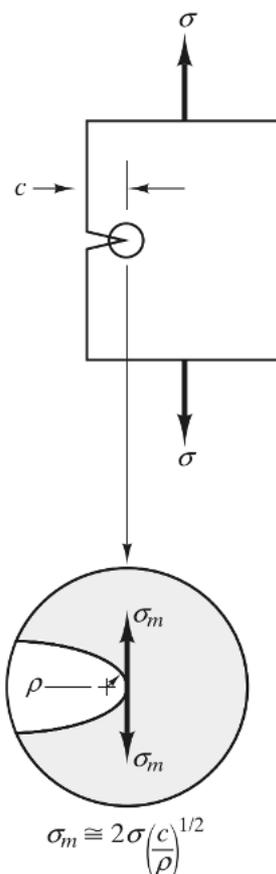


Figura 4.1 – Modelo de uma trinca de Griffith.
Fonte:[51]

Os materiais cerâmicos geralmente fraturam antes que possa ocorrer qualquer deformação plástica decorrente de uma carga de tração aplicada, sendo a capacidade de uma cerâmica em resistir à fratura na presença de uma trinca referida como tenacidade à fratura. A propagação de trincas em materiais cerâmicos pode ser tanto transgranular como intergranular. Defeitos, onipresentes nos materiais cerâmicos, atuam como concentradores de tensões, ampliando a magnitude de tensões de tração aplicadas, não existindo mecanismos de deformação plástica para desviar ou desacelerar essas trincas. Dessa maneira, a resistência à fratura medida é inferior à estimada a partir das forças de ligação interatômicas. Um mesmo material cerâmico apresenta uma variação considerável na resistência à fratura entre muitas amostras.

Existe uma relação entre a probabilidade da existência de um defeito que possa iniciar uma trinca e a resistência à fratura. Essa probabilidade varia em cada amostra, dependendo da técnica de fabricação, tratamento, tamanho e volume da amostra. Quando maior for a amostra, maior será a probabilidade da existência de defeitos.

Essa dispersão nos resultados pode ser observada na Figura 4.2, que apresenta uma distribuição normal da resistência à fratura para um nitreto de silício [30].

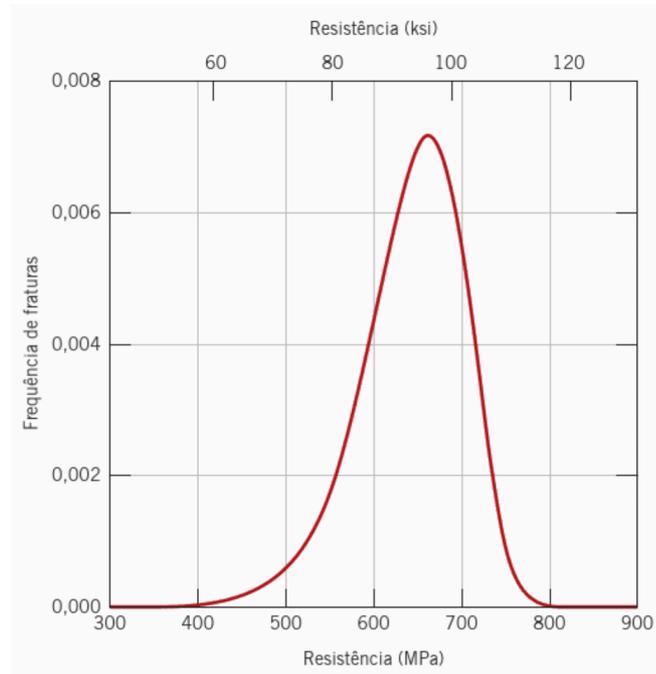


Figura 4.2 – Distribuição normal de frequências para a resistência à fratura de um nitreto de silício.
Fonte: [30]

4.4 TENACIDADE À FRATURA EM MATERIAIS CERÂMICOS

Tenacidade à fratura é a propriedade de um material que mede sua resistência a uma fratura frágil na presença de uma trinca. Essa resistência pode ser definida através da Equação 4.2 [30]:

$$K_c = Y\sigma_c\sqrt{\pi a} \quad (4.2)$$

onde:

K_c – Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$);

Y – Parâmetro adimensional que depende do tamanho e da geometria da trinca;

σ_c – Tensão crítica (MPa);

a – Comprimento da trinca (m).

O valor de K_c é designado como tenacidade à fratura em deformação plana, sendo referenciado por K_{Ic} . O numeral subscrito I se refere ao modo I de

deslocamento da trinca para a tenacidade à fratura em deformação plana. Os valores de K_{IC} diminuem com o decréscimo da temperatura e com o aumento da taxa de deformação, mas aumentam com a diminuição do tamanho de grão da microestrutura [30].

Cerâmicas geralmente têm baixa tenacidade à fratura. Para muitas das aplicações de engenharia, é necessário aprimorar essa resistência. O desejo de melhorar a resistência à fratura de cerâmicas não é novo. O fortalecimento do tijolo com palha era conhecido já em 9.000 aC. A ideia básica é parar o movimento da trinca, aumentando a quantidade de energia necessária para a propagação. Um exemplo é a alumina (Al_2O_3) reforçada com 10 a 20% de zircônia (ZrO_2). Em altas temperaturas, a estrutura da zircônia é tetragonal, enquanto, em baixas temperaturas, é monoclinica. Durante o resfriamento, a transformação de fases da zircônia, de tetragonal para monoclinica, é acompanhada de um aumento no volume de cerca de 3%. A mudança no volume produz tensões na matriz de alumina em torno da partícula transformada, levando ao microtrincamento. Estas microfissuras têm a capacidade de bifurcar e desviar uma fissura em propagação, aumentando a resistência à tenacidade da cerâmica [3].

4.5 RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS

Devido à grande dificuldade em se realizar o ensaio de tração em cerâmicas frágeis, seu comportamento tensão-deformação é frequentemente avaliado pelo ensaio de flexão transversal [3]. Sobre uma barra do material desejado com seção transversal retangular ou circular, utiliza-se a técnica de aplicação de cargas a três (Figura 4.3) ou a quatro pontos (Figura 4.4), onde o corpo-de-prova é flexionado até a ruptura [53]. A superfície superior do corpo-de-prova é comprimida enquanto a superfície inferior é tracionada. Como, para materiais cerâmicos, os limites de resistência à tração são em torno de 1/10 de sua resistência à compressão, a fratura ocorre na face tracionada do corpo-de-prova, diretamente abaixo dos pontos de aplicação das cargas e, por consequência, no ponto da tensão de tração máxima. A resistência à flexão pode ser obtida por meio das Equações 4.3 e 4.4 [30,54]:

- Flexão em três pontos:

$$\sigma_{max} = \frac{3 P L}{2 h^2 d} \quad (4.3)$$

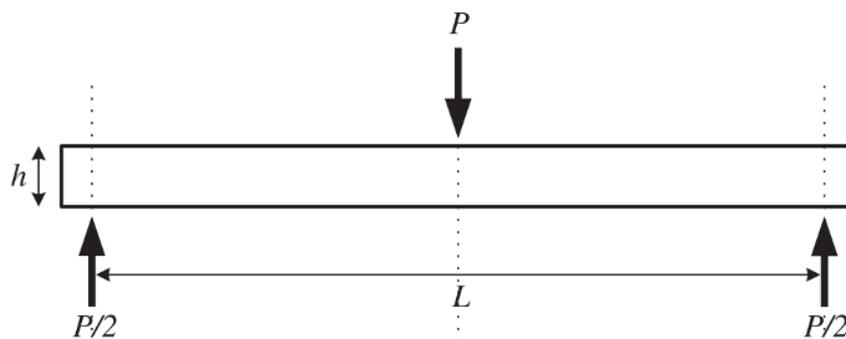


Figura 4.3 – Esquema do ensaio de flexão a três pontos.
Fonte: [54]

- Flexão em quatro pontos:

$$\sigma_{max} = \frac{3 P D}{h^2 d} \quad (4.4)$$

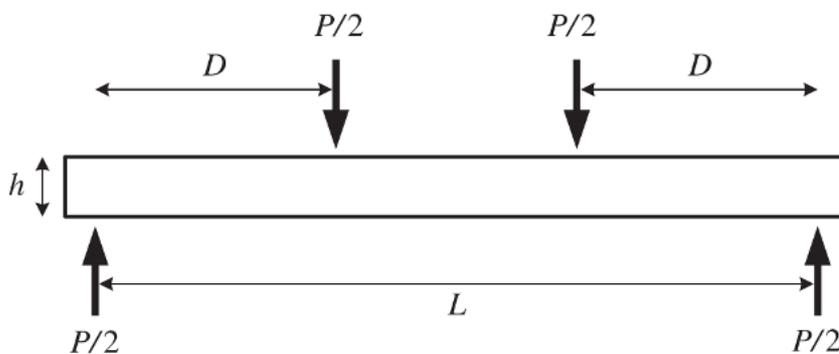


Figura 4.4 – Esquema do ensaio de flexão a quatro pontos.
Fonte: [54]

onde:

σ_{max} – Módulo de ruptura (MPa);

P – Carga na fratura (N);

L – Distância entre os pontos de apoio (mm);

D – Distância do apoio até o ponto de aplicação da carga (mm);

h – Altura do corpo-de-prova (mm);

d – Largura do corpo-de-prova (mm).

Esse ensaio, apesar de muito simples, apresenta algumas desvantagens no que tange à interpretação dos resultados. Tais desvantagens incluem uma distribuição de estresse não-uniforme e que muda com o aumento da tensão se ocorrer alguma deformação plástica, além de problemas especiais relacionados à análise de probabilidade de falha. Essa probabilidade de falha depende do tamanho do corpo-de-prova: quanto maior o volume, maiores são as chances da existência de um defeito capaz de produzir uma trinca, portanto, menor a resistência à flexão [30,53,54].

Para o ensaio de flexão, existe uma relação linear entre a tensão e a deformação. A inclinação na região elástica é denominada módulo de elasticidade, sendo entre 70 e 500 GPa para os materiais cerâmicos. A Figura 4.5 apresenta comparativamente o comportamento tensão-deformação do óxido de alumínio e de um vidro sodocálcico [30].

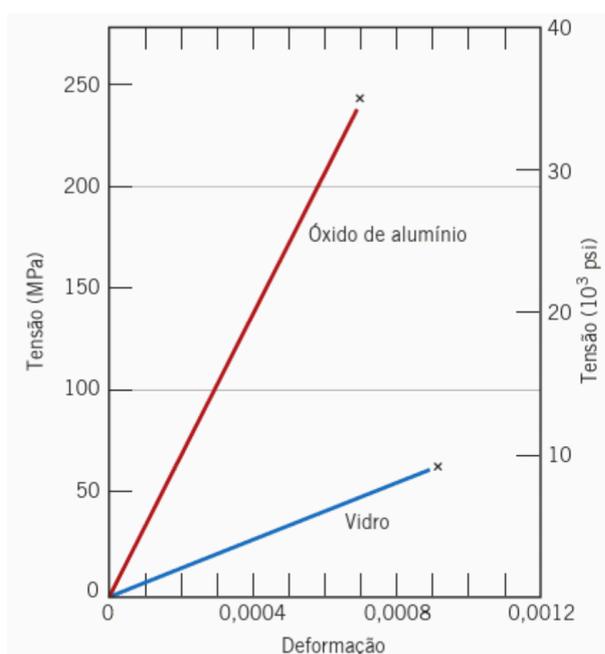


Figura 4.5 – Comportamento tensão x deformação típico do óxido de alumínio e de um vidro sodocálcico.

Fonte: [30]

4.6 INFLUÊNCIA DA POROSIDADE EM CERÂMICAS

Em vários usos tradicionais de cerâmicas, particularmente em aplicações elétricas e estruturais, é necessário que a cerâmica sinterizada tenha porosidade

mínima. No entanto, para aplicações em sensores cerâmicos de umidade e gás, a porosidade é não apenas desejável, como necessária [3,15].

Muitas das técnicas de fabricação de cerâmicas se dão através da conformação, seguida da sinterização de seu pó. Frequentemente, esse processo não elimina totalmente os poros, permanecendo uma porosidade residual que terá forte influência sobre as propriedades mecânicas e elásticas [30]. Os poros têm rigidez zero e, além de atuarem como concentradores de tensões, reduzem a área da seção transversal em que a carga é aplicada [3]. A Figura 4.6 apresenta a influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio. Existe uma diminuição de forma exponencial da resistência à flexão em função da fração volumétrica da porosidade, podendo ser verificada pela Equação 4.5 [30,55]:

$$\sigma_{rf} = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (4.5)$$

onde:

σ_{rf} – Resistência à flexão corrigida (MPa);

σ_0 – Constante experimental;

η – Distância entre os pontos de apoio (mm);

P – Fração volumétrica da porosidade;

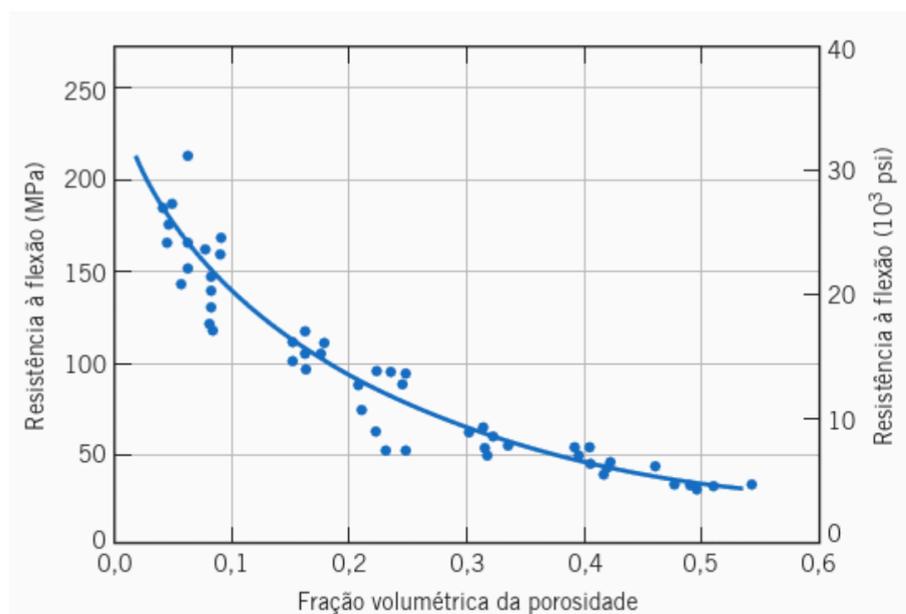


Figura 4.6 – Influência da porosidade sobre a resistência à flexão do óxido de alumínio.

Fonte: [30]

4.7 DUREZA DOS MATERIAIS CERÂMICOS

A dureza de um material pode ser definida como a resistência à formação de uma impressão permanente em sua superfície por um indentador. Existem diferentes tipos de dureza, a depender de como o material é testado. Materiais cerâmicos tendem a ter grandes variações na dureza, pois esta envolve fratura da superfície, deformações plásticas. A dureza de um material cerâmico tecnicamente é medida pelo ensaio de indentação. A ideia básica é que uma impressão superficial permanente seja formada no material por um indentador. Em seguida, mede-se a área real ou projetada da impressão. A dureza é então determinada dividindo a força aplicada por essa área [3].

Uma das principais características dos materiais cerâmicos é sua dureza, pertencendo a este grupo os materiais mais duros conhecidos. Uma das razões para a elevada dureza e também fragilidade destes materiais é a dificuldade dos movimentos de discordâncias. Há um número limitado de sistemas de deslizamento, ao longo dos quais as discordâncias podem se mover. A fragilidade dos materiais cerâmicos dificulta a precisão das medições de dureza, por serem esses muito suscetíveis a trincas quando penetradores são pressionados contra suas superfícies. Dessa forma, os penetradores esféricos das técnicas Rockwell e Brinell não são recomendados para os materiais cerâmicos, pois formam trincas severas. Assim sendo, os ensaios recomendados são Vickers e Knoop, que utilizam indentadores piramidais, sendo a técnica Knoop preferida para materiais cerâmicos muito frágeis [30].

4.8 ÓXIDO DE ALUMÍNIO (ALUMINA)

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também chamado de alumina, é um composto químico formado por oxigênio e alumínio. A alumina foi uma das primeiras cerâmicas avançadas a ser empregada, sendo a mais utilizada e estudada dentre todas as cerâmicas técnicas, principalmente devido a sua facilidade de obtenção e baixo custo agregado em função de suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas, térmicas e tribológicas [56,57]. A alumina pode ocorrer naturalmente na forma do mineral coríndon em sua fase polimórfica cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a mais estável termodinamicamente. [58,59].

A α -alumina tem uma estrutura cristalina romboédrica em uma rede de empacotamento hexagonal com sítios octaédricos, onde simetricamente dois terços dos sítios são ocupados por cátions Al^{3+} e cada um está rodeado por seis ânions O^{2-} equidistantes. Nas camadas A e B estão presentes os íons de oxigênio e a camada C contém os íons de alumínio e as vacâncias [58–60]. A Figura 4.7 apresenta a estrutura cristalina da α -alumina.

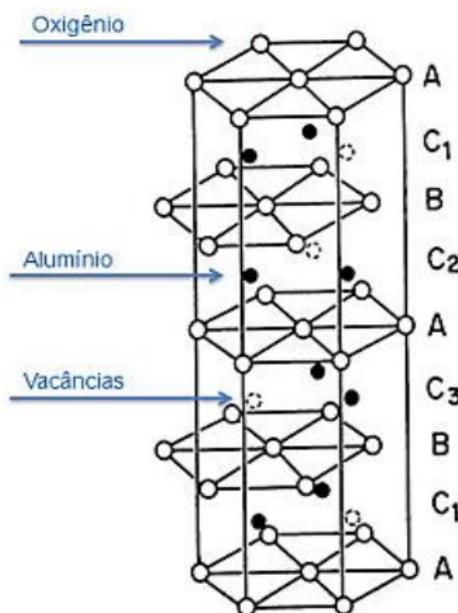


Figura 4.7 – Estrutura cristalina da α - Al_2O_3 .
Fonte:[60]

4.8.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio tem como aplicações o uso como material abrasivo, implantes, áreas aeroespaciais, proteção balística, revestimentos de fornos e vedações em ambientes química e termicamente hostis, entre outras [56]. É utilizado em velas de ignição automotivas e substratos de circuitos eletrônicos devido a sua natureza isolante, condutividade térmica moderada e baixa permeabilidade e perda dielétrica [57]. A alumina em função de sua dureza, é adequada para usos como abrasivo e componente para ferramentas de corte. Além disso, a alumina apresenta excelentes propriedades ópticas, podendo ser translúcida ou opaca em função de sua porosidade. Desta maneira, é empregada em lâmpadas de vapor de sódio, onde o cilindro translúcido é feito de alumina e guarda o gás em alta temperatura ($1.000\text{ }^\circ\text{C}$) [30,43]. A elevada força de ligação entre os íons Al^{3+} e O^{2-} confere à alumina essas

excelentes propriedades, além do alto ponto de fusão (2050 °C). Desta maneira, é um material de engenharia largamente utilizado, abrangendo as áreas onde suas solicitações são requeridas. Suas propriedades são muito afetadas por tempo e temperatura de sinterização, microestrutura e pureza da composição, entre outros fatores intrínsecos e extrínsecos, limitando seu uso em serviço [43,56].

4.8.2 SINTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

A alumina aplicada em engenharia é produzida através da sinterização de seu pó a temperaturas superiores a 1.300 °C, ou seja, de 1/2 a 3/4 da temperatura de fusão [56]. Ocorre a sinterização em estado sólido (Figura 4.8), onde o pó de alumina não chega a fundir, mas, por meio da difusão atômica no estado sólido, suas partículas se unem, reduzindo a porosidade e densificando o material. A sinterização acontece em função da redução da energia superficial da massa consolidada das partículas, através da difusão atômica, levando à densificação e ao coalescimento de grãos, formando a microestrutura. As regiões de contato entre as partículas/grãos podem aumentar, gerando uma única interface no lugar de duas superfícies. Dessa maneira, o contorno de grão possui menor energia que as duas superfícies que lhe originaram [43].

A força motriz da sinterização é a minimização da energia livre associada à superfície das partículas/grãos, resultando na diminuição do número de defeitos, poros e discordâncias. Existe uma competição entre a densificação e o coalescimento, sendo o processo de difusão prevalentemente densificador. Isso favorece a produção de um corpo denso de microestrutura uniforme. No entanto, se o processo de coalescimento é majoritário, será produzido um corpo altamente poroso [43,56].

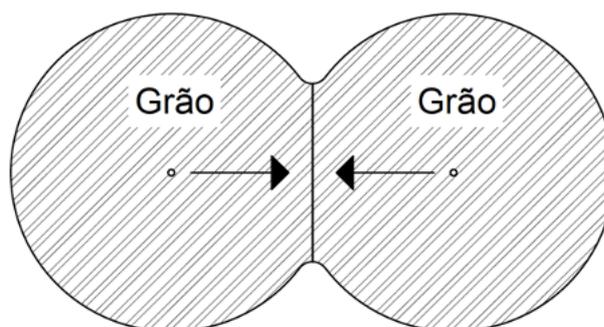


Figura 4.8 – Sinterização via estado sólido.
Fonte: Adaptada de [30]

Estudos comprovam que a adição de MgO à alumina evita o crescimento exagerado de grãos que comprometam as propriedades ópticas e mecânicas. Há também outros aditivos como Y_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , NiO e FeO, que podem influenciar na taxa de sinterização, densificação, crescimento de grão e resistência mecânica [58,59].

4.9 NITRETO DE SILÍCIO

O nitreto de silício (Si_3N_4) é um material inorgânico e não metálico feito de silício e nitrogênio, sendo o primeiro material da família dos nitretos empregado na engenharia. É uma cerâmica avançada que tem estimulado o interesse de pesquisadores, principalmente por causa de suas propriedades mecânicas e resistência ao choque térmico [56]. Primeiramente sintetizado em 1857 e comercializado desde 1950, somente a partir de 1980 obteve-se um melhor conhecimento sobre suas propriedades, estrutura, aditivos de sinterização e novas formas de processamento e produção, ampliando suas aplicações [58,61]. Desde então, vem sendo muito estudado, tendo sua microestrutura um efeito direto nas propriedades mecânicas e tribológicas [34].

O sistema Si_3N_4 apresenta três fases sólidas cristalinas denominadas α , β e γ . As formas mais comuns são as fases α e β , podendo serem produzidas sob condições normais de pressão [61,62]. A fase γ só pode ser produzida a altas temperaturas e pressões, possuindo uma dureza de 35 GPa [63]. A estrutura básica dos interstícios das fases α e β é um tetraedro (Figura 4.9), com um átomo de silício no centro e quatro átomos de nitrogênio nos vértices. A ligação entre cada tetraedro é através dos vértices, sendo cada átomo de nitrogênio comum a três tetraedros [61]. A fase γ tem uma estrutura cristalina cúbica com simetria tipo espinélio em que dois átomos de silício coordenam cada seis átomos de nitrogênio octaedricamente e um átomo de silício coordena quatro átomos de nitrogênio tetraedricamente [62]. As ligações entre o nitrogênio e o silício apresentam caráter aproximadamente 70% covalente [61].

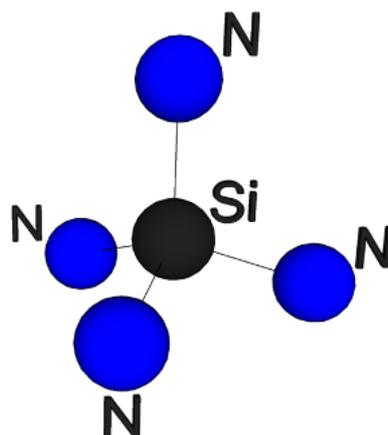


Figura 4.9 – Unidade tetraédrica de Si_3N_4 .
Fonte: Adaptada de [61]

As fases α e β apresentam duas estruturas cristalinas hexagonais diferentes. A diferença entre cada fase está no comprimento da célula unitária, sendo em $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Figura 4.10) quase o dobro de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, acarretando 28 e 14 átomos por célula respectivamente [58]. Devido à sequência de empilhamento mais longa, a fase α tem maior dureza do que a fase β . Contudo, a fase α é quimicamente instável em comparação com a fase β . Em temperaturas entre 1.400 e 1.500 °C, na presença de uma fase líquida, a fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se transformará na fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. [64] Os grãos da fase β apresentam o fenômeno de reforço *in-situ*, no qual ocorre um crescimento anisotrópico de grãos em formato de prismas hexagonais alongados de grande razão de aspecto [61].

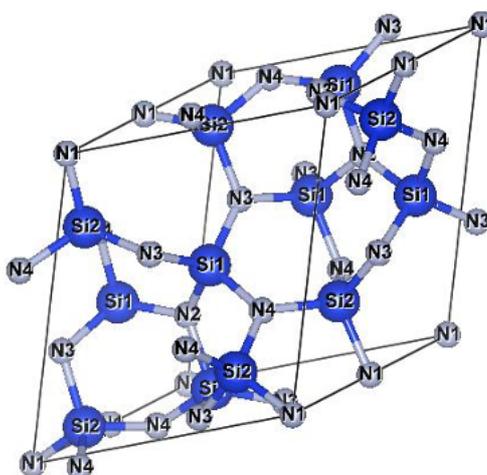


Figura 4.10 – Estrutura cristalina $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.
Fonte: Adaptada de [65]

4.9.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO NITRETO DE SILÍCIO

O nitreto de silício apresenta diversas propriedades singulares, tais como elevada resistência mecânica (inclusive em temperaturas elevadas), baixa densidade, alta resistência ao choque térmico, baixo coeficiente de expansão térmica, e resistência ao desgaste, entre outras propriedades que podem ser comparadas a outras cerâmicas avançadas na Tabela 4.2 [61,66]. Além disso, durante a sinterização, a microestrutura do nitreto de silício apresenta o fenômeno *in-situ*, onde ocorre, na presença da fase líquida, um crescimento de grãos anisotrópico na forma de prismas hexagonais, promovendo grãos alongados e entrelaçados, característica que contribui para o surgimento de mecanismos tenacificadores, provocando elevada resistência mecânica e alta tenacidade à fratura pela deflexão de trincas [14,64].

Tabela 4.2 – Propriedades do nitreto de silício em comparação com outras cerâmicas.

Propriedade	Si ₃ N ₄	SiC	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Densidade (g/cm ³)	3,18	3,21	5,5-6,1	3,98
Temperatura de fusão/decomposição (°C)	1.900	2.700	2.715	2.073
Dureza Vickers (GPa)	8-19	20-30	10-15	18-23
Coeficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ /K)	3,0-3,5	4,0-8,3	7,5-13,5	7,2-8,6
Condutividade térmica (W/m.K)	15-70	60-270	1-3,3	5-30
Resistência transversal (MPa)	250-1200	758-3275	150-245	276-1034
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2-7,5	5-18	2,8	2,7-4,2
Módulo de ruptura médio (MPa)	1.000	600	700	500
Módulo de elasticidade (GPa)	300-330	414	140-200	380

Fonte: [61]

Ao longo dos últimos anos, o nitreto de silício vem sendo muito utilizado em esferas para a confecção de rolamentos híbridos. Apresenta um tempo de vida útil superior aos rolamentos em aço, devido a menor densidade, maior módulo de elasticidade, maior dureza, maior resistência à corrosão, menor coeficiente de atrito, resultando em menores deformações e desgaste [30]. Atualmente, o nitreto de silício é encontrado em rolamentos para motores a gás e a diesel, turbinas eólicas, equipamentos de automobilismo, discos de drives de computador, atuadores de *flap* em aeronaves ou onde quer que a corrosão, o desgaste rápido e campos magnéticos limitem o uso de metais. Devido à extrema dureza e resistência a fatores químicos e térmicos, o nitreto de silício é também usado em cortes de alta velocidade. Sua resistência a elevadas temperaturas levou a uso nos trens de válvulas de gás e motores a diesel, rotores, turbo compressores, bicos de foguete e propulsores, onde outros materiais não poderiam sobreviver a essas condições extremas [34].

4.9.2 SINTERIZAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO

A sinterização do nitreto de silício ocorre em temperaturas superiores a 1.750 °C. Pelo fato de ser uma cerâmica com forte caráter covalente, apresenta um baixo coeficiente de difusão atômica do nitrogênio na rede do Si_3N_4 . Isso dificulta a densificação via estado sólido, requerendo a utilização de aditivos que promovam a fase líquida, de composição eutética, entre as partículas, facilitando os processos de difusão responsáveis pela redução da porosidade e pela transformação das fases na sinterização. Neste caso, a fase líquida ocupa os espaços vazios entre as partículas, reduzindo a porosidade, aproximando as partículas devido à força de capilaridade e retraindo a peça [56] [59].

A sinterização do nitreto de silício via fase líquida (Figura 4.11) pode ser dividida em três estágios, sendo eles o rearranjo das partículas, dissolução-reprecipitação e coalescência. O primeiro estágio é caracterizado pela formação da fase líquida em função da reação entre a sílica existente na superfície do pó e os aditivos de sinterização a uma temperatura entre 1.100 e 1.500 °C, promovendo o rearranjo das partículas e a dissolução de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Resulta no empacotamento das partículas de Si_3N_4 , separadas por um filme de líquido, consequência das forças atrativas e pontes líquidas formadas [59,61].

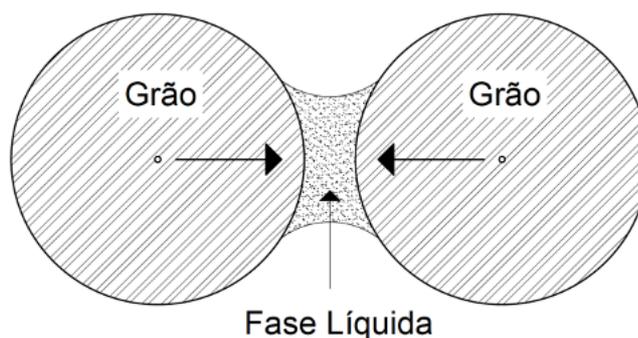


Figura 4.11 – Sinterização via fase líquida.
Fonte: Adaptada de [67]

No segundo estágio, como existe um limite de solubilidade, ao atingir a supersaturação, ocorre a precipitação da fase β - Si_3N_4 , que é mais estável nas temperaturas de sinterização. A saturação acontece devido à forte tensão de compressão entre as partículas, aumentando a solubilidade e ocasionando um gradiente de concentração e difusão dos átomos de nitrogênio e silício dissolvidos para fora da região de alta solubilidade [59,61].

No terceiro estágio de sinterização do nitreto de silício, as partículas menores se dissolvem em proveito das partículas maiores, minimizando a energia de superfície, ocasionando o crescimento dos grãos da fase β - Si_3N_4 de maneira anisotrópica em um formato de um tronco prismático hexagonal. A razão entre o comprimento e o diâmetro dos grãos, em função do crescimento, pode prejudicar as propriedades do material. Os dois primeiros estágios são responsáveis pela densidade final, tendo como variáveis a solubilidade do sólido no líquido, a molhabilidade do sólido pelo líquido e o volume do líquido [59,61].

4.9.3 ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO

Para que ocorra a sinterização do nitreto de silício, é necessária a utilização de aditivos que promovam a fase líquida entre as partículas. A quantidade e o tipo de aditivos utilizados têm influência direta na temperatura e na taxa de sinterização, além de conferirem características morfológicas aos grãos e à fase de contorno de grãos, interferindo nas propriedades do material [61,64,66].

Os aditivos podem formar soluções sólidas com o Si_3N_4 , sendo incorporados quando a fase α - Si_3N_4 se dissolve, destacando-se o $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$, $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3$, BeO e

BeSiN₂. Têm-se também os aditivos que não formam soluções sólidas com o Si₃N₄, dentre eles o Y₂O₃, CeO₂, MgO, La₂O₃, ZrO₂, Sc₂O₃, SrO, MgAl₂O₄, LiO₂ e ZrSiO₄. Por fim, existem os aditivos utilizados para evitar fases de baixa viscosidade nos contornos de grão do nitreto de silício e melhorar as propriedades em altas temperaturas, sendo usados o Zr + AlN, ZrC, ZrN, Mg₃N e Be₃N [61,64,68].

4.10 SiAlON

As cerâmicas de SiAlONs são baseadas nos elementos químicos silício (Si), alumínio (Al), oxigênio (O) e nitrogênio (N). O SiAlON surgiu no início da década de 70 sendo derivado do nitreto de silício. Ao contrário do Si₃N₄, podendo ser sinterizado em fase sólida e em formas complexas através de processos convencionais, além de possuir um custo inferior. Assim sendo, essas cerâmicas são soluções sólidas de nitreto de silício, onde as ligações Si-N são parcialmente substituídas pelas ligações Al-N e Al-O. As três principais formas básicas do SiAlON são α , β e O' e suas características cristalográficas podem ser vistas na tabela 4.3. Essas formas são isoestruturais com uma das duas formas comuns do nitreto de silício, alfa e beta e com oxinitreto de silício ortorrômbico [69,70]. Contudo, também existe o X-SiAlON que ocorre de forma transitória e está relacionado à quantidade de sílica na composição. Dessa maneira, possui propriedades mecânicas inferiores que o β -SiAlON, sugerido que sua presença é prejudicial às propriedades mecânicas, pois reduz a resistência e a tenacidade à fratura [71–73].

Tabela 4.3 – Principais formas do SiAlON.

Forma	Fórmula	Simetria	Grupo Espacial	Nº	Notação de Pearson	Z
α	Si _{12-m-n} Al _{m+n} O _n N _{16-n}	trigonal	P31 _c	159	hP28	4
β	Si _{6-n} Al _n N _{8-n}	hexagonal	P6 ₃	173	hP14	2
O'	Si _{2-n} Al _n O _{1+n} N _{2-n}	ortorrômbico	Cmc2 ₁	35	oS20	4

Fonte: [70]

4.10.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO SiAlON

As cerâmicas de SiAlON são uma classe especializada de refratários de alta temperatura. Possuem alta resistência à temperatura ambiente e em temperaturas elevadas, além de boa resistência ao choque térmico e excepcional resistência a oxidação e corrosão por metais não ferrosos fundidos. Além disso, essas cerâmicas

também apresentam alta resistência ao desgaste e baixa expansão térmica [72,74,75]. Dessa forma, o SiAlON é amplamente utilizado no manuseio de metais fundidos não ferros, como particularmente o alumínio e suas ligas. Além disso, é usado como ferramenta de corte para usinagem de ferro fundido frio e em aplicações nas indústrias química, petróleo e gás, devido a sua excelente estabilidade química. Por último mas não menos importante, alguns SiAlONs dopados com terras raras são foto luminescentes e podem servir como fósforo [69,73].

4.10.2 SINTERIZAÇÃO DO SiAlON

O SiAlON pode ser obtido a partir de pós compactados de Si_3N_4 , AlN e Al_2O_3 em altas temperaturas com base nos mecanismos de sinterização conforme figura 4.12. Geralmente esse processo ocorre na sinterização via fase líquida e um excesso de aditivos. Dessa forma, os aditivos são consumidos gradativamente à medida que ocorre a reação de formação da solução sólida de SiAlON. Contudo, se não houver uma quantidade considerável de fase líquida, a densificação não será completa e a fase líquida se transforma em fase amorfa nos contornos de grãos, contendo além do SiAlON, as impurezas dos componentes de partida. A cristalização das fases α -SiAlON e β -SiAlON dependem da composição dos aditivos de sinterização utilizados [73,76].

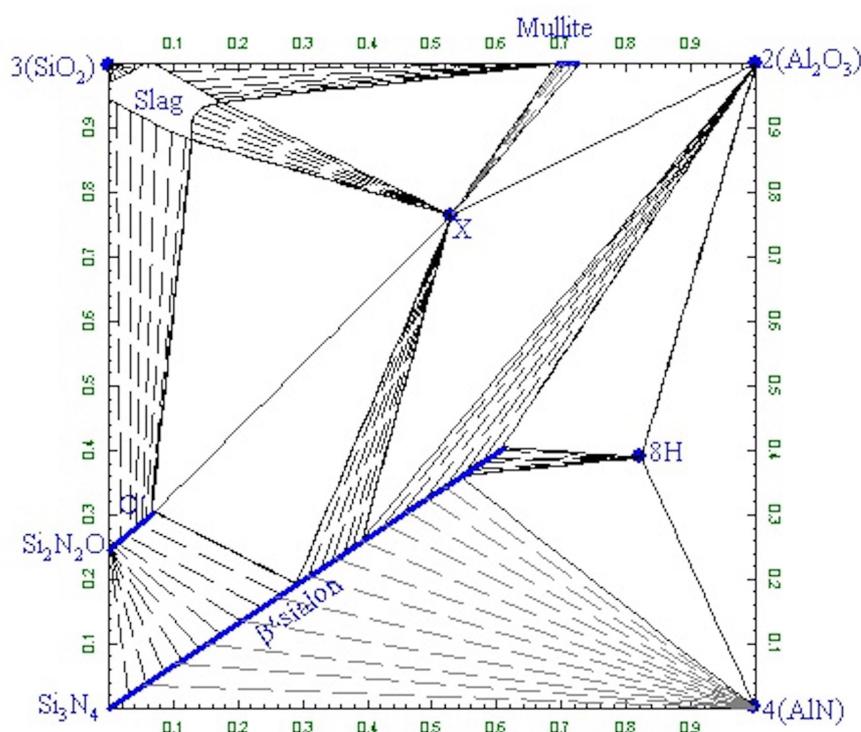


Figura 4.12 – Diagrama de fases do sistema Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - SiO_2 a 1600 °C.

5 METODOLOGIA

A metodologia para a realização da pesquisa seguiu o fluxograma da Figura 5.1. Este trabalho foi desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) e Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM).

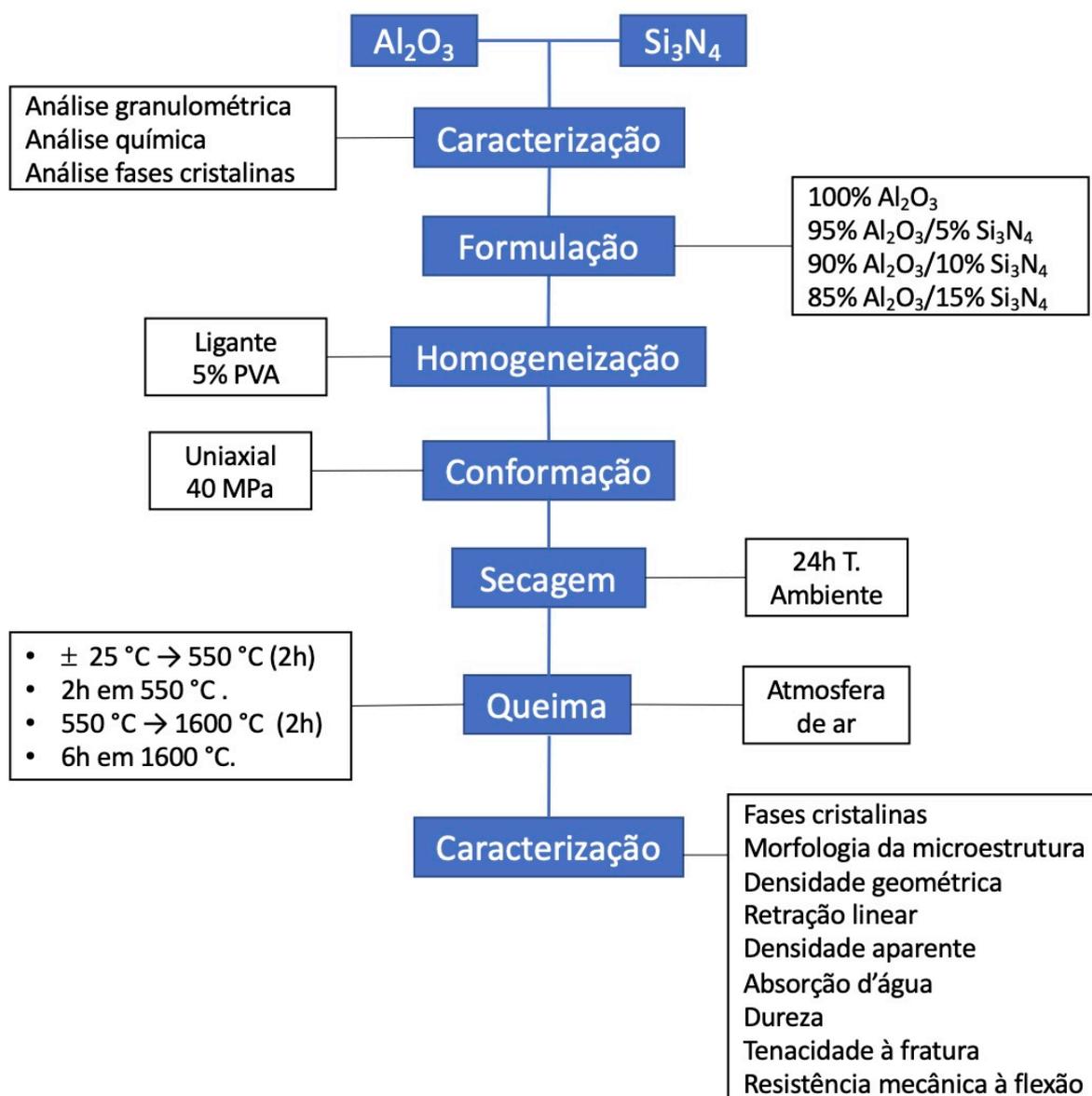


Figura 5.1 – Fluxograma do programa experimental adotado neste trabalho.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 ALUMINA

O pó cerâmico de alumina (Al_2O_3) foi fornecido pela empresa Almatiss – Premium Alumina, Frankfurt, Alemanha (99,73% Al_2O_3 / 0,23% SiO_2 / 0,04% CaO). A análise granulométrica foi realizada pelo equipamento CILAS 1180. A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio de difração de raios X (DRX). Utilizou-se o equipamento marca Phillips, modelo X'Pert MPD, com um emissor de raios X na radiação Cu-K_α . A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as energias vibracionais. Utilizou-se uma faixa de frequência de 100 a 800 cm^{-1} . Para tanto, foi utilizado o equipamento modelo Renishaw in Via Spectomere, com um laser incidente de 532 nm.

5.1.2 NITRETO DE SILÍCIO

O pó cerâmico de nitreto de silício (Si_3N_4) utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Wacker-Chemie, Kempten, Alemanha. A análise granulométrica foi realizada pelo equipamento CILAS 1180. A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio de difração de raios X (DRX). Utilizou-se o equipamento marca Phillips, modelo X'Pert MPD, com um emissor de raios X na radiação Cu-K_α . A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as energias vibracionais. Utilizou-se uma faixa de frequência de 150 a 1200 cm^{-1} . Para tanto, foi utilizado o equipamento modelo Renishaw in Via Spectomere, com um laser incidente de 532 nm.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 FABRICAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

5.2.1.1 Formulação

A Tabela 5.1 apresenta as formulações (e sua nomenclatura) investigadas. Os Valores indicam a fração mássica dos componentes na mistura inicial.

Tabela 5.1 – Formulações investigadas e sua nomenclatura.

AN00	100% Al ₂ O ₃
AN05	95% Al ₂ O ₃ + 5% Si ₃ N ₄
AN10	90% Al ₂ O ₃ + 10% Si ₃ N ₄
AN15	85% Al ₂ O ₃ + 15% Si ₃ N ₄

Os pós cerâmicos foram separados e pesadas em uma balança digital (conforme tabela 5.1) em montantes totais de massa de 350 g. A homogeneização foi realizada em um moinho de bolas marca Servitech modelo CT-242 por 10 min. Utilizou-se como ligante 5% em massa de uma solução aquosa de 5% em massa de PVA (álcool polivinílico). O último passo do processo antes da etapa de conformação por prensagem foi a passagem dos pós cerâmicos por uma peneira de malha de 1,0 mm de abertura (16/18).

5.2.1.2 Prensagem dos corpos-de-prova

O processo de compactação e conformação das composições dos pós cerâmicos foi realizado em uma prensa hidráulica uniaxial adaptada com uma matriz prismática. A cavidade do molde (20 mm x 60 mm x 21 mm) foi preenchida com o pó cerâmico preparado anteriormente e sua compactação foi por prensagem uniaxial com uma carga de 40 MPa mantida por 10 s. Para a ejeção da peça, aguardou-se cerca de 20 s. Foram conformados 14 corpos-de-prova prismáticos para cada composição.

5.2.1.3 Secagem dos corpos-de-prova

Após a conformação, os corpos-de-prova foram postos para secar à temperatura ambiente por cerca de 24 h para a eliminação da água remanescente da etapa de formulação / homogeneização.

5.2.1.4 Queima dos corpos-de-prova

A sinterização dos corpos-de-prova foi realizada em um forno SIGMA modelo SHF. VB3/18 com capacidade até 1.800 °C. Iniciou-se o aquecimento a partir da temperatura ambiente, elevando-se em 2 h até 550 °C. Permaneceu-se em 550 °C por 2 h para a pré-queima, com eliminação do PVA. Após a etapa de pré-queima, a

temperatura foi elevada em 2 h para 1.600 °C, onde permaneceu por 6 h para a sinterização. O resfriamento ocorreu naturalmente. As rampas de aquecimento podem ser observadas na Figura 5.2. Todo o processo de queima foi realizado em atmosfera de ar (oxidante) e durou 12 h. O resfriamento ocorreu de forma natural. A Figura 5.3 apresenta a imagem dos corpos-de-prova após queima, um de cada uma das quatro composições estudadas.

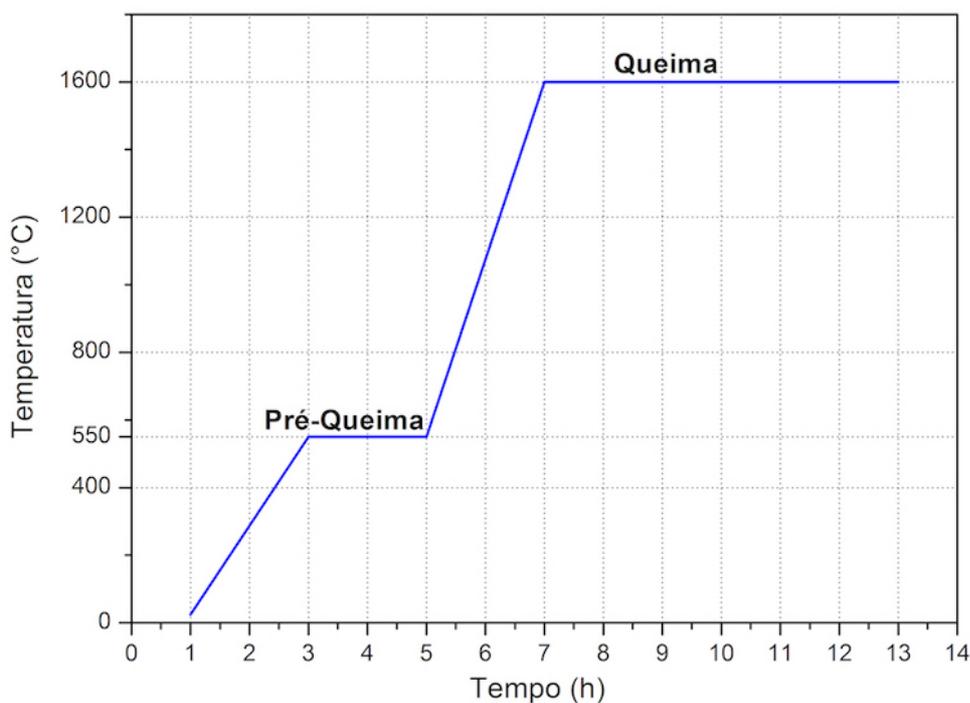


Figura 5.2 – Rampas de aquecimento para a queima dos corpos-de-prova.

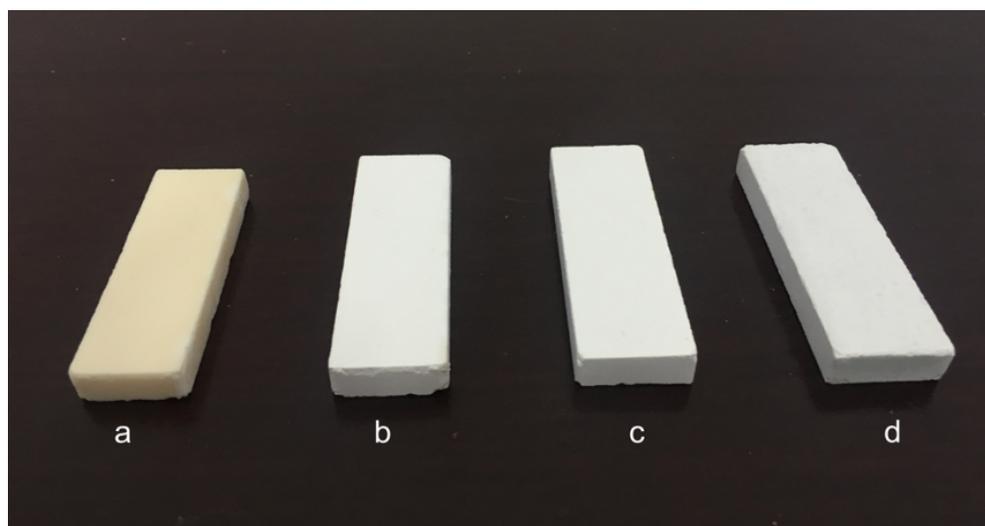


Figura 5.3 – Corpos-de-prova após queima. a) 0% Si_3N_4 ; b) 5% Si_3N_4 ; c) 10% Si_3N_4 ; d) 15% Si_3N_4 .

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Após a queima, os corpos-de-prova foram caracterizados quanto às seguintes propriedades:

- Fases cristalinas por DRX;
- Morfologia da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Densidade geométrica e retração linear;
- Densidade aparente e absorção de água;
- Dureza e tenacidade à fratura;
- Resistência mecânica à flexão.

Para a realização das análises por MEV e DRX, e determinação da dureza e tenacidade à fratura, foi necessário o corte dos corpos-de-prova, conforme a Figura 5.4. Utilizou-se os corpos-de-prova rompidos após o ensaio de flexão. Dessa forma, pode-se obter uma amostra da parte fraturada, além da área interna.

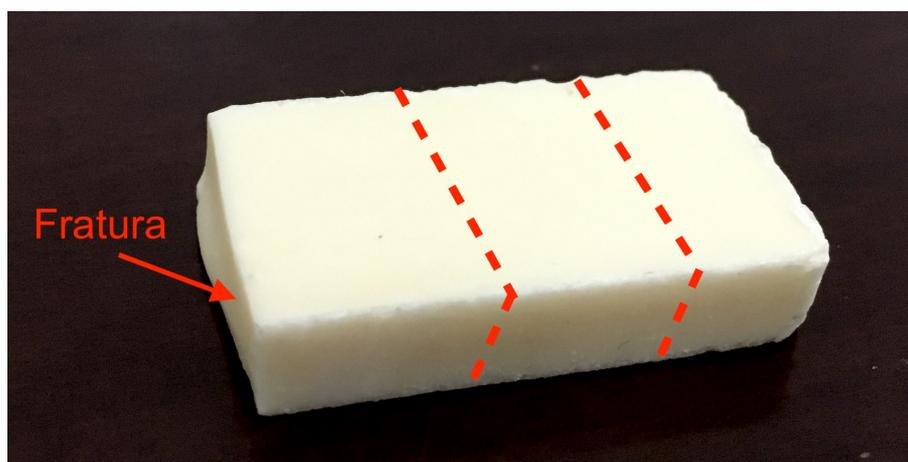


Figura 5.4 – Cortes dos corpos-de-prova após queima para a realização de análises por MEV, DRX, e determinação da dureza e tenacidade à fratura.

As amostras foram cortadas no equipamento Buehler modelo IsoMet *low speed saw*. Utilizou-se um disco de corte diamantado modelo Diamond Wafering Blade, series 15 LC Diamond, nº 11-4255 de 127 mm. No corte, foi utilizado um fluido refrigerante semi-sintético GR-SS marca Arotec diluído em água na concentração de 1/20. A rotação do disco foi ajustada conforme avanço, ambos de forma manual. A rotação máxima utilizada foi 210 rpm.

5.2.2.1 Fases cristalinas por DRX

A identificação das fases cristalinas resultantes do processo de queima dos corpos-de-prova foi realizada por meio de difração de raios X (DRX). Para tanto, utilizou-se um equipamento marca Phillips, modelo X'Pert MPD, com um emissor de raios X na radiação Cu-K α . Para cada amostra cortada e preparada anteriormente, analisou-se a parte externa e interna. Os difratogramas obtidos para cada amostra foram analisados no *software* X'Pert HighScore Plus e comparados com um banco de dados para a identificação das fases cristalinas presentes.

5.2.2.2 Morfologia de microestrutura por MEV

Para a análise da morfologia da microestrutura dos corpos-de-prova após queima, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Zeiss, modelo EVO MA10. Observou-se as áreas da fratura no teste de flexão para cada composição. Foram geradas imagens com 1.000 e 10.000 vezes de ampliação com uma voltagem de 10 kV. As amostras não foram metalizadas.

5.2.2.3 Densidade geométrica e retração linear

Para a determinação da densidade geométrica e retração pós queima, utilizou-se um paquímetro digital na determinação das dimensões de cada corpo-de-prova. Para cada dimensão, conforme a Figura 5.5, foram obtidas 3 leituras (largura, altura, comprimento), das quais utilizou-se a média para os cálculos. De posse das dimensões e da massa, determinada com uma balança analítica digital, foi possível calcular o volume de cada peça e sua densidade geométrica (Equação 5.1). Com a diferença de dimensões antes e após a sinterização, foi possível determinar a retração linear (Equação 5.2). Foram empregados 14 corpos-de-prova para cada composição.

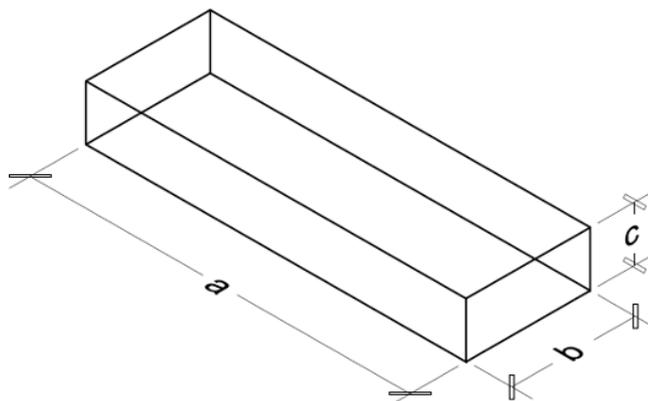


Figura 5.5 – Dimensões dos corpos-de-prova.

$$d_c = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 5.1})$$

$$R_L = \frac{D_i - D_f}{D_i} * 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

onde:

R_L – Retração Linear (%);

D_i – Dimensão inicial (mm);

D_f – Dimensão final (mm);

d_c – Densidade amostra (g/cm^3);

m – Massa da amostra (g);

V – Volume da amostra (cm^3).

5.2.2.4 Densidade aparente e absorção de água

A determinação da densidade aparente foi realizada seguindo os princípios de Arquimedes [77]. Através dos dados obtidos na técnica, também foi possível determinar a absorção de água. Utilizou-se 7 corpos-de-prova de cada composição para este ensaio. Inicialmente, as amostras foram pesadas em uma balança analítica digital para determinar sua massa seca (m_c) e, em seguida, foram imersas em água, onde permaneceram por 24 h. A determinação da densidade pelo método de Arquimedes foi realizada após as 24 h em um aparato específico para este ensaio. O aparato consiste em uma haste com um copo porta-amostra, que deve ficar totalmente imerso em água dentro de um béquer que está suportado por uma plataforma. A haste não deve tocar o béquer nem a plataforma e somente a haste deve ficar sobre o prato da balança analítica.

A massa aparente (M_{AP}) foi medida colocando cada amostra sobre o copo porta-amostra imerso em água. Anotou-se a temperatura da água no béquer, pois a densidade da água (d_L) varia conforme a temperatura (tabela 5.2). Por fim, foram retiradas as amostras e removido o excesso de água para medir a massa da amostra com os poros preenchidos com água (m_u). Através das Equações 5.3 e 5.4, foi possível calcular a densidade (d_c) e a absorção de água (A) das amostras:

$$d_c = \left(\frac{m_c}{m_u - m_{AP}} \right) * d_L \quad (\text{Equação 5.3})$$

$$A = \frac{m_u - m_c}{m_c} * 100 \quad (\text{Equação 5.4})$$

onde:

d_c – Densidade amostra (g/cm³);

m_c – Massa da amostra seca (g);

m_u – Massa da amostra com os poros preenchidos com água (g);

M_{AP} – Massa aparente da amostra quando imersa em água (g);

d_L – Densidade da água (g/cm³) (Tabela 5.2);

A – Absorção de água (%).

Tabela 5.2 – Densidade da água em função da temperatura.

Décimos de Grau										
°C	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999	0,9998
10	0,9997	0,9996	0,9995	0,9994	0,9993	0,9991	0,9990	0,9988	0,9986	0,9984
20	0,9982	0,9980	0,9978	0,9976	0,9973	0,9971	0,9968	0,9965	0,9963	0,9960
30	0,9957	0,9964	0,9951	0,9947	0,9944	0,9941	0,9937	0,9934	0,9930	0,9926
40	0,9922	0,9919	0,9915	0,9911	0,9907	0,9902	0,9898	0,9894	0,9890	0,9885
50	0,9881	0,9876	0,9872	0,9867	0,9862	0,9857	0,9852	0,9848	0,9842	0,9838
60	0,9832	0,9827	0,9822	0,9817	0,9811	0,9806	0,9800	0,9765	0,9789	0,9784
70	0,9778	0,9772	0,9767	0,9761	0,9755	0,9749	0,9743	0,9737	0,9731	0,9724
80	0,9718	0,9712	0,9706	0,9699	0,9693	0,9686	0,9680	0,9673	0,9667	0,9660
90	0,9653	0,9647	0,9640	0,9633	0,9626	0,9619	0,9612	0,9605	0,9598	0,9591

Fonte: [77]

5.2.2.5 Dureza e tenacidade à fratura

Realizou-se o ensaio de dureza Vickers no equipamento marca Instron, modelo Tukon 2100 B. Seguiu-se os procedimentos da norma ASTM E384 – 17 [78]. Utilizou-se uma carga de 20 kgf para que, além das indentações, ocorram trincas. Para cada composição, efetuou-se 7 indentações, tanto na parte externa do corpo-de-prova como na interna. O ensaio consistiu em penetrar cada amostra com uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°. O valor da dureza Vickers (HV) pode ser obtido através da Equação 5.5.

$$HV = 18544 \frac{P}{d^2} \quad (\text{Equação 5.5})$$

Onde:

HV – Dureza Vickers (HV);

P – Carga aplicada (20 kgf);

d – Diagonal média da pirâmide (mm).

A tenacidade à fratura das amostras foi determinada através do *Vickers Indentation Method* [79,80]. Utilizou-se as mesmas indentações do ensaio de dureza. Mediu-se o comprimento médio de cada trinca e a metade da diagonal da pirâmide, conforme Figura 5.6. A tenacidade à fratura das amostras pode ser calculada pela Equação 5.6.

$$K_{IC} = 0,16 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \cdot (HV \cdot a^{1/2}) \quad (\text{Equação 5.6})$$

Onde:

K_{IC} – Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

HV – Dureza Vickers (MPa);

c – Comprimento médio das trincas obtido nas pontas da indentação Vickers (µm);

a – Metade da diagonal média da indentação Vickers (µm).

Após as indentações, efetuou-se o polimento das amostras em uma politriz rotativa Struers Abramin a 300 rpm. Usou-se pasta de diamante marca Buehler de cor

vermelha na granulometria de 1 μm , que atuou como revelador das indentações e trincas. A refrigeração do processo de polimento foi feita através da adição de etanol.

Utilizou-se um microscópio ótico com ampliação de 200 vezes para fazer as imagens das indentações em campo claro e escuro. Aplicou-se diversos filtros, balanço de cores e luz até a melhor visualização das indentações e fissuras. As imagens foram analisadas no *software* ImageJ para a obtenção das leituras e medidas.

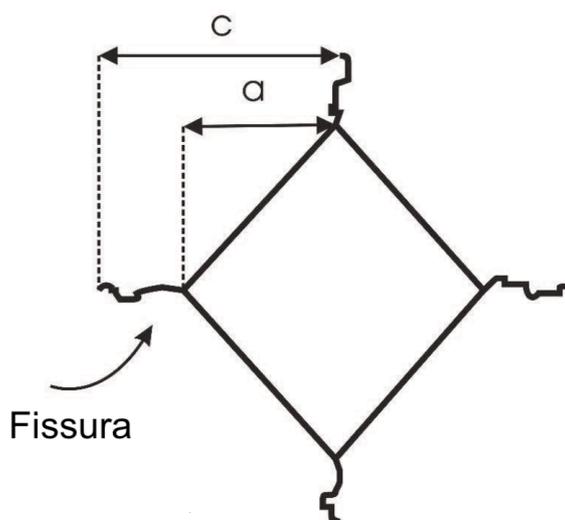


Figura 5.6 – Marca da indentação Vickers.
Fonte:[79]

5.2.2.6 Resistência mecânica à flexão

Realizou-se a determinação da resistência mecânica à flexão em quatro pontos em 7 corpos-de-prova prismáticos de cada composição. Utilizou-se a máquina de ensaios Shimadzu, modelo AG-X 50 kN. Seguiu-se os passos da norma ASTM C1161-18 [53] para ensaios de flexão em cerâmicas avançadas [3]. Utilizou-se 15 mm de distância entre os apoios superiores e 30 mm entre os apoios inferiores. Adotou-se o avanço da mesa de carga em 1,0 mm/min. A Figura 5.7 apresenta as configurações do ensaio. De posse da altura (h) e largura (d) dos corpos-de-prova, foi possível determinar a tensão máxima de ruptura (σ_{max}) pela Equação 5.7.

$$\sigma_{max} = \frac{3 P D}{h^2 d} \quad (\text{Equação 5.7})$$

onde:

σ_{max} – Módulo de ruptura (MPa);

P – Carga na fratura (N);

$L1$ – Distância entre os pontos de apoio inferiores (30 mm);

$L2$ – Distância entre os pontos de apoio superiores (15 mm);

D – Distância do apoio até o ponto de aplicação da carga (7,5 mm);

h – Altura do corpo-de-prova (mm);

d – Largura do corpo-de-prova (mm);

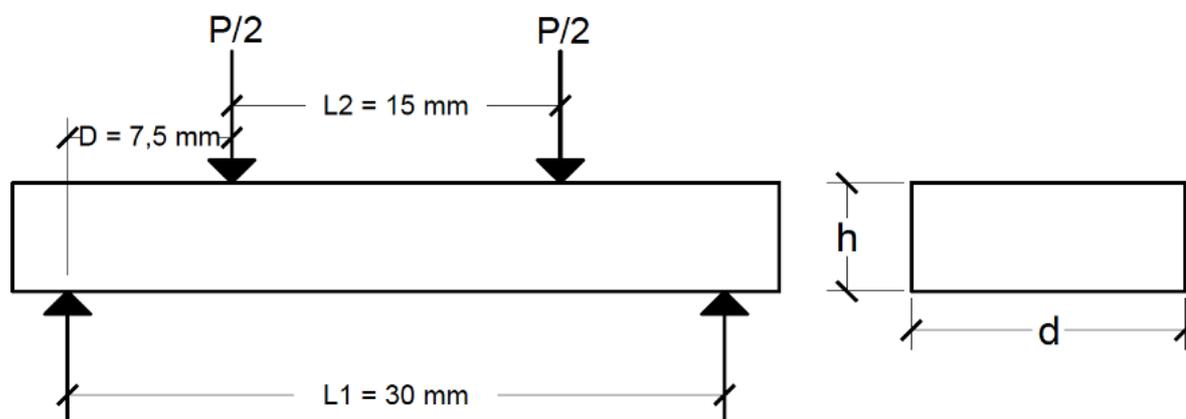


Figura 5.7 – Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos neste trabalho.

5.2.2.7 Tratamento de dados

Todos os dados foram tratados estatisticamente pelo critério de Chauvenet [81] para rejeição das amostras não representativas. Cada grupo de dados contou com no mínimo sete resultados referentes a cada ensaio. Para aplicar o método, a partir da média (Equação 5.8) e do desvio padrão (Equação 5.9), foi calculada a razão entre o desvio individual e o desvio padrão de cada um dos valores (Equação 5.10). Esta razão foi comparada com o critério de rejeição (Equação 5.11). Foi adotado um critério de rejeição com 95% de confiabilidade que varia conforme quantidade de amostras (Tabela 5.3). Subsequentemente, uma nova média e um novo desvio padrão são calculados sem os dados eliminados e aplica-se novamente o método até que nenhum dado seja descartado.

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (\text{Equação 5.8})$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 5.9})$$

$$r = \frac{|X_i - \bar{X}|}{S} \quad (\text{Equação 5.10})$$

$$r_{\text{medido}} \leq R_c \quad (\text{Equação 5.11})$$

\bar{X} – Média aritmética;

S – Desvio padrão;

r – Razão;

R_c – Critério de rejeição;

X_i – Valor medido;

n – Número de medidas realizadas.

Tabela 5.3 – Critério de rejeição para 95% de confiabilidade.

n	R_c	n	R_c	n	R_c
2	1,15	13	2,07	24	2,31
3	1,38	14	2,10	25	2,33
4	1,53	15	2,13	26	2,35
5	1,64	16	2,15	30	2,39
6	1,73	17	2,18	40	2,49
7	1,80	18	2,20	50	2,57
8	1,86	19	2,22	100	2,81
9	1,91	20	2,24	200	3,02
10	1,96	21	2,26	300	3,14
11	2,00	22	2,28	500	3,29
12	2,04	23	2,30	1000	3,48

Fonte: Adaptada de [81]

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na parte experimental realizada.

6.1 MATÉRIAS-PRIMAS

6.1.1 ALUMINA

Os resultados das análises do pó cerâmico de alumina (Al_2O_3) são mostrados nesta seção. A tabela 6.1 e a figura 6.1 apresentam os resultados da análise granulométrica, indicando um tamanho médio das partículas de $1,63 \mu\text{m}$. A figura 6.2 mostra o difractograma de raios X, ao qual a análise das fases cristalinas correspondente a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, grupo espacial $R\bar{3}c$, n. 167, ICSD 075479. A figura 6.3 mostra a análise por espectroscopia raman do pó de alumina que também confirma a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acordo com a referência [82].

Tabela 6.1 – Distribuição granulométrica por difração a laser da alumina.

Matéria-Prima	D _{10%} (μm)	D _{50%} (μm)	D _{90%} (μm)	D _{médio} (μm)
Alumina	0,20	1,01	3,82	1,63

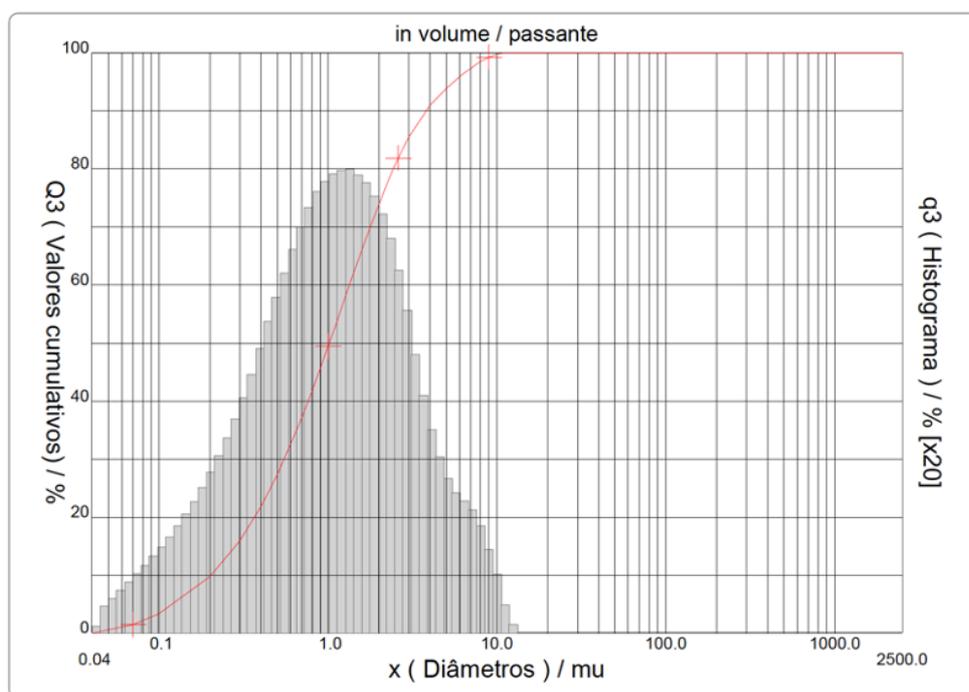


Figura 6.1 – Distribuição granulométrica por difração a laser da alumina.

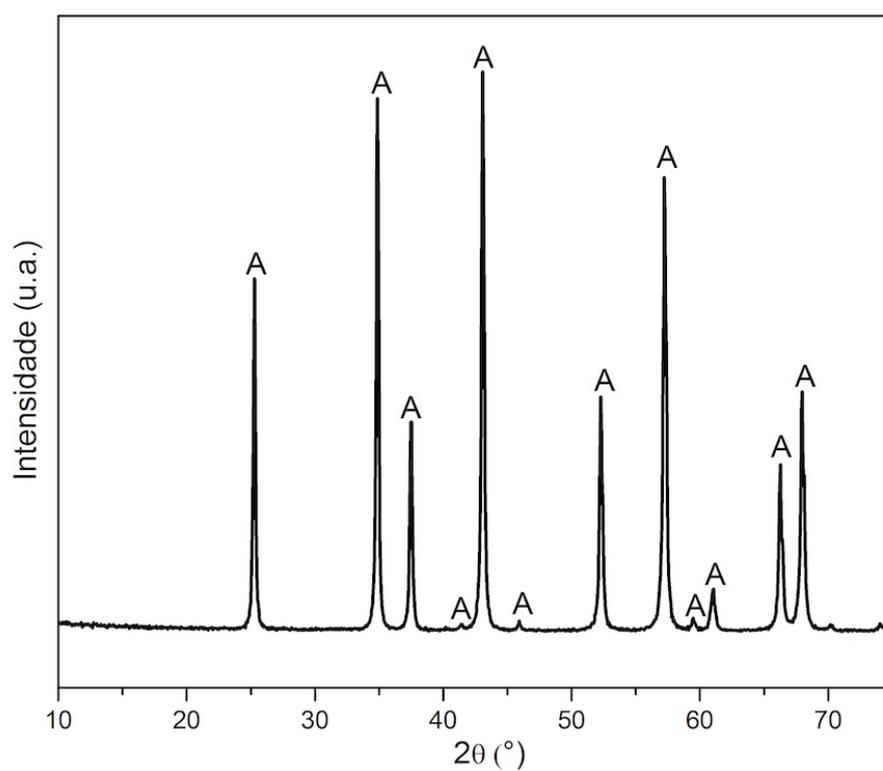


Figura 6.2 – Difratograma de raios X do pó cerâmico $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A – Alumina).

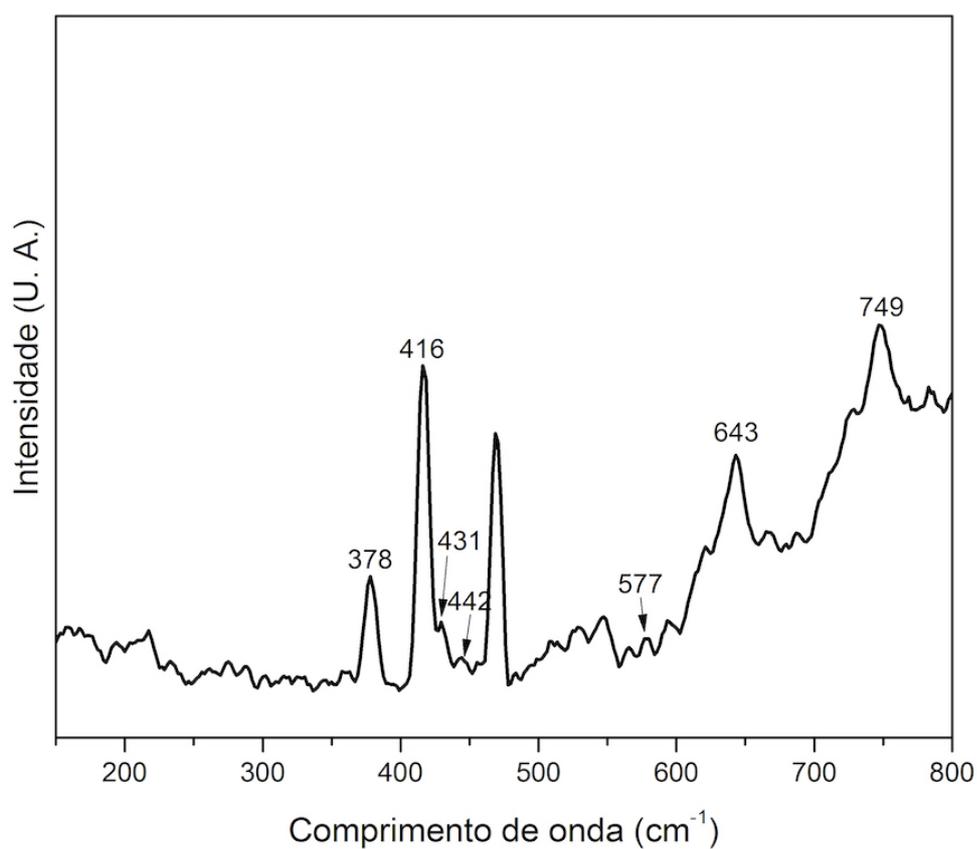


Figura 6.3 – Espectroscopia Raman $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.1.2 NITRETO DE SILÍCIO

Os resultados das análises do pó cerâmico de nitreto de silício (Si_3N_4) também são mostrados nesta seção. A tabela 6.2 e a figura 6.4 apresentam os resultados da análise granulométrica, indicando um tamanho médio das partículas de 17,35 μm . A figura 6.5 mostra o difractograma de raios X, ao qual a análise das fases cristalinas correspondente a $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, grupo espacial $P31c$, n. 159, ICSD 035560. A figura 6.6 mostra a análise por espectroscopia raman do pó de nitreto de silício que também confirma a fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ de acordo com as referências [83,84].

Tabela 6.2 – Distribuição granulométrica por difração a laser do nitreto de silício.

Materia-Prima	D _{10%} (μm)	D _{50%} (μm)	D _{90%} (μm)	D _{médio} (μm)
Nitreto de silício	5,06	15,14	32,98	17,35

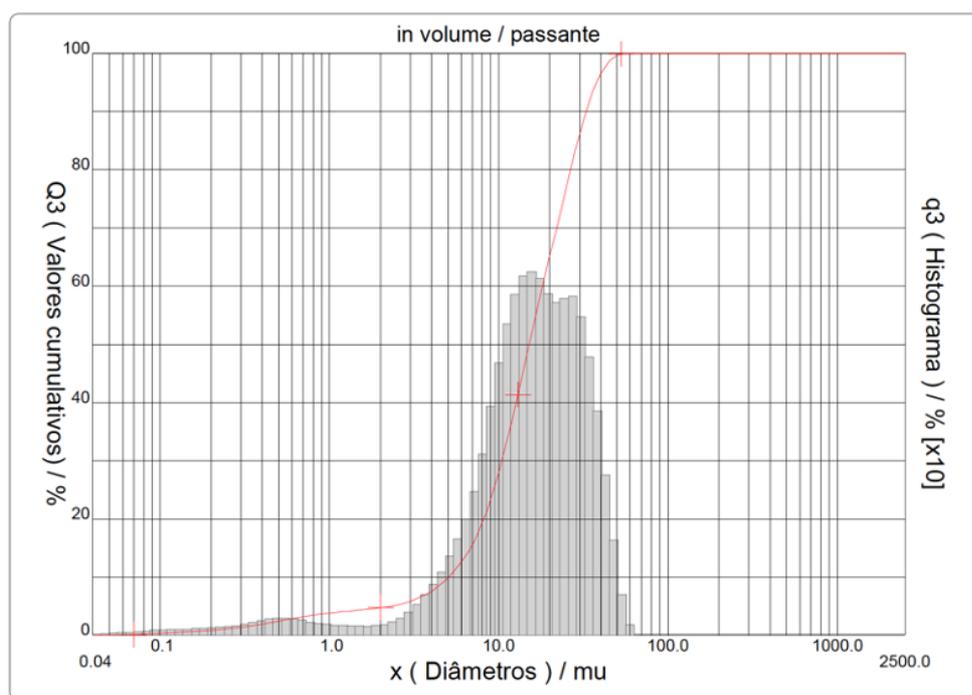


Figura 6.4 – Distribuição granulométrica por difração a laser do nitreto de silício.

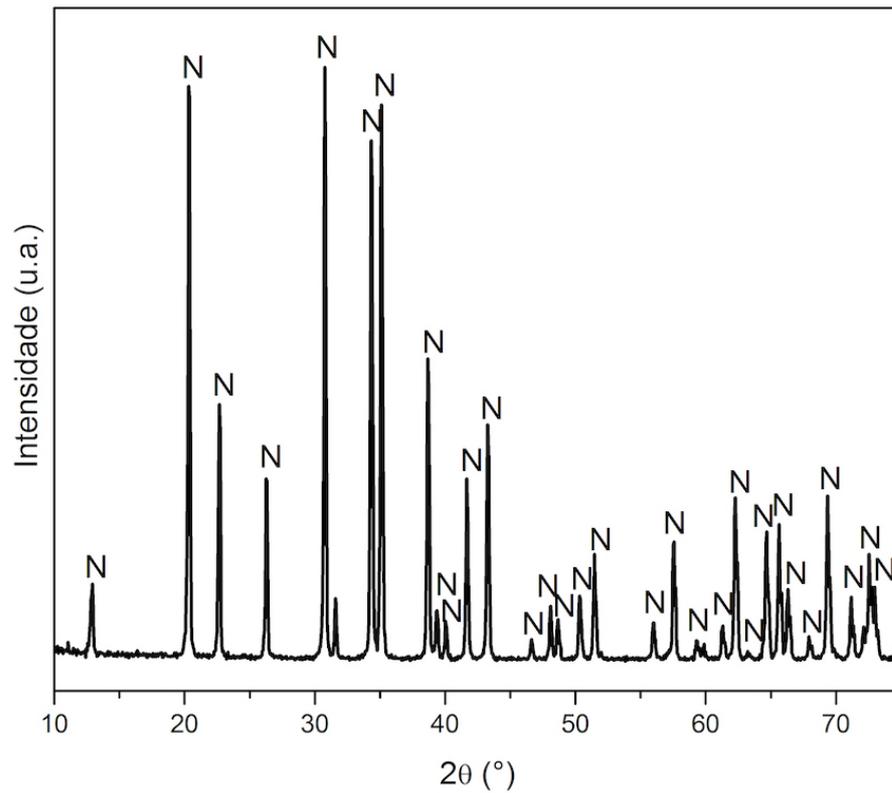


Figura 6.5 – Difractograma de raios X do pó cerâmico α - Si_3N_4 (N – Nitreto de silício).

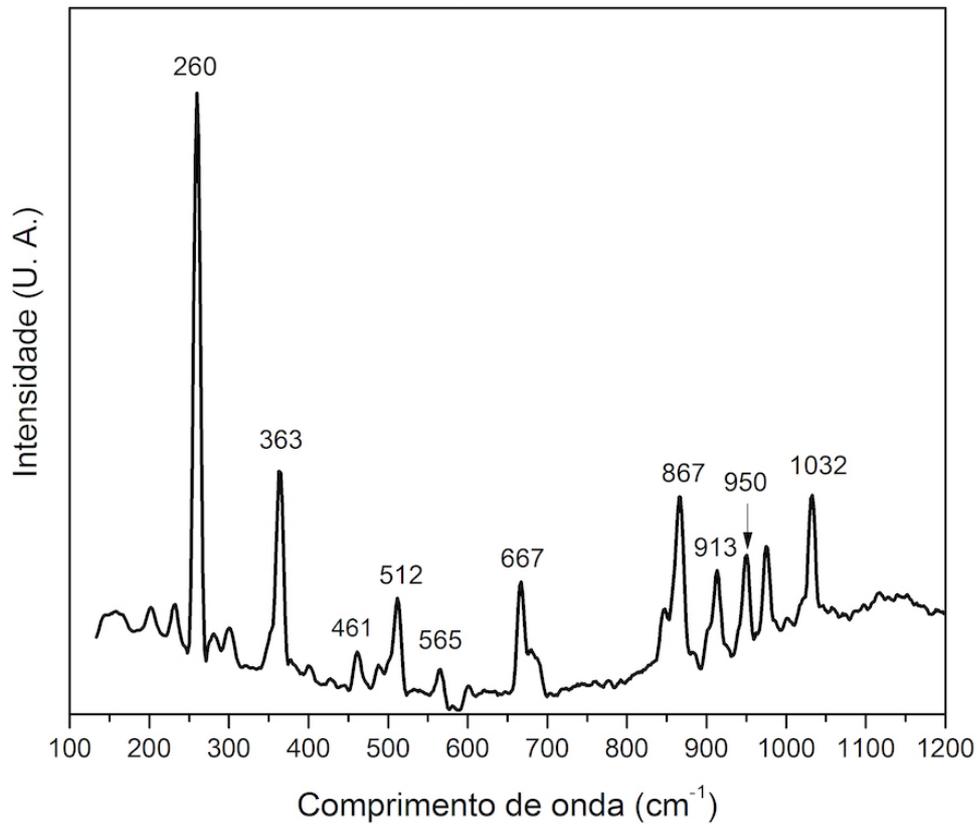


Figura 6.6 – Espectroscopia Raman α - Si_3N_4 .

6.2 OBTENÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

A Figura 6.7 mostra a aparência externa e interna das amostras queimadas, em função do teor de nitreto de silício na formulação dos corpos cerâmicos. Uma clara diferença visual entre esses corpos cerâmicos pode ser vista, tanto no interior como externamente. As amostras de alumina sem Si_3N_4 apresentaram uma cor amarelada, tanto por dentro, quanto por fora. Já as amostras contendo nitreto de silício apresentaram uma coloração externa esbranquiçada. Internamente, os corpos com composição mista apresentaram coloração cinza. O volume do gradiente cinzento aumentou proporcionalmente ao teor de Si_3N_4 , indicando que a presença desse componente mais escuro está ligada ao teor de nitreto de silício.

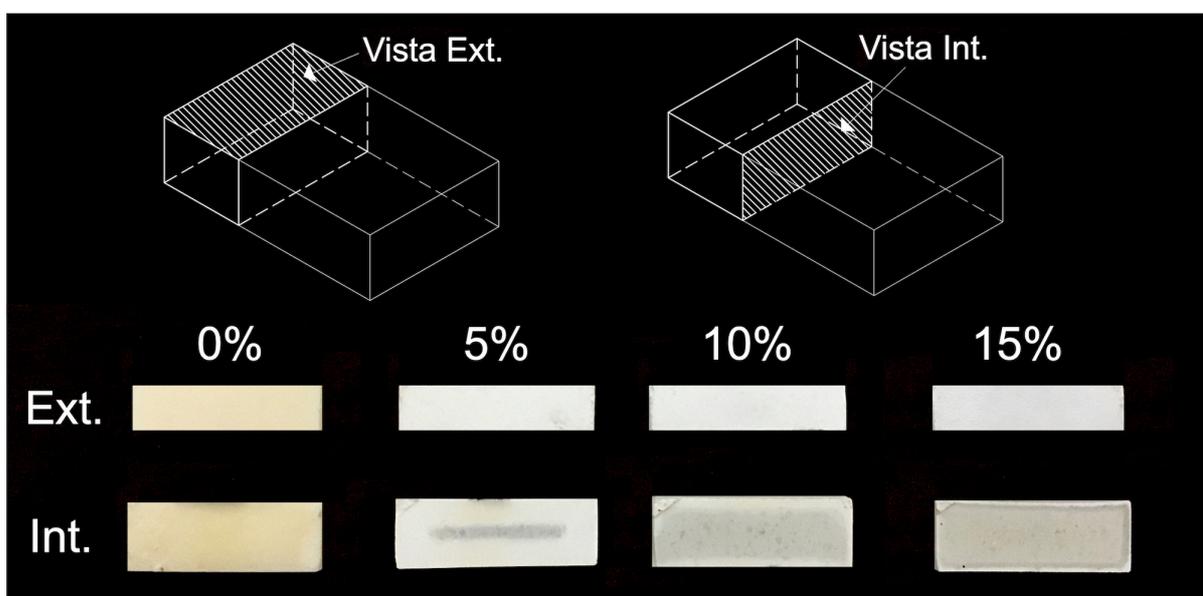


Figura 6.7 – Aspecto visual do exterior e interior das cerâmicas produzidas.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

6.3.1 ANÁLISE DE FASES POR DRX

A fim de esclarecer a causa dos diferentes aspectos visuais das amostras, estas foram analisadas por difração de raios X, para a identificação das fases cristalinas formadas. A Figura 6.8 mostra os padrões de difração de raios X da superfície externa das amostras produzidas. A amostra preparada sem nitreto de silício apresentou apenas alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, grupo espacial $R\bar{3}c$, n. 167, ICSD 085137), como esperado. Por outro lado, todas as outras amostras apresentaram

duas fases em sua superfície externa, alumina e mulita (grupo espacial *Pbam*, n. 55, ICSD 023726). Este fenômeno é uma indicação de que o nitreto de silício próximo à superfície externa passou por uma reação de decomposição, gerando a fase secundária observada nos difratogramas. Em altas temperaturas, como as utilizadas durante a sinterização, o nitreto de silício pode se decompor, liberando o gás nitrogênio e gerando óxido de silício, que reage com alumina, formando mulita [85]. Além disso, a intensidade das reflexões associadas à mulita aumenta em função do teor de Si_3N_4 , confirmando que o nitreto de silício reagiu com o oxigênio presente na atmosfera, formando mulita.

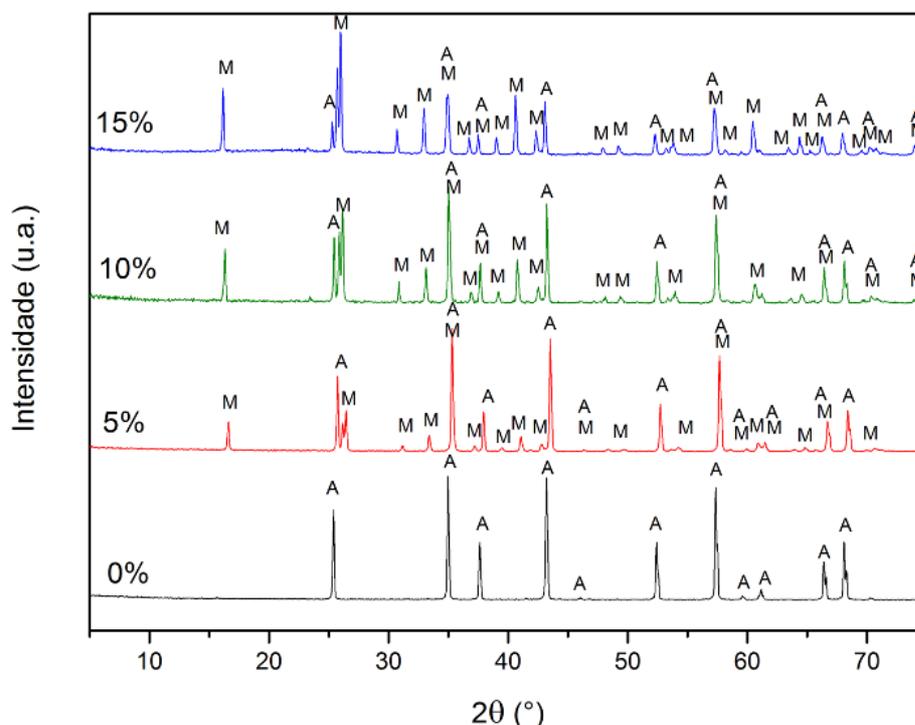


Figura 6.8 – Difratogramas de raios X da superfície externa das cerâmicas (A – alumina, M – mulita).

A Figura 6.9 mostra os difratogramas de raios X do interior das amostras produzidas com concentrações iniciais variáveis de Si_3N_4 . A amostra de controle e as amostras de 5 e 10% em massa de Si_3N_4 continuaram apresentando as mesmas fases que a superfície externa. No entanto, as cerâmicas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ produzidas com 15% em massa de nitreto de silício apresentaram quatro fases diferentes em sua composição: alumina, mulita, nitreto de silício ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, grupo espacial *P31c*, n. 159, ICSD 035565) e SiAlON (X-phase). Embora as amostras de 5 e 10% em massa não tenham apresentado outras fases secundárias nos difratogramas de raios X, pode-se

inferir pela Figura 6.7 – pela diferença de cor – que há outras fases presentes além da alumina e mulita. A menor concentração dessas fases pode não ter sido suficiente para detecção na técnica de difração de raios X, mas suficiente para promover o efeito visual observado. Também pelo difratograma da Figura 6.9, houve uma diminuição na intensidade das reflexões relacionadas à mulita, o que pode indicar o consumo da fase secundária para a formação do SiAlON [72].

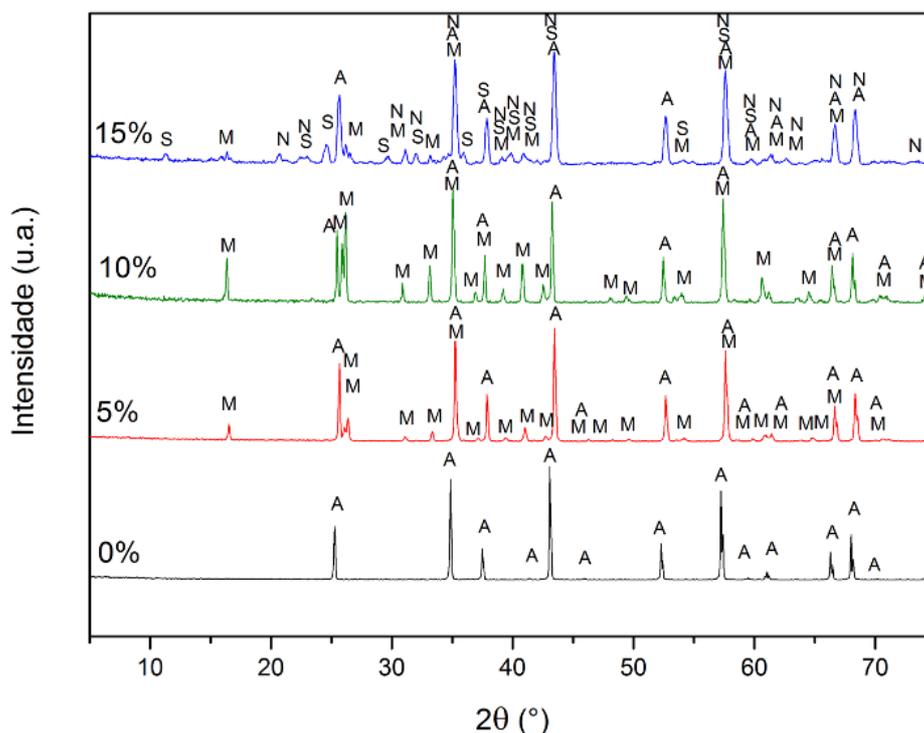


Figura 6.9 – Difratogramas de raios X do interior das cerâmicas (A – alumina, M – mulita, N – nitreto de silício, S – SiAlON).

6.3.2 MORFOLOGIA DA MICROESTRUTURA POR MEV

A Figura 6.10 mostra as imagens de MEV da superfície fraturada das amostras produzidas. É sugerido uma diminuição no tamanho de grãos nas composições com nitreto de silício, como pode ser visto pela comparação das amostras de controle com as composições de até 15% em massa de nitreto de silício. As estruturas formadas com a utilização Si_3N_4 dificultam a densificação, sugerindo que a sinterização dos pós da matriz é inibida na presença do nitreto de silício. Em amostras com nitreto de silício, a densificação pode ser observada através do encolhimento dos pós da matriz, resultando em uma diferença no tamanho de grão, impedindo a retração na região. Além disso, forças repulsivas fracas e diferentes características da superfície entre as fases são responsáveis pela densificação parcial e formação de poros. Esses vazios

são de difícil remoção na sinterização sem pressão devido às longas distâncias de difusão para que as vacâncias se movam para o limite dos grãos [86].

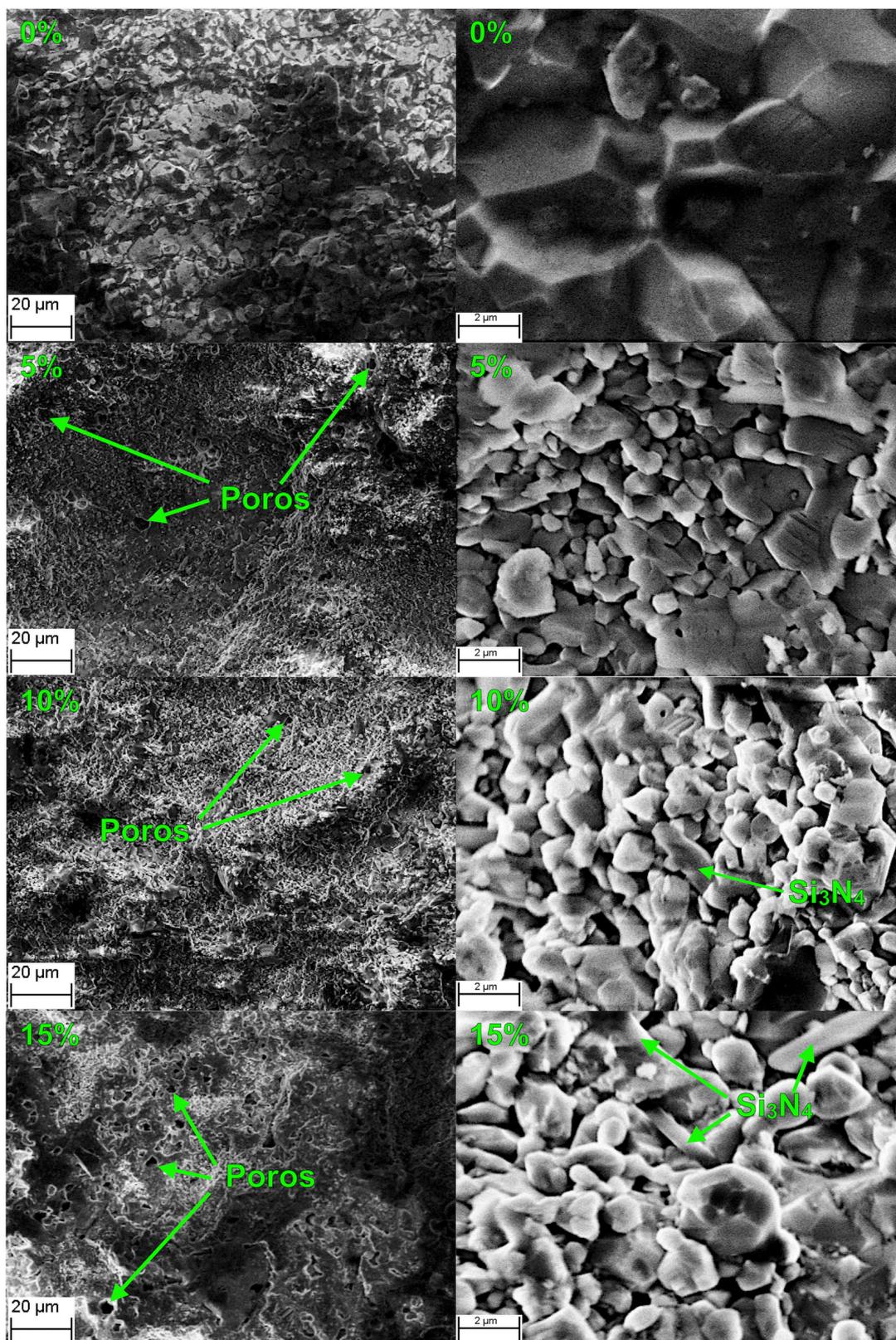


Figura 6.10 – Imagens por MEV da face de fratura dos corpos cerâmicos obtidos.

Uma maior presença de poros é sugerida nas cerâmicas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ produzidas, possivelmente sendo mais pronunciada nas composições de 5 e 15% em massa. Sugere-se que a composição de 15% em massa exiba a maior quantidade de poros internos, contribuindo negativamente para um desempenho mecânico crítico. Como se sabe, os poros atuam como concentradores de tensão, reduzindo a resistência mecânica da cerâmica em função da fração volumétrica da porosidade [30]. Por outro lado, nas composições de Si_3N_4 , ocorreu o reforço *in-situ*, causando um crescimento anisotrópico de grãos na forma de prismas hexagonais, promovendo grãos alongados e entrelaçados, característica que contribui para o surgimento de mecanismos tenacificadores, levando a alta resistência mecânica e elevada tenacidade à fratura por deflexão das fissuras [14]. Esse crescimento anisotrópico de grão é uma característica do nitreto de silício, que pode ser observado nas imagens MEV a partir da composição de 10% em massa, sendo mais pronunciado nas amostras com 15%. Portanto, esse fenômeno está possivelmente relacionado à fração do nitreto de silício na formulação do corpo cerâmico.

6.3.3 DENSIDADE, RETRAÇÃO LINEAR E ABSORÇÃO DE ÁGUA

A Tabela 6.3 apresenta valores de algumas propriedades físicas dos corpos cerâmicos à base de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ investigados. Ambas as densidades (calculadas pelo método de Arquimedes e pela razão peso/volume medidos) obtiveram valores muito semelhantes. Com o aumento da proporção de nitreto de silício, a retração diminuiu, havendo também uma diminuição na densidade. A alumina sem Si_3N_4 apresentou uma densidade muito próxima dos valores teóricos, indicando que a sinterização levou a uma efetiva densificação [87]. Além disso, apresentou a maior retração.

Na composição de 5% em massa de nitreto de silício, houve uma acentuada diminuição da densidade. Esse fenômeno ocorre porque a mulita formada possui uma densidade menor que a alumina, 3,2 contra 3,9 g/cm^3 , respectivamente [88]. Nas amostras com 10% em massa de nitreto de silício, houve uma maior concentração de mulita, portanto, uma densidade ainda menor do que as das amostras com 0 e 5%. A menor densidade (3,02 g/cm^3) foi alcançada pela composição com 15% em massa de nitreto de silício, ao qual, também foi sugerido uma maior porosidade interna de acordo com a figura 6.10. De acordo com os difratogramas na Figura 6.9, essas amostras apresentaram quatro fases internas, entre elas, mulita, Si_3N_4 e SiAlON .

Essas fases têm densidades muito mais baixas do que a da alumina pura [89], portanto explicando a diminuição da densidade ao longo dos aumentos na concentração inicial de nitreto de silício.

Tabela 6.3 – Retração, densidade, perda de massa e absorção de água dos corpos cerâmicos investigados.

Composição	Retração (%)	Perda de Massa (%)	Densidade aparente (g/cm³)	Densidade Geométrica (g/cm³)	Absorção de Água (%)
0%	17,66 ± 0,24	2,90 ± 0,31	3,88 ± 0,01	3,88 ± 0,01	0,01 ± 0,00
5%	11,92 ± 0,21	1,72 ± 0,23	3,21 ± 0,00	3,24 ± 0,02	1,69 ± 0,05
10%	10,19 ± 0,28	2,07 ± 0,32	3,05 ± 0,01	3,08 ± 0,02	0,79 ± 0,09
15%	9,29 ± 0,36	1,50 ± 0,35	3,02 ± 0,01	3,02 ± 0,02	0,65 ± 0,17

As amostras com 5% em massa de nitreto de silício apresentaram maior absorção de água, o que poderia ter trabalhado para facilitar a passagem do oxigênio e permitir uma melhor queima interna. O transporte aprimorado de oxigênio na composição de 5% em massa pode ter levado ao aumento da decomposição do Si₃N₄ e SiAlON, o que por sua vez levaria a diminuição do volume cinza no interior das amostras. Esse fenômeno pode de fato ser visto na Figura 6.7, onde a composição de 5% em massa exibe uma área cinza muito menor quando comparada às composições com maiores quantidades de nitreto de silício. Essa cor cinza indica que houve uma oxidação incompleta, causada pela queima em um ambiente sem oxigênio.

Em contraste, as composições de 10 e 15% em massa de Si₃N₄ apresentaram menor permeabilidade do oxigênio (indicado pela absorção de água), resultando em uma decomposição incompleta do Si₃N₄. Durante um processo de queima convencional, como o utilizado em nosso estudo, a superfície externa das amostras sofre sinterização antes do interior do corpo cerâmico, pois o fluxo de calor é da parte externa para a interna. Essa sinterização externa inicial impede a passagem de oxigênio para continuar a decomposição dos nitretos até a conclusão. A menor absorção de água indica uma dificuldade na permeabilidade e transporte do oxigênio em direção ao interior do material. O resultado seria uma região escura maior nessas amostras, como é realmente visto na Figura 6.7. Os corpos de alumina sem Si₃N₄

apresentaram a menor absorção de água, provavelmente devido à maior retração e densificação, resultando em um menor número de poros.

6.3.4 DUREZA VICKERS E TENACIDADE À FRATURA

A Figura 6.11 mostra imagens de algumas das indentações Vickers. É possível visualizar que houve um aumento na área de indentação, assim como no comprimento das trincas geradas, conforme aumentou-se o teor de nitreto de silício na formulação dos corpos cerâmicos investigados. Entretanto, excetua-se desse comportamento as amostras com 10%, pois houve uma redução no comprimento das trincas em comparação com as outras composições, o que sugere uma maior tenacidade à fratura.

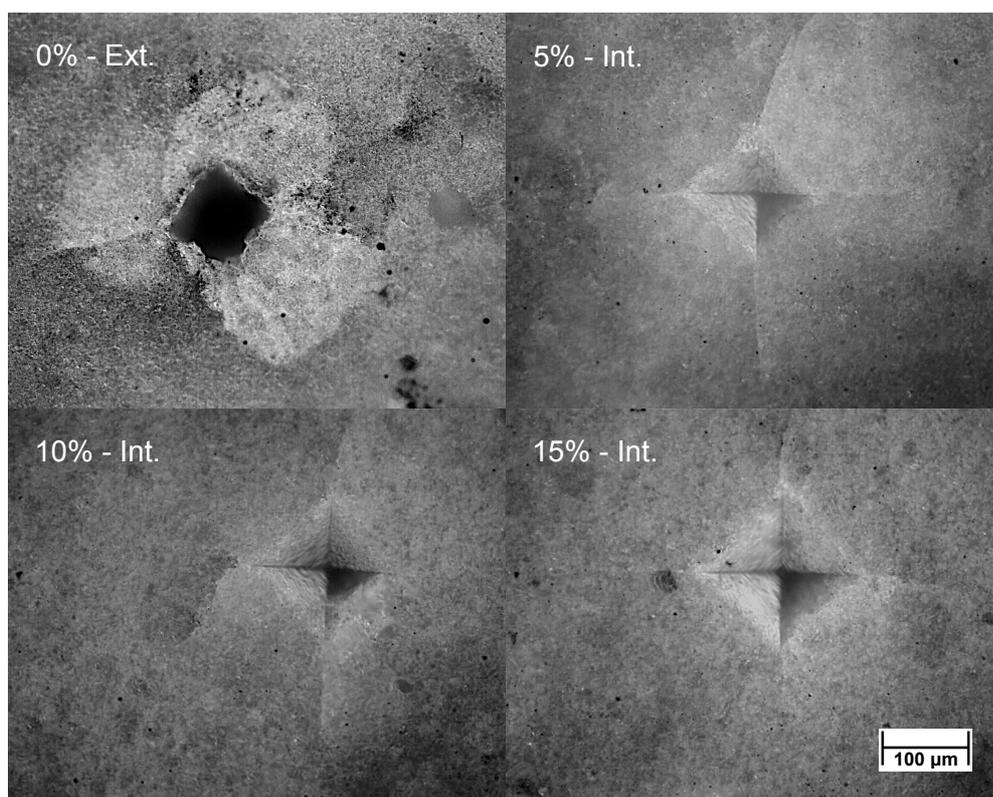


Figura 6.11 – Imagens das indentações Vickers com mesma ampliação.

A Tabela 6.4 e a Figura 6.12 apresentam os resultados dos testes de dureza Vickers das cerâmicas produzidas. As cerâmicas de alumina apresentaram a maior dureza, com praticamente os mesmos resultados tanto externa ($2079,92 \pm 155,71$ HV) quanto internamente ($2087,90$ HV \pm $214,19$ HV), inferior à esperada para cerâmicas de alumina (2650 HV) [30].

Os corpos cerâmicos apresentaram uma redução gradual da dureza à medida que a quantidade de nitreto de silício aumentou, mostrando também diferenças nos resultados para os lados interno e externo. A composição com 5% em massa exibiu valores de $1162,83 \pm 100,07$ HV externamente e $1479,34 \pm 85,61$ HV internamente. A superfície externa das amostras de 10% em massa apresentou $890,35 \pm 45,65$ HV contra $1173,18 \pm 156,81$ HV no interior do corpo cerâmico. O fenômeno pode ser explicado pela diferença na dureza da alumina e nas demais fases formadas.

As composições de 5 e 10% em massa mostraram uma maior concentração de mulita externamente do que internamente, conforme indicado nos difratogramas, Figuras 6.8 e Figura 6.9. A mulita apresenta uma dureza menor (1300 – 1500 HV) [90] do que a da alumina densa (2650 HV) [30]. Esse fato explicaria a diferença de dureza entre as superfícies internas e externas das cerâmicas, porque a maior concentração de mulita na superfície externa causa uma diminuição nos resultados de dureza.

As amostras de 15% em massa apresentaram um crescimento na média dos resultados de dureza externa ($1021,12 \pm 121,26$ HV) e uma decréscimo da dureza interna ($981,17 \pm 89,82$ HV) em comparação com a composição de 10% em massa de nitreto de silício. Esse decréscimo nos valores de dureza interna, pode estar relacionado a presença de quatro fases internas nesta composição: alumina, nitreto de silício, mulita e X-SiAlON. O SiAlON fase X possui a menor dureza (1280 HV) [71] entre as fases presentes, o que contribuiria para a redução da dureza. Contudo, vale destacar que as composições satisfizeram a condição mínima necessária de dureza estabelecida na literatura para aplicação de cerâmica balística [21].

Tabela 6.4 – Dureza Vickers dos corpos cerâmicos investigados.

Composição	Dureza (HV)	
	Ext.	Int.
0%	$2079,92 \pm 155,71$	$2087,90 \pm 214,19$
5%	$1162,83 \pm 100,07$	$1479,34 \pm 85,61$
10%	$890,35 \pm 45,65$	$1173,18 \pm 156,81$
15%	$1021,12 \pm 121,26$	$981,17 \pm 89,82$

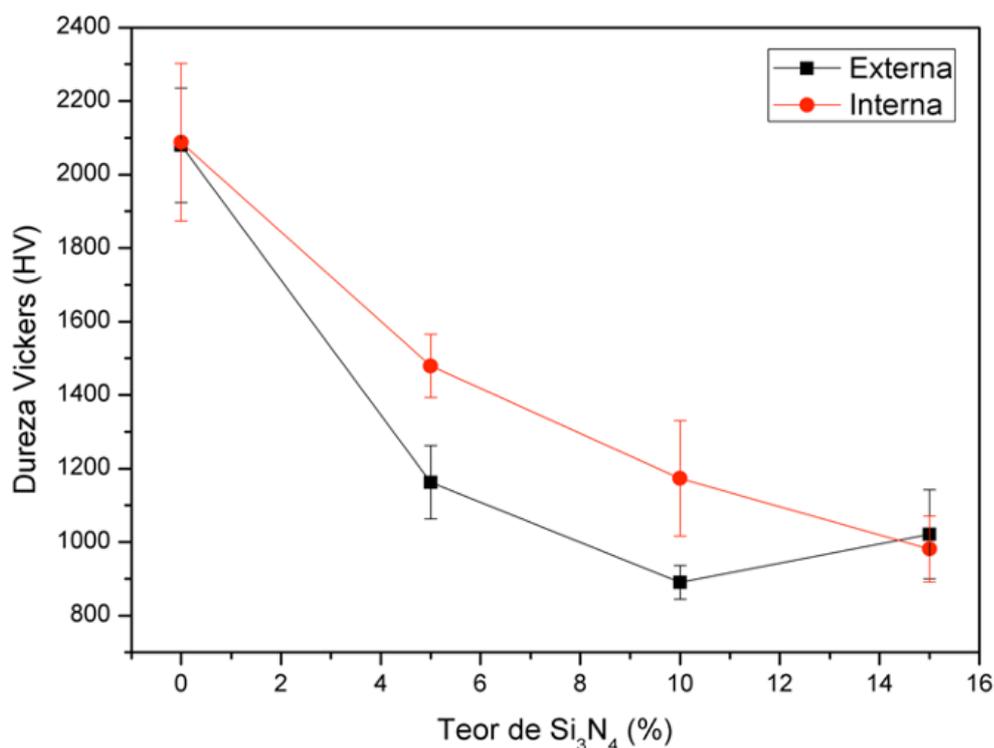


Figura 6.12 – Dureza Vickers dos corpos cerâmicos investigados.

Para uma compreensão mais completa das propriedades mecânicas das composições produzidas, sua tenacidade à fratura também foi avaliada. A tenacidade à fratura foi determinada por meio da técnica da indentação [79], apesar das incertezas inerentes ao método. A Tabela 6.5 mostra os valores de K_{IC} para os lados interno e externo dos corpos cerâmicos investigados. Os corpos cerâmicos de alumina sem Si_3N_4 apresentaram os maiores valores de tenacidade à fratura, mesmo um pouco acima dos usualmente esperados para alumina densa (4,2 – 5,9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) [30,91].

Entre os corpos cerâmicos formulados contendo nitreto de silício, as amostras com 10% em massa apresentaram os maiores valores de tenacidade à fratura, com resultados muito semelhantes, tanto na superfície quanto no interior. Os menores resultados foram obtidos na parte externa dos corpos cerâmicos com 15% em massa de Si_3N_4 , seguindo a tendência observada anteriormente de degradação das propriedades mecânicas nessa composição.

Considerando o desvio padrão dos resultados, os corpos cerâmicos com até 10% em massa de Si_3N_4 apresentaram os mesmos valores de tenacidade à fratura externa e internamente. Dentre todas as composições estudadas, os corpos cerâmicos preparados com 15% em massa de Si_3N_4 apresentaram a variação mais intensa.

Apesar de apresentarem duas fases externas (alumina e mulita), a tenacidade à fratura obtida para esta amostra foi a esperada para a fase mulita ($1,5 - 3,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$) [90]. Tal fenômeno pode indicar uma alta concentração de mulita e uma consequente diminuição da presença de mecanismos de fortalecimento [92]. Além disso, os corpos cerâmicos com 5 e 10% em massa de Si_3N_4 apresentaram indicações visuais de uma pequena concentração inicial de outras fases secundárias (provavelmente Si_3N_4 e X-SiAlON, como apresentado na composição de 15% em massa) que não são capturadas pela difração de raios X, como explicado anteriormente (Seção 6.3.1). O X-SiAlON deve contribuir negativamente para o resultado, pois apresenta menor tenacidade à fratura ($1,77 \text{ MPa.m}^{1/2}$) quando comparado à alumina [93]. No entanto, o resultado encontrado internamente mostra que, mesmo na presença do X-SiAlON, existe um equilíbrio na resistência com os valores da superfície externa, sugerindo que a fase Si_3N_4 ($8 - 11 \text{ MPa.m}^{1/2}$) também está levando ao surgimento de mecanismos tenacificadores [14] [94].

Tabela 6.5 – Tenacidade à fratura dos corpos cerâmicos investigados.

Composição	$K_{Ic} \text{ (MPa.m}^{1/2}\text{)}$	
	Ext.	Int.
0%	6.79 ± 1.33	6.19 ± 0.68
5%	4.20 ± 0.70	4.04 ± 0.93
10%	5.82 ± 0.65	5.52 ± 0.76
15%	2.71 ± 0.13	4.13 ± 0.28

6.3.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO

A Tabela 6.6 e a Figura 6.13 mostram a variação da resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos produzidos em função do teor de Si_3N_4 na sua formulação. Os corpos cerâmicos com 10% em massa de Si_3N_4 apresentaram os maiores resultados, $101,08 \pm 10,15 \text{ MPa}$, seguidos pelos corpos cerâmicos sem Si_3N_4 na formulação com $83,84 \pm 13,61 \text{ MPa}$. Os menores resultados foram observados para os corpos cerâmicos com 5 e 15% em massa de Si_3N_4 , $73,02 \pm 2,29 \text{ MPa}$ e $66,55 \pm 8,67 \text{ MPa}$, respectivamente. A resistência à flexão dos corpos cerâmicos é um

excelente indicativo de desempenho sob os requisitos dinâmicos do impacto balístico [95].

Pode ser visto nas imagens de MEV (Figura 6.10) que os corpos cerâmicos com 5 e 15% em massa de nitreto de silício sugerem uma porosidade interna mais alta, um caráter que também foi sinalizado por sua densidade e absorção de água (Tabela 6.3). A porosidade contribui negativamente para a resistência mecânica à flexão, o que explicaria por que essas amostras apresentaram os menores resultados em relação às dos outros corpos cerâmicos investigados.

Por outro lado, pode-se observar para os corpos cerâmicos com teor de nitreto de silício, o estabelecimento de um balanço entre porosidade, tamanho de grão e reforço *in-situ*, razão pela qual estatisticamente os corpos cerâmicos dessas formulações estariam no mesmo nível de resistência mecânica. O equilíbrio tende positivamente para a resistência à flexão em amostras preparadas com 10% em massa de Si_3N_4 . Além de apresentarem, possivelmente um tamanho de grão reduzido em comparação com o dos corpos cerâmicos sem Si_3N_4 na formulação, esses corpos cerâmicos também apresentaram uma pequena parcela do reforço *in-situ*, o que contribuiu para a resistência mecânica. Outrossim, eles sugerem a menor porosidade interna quando comparadas às dos corpos cerâmicos com 5 e 15% em massa de Si_3N_4 , como pode ser visto nas imagens de MEV (Figura 6.10). Além disso, de acordo com os difractogramas internos (figura 6.9), essa composição apresenta a maior concentração de mulita internamente. A presença da mulita também é relacionada a uma melhora nas propriedades mecânicas [96] e o aprimoramento de mecanismo tenacificados que também foi indicado pela tabela 6.5 para essa composição.

Já, na composição de 15% em massa de nitreto de silício, foi verificado a presença de quatro fases, entre elas o SiAlON fase X. Esse material é uma fase de transição e apresenta menor resistência mecânica quando comparada às das demais fases presentes, fator que também contribui para a diminuição da resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos produzidos [72]. Além disso, foi sugerido uma maior porosidade na composição de 15% em massa de nitreto de silício, que pode ter influenciado na resistência mecânica e é indicado pelos resultados obtidos.

Tabela 6.6 – Resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos investigados.

Composição	Resistência à Flexão (MPa)
0%	83,84 ± 13,61
5%	73,02 ± 2,29
10%	101,08 ± 10,15
15%	66,55 ± 8,67

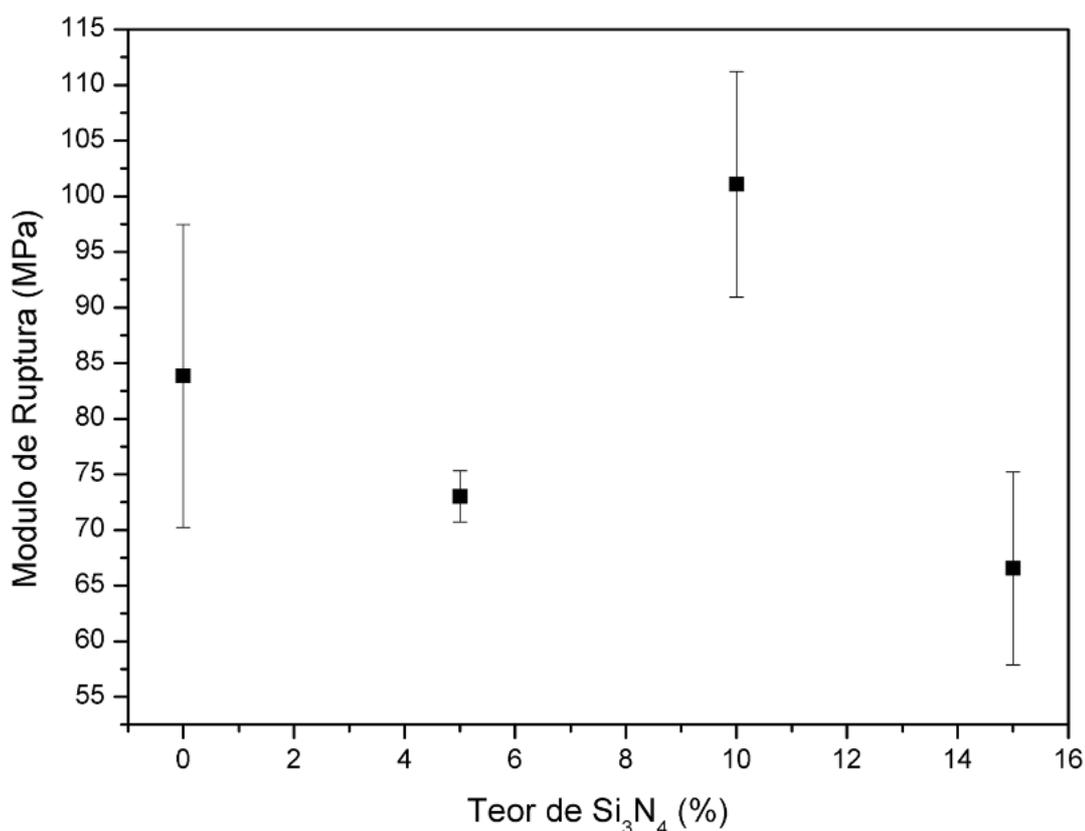


Figura 6.13 – Resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos investigados.

6.3.5.1 Relação resistência à flexão x densidade

Em um contexto de cerâmicas balísticas, a relação entre a resistência mecânica à flexão e a densidade dos materiais é muito importante, uma vez que o peso total da proteção cerâmica é um fator relevante na seleção de materiais para essa aplicação [97]. Estudos comprovam que a espessura da cerâmica está diretamente ligada ao desempenho balístico, com uma tendência crescente na eficiência da cerâmica em função da diminuição da densidade [98]. Uma relação entre a resistência à flexão e a densidade das cerâmicas Al₂O₃/Si₃N₄ produzidas pode ser vista na Tabela 6.7.

O corpo cerâmico de alumina sem Si_3N_4 apresentou a menor relação entre resistência e densidade. As amostras produzidas com 5 e 15% em massa de nitreto de silício apresentaram valores ligeiramente mais altos dessa relação. Provavelmente, esse fenômeno que causou perda de resistência está relacionado à menor densificação e à presença da fase X-SiAlON, uma vez que esta fase possui propriedades mecânicas inferiores às da alumina, da mulita e do nitreto de silício [89]. Os melhores resultados foram alcançados pela composição de 10% em massa de Si_3N_4 . Apesar da resistência à flexão similar de todas as composições, a densidade mais baixa das amostras de 10% em massa resultou em uma resistência específica muito maior, aproximadamente 53% superior que a dos corpos cerâmicos sem Si_3N_4 . Esse excelente aprimoramento indica que a cerâmica com 10% em massa de Si_3N_4 seria uma excepcional candidata para ser considerada na aplicação em blindagens balísticas.

Tabela 6.7 – Relação entre resistência mecânica à flexão e densidade dos corpos cerâmicos investigados.

Composição	σ/ρ (MPa/g/cm³)
0%	21,60 ± 3,50
5%	22,71 ± 0,72
10%	33,12 ± 3,36
15%	22,00 ± 2,85

Analisando os resultados, os corpos cerâmicos de alumina com 10% em massa de Si_3N_4 obtiveram os resultados mais consistentes, além de apresentarem uma densidade aproximadamente 21% menor que a das amostras de controle (alumina pura). A composição de 10% em massa também mostrou uma dureza acima da necessária para uma cerâmica balística comercial [21]. Dentre as composições com nitreto de silício, foi a que apresentou maior tenacidade à fratura, ainda maior que os valores usualmente relatados na literatura para alumina [91]. Além disso, essa composição alcançou uma resistência à flexão 20% maior que da alumina sem Si_3N_4 , o que torna ainda mais relevante, ao considerar a densidade significativamente menor.

Na tabela 6.8 pode ser verificado um comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho com valores de referência obtidos por outras cerâmicas balísticas em

relação à alumina pura. A cerâmica de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ obteve a segunda melhor relação entre a resistência à flexão / densidade, sendo superada apenas pela cerâmica de carbeto de boro. O B_4C é considerado por muitos autores como a melhor cerâmica balística, que combina elevada resistência mecânica com baixa densidade, entretanto, apresenta um elevado custo de aplicação [44,99]. Dessa maneira, com a fração de 10% de nitreto de silício na alumina, foi possível produzir uma cerâmica com excelentes características, baixo custo de produção e grande potencial de aplicação em armaduras balísticas.

Tabela 6.8 – Relação das propriedades de diversas cerâmicas com a alumina pura.

Cerâmicas	Resistência à Flexão (%)	Densidade (%)	Resistencia à flexão / Densidade (%)
Alumina / Nitreto de silício	+ 20%	- 21%	53%
Alumina / Zircônia	+39%	+12%	24%
Alumina / Mulita	-8%	-8%	1%
Carbeto de silício	+5%	-20%	33%
Carbeto de boro	+5%	-37%	68%

Fonte: [11]

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram investigadas composições cerâmicas de alumina e nitreto de silício para obtenção de corpos cerâmicos para aplicação como armadura balística. A partir dos resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

a) Foi possível sinterizar corpos de prova de alumina com teores de 5, 10 e 15% de nitreto de silício. As amostras de alumina apresentaram uma coloração amarelada tanto externa quanto internamente. Já as composições com nitreto mostraram um aspecto esbranquiçado externamente, enquanto internamente apresentaram um gradiente de coloração cinza, que aumentou em função do teor de nitreto de silício.

b) A análise de difração de raios X mostrou que todas as composições apresentaram duas fases, alumina e mulita, com exceção do interior da composição de 15% em massa, que apresentou quatro fases: alumina, mulita, nitreto de silício e X-SiAlON. Além disso, foi possível verificar que houve a decomposição do nitreto de silício na atmosfera de ar e a consequente formação de mulita.

c) De acordo com o aumento do teor de Si_3N_4 na composição, houve uma diminuição na densidade e na retração, as quais estão ligadas à densificação e à diferença de densidade das outras fases formadas com relação à alumina. Além disso, as amostras com 10% nitreto de silício obtiveram uma densidade cerca de 21% menor que das amostras de controle.

d) Os corpos cerâmicos de alumina apresentaram o maior valor de tenacidade à fratura, ainda mais alto do que o esperado, seguidas pelo corpo cerâmico 10% em massa de nitreto de silício na formulação. Além disso, verificou-se uma diminuição da dureza de acordo com a diminuição do teor de alumina na composição, em função da presença de fases com menor dureza.

e) Os corpos cerâmicos com 10% em massa de nitreto de silício mostraram os maiores resultados na resistência mecânica à flexão, cerca de 20% superior aos valores apresentados pelo corpo cerâmico de alumina sem Si_3N_4 . Além disso, sugere-se uma maior porosidade interna nos corpos cerâmicos com 5 e 15% de Si_3N_4 podendo ter lavado a um desempenho mecânico inferior.

f) A melhor relação de resistência à flexão/densidade foi obtida pela composição com 10% de nitreto de silício, cerca de 53% superior às amostras de

alumina sem Si_3N_4 . Os demais corpos cerâmicos apresentaram essa relação estatisticamente similar à da alumina.

Dessa maneira, os dados apresentados são uma forte indicação de que os corpos cerâmicos de alumina com 10% de Si_3N_4 são candidatos promissores a serem consideradas para aplicações em blindagens balísticas, uma vez que é possível ter a mesma resistência mecânica com menor peso ou, inversamente, maior resistência mecânica com o mesmo peso. Portanto, esses resultados contribuem para a evolução científica/tecnológica dessa área, possibilitando o avanço e o desenvolvimento de cerâmicas para aplicações em blindagens balísticas.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos, sugere-se as seguintes linhas de pesquisa para trabalhos futuros:

- Estudo das cerâmicas de Al_2O_3/Si_3N_4 com diferentes teores de nitreto de silício na composição, para determinar se haverá maior presença de mecanismos tenacificadores e o decorrente favorecimento na resistência mecânica.

- Sinterizar as cerâmicas em atmosfera de nitrogênio, ar sintético, vácuo, gás inerte e comparar a diferença em relação a decomposição do nitreto de silício em atmosfera de oxidante.

- Estudar a incorporação de aditivos na composição que possam reduzir a porosidade e/ou favorecer mecanismos de fortalecimento.

- Investigar melhores condições de tempo e temperatura de queima, além de outros meios de sinterização (two step sintering) que proporcionem melhores resultados.

- Realizar ensaios dinâmicos e de impacto balístico e correlacionar com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos estáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N.P. Padture, Advanced structural ceramics in aerospace propulsion, *Nat. Mater.* 15 (2016) 804. <https://doi.org/10.1038/nmat4687>.
- [2] R. Savino, L. Criscuolo, G.D. Di Martino, S. Mungiguerra, Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2937–2953. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043>.
- [3] C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic Materials*, Springer New York, New York, NY, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4>.
- [4] L.K. Namitha, M.T. Sebastian, High permittivity ceramics loaded silicone elastomer composites for flexible electronics applications, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2994–3003. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.080>.
- [5] C.Y. Huang, Y.L. Chen, Effect of mechanical properties on the ballistic resistance capability of Al₂O₃-ZrO₂ functionally graded materials, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12946–12955. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.067>.
- [6] A. Eftekhari, B. Movahedi, G. Dini, M. Milani, Fabrication and microstructural characterization of the novel optical ceramic consisting of α -Al₂O₃@amorphous alumina nanocomposite core/shell structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 3297–3304. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.038>.
- [7] J.C. LaSalvia, ed., *Advances in Ceramic Armor XI*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781119211549>.
- [8] C.E.J. Dancer, J.N.F. Spawton, S. Falco, N. Petrinic, R.I. Todd, Characterisation of damage mechanisms in oxide ceramics indented at dynamic and quasi-static strain rates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 4936–4945. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.054>.
- [9] M.V. da Silva, D. Stainer, H.A. Al-Qureshi, D. Hotza, Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão, *Cerâmica.* 60 (2014) 323–331. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000300003>.
- [10] A. Rashed, M. Yazdani, A.A. Babaluo, P. Hajizadeh Parvin, Investigation on high-velocity impact performance of multi-layered alumina ceramic armors with polymeric interlayers, *J. Compos. Mater.* 50 (2016) 3561–3576. <https://doi.org/10.1177/0021998315622982>.

- [11] E. Medvedovski, Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2103–2115.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.05.021>.
- [12] B.J. McEntire, R. Lakshminarayanan, Processing and Characterization of Silicon Nitride Bioceramics, *Bioceram. Dev. Appl.* 6 (2016) 1–9.
<https://doi.org/10.4172/2090-5025.100093>.
- [13] N. Liu, J. Zhang, Y. Duan, X. Li, S. Dong, Effect of rare earth oxides addition on the mechanical properties and coloration of silicon nitride ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1132–1138.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.058>.
- [14] F. Yang, S. Zhao, Z. Yang, G. Chen, K. Li, Z. Fei, Z. Luo, Microstructure and properties of Si₃N₄ foam ceramics modified by in-situ self-grown nanowires, *Ceram. Int.* 45 (2019) 16725–16730.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.046>.
- [15] X. Zhu, Y. Sakka, Textured silicon nitride: processing and anisotropic properties, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 033001.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/033001>.
- [16] J. Jiusti, E.H. Kammer, L. Neckel, N.J. Lóh, W. Trindade, A.O. Silva, O.R.K. Montedo, A. De Noni, Ballistic performance of Al₂O₃ mosaic armors with gap-filling materials, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2697–2704.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.087>.
- [17] R. Goel, M.D. Kulkarni, K.S. Pandya, N.K. Naik, Stress wave micro-macro attenuation in ceramic plates made of tiles during ballistic impact, *Int. J. Mech. Sci.* 83 (2014) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2014.03.020>.
- [18] M. Mirkhalaf, A. Sunesara, B. Ashrafi, F. Barthelat, Toughness by segmentation: Fabrication, testing and micromechanics of architected ceramic panels for impact applications, *Int. J. Solids Struct.* 158 (2019) 52–65.
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2018.08.025>.
- [19] M.J. Pawar, A. Patnaik, S.K. Biswas, U. Pandel, I.K. Bhat, S. Chatterjee, A.K. Mukhopadhyay, R. Banerjee, B.P. Babu, Comparison of ballistic performances of Al₂O₃ and AlN ceramics, *Int. J. Impact Eng.* 98 (2016) 42–51.
<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2016.08.002>.
- [20] D. Hu, Y. Zhang, Z. Shen, Q. Cai, Investigation on the ballistic behavior of mosaic SiC/UHMWPE composite armor systems, *Ceram. Int.* 43 (2017)

- 10368–10376. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.071>.
- [21] I.G. Crouch, M. Kesharaju, R. Nagarajah, Characterisation, significance and detection of manufacturing defects in Reaction Sintered Silicon Carbide armour materials, *Ceram. Int.* 41 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.083>.
- [22] B.B. Singh, G. Sukumar, P.P. Senthil, P.K. Jena, P.R.S. Reddy, K.S. Kumar, V. Madhu, G.M. Reddy, Future armour materials and technologies for combat platforms, *Def. Sci. J.* 67 (2017) 412–419.
<https://doi.org/10.14429/dsj.67.11468>.
- [23] E.J. Haney, G. Subhash, Damage Mechanisms Perspective on Superior Ballistic Performance of Spinel over Sapphire, *Exp. Mech.* 53 (2013) 31–46.
<https://doi.org/10.1007/s11340-012-9634-0>.
- [24] L.S.A. Gallo, M.O.C. Villas Boas, A.C.M. Rodrigues, F.C.L. Melo, E.D. Zanotto, Transparent glass-ceramics for ballistic protection: Materials and challenges, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 3357–3372.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.05.006>.
- [25] D. Maniglia, Diferenças entre colete balístico para armas curtas e colete balístico para armas longas (alta energia), (n.d.).
https://www.instagram.com/p/Bv4ZO16gpDV/?utm_source=ig_share_sheet&igshid=d0hs06pmtgoj.
- [26] I.G. Crouch, Body armour – New materials, new systems, *Def. Technol.* 15 (2019) 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.02.002>.
- [27] K. Bilisik, Two-dimensional (2D) fabrics and three-dimensional (3D) preforms for ballistic and stabbing protection: A review, *Text. Res. J.* 87 (2017) 2275–2304. <https://doi.org/10.1177/0040517516669075>.
- [28] B. Larsen, K. Netto, B. Aisbett, The Effect of Body Armor on Performance, Thermal Stress, and Exertion: A Critical Review, *Mil. Med.* 176 (2011) 1265–1273. <https://doi.org/10.7205/milmed-d-10-00470>.
- [29] P.J. Hazell, *ARMOUR: Materials, theory, and design*, 2015.
<https://doi.org/10.1201/b18683>.
- [30] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering – An Introduction*, in: *Mater. Sci. Eng. – An Introd.*, 9th Ed., Editora LTC, 2016: p. 912.
- [31] K.C. Patil, *Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties*, Bull.

- Mater. Sci. 16 (1993) 533–541. <https://doi.org/10.1007/BF02757654>.
- [32] H. Huang, Y.C. Liu, Experimental investigations of machining characteristics and removal mechanisms of advanced ceramics in high speed deep grinding, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 43 (2003) 811–823. [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(03\)00050-6](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(03)00050-6).
- [33] M. Horvath, J. Kundrak, A.G. Mamalis, K. Gyani, On the precision grinding of advanced ceramics, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 20 (2002) 255–258. <https://doi.org/10.1007/s001700200150>.
- [34] Amedica Corporation, The story of silicon nitride, (2016) 1–8.
- [35] K. Ramesh, S.H. Yeo, S. Gowri, L. Zhou, Experimental evaluation of super high-speed grinding of advanced ceramics, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 17 (2001) 87–92. <https://doi.org/10.1007/s001700170196>.
- [36] W.M. Sigmund, N.S. Bell, L. Bergström, Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1557–1574. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01432.x>.
- [37] P. V. Cavallaro, Soft Body Armor : An Overview of Materials , Manufacturing , Testing , and Ballistic Impact Dynamics Naval Undersea Warfare Center Division, NUWC-NPT Tech. Rep. 12. 12 (2011) 1–22.
- [38] F.S. de Assis, S.N. Monteiro, A.D.L. Neto, M.C.S. Soares, V. de S. Pereira, AVALIAÇÃO DA IMPEDÂNCIA DE CHOQUE DA BLINDAGEM MULTICAMADA COM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇA COM TECIDO DE JUTA, in: *An. Do Congr. Anu. Da ABM*, Editora Blucher, São Paulo, 2017: pp. 1059–1066. <https://doi.org/10.5151/1516-392X-27927>.
- [39] F.S. da Luz, E.P. Lima Junior, L.H.L. Louro, S.N. Monteiro, Ballistic Test of Multilayered Armor with Intermediate Epoxy Composite Reinforced with Jute Fabric, *Mater. Res.* 18 (2015) 170–177. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.358914>.
- [40] J. Venkatesan, M.A. Iqbal, V. Madhu, Ballistic Performance of Bilayer Alumina/Aluminium and Silicon Carbide/Aluminium Armours, in: *Procedia Eng.*, 2017: pp. 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.141>.
- [41] J. Yu, F. He, S. Liping, W. Xintao, Simulation on ballistic performance of ceramic/metal composite armor, *Adv. Mater. Res.* 581–582 (2012) 759–763. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.759>.
- [42] A. Haynes, L. Reinhardt, C. Lim, Design and Processing of Alumina Plate

- Composites for Ballistic Nacre Alumina Structures, *MRS Adv.* 3 (2018) 957–962. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.631>.
- [43] M.V. da Silva, H.A. Al-Qureshi, D. Hotza, D. Stainer, *PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA A BASE DE ALUMINA PARA USO EM BLINDAGEM BALÍSTICA*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- [44] G. Sabadin, M. Gaiotti, C.M. Rizzo, A. Bassano, Development and validation of a numerical model for the simulation of high-velocity impacts on advanced composite armor systems, *Nonlinear Dyn.* 91 (2018) 1791–1816. <https://doi.org/10.1007/s11071-017-3981-4>.
- [45] A.B.-H. da S. Figueiredo, É.P. Lima Júnior, A.V. Gomes, G.B.M. de Melo, S.N. Monteiro, R.S. de Biasi, Response to Ballistic Impact of Alumina-UHMWPE Composites, *Mater. Res.* 21 (2018). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0959>.
- [46] L.H.L. Louro, M.A. Meyers, Effect of stress state and microstructural parameters on impact damage of alumina-based ceramics, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 2516–2532. <https://doi.org/10.1007/BF01174523>.
- [47] S.G. Savio, V. Madhu, A.K. Gogia, Ballistic performance of alumina and zirconia-toughened alumina against 7.62 armour piercing projectile, *Def. Sci. J.* 64 (2014) 464–470. <https://doi.org/10.14429/dsj.64.6745>.
- [48] H. Nahme, V. Hohler, A. Stilp, Determination of the dynamic material properties of shock loaded silicon-nitride, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP, 1994: pp. 765–768. <https://doi.org/10.1063/1.46211>.
- [49] R.L. Yeckley, *ALPHA-BETA SIALON BALLISTIC ARMOR CERAMIC AND METHOD FOR MAKING THE SAME*, US 2012/0190531 A1, 2012.
- [50] R.L. Yeckley, *SiAlON CERAMIC AND METHOD OF MAKING THE SAME*, WO 2006/121477 A2, 2006.
- [51] J.F. Shackelford, *Ciência dos Materiais*, 6ª Edição, Pearson Universidades, 2008.
- [52] M. Ambati, T. Gerasimov, L. De Lorenzis, A review on phase-field models of brittle fracture and a new fast hybrid formulation, *Comput. Mech.* 55 (2014) 383–405. <https://doi.org/10.1007/s00466-014-1109-y>.
- [53] A. International, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature C1161 – 18, (1996) 1–15. <https://doi.org/10.1520/C1161-02CR08E01.2>.

- [54] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, Mechanical Properties of Ceramics, Second Edi, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [55] F.J. Paneto, J.L. Pereira, J.O. Lima, E.J. Jesus, L.A. Silva, E. Sousa Lima, R.F. Cabral, C. Santos, Effect of porosity on hardness of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ ceramic composite, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 48 (2015) 365–368.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.010>.
- [56] C. Dauber, A.K. Alves, C.P. Bergmann, RESISTÊNCIA À EROSÃO A FRIO E A QUENTE (850°C) DE CERÂMICAS DE ENGENHARIA (AL₂O₃, ZRO₂, SI₃N₄) E SUA AVALIAÇÃO COMPARATIVA PELAS EQUAÇÕES DE WIEDERHORN E DE EVANS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2018.
- [57] S.T. da Fonseca, M. do C. de A. Nono, C.A.A. Cairo, Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas., Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2007.
<https://doi.org/INPE-15153-TDI/1285>.
- [58] R. Oliveira, A. Sinatora, Ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento de Al₂O₃-Si₃N₄: efeito das variáveis químicas (pH e concentração de sílica coloidal)., Universidade de São Paulo, 2012.
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3151/tde-19112012-122615/en.php>.
- [59] V. Ferreira, A. Sinatora, ULTRA-BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO ENTRE O PAR CERÂMICO Si₃N₄ -Al₂O₃ EM ÁGUA, Universidade de São Paulo, 2008.
- [60] A.R.O. Marinho, A.A. Rabelo, Refratários De Alta Alumina Formados a Partir De Matérias-Primas De Alta Reatividade Refratários De Alta Alumina Formados a Partir De Matérias-Primas De Alta Reatividade, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, 2016.
- [61] Á.L.N. Nascimento, M. Filgueira, SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO POR ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2014.
- [62] Y. Ding, H. Zhou, M. Xu, Y. Shen, Q. Chen, W.J. Zhu, H. He, First-principles study of gamma-Si₃N₄ with generalized gradient approximation and local density approximation, Int. J. Mod. Phys. B. 22 (2008) 2157–2167.
<https://doi.org/10.1142/S0217979208039368>.
- [63] J.Z. Jiang, F. Kragh, D.J. Frost, K. Stäyhli, H. Lindelov, Hardness and thermal

- stability of cubic silicon nitride, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 515–520.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/22/111>.
- [64] J.L. Pereira, J.V.C. de Souza, R. de F. Cabral, DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS À BASE DE Si₃N₄ PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS, Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, 2016.
- [65] M. Billy, J.-C. Labbe, A. Selvaraj, G. Rault, Modifications structurales du nitrure de silicium en fonction de la temperature, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 921–934.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90003-X).
- [66] C. dos Santos, K. Strecker, S. Ribeiro, SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO (Si₃N₄) ADITIVADO COM MISTURAS DE Al₂O₃/Y₂O₃ OU Al₂O₃/CTR₂O₃, in: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Lorena / SP, 2000: pp. 2701–2712.
- [67] R.M. Balestra, S. Ribeiro, Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La₂O₃ e Al₂O₃ – microestrutura e propriedades mecânicas, Universidade de São Paulo - USP, 2009.
- [68] C. do. Santos, K. Strecker, S. Ribeiro, ESTUDO DA COMPACTAÇÃO DO Si₃N₄ ADITIVADO COM Al₂O₃/Y₂O₃, in: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis / SC, 2001: pp. 1–12.
- [69] R.J. Xie, N. Hirosaki, Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007) 588–600.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.005>.
- [70] P. Šajgalík, Z. Lenčěš, M. Hnatko, Nitrides, in: *Ceram. Sci. Technol.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010: pp. 59–89.
<https://doi.org/10.1002/9783527631735.ch2>.
- [71] Y. Zhou, J. Vleugels, T. Laoui, P. Ratchev, O. Van Der Biest, Preparation and properties of X-sialon, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4584–4590.
<https://doi.org/10.1007/BF01153065>.
- [72] T. Ekström, N. Ingelström, Characterisation and Properties of Sialon Materials, in: *Non-Oxide Tech. Eng. Ceram.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1986: pp. 231–254. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3423-8_18.
- [73] M.Y.T. Oide, G.F.B.L. e Silva, Desenvolvimento de cerâmicas de Si-Al-O-N a partir de silício/negro de fumo e moagem de alta energia, USP, 2015.
- [74] K.H. Jack, Sialons and related nitrogen ceramics, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1135–1158. <https://doi.org/10.1007/bf00553123>.

- [75] G.Z. Cao, R. Metselaar, α '-Sialon Ceramics: A Review, *Chem. Mater.* 3 (1991) 242–252. <https://doi.org/10.1021/cm00014a009>.
- [76] I.R. Ruiz, J.C. Bressiani, OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE β -SiAlON UTILIZANDO CONCENTRADO DE TERRAS RARAS COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2000.
- [77] I.O. Mazali, Como medir a densidade utilizando o princípio de Arquimedes, *LQES - Laboratório Química Do Estado Sólido – Inst. Química – UNICAMP*. d (2000) 1–11.
- [78] A. International, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, (2017). <https://doi.org/10.1520/E0384-17>.
- [79] E. Rocha-Rangel, Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture, in: *Nanocomposites with Unique Prop. Appl. Med. Ind., InTech*, 2011: p. 13. <https://doi.org/10.5772/18127>.
- [80] A.G. EVANS, E.A. CHARLES, Fracture Toughness Determinations by Indentation, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 371–372. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>.
- [81] J.P. Holman, *Experimental Methods for Engineers*, 8th Ed., McGraw-Hill Education, 2011.
- [82] P.G. Li, M. Lei, W.H. Tang, Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure, *Mater. Lett.* 64 (2010) 161–163. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.032>.
- [83] E.B. Acosta-Enriquez, M.C. Acosta-Enriquez, R. Castillo-Ortega, M.A.E. Zayas, M.I. Pech-Canul, Nanostructured fibers of α -Si₃N₄ deposited by HYSY-CVD, *Dig. J. Nanomater. Biostructures.* 11 (2016) 601–605.
- [84] N. Wada, S.A. Solin, J. Wong, S. Prochazka, Raman and IR absorption spectroscopic studies on α , β , and amorphous Si₃N₄, *J. Non. Cryst. Solids.* 43 (1981) 7–15. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(81\)90169-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(81)90169-1).
- [85] D. Gray, A. Hendry, The influence of substrate material on the formation of silicon nitride, *J. Eur. Ceram. Soc.* 10 (1992) 75–82. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90121-S](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90121-S).
- [86] W.J. Tseng, P.D. Funkenbusch, Microstructure and Densification of Pressureless-Sintered Al₂O₃/Si₃N₄-Whisker Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1171–1175. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05555.x>.

- [87] I. Santacruz, M.I. Nieto, R. Moreno, Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions, *Ceram. Int.* 31 (2005) 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.06.007>.
- [88] L. Fernandes, R. Salomão, Preparation and characterization of mullite-alumina structures formed “in situ” from calcined alumina and different grades of synthetic amorphous silica, *Mater. Res.* 21 (2018) 39–44. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0783>.
- [89] C.M. Sheppard, K.J.D. MacKenzie, M.J. Ryan, The physical properties of sintered X-phase sialon prepared by silicothermal reaction bonding, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 185–191. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00126-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00126-X).
- [90] J. Anggono, Mullite Ceramics: Its Properties Structure and Synthesis, *J. Tek. Mesin.* 7 (2005) 1–10. <https://doi.org/10.9744/jtm.7.1.pp.1-10>.
- [91] F. Cesari, L. Esposito, F.M. Furgiuele, C. Maletta, A. Tucci, Fracture toughness of alumina-zirconia composites, *Ceram. Int.* 32 (2006) 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.012>.
- [92] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite-A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 329–344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>.
- [93] D.S. Yan, X.R. Fu, S.X. Shi, Ceramic Materials and Components for Engines, in: *Ceram. Mater. Components Engines*, WORLD SCIENTIFIC, 1995: pp. 1–888. <https://doi.org/10.1142/9789814533812>.
- [94] B.S. Bal, M.N. Rahaman, Orthopedic applications of silicon nitride ceramics, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2889–2898. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.031>.
- [95] F. Cui, G. Wu, T. Ma, W. Li, Effect of ceramic properties and depth-of-penetration test parameters on the ballistic performance of armour ceramics, *Def. Sci. J.* 67 (2017) 260–268. <https://doi.org/10.14429/dsj.67.10664>.
- [96] S. Mezquita, R. Uribe, R. Moreno, C. Baudín, Resistencia al choque térmico de materiales de Alúmina-Mullita, *An. Mecánica La Fract.* 18 (2001) 190–196.
- [97] B. Tepeduzu, R. Karakuzu, Ballistic performance of ceramic/composite structures, *Ceram. Int.* 45 (2019) 1651–1660. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.042>.
- [98] Z. Rosenberg, E. Dekel, *Terminal Ballistics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin,

- Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-25305-8>.
- [99] F. Thevenot, A Review on Boron Carbide, *Key Eng. Mater.* 56–57 (1991) 59–88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.56-57.59>.

ANEXOS

Tabela 9.0.1 – Dureza Vickers dos corpos cerâmicos investigados (versão completa).

Amostra	Local	Indentação	Diagonal (μm)			Dureza (HV)	
			d1	d2	d Médio	Pontual	Média / Desvio Padrão
0%	Ext.	1	132,64	124,88	128,76	2237,03	2079,92 \pm 155,71
		2	133,46	131,36	132,41	2115,40	
		3	132,75	124,88	128,82	2235,12	
		4	130,3	133,14	131,72	2137,62	
		5	134,57	131,07	132,82	2102,36	
		6	149,84	131,68	140,76	1871,87	
		7	145,58	136,83	141,21	1860,09	
	Int.	1	124,04	122,2	123,12	2446,67	2087,90 \pm 214,19
		2	134,69	125,87	130,28	2185,13	
		3	143,42	131,72	137,57	1959,68	
		4	148,83	138,04	143,44	1802,70	
		5	136,04	126,49	131,27	2152,46	
		6	142,43	136,04	139,24	1913,10	
		7	134,11	128,23	131,17	2155,58	
5%	Ext.	1	178,56	169,76	174,16	1222,75	1162,83 \pm 100,07
		2	179,55	158,08	168,82	1301,40	
		3	180,49	180,58	180,54	1137,92	
		4	194,30	164,98	179,64	1149,28	
		5	178,63	167,01	172,82	1241,78	
		6	192,28	179,64	185,96	1072,49	
		7	198,06	184,40	191,23	1014,19	
	Int.	1	168,78	158,27	163,53	1386,96	1479,34 \pm 85,61
		2	162,95	164,88	163,92	1380,37	
		3	155,20	152,27	153,74	1569,23	
		4	160,00	155,13	157,57	1493,87	

		5	156,10	148,29	152,2	1601,15	
		6	159,07	156,17	157,62	1492,83	
		7	156,11	165,87	160,99	1430,99	
10%	Ext.	1	202,04	195,12	198,58	940,51	890,35 ± 45,65
		2	208,13	217,24	212,69	819,90	
		3	213,67	197,07	205,37	879,35	
		4	193,17	204,88	199,03	936,31	
		6	197,08	208,84	202,96	900,35	
		7	206,98	206,98	206,98	865,72	
	Int.	1	190,79	189,46	190,13	1026,02	1173,18 ± 156,81
		2	174,68	160,15	167,42	1323,26	
		3	164,68	174,55	169,62	1289,15	
		4	168,09	159,22	163,66	1384,76	
		5	187,41	175,04	181,23	1129,27	
		6	188,1	185,53	186,82	1062,70	
		7	184,52	201,21	192,87	997,07	
	15%	Ext.	1	232,01	184,9	208,46	853,51
2			194,21	156,24	175,23	1207,93	
3			187,17	180,3	183,74	1098,63	
4			185,57	182,65	184,11	1094,15	
5			194,3	206,13	200,22	925,21	
6			191,64	190,55	191,1	1015,63	
7			194,44	200,15	197,3	952,80	
Int.		1	213,66	208,79	211,23	831,27	981,17 ± 89,82
		2	198,2	197,16	197,68	949,09	
		3	197,08	197,09	197,09	954,83	
		4	190,37	189,36	189,87	1028,83	
		5	196,14	195,14	195,64	968,99	
		6	185,38	177,57	181,48	1126,16	
		7	193,17	190,27	191,72	1009,02	

Tabela 9.0.2 – Tenacidade à fratura dos corpos cerâmicos investigados (versão completa).

Amostra	Local	Indentação	Trincas (μm)					K_{Ic} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	
			c1	c2	c3	c4	c Médio	Pontual	Média / Desvio Padrão
0%	Ext.	1	241,84	187,68	203,01	200,3	208,22	4,84	$6,79 \pm 1,33$
		2	143,31	168,85	211,06	158,16	170,35	6,54	
		3	186,43	203,94	195,21	189,74	193,83	5,39	
		4	157,22	160,99	194,15	158,92	167,82	6,69	
		5	98,96	137,61	185,3	157,09	144,74	8,36	
		6	140,04	116,76	139,39	193,75	147,49	8,12	
		7	165,87	159,02	130,82	162,31	154,51	7,58	
	Int.	1	183,43	190,27	159,61	112,3	161,39	7,10	$6,19 \pm 0,68$
		2	160,98	200,04	204,94	200,09	191,51	5,49	
		3	152,22	197,08	174,68	166,83	172,70	6,41	
		4	168,09	162,1	175,66	192,89	174,69	6,30	
		5	181,76	172,69	198,24	170,29	180,75	5,99	
		6	192,28	184,39	147,32	138,06	165,51	6,83	
		7	218,56	237,08	190,27	145,40	197,83	5,23	
5%	Ext.	1	136,6	165,88	318,2	173,7	198,59	5,20	$4,20 \pm 0,70$
		2	234,15	206,85	340,5	207,81	247,33	3,74	
		3	280,11	243,95	177,59	249,80	237,86	3,97	
		4	271,47	262,59	314,15	280,98	282,30	3,07	
		5	187,59	205,86	246,88	249,85	222,55	4,38	
		6	294,69	175,65	235,15	203,90	227,35	4,24	
		7	165,06	209,79	248,83	212,72	209,10	4,81	
	Int.	1	164,92	247,85	197,07	241,0	212,71	4,69	$4,04 \pm 0,93$
		2	148,31	253,68	251,71	269,28	230,75	4,15	
		3	179,58	313,17	171,17	297,64	240,39	3,90	
		4	205,86	245,85	187,32	247,82	221,71	4,41	
		5	186,34	442,00	245,85	379,61	313,45	2,62	

		6	200,99	282,03	266,38	365,38	278,70	3,13	
		7	168,81	198,14	191,31	219,59	194,46	5,37	
10%	Ext.	1	127,84	197,13	282,06	196,1	200,78	5,11	5,82 ± 0,65
		2	177,04	91,12	301,16	100,16	167,37	6,72	
		3	109,29	168,78	222,44	185,39	171,48	6,48	
		5	180,49	148,32	171,72	264,44	191,24	5,50	
		6	100,99	113,51	274,15	251,86	185,13	5,78	
		7	113,17	200,06	180,17	288,84	195,56	5,32	
	Int.	1	178,01	202,29	173,88	223,6	194,45	5,37	5,52 ± 0,76
		2	97,58	165,85	195,12	200,40	164,74	6,88	
		3	165,39	194,6	218,05	197,91	193,99	5,39	
		4	173,99	198,14	259,78	205,03	209,24	4,81	
		5	167,66	164,42	255,68	187,98	193,94	5,39	
		6	216,33	205,59	243,94	186,66	213,13	4,68	
		7	126,04	184,76	257,56	144,42	178,20	6,12	
	15%	Ext.	1	276,11	252,73	267,32	391,3	296,87	2,84
2			285,05	324,75	221,47	379,56	302,71	2,76	
5			144,4	430,33	377,57	248,80	300,28	2,80	
6			355,38	330,74	329,77	261,58	319,37	2,55	
7			220,49	373,66	314,15	354,15	315,61	2,60	
Int.		1	168,83	221,54	290,77	234,4	228,87	4,20	4,13 ± 0,28
		2	196,1	194,23	305,63	228,29	231,06	4,14	
		3	222,65	217,58	297,6	212,69	237,63	3,97	
		4	160	203,91	319,1	187,36	217,59	4,53	
		5	214,69	207,80	348,29	209,76	245,14	3,79	

Tabela 9.0.3 – Resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos investigados (versão completa).

Amostra	Carga P (N)	Módulo de Ruptura (MPa)	
		Individual	Média / Desvio Padrão
0%	8	2356,89	85,21

	9	1719,35	63,78	83,84 ± 13,61
	10	2976,97	106,52	
	11	2059,78	72,34	
	12	2692,37	90,08	
	13	2561,57	87,67	
	14	2348,83	81,29	
5%	8	2135,48	69,57	73,02 ± 2,29
	9	2217,29	72,89	
	10	2272,46	73	
	11	2286,16	72,01	
	12	2344,57	74,18	
	13	2414,57	76,46	
10%	8	2948,75	86,91	101,08 ± 10,15
	9	3046,39	97,7	
	10	3475,8	114,41	
	11	3301,07	98,91	
	12	3287,9	101,1	
	13	3658,29	114,35	
	14	3011,78	94,19	
15%	8	2154,61	65,24	66,55 ± 8,67
	9	2390,93	71,56	
	10	2088,4	62,01	
	11	1942,67	55,28	
	12	2631,93	72,86	
	13	2660,78	79,92	
	14	1747,51	58,96	