INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE TiB_2 , OBTIDO PELA REAÇÃO
***IN SITU* DE B_4C E TiC , NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE**
CERÂMICAS A BASE DE B_4C

MARCELO LUIS RAMOS COELHO

Dissertação apresentada com parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Prof. Dr. JOSÉ CARLOS BRESSIANI

SÃO PAULO

2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por propiciar-me a vida e o favorecimento do conhecimento para atingir novas conquistas.

Aos meus pais Ilacy e Thereza, pela minha criação e a formação de meus princípios.

A minha esposa Ana Paula e o meu filho Felipe, pelo amor, dedicação e incentivo nas horas difíceis.

Ao Prof. Dr. José Carlos Bressiani, por sua orientação, na realização deste estudo.

A Marinha do Brasil, em especial o Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) ao seu Diretor o Vice-Almirante (EN) Carlos Passos Bezerril.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela oportunidade na realização deste mestrado.

Ao Contra-Almirante (EN) Luciano Pagano Junior pelo apoio, e a viabilização do estudo.

Ao Capitão-de-Mar-e-Guerra (EN) Ferreira Marques pelo voto de confiança.

Ao Capitão-de-Corveta (EN) Rodney pelo acompanhamento e orientação.

Ao Capitão-de-Corveta (EN) Farina e funcionários da OFCOM pelo grande apoio na confecção de matrizes e demais dispositivos utilizados.

Ao Capitão-de-Corveta (EN) Grosso pelo grande apoio na revisão desta Dissertação.

Ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN, em especial ao Prof. Dr. Luis Antonio Genova pela atenção e colaboração na realização dos ensaios.

Aos funcionários do Laboratório de Materiais Nucleares – LABMAT do CTMSP, pela ajuda no desenvolvimento prático de todas as etapas do estudo. Um agradecimento especial ao Engº Gomide, M.Sc em Materiais, pela ajuda e colaboração. Ao Administrador Sansão, Engº Pedro e a Física Selma pelo apoio e amizade.

Aos Engenheiros do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo Fernando do LABMAT e Ricardo do LADICON pela amizade, grande ajuda e dedicação no desenvolvimento deste estudo.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE TiB_2 , OBTIDO PELA REAÇÃO *IN SITU* DE B_4C E TiC , NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS A BASE DE B_4C

Marcelo Luis Ramos Coelho

RESUMO

O carbeto de boro é um material sintético com ligações químicas essencialmente covalentes, tem um alto ponto de fusão só é sinterizável em elevada temperatura. Possui excepcional dureza, baixa densidade, resistência a abrasão, elevada velocidade sônica e boas propriedades mecânicas, características ideais para as aplicações balísticas. Tem como principal característica a alta seção de choque para nêutrons térmicos para aplicações nucleares. O presente trabalho teve por objetivo avaliar as propriedades mecânicas do carbeto de boro, pela introdução de diferentes teores de diboreto de titânio, pela reação *in situ* com pós de carbeto de titânio, e adição do carbono durante a sinterização, em forno resistivo sem pressão e prensagem isostática a quente dos componentes cerâmicos. Em menores temperaturas valores obtidos da densidade teórica para o carbeto de boro puro, foram alcançados com o emprego do aditivo. Os resultados obtidos na sinterização mostram a eficiência da introdução do carbeto de titânio para o aumento da densificação do material. Com percentuais de 20% de carbeto de titânio, obteve-se os máximos valores para microdureza (HV) de 35 GPa e tenacidade a fratura (K_{Ic}) de $3,16 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Comprovadamente a dificuldade de sinterização em elevadas temperaturas, para maior densificação, de componentes cerâmicos de carbeto de boro pode ser minimizada com a introdução de percentuais de carbeto de titânio.

INFLUENCE STUDY OF TiB_2 CONTENT IN MECHANICAL PROPERTIES OF B_4C CERAMIC BASED, OBTAINED BY *IN SITU* REACTION OF B_4C AND TiC .

Marcelo Luis Ramos Coelho

ABSTRACT

Boron Carbide is a synthetic material with essentially covalent chemical bonds with high fusion point. The main characteristics are: it is sintered at high temperature, high hardness, low density, abrasion resistant, high sonic velocity, good mechanical properties and high neutron absorption cross section ($^{10}\text{B}_x\text{C}$, $x>4$). Those features are ideal for ballistics applications. The aim of this study was to evaluate the changes in mechanical properties of Boron Carbide with different concentration of Titanium Diboride by reaction *in situ* with TiC powders. The addition of carbon during sintering without pressure and hot isostatic pressing of ceramic components was studied. At low temperatures, the nearly values for the theoretical density for pure Boron Carbide were obtained only with the use of additives. In sintering, the use of TiC increased Boron Carbide density. At concentrations up to 20% of TiC , the maximum values for hardness (HV) and fracture toughness (K_{IC}) were obtained. With the introduction of different levels of additive, the difficulty of sintering at high temperatures was minimized and the density of ceramic components was maximized.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVO	2
3.	DELIMITAÇÃO DE ESCOPO	3
4.	REVISÃO DA LITERATURA	4
4.1.	BLINDAGEM - UM BREVE HISTÓRICO.....	4
4.2.	CARBETO DE BORO.....	8
4.3.	ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE BORO	10
4.4.	DIAGRAMA DE FASE BORO-CARBONO.....	11
4.5.	SÍNTESE DO CARBETO DE BORO.....	12
4.6.	PROPRIEDADES DO CARBETO DE BORO	13
4.7.	PROCESSAMENTO DO CARBETO DE BORO.....	16
4.8.	SINTERIZAÇÃO.....	19
4.8.1.	Sinterização do carbeto de boro.....	27
4.9.	CARBETO DE TITÂNIO.....	29
4.10.	DIAGRAMA DE FASE TITÂNIO – BORO.....	30
4.11.	DIBORETO DE TITÂNIO	31
4.12.	DIAGRAMA DE FASE $TiB_2 - B_4C$	32
4.13.	PROPRIEDADES DO DIBORETO DE TITÂNIO	33
4.14.	EMPREGO DO CARBETO DE BORO EM PROTEÇÃO BALÍSTICA	34
4.15.	VELOCIDADE LIMITE - V50 “ <i>BALLISTIC LIMIT</i> ”	38
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1.	MATÉRIAS PRIMAS E ADITIVOS	40
5.1.1.	Pó de carbeto de boro	40
5.1.2.	Pó de carbeto de titânio	41
5.1.3.	Pó de dióxido de titânio.....	41
5.1.4.	Resina Fenólica.....	42
5.1.5.	Aditivos utilizados no preparo das massas de compactação	42
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	43
5.2.1.	Análise de distribuição granulométrica	43
5.2.2.	Determinação da área de superfície específica	43
5.2.3.	Determinação de fases presentes	44
5.2.4.	Determinação da morfologia das partículas.....	44
5.2.5.	Determinação do carbono total	45
5.2.6.	Determinação de impurezas	45
5.3.	PREPARO DAS MASSAS DE COMPACTAÇÃO.....	46

5.4	CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	46
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA A VERDE.....	47
5.6	SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	47
5.7	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS	48
5.8	PRENSAGEM ISOSTÁTICA A QUENTE – “HIP”	49
5.9	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO E PRENSADO ISOSTATICAMENTE A QUENTE ...	49
5.10	USINAGEM DO MATERIAL CERÂMICO.....	50
5.11	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	50
5.11.1.	Determinação da dureza (HV)	50
5.11.2.	Determinação da tenacidade à fratura	51
5.11.3.	Determinação do módulo elástico.....	52
5.11.4.	Determinação da resistência a flexão	53
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
6.1.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO PÓ DE CARBETO DE BORO – F1200 E F1500.....	55
6.2.	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE UMIDADE E AGLOMERANTE DA RESINA FENÓLICA POR TERMOGRAVIMETRIA	56
6.3.	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA	57
6.4.	DETERMINAÇÃO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA	59
6.5.	DETERMINAÇÃO DE FASES PRESENTES	59
6.6.	MORFOLOGIA E IMPUREZAS DO PÓ DE CARBETO DE BORO F1200	62
6.7.	SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	63
6.8.	PRENSAGEM ISOSTÁTICA A QUENTE – “HIP”	68
6.9.	TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS.....	69
6.10.	DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO	71
6.11.	DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE A FRATURA (K_{IC}).....	73
6.12.	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA	73
6.13.	DETERMINAÇÃO DA DUREZA	74
6.14.	DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A FLEXÃO.....	75
6.15.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	79
7.	CONCLUSÕES	81
8.	ANEXO A - Montagem final do conjunto placa balística e aramida	83
9.	ANEXO B - Testes balísticos	85
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
11.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Proteções balísticas aplicadas a coletes para pilotos e revestimentos de assentos de helicópteros utilizados pelas forças armadas de diversos países e sintetizados em carbetto de boro ²	5
FIGURA 2: Placa balística de material cerâmico para colete ²	5
FIGURA 3: Placas balísticas intercambiáveis utilizadas em carro de combate ²	6
FIGURA 4: Carro de combate utilizando placas balísticas IBD MEXAS ^{® 2}	6
FIGURA 5: Munições para metralhadora 0.50” BROWNING ⁵ fabricadas pela CBC.....	7
FIGURA 6: Estrutura cristalina romboédrica do carbetto de boro ¹⁴	11
FIGURA 7: Diagrama de fases do boro – carbono ¹⁴	12
FIGURA 8: Sinterização de B ₄ C com o alumínio o B ₂ O ₃ foi reduzido pelo boro ³⁸	17
FIGURA 9: Maior sinterabilidade do B ₄ C obtida com adição do ferro ocorrendo a formação de uma zona de reação com melhor transferência de massa ³⁹	17
FIGURA 10: Micrografia obtida por MEV de partículas de diamante revestidas com B ₄ C de morfologia incomum e uma simetria de cinco pontas.	18
FIGURA 11: Representação esquemática da influência do campo magnético na rigidez da estrutura do B ₄ C.....	19
FIGURA 12: Representação esquemática do ângulo de equilíbrio diedral θ entre os contornos dos grãos.	20
FIGURA 13: Representação da quantidade de lados em contato entre grãos.	20
FIGURA 14: Mudanças microestruturais durante a sinterização ⁴⁴	21
FIGURA 15: Evolução do grão e poros durante o processo de sinterização.....	22
FIGURA 16: Esquema representativo das forças atuantes durante o processo de sinterização.	23
FIGURA 17: Representação esquemática de prensagem isostática a quente com a redução do tamanho e aumento da densificação do componente.....	27
FIGURA 18: Representação esquemática de um poro entre diferentes raios de curvatura das partículas, ocorrendo um arranjo esférico por redistribuição do material entre superfícies côncavas e convexas ⁴⁷	28
FIGURA 19: Caminhos para transporte de matéria durante o crescimento do pescoço na sinterização, no qual C e C' são os centros das partículas, X o diâmetro do pescoço e r o raio da partícula ⁴⁷	29
FIGURA 20: Diagrama de fases do titânio – boro ⁵⁴	31
FIGURA 21: Representação esquemática de uma rede hexagonal de átomos de boro na matriz de titânio ^{55,56}	32
FIGURA 22: Diagrama de fase TiB ₂ – B ₄ C.	33
FIGURA 23: Representação esquemática do impacto do projétil em placa balística ¹²	35
FIGURA 24: Teste de profundidade de penetração - “Depth of Penetration” – “DOP” ^{65,66}	37
FIGURA 25: Diagrama de blocos do processamento cerâmico.....	39

FIGURA 26: Esquema representativo da determinação da distribuição de tamanho de partículas por difração à laser (CILAS).	43
FIGURA 27: Micrografia do pó de carbeto de titânio, como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura.	45
FIGURA 28: Esquema representativo obtido no manual do fabricante de construção do forno ASTRO - Modelo 1000-3560-FP20.....	48
FIGURA 29: Representação esquemática das medidas geradas por uma indentação VICKERS.	52
FIGURA 30: Representação esquemática do equipamento de medição do módulo de elasticidade por método dinâmico não destrutivo.....	53
FIGURA 31: Representação esquemática do dispositivo para a realização de ensaio de flexão a quatro pontos.....	54
FIGURA 32: Curva termogravimétrica típica da resina fenólica no intervalo de temperatura de 20 A 1000 °C, representando uma perda de massa de 55,79%. .	56
FIGURA 33: Distribuição granulométrica dos pós de B ₄ C – F1200 pela técnica de difração de raios laser em via úmida.	57
FIGURA 34: Distribuição granulométrica dos pós de B ₄ C – F1500 pela técnica de difração de raios laser em via úmida.....	58
FIGURA 35: Distribuição granulométrica dos pós de tic pela técnica de difração de raios laser em via úmida.	59
FIGURA 36: Espectro de difração de raios X do pó de carbeto de boro utilizado como matéria prima nos experimentos com seus planos característicos.....	60
FIGURA 37: Espectro de difração de raios X do pó de carbeto de titânio utilizado como aditivo nos experimentos com seus planos característicos.....	60
FIGURA 38: Espectro de difração de raios X do material sinterizado constituído de carbeto de boro aditivado com 5% de carbeto de titânio.....	61
FIGURA 39: Espectros de difração de raios X do material sinterizado constituído de carbeto de boro (+) aditivado com percentuais de 5 A 15% de carbeto de titânio obtendo-se TIB ₂ (o).	61
FIGURA 40: Micrografia do pó de carbeto de boro F1200 obtida por microscopia eletrônica de varredura.	62
FIGURA 41: Densidades das barras sinterizadas sem leito de carbeto de boro aditivados com percentuais de TIC de 5 a 20%.	64
FIGURA 42: Densidades das barras sinterizadas com leito de B ₄ C + TIC aditivados com percentuais de TIC de 5 a 20%.....	65
FIGURA 43: Densidades das barras sinterizadas de carbeto de boro puro e aditivado com percentuais de TIC de 5 A 20% mostram uma maior densificação em função da temperatura e o percentual do aditivo.	66
FIGURA 44: Densidades das barras sinterizadas de carbeto de boro aditivados com percentuais de TIC de 5% com negro de fumo, PVAL e resina fenólica.....	67

FIGURA 45: Fotos de corpos de prova que foram sinterizados no forno SINTERMASTER ..	68
FIGURA 46: Densidades das barras sinterizadas a 2270 E 2280 °C prensadas a 170 MPa a 1900 °C aditivadas com percentuais de TIC de 5 A 20%.	69
FIGURA 47: (A-C) – Microscopia óptica de superfície polida de B₄C puro e aditivado com TIC em percentuais de 5 a 10% sinterizados a 2260°C atacada eletroliticamente em hidróxido de sódio (NaOH).	70
FIGURA 48: Microscopia da superfície de corpos de prova de B₄C e B₄C + 5% TIC na região da fratura.....	74
FIGURA 49: Resultado de ensaios de determinação de dureza em corpos de prova de B₄C puro e aditivado com TIC com carga ensaio de 1 kgf.	75
FIGURA 50: Gráfico de Weibull para o ensaio de flexão obtendo um valor para o módulo de Weibull de 5,39 para risco de ruptura de 98%.	78
FIGURA 51: (A-F) – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da região da fratura de corpos de prova com percentuais de 5 A 20% de TIC, mostrando uma superfície da fratura transgranular.	80
FIGURA 52: (G-I) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida de corpos de prova com percentuais de 5 a 20% de TIC mostrando a presença de diboreto de titânio na matriz de carbetto de boro.....	80
FIGURA 53: Foto comparativa do dimensional do briquete.	83
FIGURA 54: Representação esquemática da montagem da placa balística, primeira camada de material cerâmico e segunda camada de aramida.	84
FIGURA 55: Esquema representativo da execução do teste balístico	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Níveis de proteção de blindagens - NIJ STANDARD – 0101.04 ⁴	7
TABELA 2: Características de munições para metralhadora 0.50” BROWNING ⁵	8
TABELA 3: Propriedades mecânicas obtidas em literatura para as cerâmicas mais utilizadas em blindagens balísticas ^{14,15}	10
TABELA 4: Comparação entre valores de literatura obtidos para a microdureza vickers das cerâmicas mais utilizadas em blindagens balísticas em função da carga de ensaio ¹²	10
TABELA 5: Pressões e temperaturas típicas para a “HIP” ⁴⁷	26
TABELA 6: Difusão com caminhos do transporte do vapor e matéria durante a sinterização	29
TABELA 7: Análise química como recebido do pó de carbetto de boro – F1200.....	40
TABELA 8: Análise química como recebido do pó de carbetto de boro – F1500.....	40
TABELA 9: Análise química de impurezas, como fornecido, do pó de carbetto de titânio	41
TABELA 11: Dimensionais dos corpos de prova segundo ASTM C1161-94.....	54
TABELA 12: Análise química do pó de carbetto de boro F1200	55
TABELA 13: Análise química do pó de carbetto de boro F1500	55
TABELA 14: Distribuição de tamanho de partícula B ₄ C – F1200	57
TABELA 15: Distribuição de tamanho de partícula B ₄ C – F1500	58
TABELA 16: Distribuição de tamanho de partícula TIC	58
TABELA 17: Determinação de impurezas no pó de carbetto de boro – F1200	62
TABELA 18: Determinação do tamanho médio de grãos - Método dos interceptos (μM) ⁸³	71
TABELA 19: Valores de módulo elástico obtidos por ensaio não destrutivo.....	71
TABELA 19: Valores de módulo elástico obtidos por ensaio não destrutivo.....	72
TABELA 20: Resultado de ensaio de tenacidade a fratura.....	73
TABELA 21: Valores obtidos para a composição B ₄ C + 5% TIC para a plotagem do gráfico de WEIBULL	77

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias em que estejam aliadas o baixo peso associado à maior resistência vem impulsionando as pesquisas de compósitos cerâmicos. Com a utilização de blindagens mais leves, veículos e aeronaves militares têm maior capacidade de deslocamento em função do baixo peso. O crescente avanço da tecnologia armamentista confere ao armamento um alto poder destrutivo, em contrapartida exigem um maior potencial de absorção das blindagens.

O emprego de materiais cerâmicos está conciliado a baixa densidade, a alta resistência mecânica e química, e materiais como a alumina (Al_2O_3), o carbeto de silício (SiC) e o carbeto de boro (B_4C) vêm sendo largamente pesquisados para aplicações balísticas.

Com intuito de erodir o projétil de calibre 0.50" que oferece grande poder destrutivo, empregou-se o material cerâmico carbeto de boro aditivado com o carbeto de titânio que, durante a sinterização na reação *in situ* do B_4C com o TIC, formará diboreto de titânio (TiB_2) e carbono. A Placa Balística resulta da junção do compósito sinterizado e retificado no dimensional adequado (briquete), com a placa de aramida que terá a finalidade principal de resistir à flexão e reter os estilhaços que foram fragmentados durante o impacto na placa cerâmica.

2. OBJETIVO

Este estudo teve por objetivo o desenvolvimento de componentes cerâmicos de carbeto de boro (B_4C) aditivado com diferentes teores de diboreto de titânio (TiB_2), obtido pela reação *in situ* do TiC com o B_4C , dotados de elevada dureza, tenacidade à fratura e resistentes a impactos balísticos, quando alvejados por projéteis com calibre 0.50", visando a proteção de meios navais, aeronáuticos e aeronavais.

3. DELIMITAÇÃO DE ESCOPO

Este estudo não contempla a realização dos ensaios balísticos.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. Blindagem - Um breve histórico

Na Primeira Guerra Mundial, as chapas de aço eram utilizadas tanto na função estrutural quanto para blindagem dos carros de combate, porém, com o desenvolvimento de novas munições com maior poder destrutivo. Na Segunda Guerra Mundial os carros de combate tinham as espessuras aumentadas em cerca de vinte vezes, com conseqüente aumento do seu peso. O avanço significativo na tecnologia de blindagem ocorreu pela segunda metade do século passado, durante a Guerra do Vietnã, no qual buscava-se uma maior proteção as aeronaves e pilotos durante as incursões na selva e deslocamento das tropas.

O primeiro material de blindagem de baixa densidade capaz de promover uma proteção efetiva aos projéteis balísticos foi a alumina (óxido de alumínio) sinterizada, conformada na forma de placas e apresentando espessura de 1/3 de polegada, aproximadamente 8,5mm. Tais placas foram associadas a um painel dúctil plástico, reforçado por alumínio ou fibra de vidro. No início dos anos 60, a Norton Company, introduziu o carbeto de boro como cerâmica para blindagens. A baixa densidade do carbeto de boro ($2,52\text{g/cm}^3$) conferiu às blindagens um peso aproximadamente 30% inferior às blindagens fabricadas em alumina ($3,96\text{g/cm}^3$) e, desde então, estes dois materiais cerâmicos foram utilizados para a blindagem pessoal e de helicópteros nos E.U.A. Nos anos que se seguiram até o final do século, a produção de blindagens tem avançado e se expandido de modo a incluir os materiais SiC, Si_3N_4 e TiB_2 como cerâmicas passíveis de utilização ¹.

O crescente avanço das tecnologias, ligadas à produção de armamentos, vem criando armas e munições de grande poder destrutivo e alto impacto. Surge, portanto, a necessidade de estudo e obtenção de tecnologia para fabricação de blindagens modernas, que possam assegurar às Forças Armadas e de Segurança a proteção adequada para o cumprimento de seus atributos. O emprego de blindagens com B_4C torna-se significativo quando a relação em peso traz uma redução de cerca 70% quando comparada ao aço, além da facilidade da intercambiabilidade da placa cerâmica. As FIG. 1 e 2 mostram empregos do B_4C

em placas balísticas de coletes e revestimento de assento de piloto de helicóptero.

FIGURA 1: Proteções balísticas aplicadas a coletes para pilotos e revestimentos de assentos de helicópteros utilizados pelas forças armadas de diversos países e sintetizados em carbeto de boro².

Atualmente as blindagens cerâmicas empregam combinações de materiais que vem a contribuir para o poder de parada do projétil "*stopping power*" no material de blindagem. Como segunda camada emprega-se a aramida (Kevlar®) cuja função é reter os estilhaços que passam pela placa cerâmica, bem como, as ligas de alumínio que além de reter os estilhaços, mantêm as placas uniformemente encapsuladas.

A aramida destaca-se por ser uma fibra sintética não inflamável de grande absorção de energia, cinco vezes mais resistente que o aço, apresentando também estabilidade em altas temperaturas, leveza e flexibilidade.

FIGURA 2: Placa balística de material cerâmico para colete².

Em decorrência da sua fragilidade as cerâmicas, não podem ser aplicadas como única estrutura, como mostradas nas FIG. 3 e 4, placas

intercambiáveis são adaptadas a estrutura de veículos militares, sendo substituídas quando alvejadas.

FIGURA 3: Placas balísticas intercambiáveis utilizadas em carro de combate².

FIGURA 4: Carro de Combate utilizando placas balísticas IBD MEXAS®².

Sob alto impacto a cerâmica sofre uma transformação de um material sólido para um material granular fragmentado. Muito resistente à compressão torna-se difícil recriar no laboratório os fenômenos similares do impacto do projétil³. Existem dificuldades na determinação de um único modelo matemático para aplicação balística, estas associadas a complexos fenômenos influenciados por mudanças de variáveis. Conforme mostrado nas TAB. 1, o nível de proteção de blindagem desejado será determinado pelas características da munição da qual se deseja proteger. A FIG. 5 e na TAB. 2 são mostrados os empregos variados dos tipos de munições de calibre 0.50" (explosiva, traçante, perfurante, perfurante anti-blindagem e incendiária), de uso exclusivo das Forças Armadas.

TABELA 1: Níveis de Proteção de Blindagens - NIJ Standard – 0101.04⁴

NÍVEL	CALIBRE	MASSA DO PROJÉTIL	VELOCIDADE
I	.22	40 g	320 m/s
	.380	95 g	312 m/s
II-A	9 mm	124 g	332 m/s
	.40	180 g	312 m/s
II	9 mm	124 g	358 m/s
	.357 Magnum	158 g	427 m/s
III-A	9 mm	124 g	427 m/s
	.44 Magnum	240 g	427 m/s
III	7.62 mm	148 g	838 m/s
IV	.30	166 g	869 m/s
Especial	Níveis de blindagem acima dos anteriores.		

FIGURA 5: Munições para Metralhadora 0.50'' Browning⁵ fabricadas pela CBC.

TABELA 2: Características de munições para metralhadora 0.50” Browning⁵

	Munição	Projétil	Balística		Provete cm	Utilização / Características
		Peso gramas	V m/s	E joules		
.50 Browning (12,7x99mm)						
1	Comum M33	655	887	16.699	91,4	Contra alvos não blindados, porém com velocidade média maior que o comum M2.
2	AP Perfurante M2	702	856	16.668	91,4	Contra alvos protegidos por blindagens leves, não blindados e abrigos de concreto.
3	API Perfurante incendiário M8	658	887	16.775	91,4	Contra alvos protegidos por blindagens leves que contenham líquidos inflamáveis, alvos não blindados, abrigos de concreto e alvos resistentes a projéteis comuns.
4	API-T Perfurante incendiário traçante M20	612	887	15.603	91,4	Combina as funções dos projéteis das munições traçante M17 ou M33 e perfurante incendiária M8.
5	AP-HC Perfurante c/ núcleo de metal duro	760	830	16.966	91,4	Mesma utilização do projétil Perfurante M2, entretanto com maior penetração. Este projétil perfura uma chapa de aço temperado com espessura de 22mm colocada a 550m da boca da arma.
6	API-HC Perfurante Incendiário-núcleo de metal duro	772	830	17.234	91,4	Mesma utilização do projétil Perfurante com núcleo de metal duro, porém com o poder incendiário.
7	Traçante M17	630	872	15.523	91,4	Treinamento de pessoal com a vantagem de poder ser visualizada a trajetória do projétil. O traço é visível até 1.450 m da boca da arma.
8	Traçante M33	584	887	14.889	91,4	
-	Festim	-	-	-	-	Treinamento de pessoal ou tiro de salva.
.50 Browning (12,7x76mm)						
9	Traçante Fumígeno M48 A1	829	532	7.603	81,3	Munição para fuzil apontador .50 M8C que é acoplado aos canhões sem recuo. As especificações balísticas dessa munição permitem que se obtenha para o projétil traçante fumígeno (spotter tracer) trajetória semelhante àquela do projétil lançado pelo canhão no qual está acoplado o fuzil apontador.

V (velocidade) e E (energia) à distância de 25 metros. Provete (comprimento do cano)

4.2. Carbetto de boro

O B₄C é um material sintético e em virtude de suas propriedades pode ter diversas aplicações tecnológicas. A sua descoberta se deu como subproduto de reações que envolviam boretos metálicos, atualmente é produzido

em escala industrial pela redução carbotérmica e ou magnesotérmica do óxido de boro em fornos de arco elétrico.

Dentre as várias possibilidades de obtenção de B_4C , destacam-se as que envolvem as reações abaixo:

O carbetto de boro (B_4C) é um material com significativa estabilidade térmica em alta temperatura, alto ponto de fusão (2490 °C), baixa densidade (2,52 g/cm³), alta dureza, elevada velocidade sônica (13000 m/s), modulo de elasticidade de 450 GPa, resistência a flexão da ordem de 150 a 350 MPa. Em contraposição as boas propriedades mecânicas e sua alta resistência ao desgaste, como desvantagem o B_4C apresenta baixa ductilidade, não sendo aplicado unicamente como material estrutural. De elevado custo de fabricação, oxidação ao ar a baixas temperaturas e dificuldades na sinterização para atingir densidades acima de 90% da densidade teórica, necessitando-se temperaturas de 2100°C. Considerando que ainda não despertou interesse no campo empresarial para fabricação nacional, sua obtenção ocorre a um custo de importação (fonte ESK Ceramics) de US\$ 190,00 à 270,00 /kg, dependendo do seu grau de pureza e tamanho da partícula.

As principais aplicações são^{6, 7,8}:

- Blindagens balísticas;
- Absorvedor de nêutrons em reatores nucleares;
- Material abrasivo na forma de pó para lapidação e jateamento; e
- Ferramenta de corte e componentes resistentes a abrasão.
- Semicondutores de alta temperatura.

O carbetto de boro (B_4C) até recentemente era considerado o terceiro material mais duro, abaixo do diamante e o nitreto de boro, sendo deposto de sua posição pelo subóxido de boro (B_6O)⁹. Descoberto em 1858¹⁰, mas somente nos anos de 1883 e 1884, foi preparado e identificado como B_3C e B_6C ⁴, pelos pesquisadores Joly e Moissan. A fórmula estequiométrica B_4C foi

sugerida por Rigdway em 1934¹¹. Muitas fórmulas foram propostas por autores russos que não foram confirmadas, dado a um grande campo de fase homogêneo variando de $B_{4,0}C$ - $B_{10,5}C$ ^{9,12,13}.

O B_4C apresenta propriedades interessantes para aplicações balísticas, conforme mostrado nas TAB. 3 e 4.

TABELA 3: Propriedades mecânicas obtidas em literatura para as cerâmicas mais utilizadas em blindagens balísticas^{14,15}

MATERIAL	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)	DUREZA (Knoop)	MÓDULO DE YOUNG GPa	TENSÃO DE FLEXÃO MPa	VELOC. SÔNICA (m/s)
SiC	3,13	2800	410	460	11500
B₄C	2,52	2850	450	350	13000
Al₂O₃	3,45-3,9	2260	370	330	5000

TABELA 4: Comparação entre valores de literatura obtidos para a microdureza Vickers das cerâmicas mais utilizadas em blindagens balísticas em função da carga de ensaio¹²

MATERIAL	DUREZA(GPa)		
	CARGA 10g	CARGA 100g	CARGA 1000g
CARBETO DE BORO	35,0	32,1	29,7
ALUMINA	11,0	10,6	10,4

4.3. Estrutura cristalina do carbeto de boro

Como pode ser visto na FIG. 6 a estrutura cristalina do Carbeto de Boro é do tipo romboédrica, de grupo espacial $R\bar{3}m$, cuja célula unitária contém 15 átomos correspondendo à composição $B_{12}C_3$ ¹⁶. Ocorrendo na estrutura três modificações polimórficas, α - Romboédrica a baixa temperatura¹⁷, tetragonal¹⁸ e β - Romboédrica a alta temperatura¹⁹, tendo em comum um grupo de doze átomos de boro dispostos nos vértices de um icosaedro quase regular (*icosaedro regular*

é um poliedro constituído por vinte triângulos eqüiláteros). Dados mais atuais contestaram estas colocações, com a utilização de equipamento de ressonância magnética nuclear, demonstraram que a posição central da cadeia C-C-C é parcialmente ocupada pelo boro. Becher e Thévenot³³ utilizando um espectrógrafo de absorção confirmaram a existência da cadeia de três átomos C-B-C no carbeto de boro que interliga o icosaedro ao longo da direção [111]. Sua estrutura cristalina permite a permuta dos átomos de carbono e boro, além da possibilidade de um arranjo dos átomos extra para posições intersticiais. A composição apresenta, em peso, 78,26% de teor de boro e 21,74% de teor carbono¹². Composições $B_{12}C_3$ e $B_{13}C_2$ ocorrem em solução sólida, devido às substituições entre os átomos de boro e carbono.

FIGURA 6: Estrutura cristalina romboédrica do carbeto de boro¹⁴.

4.4. Diagrama de fase boro-carbono

Diversos diagramas de fases foram propostos entre 1955 e 1960^{13,20}, todavia em complemento aos trabalhos de Elliott²¹, de Kieffer²² e colaboradores, os pesquisadores Bouchacourt e Thévenot^{10,33} mostraram a existência de uma fase sólida homogênea entre 9 à 20 at. %C.

zonas de menor temperatura do forno (1200-2200 °C) contêm produtos não reagidos, devendo ser reciclado.

O B₄C também pode ser obtido em forno tubular de grafite sob atmosfera protetora em temperatura variando de 1700-1800 °C, no qual se obtém partícula (0,5-5µm) de carbeto de boro, mas de rendimento abaixo do forno a arco elétrico.

Por redução de anidrido bórico com magnésio na presença de negro de fumo, a reação é fortemente exotérmica:

Para eliminação do magnésio e boretos que não reagiram, o produto é lavado com ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido clorídrico (HCl), em seguida com água quente. Obtendo diretamente um carbeto estequiométrico com baixa granulometria (0,1-5µm), isento ou contendo dois por cento de grafite.

O pó sofre tratamento térmico sob vácuo (1600 °C, 10⁻² mbar, 2h), e o carbono livre o nitrogênio e o magnésio são eliminados, ocorrendo redução da área superficial após 1h à 1600 °C, sendo posteriormente moído e lavado com ácido clorídrico (HCl) para ser purificado^{24,25}.

4.6. Propriedades do carbeto de boro

A distribuição de tamanhos de grãos, de poros e sua fração volumétrica influenciam significativamente as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos e metálicos. Defeitos como microtrincas, poros, inclusões ou grãos muito grandes, decorrentes de um crescimento anormal dos grãos durante a sinterização ou outros tratamentos térmicos, resultam em concentração de tensão^{16,26-29}.

A distribuição do tamanho de poros, sua localização e o formato estão associados com o tamanho do grão. Propriedades elásticas são influenciadas pela composição química, por outras fases presentes na composição e especialmente pela porosidade. Na literatura muitas equações correlacionam a porosidade ao módulo elástico (E), neste trabalho foi considerada a equação:

$$E = E_0 \times e^{-bV} \quad (4.6)$$

No qual: “ E_0 ” é o módulo elástico teórico, correspondente ao material densificado a 100% de sua densidade teórica, “ b ” é uma constante determinada pela taxa de Poisson, pela morfologia dos poros e pela sua distribuição e “ V ” é a fração volumétrica de poros⁷².

O carbetto de boro não é atacado por reagentes químicos, por apresentar uma boa inércia química, mas oxida ao contato com o ar em temperaturas relativamente baixas. A oxidação do material prensado a quente em contato com oxigênio começa a aproximadamente 600 °C formando um filme transparente de B_2O_3 que trinca durante o resfriamento. Acima de 1200 °C o processo de oxidação é limitado pela difusão dos reagentes através da camada de óxido.

A densificação do B_4C é muito difícil em razão de fortes ligações covalentes entre os átomos, envolvendo os quatro orbitais 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z¹², de baixa entalpia de formação entre -38.9 a -71,5KJ/mol, que ocasionam baixo coeficiente de difusão e baixa densificação, tornando necessária a incorporação de aditivos para melhorar a sinterabilidade do B_4C ²⁷. O teor de carbono influencia linearmente a densidade do B_4C , conforme representado na equação são encontrados valores de densidade entre variações de 2,52g/cm³ - B_4C , 2,465g/cm³ - $B_{10,4}C$ e 2,488g/cm³ - $B_{13}C_2$ ^{20,33}.

$$d(g/cm^3) = 2,422 + 0,0048 [C] \text{ at.}\% \quad (8,8 \text{ at.}\% \leq [C] \leq 20,0 \text{ at.}\%) \quad (4.7)$$

A técnica de prensagem a quente em atmosfera inerte (Hélio, Argônio) é utilizada para se produzir componentes com alta densificação. O B_4C pode ser densificado e sinterizado sem pressão, tornando necessária a presença de aditivos para um aumento na sinterabilidade do carbetto de boro¹⁵.

Além das propriedades citadas nas TAB. 3 e TAB. 4, a resistência à flexão do carbetto de boro se mostra influenciada pelas características microestruturais do material, o tamanho dos grãos e a distribuição de poros. Para materiais prensados a quente, a resistência varia entre 150 a 350 MPa^{15,26}, ao ar a resistência decresce a temperaturas entre 600 à 1000 °C, em razão de oxidação superficial formando B_2O_3 ³⁰.

No carbeto de boro a condutividade elétrica aumenta em função da temperatura ao passo que a condutividade térmica decresce neste sentido, tornando-o um isolante térmico. Para temperaturas próximas à 100 °C, o carbeto de boro apresenta uma condutividade térmica próxima a 0,07 cal/cm.s.°C, o diboreto de titânio apresenta valores próximos a 0,06 cal/cm.s.°C e o grafite valores próximos a 0,24 cal/cm.s.°C³⁰.

O carbeto de boro é altamente estável tendo elevada condutividade elétrica bem como baixa condutividade térmica. Considerado o material mais promissor de alta eficiência termoelétrica na conversão de energia, embora este material tenha aplicações potenciais como semicondutores para alta temperatura²⁰.

O coeficiente de dilatação térmica do carbeto de boro foi estabelecido segundo diferentes determinações:

$$\alpha = 3,016 \times 10^{-6} + 4,30 \times 10^{-9}t - 9,18 \times 10^{-13}t^2 \text{ (t}^\circ\text{C)}^{31} \quad (4.8)$$

Tendo um valor médio de:

$$\alpha = 5,73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (300 - 1970 \text{ K})^{32} \quad (4.9)$$

A dureza do B₄C (9,3 na escala de Mohs) quarto na ordem tendo como o primeiro o diamante (10 na escala de Mohs) seguido do nitreto de boro cúbico e o subóxido de boro (B₆O). A dureza aumenta com o aumento do teor de carbono e diminui com a presença de carbono livre^{12,14,15}.

Para a determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}) do B₄C os valores foram obtidos por ensaio de medição de indentação e tenacidade de entalhe, para o B₄C a literatura apresenta valores entre 2,9 à 3,7 MPa m^{1/2} 12,79.

Pode ser expressa:

$$K_{IC} = Y \sigma(\pi a)^{1/2} \quad (4.10)$$

No qual: “Y” é um parâmetro adimensional que depende da geometria da amostra e da trinca, “ σ ” o fator de intensidade de tensão e “a” o comprimento da aresta da trinca.

Apresenta os isótopos ^{10}B e ^{11}B nas quantidades de 18,8 e 81,2% em peso, de massa molecular 55,25g. Sendo o ^{10}B cinco vezes mais efetivo como barreira neutrônica para aplicações nucleares que o boro natural³⁴. O isótopo boro-10 (^{10}B) apresenta seção de choque de absorção de nêutrons da ordem de 4000 barns, para 0,05 barns do isótopo boro-11 (^{11}B) e 755 barns de seção de choque do boro natural.

4.7. Processamento do carbetto de boro

O B_4C pode ser obtido com densidades acima de 95% da densidade teórica por sinterização sem pressão em atmosfera inerte, utilizando-se pó de granulação ultrafina de carbetto de boro e pequena adição de carbono em temperaturas próximas de 2150 °C. Sem a adição do carbono, com B_4C puro, utilizando o pó de granulação ultrafina, somente em temperaturas de sinterização mais altas, aproximadamente 2300 °C obtém-se densidades acima de 90% da teórica. O carbono atua como inibidor de transporte de massa superfície-superfície, ocorre à difusão pela rede e contorno de grão a baixa temperatura de sinterização propiciando a maior densificação³⁵.

KANG, P. C., CAO, Z. W., WU, G. H., ZHANG, J. H., WEI, D. J., LIN, L. T., no processo de sinterização do B_4C com o alumínio a uma temperatura de 1600 °C, obtiveram conjuntamente o B_2O_3 e a alumina (Al_2O_3). Durante a sinterização por prensagem a quente, o B_2O_3 foi reduzido pelo boro, no qual o B_4C reagiu com o alumínio formando uma fase ternária $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$. Como produto final da reação o que foi agregado no B_4C formou a fase rica em carbetto de boro $\text{B}_{6.5}\text{C}$ ³⁸, com mostrado na FIG.8.

FIGURA 8: Sinterização de B_4C com o alumínio o B_2O_3 foi reduzido pelo boro ³⁸.

Para maior sinterabilidade do B_4C na adição de Ferro, o Ferro com C e B ao reagir com o substrato de carbetto de boro formam uma zona de reação constituída de uma mistura fina de Fe, B e grafite, como mostrado na FIG. 9. O ângulo de contato aparente é relativamente baixo para ligas de concentração moderada de boro e carbono permitindo a sinterização em fase líquida nas misturas B_4C -Fe, obtendo uma melhor transferência de massa ³⁹.

FIGURA 9: Maior sinterabilidade do B_4C obtida com adição do ferro ocorrendo a formação de uma zona de reação com melhor transferência de massa ³⁹.

Uma maior concentração do boro na matriz cerâmica é alcançado através da composição das duas fases cerâmicas, pelo composto rico em carbetto de boro B_xC e TiB_2 , no qual x : $4 \leq x \leq 10$ ⁴⁰. A composição B_4C - TiB_2 apresenta elevada resistência ao desgaste e dureza, elevado ponto de fusão e boa estabilidade química.

O carbetto de boro apresenta como característica sua capacidade estrutural de acomodação nas concentrações do carbono (de B_4C a $B_{10}C$) sem que ocorra separação de fase ou ocupação intersticial ^{29,36}.

A. H. Ras, F. D. Auret and J. M. Nel⁹ depositaram carbeto de boro como revestimento em partículas de diamante de diâmetro médio 500 µm, objetivando um compósito com melhores propriedades. Observaram que a reação do boro amorfo com o ácido bórico (H₃BO₃) na superfície do diamante resulta na formação de B₄C, conforme a reação:

O revestimento que se formou tinha uma morfologia incomum, boa aderência ao diamante do B₄C e cristais em formato de haste apresentando uma simetria de cinco pontas, como mostrado na FIG. 10.

FIGURA 10: Micrografia obtida por MEV de partículas de diamante revestidas com B₄C de morfologia incomum e uma simetria de cinco pontas.

Na sinterização do carbeto de boro em alta pressão e temperatura, S. K. Singhal & B.P. Singh⁸⁰ verificaram que uma fina camada de óxido bórico se formava na superfície do pó o que limitava a densificação, para suprimir o papel negativo do óxido bórico confirmaram que em temperaturas superiores a 1300 °C na presença de carbono amorfo o óxido era eliminado. Concluíram que na sinterização com alta pressão, os compósitos obtidos mantiveram a microdureza do carbeto de boro puro até diâmetros de cerca de 12mm, o que possibilitaria a aplicação em ferramentas de corte.

Salvatore Grasso e colaboradores⁸¹ trabalharam com o B₄C exposto a um forte campo magnético, descobriram que o carbeto de boro é eletricamente mais rígido ao longo da direção do eixo c, ou seja, na direção [001], o que pode

FIGURA 12: Representação esquemática do ângulo de equilíbrio diedral θ entre os contornos dos grãos.

FIGURA 13: Representação da quantidade de lados em contato entre grãos.

Os principais processos de sinterização podem ocorrer em estado sólido, sinterização em fase líquida e ainda sinterização reativa. A força motriz que atua no processo de sinterização minimiza a energia superficial promovendo a redução da energia total do sistema. Para a sinterização em estado sólido ocorre redução da energia de interface sólido-vapor, na sinterização com fase líquida predomina a energia interfacial sólido-líquido (1 a 20% do volume líquido).

Em seguida a prensagem uniaxial ou isostática a operação de sinterização é necessária visando à aglomeração de pequenas partículas e a redução de porosidade, objetivando melhores propriedades mecânicas, ocorrendo a coalescência das partículas do pó numa massa mais densa. Como mostrado na FIG.14, durante o processo de sinterização em estado sólido ocorrem três estágios: Com a prensagem ocorre um rearranjo das partículas do pó que se tocam entre si, redução de área superficial pelo aumento médio das partículas. Inicialmente na sinterização ocorre a formação de pescoços ao longo da região de contato entre as partículas adjacentes. Eliminação de interfaces sólido vapor e a criação de área de fronteira de grãos seguida de crescimento de grãos. Posteriormente ocorre o crescimento do tamanho do pescoço em razão ao

transporte do material por difusão via superfície, contorno de grão, volume ou por transporte por vapor via evaporação e condensação formando um contorno de grão na região do pescoço, havendo transporte de massa por difusão atômica e todo o interstício entre partículas se torna um poro. No estágio intermediário da sinterização começa a ocorrer a transformação dos poros cilindros interconectados para esféricos isolados. Durante o processo, no estágio final, ocorre o fechamento progressivo dos poros no qual diminuem de tamanho lentamente pelo preenchimento de vacâncias nos contornos de grãos adquirindo totalmente a forma geométrica esférica com conseqüente densificação^{43,44}.

A sinterização no estado sólido do compósito cerâmico ocorre por difusão sem a formação de uma fase líquida em temperaturas abaixo da linha “solidus”.

FIGURA 14: Mudanças microestruturais durante a sinterização⁴⁴.

Como representado na FIG. 15 durante a sinterização na região de contato entre os grãos os poros cilíndricos ficam mais longos e finos, em algum momento eles se tornam instáveis e se transformam em pequenos poros esféricos ao longo do contorno de grão e / ou nos pontos triplos.

FIGURA 15: Evolução do grão e poros durante o processo de sinterização.

Fatores que afetam a sinterização em estado sólido⁴²:

- a) Temperatura: Uma vez que a difusão é responsável pela sinterização, claramente aumentar a temperatura vai aumentar consideravelmente a cinética de sinterização.
- b) Densidade Verde: Geralmente existe uma correlação entre a densidade verde (antes da sinterização) e a densidade final, uma vez que, quanto maior a densidade a verde, quão menos volume de poros a ser eliminado.
- c) A uniformidade da microestrutura verde.
- d) Atmosfera: O efeito da atmosfera pode ser crítico para a densificação, em alguns casos a atmosfera pode aumentar a difusividade. Outro ponto considerado importante é a solubilidade do gás no sólido, uma vez que a pressão do gás no interior dos poros aumenta à medida que eles diminuem, é importante escolher um gás que propicie a atmosfera de sinterização que prontamente se dissolva no sólido.
- e) Impurezas: As impurezas muitas vezes não são desejadas, mas em muitos casos ocorrem adições de outros materiais para propiciar melhor sinterização, no qual propositalmente é adicionada para obtenção de fase líquida. A

presença de impurezas pode formar eutéticos de baixa temperatura, resultando em uma sinterização reativa, mesmo em concentrações muito pequenas.

- f) O tamanho das partículas: Uma vez que a força motriz para a densificação é a redução da área de superfície, quanto maior a área de superfície inicial, maior será a força motriz. Em princípio, pensava-se que o uso de partículas muito finas resolveria a questão, mas na prática a razão entre o volume do aumento partículas na superfície e as forças eletrostáticas da superfície se tornam dominantes, o que leva a aglomeração. Após o aquecimento, os aglomerados têm a tendência de sinterizar isoladamente formando partículas maiores, que não só dissipa a força motriz para a densificação, mas também cria grandes poros entre os aglomerados parcialmente sinterizados que são posteriormente difíceis de eliminar. Os pós não devem ser secos, a secagem reintroduz os aglomerados, para minimizar este efeito é canalizado diretamente em um molde ou um dispositivo que lhes atribui a forma desejada.

O termo sinterização via fase líquida é usado para descrever o processo de sinterização, quando uma parte do material a ser sinterizado está no estado líquido. A fase líquida durante a sinterização oferece duas vantagens significativas sobre a sinterização via estado sólido, primeiro, é muito mais rápido, segundo, resulta em uma densificação uniforme. A presença de um líquido reduz o atrito entre as partículas, introduzindo forças capilares que resultam na dissolução de bordas e ocorre o rápido rearranjo das partículas sólidas. Conforme mostrado na FIG. 16 (a) e (b) para fase líquida ocorrer o ângulo de contato θ deve estar entre 0 e $\pi/2$.

FIGURA 16: Esquema representativo das forças atuantes durante o processo de sinterização.

Para a sinterização via fase líquida, ocorrer deverão existir a duas fases ou mais, a fase líquida se formará devido diferenças dos pontos de fusão dos componentes. A fase líquida pode aumentar a taxa de difusão no sistema e, conseqüentemente, a taxa de sinterização. Este aumento na taxa de sinterização decorre do envolvimento das partículas pela fase líquida pela ação de forças capilares, e da maior velocidade de difusão de espécies atômicas nesta fase. Para tal, a fase líquida deve apresentar elevada molhabilidade e elevada solubilidade das espécies atômicas envolvidas.^{42,45}

Se o crescimento do grão for muito rápido os contornos podem mover-se mais rapidamente que os poros deixando-os isolados no interior do grão. Como o grão continua a crescer o poro intragranular torna-se mais distante da região do contorno de grão diminuindo a chance de ser eliminado.

Em alta temperatura as partículas tendem a ficar mais grossas “coarsening” ou dissolver-se, ocorrendo o rompimento dos contornos com crescimento anormal dos grãos. O crescimento anormal é caracterizado pelo crescimento de poucos grãos até diâmetros muito grandes, que expandem consumindo outros ao seu redor.

Prensagem a quente e prensagem isostática a quente:

A Prensagem Isostática a Quente “HIP” originalmente foi desenvolvida para soldagem por difusão de componentes de reatores nucleares e a remoção de porosidades em materiais duros, embora atualmente a principal finalidade comercial seja atingir o alto desempenho na densificação de componentes. Vêm sendo amplamente utilizada nas áreas de defesa, aeroespacial, automotiva, telecomunicações, metalúrgica, entre outras. Envolve a aplicação simultânea de uma elevada pressão unidirecional e temperatura, esta pressão é aplicada isostaticamente por um gás (inerte), nesta condição os poros internos ou defeitos acabam sendo eliminados, obtendo uma alta densidade, melhorando as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste. Como representado na FIG. 17 o princípio está baseado na colisão de moléculas ou átomos do gás contra a superfície do material, ocorrendo o “forjamento a quente”, nesta condição os átomos do gás estarão a velocidades próximas a 900 m/s gerando cerca de 10^{30} colisões por metro quadrado a cada segundo. Na TAB. 5

estão representados os valores típicos de pressões e temperaturas utilizados na indústria para a prensagem isostática a quente “HIP”. Observa-se que o B_4C , comparado a outros materiais, necessita de maior valor de pressão e temperatura em decorrência da dificuldade de sinterização a baixa temperatura.

A densificação por prensagem a quente é resultante de três mecanismos sucessivos:

- Rearranjo das partículas, com diminuição de porosidades;
- O fechamento da porosidade aberta;
- Diminuição volumétrica por difusão, fechamento e eliminação dos poros ao final do processo de prensagem a quente.

Na literatura a aplicação de aditivos (Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Cu, Si, Ti, MgO , Al_2O_3 ...) ao material que será prensado a quente tem o propósito de reduzir a temperatura de densificação. Ocorre o aumento da termo-resistência ao choque e oxidação, contendo o crescimento de grãos melhorando as propriedades mecânicas. A densificação completa é obtida em menores temperaturas entre 1750 à 1900 °C⁴⁶.

Para a eliminação da porosidade de uma massa de partículas em contato físico durante a sinterização, será necessário que ocorra um decréscimo da energia livre total do sistema. Este decréscimo de energia é a força motriz para o fechamento de um poro esférico isolado. Pode ser expressa em termos da pressão (p), da energia específica na superfície interna do poro (δ) e do raio de curvatura do poro (r)⁴⁷:

$$P = \frac{2\delta}{r} \quad (4.12)$$

TABELA 5: Pressões e Temperaturas típicas para a “HIP”⁴⁷

MATERIAL	PONTO DE FUSÃO (°C)	LIMITE DE ELASTICIDADE (Temperatura ambiente) (MPa)	“HIP” TEMPERATURA (°C)	“HIP” PRESSÃO (MPa)
Al (e suas ligas)	660 (Al)	100 a 627	500	100
Al/Al ₂ O ₃	-	-	300	350
Cu (e suas ligas)	1083 (Cu)	60 a 960	800 a 950	100
Be (e suas ligas)	1289 (Be)	240	900	103
Nimonic (e superligas)	1453 (Ni)	200 a 1600	1100 a 1280	100 a 140
Hydroxyapatita	-	-	1100	200
Mg/Zn ferrite	-	-	1200	100
TiAl	-	-	900 a 1150	35 a 200
Ti ₃ Al	-	-	925	200
Cerâmicas supercondutoras	-	-	900	100
Aços	1536 (Fe)	500 a 1980*	950 a 1160	100
Ti (e suas ligas)	1670 (Ti)	180 a 1320	920	100
Al ₂ O ₃	2050	5000	1500	100
Al ₂ O ₃ /vidro	-	-	1400	100
Al ₂ O ₃ /TiC	-	-	1935	150
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	-	-	1500	200
SiC	2837	10000	1850	200
B ₄ C	-	-	2000	200
WC/Co	2867	6000	1350	100

*Aço de baixa liga (temperado e revenido)

FIGURA 17: Representação esquemática de prensagem isostática a quente com a redução do tamanho e aumento da densificação do componente.

4.8.1. Sinterização do carbetto de boro

Na sinterização os fatores que dificultam a sinterização do B_4C são a baixa plasticidade em função das fortes ligações covalentes, baixa tensão superficial no estado sólido e a alta resistência ao deslizamento na região do contorno do grão. Sendo preferidas condições no qual o pó deve ter granulações mais finas quanto possíveis $<3\mu m$ e temperaturas elevadas próximas ao ponto de fusão do material^{27,46}.

A recristalização ocorre entre temperaturas de 1800 à 2000 °C com o grãos crescendo rapidamente, eliminando impurezas por evaporação durante o processo de sinterização. A eliminação da formação de filme de B_2O_3 na superfície ajuda o processo de densificação, permitindo um contato direto entre as partículas resultando na inibição do crescimento exagerado formando uma microestrutura fina e homogênea⁸⁰.

A introdução de aditivos (Al, Mg, Si, SiC, ...) no B₄C visando melhorar a densificação aumenta a quantidade de impurezas reduzindo as propriedades mecânicas. Mas adicionando o carbono amorfo ao carbetto de boro obtêm-se grãos finos perto da densidade teórica⁴⁶.

S. K. SINGHAL & B. P. SINGH observaram que após a saturação do material, o aumento do tempo e da temperatura não promove um aumento significativo da densificação ou melhoria nas propriedades mecânicas, pelo contrário, promovem o crescimento dos grãos e reduzem a resistência mecânica⁸⁰.

Como mostrado na FIG. 18 durante a sinterização, há redistribuição das superfícies de partículas no início do contato ocorrendo a formação do pescoço. Ocorre a formação do contorno de grãos nos pontos de contato entre as partículas, no qual o poro estará inserido entre regiões convexas (pescoço) e côncavas (superfície da partícula). Como consequência haverá difusão com caminhos do transporte do vapor e matéria, ocorrendo a diminuição do poro com sua consequente eliminação, como mostrado na TAB.6 e FIG.19.

FIGURA 18: Representação esquemática de um poro entre diferentes raios de curvatura das partículas, ocorrendo um arranjo esférico por redistribuição do material entre superfícies côncavas e convexas⁴⁷.

TABELA 6: Difusão com caminhos do transporte do vapor e matéria durante a sinterização

MECANISMO	CAMINHO DE TRANSPORTE	FONTE
1	Difusão pela superfície	Superfície
2	Difusão pela rede	Superfície
3	Difusão pela rede	Contornos de Grãos
4	Difusão por contornos	Contornos de Grãos
5	Difusão por vapor	Superfície
6	Difusão pela rede	Discordâncias

FIGURA 19: Caminhos para transporte de matéria durante o crescimento do pescoço na sinterização, no qual C e C' são os centros das partículas, x o diâmetro do pescoço e r o raio da partícula⁴⁷.

4.9. Carbetto de titânio

O composto carbetto de titânio (TiC) introduzido para a reação *in situ* com o carbetto de boro durante a sinterização, apresenta propriedades de metais e cerâmicos, com estruturas combinadas entre ligações metálicas e covalentes⁴³.

A obtenção do carbetto de titânio ocorre pela redução do óxido de titânio (TiO_2) com o carbono, em temperatura de 935 °C. Na temperatura de 1700 °C o alto teor do oxigênio é reduzido promovendo uma atmosfera de monóxido de carbono (CO). O carbetto de titânio puro é então obtido através de moagem e aquecimento sob vácuo a 1800 °C^{48,49,50,51,52}.

L. Levin, N. Frage and M.P. Dariel⁵³ verificaram que a adição de TiO_2 melhora o comportamento da sinterização do B_4C , resultados obtidos após sinterização na temperatura de 2160 °C, valores de até 95% da densidade relativa foram obtidos. No estudo observou-se que desvios da estequiometria presumivelmente induziram mudanças, quer por alteração da estrutura do cristal ou através de defeitos estruturais que promovem o transporte de massa. O aumento da sinterabilidade pode ser atribuído ao mecanismo que inclui estágios de evaporação-condensação causada pelo aumento da taxa de evaporação do boro a partir das partículas de carbono no carbetto de boro.

4.10. Diagrama de fase titânio – boro

Para o diagrama de fase Titânio – Boro, FIG. 20, observa-se a transformação αTi estando limitada a 664 ± 2 °C e βTi limitada a 1540 ± 10 °C em solução sólida no qual vêm a fundir a 1670 °C. Para o diboreto de titânio com aproximadamente 66% de boro a temperatura de fusão é de 3225 °C. Para o composto TiB_2 representado por linhas paralelas muito assemelhado aos diagramas de fases com compostos intermetálicos por apresentar estequiometria definida.

FIGURA 20: Diagrama de fases do Titânio – Boro⁵⁴.

4.11. Diboreto de titânio

O diboreto de titânio (TiB₂) apresenta estrutura hexagonal, no qual os átomos de boro formam uma rede estando ligados na matriz do titânio por ligações covalentes, como mostrado na FIG.21. O TiB₂ é o mais estável composto à base de titânio-boro. É produzido como um composto sintetizado a partir do tratamento térmico de pós de TiC, TiO₂, B₂O₃ e de carbono, sob temperaturas inferiores a 600°C ocorre a reação de síntese do TiB₂ no estado sólido. Apresenta boa condutividade térmica e elétrica, em virtude de alta mobilidade eletrônica em sua estrutura^{57,58,59}.

Obtido pelo processo de redução carbotérmica. O composto também é sintetizado pela reação de auto-propagação em alta temperatura envolvendo $B_2O_3 - TiO_2 - Mg$, este tipo de reação caracteriza-se por etapas relacionadas à redução de B_2O_3 , partículas finas e uniformemente distribuídas são obtidas^{57,58,59}.

Outro método de síntese envolve a reação entre cloretos metálicos e o sódio:

Com o desenvolvimento e implementação de tecnologia voltada a compósitos com base em TiC e TiB_2 , materiais mais caros e escassos poderão ser substituídos, a exemplo do carbeto de tungstênio, usado em produtos metal-cerâmicos⁶⁰.

Figura 21: Representação esquemática de uma rede hexagonal de átomos de Boro na matriz de Titânio^{55,56}

4.12. Diagrama de fase $TiB_2 - B_4C$

Como mostrado no diagrama de fase da FIG. 22 o composto $TiB_2 - B_4C$ permanece sem a presença de fase líquida até a temperatura de $2310^\circ C \pm 15^\circ C$, será constituído nesta temperatura em percentuais acima de 2% de TiB_2 , o composto funde a $3225^\circ C$.

FIGURA 22: Diagrama de fase $\text{TiB}_2 - \text{B}_4\text{C}$.

4.13. Propriedades do diboreto de titânio

L. S. Sigl⁶¹ utilizando TiC como aditivo ao pó do Carbetto de Boro de granulometria submicron, na reação *in situ* durante a sinterização, obteve carbono elementar e TiB_2 , observou como vantagens o reforço microestrutural, a redução da formação de óxidos superficiais (B_2O_3) e a diminuição no crescimento dos grãos. Os resultados mostraram a queda da resistência a flexão do B_4C -TiC, tendo aumento da tenacidade a fratura. Com menor granulometria do pó do composto, obteve os maiores valores de resistência a flexão, ocorrendo um declínio exponencial com o aumento do grão. Concluiu-se que valores obtidos de 93%DT poderiam ser melhorados com maiores concentrações de TiC. Comprovadamente pela literatura, corpos de prova de carbetto de boro aditivados com 16,5% de TiC obtiveram 93%DT a 2100°C , e 98%DT a 2200°C .

Hamid Reza Baharvandi, A. M. Hadian and A. Alizadeh⁶² sinterizaram o B_4C sem pressão nas temperaturas entre 2050°C e 2150°C , no qual acabaram por obter melhorias nas densidades de suas amostras de cerca de

99% da densidade teórica com a adição de 30% em peso de TiB_2 ao carbetto de boro. Observaram que com a quantidade de TiB_2 aumentada, em percentuais acima de 20%, a microdureza e a resistência a flexão foram reduzidas exceto para a tenacidade à fratura. Em trabalhos com prensagem a quente, mesmo na presença de aditivos para ajudar na sinterabilidade do material, foi necessário altas temperaturas de cerca de 2200 °C, para obter o carbetto de boro totalmente denso. Melhorias na sinterabilidade também foram obtidas, com a adição de pequena quantidade de carbono e Al_2O_3 antes da prensagem a quente. No estudo com a adição de TiB_2 obtiveram significativa redução da porosidade nas amostras, além do aditivo ter agido como um inibidor de crescimento de grãos.

XinYan Yue, ShuMao Zhao, Peng Lu, Qing Chang and HongQiang Ru⁶³, obtiveram ótimos resultados de densidade, dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura acrescentando 43% em peso de TiB_2 ao carbetto de boro. O TiB_2 foi obtido pela reação:

Com base na segunda lei da termodinâmica a temperatura teórica de formação de fase inicial de TiB_2 é de 1080 °C, sendo a maioria do TiO_2 convertido pela reação *in situ* nesta temperatura em TiB_2 . Com o aumento do teor de TiB_2 , os grãos tornam-se menores melhorando a tenacidade à fratura e a resistência à flexão.

4.14. Emprego do carbetto de boro em proteção balística

O propósito do material para proteção balística é erodir o projétil, atrasando o início da tensão de falha do material cerâmico e permitindo a maior deformação do projétil balístico pela absorção da energia cinética dos fragmentos cerâmicos pela placa balística⁶⁴.

Conforme demonstrado na FIG. 23 o impacto do projétil com a cerâmica cria ondas de choque compressíveis com altíssimas pressões (27 GPa) a 900 m/s, a onda atravessa o projétil e o material cerâmico nas suas velocidades sônicas resultando um choque entre as diferenças de velocidade sônica do aço e o carbetto de boro ocasionando sua fragmentação. Uma região muito pequena é submetida a alta compressão provocando o aparecimento do cone de fraturas, e a

pressão acaba por ser distribuída para uma grande área resistente, desacelerando o projétil acabando por destruir sua ponta. Ocorre a flexão do material cerâmico o qual se fratura em pequenas partículas que usinarão o projétil como ferramenta de corte^{1,12,64,82}.

FIGURA 23: Representação esquemática do impacto do projétil em placa balística¹².

Com alta velocidade de impacto, ocorre no material cerâmico uma transição de material sólido para um material fragmentado granular. O material cerâmico é resistente a compressão. O estudo é de difícil simulação em laboratório, e não reproduz as condições semelhantes a do impacto de um projétil^{3,82}.

Os melhores resultados encontrados na literatura com utilização de B_4C estão associados a materiais de alta dureza, elevado valor de módulo de elasticidade e alta velocidade sônica, quando sinterizado a alta densidade relativa.

No carbeto de boro aplicado em balística, verificou-se que ocorrem acentuadas mudanças no mecanismo de fragmentação em velocidades de impacto acima de 850 m/s. São atribuídas a amorfização do carbeto de boro acima desta velocidade. O Teste de Profundidade de Penetração, “*Depth of Penetration*” – “*DOP*”, FIG. 24, tem sido amplamente utilizado para investigar o desempenho balístico de materiais cerâmicos desde aproximadamente 1986. No

teste “DOP” o material cerâmico é confinado para imitar os efeitos de um alvo lateralmente infinito, um calço de bronze é firmemente ajustado entre o aço e a cerâmica no dispositivo. Esta configuração é projetada para manter a pressão e minimizar a reflexão em função do impacto induzido pela tensão de onda a partir da periferia da cerâmica.

A eficiência balística do carvão de boro é calculada pelo Fator Diferencial de Eficiência (FDE), ou Fator Diferencial de Eficiência de Massa, conforme as equações^{65,66}:

$$FDE = \frac{\rho_b \times (P_o - P_b)}{(\rho_c \times t)} = \frac{Es \rho_o}{\rho_c} \quad (4.17)$$

$$\therefore Es = \frac{P_o - P_b}{t} \quad (4.18)$$

Sendo:

ρ_b = densidade do material de contenção;

ρ_c = densidade do material cerâmico;

P_o = profundidade de referência e de penetração no material de contenção;

P_b = profundidade residual de penetração no material de contenção;

t = espessura do material cerâmico

Es = fator de eficiência de penetração.

FIGURA 24: Teste de Profundidade de Penetração - “Depth of Penetration” – “DOP”^{65,66}.

Testes balísticos foram realizados com projéteis 7,62mm AP a uma distância de 10m, velocidades de cerca de 820 ± 10 m/s, ângulo de ataque normal do projétil / alvo, e com espessuras variando de 5,2mm a 9,4mm. Percebeu-se que a profundidade média residual de penetração varia com o tipo de confinamento radial utilizado, tendo o material cerâmico a mesma espessura e densidade. O aumento do desempenho balístico do concreto de boro é maior no confinamento de aço quando comparado a liga de alumínio, atribuído à maior impedância acústica do aço, a impedância acústica é o produto da densidade (ρ) pela velocidade acústica (V).

Foi observado que o peso médio do fragmento do projétil quebrado diminui à medida que a espessura da cerâmica aumenta, chegando a 25% do peso do projétil para espessura de 7,3mm e inferior a 10% para espessura de 9,4mm. A máxima eficiência contra o 7.62mm AP foi obtida para o concreto de boro prensado a quente para espessura inferior a 9,4mm com velocidade de $810 \pm$

10m/s. Após o teste o material cerâmico foi analisado com microscópio eletrônico de varredura a região apresentou na superfície fraturas transgranular^{67,69}.

4.15. Velocidade Limite - V50 “*Ballistic Limit*”

Uma breve definição da denominada velocidade “V50” consiste em se determinar a velocidade de impacto equivalente ao limite balístico do material. Os ensaios balísticos são realizados com variação de carga do propelente e caso o primeiro ensaio tenha resultado de uma penetração parcial, no segundo ensaio a carga do propelente deverá elevar a velocidade do projétil em 30 m/s. Se resultar em uma completa penetração o terceiro ensaio será carregado com uma carga propelente estimando um decréscimo de 15 m/s. Atingindo-se cinco penetrações completas e cinco penetrações parciais com desvio de 38 a 46 m/s, obtém-se uma alta precisão, estas dez velocidades de impacto terão na sua média o valor determinado como limite balístico “V50”⁶⁸.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados, descrições das atividades experimentais, técnicas de caracterização da matéria prima e produtos finais.

A atividade experimental foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Nucleares - LABMAT no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – CTMSP, utilizando a infra-estrutura de desenvolvimento e analítica existente. Os ensaios foram executados baseados em Práticas Operacionais (PO) do Laboratório de Materiais Nucleares - LABMAT aplicadas a materiais cerâmicos, tendo sua base em padrões e normas nacionais e internacionais.

O experimento objetivou a meta física de otimização do processo de fabricação de componentes cerâmicos de carbeto de boro importado e diboreto de titânio sintetizado no LABMAT pela reação *in situ* com pós de TiC, TiO₂ e B₄C durante a sinterização dos componentes cerâmicos. Foram processadas novas formulações, de modo a atingir as melhores propriedades mecânicas, conforme estabelecido no diagrama de blocos da FIG. 25:

FIGURA 25: Diagrama de blocos do processamento cerâmico.

5.1. Matérias primas e aditivos

Neste capítulo são apresentados os insumos utilizados como matéria prima e aditivos no desenvolvimento do trabalho, bem como os resultados de caracterização destes insumos.

5.1.1. Pó de carbetto de boro

Foram utilizados dois tipos do pó de carbetto de boro (B_4C) fornecidos pelo CTMSP, o F1200 de tamanho médio de partícula de $4,62\ \mu m$, e o F-1500 de tamanho médio de partícula de $2,92\ \mu m$, segundo o certificado do fabricante, ambos da Wacker Ceramics Tetrabor. A análise química como recebido dos pós F1200 e F1500 e estão representadas nas TAB. 7 e 8.

TABELA 7: Análise Química como recebido do Pó de Carbetto de Boro – F1200

Densidade	$2.53\ g/cm^3$
B (total)	77.80 %
B(total) + C	98.52 %
H ₂ O solúvel no B	0.08 %
Fe	0.036 %
Cl	34 ppm
F	2 ppm
Isótopo B-10	$19.9 \pm 0.3\ %$

Fonte: Certificado de Análise Wacker Ceramics Tetrabor

TABELA 8: Análise Química como recebido do Pó de Carbetto de Boro – F1500

ELEMENTO	TEOR
B	> 76.00 %
C	> 19.50 %
B ₂ O ₃	< 0.50 %
Fe	< 0.50 %
O	< 1.00 %
N	< 1.00 %
Si	< 0.50 %

Fonte: Certificado de Análise Wacker Ceramics Tetrabor

5.1.2. Pó de carbeto de titânio

Como aditivo foi utilizado o pó de carbeto de titânio (TiC) adquirido pelo CTMSP junto à empresa Sigma-Aldrich, conforme a descrição do fabricante:

Carbeto de titânio (TiC) com grau de pureza maior que 99,9%, com 90% de partículas menores que 4µm, de aparência do pó cinza escuro. CAS 12070-08-5. Número do produto 594849 (ALDRICH).

A análise química de impurezas do pó de carbeto de titânio, segundo certificado de análise do fabricante, é apresentada na TAB. 9.

TABELA 9: Análise Química de impurezas, como fornecido, do pó de carbeto de titânio

ELEMENTO	TEOR	ELEMENTO	TEOR
Zr	660 ppm	Na	7,9 ppm
K	270 ppm	V	7,6 ppm
Nb	118 ppm	Ni	5,9 ppm
Hf	85 ppm	Mn	5,3 ppm
Fe	80 ppm	In	< 5 ppm
Cr	27 ppm	Cd	< 5 ppm
Al	27 ppm	Rb	< 5 ppm
Cu	24 ppm	Br	< 5 ppm
Zn	16 ppm	As	< 5 ppm
Mo	11 ppm	Mg	4,9 ppm
Se	< 10 ppm	W	2,0 ppm
Ba	1,6 ppm	Co	0,31 ppm
Sn	1,3 ppm	Li	0,29 ppm
Pb	1,0 ppm	Sc	0,20 ppm
Ga	< 1 ppm	U	0,14 ppm
Ge	< 1 ppm	Bi	< 0,1 ppm
Ag	< 1 ppm	Th	0,024 ppm
Sb	0,36 ppm	Be	< 0,01 ppm

* Fonte: SIGMA-ALDRICH

5.1.3. Pó de dióxido de titânio

Foi utilizado o pó de dióxido de titânio existente no CTMSP, da empresa Reagen Quimibras.

A análise química de impurezas do pó de dióxido de titânio, segundo certificado de análise do fabricante, é apresentada na TAB. 10.

TABELA 10: Análise Química de impurezas, como fornecido, do pó de dióxido de titânio

ELEMENTOS	TEOR
C	0,007 ± 0,001
N	0,009 ± 0,001
O	39,04 ± 0,54
Si	< 0,001
Fe	0,006 ± 0,001

Resultados expressos em % em massa com seus respectivos desvios padrão.

5.1.4. Resina Fenólica

Foram utilizadas as seguintes resinas fenólicas:

- Resina Fenólica (Sólida) - Struers/Brown/Code Fabsa – existente no CTMSP;
- Resina Fenólica (Líquida) - Metal Prisma-Normal – fornecida sem custo pela empresa para o CTMSP.

5.1.5. Aditivos utilizados no preparo das massas de compactação

Na etapa de preparo das massas de compactação, foram utilizados aditivos comerciais adquiridos no mercado nacional, a saber:

- Aglomerante: álcool polivinílico (PVAL);
- Dispersante: substância a base de poliacrilato de amônio, denominado LIOSPERSE® 511;
- Anti espumante: substância denominada comercialmente por LIOFOAM® 148, cuja composição básica não foi revelada;
- Fase contínua: água desmineralizada produzida no Laboratório de Materiais Nucleares.
- Acetona, álcool etílico e álcool isopropílico.

5.2. Caracterização das matérias primas

5.2.1. Análise de distribuição granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica e tamanho de partícula médio foi realizada pela técnica de espalhamento de raios laser. Esta técnica representada na FIG. 26, o tamanho de partículas é determinado pela passagem de raios laser através de uma suspensão líquida ou gasosa que produz o espalhamento do feixe incidente. Sendo registrado em um anteparo sensor sob a forma de discos, cujos diâmetros variam inversamente ao diâmetro das partículas. A análise digital desta imagem de discos permite o cálculo da distribuição de tamanhos de partículas que se encontrem entre 0,01 e 500 μm . Os valores obtidos foram baseados em três medidas. Utilizado o equipamento de difração a laser Cilas.

FIGURA 26: Esquema representativo da determinação da Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração à Laser (Cilas).

5.2.2. Determinação da área de superfície específica

A determinação da área de superfície específica dos pós cerâmicos, utilizando-se a técnica BET. A determinação da Área de Superfície Específica

baseia-se em resfriar com nitrogênio líquido uma amostra na forma de pó, previamente desgaseificada e gaseificada em N₂, no interior de um frasco. Nessas condições, forma-se uma monocamada de moléculas de nitrogênio sobre toda a superfície do pó, com uma correspondente queda de pressão. O registro da queda de pressão de um manômetro é proporcional à superfície específica do pó amostrado, que é medida. Utilizado o aparelho AUTOSORB com os valores obtidos baseados em duas medidas.

5.2.3. Determinação de fases presentes

A técnica de difratometria de raios X permite determinar os compostos presentes em uma amostra em função dos perfis de difração registrados. O difratograma é obtido a partir da varredura do sinal difratado pela amostra em uma faixa de ângulos de incidência. Os picos são formados em determinados ângulos, quando satisfeita a lei de Bragg, no qual d é a distância interplanar do cristal analisado, θ o ângulo de incidência e λ o comprimento de onda do feixe de raios X. O conjunto de ângulos são característicos dos diversos compostos conhecidos e a identificação é feita pela comparação com fichas contendo difratogramas padrões. Utilizou-se os difratógrafos Shimadzu e PW1775 - Philips Xpert.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

5.2.4. Determinação da morfologia das partículas

A morfologia das partículas dos pós cerâmicos foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura baseia-se em impingir um feixe de elétrons na superfície de uma amostra, originando, via fenômenos de interações elétron-matéria, sinais de elétrons secundários, retroespalhados e raios X característicos. Os dois primeiros fornecem imagens sensíveis à topografia e composição, respectivamente, ao passo que os raios X dão informações em termos de teores de elementos presentes, no ponto localizado ou ao longo de uma área. Esta técnica promove aumentos de até 100.000 vezes e permite a identificação de elementos presentes

desde que estes se encontrem com composições superiores a 0,1% em $1 \mu\text{m}^3$. A FIG. 27 representa a micrografia do pó de TiC, fornecido pelo fabricante. Utilizado equipamento da marca Philips modelo XL30, utilizando elétrons secundários.

FIGURA 27: Micrografia do pó de carbeto de titânio, como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura.

5.2.5. Determinação do carbono total

A determinação do carbono total nos pós cerâmicos foi realizada por combustão direta em um equipamento Determinador de carbono e enxofre ELTRA CS 2000. Esta técnica instrumental baseia-se na determinação dos teores de carbono e enxofre através da combustão e posterior medição dos gases liberados (dióxido de carbono e dióxido de enxofre) através de uma célula de infravermelho. No caso são utilizadas amostras sólidas (pós, fragmentos e aparas) e a sensibilidade analítica permite a determinação de elementos presentes na faixa de 0,002 a 30% (p/p).

5.2.6. Determinação de impurezas

As determinações analíticas foram realizadas no espectrômetro de emissão atômica por plasma de acoplamento induzido (ICP-OES), marca Spectro e modelo Spectroflame. A técnica ICP-OES baseia-se na formação de um plasma

pela colisão entre os íons de Argônio em um campo magnético induzido por radiofrequência, possibilitando a análise quantitativa da maioria dos elementos químicos. Convencionalmente, a amostra deve ser previamente solubilizada e a sensibilidade analítica permite a determinação de elementos com precisão de $\mu\text{g/l}$ a $\%(p/p)$.

5.3 Preparo das massas de compactação

As massas de compactação foram obtidas por dois processos distintos:

- (1) processo manual de obtenção de massas de compactação e
- (2) secagem de barbotina por atomização (*Spray Drier*).

O processo manual de obtenção de massas de compactação foi realizado para as formulações cujas quantidades processadas inviabilizassem a secagem de barbotinas por atomização. No preparo das composições dos pós, para melhor homogeneização utilizou-se um misturador TÚRBULA tipo T2C WB. Após a secagem em estufa FANEM 110, as formulações foram moídas manualmente em almofariz de ágata e submetidas ao peneirador de bancada PRODUTEST em peneiras de 212, 177, 104 e 53 μm .

O processo de secagem de barbotina por atomização (*Spray Drier*) foi realizado a uma temperatura de secagem de 330°C para a massa de compactação de carbetos de boro isenta de aditivos de sinterização. Esta massa de compactação foi obtida em um secador, tendo o ar como fluido atomizante.

No processo de obtenção das massas de compactação foram utilizados teores precursores de titânio na forma de TiC ou TiO₂ em percentuais de 0 a 20% (p/p).

5.4 Conformação dos corpos de prova

Os corpos de provas foram pré-compactados em uma prensa manual de capacidade 30 toneladas, no qual as massas de compactação foram submetidas a um processo de compactação uniaxial de ação simples e matriz flutuante sob pressões próximas de 20 MPa e compactadas isostaticamente a 290

MPa em uma prensa isostática AUTOCLAVE ENGINEERS. Os corpos de prova foram dimensionados considerando uma retração dimensional de 17% durante a sinterização, objetivando o dimensional após retífica, segundo a norma ASTM C1161, de 4,0 x 3,0 x 45,0 mm para o ensaio de flexão a quatro pontos.

5.5 Caracterização dos corpos de prova a verde

Durante a conformação dos corpos de provas, foram consideradas as características de densidade, resistência mecânica ao manuseio e presença de trincas e lascas como parâmetros de controle do processo. As densidades foram determinadas pelo método geométrico utilizando-se instrumentos metrológicos e uma balança analítica e uma balança eletrônica METTLER TOLEDO, a resistência ao manuseio foi avaliada pela manipulação dos corpos de provas escolhidos aleatoriamente durante o processo de compactação. A integridade física dos corpos de provas foi avaliada visualmente.

5.6 Sinterização sem pressão dos corpos de prova

Os corpos de provas foram sinterizados sob atmosfera inerte, gás argônio e hélio, taxas de aquecimento de 10°C/min, resfriamento de 20 °C/min, em fornos resistivos marca Thermal Technology, ASTRO - modelo 1000-3560-FP20, FIG. 28, zona térmica de 89 x 153 mm e SINTERMASTER – modelo 121212G-G, zona térmica de 304 x 304 x 304mm, ambos com elementos de aquecimento em grafite, temperatura máxima de operação de 2500 °C. Amostras sinterizadas em cadinhos de grafite sem e com leito de B₄C de granulometria grosseira (diâmetro médio de 1180 a 850 µm), valores de densidade relativa foram baseados na média aritmética das amostras de cada composição, compreendendo de cinco a quinze amostras por composição, amostras irregulares foram desconsideradas. O tempo mínimo de patamar na temperatura foi de 60 minutos, tendo a incerteza na temperatura de um por cento medida pelo pirômetro óptico. A densidade relativa foi determinada pelo método hidrostático.

FIGURA 28: Esquema representativo obtido no manual do fabricante de construção do forno ASTRO - modelo 1000-3560-FP20

5.7 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

Na determinação de densidades pelo método geométrico utilizou-se como instrumento de medida um paquímetro e um micrômetro com precisão de três casas decimais da marca MITUTOYO, para medição das massas foi utilizado uma balança analítica e uma balança eletrônica, ambas METTLER TOLEDO.

Para a determinação das densidades pelo método hidrostático utilizou-se a balança analítica com precisão de 0,1 mg da marca METTLER TOLEDO para pesagem a seco (m_s), pesagem imersa (m_i) e pesagem a úmido (m_u) seguindo a metodologia de cálculo dada pela equação:

$$D = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_{H_2O} \quad (5.2)$$

Os valores da densidade do composto carбето de boro com percentuais do carбето de titânio foram baseados no cálculo estequiométrico da

reação (4.13), sendo determinados pelo cálculo da densidade das misturas conforme a equação:

$$\rho = \frac{100}{\frac{C1}{\rho1} + \frac{C2}{\rho2} + \frac{C3}{\rho3}} \quad (5.3)$$

No qual: C1 = % do componente 1;
 C2 = % do componente 2;
 ρ1 = densidade do componente 1;
 ρ2 = densidade do componente 2.
 ρ3 = densidade do componente 3.
 ρ1(B₄C) = 2,52 g/cm³; ρ2(TiC) = 4,93 g/cm³ e
 ρ3(C) = 2,25 g/cm³.

- Para 5% TiC → 5,83% TiB₂: densidade teórica = 2,59 g/cm³;
- Para 10% TiC → 11,67% TiB₂: densidade teórica = 2,68 g/cm³;
- Para 20% TiC → 23,33% TiB₂: densidade teórica = 2,86 g/cm³.

5.8 Prensagem isostática a quente – “HIP”

As amostras foram prensadas no CTMSP em uma prensa isostática a quente marca ABRA (pressão máxima de trabalho de 210 MPa), na temperatura máxima de 1900 °C e na pressão de 170 MPa. As amostras de 20% de TiC mesmo apresentando uma densidade relativa adequada não foram trabalhadas na “HIP” em função da não viabilidade para a construção da placa balística levando-se em conta o peso e custo.

5.9 Caracterização do material sinterizado e prensado isostaticamente a quente

Os resultados mostraram que os corpos de prova sinterizados na temperatura de 2270 °C e posteriormente trabalhados por prensagem isostática a quente não passaram de 1,5% de aumento médio na sua densidade. Em decorrência da grande dificuldade de sinterização do B₄C em baixas temperaturas, visando obter melhores resultados na densificação do compósito, a temperatura adequada estaria acima de 2100 °C. Comprovadamente por

resultados obtidos na pesquisa e baseado em dados de literatura, pouco se densificou o carbetto de boro a temperaturas abaixo de 2100°C. Existindo uma relação linear para maior densificação, com o aumento do percentual de carbono^{14,15}. A prensa isostática a quente do CTMSP utilizada tem sua temperatura de trabalho limitada a 2000 °C.

5.10 Usinagem do material cerâmico

Em decorrência da elevada dureza do carbetto de boro, o diamante torna-se o abrasivo utilizado para a usinagem do material. A usinagem objetiva a redução de defeitos superficiais e a propagação de trincas, além de possibilitar a obtenção do dimensional necessário para atender as tolerâncias dimensionais específicas para execução de ensaios.

Os corpos de prova foram retificados em uma retifica plana com rebolo resinóide abrasivo de diamante D126-K20.N-C75. Como resultados esperados foram atingidos a uniformidade das dimensões, estas foram medidas com paquímetro e micrômetro com graduação de 0,01 mm.

5.11 Determinação das propriedades mecânicas

5.11.1. Determinação da dureza (HV)

A dureza é definida como a resistência do material à penetração por um material mais duro. Quantifica-se pela determinação da profundidade de penetração de um indentador de diamante carregado perpendicularmente à superfície da amostra. Determina-se seu valor pela carga aplicada dividida pela área de indentação⁷⁰. O equipamento utilizado foi o Microdurômetro FUTURE-TECH que realiza ensaios de dureza e tenacidade à fratura pelo método de indentação VICKERS⁷¹.

O indentador de diamante apresenta base quadrada de ângulo de face de 136°, no qual a área superficial da indentação permanente encontrada a partir do comprimento de suas diagonais pode ser calculada pela equação:

$$HV=0,102F/S= 0,102 [2.F.\text{sen } (\theta/2)]/d^2 = 0,1891F/d^2 \quad (5.4)$$

Sendo: **HV** = dureza Vickers (kgf/mm²); x 0,009807 (GPa);
F = carga de carregamento (N);
S = área da superfície de uma indentação (mm²);
d = comprimento diagonal médio de uma indentação (mm);
θ = ângulo da fase do indentador piramidal de diamante (graus °).

Para a carga de carregamento (**F**) em kgf, a dureza Vickers é:

$$HV = F/S = [2F \sin (\theta/2)]/d^2 = 1,854 F/d^2 \quad (5.5)$$

5.11.2. Determinação da tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é uma propriedade que representa a medida da resistência de um material a uma fratura frágil na presença de uma trinca. De modo a proceder à determinação direta da tenacidade à fratura, face às dificuldades de seu modelamento matemático, existem várias metodologias de determinação desta propriedade. Dentre os vários métodos de determinação da tenacidade à fratura, destaca-se o método de indentação como um dos mais utilizados devido à sua praticidade e à reduzida quantidade de material necessária à determinação do K_{IC} (fator de intensidade crítica no qual a fratura irá ocorrer). Neste método, uma indentação Vickers, produzida por um dispositivo contundente sob aplicação de uma carga pré estabelecida, é introduzida no corpo cerâmico, desenvolvendo trincas ao seu redor. O comprimento das trincas geradas pela indentação é inversamente proporcional à tenacidade à fratura do material⁷².

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0,5} \left(\frac{P}{c^{1,5}} \right) \quad (5.6)$$

Sendo: **K_{IC}** = tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});
E = modulo de elasticidade (Gpa);
H = dureza do material (Gpa);
P = carga aplicada (N);
c = semi-diagonal da impressão Vickers + comprimento da trinca (m).
c = (C1 + C2) / 4 ;

Mostrado esquematicamente na FIG. 29 as medidas geradas por uma indentação Vickers:

FIGURA 29: Representação esquemática das medidas geradas por uma indentação Vickers.

5.11.3. Determinação do módulo elástico

O Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young foi determinado utilizando-se um método dinâmico não destrutivo de medição, baseado na vibração gerada por excitação por impulso, conforme mostrado na FIG. 30, baseia-se na medição das frequências fundamentais de ressonância do material para determinar as suas propriedades elásticas^{73,74}. Foi utilizado o equipamento GRINDOSONIC MK5 do IPEN, o calculo é efetuado pelo software EMOD, no qual se determina o módulo elástico dinâmico de uma barra retangular segundo a equação:

$$E = 0.9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (5.7)$$

Sendo:

m = massa;

b = largura;

L = comprimento;

t = espessura;

Ff = frequência ressonante de flexão da amostra;

T₁ = parâmetro que representa a espessura finita da barra, determinado em função do modulo de Poisson e t /L.

FIGURA 30: Representação esquemática do equipamento de medição do módulo de elasticidade por método dinâmico não destrutivo.

5.11.4. Determinação da resistência a flexão

O teste de flexão pode ser realizado utilizando-se duas configurações de teste, denominadas teste de flexão em três pontos e quatro pontos e em três configurações dimensionais de corpos de provas. Estas denominações das configurações dos testes estão associadas ao número de pontos de aplicação de força e ao número de apoios responsáveis pela reação normal. O teste realizado foi de flexão em quatro pontos, configuração B, tendo como referência a ASTM C1161-94, conforme demonstrado na FIG. 31, dimensões dos corpos de prova segundo a configuração da TAB. 11 ⁷⁵.

Existem detalhes que devem ser considerados para a obtenção de resultados precisos no desenvolvimento dos ensaios de flexão, a saber ¹⁶:

- A flexão cria um gradiente de tensão no corpo de prova e somente um pequeno volume é submetido à tensão máxima de flexão.
- Desalinhamentos e pequenos desvios de procedimento podem afetar sensivelmente os resultados do teste. Uma cuidadosa retificação das arestas deve ser realizada objetivando adequações geométricas como paralelismo e perpendicularismo dos corpos de provas.

- Os corpos de provas são muito sensíveis aos defeitos nos vértices e nas superfícies trabalhadas mecanicamente. A remoção dos vértices a 90° e o polimento superficial do corpo de prova são essenciais ao desenvolvimento do teste.

FIGURA 31: Representação esquemática do dispositivo para a realização de ensaio de flexão a quatro pontos.

Tabela 11: Dimensionais dos corpos de prova segundo ASTM C1161-94

TAMANHO DA AMOSTRA			
CONFIGURAÇÃO	LARGURA(mm)	PROFUNDIDADE(mm)	COMPRIMENTO(mm)
A	2,0	1,5	25
B	4,0	3,0	45
C	8,0	6,0	90

Os testes de flexão não necessitam seguir rigorosamente as características dimensionais dos corpos de provas padronizadas nas normas citadas. Em muitos casos, existe o interesse na determinação do limite de resistência a flexão de um componente com suas características de fabricação, no qual os desvios nas tolerâncias dimensionais, a rugosidade superficial bruta e possíveis distorções dimensionais, decorrentes do processo de sinterização, influenciarão no comportamento real deste componente. Nestes casos, devem ser desenvolvidas as equações específicas para o cálculo da tensão de flexão⁷².

Atualmente, as máquinas universais de ensaios mecânicos contam com controladores lógicos programáveis e com programas de processamento de dados experimentais, que coletam e processam os dados, emitindo de forma gráfica ou em planilhas os resultados finais do experimento. O equipamento utilizado foi a Máquina Universal de Ensaio – AME 5KN. Foi utilizada para a melhor adequação de resultados a estatística de Weibull, segundo a ASTM C1239-07 para cerâmicas avançadas⁷⁶.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Caracterização química do pó de carbetto de boro – F1200 e F1500

O resultado analítico obtido do pó de carbetto de boro F1200, como apresentado na TAB. 12, e do pó F1500 na TAB. 13, revelaram compatibilidade com os requisitos químicos constante da especificação ASTM C750-09⁷⁸.

TABELA 12: Análise Química do pó de carbetto de boro F1200

ELEMENTO	TEOR
B	>76,00%
C	>19,50%
B ₂ O ₃	<0,50%
Fe	<0,50%
O	<1,00%
N	<1,00%
Si	<0,50%

TABELA 13: Análise Química do pó de carbetto de boro F1500

ELEMENTO	TEOR
B	>76,00%
C	>19,50%
B ₂ O ₃	<0,20%
Fe	<0,50%
O	<1,00%
N	<1,00%
Si	<0,50%

6.2. Determinação dos teores de umidade e aglomerante da resina fenólica por termogravimetria

A introdução do carbono via resina fenólica, objetivou resultados comparativos para melhor escolha do processo produtivo para a confecção das placas. A análise termogravimétrica da perda de massa da resina fenólica adicionada ao compósito, objetivou a determinação com exatidão dos percentuais presentes. A FIG. 32 apresenta o resultado termogravimétrico da resina fenólica, na temperatura final de 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, identifica-se uma perda de massa superior a 50% da massa inicial da resina fenólica, atribuída a evaporação da umidade e a queima do aglomerante.

FIGURA 32: Curva termogravimétrica típica da resina fenólica no intervalo de temperatura de 20 a 1000 °C, representando uma perda de massa de 55,79%.

6.3. Determinação do tamanho da partícula

Nos ensaios para determinação do tamanho médio de partículas dos pós, pela técnica de difração de raios laser em via úmida, foram obtidos os valores de 4,09 μm , 1,49 μm e 3,57 μm para o carvão de boro F1200, F1500 e o carvão de titânio, respectivamente. Os resultados experimentais são apresentados nas TAB. 14 a 16 e nas FIG. 33 a 35.

TABELA 14: Distribuição de tamanho de partícula B_4C – F1200

	Diâmetro 10% (μm)	Diâmetro 50% (μm)	Diâmetro 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
Média	0,97	4,26	6,80	4,09
DesvPad	0,07	0,05	0,02	0,06

Obs.: Valores obtidos com base em três medidas.

FIGURA 33: Distribuição granulométrica dos pós de B_4C – F1200 pela técnica de difração de raios laser em via úmida.

TABELA 15: Distribuição de tamanho de partícula B₄C – F1500

	Diametro 10% (μm)	Diametro 50% (μm)	Diametro 90% (μm)	Diametro médio (μm)
Média	0,10	1,79	2,88	1,49
DesvPad	0,01	0,01	0,03	0,01

Obs.: Valores obtidos com base em três medidas.

FIGURA 34: Distribuição granulométrica dos pós de B₄C – F1500 pela técnica de difração de raios laser em via úmida.**TABELA 16: Distribuição de tamanho de partícula TiC**

	Diametro 10% (μm)	Diametro 50% (μm)	Diametro 90% (μm)	Diametro médio (μm)
Média	0,74	2,46	8,53	3,57
DesvPad	0,02	0,04	0,88	0,16

Obs.: Valores obtidos com base em três medidas.

FIGURA 35: Distribuição granulométrica dos pós de TiC pela técnica de difração de raios laser em via úmida.

6.4. Determinação da área de superfície específica

As análises para determinação da área de superfície específica dos pós tiveram por resultados os valores de $2,91\text{m}^2/\text{g}$ para o pó de carvão de boro F1200, $4,38\text{ m}^2/\text{g}$ para o pó de carvão de boro F1500 e $4,13\text{m}^2/\text{g}$ para o pó de carvão de titânio.

6.5. Determinação de fases presentes

A análise dos difratogramas dos pós de carvão de boro - F1200 e carvão de titânio apresentados nas FIG. 36 e 37 estão compatíveis com os difratogramas identificados na literatura para os materiais. O difratograma da FIG. 38 de carvão de boro aditivado com 5% de carvão de titânio mostram os picos característicos para o B_4C e TiB_2 obtido da reação *in situ*, representado na FIG.39 o difratograma comparativo entre os percentuais entre 5 a 15% do aditivo carvão de titânio mostram o aumento da intensidade de picos característicos para o maior percentual do aditivo.

FIGURA 36: Espectro de difração de raios X do pó de carbeto de boro utilizado como matéria prima nos experimentos com seus planos característicos.

FIGURA 37: Espectro de difração de raios X do pó de carbeto de titânio utilizado como aditivo nos experimentos com seus planos característicos.

FIGURA 38: Espectro de difração de raios X do material sinterizado constituído de carbeto de boro aditivado com 5% de carbeto de titânio - obtendo TiB_2 .

FIGURA 39: Espectros de difração de raios X do material sinterizado constituído de carbeto de boro (+) aditivado com percentuais de 5 a 15% de carbeto de titânio obtendo-se TiB_2 (o).

6.6. Morfologia e impurezas do pó de carbeto de boro F1200

A FIG. 40 obtida por microscopia eletrônica de varredura - MEV, com uma tensão de 15KV representa a micrografia do pó do carbeto de boro F1200 de morfologia irregular característico do B_4C . Nos resultados para a determinação de impurezas presentes no pó de carbeto de boro, TAB. 17, não foram encontrados percentuais divergentes de valores obtidos pelo catálogo do fabricante.

FIGURA 40: Micrografia do pó de carbeto de boro F1200 obtida por microscopia eletrônica de varredura.

TABELA 17: Determinação de impurezas no Pó de Carbeto de Boro – F1200

Elementos	B_4C
Ca	0,023 ppm $\pm$ 0,001 (desvio padrão)
Si	0,040 ppm $\pm$ 0,002 (desvio padrão)
Fe	0,047 ppm $\pm$ 0,001 (desvio padrão)

6.7. Sinterização dos Corpos de Prova

A sinterização do carbetos de boro ocorre em elevadas temperaturas no qual o aumento na densidade do material somente é alcançado com a introdução de aditivos para melhor sinterabilidade. A adição de carbetos de titânio (TiC) objetivou alcançar maiores percentuais de densificação em consequência da reação do Ti com o B_4C e o carbono, onde o carbono inibe os mecanismos de crescimento do grão. Para o experimento utilizou-se corpos de prova de B_4C sem aditivo, aditivado com um percentual de 5% de TiO_2 e percentuais variados de 5 a 20% de TiC e carbono.

Percebeu-se que a composição $B_4C + TiO_2$ apresentou menores valores de densidade quando comparado ao mesmo percentual de TiC. Como mostrado nas FIG. 41, 42 e 43. Na tentativa de obter um material de composição viável para a construção da placa balística, e pela quantidade de material disponível, optou-se por trabalhar com $B_4C + 5\%$ de TiC, levando-se em conta o binômio peso (densidades do $B_4C - 2,52g/cm^3$ e $TiC - 4,93g/cm^3$) e custo (dez vezes maior para o TiC em relação ao mesmo peso do B_4C).

Os corpos de prova inicialmente sinterizados sem leito, apresentaram menores valores de densidade em contato direto a base do cadinho de grafite. O carbetos de boro aditivado com percentuais de carbetos de titânio acima de 10% iniciou a fusão na temperatura acima de 2255 °C. Na região de contato o carbono existente no cadinho intensificou a reação do carbetos de titânio com o carbetos de boro. Iniciou-se o estágio de sinterização em fase líquida na superfície de contato dos materiais propiciando a fusão do corpo de prova. Observou-se que a composição B_4C (puro) apresentou baixa densificação, em decorrência do carbono residual do processo de síntese (1.8%) não ter um percentual suficiente para promover a densificação. Objetivando a eliminação do óxido de boro (B_2O_3) trabalhou-se com valores de taxas de elevação da temperatura compreendidos entre cinco a dez graus por minuto, cumprindo um tempo máximo de patamar de 60 minutos a 1250 °C, e tempos de permanência de patamar na temperatura final de 60 a 120 minutos.

Os corpos de prova sinterizados com leito de B_4C , possibilitaram sinterizações a temperaturas próximas a fusão do composto. Como esperado os corpos de prova de carbeto de boro aditivados com o carbeto de titânio, apresentaram os maiores valores de densidade relativa na proporção em que se aumentava o percentual do aditivo no composto.

FIGURA 41: Densidades das barras sinterizadas sem leito de carbeto de boro F1200 aditivadas com percentuais de TiC de 5 a 20%.

Para o aumento da temperatura e a melhor densificação, os corpos de prova foram sinterizados sob atmosfera inerte de gás argônio e hélio (acima de 1100 °C), em fornos resistivos com elemento de aquecimento de grafite com a introdução de leito de B_4C + TiC de granulometria grosseira (diâmetro médio de 1180 a 850 μm). Com a introdução do leito de B_4C + TiC atingiu-se maiores temperaturas e conseqüentemente maiores densidades com percentuais acima de 10%. Na temperatura de 2250 °C (sem leito), FIG. 41, e na temperatura de 2240 °C (com leito), FIG. 42, foram alcançadas as maiores densidades com 20% do aditivo. Percentuais próximos a 94% da densidade teórica foram atingidos com

o carbeto de boro F1200 aditivado com 20% de TiC a 2240 °C e 5% de TiC a 2265 °C, conforme mostrado na FIG. 43.

Os corpos de prova de carbeto de boro F1500 sinterizados na temperatura de 2265 °C e aditivados com 5% de TiC, apresentaram os melhores resultados de densidade quando comparado ao B₄C F1200 puro e aditivado. A granulometria do carbeto de boro F1500 teve influência direta na obtenção de maiores densificações. A pouca quantidade do material F1500 para a confecção da placa balística direcionou o estudo para a utilização do carbeto de boro F1200.

FIGURA 42: Densidades das barras sinterizadas com leito de B₄C + TiC aditivados com percentuais de TiC de 5 a 20%.

FIGURA 43: Densidades das barras sinterizadas de carbeto de boro puro e aditivado com percentuais de TiC de 5 a 20% mostram uma maior densificação em função da temperatura e o percentual do aditivo.

Visando aumentar a densidade, também foram utilizadas para a maior avaliação e determinação do melhor compósito, corpos de prova aditivados com 5% de TiC e acrescidos de percentuais de 5% de negro de fumo (sem PVAL) e 5% de resina fenólica (sem PVAL) sendo sinterizados a 2260 °C. Para dissolução da resina fenólica foi utilizado propanona (acetona) conseguindo-se uma dissolução homogênea. No preparo de 16 kg de massa de compactação (B₄C + TiC) para confecção da placa balística, optou-se pela combinação com 5% de TiC com PVAL, por apresentar densidade relativa próxima ao melhor resultado obtido com resina fenólica, como mostrado na FIG. 44. O atomizador foi utilizado objetivando a melhor homogeneização de grandes quantidades, por trabalhar com resistências de aquecimento a temperaturas superiores a 320°C, não foi possível o uso da resina fenólica devido à dissolução ocorrer em propanona (acetona).

FIGURA 44: Densidades das barras sinterizadas de carbeto de boro aditivados com percentuais de TiC de 5% com Negro de Fumo, PVAL e Resina Fenólica.

Variações de até dois por cento da densidade aparente para os valores de densidades foram encontrados na mesma sinterização em decorrência das diversas zonas térmicas dos fornos ASTRO (89 x 153 mm) e SINTERMASTER (304 x 304 x 304mm). Conforme mostrado na FIG.45 (a-c) corpos de prova de carbeto de boro aditivados com 5% de carbeto de titânio e sinterizados na temperatura de 2280 °C no forno SINTERMASTER, iniciaram fusão na região de contato com o leito. O erro atribuído ao pirômetro (devido a incerteza de um por cento na temperatura medida, determinado pelo manual do fabricante) poderia influenciar na obtenção de resultados não constantes, poder-se-ia ultrapassar os limites toleráveis para iniciar a fusão do compósito. Concluiu-se que a cada duas sinterizações a substituição do leito de B₄C + TiC deveria ocorrer, por iniciar a sinterização do leito com grafite por fase líquida desencadeando a fusão do material a ser sinterizado.

FIGURA 45: Fotos de corpos de prova que foram sinterizados no forno Sintermaster a 2280 °C que fundiram no leito de B_4C + TiC.

- (a) corpos de prova tipo barra no leito de granulometria grosseira;**
- (b) corpos de prova tipo barra no leito de placa sinterizada de B_4C ;**
- (c) briquetes sinterizados dentro de caixa de grafite e leito de B_4C + TiC.**

6.8. Prensagem Isostática a Quente – “HIP”

Os corpos de prova sinterizados e com densidade superior a 92% da densidade teórica foram prensados isostaticamente a 1900 °C e 170 MPa. Os resultados mostraram um pequeno aumento da densidade de cerca de 1,5%. Dados de literatura mostram que para se ter um aumento significativo da densidade a “HIP” deve ser feita a temperaturas superiores a 2000 °C. O equipamento do CTMSP utilizado tem a temperatura final limitada a 2000 °C.

Como mostrado na FIG. 46, na temperatura de 1900 °C e na pressão de 170 MPa, máximos atingidos no equipamento, ocorreu um aumento da ordem de 1,5%D.T. em relação aos corpos de prova sinterizados.

FIGURA 46: Densidades das barras sinterizadas a 2270 e 2280 °C prensadas a 170 MPa a 1900 °C aditivadas com percentuais de TiC de 5 a 20%.

6.9. Tamanho Médio dos Grãos

O tamanho ou o diâmetro médio dos grãos têm influência nas propriedades mecânicas das cerâmicas, materiais de granulação fina são mais duros, mais resistentes e tenazes do que um material com granulação grosseira. Contornos de grão de baixo ângulo não são eficazes na interferência no processo de escorregamento. No caso de cerâmicas e especificamente o carbetto de boro, no qual existe grande dificuldade de mecanismos de escorregamento em razão de fortes ligações covalentes e estruturas de discordâncias complexas existe um número limitado de sistemas de escorregamento o que torna frágil o material⁴². A FIG. 47 (a-c) representa às microscopias ópticas de superfícies polidas atacadas eletroliticamente de B₄C puro e aditivado com TiC. Na TAB. 18 têm-se a distribuição do tamanho de grãos segundo a norma ASTM E 112-96 – Standard

Test Methods for Determining Average Grain Size. Neste método linhas igualmente espaçadas são traçadas sobre a micrografia, o número de interceptos que cruzam os contornos de grão são contados. O tamanho do grão é calculado pela relação do tamanho da micrografia e o número de interceptos.

Observa-se que durante o processo de preparação de amostras para se obter o polimento adequado, podem ocorrer arrancamentos no contato entre dois materiais diferentes, normalmente tendo o menos duro um maior percentual de arrancamentos. Percebe-se que ocorreu uma diminuição do tamanho médio do grão nos corpos de prova aditivados com percentuais de 5 a 10% de TiC, o aditivo tornou mais eficiente a densificação do composto, para as sinterizações feitas na mesma temperatura, quando comparado ao B_4C puro. Pode-se confirmar nas microestruturas do B_4C puro e aditivado a presença de porosidade possivelmente em decorrência da saída de CO , CO_2 e BO em razão da reação *in situ* entre o carbono e o óxido bórico¹².

FIGURA 47: (a-c) – Microscopia óptica de superfície polida de B_4C puro e aditivado com TiC em percentuais de 5 a 10% sinterizados a 2260°C atacada eletroliticamente em hidróxido de sódio (NaOH).

TABELA 18: Determinação do tamanho médio de grãos - Método dos Interceptos(μm)⁸³

	B ₄ C PURO	B ₄ C 5% TiC	B ₄ C 10% TiC
Tam. Médio de Grão	26,6	21,0	13,9
Desvio Padrão (Tam. de Grãos)	1,2	2,8	1,8

6.10. Determinação do Módulo Elástico

Foram utilizados corpos de prova com densidades entre 89 a 95%D.T. nas composições de carbetos de boro puro e aditivado com 5% de TiC. A influência da porosidade, densidade e prensagem a quente influenciaram diretamente os resultados obtidos. Os corpos de prova mais densificados obtiveram os valores compatíveis com encontrados na literatura⁸⁴, o corpo de prova (1) de 95%DT. prensado a quente obteve o melhor resultado conforme mostrados na TAB.19.

TABELA 19: Valores de Módulo Elástico obtidos por ensaio não destrutivo

B4C - Corpo de Prova 1							
Frequência(Khz)					Frequência(Khz) Média	Módulo Elástico(GPa) Média	Densidade(g/cm ³)
23,56	23,57	23,58	22,94	23,57	23,526	371,7	
23,58	23,59	23,58	23,58	23,58	23,578	373,9	
23,32	23,58	23,58	22,85	23,57	23,56	373,4	
23,59	23,58	23,58	23,58	23,58	23,306	365,4	
23,58	23,57	23,48	23,58	23,57	23,574	373,8	
23,526	23,578	23,56	23,306	23,574	23,5088	371,64	2,291

B4C - Corpo de Prova 2							
Frequência(Khz)					Frequência(Khz) Média	Módulo Elástico(GPa) Média	Densidade(g/cm ³)
23,42	23,42	23,43	23,41	23,42	23,424	362,3	
23,43	23,32	23,42	23,43	23,43	23,402	361,8	
23,43	23,42	23,42	23,43	23,34	23,422	362,4	
23,42	23,42	23,42	23,42	23,32	23,424	362,5	
23,42	23,43	23,42	23,43	23,24	23,35	360,2	
23,424	23,402	23,422	23,424	23,35	23,4044	361,84	2,264

TABELA 19: Valores de Módulo Elástico obtidos por ensaio não destrutivo

B4C + 5% TiC(atomizado) - Corpo de Prova 1							
Frequência(Khz)					Frequência(Khz) Média	Módulo Elástico(GPa) Média	Densidade(g/cm³)
21,03	21,04	21,04	21,04	21,06	21,042	290,7	
21,04	21,04	21,05	21,05	21,05	21,042	290,7	
21,04	21,04	21,05	21,04	21,06	21,046	290,8	
21,05	21,04	21,05	21,03	21,04	21,042	290,7	
21,05	21,05	21,04	21,05	21,06	21,054	291	
21,042	21,042	21,046	21,042	21,054	21,0452	290,78	2,033
B4C + 5% TiC(atomizado) - Corpo de Prova 2							
Frequência(Khz)					Frequência(Khz) Média	Módulo Elástico(GPa) Média	Densidade(g/cm³)
21	21	20,98	21,01	21,01	20,994	288	
20,99	21	21	21,01	21	21	288,2	
20,99	21	21	21	21,01	20,992	287,9	
21	21	20,99	21,02	21	21,01	290,1	
20,99	21	20,99	21,01	21,02	21,008	288,4	
20,994	21	20,992	21,01	21,008	21,0008	288,52	2,043
B4C 5% TiC(HIP) - Corpo de Prova 1							
Frequência(Khz)					Frequência(Khz) Média	Módulo Elástico(GPa) Média	Densidade(g/cm³)
20,31	20,31	20,31	20,31	20,31	20,314	493,6	
20,32	20,31	20,31	20,32	20,31	20,312	493,5	
20,3	20,31	20,31	20,32	20,31	20,31	493,5	
20,32	20,31	20,31	20,31	20,31	20,314	493,6	
20,32	20,32	20,31	20,31	20,32	20,312	493,5	
20,314	20,312	20,31	20,314	20,312	20,3124	493,54	2,465
B4C 5% TiC(HIP) - Corpo de Prova 2							
Frequência(Khz)					Frequência(Khz) Média	Módulo Elástico(GPa) Média	Densidade(g/cm³)
20,86	20,86	20,87	20,87	20,87	20,86	384	
20,86	20,86	20,87	20,87	20,87	20,862	384,1	
20,86	20,87	20,85	20,87	20,88	20,866	384,3	
20,86	20,86	20,87	20,87	20,87	20,87	384,4	
20,86	20,86	20,87	20,87	20,87	20,872	384,5	
20,86	20,862	20,866	20,87	20,872	20,866	384,26	2,358
B4C 5% TiC(HIP) - Corpo de Prova 3							
Frequência(Khz)					Frequência(Khz) Média	Módulo Elástico(GPa) Média	Densidade(g/cm³)
19,96	19,96	19,95	19,97	19,96	19,962	367,2	
19,96	19,96	19,97	19,97	19,96	19,962	367,2	
19,97	19,96	19,97	19,97	19,96	19,962	367,2	
19,96	19,97	19,96	19,97	19,96	19,968	367,4	
19,96	19,96	19,96	19,96	19,96	19,96	367,1	
19,962	19,962	19,962	19,968	19,96	19,9628	367,22	2,356

6.11. Determinação da Tenacidade a Fratura (K_{IC})

A tenacidade à fratura foi determinada por indentação em superfícies polidas utilizando carga de 500g com tempo de espera de 15 segundos. Valores obtidos na literatura por meio de métodos de indentação e barra entalhada dão variações entre 2,9 – 3,7 MPa m^{1/2} 12,76. Os resultados obtidos são mostrados na TAB. 20. Para os corpos de prova com percentuais variados do aditivo obteve-se maiores resultados de tenacidade a fratura.

TABELA 20: Resultado de ensaio de tenacidade a fratura

Corpo de Prova	T.Sinterização	Densidade(%DT)	Densidade Teórica	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
B ₄ C Puro	2260°C	89	2,52 g/cm ³	2,13
B ₄ C 5% TiC	2260°C	90	2,58 g/cm ³	3,03
B ₄ C 10% TiC	2240°C	92	2,65 g/cm ³	3,08
B ₄ C 20% TiC	2240°C	94	2,79 g/cm ³	3,16

6.12. Análise Fractográfica

Com a utilização de um estereoscópio LEICA MZ6 e um microscópio óptico ZEISS AXIO IMAGER de luz polarizada pode-se observar os efeitos de relevo em imagens planas e as características microscópicas da superfície da fratura. Por meio de uma ampliação de 40X, observa-se relevos e pouca rugosidade na superfície da fratura do corpo de prova de B₄C, ao contrário da superfície da fratura do corpo de prova de B₄C aditivado com 5% TiC, que apresenta rugosidade e textura granular, como mostrado na FIG. 48 em (a) e (b). Nas imagens obtidas com o microscópio óptico de altíssimo contraste, pode-se visualizar com brilho e precisão a presença de diboreto de titânio na matriz de carbeto de boro, mostrado no comparativo entre as figuras (c) e (d).

FIGURA 48: (a-d) – Microscopia da superfície de corpos de prova de B_4C e $B_4C + 5\% TiC$ na região da fratura mostram a presença de diboreto de titânio na matriz de B_4C .

6.13. Determinação da Dureza

Nos ensaios de determinação da microdureza Vickers em corpos de prova com percentuais de TiC variando de 5 a 20% com carga de 1 kgf. Foram obtidos valores entre 30 GPa para o B_4C e valores de 31 a 35 GPa para B_4C aditivado com TiC, resultados compatíveis aos valores encontrados na literatura. Percebe-se na FIG. 49 uma relação direta entre o aumento do percentual do aditivo TiC com o aumento da dureza para o compósito.

FIGURA 49: Resultado de ensaios de determinação de dureza em corpos de prova de B₄C puro e aditivado com TiC com carga ensaio de 1 kgf.

6.14. Determinação da Resistência a Flexão

O limite de resistência a flexão têm relação inversa ao tamanho médio dos grãos (TG) e a fração volumétrica dos poros, sendo observada a correlação:

$$\sigma \cong (\text{TG})^{-1/2} \text{ e} \quad (6.1)$$

$$\sigma \cong e^{-bP} \quad (6.2)$$

Sendo: “*b*” uma constante determinada pela forma de distribuição dos poros e “*P*” é a fração volumétrica dos poros^{8,20,21,22,23,49}.

Para os corpos de prova aditivados com percentuais de TiC de 5 a 20%, optou-se por utilizar o método estatístico de Weibull para o percentual do aditivo de 5%TiC utilizado para a confecção da placa balística. Foram ensaiados 30 corpos de prova obtendo-se os resultados para construir o gráfico de Weibull,

conforme mostrado na TAB.21. O cálculo pelo método estatístico de Weibull foi atribuído considerando que os resultados de flexão apresentaram dados muito variáveis. Por ter larga aplicação para o cálculo da resistência mecânica para os materiais frágeis, e ser independente do tamanho do material, o número de amostras pode ser pequeno, fornecendo resultados precisos de probabilidade de falhas para o material exposto a certa tensão, obtendo-se um valor para o módulo de Weibull de 5,39 para risco de ruptura de 98%, como mostrado na FIG.50. Calcula-se a Distribuição de Weibull:

$$P = 1 - \exp [-(x/x_0)^m] \quad (6.3)$$

Sendo: “m” o coeficiente (módulo) de Weibull que caracteriza a variância na resistência do material e “x” o fator considerado.

A probabilidade de falha P é calculada para “n” medições, ordenando dados do menor valor ao maior obtido, no qual P é a probabilidade de ocorrer o evento sendo o valor da variável x1:

$$P = \left(\frac{i}{n+1} \right) \quad (6.4)$$

Tendo a equação final o valor:

$$\ln (\ln (1/1-P)) = m \cdot \ln \sigma_P - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (6.5)$$

Sendo : σ_0 tensão (resistência) média do material e **P** é o risco de ruptura.

TABELA 21: Valores obtidos para a composição B₄C + 5% TiC para a plotagem do gráfico de Weibull

Corpo de Prova	σ(MPa)	Probabilidade	$\ln \sigma_0$	$\ln (\ln (1/1-P))$
1	111,69	20	4,715	-1,499
2	112,9	22	4,726	-1,392
3	113,21	25	4,729	-1,245
4	115,3	30	4,747	-1,030
5	115,6	35	4,750	-0,842
6	116,2	38	4,755	-0,738
7	116,5	40	4,757	-0,671
8	116,5	40	4,757	-0,671
9	116,5	40	4,757	-0,671
10	126,7	45	4,841	-0,514
11	127,3	48	4,846	-0,424
12	127,6	50	4,848	-0,366
13	129,4	56	4,862	-0,197
14	129,7	60	4,865	-0,087
15	130,3	64	4,869	0,021
16	130,7	66	4,872	0,075
17	131	68	4,875	0,130
18	131,3	70	4,877	0,185
19	135,3	72	4,907	0,241
20	135,3	72	4,907	0,241
21	135,6	75	4,909	0,326
22	137,1	82	4,920	0,539

TABELA 21: Valores obtidos para a composição B₄C + 5% TiC para a plotagem do gráfico de Weibull

23	137,1	82	4,920	0,539
24	137,4	85	4,922	0,640
25	139,3	88	4,936	0,751
26	139,6	90	4,938	0,834
27	140,5	92	4,945	0,926
28	142,3	95	4,957	1,097
29	142,6	96	4,960	1,169
30	144,1	98	4,970	1,364

FIGURA 50: Gráfico de Weibull para o ensaio de flexão obtendo um valor para o módulo de Weibull de 5,39 para risco de ruptura de 98%.

6.15. Análise Microestrutural

Observou-se a presença de poros residuais na microestrutura na superfície de corpos de prova na região da fratura e na superfície polida dos corpos de prova sinterizados, não havendo crescimento anormal de grãos. Para a FIG. 51 (a-f) as micrografias obtidas por MEV revelam fraturas transgranulares, onde a quebra sucessiva de ligações atômicas se dá ao longo de planos cristalográficos específicos (clivagem). Na FIG. 52 (g-i) para o carбето de boro aditivado com percentuais de 5 a 20% de carбето de titânio observa-se a presença de diboreto de titânio na matriz de carбето de boro, o espectro de difração de raios X confirmou a presença da fase, como mostrado nas FIG 38 e 39. A análise microestrutural das formulações revelaram uma homogeneidade na dispersão da fase diboreto de titânio na matriz de carбето de boro. Possivelmente pela heterogeneidade com a matriz de carбето de boro, como mostrado na figura (h) ocorreram concentrações localizadas de partículas de diboreto de titânio.

(a) $B_4C + 5\% TiC$

(b) $B_4C + 5\% TiC$

(c) $B_4C + 10\% TiC$

(d) $B_4C + 10\% TiC$

FIGURA 51: (a-f) – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da região da fratura de corpos de prova com percentuais de 5 a 20% de TiC, mostrando uma superfície da fratura transgranular.

FIGURA 52: (g-i) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida de corpos de prova com percentuais de 5 a 20% de TiC mostrando a presença de diboreto de titânio na matriz de carbeto de boro.

7. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem fazer as seguintes conclusões, que o B_4C puro apresenta grande dificuldade de sinterização sem aditivos, somente a temperaturas elevadas superiores a $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ consegue-se densidades relativas superiores a 90(%DT).

Os difratogramas confirmaram a formação do diboreto de titânio obtido da reação *in situ* com o carbetto de titânio na matriz do carbetto de boro.

Em análises por microscopia óptica de superfícies polidas e atacadas eletroliticamente, observou-se que o composto B_4C 10% TiC apresentou tamanho de grão menor em relação aos demais, porosidade regular nos contornos de grão, condições para a uma melhor densificação. Em maiores percentuais de TiC percebeu-se a melhora no comportamento de sinterização do B_4C , presumidamente da reação *in situ*, os grãos de TiB_2 presentes na matriz de B_4C inibiram o crescimento.

Em relação as propriedades mecânicas verificou-se que resultados obtidos tanto para o B_4C puro e aditivado com TiC, para microdureza vickers valores de 31 a 35 GPa e tenacidade a fratura acima de $3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, estão compatíveis com a literatura. Os valores de resistência a flexão obtidos para o B_4C puro estão correspondentes aos encontrados para o material. Considerando a dispersão de resultados obtidos para flexão a quatro pontos, utilizou-se a estatística de Weibull para melhor avaliar o resultado obtido para o $B_4C + 5\%\text{TiC}$ utilizado para a confecção da placa balística. Obteve-se o valor do módulo de Weibull de 5,39 para risco de ruptura de 98% com a resistência a flexão próxima a 150 MPa.

Analizando a superfície da fratura dos corpos de prova observou-se que para o carbetto de puro a região da fratura se mostrou com relevo e pouca rugosidade superficial, ao contrário do compósito $B_4C + TiC$ que apresentou rugosidade e textura granular em razão de inclusões de TiB_2 na matriz do B_4C .

A introdução de carbono (via resina fenólica) ao processo objetivando maiores densificações não apresentou aumento significativo. Sua utilização impossibilitaria o uso do atomizador necessário para o processamento de grandes quantidades, considerando a possibilidade de ocorrer uma maior fragilização na região do contorno do grão pela deposição do carbono com perda da resistência mecânica nesta região.

O diboreto de titânio contribui efetivamente para o aumento da dureza e tenacidade a fratura do carbetto de boro. Ocorrendo uma relação direta entre o aumento do percentual do aditivo e o aumento destas propriedades para o composto.

8. ANEXO A - Montagem final do conjunto placa balística e aramida

Para a confecção da placa balística optou-se por um menor percentual do aditivo carbeto de titânio, considerando o peso e o custo dos materiais conseguidos para a pesquisa. Na sinterização dos briquetes trabalhou-se a temperatura limite permitida para o compósito sem a ocorrência da fusão. Nesta condição o material obtido tornou-se extremamente duro e frágil (quando se trabalha a flexão).

A montagem da placa balística compreende duas camadas consecutivas, sendo a primeira composta de briquetes arranjados de modo a compor uma placa única, a segunda camada será composta por uma placa inteiriça de aramida, a aderência será realizada por cola especial. A FIG. 53 apresenta um briquete cerâmico, na FIG.54 tem-se a representação esquemática da montagem da placa balística (cerâmico x aramida).

O objetivo almejado para o briquete cerâmico é ter a finalidade e agir no instante do impacto como a ferramenta cortante para erodir o projétil, fragmentando sua ponta, ou sua integridade, que será retida(o) na segunda camada de aramida que atribuirá a resistência a flexão a primeira camada cerâmica-metal.

FIGURA 53: Foto comparativa do dimensional do briquete.

FIGURA 54: Representação esquemática da montagem da placa balística, primeira camada de material cerâmico e segunda camada de aramida.

9. ANEXO B - Testes balísticos

Os briquetes confeccionados serão enviados para a empresa IMBRA que irá realizar a montagem da placa balística, constituída do material cerâmico e a aramida. Posteriormente serão realizados os testes balísticos no Campo de Provas da Marambaia no Exército Brasileiro.

Os ensaios balísticos serão realizados em um túnel balístico, por intermédio da utilização de uma metralhadora de calibre 0.50", um cronógrafo e duas barreiras óticas, para medição da velocidade do projétil objetivando a geração de dados pelo computador de tiro, como representado na FIG. 55.

Os ensaios seguirão padrões estabelecidos pela norma NIJ 0108.01 (National Institute of Justice), do Departamento de Justiça dos Estados Unidos da América, adotado pelo Exército Brasileiro⁷⁷.

FIGURA 55: Esquema representativo da execução do teste balístico segundo a norma NIJ 0108.01.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. B. MATCHEN, **Applications of ceramics in armour products, advanced ceramic materials**, 1996, p. 333-344.
2. JAMES W. McCAULEY, ANDREW CROWSON, WILLIAM A. GOOCH Jr., A. M. RAJENDRAN, STEPHAN J. BLESS, KATHRYN V. LOGAN, MICHAEL NORMANDIA and STEVEN WAX, **Ceramic Armor Materials by Design**, The American Ceramic Society, 2002.
3. TIMOTHY J. HOLMQUIST and GORDON R. JOHNSON, **The failed strength of ceramics subjected to high-velocity impact**, Journal of Applied Physics 104, 0113533, 2008.
4. NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE, **Ballistic Resistance of Personal Body Armor**, Jun. 2001.(U.S. Department of Justice - National Institute of Justice)
5. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS – CBC, **Munições para Metralhadora .50” Browning**. Disponível em: <HTTP://www.cbc.com.br>. Acesso em: 15 out. 2011.
6. D. EMIN, **Physics** Rev. B 38, 6041, 1988.
7. D.EMIN, **The physics and chemistry of carbides, nitrides and borides**, in R. Freer (Ed.), **Theory of Eletronic and thermal transport in Boron Carbides**, Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, p. 691, 1990.
8. C. H. LIU, **Conductivity transition of semiconducting boron carbide by doping**, Materials Letters, 49, p.308-312, 2001.
9. A.H. RAS, F. D. AURET, J. M. NEL, **Boron carbide coatings on diamond particles**, Diamond & Related Materials 19, p. 1411-1414, 2010.
10. THÉVENOT, F. & BOUCHACOURT, M., **Le carbure de bore: matériau industriel performant, ère partie: Le point dès connaissances physico-chimiques**. Ind. Céramique, 732, 1979, p.655-61.
11. RIGDWAY, R. R., **Boron carbide. A new crystalline abrasive and wear – resisting product**. Trans. Am. Electrochem. Soc., 66, 1934, p.117-33.
12. MELO,FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO, **Efeitos de aditivos na sinterização do carbetto de boro**. 1994. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN).
13. BOUCHACOURT, M., & THÉVENOT, F., **Etudes sur le carbure de bore III. Domaine d’existence de la phase carbure de bore**. J. Less Common Met., 59, 1978, p. 139-52.
14. THEVENOT F., **Boron carbide - A comprehensive review** - Journal of the European Ceramic Society, 1990, 6 (4), p. 205-225.
15. THEVENOT F., **A Review on boron carbide** - Key Engineering Materials, 1991, p. 59-88.

16. CLARK, H.K. and HOARD, J.L., **The cristal structure of boron carbide** – Journal Am.Chem. Society, 1943, 65, p. 2115.
17. MACCARTY, L. V., KASPER, J. S., HORN, F. H., DECKER, B. F., and NEWKIRK, A. E., J. Am. Chem. Soc. 80, 1958, p.2592.
18. LAUBENGAYER, A. W., HURD, D.T., NEWKIRK, A.E., and HOARD, J. L., J. Am. Chem. Soc. 65, 1943, p. 1924.
19. SANDS, D. E., and HOARD, J.L., J. Am. Chem.Soc. 79, 1957, p. 5582.
20. BOUCHACOURT, M., **Etudes sur la phase carbure de bore corrélations propriétés-composition**. Thèse d'état, INPG, Ecole des Mines de Saint-Etienne, France, 1982.
21. ELLIOTT, R. P., **The boron carbon system**, Contract N°. AT (11-1), 578, Project Agreement N° 4, Armour Res. Found, Rep. ARF 220012 (Final Tech. Rep.), 7 June, 1961.
22. KIEFFER, R., GUGEL, E., LEIMER, G. & ETTMAYER, P., Untersuchungen zum System Bor-Kohlenstoff. Ber. DKG, 48, 1971, p. 385-9.
23. SCHWETZ, K. A. & LIPP, A., **Boron carbide, boron nitride, and metal borides**. Ullmann's Encycl. Indust. Chem. A4, 1985, p.295-307.
24. BOUGOIN, M., **Frittage sans charge du carbure de bore et de composites carbure de bore-carbure de silicium. Propriétés mécaniques**. Thesis, Ecole des Mines de Saint-Etienne, France, 1985.
25. THÉVENOT, F. & BOUGOIN, M., **Pressureless sintering of boron carbide phase. In Boron-Rich Solids**, AIP Conf. Proc. 140, ed. D. Emin, T. Aselage, C. L. Beckel, I. A. Howard & C. Wood. Amer. Inst. Phys., New York, 1986, p. 51-8.
26. ALFRED LIPP, **Boron carbide production, properties, application** – ESK, 14, 28, 33, 1965 e 7, 1966.
27. THEVENOT F., **Sintering of boron carbide and boron carbide - silicon carbide two-phase materials and their properties** – Journal of Nuclear Materials 1988, 152, p. 154-162.
28. HAYUN, S, DARIEL, M. P, FRAGE, N, ZARETSKY, E, **The high-strain-rate dynamic response of boron carbide-based composites: The effect of microstructure** ACTA MATERIALIA, Mar 2010, v. 58, p. 1721-1731.
29. TARIOLLE S, THEVENOT F, CHARTIER T, BESSON JL, **Properties of reinforced boron carbide laminar composites**, Journal of the European Ceramic Society, Nov 2005, v. 25 p. 3639-3647.
30. W. D. KINGERY, H.K. BOWEN, D.R. UHLMANN, **Introduction to ceramics**, 2th Edition, John Wiley & Sons, N J, EUA, 1975, p. 194-196, 381-440.
31. MURGATROYD, R. A. & KELLY, B. T., **Technology and assesment of neutron absorbing materials**. Atomic Energy Rev.15, 1977, p. 1-74.

32. TSAGAREISHVILI, G. V., **Thermal expansion of boron and boron carbide.** *J. Less Common Met.*, 117, 1986, p.159-61.
33. BOUCHACOURT, M., & THÉVENOT, F., **The properties and structure of the boron carbide phase.** *J. Less Common Met.*, 82, 1981, p.227-35.
34. ANGELA REGINA MATTOS DE CASTRO, **Estudo e otimização do processo de obtenção de carvão de boro por redução carbotérmica.** 1989. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN).
35. K. A. SCHWETZ and W. GRELLNER, **The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide,** 7th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Uppsala, Sweden, 1981, p. 37-47.
36. M.FERRANTE, S.F.SANTOS E J.F.R. DE CASTRO, **Materials selection as an interdisciplinary technical activity: Basic methodology and case studies, materials research** - Revista Brasileira de Materiais, 2000, v.3, p.1-9.
37. TARIOLLE S, REYNAUD C, THEVENOT F, CHARTIER T, BESSON JL, **Preparation, microstructure and mechanical properties of SiC-SiC and B₄C-B₄C laminates** - Journal of Solid State Chemistry, Fev. 2004, v.177, p. 487-492.
38. KANG, P. C., CAO, Z. W., WU, G. H., ZHANG, J. H., WEI, D. J., LIN, L. T., **Phase identification of Al-B₄C ceramic composites synthesized by reaction hot-press sintering,** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Mar 2010, v. 28 p. 297-300.
39. Materials science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing - **Interface interaction in the B₄C/(Fe-B-C) system,** Nov 2008, v. 495, p. 70-74.
40. AIZENSHTEIN, M., FRAGE, N., FROUMIN, N., SHAPIRO-TSOREF, E., DARIEL, M.P., **Interface interaction in the (B₄C+TiB₂)/Cu system,** Journal of Materials Science, Ago 2006, v. 41, p. 5185-5189.
41. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. and UHLMANN, D.R., **Introduction to ceramics,** Ed. John Wiley & Sons, N York, EUA, 1976.
42. MICHEL BARSOUM, **Fundamentals of Ceramics,** – International Editions 2000, MCGRAW-HILL series in materials science and engineering.
43. VAN VLACK L.H., **Princípios de Ciência dos Materiais – 8ª Reimpressão** 1988, Ed. Edgard Blucher, São Paulo – SP
44. WILLIAM D.CALLISTER,JR. , **Materials Science and Engineering An Introduction,** John Wiley & Sons, 1991, New York, NY.
45. M. J. RHODES, **Principles of Powder Technology,** John Wiley & Sons, 1st Edition, Bradford, UK, p. 193-195, 1990.
46. THÉVENOT, F., **Formation of carbon-boron bonds. In Inorganic Reactions and Methods,** Vol. 10, ed. J. J. Zuckerman & A. P. Hagen, VCH Publishers, New York, 1989, p. 2-11.

47. H. V. ATKINSON and DAVIES, **Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview**, Metallurgical and Materials Transactions Part A, v. 31^a, 2000.
48. DIBYENDU GANGULI, MINATI CHATTERJEE, **Ceramic Powder Preparation: A Handbook**, Kluwer Academic Publishers, 1997, p.172-175.
49. C. K. NARULA, **Ceramic Precursor Technology and its Applications**. Marcel Dekker, New York, 1995.
50. Japanese Patent 87-65, 921, 1987.
51. J. B. HOLT, **Synthesis of nonoxide ceramic powders by solid combustion processes**. p. 301-310 in Adv. Ceram., 21, Ceramic Powder Science Edited by G. L. Messing, K. S. MAZDIYASNI, J. W. MACCAULEY and R. A. HABER, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1987.
52. DIBYENDU GANGULI and MINATI CHATTERJEE, **Ceramic Powder Preparation: A Handbook**, Kluwer Academic Publishers, 1997, p.172-173.
53. L. LEVIN, N. FRAGE, and M. P. DARIEL, **The Effect of Ti and TiO₂ Additions on the Pressureless Sintering of B₄C**, Metallurgical and Materials Transactions A, 3210, v. 30A, 1999.
54. L.LU, M.O. LAI, H.Y.WANG, **Synthesis of titanium diboride TiB₂ and Ti-Al-B metal matrix composites**, Journal of M. Science, 2000, p.241– 248.
55. CARLOS M. SANCHEZ TASAYCO, **Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB₂ e Ti-B-N depositados por erosão catódica**, Tese (Doutorado) – PUC-Rio, 2007 - B. MOUKOFF et. al. Materials Letters 60, 2006, p.1433.
56. B.MOUKOFF et al., Materials Letters, 60, p.1433, 2006.
57. J. J. KIM and C. H. MCMURTRY, **TiB₂ powder production for engineered ceramics**, Ceram. Eng. Sci. Proc., 6, 1985, p.1313-20.
58. W. WEIMIN, F. ZHENGYI, J. MINGJI and Y. RUNZHANG, **Fabrication of TiB₂ powder by SHS with reduction process**, J. Chinese Ceram. Soc., 24, 1996, p. 53-57.
59. H. R. BAUNGARTNER and R. A. STEIGER, **Sintering and properties of titanium diboride made from powder synthesized in plasma-arc heater**, J. Am. Ceram. Soc., 67, 1984, p. 207- 212.
60. I. E. DEGRAVE and YU. P. UDALOV, **Composite Powders of the TiC-TiB₂ System**, Glass and Ceramics, n. 11-12, v. 57, 2000.
61. SIGL, L.S., **Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide Sintered with TiC**, Journal of the European Ceramic Society, 1998, v. 18, p.1521-1529.

62. HAMID REZA BAHARVANDI, A. M. HADIAN, A. ALIZADEH, **Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide-Titanium Diboride ceramic Matrix Composites**, Appl. Compos Mater, p. 191-198, 2006.
63. XINYAN YUE, SHUMAO ZHAO, PENG LU, QING CHANG, HONGQIANG RU, **Synthesis and properties of hot pressed B_4C - TiB_2 ceramic composite**, Materials Science and Engineering A527, p.7215-7219, 2010.
64. M.LEE,Y.H.YOO, **Analysis of Ceramic/Metal Armour Systems**, International Journal of Impact Engineering, Mai 2001, 25, p. 819-829.
65. ROSENBERG Z, BLESS SJ., YESHURN Y, OKAJIMA K., **A new definition of ballistic efficiency of brittle materials based on the use of thick backing plates**, Impact Loading and Dynamic Behaviour of Materials 1, p. 481-8, 1988.
66. BLESS SJ., ROSENBERG Z., YOON B., **Hypervelocity penetration of ceramics**, International Journal of Impact Engineering 5, p. 165-71, 1987.
67. CHARLES E. ANDERSON JR., SUZANNE A., TIMMONS ROYAL, **Ballistic performance of confined 99,5% - Al_2O_3 ceramic tiles**, International Journal of Impact Engineering 19, p.703-13, 1997.
68. DEPARTMENT OF DEFENSE TEST METHOD STANDARD, UNITED STATES OF AMERICA, **V₅₀ Ballistic Test Armor, MIL-STD-662F**, 18 december 1997.
69. JAMES BRYN, **Depth of penetration testing, ceramic armour materials by design**, Ceramic Transactions 134, p.165-72, 2002.
70. A. REMY, M. GRAY, R. GONTHIER, **Materials**, Editora Hemus.
71. ASTM C1327-99 – **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**.
72. R. G. GOMIDE, “**Influência do Teor de Gadolínia no Processamento e nas Propriedades do Compósito Alumina-Gadolínia (Al_2O_3 - Gd_2O_3)**”, Dissertação de Mestrado IPEN/CNEN-SP, 2001.
73. ASTM C1259-95 - **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration**.
74. R. R. ATRI, K.S. RAVICHANDRAN, S.K. JHA, **Elastic properties of in-situ processed of Ti-TiB composites measured by impulse excitation of vibration**, Materials Science and Engineering A271, p.150-159, 1999.
75. ASTM C1161-94 – **Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature**.
76. ASTM C 1239-07 – **Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics**.
77. NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE, **Ballistic Resistance Protective Materials, NIJ Standard 0108.01**, 1985, (U.S. Department of Justice - National Institute of Justice).

78. ASTM C 750-09 - **Standard Specification for Nuclear-Grade Boron Carbide Powder.**
79. DE WITH, G., **High-temperature fracture of boron carbide: Experiments and simple theoretical models**, J. Materials Science, 19, p.457-66, 1984.
80. S. K. SINGHAL & B. P. SINGH, **Sintering of boron carbide under high pressures and temperatures**, Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, v. 13, p. 129-134, 2006.
81. SALVATORE GRASSO, CHUNFENG HU, OLEG VASYLKIV, TOHRU S. SUZUKI, SHUQI GUO, TOSHIYUKI NISHIMURA and YOSHIO SAKKA, **High-hardness B₄C textured by a strong magnetic field technique**, Scripta Materialia 64, p. 256-259, 2011.
82. S. G. SAVIO, K. RAMANJANEYULU, V. MADHU, T. BALAKRISHNA BHAT, **An experimental study on ballistic performance of boron carbide tiles**, International Journal of Impact Engineering 38, p. 535-541, 2011.
83. ASTM E 112-96 – **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.**
84. HENRY A. GREBE and NARESH N. THADHANI, **Influence of Dynamic Densification on Microstructure and Properties of Reaction Synthesized TiC Ceramic**, Journal of Materials Synthesis and Processing, v.7, n.1,1999.

11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinação das propriedades mecânicas do carbetto de boro de granulometria submicrométrica com a incorporação de aditivos (carbetto de silício, carbetto de tungstênio, cromo, alumínio entre outros).

Produzir e realizar ensaio em placas balísticas de carbetto de boro prensado a quente aditivado com percentuais de carbetto de tungstênio.