

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

PRISCILLA OLIVEIRA BROSLER

**PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICOS DE ALTA
RESISTÊNCIA AO IMPACTO**

Guaratinguetá - SP
2017

Priscilla Oliveira Brosler

**PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICOS DE ALTA
RESISTÊNCIA AO IMPACTO**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo

Brosler, Priscilla Oliveira
B874p Pesquisa e desenvolvimento de vitrocerâmicos de alta resistência ao impacto / Priscilla Oliveira Brosler – Guaratinguetá, 2017.
52 f. : il.
Bibliografia: f. 46-48

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.
Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

1. Material cerâmico. 2. Cerâmica – Propriedades mecânicas. 3. Lftio.
I. Título.

CDU 666.3.017


Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

PRISCILLA OLIVEIRA BROSLE

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Ángel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo
Orientador/AMR – IAE/DCTA


Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein
UNESP-FEG


Prof. Dr. José Vitor Candido De Souza
UNESP-FEG

DADOS CURRICULARES

PRISCILLA OLIVEIRA BROSLER

NASCIMENTO	28.07.1993 – Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	José Brosler Chanes Junior Rosângela Gonçalves de Oliveira
2008/2010	Curso Técnico em Mecânica Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá - UNESP
2012/2017	Graduação em Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá

Dedico este trabalho a todos aqueles que, de alguma forma, estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

Priscilla Oliveira Brosler

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, *Rosângela Gonçalves de Oliveira* e *José Brosler Chanes Junior*, por sempre apoiarem meus estudos e acreditarem em meu potencial;

ao meu orientador, *Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo (Pires)*, que jamais deixou de me incentivar. Meus sinceros agradecimentos pela orientação, dedicação e amizade. Foi uma honra poder trabalhar ao seu lado;

ao professor *Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein* pelo enorme apoio e constante disposição em ajudar e ensinar, sempre se preocupando com o melhor para seus alunos e para o curso de Engenharia de Materiais da FEG;

ao *Dr. João Marcos Kruszynski de Assis*, por todos os conhecimentos compartilhados, pelo treinamento em Método de Rietveld, pelas análises em MEV, pela amizade e pelo delicioso cafezinho de todas as manhãs;

ao professor *Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil*, pela indicação à bolsa de iniciação científica;

ao técnico *João B. Rodrigues*, pelo apoio e ajuda na preparação das amostras e nos ensaios de microdureza;

a todo o corpo de funcionários da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), pelo apoio técnico e por proporcionarem condições para que este trabalho se realizasse;

ao Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pelas análises por DSC;

a todos os professores da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá, que contribuíram imensamente para minha formação e me ajudaram muito nessa jornada;

ao CNPq, pelo financiamento do projeto;

ao financiamento da FINEP na linha de pesquisa MARIMBA (Materiais Resistentes ao Impacto Balístico) da Divisão de Materiais (AMR) do IAE;

ao *Nicholas Emerenciano Cunha* por estar ao meu lado durante esta jornada, me apoiando em todos momentos;

a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho;

a Deus, pois sem ele nada seria possível.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”

Marcel Proust

RESUMO

Vitrocerâmicas associam alto desempenho com facilidade de manufatura, pois podem ser conformadas como se fossem vidros, associada às propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos cristalinos. Neste trabalho, foi utilizado como base o sistema LAS (Lítio-Alumino-Silicato), com nucleação a partir de óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de titânio (TiO_2). Teve-se como objetivo pesquisar e desenvolver vitrocerâmicas de alta resistência mecânica para aplicação em blindagem balística. As etapas foram: formulação e fusão dos vidros, seguida por recozimento e tratamento térmico para obtenção das vitrocerâmicas. Posteriormente, foi feita a preparação materiográfica das amostras, medidas de microdureza Vickers, difração de raios-X, análise térmica (DSC), determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}), quantificação de fases cristalinas através do método de Rietveld e ensaio balístico. Tratamentos térmicos com longos patamares de nucleação e de cristalização resultaram em vitrocerâmicas com microdureza acima de 10 GPa. Através dos ensaios balísticos, foi comprovado que as vitrocerâmicas estudadas são fortes candidatas a aplicações balísticas, devido ao excelente desempenho apresentado.

PALAVRAS-CHAVE: Blindagem Balística. Vitrocerâmicas. Sistema LAS.

ABSTRACT

Glass-ceramics associate high performance with ease of manufacture, since they can be formed like glass and have the mechanical properties of a crystalline ceramic. For the present study, the glass-ceramic system used as a base was the LAS (Lithium-Aluminium-Silicate) system with the addition of zirconium oxide (ZrO_2) and titanium oxide (TiO_2) as nucleating agents. The main objective was to research and develop glass-ceramics with high mechanical strength for application in ballistic shielding. The stages of the study consisted of formulation and melting of the base glass, followed by annealing and heat treatment to obtain the glass-ceramics. Subsequently, the samples were subjected to materiographic preparation, Vickers microhardness testing, X-ray diffraction (DRX), differential scanning calorimetry (DSC), fracture toughness determination (K_{IC}), crystalline phase quantification using the Rietveld method and finally, ballistic testing. Heat treatments with long time nucleation and crystallization resulted in glass-ceramics with microhardness results higher than 10 GPa. The results of the ballistic tests have proven that the studied glass-ceramics are strong candidates for ballistic applications due to their excellent performance.

KEYWORDS: Ballistic shielding. Glass-ceramics. LAS system.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Materiais e níveis de proteção contra armas e calibres específicos.....	17
Figura 2 - Medidas para evitar a ocorrência dos danos colaterais.....	20
Figura 3 - Configuração do primeiro estágio do impacto da blindagem híbrida.....	21
Figura 4 - Núcleo de aço do projétil 7,62x51mm perfurante antes e ao final do 1º estágio.....	22
Figura 5 - Penetração do projétil durante o segundo estágio.....	23
Figura 6 - Deformação plástica da camada polimérica: terceiro estágio.....	23
Figura 7 - Processo de obtenção de uma vitrocerâmica.....	25
Figura 8- Equipamentos utilizados na preparação das vitrocerâmicas: (a) Forno Nabertherm; (b) Forno EDG modelo 3000 3P; (c) Cortadeira metalográfica diamantada Buehler modelo Isomet 1000 Precision Saw.....	28
Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção das vitrocerâmicas.....	30
Figura 10 - Equipamentos utilizados na preparação das amostras: (a) Embutidora metalográfica Teclado, modelo EM30D; (b) Lixadeira metalográfica Struers modelo Knuth Rotor; (c) Politriz mecânica Polypan, modelo Pantech.....	31
Figura 11 - Microdurômetro Future-Tech.....	32
Figura 12 - Microscópio óptico Zeiss modelo Ax10 Imager A2m.....	32
Figura 13 - MEV da marca LEO modelo 435 Vpi.....	33
Figura 14 - Equipamento para DRX da marca PANalytical, modelo X'PertPRO.....	34
Figura 15 - Molde sextavado para confecção dos alvos para ensaio balístico.....	35
Figura 16 - Esquema de montagem utilizando as geometrias quadrada e hexagonal.....	36
Figura 17 - Exemplo de alvo para ensaio balístico.....	36
Figura 18 - Aparato para ensaio balístico.....	37
Figura 19 - DSC: Curvas de aquecimento e resfriamento.....	38
Figura 20 - DRX das amostras CDP2 a CDP7.....	41
Figura 21 - DRX das amostras CDP8 a CDP12.....	41
Figura 22 - Microscopia óptica (a) sem ataque, (b) com ataque e (c) MEV da amostra CP2.....	43
Figura 23 - MEV da amostra CDP11: (a) Superfície da amostra 10000x; (b) Fratura 500x....	43
Figura 24 - (a) Alvo para ensaio balístico; (b) Deformação permanente provocada na parte posterior do alvo após ensaio balístico com projétil 7.62. Note que não há perfuração completa da camada de polietileno de ultra alta massa molar; (c) Penetração provocada por um disparo de projétil 5.56 diretamente na placa de PE.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do vidro base.	28
Tabela 2 - Tratamentos térmicos aplicados.	29
Tabela 3 - Valores de microdureza das vitrocerâmicas.	39
Tabela 4 - Fases encontradas no DRX e valores de microdureza das vitrocerâmicas.	42
Tabela 5 - Valores de K_{IC} das amostras.	44
Tabela 6 - Quantificação das fases cristalinas determinadas pelo método de Rietveld.	45
Tabela 7 - Resultados do Ensaio Balístico.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	BREVE HISTÓRIA DA BLINDAGEM BALÍSTICA.....	15
1.2	CERÂMICAS EM BLINDAGEM BALÍSTICA	16
1.3	BLINDAGENS HÍBRIDAS.....	17
1.4	MECANISMO DE PENETRAÇÃO NA BLINDAGEM HÍBRIDA.....	20
1.5	VITROCERÂMICAS.....	24
2	OBJETIVOS	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1	PREPARAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS	28
3.2	ANÁLISE TÉRMICA POR DSC.....	30
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
3.4.1	Microdureza Vickers.....	31
3.4.2	Microscopia Óptica	32
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
3.4.4	Tenacidade à fratura	33
3.4.5	Difratometria de raios-X (DRX)	33
3.4.6	Método de refinamento de Rietveld	34
3.5	ENSAIO BALÍSTICO.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	ANÁLISE TÉRMICA POR DSC.....	38
4.2	MICRODUREZA VICKERS.....	38
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	40
4.4	MICROSCOPIA.....	43
4.5	TENACIDADE À FRATURA.....	44
4.6	MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	45
4.7	ENSAIO BALÍSTICO.....	46
5	CONCLUSÃO.....	48
	REFERÊNCIAS	49
	APÊNDICE – MÉTODO DE RIETVELD: PROCEDIMENTO ADOTADO	52

1 INTRODUÇÃO

1.1 BREVE HISTÓRIA DA BLINDAGEM BALÍSTICA

Blindagem é quase tão antiga quanto a própria guerra; mesmo antes da Idade do Bronze, o homem já utilizava escudos que eram confeccionados em madeira revestida com couro e itens de proteção feitos em couro, vime, tecidos acolchoados ou madeira (TAPLIN, 1988).

Na Idade do Bronze, deu-se início à utilização do metal em blindagens, devido à confecção de punhais, machados e flechas com pontas metálicas. Para conferir flexibilidade, o couro era utilizado juntamente com o bronze, marcando o início das armaduras mistas. Os sumérios usavam uma couraça cravejada com discos metálicos, enquanto os gregos combinavam bronze com revestimento de couro (TAPLIN, 1988).

Na Idade do Ferro, substituíram-se as armaduras de bronze pelas de ferro. As infantarias gregas antigas utilizavam pesadas armaduras para proteção do peitoral, assim como um enorme escudo. Em 400 A.C., o general grego Xenofontes precisou convencer seu exército de 10.000 homens a abandonarem suas armaduras, a fim de acelerar o deslocamento através do terreno montanhoso da Armênia (TAPLIN, 1988). Com o aprimoramento das armas de fogo e com a mobilidade exigida pelas guerras modernas, essas proteções tornaram-se inviáveis devido ao peso excessivo, provocando a necessidade de desenvolvimento de novos materiais.

No início do século XXI, ressurgiu a utilização de blindagens à base de tecidos, pois estas se mostraram efetivas contra fragmentos de bombas e granadas. Inicialmente, utilizou-se a fibra de vidro, depois o nylon, a aramida e, mais recentemente, as fibras de polietileno de ultra-alta-resistência. Compostos de resina epóxi reforçados com fibra de boro, fibra de vidro e fibra de carbono estão cada vez mais sendo utilizados em aeronaves, mísseis e veículos espaciais. Devido à alta rigidez e resistência específica, esses materiais possibilitam significativa redução de peso, aumentando a carga de componentes operacionais (GONÇALVES, 2000).

Com o aperfeiçoamento da precisão e do poder de fogo das armas modernas, houve um aumento da severidade dos impactos em situações de combate. Para proteção pessoal, as blindagens metálicas são excessivamente pesadas, enquanto os materiais compostos à base de fibras são facilmente destruídos por causa da geometria perfurante e da elevada quantidade de movimento por unidade de área dos projéteis atuais. Sistemas blindados precisam ser tão leves quanto possível, pois as operações militares contemporâneas são caracterizadas pela alta mobilidade (GONÇALVES, 2000).

É notável a adaptação das blindagens de acordo com o armamento, táticas e fatores econômicos desde os tempos antigos até os dias atuais. Nas últimas décadas, estudos vêm sendo feitos para aperfeiçoar as blindagens em diversas outras aplicações não bélicas, tais como proteção de satélites contra micrometeoritos de altíssimas velocidades, proteção de carcaças de turbinas contra o desprendimento das palhetas ou de impacto de elementos estranhos que possam ser aspirados pelo compressor (GONÇALVES, 2000).

1.2 CERÂMICAS EM BLINDAGEM BALÍSTICA

Novos materiais são desenvolvidos para resistir às ameaças crescentes. Para cada tipo de ameaça, faz-se necessário o uso de um tipo específico de material a fim de atender ao nível de proteção objetivado. O Exército Norte-Americano classifica os diferentes tipos de blindagem conforme seu peso por área, denominando-os de leves, médios ou pesados. Há cerca de 10 anos, foi criada uma nova categoria chamada de ultraleve, a fim de atender aos requisitos de blindagem pessoal. Essa categoria surgiu com a aplicação dos materiais cerâmicos em blindagens, os quais conciliam redução de peso com eficiência balística (GATENS, 2004).

Os alemães foram os primeiros a utilizarem blindagem cerâmica, quando recobriram com esmalte seus tanques, visando à proteção contra armas de baixo calibre e estilhaços durante a 1ª Guerra Mundial. Na 2ª Guerra Mundial, foram desenvolvidas diversas blindagens leves não metálicas para aplicações aeronáuticas. Na década de 50, durante a Guerra da Coreia, foi utilizada uma blindagem de aço com núcleo de silício para proteção de tanques (TORRES, 2005).

Durante a Guerra do Vietnã, na década de 60 e início dos anos 70, foi dada ênfase a materiais de baixo peso para serem utilizados em proteção pessoal e proteção de aeronaves. Iniciou-se um amplo programa de pesquisa e desenvolvimento pelo Laboratório de Tecnologia de Materiais do Exército Norte-Americano e pela Agência de Projetos em Pesquisa Avançada de Defesa. Uma das pesquisas mais relevantes foi a modelagem em computador da mecânica de penetração em blindagens cerâmicas por Wilkins et al (1973; 1978). No mesmo período, alumina obtida por sinterização via fase líquida e carbetos de boro obtido por pressão à quente, combinados com compósito, tais como duron e plástico reforçado por fibra de vidro, foram testados para proteção contra pequenos calibres (GRAHL, 2003).

Durante o governo de Reagan, na década de 80, desenvolveram-se blindagens com placas cerâmicas maiores e com propriedades melhores que as originais, combinadas com outros materiais, a fim de atender à política de segurança baseada na proteção de veículos terrestres

contra vários tipos de ameaças, resultante de uma necessidade crescente, uma vez que os veículos blindados ficavam cada vez mais pesados para resistirem ao poder de penetração das ameaças (VIECHNICKI, 1991).

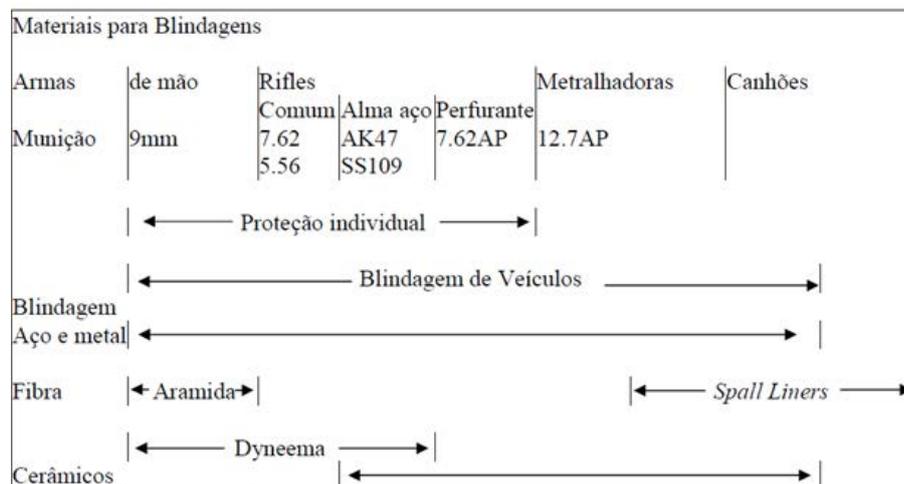
Durante as guerras da Bósnia (1992-1995) e de Kosovo (1996-1999), no final da década de 90, foram obtidos resultados eficientes através da utilização de blindagens cerâmicas. Em 1993, na operação de Mogadíscio na Somália, foi utilizado um pesado colete de alumina. Em 2001, as tropas norte-americanas vestiram, pela primeira vez, coletes cerâmicos de SiC e B₄C nas operações do Afeganistão, e o resultado foi um sucesso. Entre 2003 e 2011, durante a Operação Liberdade do Iraque, foi utilizado um sistema de blindagem similar ao utilizado no Afeganistão, também com sucesso (GRAHL, 2003).

Ao longo dos séculos, verificamos que, mesmo com as crescentes ameaças e a utilização de novos materiais para blindagem, a relação entre peso e proteção continua sendo um fator crítico (TORRES, 2005).

1.3 BLINDAGENS HÍBRIDAS

A indústria tem utilizado diversos tipos de materiais para proteção contra projéteis. A escolha do material é definida com base em suas propriedades, levando-se em conta calibre do projétil, ambiente de operação e nível de proteção desejado. Na Figura 1, são apresentados os tipos de proteção para diferentes armas e calibres. A indústria de blindagem balística utiliza os materiais relacionados na figura ou uma combinação dos mesmos no caso de blindagens híbridas (MOTA, 2010)

Figura 1 - Materiais e níveis de proteção contra armas e calibres específicos.



Fonte: Dingenen (1989).

A característica crucial no desenvolvimento de novas blindagens e no critério de seleção de materiais para aplicação em blindagem balística é o peso do material que compõe a blindagem. A blindagem balística deve ser desenvolvida com característica de baixa massa específica, a fim de aumentar o dinamismo das missões e não prejudicar a mobilidade de equipamentos e pessoas que estejam utilizando a blindagem. É inviável utilizar blindagens constituídas por um único material, pois as mesmas são incapazes de deter as novas ameaças, sem que se eleve demasiadamente o peso dos sistemas blindados. Este fato favoreceu o advento das blindagens balísticas híbridas (MOTA, 2010).

Alguns fatores devem ser levados em consideração no desenvolvimento da blindagem híbrida, tais como: o nível de proteção, resistência a impactos sucessivos, condições ambientais, limitações de espaço, desafios de fabricação, limitações de custo e peso, propriedades dos materiais utilizados e o desempenho balístico geral do sistema (MOTA, 2010).

Se analisarmos a blindagem como um produto, a escolha do material é definida por três fatores: custo, eficiência balística e peso. Em geral, somente é possível obter uma combinação de dois destes três fatores. Uma blindagem barata oferecerá uma menor proteção ou um elevado peso, enquanto uma blindagem eficiente e leve terá um alto custo. Dentre os materiais utilizados em blindagens estão os aços, os tecidos sintéticos, os compósitos e as cerâmicas. Os aços são os mais baratos e representaram uma boa solução quando o peso não é uma questão importante. As fibras sintéticas, tais como aramida, fibra de vidro e polietileno, utilizadas na forma de tecidos, são mais leves, porém apresentam limitações contra munições com alto poder de penetração. As cerâmicas possuem alta resistência à compressão e são leves comparadas aos aços, no entanto são extremamente frágeis. Isoladamente, cada material apresenta limitações quando se deseja uma blindagem que seja leve e resistente à munição de alta energia. Uma menor razão peso/eficiência é possível através da combinação destes materiais (TORRES, 2005).

A blindagem híbrida é formada pela combinação de dois materiais com propriedades diferentes, que atuam de forma complementar durante o processo de penetração do projétil. Este tipo de blindagem é aplicável contra calibres utilizados em fuzis e metralhadoras. Para as armas portáteis, que possuam calibres de até 0,44 pol, blindagens constituídas somente por fibras de aramida ou polietileno de ultra-alta-resistência são eficientes, apresentando inúmeras vantagens (GONÇALVES, 2000).

Durante o impacto balístico num alvo, a carga varia de compressão para tração e cisalhamento (XAVIER et al., 1984). Nenhum material possui uma boa resistência quando é

submetido a esta combinação de cargas. Por exemplo, materiais com elevada resistência em compressão, normalmente, possuem uma baixa resistência em tração. A solução encontrada foi produzir blindagens híbridas que combinam e exploram as propriedades benéficas de dois materiais. Algumas cerâmicas apresentam elevada dureza combinada com baixa massa específica, possibilitando a redução do peso por unidade de área requerido para um dado nível de proteção (GONÇALVES, 2000). A produção de blindagens híbridas utilizando material cerâmico e compósitos de fibras poliméricas se tornou uma ótima opção para se obterem blindagens leves e eficientes na proteção contra munições de alta energia.

Materiais cerâmicos são incapazes de suportar esforços de flexão, sendo assim, para aplicações em blindagem balística, necessitam de um componente que lhe confira ductilidade. Caso contrário, os excessivos esforços de flexão resultarão em falhas devido à tração desenvolvida na superfície oposta à do impacto. Em um sistema de blindagem híbrida cerâmico, a camada que recebe o impacto inicial é a cerâmica que tem como objetivo destruir a ponta do projétil e dissipar a maior parte da energia. A camada posterior é a base formada por um material dúctil, que tem como função suportar as tensões de compressão que são transferidas para a cerâmica após o impacto e absorver a energia residual dos fragmentos do projétil e da própria cerâmica, transformando a energia cinética em energia de deformação plástica. Quando o peso não é um fator limitante, a camada posterior pode ser metálica. Normalmente o compósito utilizado é à base de fibras de aramida ou à base de polietileno de ultra-alta-resistência (GONÇALVES, 2000).

No desenvolvimento de uma blindagem híbrida composta por cerâmica, também é preciso considerar dois importantes critérios: capacidade de impacto e danos colaterais. Duas características deste sistema de blindagem podem colocar em risco o objeto ou indivíduo que se deseja proteger: a ejeção de inúmeros fragmentos de cerâmica e a exagerada deformação do material da camada posterior após o impacto (LEE, 1991). Há casos em que esses dois fenômenos podem causar maiores danos colaterais que a penetração do projétil (GONÇALVES, 2000).

Para o problema de ejeção de fragmentos, basta recobrir a superfície externa da cerâmica com camadas de materiais flexíveis, tais como tecido de aramida ou fibra de vidro. Uma outra opção é fixar as placas cerâmicas dentro de uma matriz de resina polimérica flexível (GONÇALVES, 2000).

A excessiva deformação do material da camada posterior pode produzir várias consequências indesejadas. No caso de uma blindagem para proteção pessoal, essa deformação pode causar traumatismos, ruptura de ossos e até mesmo uma parada cardíaca. Na proteção de

sistemas ou equipamentos, a deformação pode torná-los inoperantes, porém este caso é facilmente solucionável, se posicionarmos a blindagem de uma maneira que haja um espaço vazio entre ela e o objeto a ser protegido (GONÇALVES, 2000).

A Figura 2 apresenta uma blindagem corretamente projetada conforme as medidas para evitar a ocorrência de danos colaterais. A blindagem foi posicionada de forma que houvesse espaço suficiente para ocorrer a deformação da base, enquanto a placa cerâmica foi recoberta com uma camada de tecido de aramida revestida com um adesivo emborrachado para evitar a ejeção de estilhaços (GONÇALVES, 2000).

Figura 2 - Medidas para evitar a ocorrência dos danos colaterais.



Fonte: Gonçalves (2000).

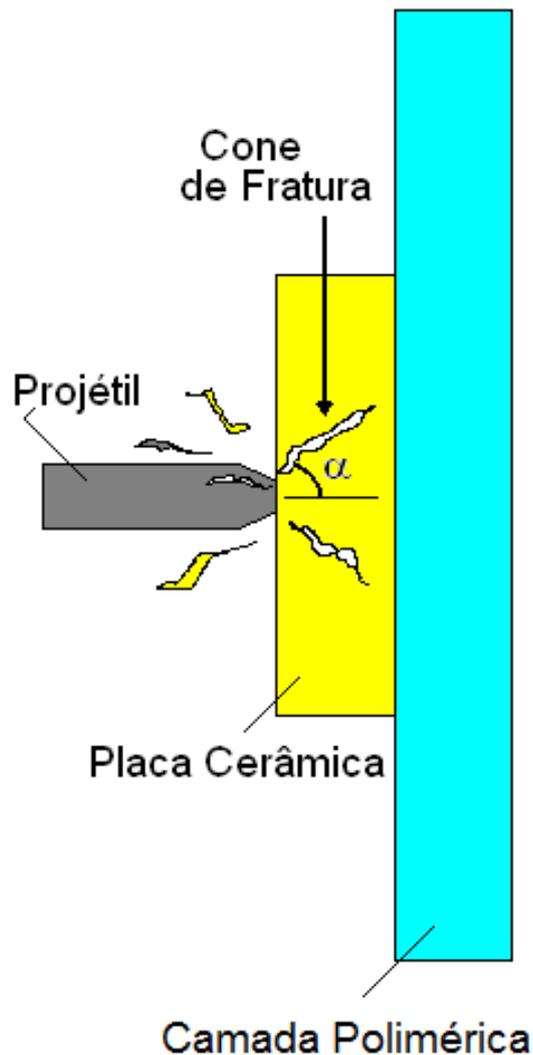
1.4 MECANISMO DE PENETRAÇÃO NA BLINDAGEM HÍBRIDA

Durante a penetração do projétil na blindagem híbrida, vários fenômenos ocorrem simultaneamente. Diversos autores descrevem estes mecanismos dividindo-os de 2 a 6 estágios. Para facilitar a compreensão, Gonçalves (2000) descreve o mecanismo de penetração em 3 estágios:

- **1º estágio: Destruição da ponta do projétil e formação do cone de fraturas**

O primeiro estágio é caracterizado pela destruição da ponta do projétil sem ocorrer a penetração na cerâmica, ao mesmo tempo em que é formado um conjunto de trincas que apresenta um aspecto de cone. A Figura 3 ilustra o primeiro estágio.

Figura 3 - Configuração do primeiro estágio do impacto da blindagem híbrida.

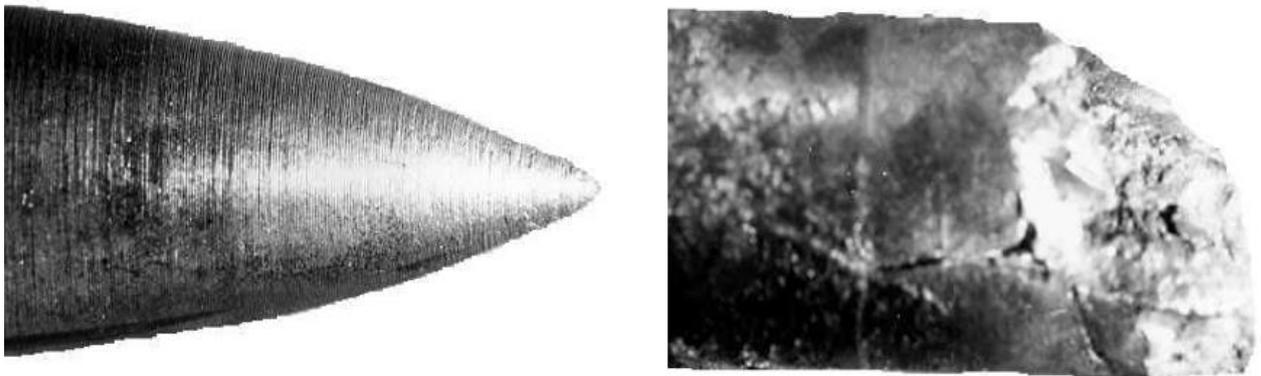


Fonte: Mota (2010).

Quando o projétil impacta no alvo, é criada uma onda de compressão que se inicia na face frontal da cerâmica e percorre na velocidade do som até sua face posterior. Ao atingir a face posterior, esta onda é refletida como uma onda de tração, rompendo a cerâmica e dando origem ao cone de fraturas (GONÇALVES, 2000). Neste estágio, considera-se que a velocidade de

penetração é nula (WILKINS, 1978). Em contato com a cerâmica, a ponta do projétil é erodida rapidamente num curto período de tempo, reduzindo drasticamente sua capacidade de perfuração, pois a energia cinética inicial do sistema sofre uma drástica redução devido à brusca perda de massa e à diminuição instantânea da velocidade do projétil (WOODWARD, 1990). A Figura 4 mostra o efeito da erosão provocada pela cerâmica em um projétil 7,62x51mm perfurante ao final do primeiro estágio.

Figura 4 - Núcleo de aço do projétil 7,62x51mm perfurante antes e ao final do 1º estágio.

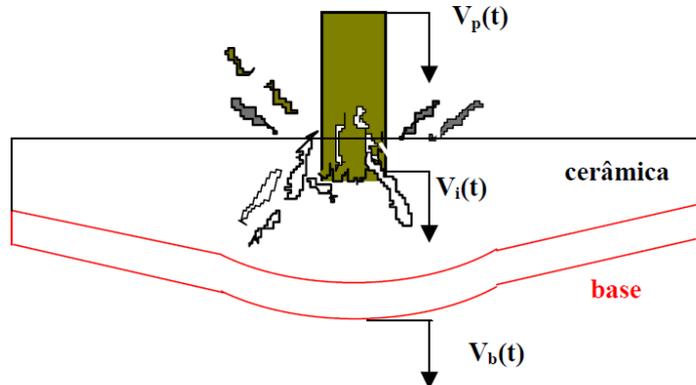


Fonte: Gonçalves (2000).

- **2º Estágio: Penetração do projétil**

No segundo estágio, todo o conjunto da blindagem contribui para a redução da velocidade do projétil. Simultaneamente, ocorre a penetração do projétil; o cone de fraturas propaga-se espalhando lateralmente os fragmentos de cerâmica e a base da blindagem inicia seu movimento, deformando-se elasticamente (CHOCRON, 1998). Esse estágio divide-se em duas fases, dependendo da velocidade do projétil em relação à velocidade da interface projétil-cerâmica; a primeira é a penetração do projétil sofrendo erosão (perdendo massa), e a segunda fase é a penetração do projétil com massa constante (GONÇALVES, 2000). Nesse estágio, é observada a importância das características do grão cerâmico (tamanho e formato) na blindagem, uma vez que é comparado com potentes ferramentas de cortes capazes de usinar com grande eficiência o material que constitui o projétil (MOTA, 2010). A Figura 5 ilustra o segundo estágio.

Figura 5 - Penetração do projétil durante o segundo estágio.

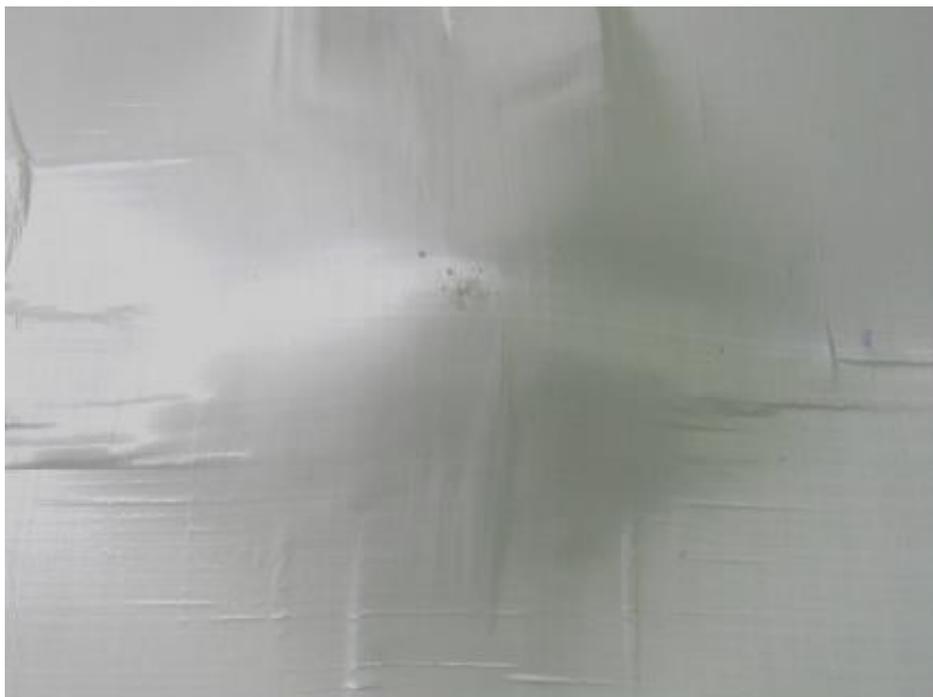


Fonte: Gonçalves (2000)

- **3º Estágio: Deformação plástica da camada posterior**

No último estágio, a camada posterior deforma-se plasticamente para absorver a energia cinética residual do projétil e dos fragmentos da própria cerâmica (GONÇALVES, 2000). O desempenho da cerâmica na blindagem híbrida é de extrema importância, pois deve garantir uma deformação posterior mínima, chamada de “calombo” residual, evitando danos colaterais (MOTA, 2010). Esta deformação da camada polimérica é mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Deformação plástica da camada polimérica: terceiro estágio.



Fonte: Mota (2010)

1.5 VITROCERÂMICAS

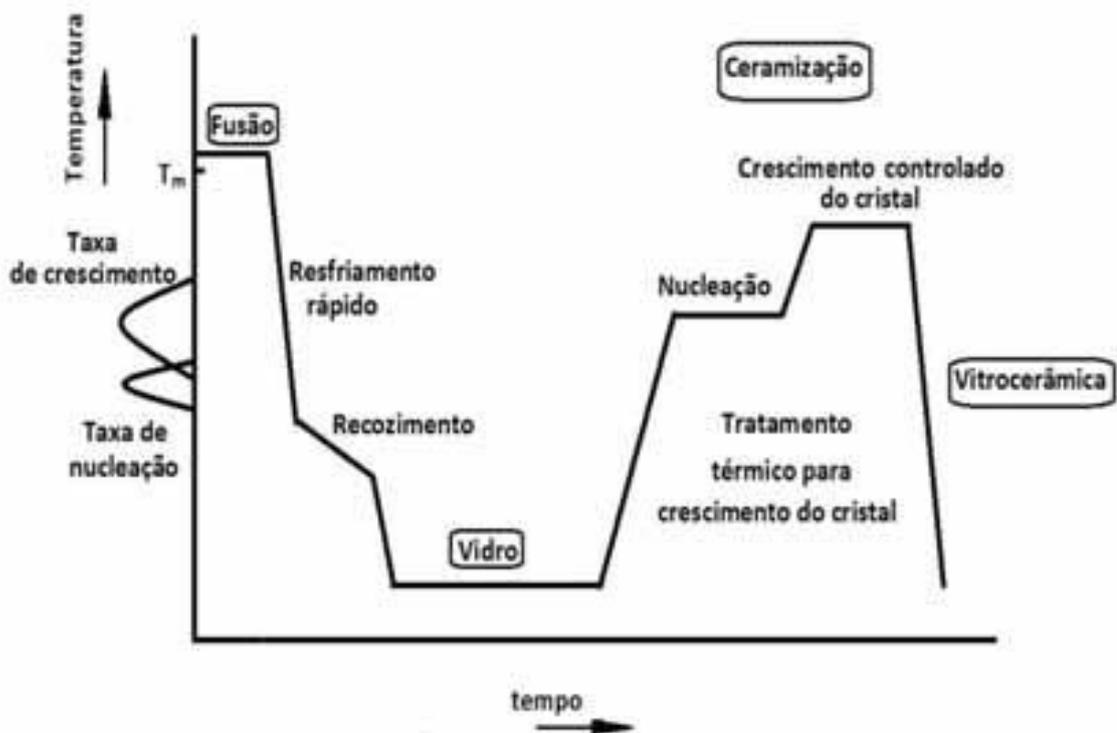
Os materiais vitrocerâmicos têm despertado grande interesse nos meios científico e tecnológico. As aplicações tecnológicas destes materiais, formulados a partir de matérias-primas puras (ou de síntese) ou de matérias-primas naturais, atingem vários campos: desde medicina, óptica, indústria aeroespacial, eletrônica, uso doméstico, até sua utilização como material de construção, revestimentos e pavimentos em indústrias, como matrizes vitrocerâmicas para isolamento de resíduos radioativos e industriais, devido a sua alta estabilidade química. A importância maior das várias aplicações está na elevada uniformidade da microestrutura das vitrocerâmicas, na ausência de porosidades, nas pequenas mudanças no volume durante a conversão do vidro em vitrocerâmica e no vasto intervalo de propriedades que podem ser obtidas por mudanças em composição e tratamento térmico (MOREIRA, 2004)

As duas cerâmicas mais utilizadas em blindagem balística são a alumina e o carbeto de boro. A alumina é eficiente contra armamentos mais leves, enquanto o carbeto de boro é indicado para blindagens contra armamentos mais pesados. A alumina possui massa específica de aproximadamente $3,96 \text{ g/cm}^3$, que leva a uma desvantagem em relação ao seu peso; enquanto o carbeto de boro apresenta massa específica de $2,52 \text{ g/cm}^3$, porém possui um custo muito elevado. As vitrocerâmicas são boas candidatas a aplicações em blindagem balística, pois oferecem um desempenho balístico semelhante à alumina, com massa específica equivalente ao carbeto de boro, além do custo ser aproximadamente metade do da alumina (MOREIRA, 2004).

Vitrocêramicas são definidas como sólidos policristalinos que apresentam uma fase vítrea residual sendo preparadas a partir da fusão e resfriamento de um vidro precursor, posteriormente sujeito a uma cristalização controlada, resultando na obtenção de um sólido com propriedades específicas (OLIVEIRA, 1996; STRAND, 1986). O conceito de cristalização controlada do vidro consiste na obtenção de uma fase cristalina a partir de uma fase vítrea na forma de pequenos cristais, cujo número, velocidade de crescimento e tamanho final são controlados por um tratamento térmico adequado (STRAND, 1986). O sucesso na preparação das vitrocerâmicas depende especialmente de assegurar a formação de um número suficientemente grande de núcleos cristalinos (da ordem de 10^{13} cristais/ m^3), que são distribuídos uniformemente no volume do vidro, e de que esses núcleos continuem a crescer (de 0,1 a 1 mm) até que a fase cristalina ocupe um volume entre 50 e 100% do volume original do vidro (MOREIRA, 2004; STRAND, 1986).

Na Figura 7, é apresentado o processo de obtenção de uma vitrocerâmica. A técnica mais comum usada consiste na fusão, conformação, nucleação induzida por catalisadores ou agentes nucleantes e crescimento de cristais no volume de peças monolíticas vítreas. Na composição do vidro base para obtenção de vitrocerâmicas, são adicionados os chamados agentes nucleantes, que têm como função induzir o processo de cristalização e influenciar as fases que irão se desenvolver. O processo de cristalização deve ser controlado e realizado através de um tratamento térmico adequado (SOUZA FILHO, 2013).

Figura 7 - Processo de obtenção de uma vitrocerâmica.



Fonte: Schaffer (1999).

O sistema escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foi o $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, conhecido como sistema LAS (Lítio-Alumino-Silicato), com adição de óxido de lítio (Li_2O), óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de titânio (TiO_2). Embora esteja entre os primeiros sistemas vitrocerâmicos desenvolvidos, o sistema LAS é um dos mais valiosos (SERBENA et al., 2011), pois permite a obtenção de vitrocerâmicas com alta resistência mecânica e apresenta a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas transparentes, o que o torna interessante para blindagens balísticas de para-brisas de aeronaves e automóveis. Segundo Moreira (2004), a adição de óxido de lítio (Li_2O) possibilita que o vidro base apresente uma menor viscosidade e uma menor temperatura de fusão, facilitando sua conformação. Óxido de zircônio (ZrO_2) e

óxido de titânio (TiO_2) foram adicionados como agentes nucleantes, segundo Idris e Khater (2007 apud REZVANI, 2010) a utilização simultânea destes dois núcleos cristalinos promove o crescimento das propriedades mecânicas de diversos sistemas vitrocerâmicos e apresenta uma condição de nucleação mais eficiente, quando comparada ao uso de somente um agente nucleante.

2 OBJETIVOS

Baixo peso e facilidade de manufatura, características comuns dos materiais cerâmicos, são propriedades muito importantes e desejáveis em aplicações em blindagem balística, como em coletes à prova de bala, aviões, helicópteros, cockpits, em proteções de importantes partes funcionais de aeronaves e viseiras de proteção usadas para desarmar artefatos de guerra (ZANOTTO, 2010).

A motivação para este trabalho é a constante demanda da área de blindagem balística por sistemas de proteção de baixo peso, que não interfiram na manobrabilidade e autonomia de aeronaves, ou no conforto e mobilidade do usuário, e que possuam excelente desempenho na proteção contra impacto balístico.

As vitrocerâmicas são excelentes candidatas a aplicações em blindagem balística, pois além de apresentarem as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos cristalinos, apresentam excelente conformabilidade devido a seu processo de obtenção. Este processo se inicia com um vidro, o que permite que todas as técnicas já conhecidas de processamento de vidros possam ser utilizadas para a obtenção de componentes vitrocerâmicos com formas complexas.

A partir dessas premissas, este trabalho teve como objetivo pesquisar e desenvolver vitrocerâmicas no sistema LAS (Lítio-Alumino-Silicato) de elevada resistência mecânica, com microdureza de pelo menos 10 GPa, para aplicações em blindagem balística, visando à obtenção de estruturas de blindagem com melhor relação desempenho/peso, comparadas às comerciais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS

Os materiais e a composição do vidro base utilizado para preparação das vitrocerâmicas foram definidos conforme Tabela 1. Os materiais foram pesados com suas respectivas proporções em peso, em balança analítica e, posteriormente, misturados com auxílio de um moinho excêntrico por um período de 60 minutos.

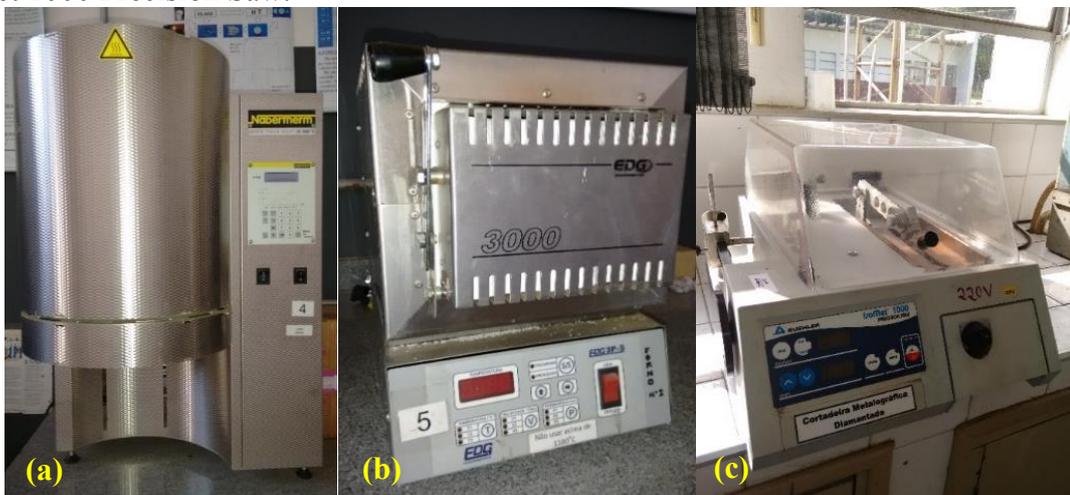
Tabela 1 - Composição do vidro base.

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	MgO	ZrSiO ₄	TiO ₂	Fe ₃ O ₄
% peso	62,0	17,5	8,0	5,5	4,5	2,0	0,5

Fonte: Autoria própria.

Os vidros foram fundidos em cadinhos de alumina ou ZAS (zircônia-alumina-sílica) a uma temperatura de 1620-1650°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em forno da Nabertherm e vazados em lingoteira de grafite. Em seguida, foram recozidos em forno tipo mufla da EDG modelo 3000 3P a uma temperatura de 600°C durante 4 horas. Após resfriamento sobre alumina eletrofundida, foram cortados em cortadeira metalográfica diamantada Buehler, modelo Isomet 1000 Precision Saw.

Figura 8- Equipamentos utilizados na preparação das vitrocerâmicas: (a) Forno Nabertherm; (b) Forno EDG modelo 3000 3P; (c) Cortadeira metalográfica diamantada Buehler modelo Isomet 1000 Precision Saw.



Fonte: Autoria própria.

Finalmente, para obtenção das vitrocerâmicas, as amostras de vidro foram submetidas a tratamentos térmicos de nucleação e cristalização em forno tipo mufla da EDG 3000 3P. Os tratamentos térmicos aplicados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tratamentos térmicos aplicados.

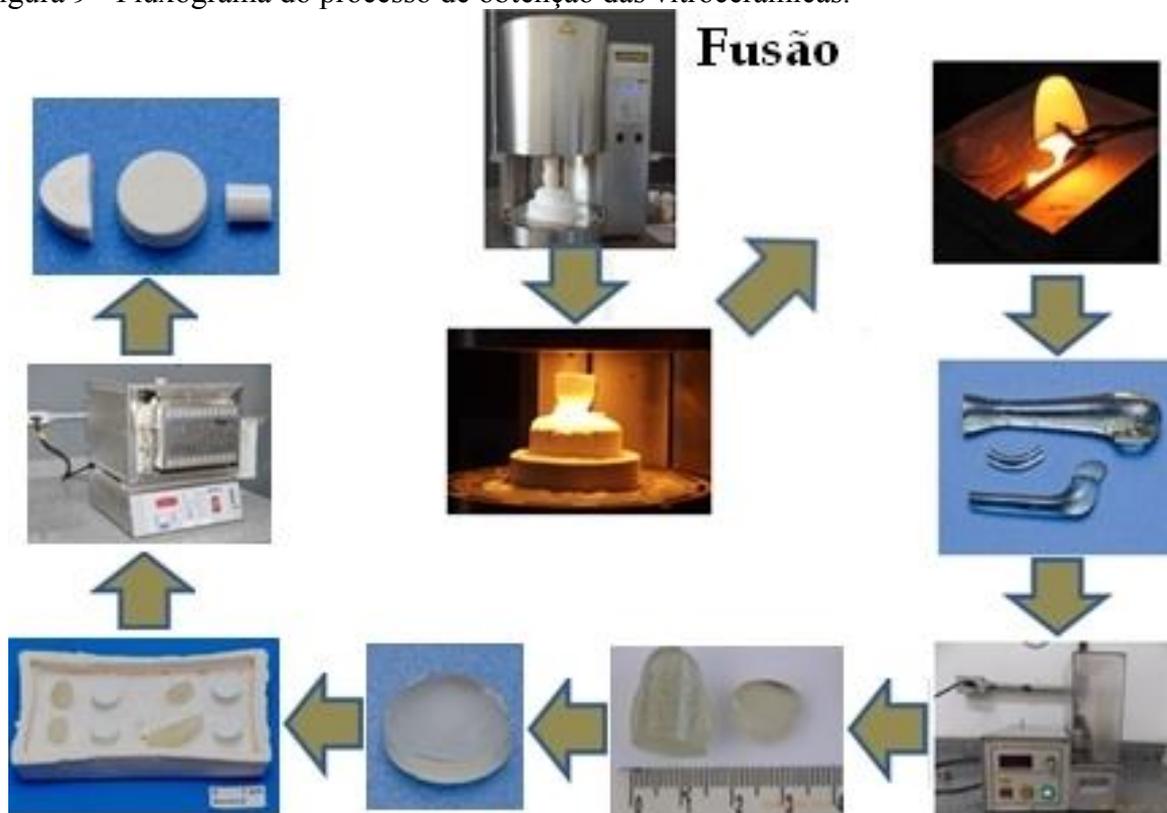
Amostra	Fusão	Recozimento	Nucleação	Cristalização	
Vidro Base CDP1	1620°C	600°C			<i>Temperatura</i>
	-	4h			<i>Duração</i>
	10°C/min				<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP2	1620°C	600°C	750°C	850°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	4h	4h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP3	1620°C	600°C	750°C	1100°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	4h	4h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP4	1620°C	600°C	600°C	1000°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	4h	4h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
Vidro Base CDP5	1650°C	600°C			<i>Temperatura</i>
	-	4h			<i>Duração</i>
	10°C/min				<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP6	1650°C	600°C	770°C	1100°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	1h	10h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP7	1650°C	600°C	780°C	1100°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	10h	1h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP8	1650°C	600°C	800°C	950°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	10h	10h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP9	1650°C	600°C	600°C	950°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	10h	2680min	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP10	1650°C	600°C	600°C	950°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	2680min	10h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP11	1650°C	600°C	600°C	950°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	2680min	2680min	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>
CDP12	1650°C	600°C	600°C	950°C	<i>Temperatura</i>
	-	4h	10h	10h	<i>Duração</i>
	10°C/min		5°C/min	2°C/min	<i>Taxa de aquecimento</i>

Fonte: Autoria própria.

A temperatura de fusão do vidro base CDP5 foi aumentada em 30°C em relação à temperatura de fusão do vidro base CDP1, a fim de diminuir a viscosidade do vidro fundido

durante o vertimento em lingoteira de grafite, facilitando a conformação. Os tratamentos térmicos das amostras foram definidos com base nas temperaturas de transição vítrea e de cristalização determinadas através de análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O fluxograma completo do processo de obtenção das vitrocerâmicas é apresentado na Figura 9. Todos os laboratórios e equipamentos utilizados para a preparação das vitrocerâmicas pertencem à Divisão de Materiais – AMR/IAE, do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial - DCTA, em São José dos Campos.

Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção das vitrocerâmicas.



Fonte¹: Melo (2015).

3.2 ANÁLISE TÉRMICA POR DSC

A análise térmica por DSC é importante no estudo da cristalização de vidros, pois, por meio desta, é possível determinar o intervalo de transição vítrea assim como a temperatura de cristalização. O conhecimento dessas temperaturas é de suma importância para se determinar as temperaturas dos tratamentos térmicos das amostras.

1 Figura fornecida pelo orientador Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo.

A análise por DSC foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos – LaMaV, da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, em equipamento Netzsch DSC 404 com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para os ensaios de microdureza Vickers, microscopia óptica e tenacidade a fratura, a preparação das amostras se deu através de embutimento em baquelite, em embutidora metalográfica Teclado, modelo EM30D. Seguido de lixamento, usando lixadeira metalográfica Struers modelo Knuth Rotor, com lixas na grana 180, 220, 400 e 600, sob lâmina d'água. Posteriormente, polimento em politriz mecânica Polypan, modelo Pantech, com pasta de diamante de 3 μm e, em seguida, de 1 μm . Finalmente, ataque químico com ácido fluorídrico (HF), na proporção 1:1, por 10 segundos.

Figura 10 - Equipamentos utilizados na preparação das amostras: (a) Embutidora metalográfica Teclado, modelo EM30D; (b) Lixadeira metalográfica Struers modelo Knuth Rotor; (c) Politriz mecânica Polypan, modelo Pantech.



Fonte: Autoria própria.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers foram efetuadas nas superfícies polidas das amostras em um microdurômetro da Future-Tech, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA. Foram feitos dez ensaios por amostra, utilizando cargas de 300 gf, durante 12 segundos.

Figura 11 - Microdurômetro Future-Tech



Fonte: Autoria própria.

3.4.2 Microscopia Óptica

Foi utilizado um microscópio óptico Zeiss modelo Ax10 Imager A2m, do Laboratório de Metalografia, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA. As imagens foram obtidas através de câmera Zeiss AxioCam modelo ICc 3 acoplada ao microscópio.

Figura 12 - Microscópio óptico Zeiss modelo Ax10 Imager A2m.



Fonte: Autoria própria.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O equipamento de MEV utilizado foi um LEO modelo 435 Vpi com EDS Oxford modelo 7059 acoplado, disponível na Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA.

Figura 13 - MEV da marca LEO modelo 435 Vpi



Fonte: Autoria própria.

3.4.4 Tenacidade à fratura

Para a determinação do valor do K_{IC} , foi utilizada a equação 1, desenvolvida por Anstis et al. (1981), os primeiros a estudar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos através de técnicas de indentação Vickers. Para geração e medição de trincas radiais, foram feitas indentações Vickers em microdurômetro Galileo modelo Isoscan HV1, aplicando-se cargas de 300gf (2,9421 N) durante 12 segundos

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde E é o módulo de elasticidade (GPa), H é a dureza Vickers (GPa), P é a carga de indentação (N) e c a média das medidas da trincas radiais (m).

3.4.5 Difractometria de raios-X (DRX)

Para a difratometria de raios-X, as amostras foram previamente trituradas em almofariz de ágata. Foi utilizado equipamento da marca PANalytical, modelo X'PertPRO 300, do

Laboratório de Difractometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA, utilizando radiação da linha $K\alpha$ do Cu. Para a indexação dos picos, utilizou-se o software Highscore Plus, com base de dados Pdf-2 Release 2013 do ICDD (International Centre for Diffraction).

Figura 14 - Equipamento para DRX da marca PANalytical, modelo X'PertPRO



Fonte: Autoria própria.

3.4.6 Método de refinamento de Rietveld

O método de Rietveld foi concebido em 1969 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld para o refinamento das estruturas cristalinas dos materiais na forma de pó, a partir das informações de difração de raios-X ou de nêutrons (RIETVELD, 1969). Hoje, este método permite realizar, simultaneamente, refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial (PAIVA-SANTOS, 2009).

Para a aplicação do método, os dados de difração são usados da forma como saíram do difratômetro, sem necessidade de qualquer tratamento como alisamento, correções de intensidade etc. Ou seja, os dados observados não sofrem qualquer tipo de alteração, o que segue o critério científico de que as observações não devem ser modificadas para serem analisadas. Apenas alguns cuidados são requeridos para realizar as medições, ou seja, a coleta de dados (GUTIERREZ ANTONIO, 2006).

No Método de Rietveld, parâmetros da estrutura cristalina, assim como outros parâmetros relacionados com as características físicas da amostra e com o alargamento instrumental, são refinados de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproxime o melhor possível do difratograma observado (GUTIERREZ ANTONIO, 2006). O método permite refinar a estrutura cristalina, porém não resolve uma estrutura desconhecida.

Assim deve-se ter um modelo estrutural (grupo espacial, cela unitária e posições atômicas), pode ser usado o arquivo CIF (Crystallographic Information File) para o início do refinamento (GUTIERREZ ANTONIO, 2010). Para a análise quantitativa de fases, ele é hoje o mais indicado, quando se conhece a estrutura cristalina de todas as fases presentes no material (PAIVA-SANTOS, 2009).

Neste trabalho, o método de Rietveld foi utilizado para análise de quantificação de fases cristalinas. O refinamento foi realizado utilizando o software GSAS (LARSON, 2001) em conjunto com a sua interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). As informações cristalográficas foram obtidas através de fichas CIF do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Como modelo de função de forma de pico, utilizou-se o pseudo-Voigt (Tipo 4). A linha de base foi modelada por uma função polinomial Chebyshev.

3.5 ENSAIO BALÍSTICO

A vitrocerâmica escolhida para os ensaios balísticos foi a da condição CDP10, decisão baseada nos resultados de tenacidade à fratura. Para confecção dos alvos, a composição foi inicialmente fundida e vertida em molde sextavado de grafite; sendo assim, produziram-se placas sextavadas de vitrocerâmica.

Figura 15 - Molde sextavado para confecção dos alvos para ensaio balístico.

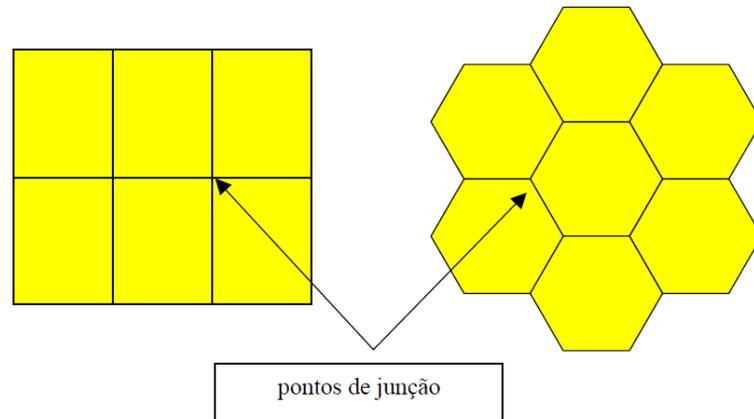


Fonte: Autoria própria.

Foram utilizadas placas de geometria hexagonal, por ser esta a mais indicada para se reduzir a vulnerabilidade da região blindada. Isso se deve ao menor número de placas adjacentes em torno dos pontos de contato entre as placas. Na Figura 16, é possível entender esta vulnerabilidade ao compararmos a geometria hexagonal com a quadrada; na quadrada, os pontos

de contato ficam localizados entre quatro placas adjacentes, enquanto na geometria hexagonal, o ponto comum de junção fica entre três placas apenas (GONÇALVES, 2000).

Figura 16 - Esquema de montagem utilizando as geometrias quadrada e hexagonal.



Fonte: Gonçalves (2000).

Os alvos para ensaios balísticos foram montados conforme especificações do projeto MAEAR-FINEP. Para a camada posterior, utilizou-se polietileno de ultra-alta massa molar Dyneema HB26 em 38 camadas. As placas sextavadas de vitrocerâmica foram recobertas com uma película de Nylon para permitir a recuperação dos fragmentos. Um exemplo de alvo pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 - Exemplo de alvo para ensaio balístico.



Fonte²: Melo (2016).

² Figura fornecida pelo orientador Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo.

De acordo com a norma, o alvo deve ser fixado de tal forma, que a face de impacto seja perpendicular à linha de voo do projétil. A bancada que fixa a blindagem deve permitir movimentos nas direções vertical e horizontal, possibilitando impactos em qualquer ponto do alvo. O aparato utilizado para o ensaio balístico, pertencente ao Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE/DCTA, é apresentado na Figura 18. Para o ensaio, foram utilizados projéteis 7.62 e 5.56.

Figura 18 - Aparato para ensaio balístico.



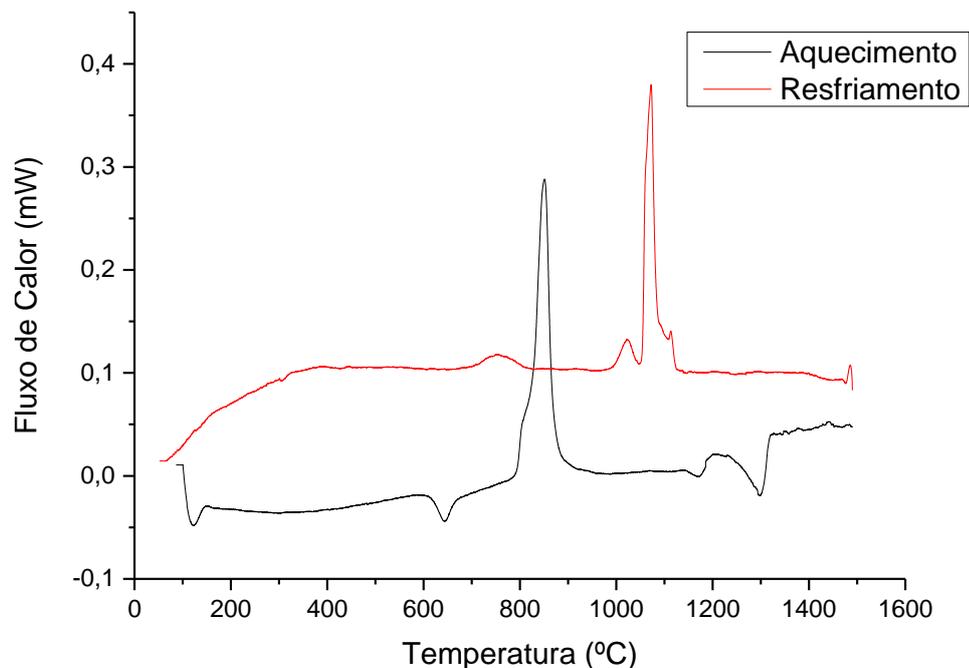
Fonte: Bürguer (2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE TÉRMICA POR DSC

Para entender melhor o processo de cristalização e diminuir a fase vítrea remanescente presente nas primeiras amostras analisadas (CDP2, CDP3 e CDP4), foi realizado um estudo por Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em que foram identificadas a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização, sendo respectivamente 612°C e 851°C, conforme Figura 19.

Figura 19 - DSC: Curvas de aquecimento e resfriamento



Fonte: Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) – UFSCar.

4.2 MICRODUREZA VICKERS

Na Tabela 3, são apresentados os valores médios de microdureza Vickers das amostras. Comparando os valores de microdureza das vitrocerâmicas fundidas a 1620°C (CDP2, CDP3 e CDP4) com o vidro base (CDP1), observa-se que houve um pequeno ganho nesta propriedade mecânica após tratamento térmico, porém não foi muito significativo. Os tratamentos térmicos destas amostras foram determinados sem conhecimento das temperaturas precisas de transição vítrea e cristalização, obtidas através de análise térmica por DSC.

Tabela 3 - Valores de microdureza das vitrocerâmicas.

Amostra	Fusão	Recozimento	Nucleação	Cristalização	Microdureza (GPa)	
					Valor	Desvio Padrão
Vidro Base CDP1	1620°C 10°C/min	600°C 4h	-	-	6,37	0,12
CDP2	1620°C 10°C/min	600°C 4h	750°C 4h 5°C/min	850°C 4h 2°C/min	6,49	0,56
CDP3	1620°C 10°C/min	600°C 4h	750°C 4h 5°C/min	1100°C 4h 2°C/min	6,65	0,97
CDP4	1620°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 4h 5°C/min	1000°C 4h 2°C/min	6,69	0,63
Vidro Base CDP5	1650°C 10°C/min	600°C 4h	-	-	6,46	0,15
CDP6	1650°C 10°C/min	600°C 4h	770°C 1h 5°C/min	1100°C 10h 2°C/min	7,89	0,35
CDP7	1650°C 10°C/min	600°C 4h	780°C 10h 5°C/min	1100°C 1h 2°C/min	7,55	0,25
CDP8	1650°C 10°C/min	600°C 4h	800°C 10h 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	8,26	0,37
CDP9	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 10h 5°C/min	950°C 2680min 2°C/min	11,64	0,69
CDP10	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 2680min 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	12,02	0,62
CDP11	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 2680min 5°C/min	950°C 2680min 2°C/min	12,26	0,41
CDP12	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 10h 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	11,89	0,28

Fonte: Autoria própria.

Como as primeiras amostras não atingiram o valor objetivado de microdureza – pelo menos 10 GPa –, novos tratamentos térmicos foram definidos com base nas temperaturas de transição vítrea e de cristalização, alterando-se as temperaturas de nucleação e cristalização, assim como os patamares em cada temperatura. A partir destes dados, as amostras CDP6 a CDP12 foram preparadas. Observaram-se valores de microdureza significativamente superiores, comparados aos do vidro base (CDP5).

Notou-se que as condições aplicadas às amostras CDP9 a CDP12, que consistiram em: maiores tempos de nucleação e cristalização, em conjunto com temperatura de nucleação um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea, e temperatura de cristalização um pouco acima da temperatura de cristalização do material, geraram vitrocerâmicas de elevada microdureza, ideais para aplicação em proteção balística.

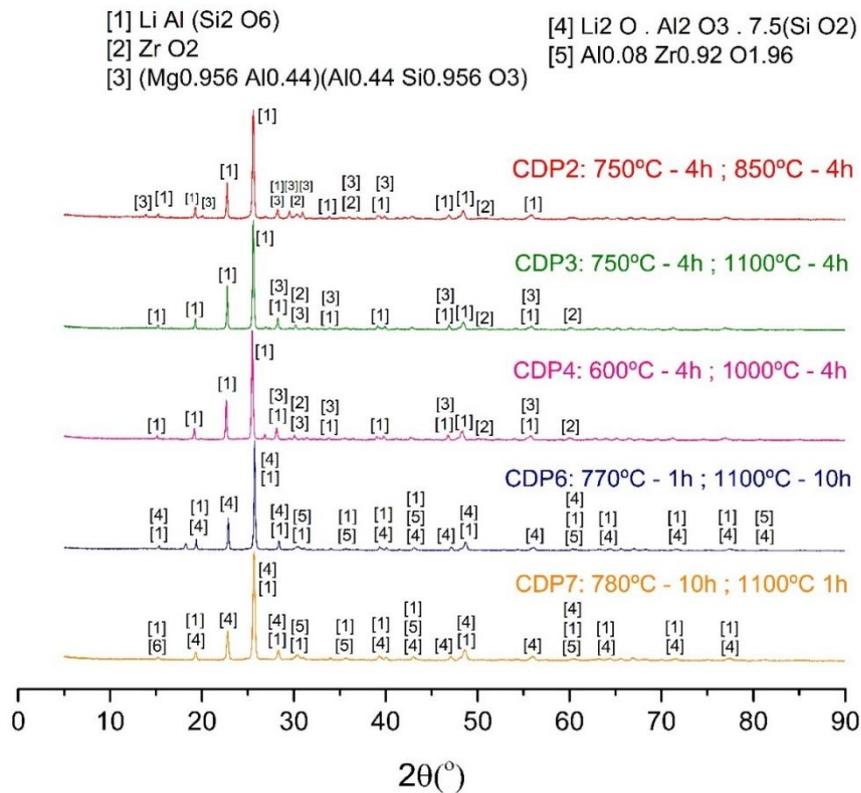
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas das amostras são apresentados na Figura 20 e 21. Nas amostras CPD2, CDP3, CDP4, CDP6 e CDP7, a fase principal encontrada foi silicato de alumínio e lítio ($\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$). Também foram encontradas fases de óxido de zircônio (ZrO_2) e silicato de alumínio e magnésio ($\text{Mg}_{0.956}\text{Al}_{0.44}(\text{Al}_{0.44}\text{Si}_{0.956}\text{O}_3)$) nas amostras CPD2, CDP3 e CDP4. E nas amostras CDP6 e CDP7, foram encontrados silicato de alumínio e lítio ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.7.5\text{SiO}_2$) e óxido de alumínio e zircônio ($\text{Al}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$).

Para as amostras de CDP8 a CDP12, as fases principais encontradas foram virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$) e dióxido de silício (SiO_2).

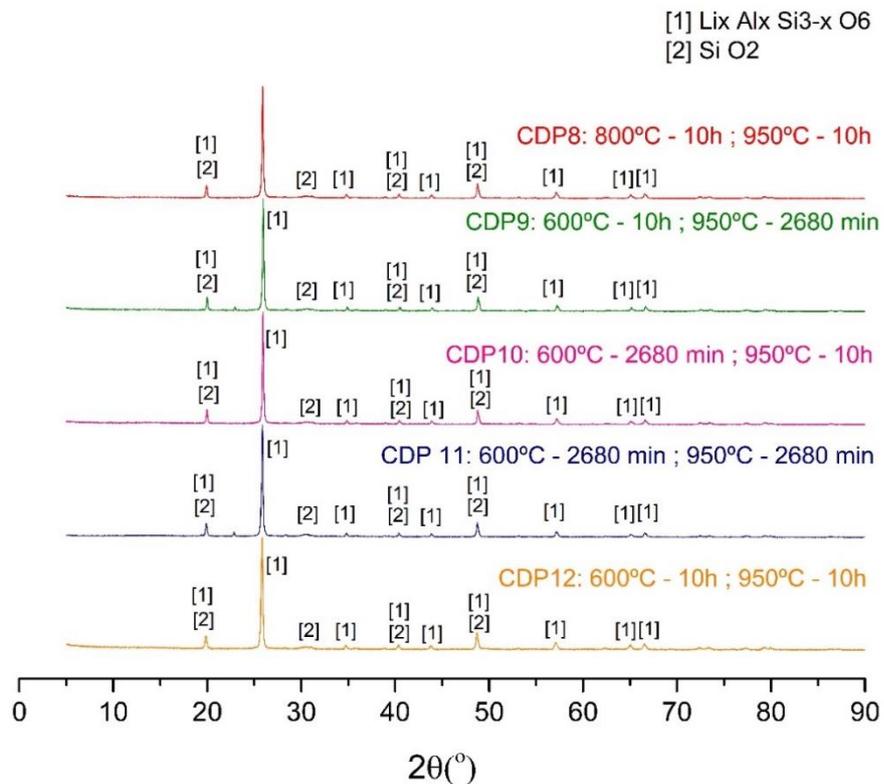
As vitrocerâmicas que resultaram em maiores valores de microdureza apresentaram como fases principais virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$) e dióxido de silício (SiO_2), como demonstra a Tabela 4.

Figura 20 - DRX das amostras CDP2 a CDP7.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21 - DRX das amostras CDP8 a CDP12.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Fases encontradas no DRX e valores de microdureza das vitrocerâmicas.

Amostra	Nucleação	Cristalização	Microdureza (GPa)		Fases encontradas DRX
			Valor	Desvio Padrão	
CDP2	750°C 4h 5°C/min	850°C 4h 2°C/min	6,49	0,56	Silicato de Alumínio e Lítio (LiAl(Si ₂ O ₆)) Óxido de Zircônio (ZrO ₂) Silicato de Alumínio e Magnésio (Mg _{0.956} Al _{0.44})(Al _{0.44} Si _{0.956} O ₃)
CDP3	750°C 4h 5°C/min	1100°C 4h 2°C/min	6,65	0,97	Silicato de Alumínio e Lítio (LiAl(Si ₂ O ₆)) Óxido de Zircônio (ZrO ₂) Silicato de Alumínio e Magnésio (Mg _{0.956} Al _{0.44})(Al _{0.44} Si _{0.956} O ₃)
CDP4	600°C 4h 5°C/min	1000°C 4h 2°C/min	6,69	0,63	Silicato de Alumínio e Lítio (LiAl(Si ₂ O ₆)) Óxido de Zircônio (ZrO ₂) Silicato de Alumínio e Magnésio (Mg _{0.956} Al _{0.44})(Al _{0.44} Si _{0.956} O ₃)
CDP6	770°C 1h 5°C/min	1100°C 10h 2°C/min	7,89	0,35	Silicato de Alumínio e Lítio (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .7.5SiO ₂) Óxido de Alumínio e Zircônio (Al _{0.08} Zr _{0.92} O _{1.96}) Silicato de Alumínio e Lítio (LiAlSi ₂ O ₆)
CDP7	780°C 10h 5°C/min	1100°C 1h 2°C/min	7,55	0,25	Silicato de Alumínio e Lítio (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .7.5SiO ₂) Óxido de Alumínio e Zircônio (Al _{0.08} Zr _{0.92} O _{1.96}) Silicato de Alumínio e Lítio (LiAlSi ₂ O ₆)
CDP8	800°C 10h 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	8,26	0,37	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Dióxido de silício (SiO ₂)
CDP9	600°C 10h 5°C/min	950°C 2680min 2°C/min	11,64	0,69	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Dióxido de silício (SiO ₂)
CDP10	600°C 2680min 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	12,02	0,62	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Dióxido de silício (SiO ₂)
CDP11	600°C 2680min 5°C/min	950°C 2680min 2°C/min	12,26	0,41	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Dióxido de silício (SiO ₂)
CDP12	600°C 10h 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	11,89	0,28	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Dióxido de silício (SiO ₂)

Fonte: Autoria própria.

4.4 MICROSCOPIA

Foram obtidas por MO e MEV micrografias com ataque químico das amostras CDP2, CDP3 e CDP4. Com base nas micrografias, apresentadas na Figura 22, observou-se a presença de uma quantidade de fase vítrea acima do esperado, bem distribuída por todas as amostras, indicando homogeneidade no processamento.

O ataque químico foi muito forte e impossibilitou a visualização dos contornos de grão por MEV, porém evidenciou a grande quantidade de fase vítrea remanescente após os processos de nucleação e cristalização, o que explica o pouco aumento dos valores de microdureza dessas amostras em relação ao vidro base após tratamento térmico. Esta grande quantidade de fase vítrea pode ser observada para o CDP2 na Figura 22-c.

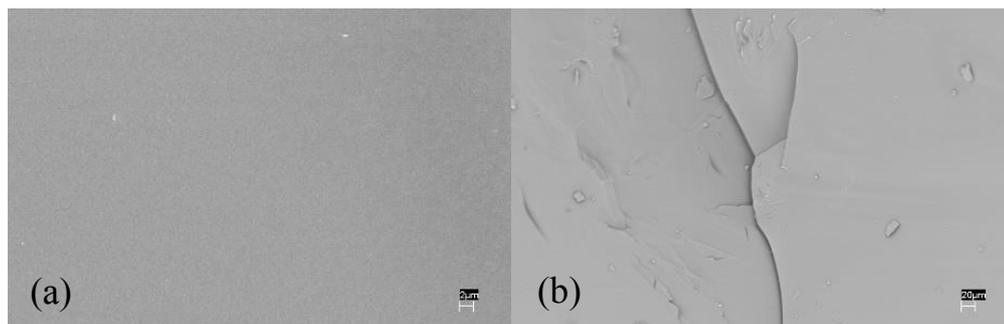
Figura 22 - Microscopia óptica (a) sem ataque, (b) com ataque e (c) MEV da amostra CP2.



Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise por MEV das amostras CDP6 a CDP12, foi observado que todas as amostras apresentaram as mesmas características, eram livres de poros e densas, como pode ser observado na Figura 23-a. Na Figura 23-b, é possível observar uma fratura que sofreu desvios durante a propagação da trinca, provavelmente devido à presença de zircônia.

Figura 23 - MEV da amostra CDP11: (a) Superfície da amostra 10000x; (b) Fratura 500x.



Fonte: Autoria própria.

4.5 TENACIDADE À FRATURA

Os resultados do cálculo K_{IC} estão dispostos na Tabela 5. Pôde-se observar que a tenacidade à fratura das vitrocerâmicas apresentou variação. As amostras que apresentaram menores resultados de microdureza (CDP6 e CDP7) apresentaram valores mais altos de K_{IC} , ou seja, são mais tenazes, enquanto as amostras que apresentaram menores valores de microdureza apresentaram uma menor tenacidade, sendo a amostra CDP10 a que apresentou menor valor de K_{IC} . A variação nos valores de tenacidade à fratura das amostras pode ser justificada devido à presença de fase vítrea residual, assim como pela presença de bolhas formadas durante o processamento das mesmas.

Tabela 5 - Valores de K_{IC} das amostras.

Amostra	Média das trincas radiais (mm)	Microdureza (GPa)		Carga (N)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
		Média	Desvio		
CDP6	0,02174	7,89	0,35	2,9421	1,9138
CDP7	0,02224	7,55	0,25	2,9421	1,8908
CDP8	0,02797	8,26	0,37	2,9421	1,2817
CDP9	0,02466	11,64	0,69	2,9421	1,3043
CDP10	0,0292	12,02	0,62	2,9421	0,9961
CDP11	0,02609	12,26	0,41	2,9421	1,1678
CDP12	0,02866	11,89	0,28	2,9421	1,0300

Fonte: Autoria própria.

4.6 MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

No conjunto das amostras analisadas pelo método de Rietveld (CDP8 a CDP12), foram encontradas as fases Virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$) e Dióxido de silício (SiO_2). Na Tabela 6, são apresentados os resultados da quantificação destas fases.

As quantificações da Virgilita variaram de 91,38 a 100,00%; e as quantificações do dióxido de silício variaram de 0,00 a 8,62%. Provavelmente, uma maior quantidade de dióxido de silício está relacionada a uma menor microdureza, já que a amostra que apresentou a maior quantidade desta fase foi a que apresentou a menor microdureza dentre as amostras analisadas pelo método de Rietveld. Para descrever a qualidade do refinamento, foram observados os índices dos mínimos quadrados (χ^2) e Rwp, cujo intervalo ideal é de 2 a 10%. Pôde-se observar que, para todas as amostras, os valores de χ^2 foram próximos de 1, e os valores de Rwp se encontraram na faixa ideal, confirmando a qualidade do refinamento. Foram analisadas somente as amostras CDP8 a CDP12, pois não foram encontradas todas as fichas com extensão CIF referentes às fases das amostras CDP6 e CDP7, necessárias para a aplicação do método de Rietveld por meio do software GSAS (LARSON, 2001).

Tabela 6 - Quantificação das fases cristalinas determinadas pelo método de Rietveld.

Amostra	χ^2	Rwp (%)	Fase 1			Fase 2		
			Fase	%	Desvio (%)	Fase	%	Desvio (%)
CDP8	2,019	8,19	$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$	91,40%	0,03%	SiO_2	8,62%	0,64%
CDP9	2,442	9,99	$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$	98,60%	0,01%	SiO_2	1,39%	0,37%
CDP10	2,367	9,40	$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$	100,00%	0,00%	SiO_2	0,00%	3,01%
CDP11	2,816	8,87	$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$	93,20%	0,03%	SiO_2	6,80%	0,84%
CDP12	1,749	8,63	$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$	92,61%	0,03%	SiO_2	7,39%	1,85%

Fonte: Autoria própria.

4.7 ENSAIO BALÍSTICO

Algumas importantes definições devem ser feitas para a perfeita compreensão do ensaio balístico:

- Penetração completa (PC) - Ocorre quando o projétil, seus fragmentos ou qualquer fragmento da própria blindagem perfuram a placa testemunha, permitindo a passagem de luz, ou seja, a blindagem falha. Para se efetuar esta verificação, aproxima-se a placa testemunha de uma lâmpada de 60 watts e 110 volts;
- Penetração parcial (PP) - Ocorre quando a blindagem suporta o projétil e seus fragmentos, bem como os próprios fragmentos do material da blindagem, deixando intacta a placa testemunha.

A Tabela 7 apresenta o resultado do ensaio balístico nos alvos com a vitrocerâmica CDP10.

Tabela 7 - Resultados do Ensaio Balístico

Material	Calibre (massa do projétil)	Velocidade (m/s)	Energia Cinética (J)	Resultado do Ensaio Balístico
Vitrocêramica CDP10 (VC+PU+PE)	7.62	848	3490	PP
Vitrocêramica CDP10 (VC+PU+PE)	5.56 (3,5 g)	1.002	1757	PP
Placa de POLIETILENO *	5.56 (3,5 g)	1.002	1557	PC

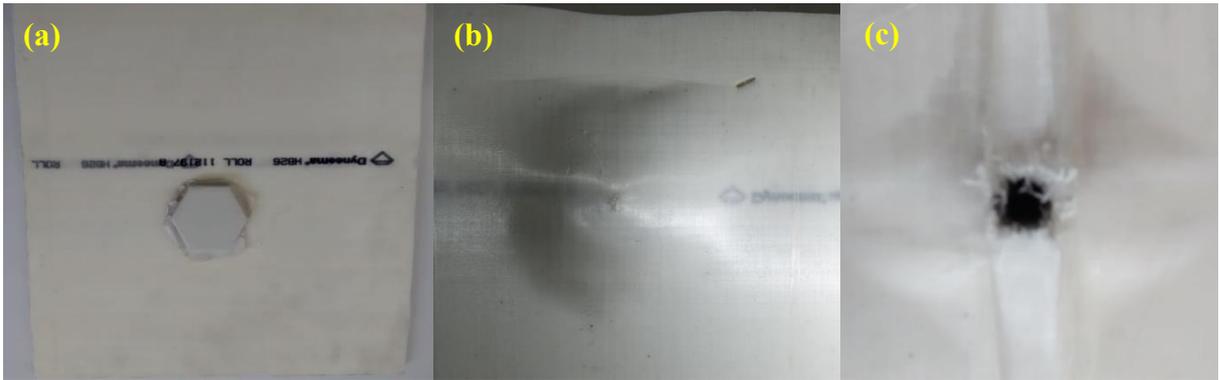
*Placa balística de Polietileno de Ultra-alta massa molar (Dyneema HB26 – 38 camadas)

Fonte: A autoria própria.

Em ambos casos, tanto frente ao projétil 7.62 como frente ao projétil 5.56, houve penetração parcial (PP) nos alvos com as vitrocerâmicas CDP10 após os ensaios balísticos, ou seja, apenas as placas de vitrocerâmica foram fragmentadas após o impacto; as placas de Dyneema (PE) deformaram-se, e os projéteis não atravessaram, como pode ser observado nos detalhes da Figura 24-b. Na Figura 24-c, observa-se um alvo após disparo de projétil, 5.56

composto somente da placa de PE, é possível notar que o projétil atravessou facilmente, ocorrendo uma penetração completa (PC), indicando a importância da presença da vitrocerâmica para a eficácia da blindagem balística para os projéteis utilizados.

Figura 24 - (a) Alvo para ensaio balístico; (b) Deformação permanente provocada na parte posterior do alvo após ensaio balístico com projétil 7.62. Note que não há perfuração completa da camada de polietileno de ultra alta massa molar; (c) Penetração provocada por um disparo de projétil 5.56 diretamente na placa de PE.



Fonte³: Melo (2016).

3 Figura fornecida pelo orientador Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo.

5 CONCLUSÃO

É possível produzir vitrocerâmicas do sistema LAS (Lítio-Alumino-Silicato) com microdureza acima de 10 GPa. Para se obter tal resultado, o tratamento térmico aplicado deve apresentar longo patamar de nucleação, assim como um longo patamar de cristalização. A temperatura definida para nucleação deve ser um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea do material, enquanto a temperatura definida para cristalização deve ser um pouco acima da temperatura de cristalização do material.

O refinamento das estruturas pelo método de Rietveld permitiu diferenciar os teores de todas as fases cristalinas identificadas. Determinou-se que as vitrocerâmicas estudadas com potencial para aplicações em blindagem balística apresentam elevado teor de Virgilita.

Através do ensaio balístico, comprovou-se que as vitrocerâmicas monolíticas nas condições do CDP10 apresentam resultados muito promissores, devido ao seu excelente desempenho balístico e sua boa conformabilidade. Apesar das dificuldades tecnológicas de se produzirem placas sextavadas de vitrocerâmicas monolíticas em ambiente laboratorial, através do investimento adequado, é possível, em curto prazo, a produção das mesmas em escala piloto e até mesmo industrial.

REFERÊNCIAS

- ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P; LAWN, B.R.; MARSHALL, D. B. A. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.
- CHOCRON BENLOULO, I. S.; SÁNCHEZ-GALVEZ, V. A New Analytical Model to Simulate Impact onto Ceramic/Composite Armors. **International Journal of Impact Engineering**, v. 21, n. 6, p. 461-471, 1998.
- DINGENEN J. L. J. V. High performance dyneema fibers in composites. **Materials and Design**, v. 10, n. 2, p. 101-104, 1989.
- GATENS, Kathy. **Retooling armor: INEEL researches bring high-tech solutions to an ancient problem.** [S.l.]: INEEL, 2002.
- GONÇALVES, D. P. **Análise e investigação de impactos em blindagem mista cerâmica/metal.** 2000. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.
- GRAHL, C. L. Saving lives with ceramic armor. **Ceramic Industry Magazine**, v. 153, n. 6, p. 29, 2003.
- GUTIERREZ ANTONIO, S. **Aplicação da difração de raios X por policristais e do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos.** 2010. 161 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- GUTIERREZ ANTONIO, S. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni_{1-δ}Co_δFe₂O₄ preparado por Reação de Combustão.** 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- HORSFALL, I.; AUSTIN, S. J.E BISHOP, W. Structural Ballistic Armour for Transport Aircraft. **Materials & Design**, v. 21, n. 1, p. 19-25, 1999.
- LEE, S. M. (Ed.). **International Encyclopedia of Composites.** New York: [s.n.], 1991. 6. v.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS).** Los Alamos: National Laboratory, 2001.
- MOREIRA, J. P. **Vitro-Cerâmicas Utilizadas em Blindagem Balística.** 2004. 80f. Tese (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.
- MOTA, J. M. **Desenvolvimento de compósitos híbridos polímero/cerâmica para blindagem balística.** 2010. 100 f. Tese (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

OLIVEIRA, A. P. N. et al. Physical properties of quenched glass in Li₂O-ZrO₂-SiO₂ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 4, p. 1092-1094, 1996.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld**. Araraquara: Instituto de Química, Unesp, 2009.

REZVANI, M. The effect of complex nucleating agent on the physical and chemical properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramic. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, v. 7, p. 8-15, 2010.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

SCHAFFER, J. P. **The science and design of engineering materials**. 2. ed. [S.l.]: WCB/Mc Grow-Hill, 1999.

SERBENA, F. C. et al. Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. **The American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1206-1214, 2011.

SOUZA FILHO, M. P. **Vitrocerâmicas de alta resistência mecânica obtidas a partir da cristalização do sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-Li₂O com adição ZrO₂ e B₂O₃**. 2013. 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

STRAND, Z. Glass-ceramic materials. In: **Glass Science and Technology**. New York: Elsevier, 1986. 8. v., p. 268.

TAPLIN, D. **Greece and the Hellenistic World**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1988.

TORRES, M. F. C. **Simulação do desempenho balístico de blindagem mista cerâmica/compósito**. 2005. 95 f. Tese (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**. v.34, n. 2, p. 210–213, 2001.

VIECHNICKI, Dennis J.; SLAVIN, Michael J.; KLIMAN, Morton I. Development and current status of armor ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 70, n. 6, p. 1035-1039, 1991.

WILKINS, L; GUINAN, M.W. Impact of cylinders on a rigid boundary. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 3, p. 1200-1206, 1973.

WILKINS, M. L. Mechanics of penetration and perforation. **International Journal of Engineering Science**, v. 16, n.11, p. 793-807, 1978.

WILKINS, M. L. **Use of Boron Compounds in Lightweight Armor**. Livermore: Lawrence Livermore Laboratory, UCRL, 1978.

WOODWARD, R.L. A Simple One-Dimensional Approach to Modeling Ceramic Composite Armour Defeat. **International Journal of Impact Engineering**, v. 9, n. 4, p. 455-474, 1990.

XAVIER, C.; COSTA, C.R.C. Estudo do Comportamento Mecânico de Placas de Alumina Sob Impacto Balístico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 28, Belo Horizonte, 1984. **Anais...** Belo Horizonte: [s.n.], 1984.

ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics, **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 89, n. 8, p. 19–27, 2010.

APÊNDICE – MÉTODO DE RIETVELD: PROCEDIMENTO ADOTADO

1. COLETA DE DADOS

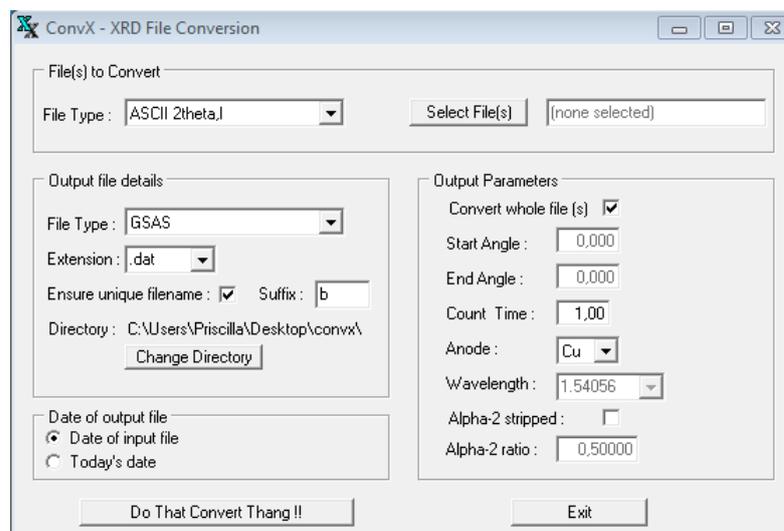
Para iniciar a análise por meio do Método de Rietveld (MR), foram obtidos os histogramas das amostras através de difração de raios-X (DRX). Por meio do DRX, foram detectadas as fases presentes nas amostras. Posteriormente, foi necessário recolher todas fichas CIF das fases encontradas, fichas estas que são disponibilizadas pelo ICSD (The Inorganic Crystal Structure Database) e podem ser localizadas através dos códigos de referência das fases encontradas (por exemplo: código 00-031-0707 para a fase Virgilita)

2. PREPARAÇÃO DE ARQUIVOS

O software escolhido para o MR foi o GSAS, em conjunto com sua interface gráfica EXPGUI para Microsoft Windows. Para poder aplicar o MR nas amostras, foi necessário converter os arquivos dos histogramas gerados no DRX em uma extensão compatível com o software GSAS. Para tal, foi utilizado o software ConvX.

No ConvX, foram selecionados os seguintes parâmetros de conversão:

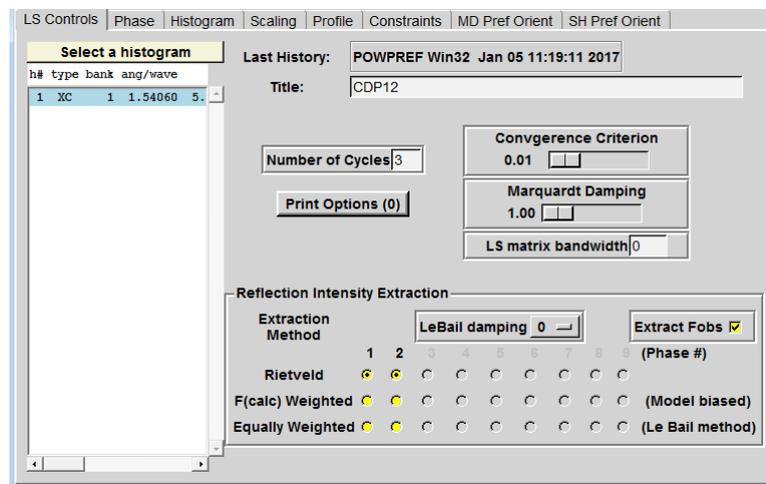
- File to Convert – File Type: ASCII 2theta,I
- Output File details - File Type: GSAS
- Output File details - Extension: .dat
- Output Parameters - Anode: Cu



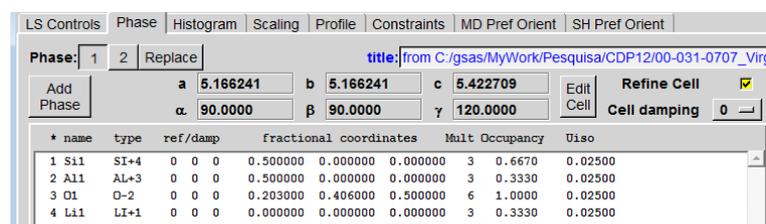
3. REFINAMENTO DE RIETVELD ATRAVÉS DO SOFTWARE GSAS

Para o refinamento por MR de cada amostra, foram realizadas as seguintes etapas:

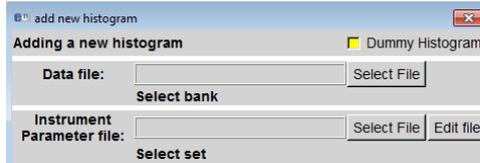
- **1º Passo:** Início de um novo arquivo através interface gráfica EXPGUI do software GSAS.
- **2º Passo:** Na aba *LS Controls*, foi selecionada a opção *Extract Fobs*, e optou-se por 3 ciclos por refinamento (*Number of Cycles*)



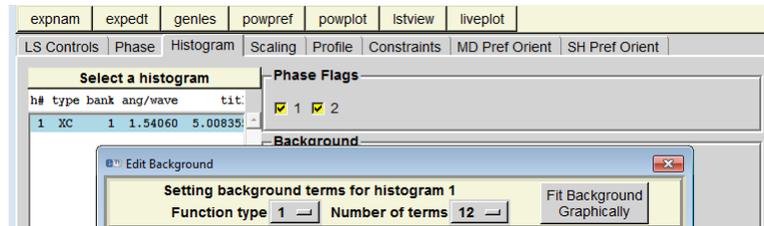
- **3º Passo:** Foram adicionadas as respectivas fichas CIF na aba *Phase* em *Add Phase*. Foi preciso garantir que os parâmetros *Uiso* sempre fossem iguais a 0,0250.



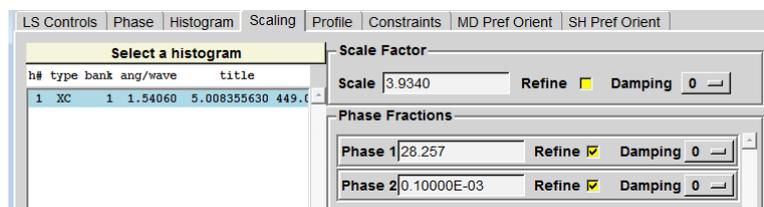
- **4º Passo:** Na aba *Histogram*, foi selecionado *Add New Histogram*. Na opção *Data file*, carregou-se o arquivo do histograma, convertido através do software ConvX. Na opção *Instrument Parameter File*, foi carregado o arquivo dos parâmetros do equipamento de DRX utilizado, conhecido como LeBail.



- **5º Passo:** Ainda na aba *Histogram*, em *Edit Background*, selecionou-se em *Function type* a função “*1 – Shifted Chebyshev*”. O número de termos do polinômio da função foi aumentado gradualmente durante o refinamento na opção *Number of terms*, a fim de melhorar o ajuste do *background* do histograma, calculado ao histograma obtido experimentalmente.

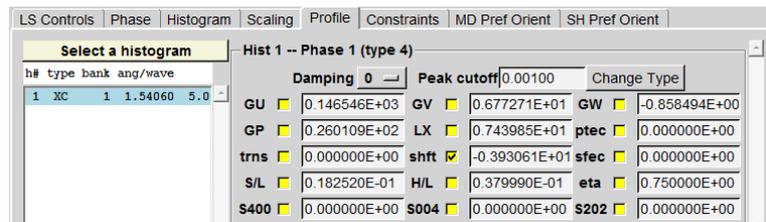


- **6º Passo:** Após o ajuste do background, selecionou-se a opção *powpref*.
- **7º Passo:** Na aba *Scaling*, fez-se o refinamento somente da escala (*Scale*).
- **8º Passo:** Ainda na aba *Scaling*, fez-se o refinamento de todas as fases, desmarcando a opção de refinamento da escala.



- **9º Passo:** Na aba *Profile*, em *Change Type*, selecionou-se a função tipo 4 para todas as fases. Posteriormente, foi feito o refinamento do parâmetro *shift*, também para todas as fases.
- **10º Passo:** Na aba *Phase*, refinaram-se todas as fases através da opção *Refine Cell*.

- **11º Passo:** Ainda na aba *Profile*, fez-se o refinamento dos parâmetros *LX*, *GP* e *GU* respectivamente para cada fase, iniciando-se por aquela de maior fração. Para cada um destes parâmetros, foi feito o número de refinamentos necessários para se atingir um índice de mínimos quadrados (χ^2) o mais próximo possível de 1. Ao final, foram refinados os parâmetros *S/L* e *H/L* uma única vez.



- **12º Passo:** Finalmente, foi possível gerar o relatório dos resultados através da opção *Istview*. Também foi possível verificar os resultados de forma gráfica através da opção *Liveplot*. A figura abaixo apresenta o resultado gráfico do refinamento da amostra CDP12.

