



Vol. XXXIV - EDIÇÃO ESPECIAL / 2017

Revista Militar de

Ciência e Tecnologia

Versão on-line: ISSN 2316-4522

ARTIGOS

- AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA DE IMPACTO IZOD EM COMPÓSITOS DA MATRIZ DE POLIÉSTER REFORÇADA DE TECIDO DE FIQUE E MANTA DE CURAUÁ.....** 3
Daniel P Montenegro, Gabriel P Teodoro, João P Q Caldas, Pedro V F da Silva, Roberto F F Moura, Thiago E Y Pires, Yugo Nihari, Sergio N Monteiro, Artur C Pereira, Noan T Simonassi
- CARACTERIZAÇÃO DE FRATURAS FRÁGIL E DÚCTIL EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)** 5
Hugo G A da Silva, Efísio A R Neto, Paulo Di B Esteves, João V T R Paz, Luís D de C Neto, Matheus da S Domingos, Mikael A H Iwamoto, Marcelo H P da Silva.
- ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DA ALUMINA COM ADIÇÃO DE NIÓBIA E FLUORETO DE LÍTIO COM VARIAÇÃO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO.....** 8
Afonso P Moraes, Ytalo B Martins, Bruno E O Carvalho, Gabriel D V Furtuoso, Guilherme V Scheeren, Jheison L Santos, Pedro H A Costa, Vinícius D Jorge, Alaelson V Gomes.
- ANÁLISE EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)
DE RESÍDUO DE TIRO** 10
Renato M Abreu, Juarés B de A Júnior, Pedro F Azevedo, Rafael C Mansour, William R Machado e Marcelo H P da Silva.
- RESISTÊNCIA A TRAÇÃO E FLEXÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLICARBONATO REFORÇADOS COM FIBRA NATURAL DE SISAL.....** 13
Noan T Simonassi, Ana Goulart, Douglas de M Félix, Gabriel C F Cunha, Hans W Glück, Igor L Reinaldo, Leonardo F Pessanha, Flávio J H T V Ramos.
- ANÁLISE DE TENSÃO RESIDUAL POR MEIO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..** 15
Fernanda Moura de Andrade de Brito, Gabriel Gonçalves Ribeiro, Gabriel da Silva de Carvalho, Hugo Serrão Ribeiro Borges, Juciane Maria Alves, Lucas Alexandre Gonçalves Lima, Luiz Paulo Mendonça Brandão, Rebeca Pinheiro dos Reis
- VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS NANOPARTÍCULAS DE Co-Zn E Ni-Zn UTILIZANDO O MÉTODO DE ARRASTE** 17
Hugo C. de O. Freitas, João Vitor B. Salgado, Ryan R. M. R. da Silva, Breno de S. Mendes, Laurent Y. E. R. Cheret, Célio J. M. Lopes, Letícia S. Aguilera, André B. H. S. Figueiredo.
- ANÁLISE DA DEFORMAÇÃO DE PLASTILINA EM SISTEMAS DE BLINDAGEM MULTICAMADA TENDO COMO CAMADA INTERMEDIÁRIA COMPÓSITO DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADA COM MANTA DE JUTA** 20
Foluke Salgado de Assis, Sergio Neves Monteiro, Letícia Purgato Lins, Marcus Vinícius Oliveira de Medeiros, Natan Shalom Frutuoso de Oliveira, Pedro Martins de Souza, Renan Augusto Arboleda.
- ANÁLISE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR COM CARBETO DE BORO** 23
Carla S. Cosenza, Gabriel Ribeiro, João H. R. Oliveira, Ana K. B. Carneiro, Victor P. Plesiecki, Édio P. L. Júnior, Flávio J. H. T. V. Ramos.
- ESTUDO DA CRISTALINIDADE INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NO POLICARBONATO** 26
Diego Henrique de Oliveira Sales, Fernando Koiti Tsurukawa, João Baptista de Paula e Silva, Paulo Victor Cardoso, Norton Barros Félix, Vitor Leite González, Anderson Oliveira da Silva, Ricardo Pondé Weber.

Versão on-line: <http://rmct.ime.eb.br>



Avaliação de resistência de impacto Izod em compósitos da matriz de poliéster reforçada de tecido de fique e manta de curauá

Daniel P Montenegro⁽¹⁾, Gabriel P Teodoro⁽¹⁾, João P Q Caldas⁽¹⁾, Pedro V F da Silva⁽¹⁾, Roberto F F Moura⁽¹⁾, Thiago E Y Pires⁽¹⁾, Yugo Nihari⁽¹⁾, Sergio N Monteiro⁽²⁾, Artur C Pereira⁽³⁾, Noan T Simonassi^{(3)*}

(1) Instituto Militar de Engenharia, Graduando em Engenharia – Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

(2) Instituto Militar de Engenharia, Seção de Ensino de Engenharia de Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

(3) Instituto Militar de Engenharia, Doutorando em Ciência dos Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: O mundo encontra-se diante da crescente conscientização ambiental, da escassez de recursos fósseis e da busca de emprego de materiais menos agressivos aos ecossistemas; em acordo com tendências e desenvolvimento tecnológico, novos materiais originados de fontes naturais tem sido alvo de pesquisa, em especial, as fibras naturais. Neste trabalho foi investigado o comportamento de resistência de compósitos de matriz de poliéster reforçados com 30% em volume de um tecido feito de fibra de fique e manta de curauá por meio de testes de impacto Izod. Verificou-se que a adição do tecido fique e da manta de curauá resultou num aumento acentuado na energia absorvida pelos compósitos. A observação macroscópica dos espécimes pós-impacto e a análise de fraturas de MEV revelaram que a ruptura transversal através da interface dos compósitos com a matriz de poliéster é o principal mecanismo para a notável tenacidade destes compósitos.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos. Fibras de curauá. Fibras de fique. Impacto Izod.

1 INTRODUÇÃO

O curauá, de nome científico, *Ananas erectifolius*, é uma planta cujas fibras apresentam propriedades muito promissoras à confecção de materiais compósitos. As folhas das quase são retiradas estas fibras podem alcançar mais de 1 m de comprimento e quatro centímetros de largura [1].

O Fique da Colômbia, *Fruncraea macrophylla*, é uma planta pequena com um tronco que atinge no máximo 30 cm de altura e folhas entre 1,5 m a 2 m de altura e 7,5 cm a 15 cm de largura. Suas bordas têm espinhos curvos, vermelhos e duros [2,3].

Os compósitos, por sua vez, são materiais constituídos a partir da dispersão de um material de reforço ou carga em uma matriz. A madeira é um exemplo natural de compósito, a qual contém a celulose como reforço e a lignina como matriz [4].

O presente trabalho tem como proposta uma investigação por meio de testes de impacto Izod das propriedades de diferentes compósitos de matrizes poliéster reforçadas com 30% em peso de fibras de curauá e 30% em massa de fibras de fique sem qualquer tratamento e sem aditivos de aumento do acoplamento conferindo-lhes valor competitivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos foram preparados com frações de volume distintas de 30% tecido de fique e manta de curauá, incorporados numa resina de poliéster comercial não saturada, já misturada com 0,5% em peso de metil-etyl-cetona. Placas destes compósitos (Fig. 1) foram moldadas por pressão e deixadas curando à temperatura ambiente durante 24 horas. As amostras com entalhe padrão e com dimensões de 63 x 12,7 x 10 mm para teste de impacto Izod, de acordo com a norma ASTM D256, foram cortadas da placa ao longo da mesma direção.

ABSTRACT: The world faces a growing environmental acknowledgement, scarcity of fossil resources and search for materials that are less harmful to the ecosystems; alongside tendencies and technological development, new materials originated from natural sources are being researched, especially natural fibers. This work investigated the resistance behavior of polyester matrix composites reinforced with 30% by volume of a fabric constituted of fique fiber and curauá blanket by means of Izod impact tests. It has been found that the addition of fique fiber and the curauá blanket results in a marked increase in the energy absorbed by the composites. The macroscopic observation of the post-impact specimens and the analysis of SEM fractures revealed that the transverse rupture through the interface of the composites with the polyester matrix is the main mechanism for the remarkable tenacity of these composites.

KEYWORDS: Composites. Curauá fibers. Fique fibers. Izod impact.

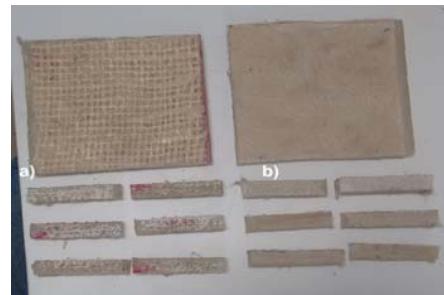


Fig. 1 - Placas e corpo de prova Izod de poliéster com tecido de fique a) Placas e corpo de prova Izod de poliéster com manta de curauá b).

Os espécimes foram testados com impacto com um pêndulo Pantec Modelo 25J. A energia de impacto foi obtida com um martelo de 22 J para os compósitos de tecido fique de 30%. A superfície de fratura de impacto dos espécimes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, MEV, em um microscópio modelo JSM460 LV Jeol. Observaram-se amostras de MEV com pulverização de elétrons com imagens de elétrons secundários a uma tensão de aceleração de 15 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresentam os resultados dos testes de impacto Izod da matriz de poliéster sem reforço e de compósitos de matriz de poliéster reforçados com 30% volume de tecido fique e manta de curauá.

Tabela 1: Energia de impacto Izod para compósitos de poliéster reforçados com tecido fique e manta de curauá.

Fração 30% de volume de fibra de fique e de curauá	Energia Impacto Izod (J/m)
Poliéster sem reforço (0%)	$23,8 \pm 1,2$
Tecido de fique	$253,94 \pm 88,10$
Manta de curauá	$241,74 \pm 36,46$

Na tabela 1, deve-se notar que tanto a incorporação de tecido fique quanto de manta de curauá na matriz de poliéster melhoraram significativamente a resistência ao impacto do compósito. A dispersão relativamente elevada de valores, dada pelo desvio padrão associado aos maiores pontos percentuais de fibra é uma característica heterogênea bem conhecida das fibras lignocelulósicas [5]. Os valores mostrados nesta tabela são consistentes com os resultados relatados na literatura. O aspecto macroscópico da superfície de fratura dos corpos de prova rompidos são mostrados na Fig. 2. Foi observado que a incorporação de tecido fique e da manta de curauá resultou numa alteração do tipo de fratura observado em relação ao poliéster puro, em que ocorre uma ruptura totalmente transversal.

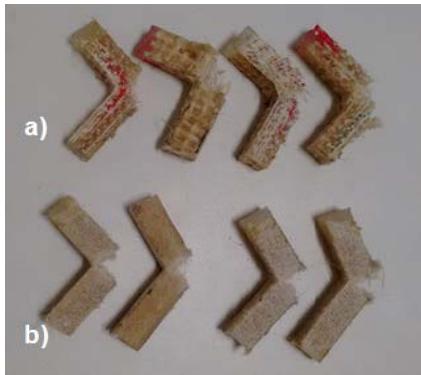


Fig. 2 - Ruptura por testes de impacto Izod de tecido de fique a) e manta de curauá b).

A análise de MEV da fratura de impacto Izod permitiu uma melhor compreensão do mecanismo responsável pela maior tenacidade dos compósitos de poliéster reforçados com tecido fique e manta de curauá. A Fig. 3 mostra o aspecto da superfície da fratura de uma amostra de poliéster puro. Com uma ampliação mais baixa, a camada mais clara no lado esquerdo da imagem, Fig. 3a, corresponde ao entalhe da amostra, revelando as marcas paralelas de usinagem. A camada mais lisa e cinzenta do lado direito corresponde à superfície de fratura transversal. A fratura na Fig. 3a sugere que uma única rachadura foi responsável pela ruptura com a rugosidade. Na Fig. 3b, pode ser observado que a trinca se propaga de maneira linear na matriz pura iniciada no entalhe.

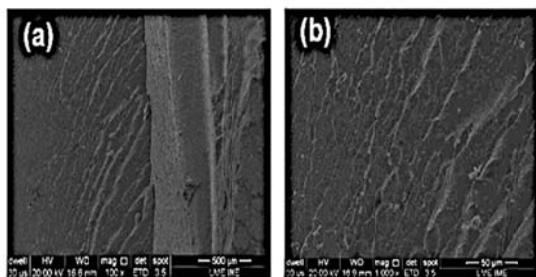


Fig. 3 - Superfície de fratura de impacto Izod de amostra de poliéster puro: (a) visão geral; (B) detalhe da fratura transversal do poliéster.

A Fig. 4 apresenta detalhes da superfície de fratura de impacto de um espécime composto de poliéster com 30% de tecido fique e manta de curauá. Esta imagem mostra uma adesão pouco eficaz entre as fibras e a matriz de poliéster, onde as fissuras se propagam preferencialmente. Algumas das fibras foram retiradas da matriz e outras foram quebradas durante o impacto o que evidencia uma baixa energia de interface entre as fases. Em

contraste, a parte da amostra em que a ruptura ocorreu preferencialmente na longitude através da interface fibra/matriz revela que a maior parte da área de fratura está associada à superfície da fibra. Esse comportamento corrobora com o mecanismo de ruptura de fissuras que se propagam preferencialmente entre a superfície das fibras e da matriz de poliéster devido à baixa resistência interfacial [6]. Com isso, as fibras alinhadas que encontram-se no tecido de fique proporcionam melhores resultados em relação à forma dispersa que as fibras da manta de curauá.

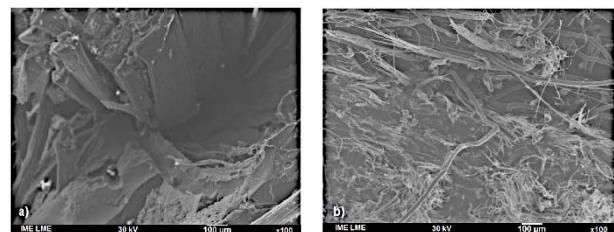


Fig. 4 - Superfície de fratura de impacto de Izod de um composto de poliéster reforçado com 30% volume de tecido fique a) e 30% volume de manta de curauá b).

4 CONCLUSÕES

Compostos com tecido fique e manta de curauá reforçando uma matriz de poliéster exibem um aumento significativo na tenacidade, medido pelo teste de impacto Izod, em função da quantidade da fibra.

A maior parte deste aumento na tenacidade é, aparentemente, devido ao estresse de cisalhamento interfacial da fibra/matriz de poliéster. Isso resulta em uma maior energia absorvida como consequência de uma propagação longitudinal das fissuras em toda a interface, o que gera maiores áreas de ruptura, em comparação com uma fratura transversal.

O tecido de fique obteve melhores resultados em relação a manta de curauá devido ao trançar de suas fibras serem propícias ao ganho de resistência, pois a manta de curauá possui fibras de caráter aleatório, não favorecendo o aumento de resistência.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. N. Monteiro, R. C. M. P. Aquino, F. P. D. Lopes, E. A. DE Carvalho, J. R. M. D'Almeida. Comportamento Mecânico e Características Estruturais de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Curauá. Revista Matéria, v. 11, n. 3, p. 197 – 203, 2006.
- [2] J. C. Medina, Plantas fibrosas da flora mundial, Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, p.787790, 1959.
- [3] J. León. Botánica de los cultivos tropicales, 3ra. Ed, San Jose: Agroamérica, p. 486487, 2000.
- [4] A. L. Leão, Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos. 1997. p.147. Tese (Livre Docência) FCAUNESP, Botucatu.
- [5] P. Wambua, I. Ivens, I. Verpoest, Natural fibers: can they replace glass and fibre reinforced plastics?. Composites Science and Technology, v.63, (2003) 12591264.
- [6] C. Y. Yue, H. C. Looi, M. Y. Quek, Assessment of FibreMatrix Adhesion and Interfacial Properties Using the Pullout Test. Int. J. of Adhesion and Adhesives, 15 (1995), 7380.

Caracterização de fraturas frágil e dúctil em microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Hugo G A da Silva, Efísio A R Neto, Paulo Di B Esteves,
João V T R Paz, Luís D de C Neto, Matheus da S Domingos, Mikael A H Iwamoto, Marcelo H P da Silva

*Instituto Militar de Engenharia
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Praia Vermelha,
Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

RESUMO: O objetivo deste trabalho é analisar a influência da temperatura em fraturas de materiais metálicos. Para isso, corpos de prova de aço foram submetidos a ensaios de impacto Charpy às temperaturas de 100°C e -196°C. As fraturas foram analisadas no microscópio eletrônico e descobriu-se que as fraturas dos corpos de prova eram distintas, em decorrência das características encontradas, tais como as deformações plásticas e a formação de trincas. Por fim, concluiu-se que a temperatura é determinante na formação das fraturas dúctil e frágil.

PALAVRAS-CHAVE: Charpy. Dúctil. Frágil. Temperatura. Deformação. Trinca.

1. INTRODUÇÃO

Define-se fratura como sendo a ruptura de um objeto, em duas ou mais partes, devido a uma força estática. Classifica-se a fratura pela deformação plástica do material devido a uma tensão. Dessa forma, os modos de fratura são divididos em frágil e dúctil. Os materiais frágeis possuem a capacidade de absorver uma pequena quantidade de energia antes da sua fratura. Por outro lado, os dúcteis possuem alta absorção de energia e deformação plástica extensa [1].

Alguns materiais possuem características dúcteis ou frágeis, como a exemplo dos metais CFC de baixa resistência ou da maioria dos metais HC, que são dúcteis, e dos materiais de alta resistência que, por sua baixa energia de impacto, apresentam o comportamento frágil. Por outro lado, existem alguns materiais cujo caráter frágil-dúctil é mais relativo, pois depende da temperatura. Esses materiais possuem a chamada temperatura de transição dúctil-frágil, tais como os aços de baixa resistência com estrutura CCC.

O processo de fratura e sua classificação estão intimamente ligados ao desenvolvimento e propagação das trincas. A fratura dúctil pode ser identificada, com o auxílio de um microscópio eletrônico, pelo seu estiramento da vizinhança de uma trinca, enquanto na frágil não há uma deformação plástica significativa.

1.1 Fratura Dúctil

O fator preponderante para uma fratura ser definida como dúctil é a predominância da ocorrência de deformações plásticas em detrimento da propagação de trincas, ou seja, na fratura dúctil acontece uma lenta propagação de trincas e o material tensionado tende a se deformar plasticamente. As fraturas dúcteis geralmente ocorrem de forma que a estrutura tensionada sofre uma gradual estrição na região de tensão.

Posteriormente à estrição, inicia-se um processo de propagação de trincas que surgem a partir de uma tensão

ABSTRACT: The objective of this work is to analyze the influence of temperature on metal material fractures. For this, steel proof bodies were subjected to Charpy impact tests at temperatures of 100°C and -196°C. Then, fractures were analyzed under an electron microscope and the fractures of the proof bodies were found to be distinct, due to characteristics found, such as plastic deformation and cracking. Finally, it was concluded that the temperatures are determinant in the formation of the ductile and fragile fractures.

KEYWORDS: Charpy mechanical pendulum, ductile fracture, brittle fracture, temperature, plastic deformation, cracking.

de cisalhamento que se origina em uma direção que forma um ângulo de aproximadamente 45° com a direção da tensão original, o que culmina na fratura denominada “taça e cone” [1].

Na fratura dúctil, há predominância da deformação plástica e uma resistência à rápida cisão da estrutura oriunda da propagação de trincas, ou seja: o material que sofre fratura dúctil é resistente à ruptura e tende a se deformar plasticamente antes da fratura.

1.2 Fratura Frágil

A fratura frágil é marcada pela predominância da formação de trincas em relação à deformação plástica. Ocorre, nesse tipo de fratura, uma rápida formação e propagação das trincas, o que leva à rápida ruptura do material com a ocorrência de pouca ou nenhuma deformação plástica no processo. A fratura frágil pode ocorrer de duas formas: transgranular e intergranular. A fratura frágil transgranular ou clivagem é caracterizada pela separação de planos atômicos, fato que faz com que essa cisão passe por dentro do grão que forma o material e faça com que a textura da superfície de fratura fique facetada. A fratura intergranular, por outro lado, é caracterizada pela separação dos grãos. O perfil das superfícies de fratura é o mostrado na imagem acima, granular.

Os resultados de tensionamento de materiais são, geralmente, dependentes da temperatura. Existem materiais, como algumas ligas de titânio (metal HC à temperatura ambiente), em que a energia de impacto (energia necessária para que a fratura do material ocorra em um impacto) é insensível à temperatura. Porém, grande parte dos materiais, como os metais CCC, apresenta transição de comportamento dúctil para frágil em função da temperatura. Esse processo ocorre com a redução da temperatura e a consequente redução da energia de impacto da estrutura, o que faz tender, gradativamente, à fratura frágil. Essa transição de características foi uma grande questão durante a segunda guerra mundial, momento em

que o estudo da ciência dos materiais não era tão avançado quanto nos dias atuais, e ainda hoje é uma evidência de que as propriedades dúctil e frágil não são propriedades absolutas e que possuem certa dependência de meios externos, como temperatura e taxa de carregamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de ensaio utilizado foi o acionamento de um Pêndulo Mecânico de Charpy (marca Wolpert, modelo pw30/15) contra uma amostra de aço-carbono. Após o choque, o equipamento registra a energia utilizada para provocar a fratura no material, usando apenas recursos de contrapesos. Com isso, foram feitos dois experimentos: um com a amostra a 100°C e o outro, com a amostra a -196°C para haver a verificação experimental da transição entre os modos de fratura dúctil e frágil.

Após os ensaios, as superfícies de fratura foram observadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises microscópicas das fraturas permitiram caracterizar alguns aspectos, como o tipo de fratura e a composição do material.

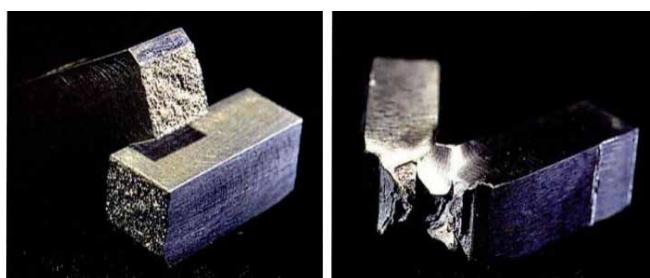
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaio de Impacto Charpy

Os resultados de absorção de energia foram 147 J e 3,8 J, referentes às amostras aquecida e resfriada em nitrogênio líquido, respectivamente, comprovando a transição dúctil-frágil em função da temperatura.

3.2 Anális do Tipo de Fratura

Por visualização dos corpos de prova, observa-se que a fratura no corpo de prova 1 foi mais regular e não apresentou considerável deformação plástica. Ao observar o corpo de prova 2, percebe-se grande deformação plástica e que não houve rompimento completo do mesmo, figura 1.



3.3 Análise dos Corpos de Prova no MEV

Na análise das imagens MEV do corpo de prova 1 (Fig. 2), nota-se um rompimento na direção dos planos de clivagem. A superfície não apresentou muitas cavidades profundas, e tem aspecto regular. Logo o tipo de fratura do corpo de prova 1 é frágil.

Na análise do corpo de prova 2 (Fig. 3), observam-se muitas cavidades e alguns aglomerados de material projetado para cima, além de um aspecto fibroso. É possível identificar pequenas cavidades (dimples) e extensa deformação plástica.

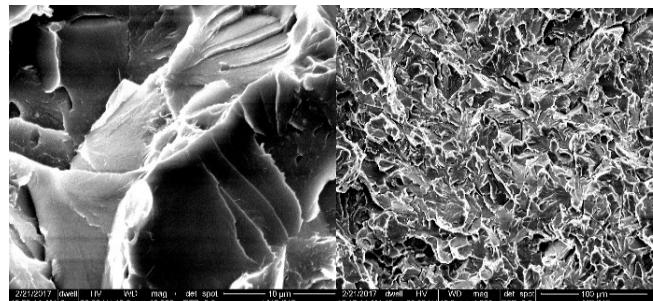


Fig. 2 - Corpo de prova 1 ampliado 1000x e 10000x, respectivamente.

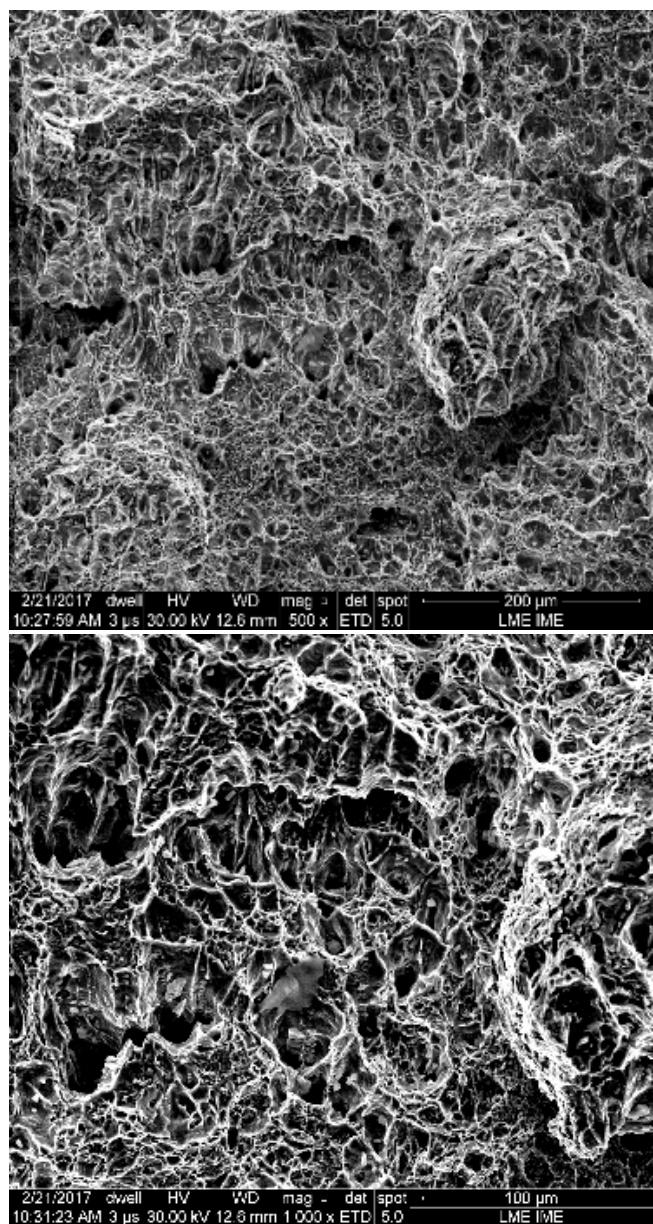


Fig. 3 - Corpo de prova 2 ampliado 500x (a) e 1000x (b).

Logo o tipo de fratura sofrida pelo corpo de prova 2 é dúctil.

3.4 Análise Qualitativa da Amostra

Através do Microscópio Eletrônico de Varredura, foi possível obter a composição do material, confirmado que os elementos que compõem o material não interferiram nas propriedades analisadas dos tipos de fratura dos materiais a diferentes temperaturas. A composição foi analisada por

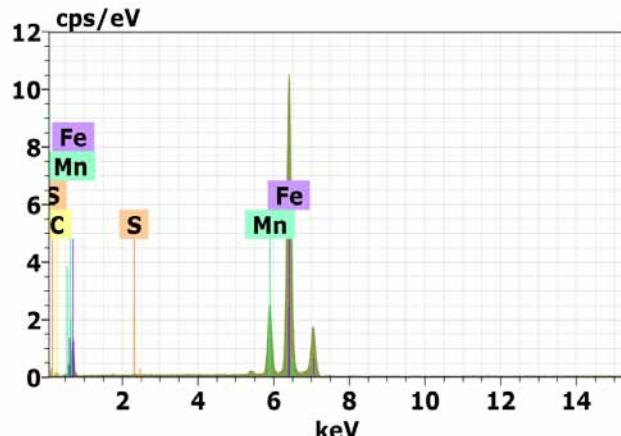
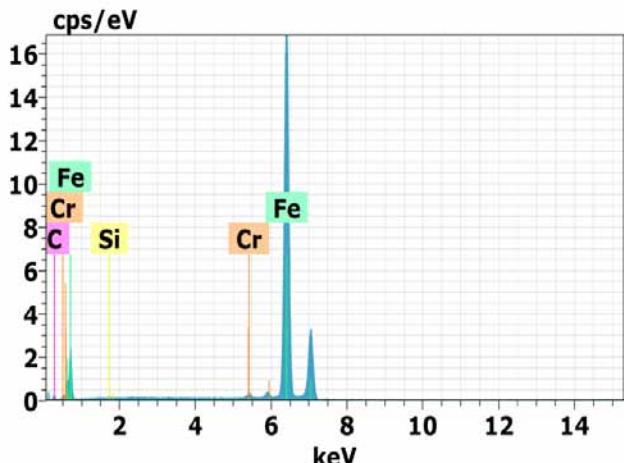


Fig. 4 – Espectro de EDX para a amostra 1 (a) e amostra 2 (b).

espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), como mostrado na Figura 4.

4. CONCLUSÃO

Observou-se transição dúctil-frágil em função da temperatura de ensaio nas amostras analisadas. Quando o corpo de prova foi submetido à temperatura de 100°C e ensaiado em impacto, observou-se grande absorção de energia (147J) e extensa deformação plástica na região da fratura, através da análise em MEV. Observaram-se, ainda, pequenas cavidades (“dimples”), características de fratura dúctil. O corpo de prova ensaiado a -196°C apresentou rompimento da estrutura formando duas peças, baixa absorção de energia (3,8J) e pouca deformação plástica, como observado em MEV, sendo a fratura frágil.

No âmbito de aplicações dos materiais, a fratura dúctil é quase sempre preferível à frágil por duas razões: a fratura

frágil ocorre repentina e catastroficamente, devido à espontânea e rápida propagação da trinca, enquanto que a fratura dúctil, devido à deformação plástica, fornece um alerta antes que de fato ocorra o rompimento do material, permitindo assim a tomada de uma medida preventiva. Também é necessário maior aporte de energia de deformação para induzir uma fratura dúctil, devido ao fato de materiais dúcteis possuírem, em geral, mais tenacidade [1].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ed. LTC, 2005, p.233-247.
- [2] <http://www.inspebras.com.br/materiais/Analise_falhas2.pdf>, acessado em 6 maio de 2016.
- [3] ASTM E23 - American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. Philadelphia, USA, 2012.

Estudo da densificação da alumina com adição de nióbia e fluoreto de lítio com variação do tempo de sinterização

Afonso P Morais, Ytalo B Martins, Bruno E O Carvalho, Gabriel D V Furtuoso, Guilherme V Scheeren, Jheison L Santos, Pedro H A Costa, Vinícius D Jorge, Alaelson V Gomes
Instituto Militar de Engenharia
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270
Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: O presente estudo teve por objetivo principal produzir um cerâmico composto de alumina, nióbia e fluoreto de lítio de forma a otimizar o uso do forno na etapa de sinterização. Para isso, ponderou-se a respeito da necessidade ou não de utilização do patamar de 1000°C utilizado em estudos anteriores. Além disso, buscou-se diminuir a temperatura de sinterização, assim como o tempo de permanência em tais temperaturas.

PALAVRAS-CHAVE: Processamento cerâmico, Sinterização, Alumina, Densificação, Aditivos.

ABSTRACT: The main objective of this study was to produce a ceramic composed of alumina, niobia and lithium fluoride in order to optimize the use of the furnace in the sintering stage. For this, we pondered on the necessity or not of using the plateau of 1000°C used in previous studies. In addition, it was sought to reduce sintering temperature, as well as the residence time at such temperatures.

KEYWORDS: Ceramic processing, Sintering, Alumina, Densification, Additives.

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicos são materiais inorgânicos, com ligações predominantemente iônicas ou covalentes entre elementos metálicos e não metálicos [1], [2], [12]. Eles se dividem em dois tipos: os tradicionais e os avançados. A diferença é que os cerâmicos avançados são produzidos com foco em obter uma propriedade melhor, seja ela mecânica, térmica, elétrica, magnética ou óptica.

No processamento cerâmico da alumina, o uso de pequenas concentrações de aditivos é um fator de grande relevância para o controle da sua microestrutura [5], [6], e consequentemente para suas propriedades. Neste trabalho foi usado o óxido de nióbio (Nb_2O_5).

Na adição de Nb_2O_5 , há uma redução na temperatura de sinterização da alumina devido a ativação da sinterização em presença de fase líquida. Nota-se ainda um aumento significativo da densificação com o aumento da temperatura de sinterização e da concentração de aditivo, bem como o crescimento de grão da alumina [5], [10], [13].

Trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME, mostraram que a adição de 4% em peso de nióbia à alumina, possibilitou reduzir a temperatura de sinterização da alumina não aditivada de 1600°C para 1450°C quando aditivada [5]. Posteriormente, JESUS [7] experimentou adicionar pequenas frações em peso de 1%, 2% e 3% de fluoreto de lítio à composição 96% (Al_2O_3) + 4% (Nb_2O_5), conseguindo reduzir ainda mais a temperatura de sinterização para 1350°C com 1% em peso de LiF .

Este trabalho sinalizou um bom comportamento de sinterização da alumina, embora não houvesse ainda otimizado a concentração da adição de LiF . Depois, JHEISON[8] buscou refinar o estudo de JESUS [7] para as concentrações de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25% e 1,5% de $LiFe$ constatou que a melhor porcentagem era de 0,5%.

Neste trabalho, buscou-se retirar o patamar de 1000°C e reduzir ainda mais a temperatura de sinterização. Para isso, usou-se a porcentagem ótima de 0,5% de LiF , de acordo com JHEISON[8], no sistema cerâmico 96% (Al_2O_3) + 4% (Nb_2O_5), para investigar a sinterização nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C. Avaliou-se os resultados de densificação para cada temperatura e observou-se uma diferença de densificação relevante entre as temperaturas.

2. METODOLOGIA

Preparou-se inicialmente uma mistura composta, em peso, por 94,53% de alumina, 3,94% de nióbia e 1,53% de PEG (polietilenoglicol), de modo que, após a evaporação desse último, se obtivesse 4% de nióbia em peso. Tal composição apresentou os melhores desempenhos nos testes balísticos de trabalhos anteriores [2], [5], [13].

2.1 PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Inicialmente, foi realizada a pesagem na balança digital AG 200, marca Gehaka, com precisão de 0,1 mg, para se obter as proporções desejadas na mistura.

Como ligante, foi utilizado o PEG, que foi aquecido até 70°C e então dissolvido em água ultra pura em um bêquer antes de ser adicionado à mistura. Esse procedimento foi realizado para potencializar as propriedades do ligante [5].

A fim de conferir uma boa homogeneização dos pós e do ligante numa moagem em meio líquido, adicionou-se água ultra pura. Foi utilizado o moinho MA 500, da marca Marconi, com bolas de tamanhos variados. O processo de cominuição e homogeneização da mistura teve duração de 8 horas. A parte interna do jarro do moinho utilizado foi revestida de alumina, o que previu uma possível adição de novos materiais.

Em seguida, efetuou-se a secagem do pó úmido em uma estufa da marca ELKA na temperatura de 70°C por 48h. A mistura seca dos pós foi macerada e desaglomerada em gral e pistilo cerâmicos. Após isso, peneirou-se a mistura com uma peneira DIN 4188 de abertura de 0,250 mm, com o auxílio de um agitador de peneiras da marca GF modelo TWB.

Após a preparação da mistura inicial de referência, adicionou-se 0,5% em peso de fluoreto de lítio. Para isso, foram reproduzidas as mesmas etapas de processamento realizadas para a obtenção da mistura inicial.

A próxima etapa foi a prensagem uniaxial a frio, onde ocorreu a conformação mecânica dos pós e a produção do corpo verde. Uma matriz de 20 mm de diâmetro interno foi utilizada para a obtenção dos 15 corpos de prova, cada um com 5 gramas de pó cerâmico, para o estudo do comportamento de sinterização, através das medidas de densidade e do percentual de densificação. Para prensagem das matrizes foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de 30 toneladas da marca SKAY. Inicialmente, aplicou-se uma pré-carga, de 15 MPa, para deixar a camisa flutuante suspensa. Em seguida, aumentou-se gradativamente a carga aplicada, até obter uma pressão total de 50 MPa, pressão utilizada por GOMES[5] e que apresentou bons resultados, e na região de segurança do valor de pressão otimizado por TRINDADE [13], de 60 MPa, para prevenir introdução de defeitos.

A sinterização das amostras foi feita num forno modelo LF0914 da marca Jung. A fim de otimizar os resultados de JHEISON[8], seguiu-se a rota de sinterização conforme a Figura 1, com as seguintes etapas:

- 1) Aquecimento de 25°C até 158°C à taxa de 1°C/min;
- 2) Patamar de aquecimento de 158°C por 1h;
- 3) Aquecimento de 158°C até 375°C à taxa de 1°C/min;
- 4) Aquecimento de 375°C até 1000°C à taxa de 8°C/min;
- 5) Aquecimento de 1000°C até a temperatura final de sinterização (1200°C; 1250°C; ou 1300°C) à taxa de 3°C/min;
- 6) Patamar de sinterização à temperatura de 1200°C, 1250°C, ou 1300°C, por 1h.

7) Resfriamento à taxa de 3°C/min até 700°C, quando o forno foi desligado e resfriado pela própria inércia térmica do forno.

Neste trabalho, foi removido o patamar a 1000°C por 1h presente no estudo de JHEISON [8] e reduzido o patamar de sinterização de 3h para 1h, reduzindo a duração do processo de sinterização.

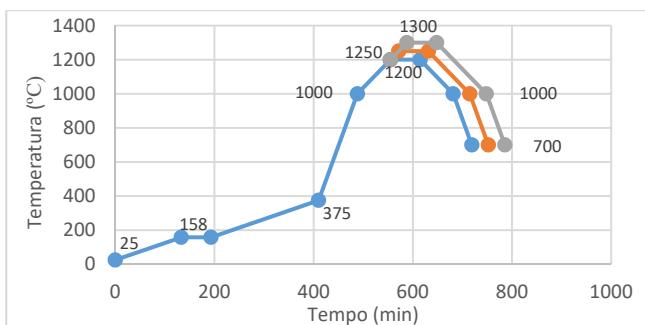


Figura 1: Ciclo térmico da sinterização das amostras

2.2. DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS

A densidade teórica dos corpos sinterizados foi calculada com base na regra das misturas, através dos valores teóricos de densidade conhecidos para a alumina (3,98 g/cm³), a nióbia (4,60 g/cm³) e o fluoreto de lítio (2,64 g/cm³). Assim, foi obtido o valor de 3,998 g/cm³ para a densidade teórica (ρ_{teo}) da composição 99,5% (96% Al₂O₃ + 4% Nb₂O₅) + 0,50% LiF.

Após a sinterização, as amostras foram submetidas ao ensaio de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 6220 [9], com o intuito de calcular a densidade aparente e então a densificação com base na densidade teórica.

O ensaio foi realizado fervendo as amostras em água pura por uma hora, com o objetivo de remover o ar e as impurezas dos poros. Em seguida, cada amostra, suspensa por um suporte, foi imersa em água destilada, permitindo aferir a massa imersa (m_i). Então, com o auxílio de um pano úmido para retirar o excesso de água da superfície dos corpos de prova, obteve-se a massa úmida (m_u). Por último, a massa seca (m_s) foi obtida após as amostras permanecerem durante uma hora na estufa de secagem da marca ELKA.

A densidade aparente (ρ_{ap}) e a densificação ($dens\%$) foram calculadas conforme as equações 1 e 2, em que ρ_{liq} corresponde à densidade da água utilizada no ensaio, considerada como 1,0 g/cm³.

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_{liq} \quad (1)$$

$$dens\% = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{teo}} \times 100\% \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tab. 1 apresenta valores de densidade e densificação médias dos três grupos de amostras submetidos a temperaturas de sinterização diferentes. Os valores de densificação representam o percentual da densidade aparente em relação à densidade teórica, calculada pela regra da mistura.

Tabela 1: Resultados experimentais

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densificação média (%)
Grupo A (1300°C)	3,56 ± 0,01	88,96 ± 0,34
Grupo B (1250°C)	3,35 ± 0,01	83,74 ± 0,11
Grupo C (1200°C)	3,280 ± 0,01	81,94 ± 0,26

Em trabalhos anteriores, a escolha do patamar de 1 hora em 1000°C foi feita para garantir a fusão de todo o LiF, que tem ponto de fusão na ordem de 850°C [3], porém a retirada desse patamar não alterou efetivamente o resultado da sinterização das amostras. Foi verificado que há formação de LiNbO₃ em temperaturas inferiores à fusão do LiF[11].

A identificação, por difração de raios-x, da fase niobato de lítio (LiNbO₃) em amostras sinterizadas a 1300°C [8], indica que não há necessidade do patamar de 1000°C.

Na Fig. 2 pode-se ver a evolução da densificação com a temperatura. Observa-se o aumento da densificação quando a temperatura de sinterização é elevada de 1250°C para 1300°C de forma expressiva se comparado com a alteração de 1200°C para 1250°C. A existência da fase niobato de lítio (LiNbO₃) sugere uma explicação para tal comportamento, pois a fusão do LiNbO₃ ocorre entre 1250°C e 1300°C, o que faz surgir, durante a sinterização do grupo A de amostras, uma fase líquida. Essa fase ajuda a aumentar a densificação, porque eleva as taxas de difusão, proporcionando uma sinterização mais rápida em temperaturas menores [4], [13]. Então, devido à presença de fase líquida no processo de sinterização, que é termicamente ativado, explica-se como foram obtidos os valores de densificação significativos para as amostras do grupo A, mesmo diminuindo o último patamar, a 1300°C, em 2 horas.

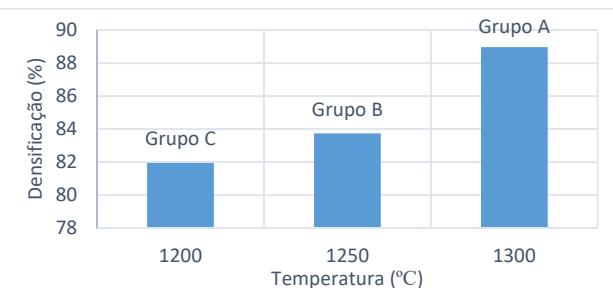


Figura 2: Densificação de cada grupo de amostras

4. CONCLUSÃO

Como este cerâmico foi sinterizado à temperatura de 1300°C pelo tempo de 1 hora e foi removido o patamar de 1000°C – que durava 1 hora –, reduziu-se em 3 horas o processo. Além disso, foi obtido o valor de 89% para a densificação a 1300°C, resultado inédito para os materiais utilizados. Esses fatores geram uma série de benefícios: redução do tempo total do processo, podendo o pesquisador obter suas amostras mais rapidamente; redução de consumo de energia, já que o forno permanece menos tempo aquecido sob elevadas temperaturas, diminuindo os custos do processo; aumento da vida útil do forno e de suas resistências, pois não é necessário submetê-lo a temperaturas ainda mais elevadas que 1300°C e permanecer próximo da sua temperatura máxima de operação.

Além disso, não há necessidade da aquisição de fornos que alcancem temperaturas superiores a 1400°C, temperatura máxima do forno utilizado no experimento, para ser obtida elevada densificação do material cerâmico.

REFERÊNCIAS

- [1] CALLISTER, W.D.; RETHWISH, D.G. *Materials Science and Engineering – An Introduction*. 8th edition, John Wiley & Sons, New York, NY, 2012.
- [2] CHAGAS, C.F.M. *Minimização do Efeito de Aresta em Blindagem Cerâmica à Base de Alumina*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- [3] DOUGLAS, T. B., DEVER, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (19), p.4826, 1954.
- [4] GERMAN RANDALL M., SURI, P., PARK. S.J., *Review: liquid phase*. Sintering JMater Sci, v 44: p. 1-39, 2009.
- [5] GOMES, A.V., *Comportamento Balístico de Alumina com Adição de Nióbia e Variação da Geometria do Alvo*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [6] HSU, YUNG-FU, et al. 2008. *Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina*. Ceramics International. 2008, Vol. 34, pp. 1183-1187.
- [7] JESUS, P.R.R. *Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- [8] JHEISON, L.S. *Comportamento balístico de componente cerâmico à base de Al2O3-Nb2O5-LiF*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- [9] NBR 6220. *Material refratário denso – determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida*. ABNT, 2^a edição, 2011.
- [10] TRINDADE, W.; GOMES, A. V.; LOURO, L.H.L. *Elaboração de uma Nova Rota de Eliminação de Ligante da Cerâmica De Alumina*. Revista Militar de Ciência & Tecnologia / 4º Trimestre, pp. 71-79, 2014.
- [11] LIU, M., XUE, D., LUO, C. *Wet chemical synthesis of pure LiNbO3 powders from simple niobium oxide Nb2O5*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 426, p. 118-122, 2006.
- [12] RIEDEL, R., IONESCU, E., e CHEN, W. *Modern trends in advance ceramics*. Ceramics science and technology. Vol. 1, 2008.
- [13] TRINDADE, W. *Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de resíduo de tiro

Renato M Abreua, Juarês B de A Júniorb, Pedro F Azevedoc, Rafael C Mansourd,
William R Machadoe e Marcelo H P da Silva*

*Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais –
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

RESUMO: No presente estudo, analisam-se os diferentes métodos para a determinação de resíduo de tiro, com ênfase no uso do MEV, sua aplicação na análise residual e o uso de softwares para automatizar a busca por partículas determinantes em análises periciais.

ABSTRACT: In the present study, different methods for the determination of characteristic particles of gun shot residue are analyzed, with emphasis on the use of SEM, its application in the residual analysis and the use of softwares to automate the search for determinant particles in expert analyzes.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos. MEV. Partículas determinantes.

KEYWORDS: Residues. SEM. Determinant particles.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos métodos e técnicas que possam auxiliar a polícia na elucidação de suicídios, homicídios, entre outros incidentes com armas de fogo, é de fundamental importância para a perícia e para o desenvolvimento da ciência nesta área. O Brasil atingiu a marca recorde de 59.627 mil homicídios em 2014 (uma alta de 21,9% em comparação a 2005) [1] e, como meio alternativo para auxílio nas investigações, foi utilizada a análise automatizada de resíduos de tiro de alguns anos até hoje.

O resíduo de tiro, ou GSR (*gun shot residue*, GSR) é o resíduo depositado nas mãos e roupas daquele que dispara um armamento. Ele é composto principalmente de certas partículas queimadas e outras ainda intactas, do explosivo e propelentes e, possivelmente, de fragmentos do estojo, projétil de armamento.

Existem inúmeros testes para a determinação de GSR, tais como o teste de Griess, teste da parafina, análise por ativação de nêutrons, entre outros. Contudo, o foco deste artigo será na análise feita por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

2 RESÍDUOS DE TIRO (GUNSHOT RESIDUES - GSR)

A norma ASTM E1588 preconiza que partículas esféricas com aproximadamente 1 micrômetro de diâmetro, contendo simultaneamente os três elementos: Pb, Ba e Sb, sejam consideradas determinantes e são encontradas principalmente na palma e no dorso da mão do atirador, mesmo com a lavagem após os disparos em quantidade suficiente para análise [2]. A Tabela 1 apresenta elementos determinantes, ou seja: aqueles que comprovam a ocorrência de um disparo, bem como aqueles que são apenas indicativos de disparo de tiro.

Tabela 1: Elementos determinantes e indicativos de disparo de tiro.

DETERMINANTES	INDICATIVOS
Pb, Sb, Ba	Ba, Ca, Si
Sb, Ba	Pb, Sb
	Pb, Sb
	Pb, Ba
	Sb, S
	Sb
	Ba
	Pb
	Sem Pb, Sb, Ba

Romolo, F. S. e Margot P. ,Identification of gunshot residue: a critical review, *Forensic Science International* 119 (2001) p. 195 - 211.

3 DIFERENTES MÉTODOS DE ANÁLISE

Dentre os métodos de análise existentes, podemos citar o teste da parafina e o teste de Griess - ambos analisam a presença de nitritos e nitratos, reagentes da pólvora - testes colorimétricos que caíram em desuso pelo número elevado de falsos positivos. Há também o teste do rodizonato de sódio, o qual é sensível às substâncias pertencentes ao iniciador (Pb e Ba). No entanto, possui baixa sensibilidade. Portanto, resultados negativos não indicam ausência de GSR [3].

O grande problema desses métodos para a detecção de GSR traduz-se no fato de que muitas partículas podem possuir elementos indicativos, mas que tenham sido provenientes de outras fontes. Por exemplo, podemos encontrar partículas determinantes em muitos dos materiais usados no dia a dia, como em tintas e soldas. Trabalhadores da indústria automobilística podem apresentar partículas de Ba, Pb e Sb nas mãos [4].

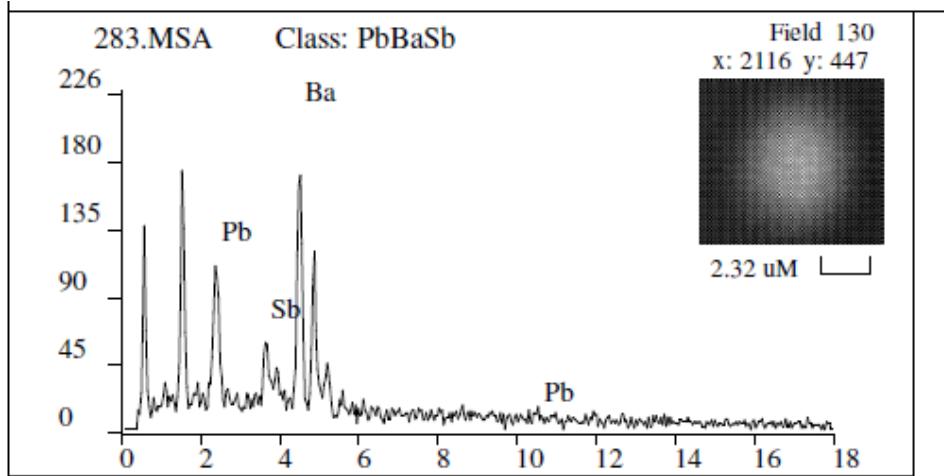


Fig. 1 – Espectro obtido em análise pericial no IME.

4 MEV

4.1 Princípio de Funcionamento

Pela possibilidade de apresentarem menor comprimento de onda do que os contidos no espectro de luz visível, os elétrons acelerados são capazes de resolver detalhes na superfície de uma amostra, obtendo melhor resolução de imagem do que a gerada em microscopia óptica.

Há duas formas de geração de imagens em MEV: por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados. A geração de imagem por elétrons secundários utiliza os elétrons das camadas mais externas dos átomos da amostra, excitados pelo feixe eletrônico. Estes elétrons resultantes apresentam baixa energia e a imagem obtida será fiel ao relevo da amostra. Já os elétrons retroespalhados, gerados pela colisão elástica com os átomos da amostra, possuem alta energia e a imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Nas imagens formadas por elétrons retroespalhados, as regiões mais claras correspondem a regiões contendo elementos químicos mais pesados.

No caso do MEV utilizado no IME, o Quanta 250 FEG, seu feixe de elétrons primários é gerado pelo processo Schottky, em que o emissor de tungstênio com óxido de zircônio é aquecido até a energia dos elétrons exceder a função trabalho. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, de aproximadamente 25kV, e, em seguida, focalizado sobre a amostra por lentes eletromagnéticas, interagindo com ela e produzindo elétrons que podem ser coletados por detectores, amplificados e convertidos em um fotomultiplicador, gerando a imagem.

4.2 EDS

Um analisador de raios X é acoplado ao MEV (espectrômetro de raios X por dispersão de energia - EDS), trazendo um método baseado no princípio de energia de um fóton do espectro do raio X, em que sua frequência é proporcional à energia. Quando os elétrons do feixe principal se chocam com os átomos da amostra, ocorre a emissão de radiação em forma de raio X de várias frequências, cujos fótons atingirão

um detector, que será capaz de determinar suas respectivas energias. Isso torna possível a elaboração de um espectro, com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens), semelhante ao exemplificado na Fig. 1.

4.3 Análise de GSR por MEV:

As maiores vantagens na utilização de um MEV são a alta resolução e grande profundidade de foco, além da possibilidade de realizar a análise em EDS, fazendo com que as partículas sejam identificadas.

O tempo excessivo de operação requerido para a busca e caracterização de partículas dificulta análise pericial resíduográfica em MEV. No Instituto Militar de Engenharia, é utilizado o programa Genesis GSR-XT, instalado no microscópio FEI Quanta 250 FEG. Esse sistema automatizado reduz o tempo de análise e praticamente elimina o erro do operador, uma vez que sistematiza a busca. É possível analisar até 16 amostras, seguindo a metodologia preconizada pela norma ASTM E1588-08.

5 CONCLUSÃO

O equipamento MEV pode ser usado com alta performance na análise de objetos diferentes de armas de tiro, como facas, bastões, cordas, pés-de-cabra, etc. Podem ser vistos diversos vestígios diferentes que indiquem onde foi comprada a arma, onde foi deixada após o crime, modificações feitas após sua fabricação etc.

O MEV pode ser utilizado para o exame de projéteis, uma vez que os materiais do alvo, tais como fragmentos de osso, podem ajudar na reconstrução da cena do crime. Esse microscópio tem sido usado para estudar as marcas feitas pelas impressões do percussor nas cápsulas dos cartuchos usados. Essas descobertas podem ser úteis para determinar qual arma foi usada para disparar o cartucho e consequentemente determinando se a arma era de posse policial ou contrabandeadas [5].

Portanto, o método de análise de GSR com o auxílio do MEV e seus equipamentos auxiliares, softwares especializados, técnicas e detectores apropriados, constitui uma maneira eficiente e precisa de análise das amostras de perícia empregada atualmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [4] **Mapa da Violência 2016** - <<https://oglobo.globo.com/brasil/mapa-da-violencia-2016-mostra-recorde-de-homicidios-no-brasil-18931627>>. Acesso em: 14 de abril 2017.
- [5] Wessel, JE; Jones PF; Kwan QY; Nesbitt, RS; Rat tin, EJ. 1974. **Equipment systems improvement program gunshot Residue detection**. The Aerospace Corporation. USA.
- [6] DUARTE, Anaí. **Caracterização elementar de resíduos de disparo de armas de fogo gerados por munição de fabricação brasileira**. 2014.
- [7] GAROFANO, L. et al. **Gunshot residue: further studies on particles of environmental and occupational origin**. Forensic Science International, v. 103, n. 1, p. 1-21, 1999.
- [8] **Examination of Gunshot Residue** - <<http://library.med.utah.edu/WebPath/TUTORIAL/GUNS/GUNGSR.html>>. Acesso em: 20 de maio 2017

Resistência a tração e flexão de compósitos de matriz policarbonato reforçados com fibra natural de sisal.

Noan T Simonassi^{*}, Ana Goulart¹, Douglas de M Félix, Gabriel C F Cunha, Hans W Glück, Igor L Reinaldo, Leonardo F Pessanha, Flávio J H T V Ramos
Instituto Militar de Engenharia, Doutorando em Ciências dos Materiais –
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-27,
Praia Vermelha, Urca,
Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: A utilização de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais vêm assumindo papel importante no âmbito da engenharia dos materiais. O baixo custo e a biodegradabilidade associados à redução da massa específica são fundamentais para tornar o uso vantajoso, apesar da higroscopia e da baixa aderência entre fases. O objetivo deste trabalho é avaliar a utilização da fibra de sisal como reforço do policarbonato para uso de cunho militar, especialmente em proteções balísticas. Na etapa de preparação do material, colocou-se o policarbonato em um moinho de facas, juntamente com a fibra de sisal, para a posterior confecção de corpos de prova de tração, impacto Izod e flexão. Também foi realizada análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC) com o objetivo de obter graficamente a temperatura de transição vítreia, cristalinidade e temperatura de fusão do material.

PALAVRAS-CHAVE: Policarbonato. Sisal. Compósitos. Fibras Naturais.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da utilização de materiais ecologicamente corretos, em paralelo com a otimização de processos, tem o objetivo de diminuírem os impactos ambientais do desenvolvimento de novas técnicas de produção [1]. Com essa finalidade, podem ser destacados os compósitos reforçados com fibras naturais.

As fibras naturais, utilizadas por séculos pela humanidade na confecção de artesanato e vestuários ou ainda em ferramentas manufaturadas de uso simples, como cordas e linhas de pesca, tem despertado a curiosidade de pesquisadores visando o uso destas como material de engenharia [2-7]. Como consequência, nas últimas décadas, houve um aumento no número de pesquisas no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais em especial as do tipo lignocelulósicas extraídas de plantas em setores da engenharia como a indústria automobilística [8], em reforço de cimentos e, mais recentemente, em sistemas de blindagem balística [9].

Dentre as inúmeras fibras utilizadas como reforço de materiais poliméricos, temos curauá, sisal, bambu, bagaço de cana-de-açúcar, madeira, fibra de bananeira, dentre outras [10-11]. A fibra de sisal, que vem ganhando bastante atenção na comunidade científica, já que os compósitos reforçados com esta fibra apresentam grande resistência ao impacto, e médias resistências à tração e flexão quando comparados com outras fibras naturais [12] e é responsável pela metade da produção de fibras têxteis [13]. A Fig.1 mostra a planta de sisal e as fibras extraídas dela.



Fig.1 - Planta de sisal (a) e fibras extraídas de suas folhas (b).

O sisal é uma planta extremamente cultivada no nordeste brasileiro e de suas folhas são retiradas fibras com propriedades de interesse para utilização como reforço em materiais compósitos de matriz polimérica [6]. Tem como principal característica uma grande resistência mecânica que lhe dá, mesmo com uma espessura reduzida, capacidade de suportar tensões elevadas [9]. Essa propriedade, portanto, faz dela uma substituta natural de fibras sintéticas na produção de compósitos. Além disso, a fibra é oriunda de uma planta de fácil cultivo e processamento, o que a torna

ABSTRACT: The use of polymer based composites reinforced with natural fibers has assumed an important role in the field of materials engineering. Low cost and biodegradability, combined with reduced specific mass, are key factors to making its use advantageous, despite some unwanted properties the fiber provides, such as hygroscopy and low adhesion between phases. The purpose of this work is to study the use of sisal fibers as reinforcement of polycarbonate for military use, especially in ballistic protection. To prepare the material, the polycarbonate was placed in a knife mill together with the sisal fibers. That was done in order to make proof bodies of traction, Izod impact and flexion. Subsequently, the DSC 404 F1 Pegasus was used to perform the analysis of the thermoplastics used, with the purpose of graphically obtaining the glass transition temperature, crystallinity and melting temperature of each.

KEYWORDS: Polycarbonate. Sisal. Composites. Natural Fibers.

uma matéria prima renovável e reciclável [6]. Por se tratar de um produto natural, minimiza impacto ambiental e econômico tanto na produção dos materiais quanto no descarte [9].

No caso dos materiais poliméricos termoplásticos que podem ser reforçados, existem estudos utilizando PE (polietileno), PP, PVC, PET reciclado [14], poliamida [15], dentre outros. Segundo Pickering et al [16], a fibra de sisal reforçando uma matriz leva a um grande aumento da rigidez e resistência específica, em contraste com a redução da temperatura de processamento, limitando as opções de matriz. Balzer et al [17] observaram que PVC reforçado com fibras naturais fica mais resistente ao impacto e Outro fator importante é o baixo custo do sisal, produto cultivado com facilidade na região do semiárido brasileiro, sendo que um aumento da necessidade dessa fibra numa melhora da economia da região [17].

O presente trabalho tem como objetivo é caracterizar os materiais compósitos de matriz policarbonato reforçados com fibra de sisal a fim de se investigar a possível utilização destes materiais como reforço balístico. Para tal, forma conduzidos ensaios de tração e flexão e foram analisadas as influências da temperatura de fundição do compósito na resistência mecânica deste.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se fibras de sisal fornecidas pela Pematec Triangel, enquanto que o polímero foi obtido por doação do Instituto de Macromoléculas (IMA) da UFRJ. As fibras foram picadas manualmente e misturadas na proporção de 20% em fração volumétrica de fibra em relação ao policarbonato virgem. Posteriormente, pôs-se a mistura em um moinho de facas afim de triturar e homogeneizar a mistura. A Fig. 2 mostra o processo inicial de corte das fibras e o polímero sendo picado.

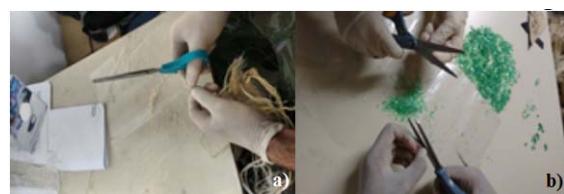


Fig. 2 - Fibras sendo cortadas (a) e policarbonato sendo picado (b).

Confeccionou-se corpos de prova para teste de tração e flexão, tanto utilizando-se o policarbonato puro como a mistura. Ambos foram postos numa prensa a 250°C a fim de tornar o policarbonato fluido. Durante a fundição do policarbonato e o resfriamento deste, eles foram mantidos a

uma pressão constante de 3 toneladas. A Fig. 3 mostra o material sendo colocado dentro do molde de tração e a prensa utilizada.



Fig. 3 - Polycarbonate being deposited into the mold (a) and being placed in the press (b).

Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios em uma máquina EMIC dl 10000 no Laboratório de Ensaios não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) da COPPE/UFRJ, a uma taxa de 2 mm/min de deformação tanto para o caso da tração quanto da flexão de 3. Os corpos de prova de tração foram confeccionado segundo a norma ASTM D638 e as amostras de flexão segundo a norma ASTM D790. As superfícies de fratura foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o auxílio do microscópio JEOL modelo 5800 LV pertencente ao Instituto Militar de Engenharia.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores de resistência a tração e flexão dos corpos de prova de polycarbonate puro e do compósito reforçado com 20% de fibra de sisal.

Tabela1 - Resistência à tração e Resistência à Flexão

Fração volumétrica de fibra (%)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)
0	52,8 ± 5,1	41,1 ± 3,3
20	19,6 ± 5,2	13,4 ± 3,4

Como pode ser observado na Tab. 1, os corpos de prova reforçados com fibras picadas de sisal apresentam desempenho inferior ao polycarbonate puro. O polycarbonate puro se apresenta como um material tenaz apresentando uma fratura dúctil com deformação plástica seguida da fratura do material no caso dos ensaios de tração.

Os corpos de prova de flexão não se rompem no ponto máximo de resistência a flexão, e apresentam uma estrição no ponto de fratura. Entretanto, para o caso dos compósitos, as amostras apresentam uma fratura frágil e uniforme, não sofrendo nenhum tipo de deformação plástica detectável em ambos os ensaios. A Fig. 4 mostra as superfícies de fratura obtidas por MEV dos corpos de prova de tração e flexão do material compósito em relação ao polycarbonate puro obtido de uma amostra rompida em tração.

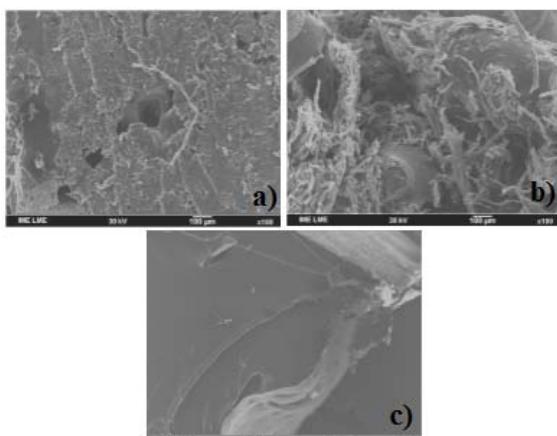


Fig. 4 - Micrograph of the fracture surfaces of the tensile composite (a), flexure composite (b) and tensile pure polycarbonate (c).

Na Fig. 4, é mostrado que, tanto em tração, quanto flexão, o material compósito apresenta bolhas distribuídas ao longo da matriz enquanto que o

polycarbonate puro se apresenta como um material coeso que se deforma por igual. A presença de bolhas no compósito está associada à volatilização de gases de degradação da fibra natural que ocorre durante o aquecimento do material. Devido a ineficiência da retirada desses gases pelo método de confecção estes ficam retidos na matriz e, por correrem em grande quantidade, promovem a fragilização do material levando ao tipo de fratura macroscópica apresentada pelas amostras.

4. CONCLUSÕES

A fibra de sisal não apresente desempenho satisfatório quando utilizada picada em matriz polycarbonate.

O processo de preparação do compósito de matriz termoplástica promove a degradação parcial da fibra de sisal promovendo o acúmulo de gases e a consequente fragilização do material.

Referências

- C. G. Mothé; C. R. de Araujo. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá. Polímeros vol.14 no.4 São Carlos 2004.
- R. L. Orpíce, W. L. Vasconcelos, M. A. S. Moraes. Estabilidade de fases em blendas de polycarbonate-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Polímeros vol.14 no. 2 São Carlos, 2004.
- P. V. Joseph, M. S. Rabello, et al. Environmental Effects on the Degradation Behavior of Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Composites Science and Technology, v. 68, pp. 1357-1372, 2002.
- A. K. Bledzki, J. Gassan. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science, v. 24, pp. 221-274, 1999.
- J. Giovanella, R. Janczkowski, G. C. Soares, et al. Reciclagem de materiais: estudo das propriedades mecânicas de polycarbonate reciclado de discos compactos. Matéria (Rio J.) v.13 n.4 Rio de Janeiro 2008.
- R. Zah, R. Hischier, A. L. Leão, I. Braun. Curauá fibers in automobile industry – a sustainability assessment. J. Clean. Prod. 15, 1032 (2007).
- J. Holbery. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications D. JOM (2006).
- F. S Da Luz, J. R. Lima, L. H. L. Louro, S. N. Monteiro. Ballistic Test of Multilayered Armor with Intermediate Epoxy Composite Reinforced with Jute Fabric. Mat. Res. vol.18 (2015)
- L. H. De Carvalho, W. S. Cavalcanti. Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. Polímeros vol.16 no.1 São Carlos Jan./Mar. 2006
- K. G. Satyanarayana, J. L. Guimarães, F. Wypych. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I : Source, production, morphology, properties and applications. Composites: Part A: applied science and manufacturing, v. 38, pp.1694–1709, 2007.
- J. Holbery, D. Houston. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. Journal of the minerals, metals and materials society, v.58, pp.80-86, 2006
- K. Joseph, E. S. Medeiros, L. H. Carvalho. Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal. Polímeros vol.9 no.4 São Carlos. 1999.
- S. N. Monteiro, et al. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. Matéria. Rio de Janeiro. [Online]. 2006, vol.11, n.3, pp.197-203.
- D. Becker, A. C. Kleinschmidt, P. S. Balzer. Compósitos de PVC rígido e fibras de bananeira: Efeito do tratamento da fibra. Revista Matéria, v.19, n.03, pp.257-265, 2014.
- P. A. Santos, M. A. S. Spinacé, K. K. G. Fermoselli, M. De Paoli. Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida-6. Polímeros vol.19 no.1 São Carlos. 2009.
- K.L. Pickering, M.G. Aruan, Efendy, T.M. Le. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. Volume 83, 2016, p. 98–112.
- P. S. Balzer, L. L. Vicente, D. Becker, et al. Estudos das propriedades Mecânicas de um composto de PVC modificado com Fibras de Bananeira. Polímeros: Ciência de Tecnologia, v. 17, pp. 1-4, 2007.
- P. R. L. Lima, R. D. Toledo Filho, K. J. Nagahama, E. M. Fairbairn. Caracterização mecânica de laminados cimentícios esbeltos reforçados com fibras de sisal. Rev. bras. eng. agríc. ambient. vol.11 no.6 Campina Grande Nov./Dec. 2007;

Análise de Tensão Residual por meio da Difração de Raios-X

Fernanda Moura de Andrade de Brito, Gabriel Gonçalves Ribeiro, Gabriel da Silva de Carvalho, Hugo Serrão Ribeiro Borges, Juciane Maria Alves, Lucas Alexandre Gonçalves Lima, Luiz Paulo Mendonça Brandão, Rebeca Pinheiro dos Reis
Instituto Militar de Engenharia,
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270
Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: Este artigo tem por finalidade analisar a tensão residual em amostras de aço inoxidável austenítico 304L com auxílio do software X'Pert Stress, comparando os valores encontrados com aqueles previstos pela teoria de elasticidade e tensões residuais. O artigo fundamenta seu desenvolvimento na literatura de tensões e deformações, explicitando as equações utilizadas e explicando a teoria abordada. Por fim, mostra-se que os resultados obtidos estão em concordância com a literatura, no que diz respeito ao tipo e magnitude das tensões aplicadas.

PALAVRAS-CHAVE: Tensão residual, difração de raio-X, X'Pert Stress

1. INTRODUÇÃO

A difração de raios-X é uma técnica muito difundida na área dos materiais, pois permite analisar propriedades microscópicas de diversas amostras em estudo. Um difratômetro de raio-X é um instrumento com diversas funcionalidades e especificidades, porém em todos existem três componentes básicos: a fonte de raio-X, a amostra e o detector de raio-X [1]. Todos esses três componentes se encontram numa mesma circunferência imaginária de tal forma que o ângulo entre o plano da amostra e o raio-X emitido seja θ (ângulo de Bragg) e o ângulo entre o prolongamento do raio-X emitido e o raio-X detectado seja 2θ . Por conta disso, os padrões de raio-X são referidos como $\theta-2\theta$ [1].

O raio-X é uma radiação que se encontra entre os raios- γ e o ultravioleta no espectro de radiação eletromagnética. Quando um feixe de elétrons em certas condições incide sobre um material qualquer, este provoca saltos quânticos no núcleo dos átomos da amostra, emitindo raios-X para equilíbrio energético. As propriedades dessa radiação eletromagnética dependem de alguns fatores, sendo o tipo de material um deles. Desta forma, filtrando algumas frequências de raios-X emitidos por uma amostra, é possível obter uma frequência exata de onda e, consequentemente, um comprimento de onda adequado, possibilitando o uso da lei de Bragg para o estudo dos materiais.

Tensões residuais são aquelas que permanecem atuando em um corpo mesmo na ausência de forças externas e/ou de gradientes de temperatura. Vale ressaltar que uma causa importante dessas tensões é a mudança de fase, no caso da amostra estudada, de austenita para martensita. A tensão é gerada uma vez que, com esse processo, haverá diferença volumétrica entre as fases matriz e produto, o que acaba causando distorções na rede para acomodação das mesmas [2].

Dependendo da grandeza de suas atuações, podem ser classificadas como macro, micro ou submicrotensões. O campo de tensão pode atuar de maneira benéfica ou maléfica no desempenho do material, o que depende de sua magnitude, extensão e natureza [3]. Macrotensões residuais são aquelas que se estendem por diversos grãos da amostra, sendo praticamente uniformes para diversos grãos [4]. Microtensões, por sua vez, variam de ponto a ponto na rede cristalina e atuam em áreas do tamanho de um grão [4]. A presença de tensão residual em um material pode ser verificada pelas variações das distâncias interplanares do material através da técnica de difração de raios-X.

As tensões também são definidas como trativas ou compressivas. As tensões trativas podem diminuir o tempo de vida em fadiga, bem como provocar a iniciação precoce de trincas, e sua propagação pode levar à ocorrência de falhas da peça. As tensões compressivas, consideradas benéficas, podem retardar o índice de propagação de trincas por fadiga na microestrutura cristalina [5].

Utilizando um difratômetro de raio-X pode-se relacionar a difração com as tensões residuais de um certo material. Fazendo a análise de uma amostra com este instrumento, obtém-se o padrão de interferência do material analisado, o que permite aferir informações relevantes como ângulo, largura e altura dos picos.

Este trabalho destina-se a analisar a tensão residual do material aço inoxidável austenítico 304L para verificar a confiabilidade do

ABSTRACT: This paper aims to analyze the residual stress in a sample of austenitic stainless steel 304L with the aid of the X'Pert Stress software, comparing the values found with those predicted by the theory of elasticity and residual stresses. The article has its development based on the literature of tensions and deformations, explicitating the equations used and explaining the theory addressed. Lastly, it is presented that the obtained results are in agreement with the literature, concerning the type and magnitude of applied tensions.

KEYWORDS: Residual Stress. X-ray diffraction. X'Pert Stress

software X'Pert Stress, bem como fornecer insumos para o estudo

do comportamento destas tensões em materiais que sofrem transformação austenita-martensita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da tensão residual no material e a realização das medições foram feitos a partir do difratômetro X'Pert PRO X-Ray (XRD) da PANalytical, utilizando tubo de Cobalto como fonte de raios-X, o qual estava ligado a uma voltagem de 40 kV e corrente de 45 mA. Foram analisadas três amostras de aço inoxidável 304L autêntico, nas seguintes condições: amostra como-recebida, com deformação a 10% em tração e, por fim, com deformação a 25% em tração. A medida obtida foi enviada para o software comercial X'Pert Stress, versão 2007, o qual foi o responsável pela análise da tensão residual presente no material.

Antes do acionamento do difratômetro, realizou-se a disposição da amostra na posição mais adequada no porta-amostra. O procedimento de DRX foi realizado a partir do equipamento mencionado anteriormente, segundo a geometria Psi, com a utilização de foco ponto para coliminar o feixe de raios-X, o qual é mais adequado para análises de tensões residuais [6].

As varreduras foram realizadas para 3 ângulos Φ de rotação da amostra, totalizando 27 medições (devido à variação de Ψ entre 9 ângulos possíveis), método conhecido como múltipla exposição [6]. Os ângulos descritos podem ser identificados na Figura 1.

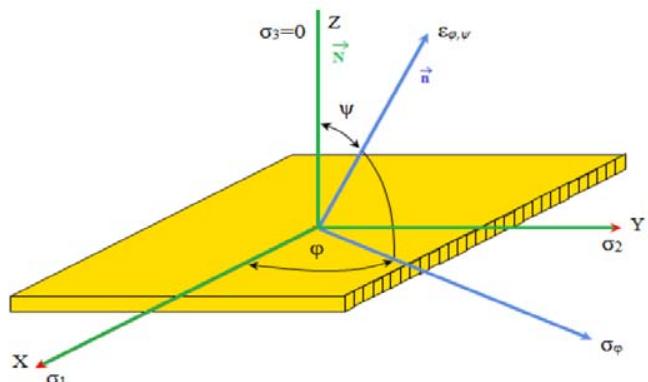


Fig. 1 - Esquema da medição de tensão residual por DRX (ALVES, J.M., 2014).

O ângulo de difração 2θ , mantido fixo ao longo dessas 27 varreduras, foi selecionado de forma que o pico de difração fosse aquele de maior 2θ possível, para minimizar os erros nas medições [2]. A partir do cálculo das distâncias entre planos de átomos da amostra, o software obtém a tensão residual presente no material [6].

3. RESULTADOS

A determinação da tensão residual foi realizada a partir do processo descrito na seção 2. A Equação (1) fornece o comportamento da deformação relativa planar para um dado ângulo Ψ [6].

$$\varepsilon_{\Phi\Psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\Phi} \operatorname{sen}^2 \Psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (1)$$

Ao passo que diferentes valores de deformação relativa são obtidos ao se variar o ângulo Ψ , dados ângulos θ e Φ fixos, tal equação gera uma reta representada no gráfico de $\varepsilon_{\Phi\Psi}$ por $\operatorname{sen}^2 \Psi$ conforme apresentado na Figura 2.

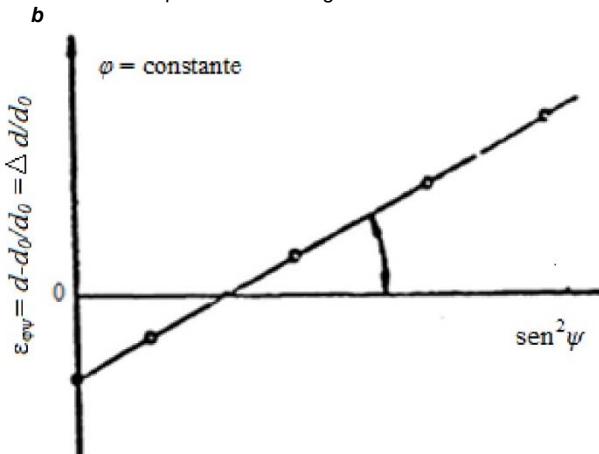


Fig. 2 - Análise gráfica da equação (3.1) (GUIMARÃES, L.R., 1990).

Analizando o gráfico obtido, é possível calcular a tensão atuante na direção Φ , σ_{Φ} , a partir do coeficiente angular da reta em questão, tal que:

$$\sigma_{\Phi} = m \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \quad (2)$$

A relação da tensão direcional com as tensões principais é dada por [6]:

$$\sigma_{\Phi} = \sigma_1 \cos^2 \Phi + \sigma_2 \sin^2 \Phi \quad (3)$$

Por fim, o último termo da Equação (1), necessário ao cálculo das tensões principais, pode ser obtido a partir da deformação relativa calculada para o ângulo de $\Psi=0^\circ$. A partir dos passos descritos acima, obtém-se o seguinte sistema de equações:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = \frac{-\nu}{E} \left(\frac{d\Psi - d_0}{d_0} \right) \quad (4)$$

$$\sigma_1 \cos^2 \Phi + \sigma_2 \sin^2 \Phi = m \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \quad (5)$$

A resolução desse sistema explicita os valores de tensões residuais atuantes no material.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de tensão residual obtidos pelo software X'Pert Stress para as três amostras de aço inoxidável austenítico 304L em estudo:

Tab 1 - Tensão residual, atuante na amostra analisada, obtida pelo software X'Pert Stress.

Aço inoxidável 304L Austenítico	Tensão Residual σ_{11} (MPa)	Tensão Residual σ_{22} (MPa)	Erro relativo (MPa)
I - Como-recebido	- 199,2	- 184,7	±13,7
II - Com deformação de 10% em tração	- 215,9	- 229,8	±19,7
III - Com deformação de 25% em tração	- 123,2	- 177,2	±16,0

4. DISCUSSÕES

Os resultados apresentados na Tabela 1 exemplificam a atuação do software na determinação das tensões residuais atuantes no aço inoxidável 304L.

Para a faixa de valores de deformação sob tração utilizada experimentalmente, a austenita encontra-se situada no regime elástico [7]. Por conseguinte, a redução da magnitude da tensão compressiva nela atuante seria, a princípio, proporcional à tração a ela aplicada, de acordo com a Lei de Hooke, presente na teoria da Elasticidade [2].

A Tabela 1 apresenta, entretanto, um comportamento alheio a tal princípio: a evolução da tensão residual conforme o material é progressivamente deformado constituiria uma violação à tal Lei, uma vez que o aumento da tração aplicada à amostra resultou em um aumento do esforço compressivo residual na mesma, ao contrário do esperado.

No entanto, deve-se considerar que, quando exposto a uma tração externa, o aço austenítico é submetido à deformação plástica, fato que o transforma na fase martensítica. Tal mudança de fase resulta no aumento de tensões residuais compressivas ali presentes [2].

Desse modo, ainda que a Lei de Hooke prediga a linearidade da deformação de um material de acordo com a tração sobre ele aplicada, a transformação de fase austenita-martensita se contrapõe à diminuição da tensão compressiva que seria esperada segundo tal princípio. A deformação plástica, responsável por incrementar a tensão residual compressiva atuante no aço, concorre com a tendência à diminuição da tensão compressiva pela qual a tração externa é responsável.

Ao levar-se em conta os fatos citados, revela-se a coerência dos resultados da Tabela 1, de modo que, a deformação introduzida pela transformação de fase citada implica no aumento da tensão residual compressiva entre as amostras I e II da tabela citada. Por outro lado, o aumento da tração externa posteriormente é capaz de superar os efeitos de tal deformação, resultando na diminuição da tensão compressiva entre as amostras II e III.

5. CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados, constata-se que o software utilizado, X'Pert Stress, possui desempenho adequado para a análise do tipo de tensão residual e a consequente identificação de propriedades dos materiais em estudo. No entanto, o modelo ainda apresenta inconsistências quando se considera apenas a teoria da elasticidade.

Tais inconsistências são originadas por comportamentos não previstos no escopo de tal teoria, mas que podem ser justificados pela transformação de fase austenita-martensita sofrida pelo tipo de aço estudado, a qual ocorre devido à deformação plástica que o material é submetido.

Tal situação indica a necessidade de uma avaliação do programa utilizado, ou comparação de tais resultados com os de outros programas de mesmo gênero, de modo a avaliar se as inconsistências advêm do próprio software ou baseiam-se em um comportamento real do material nas condições descritas.

REFERÊNCIAS

- [1] SURYANARAYANA, C., NORTON, M.G.; *X-Ray Diffraction - A Practical Approach*. Pullman, Plenum Publishing Corporation, 1998.
- [2] ALVES, J.M., *Análise da Transformação Martensítica e Tensão Residual em um aço inoxidável 304L*. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2014.
- [3] MARTINS, C.O.D.; STROHAECER, T.R.; ROCHA, A.S.; HIRSCH, T.K.; Comparação entre Técnicas de Análise de Tensões Residuais em Anéis de Rolamento do Aço ABNT 52100, Revista Matéria, v.9, n.1, p.20-28, 2004.
- [4] CULLITY, B.D.; *Elements of X-Ray Diffraction*. 2^a ed. Nôtre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [5] PITELLA, R.M.; *Determinação de Tensões Residuais em Aço C45 PBK em Condições Limites de Usinagem*. 2003. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- [6] GUIMARÃES, L.R.; *Estudo de Parâmetros Experimentais Envolvidos na Determinação de Macrotensões Residuais, em Tubos de Aço Inoxidável, pelo Método da Difração de Raios-X*. 1990. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.
- [7] LICHTENFELD, J.A.; VAN TYNE, C.J.V.; MATAYA, M.C. *Effect of Strain Rate on Stress-Strain Behavior of Alloy 309 and 304L Austenitic Stainless Steel*. Metallurgical and Materials Transactions, v. A37, p. 147-161.

Verificação do comportamento magnético das nanopartículas de Co-Zn e Ni-Zn utilizando o método de arraste

Hugo C. de O. Freitas, João Vitor B. Salgado, Ryan R. M. R. da Silva, Breno de S. Mendes, Laurent Y. E. R. Cheret, Célio J. M. Lopes, Letícia S. Aguilera, André B. H. S. Figueiredo

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais –
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: NO método de arraste foi usado em compósitos de ferritas mistas de Co-Zn e Ni-Zn em matriz de parafina. Para tal, foram determinadas as velocidades de arraste dos compósitos em relação as concentrações de zinco. As velocidades apresentaram o mesmo comportamento que a magnetização por concentração de zinco determinado por magnetometria de amostra vibrante MAV para compósitos de ferrita mistas de Mn-Zn em matriz de parafina.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas, ferritas, comportamento magnético.

ABSTRACT: The drag method has been used in composites of mixed Co-Zn ferrite and Ni-Zn in paraffin matrix. To this, the speeds of drag of composites relative to concentrations of zinc were determined. The velocities exhibited the same behavior as the magnetization per concentration of zinc determined by VSM to composites of mixed Mn-Zn ferrite in paraffin matrix.

KEYWORDS: Nanoparticles, ferrites, magnetic behavior.

1. INTRODUÇÃO

Os nanomateriais têm sido objeto de pesquisa por possuírem propriedades peculiares resultantes de suas diminutas dimensões. Dentre eles, destacam-se as nanopartículas de ferritas, as quais apresentam variação significativa de comportamento magnético com a redução de tamanho de suas partículas.

É de grande relevância para o estudo do comportamento magnético das nanopartículas a determinação de sua magnetização de saturação. Tradicionalmente, tal determinação é realizada utilizando um magnetômetro de amostra vibrante MAV. Como alternativa de baixo custo, foi proposto investigar indiretamente o comportamento magnético do compósito de nanopartículas de Co-Zn e Ni-Zn em matriz de parafina, pelo método de arraste, como descrito em [1].

1.1 Fundamentação Teórica

Para compreender as propriedades das ferritas é necessário analisar a estrutura cristalina apresentada por estes materiais. Os óxidos metálicos apresentam estrutura do mineral Espinélio ($MgAl_2O_4$), em que os íons de O^{2-} com raios atômicos de 0,13 nm, formam uma rede cúbica de face centrada. Os íons de raio atômico menores ocupam os sítios tetraédricos (Mg^{2+}), chamados sítios [A] e os sítios octaédricos (Al^{3+}), chamados sítios [B] [2].

As ferritas possuem estrutura cristalina do tipo espinélio (Fig. 1), representada pela fórmula química $M^{2+}Fe^{3+}O_4$, sendo M um metal divalente, como Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos íons divalentes influencia as propriedades magnéticas destes materiais [2].

Como nem todos os sítios disponíveis são ocupados, há

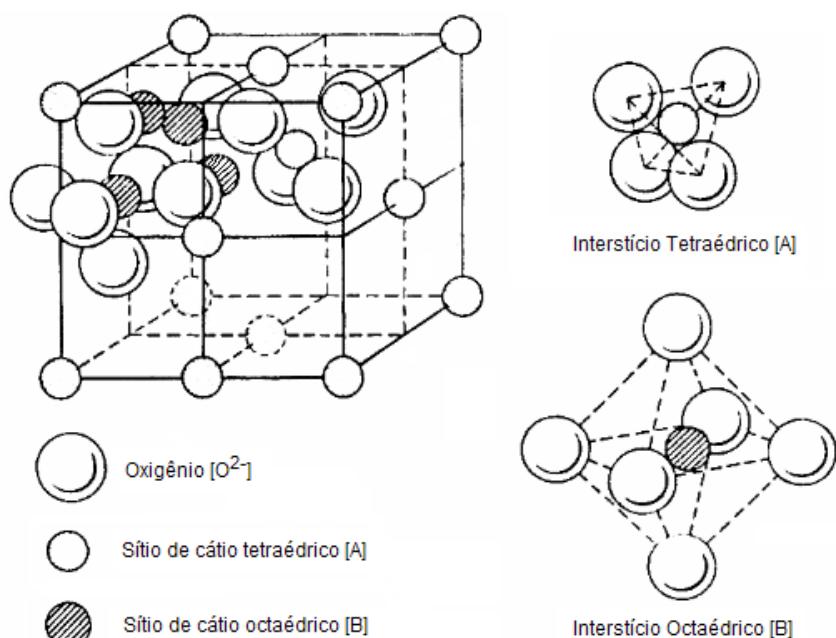


Fig. 1: Estrutura do Espinélio

três configurações diferentes que a estrutura pode assumir. São elas: espinélio normal, espinélio parcialmente invertido e espinélio invertido. Define-se por espinélio normal a configuração em que há somente íons do metal divalente (M^{2+}) ocupando os sítios [A] e íons Fe^{3+} ocupando os sítios [B]. Na configuração em que os íons Fe^{3+} ocupam os sítios [A] e metade dos sítios [B], com íons M^{2+} na outra metade de sítios [B], o espinélio é denominado invertido. Configurações em que há ocupação de M^{2+} e Fe^{3+} nos sítios [A] e [B] em proporções variando de 0 a 1 classificam o espinélio como parcialmente invertido [2]. A ocupação dos sítios afetará o comportamento magnético do material.

Não só a estrutura cristalina influencia em tal comportamento, como também sua estrutura macroscópica. Um dos fenômenos observados efetivamente em nanopartículas é o superparamagnetismo. Materiais que apresentam essa propriedade possuem a característica de não armazenar memória magnética, ou seja, ao serem retirados da influência de um campo magnético não há magnetização remanescente, para temperaturas acima da temperatura de bloqueio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese por Combustão em Solução (SCS)

Foram produzidas ferritas de $Co_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$ e $Ni_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$, com x variando de 0 a 1, com passo de 0,5. O método utilizado para a fabricação desses compostos foi a Síntese por Combustão em Solução, na qual nitratos metálicos em solução aquosa com um combustível são aquecidos até que se inicie a combustão e haja a formação de pó. Assim, para obter os produtos desejados seguiu-se as seguintes etapas:

a) Cálculo estequiométrico para a determinação da quantidade de cada reagente a ser utilizada. Para a produção das ferritas mistas de Co-Zn, utilizou-se $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Já para obter as ferritas mistas de Ni-Zn, os reagentes foram $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Para as reações, a e Glicina ($C_2H_5NO_2$) foi utilizada como combustível e razão G/N=1,0.

b) Preparou-se então uma solução com a diluição dos reagentes em 10 mL de água destilada e aquecida a 100°C até a vaporização da água e o início da combustão.

c) A combustão e queima autossustentada de todo o volume do material deu origem a uma espuma que se tornou pó após a maceração mecânica manual.

2.2 Preparação dos Corpos de Prova

Para a fabricação dos corpos de prova foi feita a mistura de cada ferrita nanométrica sintetizada com parafina em uma proporção de 1:10, formando um compósito. A mistura foi colocada em um molde cilíndrico de 15 mm de diâmetro interno e posteriormente dividiu-se a mistura solidificada em pastilhas circulares com altura entre 5,0 mm e 6,5 mm, como em [1]. Os corpos de prova foram produzidos de forma a terem densidade inferior à da água, sendo a matriz de parafina, a fim de que um eventual atrito entre os corpos de prova e o fundo do recipiente utilizado nos ensaios não interferisse nos resultados.

2.3 Ensaios de Arraste

Foram realizados três ensaios para cada concentração de

zincos nas amostras. Em cada ensaio, o corpo de prova foi posicionado dentro de um tanque de água e exposto a um campo magnético externo produzido por um imã. Em seguida, obteve-se a medida de tempo para que a amostra percorresse uma distância fixa de 4 cm. A partir desses valores, determinou-se a velocidade média de cada medição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos valores dos intervalos de tempo obtidos pelos ensaios de arraste determinou-se a velocidade média de cada ferrita com respectiva concentração, obtendo-se as curvas representadas na Fig. 2.

O aumento da velocidade de arraste em torno de 50% de zinco, como mostra a Fig. 2, apresenta coerência com os resultados para ferritas de Mn-Zn de [1], apresentada na Fig. 3.

A tendência verificada nas curvas de velocidade de arraste por concentração de zinco para a nanopartículas é também observada para magnetização em função da concentração de zinco apresentada na literatura para ferritas *bulk*, como apresentado na Fig 4.

A semelhança das curvas evidencia uma similaridade no comportamento magnético de nanopartículas de ferrita e de ferritas *bulk*, embora ferritas *bulk* apresentem comportamento ferromagnético, enquanto nanopartículas apresentam comportamento superparamagnético, como também foi estudado em [1].

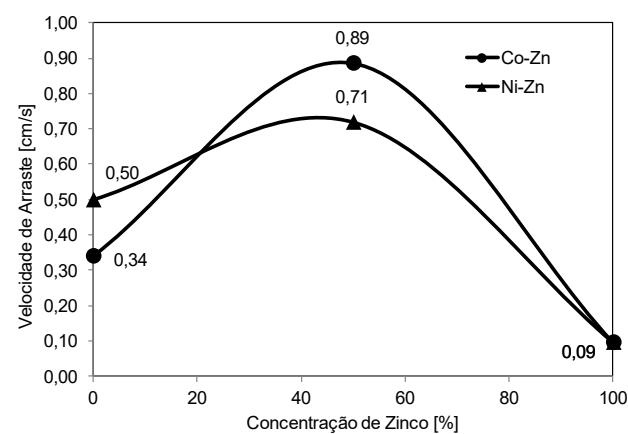


Fig. 2: Velocidade de Arraste por Concentração de Zinco para Ferritas Co-Zn e Ni-Zn

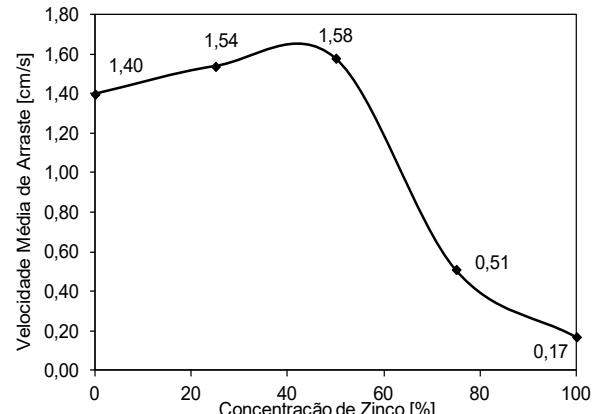


Fig. 3: Velocidade de Arraste por Concentração de Zinco para Ferritas Mn-Zn [1]

Da mesma forma, ao comparar-se as curvas de Co-Zn e Ni-Zn das Fig. 2 com a da Fig. 4, percebe-se que estas pos-

suem uma tendência similar. Portanto, as curvas obtidas no gráfico de velocidade de arraste por concentração de zinco para nanopartículas de ferritas mistas de Co-Zn e Ni-Zn permitem estimar o comportamento magnético destas ferritas, tendo magnetização máxima atingida em 50% de zinco.

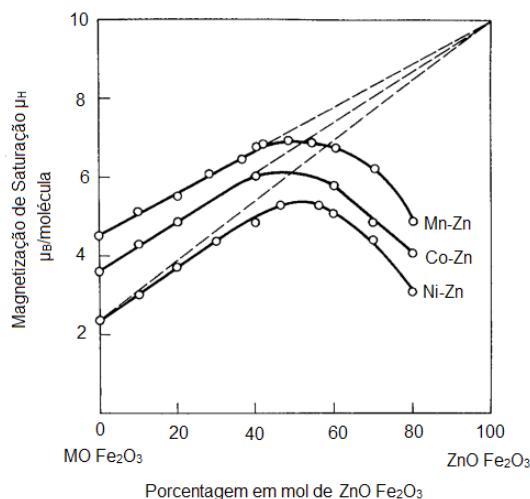


Fig. 4: Efeito da Magnetização de Saturação (a 0K) pela adição de Zn nas ferritas de Mn, Co e Ni [2].

3. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, pôde-se constatar a relação entre as curvas de velocidade de arraste e magnetização de saturação das ferritas por concentração de zinco. Em ambas as ferritas estudadas, verificou-se que a maior velocidade de arraste obtida e a maior magnetização de saturação ocorreram próximas à concentração de 50% de zinco.

A realização desse estudo proporcionou a oportunidade de verificar a eficácia de um método simples e de baixo custo que fornece uma base comparativa para um estudo qualitativo do comportamento magnético das ferritas mistas de Co-Zn e Ni-Zn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [9] Aguilera, L. S. Método de Arraste utilizado para a determinação do comportamento magnético de nanopartículas de ferrita mista de Mn-Zn. 2016 67 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- [10] Cullity, B. D. e Graham, C. D. Introduction to Magnetic Materials, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.

Análise da deformação de plastilina em sistemas de blindagem multicamada tendo como camada intermediária compósito de matriz poliéster reforçada com manta de juta

Foluke Salgado de Assis, Sergio Neves Monteiro, Letícia Purgato Lins, Marcus Vinícius Oliveira de Medeiros, Natan Shalom Frutuoso de Oliveira, Pedro Martins de Souza, Renan Augusto Arboleda

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais –

Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,

Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

RESUMO: O presente trabalho apresenta os resultados obtidos através de ensaios balísticos em sistemas de blindagem multicamada (SBM). Os ensaios foram realizados utilizando munição de calibre 7,62 x 51 mm, com velocidade superior a 800m/s, atendendo às especificações da norma americana NIJ 0101.06. O sistema de blindagem multicamada fabricado é composto de três camadas: a primeira, frontal, constitui-se de uma pastilha hexagonal cerâmica (Al2O3 dopada com Nb2O5), a segunda, de um compósito de matriz poliéster reforçada com manta de juta e a terceira de uma placa de alumínio 5052 H34. A substituição, na segunda camada, da fibra de aramida por fibras naturais é altamente útil, pois torna o custo de produção muito mais baixo, enquanto oferece o mesmo nível de proteção para o SBM. Os resultados alcançados foram satisfatórios, visto que a profundidade de indentação na plastilina atendeu à norma NIJ 0101.06 e, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi verificada a captura dos fragmentos da camada cerâmica pela manta de juta através do mecanismo de incrustação mecânica.

PALAVRAS-CHAVE: SBM, manta de juta, ensaio balístico.

ABSTRACT: The current paper brings forth the results obtained through ballistic tests on Multilayered Armor Systems (MAS). The tests were taken utilizing 7.62 x 51 mm caliber ammunition with bullet velocity faster than 800m/s, according to the specifications of American standard NIJ 0101.06. The MAS produced consists of 3 layers: the first, frontal, a hexagonal ceramic chip (Al2O3 doped with Nb2O5), the second, a polyester matrix composite reinforced with jute non-woven fabric and the third an aluminum (5052 H34) plate. The replacement, in the second layer, of the aramid fiber by natural fibers is highly useful, for it steeply lowers the production cost while offers the same protection level for the MAS. The reached results were satisfactory, as the depth of indentation in the clay witness attended the NIJ 0101.06 standard and through scanning electron microscope (SEM) the capture of the ceramic fragments by the jute non-woven fabric (mechanical incrustation mechanism) was identified.

KEYWORDS: MAS, jute non-woven fabric, ballistic test.

1. INTRODUÇÃO

Com a maior facilidade de acesso atual a armamento pesado por parte de criminosos, como nas favelas do Rio de Janeiro e em todo o Brasil, e de terroristas e guerrilheiros no mundo inteiro, além do desenvolvimento de novos armamentos, o mercado de defesa é impulsionado a desenvolver proteção adequada para as forças de combate (1).

Visando à proteção individual, os sistemas de blindagem multicamada (SBM) foram desenvolvidos como uma solução leve e efetiva para não somente absorver a energia do impacto balístico, como também impedir a penetração de fragmentos no usuário. Um SBM em geral é composto de uma camada inicial de cerâmica, uma segunda de fibra de aramida e uma terceira e última de alumínio (2).

A primeira camada, de cerâmica, tem por objetivo dissipar a maior parte da energia ao deformar, erodir e fragmentar o projétil, o que é possível devido a: sua elevada resistência a compressão, baixa resistência a tração e elevada dureza (2,3). Na segunda camada, que tem como função principal absorver a energia dos fragmentos balísticos gerados pela primeira camada, são usados materiais com baixa densidade e elevada resistência à tração, como Kevlar® (fibra de aramida) ou Dyneema® (polietileno de peso molecular ultra-alto). Na terceira camada, utiliza-se uma placa metálica para assegurar que os fragmentos não penetrem a blindagem, em geral de alumínio (1,2).

Segundo o padrão da norma americana NIJ 0101.06 (4), por resistir ao impacto de munição calibre 7,62 x 51 mm com velocidade inicial de disparo maior que 800 m/s, o SBM tem nível de proteção III.

A utilização de materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras naturais em lugar das fibras sintéticas (de Kevlar® ou Dyneema®) na segunda camada é interessante porque são alcançados um custo muito mais baixo de produção, maior leveza e desempenho equivalente (5,6).

Além disso, as fibras naturais são recursos renováveis, disponíveis em grande escala, biodegradáveis, não tóxicas, e apresentam baixa densidade, propriedades mecânicas satisfatórias e menor abrasividade nos equipamentos produzidos, aumentando à vantagem sobre as fibras sintéticas (7,8).

O presente trabalho busca analisar o desempenho balístico do SBM produzido com a segunda camada constituída de compósito de matriz poliéster reforçada com 30% em volume de manta de juta, através de ensaios de deformação em plastilina e fazer a comparação com os tecidos de aramida e outros SBM reforçados com fibras naturais. Se a penetração na plastilina for igual ou menor que 44 mm, o SBM é considerado eficiente (4).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi realizada a preparação da mistura de pó de Alumina (700g, 94,5%p), de Nióbia (29,15g, 3,94%p) e o ligante PEG líquido (11,3g, 1,53%p) e em seguida foram misturados em um moinho com bolas de alumina, durante 8 horas. Após a moagem, a mistura foi colocada em estufa para secagem à temperatura de 60°C, durante 48 horas. Com o material seco, foi realizado o processo de prensagem, no qual o pó cerâmico peneirado foi prensado em uma matriz hexagonal. Uma carga de 12 toneladas, equivalente a 60 MPa foi aplicada, com o auxílio de uma prensa hidráulica. Após

isso as pastilhas cerâmicas, chamadas corpos verdes, foram sinterizados em forno chegando ao corpo cerâmico desejado.

A fabricação dos compósitos, reforçados com fibra de juta na configuração de manta, foi feita na proporção de 30% em volume. A matriz utilizada para a prensagem das placas do compósito tem dimensões 12,8 cm x 15 cm x 1 cm, obtendo volume de 57,6 cm³ para a fração de 30%. De acordo com a literatura (8), a densidade utilizada para a fibra de juta foi de 1,3 g/cm³, logo a quantidade de massa de fibras utilizadas foi em torno de 74,8g. Para a resina poliéster em estado líquido foi adicionado, na proporção de 0,5% em peso, o catalisador peróxido metil-etyl-cetona e foi considerada perda de resina na etapa de prensagem. Após o acondicionamento dos componentes no interior da matriz, o conjunto foi prensado, utilizando a prensa SKAY de 15 toneladas, o qual foi deixado sob pressão para curar à temperatura ambiente por um período de 24 horas.

A preparação dos corpos de prova da blindagem multicamada foi realizada por meio da colagem das camadas de alumínio 5052 H34 (HRB: 29), do compósito poliéster-juta e da cerâmica, utilizando cola de cura rápida ULTRAFLEX.

Os testes balísticos foram realizados no Centro de Avaliações do Exército. Para a realização dos testes balísticos, todos os ensaios obedeceram à norma NIJ 0101.06 (4) e ABNT NBR 15000 (9).

Após o ensaio balístico, com o objetivo de identificar os mecanismos de absorção de energia dos materiais da blindagem multicamada foi realizada avaliação microscópica dos fragmentos com o auxílio do MEV FEI Quanta FEG 250, utilizando elétrons secundários.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar o resultado do disparo de munição de calibre 7,62 x 51 mm no SBM, percebeu-se que o sistema foi parcialmente perfurado, mas ainda assim atendeu ao limite de indentação da norma NIJ 0101.06 (4). As indentações medidas no ensaio de deformação na plastilina foram aplicadas à Estatística de Weibull. Os parâmetros de Weibull na Tabela 1 estão acompanhados dos resultados estatísticos.

Tabela 1: Parâmetros de Weibull para blindagem multicamada com poliéster-juta

Blindagem Multicamada	Manta-30%
Indentação Característica (θ)	28,64
Indentação Média (mm)	25,67

A profundidade média da indentação na plastilina foi de 25,67 milímetros, estando adequado ao que é estipulado pela norma NIJ 0101.06 (4), menor que 44 milímetros. Na Tabela 2 são comparados os valores do ensaio de deformação na plastilina de diversos materiais.

Tabela 2: Média dos valores obtidos nos ensaios balísticos

Camada Intermediária	Poliéster-Juta (30%)	Epóxi-Juta (30%)	Aramida
Espessura Média (mm)	11,99	15	10
ρ Média (g/cm ³)	1,16	1,16	1,4
Indentação Média (mm)	25,67	17,51	22,67

A tabela acima ilustra como o sistema de blindagem multicamada de poliéster-juta (manta) se comporta em relação

aos demais sistemas apresentados. O valor da indentação média da blindagem de compósito de poliéster-juta foi de 25,67 mm que é 46,6% maior que o apresentado pelo compósito de epóxi-juta. A diferença pode ser explicada pela menor espessura média da camada de poliéster-juta e maior velocidade de impacto média do projétil.

As imagens obtidas após a realização do ensaio balístico através de análise no MEV estão mostradas na figura 1.

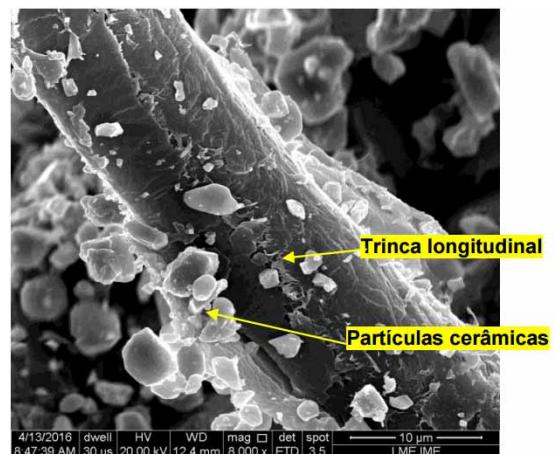


Fig. 1: Propagação de trincas na superfície da fibra de juta (8000x).

Observa-se que o compósito poliéster-juta está incrustado de partículas cerâmicas, indicando absorção de energia cinética. Observa-se que devido à atração eletrostática e às forças que atuam na superfície do material, as partículas se mantêm incrustadas. É possível observar, ainda, trincas no compósito, também indicativo de dissipação de energia.

4. CONCLUSÃO

Usando o compósito de matriz poliéster reforçada com manta de juta como a camada intermediária de um sistema de blindagem multicamada, foi obtido um resultado positivo quando tal sistema sofre um impacto balístico. Isto significa que a blindagem sofreu uma indentação média menor que 44 milímetros, que é exigido pela norma internacional NIJ 0101.06 (4). Apesar da indentação da manta de juta ter sido maior que a da aramida (25,67 e 22,67mm, respectivamente) os sistemas que utilizam juta são mais vantajosos na prática, pois a manta de juta possui densidade e custo menor. Logo, o uso da manta de juta como camada intermediária em uma blindagem multicamada proporciona uma maior mobilidade ao usuário e redução de custos para empresa ou governo que produza tais blindagens.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [11] L. Wang, S. Kanesalingam, R. Nayak, R. Padhye, "Recent trends in Ballistic Protection", Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST), vol. 3, 2014, pgs 37-47.
- [12] S. N. Monteiro, E. P. Lima Jr, L. H. L. Louro, L. C. Silva, J. W. Drelich, "Unlocking function of aramida fibers in multilayered ballistic armor", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 46, 2015, pgs 37-40.
- [13] E. Medvedovski, "Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure. Part 1", Ceramics International, vol. 36, 2010, pgs 2103-2115.
- [14] M. B. Mukasey, J. L. Sedgwick, D. W. Hagy, "Ballistic Resistance of Body Armor, NIJ Standard-0101.06.", U.S. Department of Justice, 2008.
- [15] B. M. Araújo. "Avaliação do Comportamento Balístico de Blin-

- dagem Multicamada com Compósito de Epóxi Reforçado com Fibra de Sisal", Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia, 2015.
- [16] L. C. da Silva, "Comportamento Balístico de Compósitos Epóxi–Fibra Natural em Blindagem Multicamada", Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia, 2014.
- [17] K. G. Satyanarayana, J. L. Guimarães, F. Wypych, "Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications", Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 38, 2007, pgs 1694-1709.
- [18] S. N. Monteiro, F. P. D. Lopes, A. P. B. Barbosa, A. B. Bevitori, I. L. A. da Silva, L. L. da Costa, "Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials – An Overview", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 42, 2011, pgs 2963-2974.
- [19] NBR ABNT, "15000. Blindagens para impactos balísticos - Classificação e critérios de avaliação", 2005.

Análise de nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular com carbeto de boro

Carla S. Cosenza, Gabriel Ribeiro, João H. R. Oliveira, Ana K. B. Carneiro, Victor P. Piesiecki, Édio P. L. Júnior, Flávio J. H. T. V. Ramos*

*Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais –
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
fallmasini@ima.ufrj.br

RESUMO: O objetivo deste estudo é analisar composições de nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) com a adição de carbeto de boro em diferentes proporções. Os corpos de prova foram produzidos utilizando uma prensa hidráulica com aquecimento e foram analisados na difração de raio X, calorimetria diferencial de varredura, e as superfícies dos corpos foram observados por microscópio. Foram notados aumento do cristalito, redução no grau de cristalinidade e um matriz mais fluido após a adição do carbeto.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocompósitos. Carbeto de Boro. UHMWPE.

1. INTRODUÇÃO

O Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE – Ultra High Molecular Weight Polyethylene) é uma poliolefina com cadeias extremamente longas, com peso molecular geralmente maior do que $1 \cdot 10^6$ g/mol. Esse polímero apresenta maior resistência a impactos, menor coeficiente de atrito, maior inércia química e maior resistência ao desgaste quando comparado a outros termoplásticos [1–3]. Todavia, a sua aplicação tem sido limitada pelos baixos módulos de elasticidade e capacidade de carga. Com o intuito de melhorar essas características, é usual adicionar cargas que gerem qualidades desejáveis no UHMWPE. Esse método já foi extensivamente estudado por diversos pesquisadores como Kang *et al.* [4], que observaram acréscimo na dureza, no grau de cristalinidade, na resistência a deformações e na temperatura de fusão ao adicionar micro e nanopartículas de hidroxiapatita no UHMWPE. Khan *et al.* [5] reportaram que a resistência mecânica do UHMWPE aumentou consideravelmente com a adição de nanotubos de carbono. Tan *et al.* [6] estudaram os efeitos de suspensões coloidais de silício em tecidos de UHMWPE e observaram melhora na performance balística quando submetido a impactos com baixa velocidade.

A carga escolhida nessa pesquisa foi o carbeto de boro (B_4C) por sua notável dureza, seu alto módulo de elasticidade e por sua excepcional resistência a fratura [7]. Composites de B_4C em matriz de UHMWPE ainda não foram amplamente estudados. Boyarov *et al.* [8] notaram melhorias nas propriedades mecânicas do UHMWPE quando foi adicionado o carbeto de boro por meios de um moinho de bolas. De modo similar, Sharma *et al.* [9] concluíram que a adição de carbeto de boro ao UHMWPE resultou em uma dureza e resistência a desgaste mais elevados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O UHMWPE (UTECH 6540 - $8 \cdot 10^6$ g/mol) foi forneci-

ABSTRACT: The objective of this study is to analyze nanocomposites of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) with the addition of boron carbide in different proportions. The specimens were produced using a hydraulic press with heating and were analyzed in x-ray diffraction, differential scanning calorimeter and their surfaces were observed using a microscope. It was noticed the increase of the crystallite, reduction of the degree of crystallinity and a more fluid matrix after the addition of the carbide.

KEYWORDS: Nanocomposites. Boron Carbide. UHMWPE.

do pela Brasken. O B_4C (tamanho de partícula menor do que 50 nm) foi adquirido da SkySpring Nanomaterials, Inc. O polímero pulverizado foi misturado com a carga nas proporções de 0,0625%p, 0,1250%p, 0,2500%p, 0,5000%p, 1,0000%p e 2,0000%p em um moinho de bolas Marconi MA500 por 15 horas a 200 rpm. Foram empregadas esferas de alumina na proporção em massa de 6:5 (mistura:esferas). As misturas foram processadas na prensa hidráulica com aquecimento Solab SL-11 a 230°C durante 30 minutos. As amostras foram identificadas por: 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6, sendo a amostra 0 referente ao UHMWPE e as demais nas proporções crescentes.

As análises de difração de raio X (XRD – X-Ray Diffraction) foram realizadas em um difratômetro X'Pert PRO, da PANalytical empregando radiação $K\alpha$ do Co ($\lambda = 0,1789$ nm) na faixa 20 de 5 a 40°.

As análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC – Differential Scanning Calorimetry) foram realizadas utilizando o DSC 404 F1 Pegasus, da Netzsch, em atmosfera inerte de N_2 (70 ml/min) com cadinhos de Al na faixa de temperatura de 30 a 200°C com taxa de 10°C/min.

A morfologia, dispersão e interface foram observadas por FEG-SEM (Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy) no microscópio QUANTA FEG 250, da FEI. O material sofreu recobrimento de platina e a tensão de aceleração foi de 20kV. A morfologia foi observada em amostras fraturadas após criogenia.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de XRD foram normalizadas pela maior contagem obtida, referente ao polímero puro. A partir do gráfico constatou-se um comportamento similar das amostras. Os ângulos de Bragg obtidos estão de acordo com a carta JCPDS 00-054-1982 referente ao polietileno [10]. Os resultados de XRD foram consolidados na Tab.1, a qual o tamanho do cristalito foi calculado de acordo com a equação de Scherrer modificada [11].

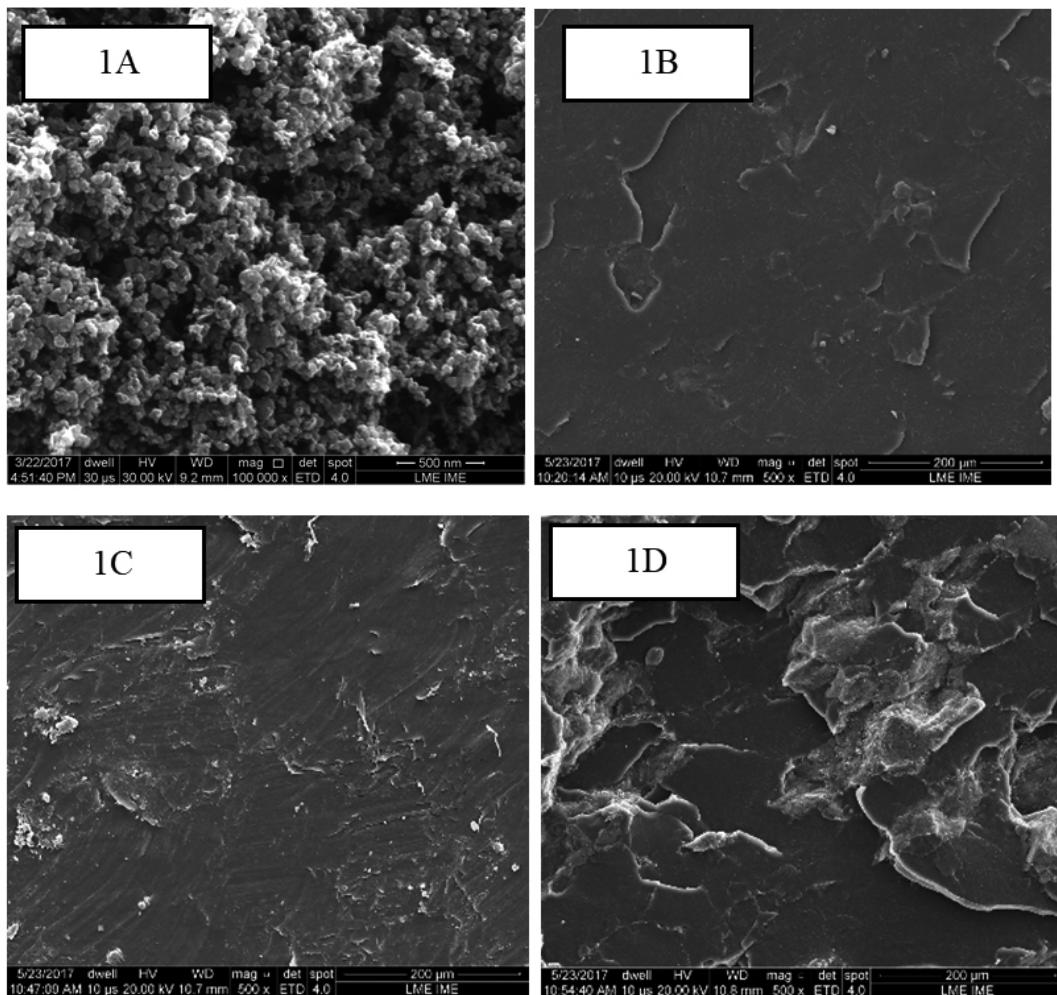


Fig.1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas nanométricas de carbeto de boro (1A), matriz fundida de UHMWPE puro (1B), nanocompósitos 1% (1C) e nanocompósitos com 2% de carga (1D), respectivamente.

Tabela 1: Resultados de difração consolidados

Amostra	2θ	2θ	2θ	L (nm)
0	25,1453	27,9465	35,1547	21,14105
1	25,1614	27,9574	35,1385	27,38832
2	25,1231	27,9289	35,1034	23,11350
3	25,1914	27,9793	35,1723	30,04862
4	25,2054	27,9849	35,1729	30,54854
5	25,1957	28,0008	35,1963	36,43088
6	25,1377	27,9282	35,1187	27,38832

Observa-se um aumento do tamanho do cristalito calculado devido à adição de cargas quando comparado ao UHMWPE, evidenciando alterações na matriz polimérica.

Com relação as análises de DSC do primeiro aquecimento dos nanocompósitos (NC) e das misturas moídas, respectivamente. A Tab. 2 resume os resultados de DSC. Nota-se uma proximidade das temperaturas de inicio, máximo e termino de fusão (T_{onset} , T_{max} e T_{end} , respectivamente) das amostras moídas com carga em relação ao UHMWPE em pó. Entretanto ao se comparar com as amostras processadas observa-se um pequeno decréscimo nos valores de temperatura, causado pela limpeza da história térmica implicada pelo processamento. Observa-se uma tendência de redução no grau de cristalinidade concomitante com o aumento de centros de nucleação.

Tabela 2: Resultados de DSC

Processados	Moídos				
	A	Tonset	Tmax	Tend	C%
0	125	135	140	25	132
1	125	136	140	23	133
2	126	136	141	25	132
3	127	135	139	24	133
4	125	135	140	23	133
5	126	134	139	26	132
6	125	135	140	22	132
D.	0,7	0,7	0,8	1	0,3
					0,2
					0,4
					1,7

T_{onset} ; T_{max} ; T_{end} – expressos em °C and C (crystallinity)
D. – desvio padrão

As morfologias e microestrutura das partículas de carbeto de boro e nanocompósitos foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens das partículas de carbeto de boro apresentaram-se aglomeradas, em escala nanométrica e formatos trapezoidais lamellares, enquanto o UHMWPE mostrou como característica, uma superfície típica de um polímero de alta densidade com fluidez, conforme se observa na Fig. 1a and 1b, respectivamente. O NC de 0,0625% apresentou uma morfologia fluida com cargas de carbeto de boro dispersas na superfície, assim como NC 0,125%. Similar a todos nanocompósitos porém com maior teores de carga, o compósito 1% destoou em termos de fluidez. Sua matriz mostrou-se muito conturbada e com muita rugosidade (Fig. 1c), semelhante ao compósito de 2% (Fig. 1d). Foi perceptível a formação de lâminas irregulares

diferente das demais amostras. Em geral, notou-se que o aumento no teor de carbeto aumentava a rugosidade. Seria necessário um ensaio mecânico para avaliar se resultou em um NC mais quebradiço. Devido a não modificação superficial das cargas de carbeto de boro sugere-se que não houve adesão interfacial eficiente entre matriz e carga, e aglomerações de carga observadas na morfologia em camadas dos NC.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados foi concluído que a adição de carbeto de boro alterou algumas propriedades cristalográficas, e o arranjo cristalino do polímero como observada através da análise de difração de raios-x (XRD). A redução do grau de cristalinidade por DSC pode ser associada ao aumento do número de centros de nucleação que dificultam a recristalização da matriz polimérica. A análise de microscopia eletrônica de varredura (FEGSEM) possibilitou a observação de certo grau de fluidez das amostras, sendo apresentadas algumas alterações devido às distintas proporções de carga (carbeto de boro) nos diferentes nanocompósitos e a característica lamelar do material inorgânico. Portanto a observação realizada por microscopia eletrônica de varredura, possibilitou observar a diferença de fluidez dos diferentes NC corroborando com as diferentes de cristalinidade observadas na análise de DSC.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[20] D. Xiong and S. Ge, "Friction and wear properties of UHMWPE/ Al_2O_3 ceramic under different lubricating conditions," *Wear*, vol. 250, no. 1, pp. 242–245, 2001.

- [21] P. Barbour, M. Stone, and J. Fisher, "A study of the wear resistance of three types of clinically applied UHMWPE for total replacement hip prostheses," *Biomaterials*, vol. 20, no. 22, pp. 2101–2106, 1999.
- [22] X. Dangsheng, "Friction and wear properties of uhmwpe composites reinforced with carbon fiber," *Materials letters*, vol. 59, no. 2, pp. 175–179, 2005.
- [23] X. Kang, W. Zhang, and C. Yang, "Mechanical properties study of micro- and nano-hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 3, 2016.
- [24] M. R. Khan, H. Mahfuz, A. Adnan, I. Shabib, and T. Leventouri, "Elastic properties of UHMWPE-SWCNT nanocomposites fiber: An experimental, theoretic, and molecular dynamics evaluation," *Journal of materials engineering and performance*, vol. 22, no. 6, pp. 1593–1600, 2013.
- [25] V. Tan, T. Tay, and W. Teo, "Strengthening fabric armour with silica colloidal suspensions," *International journal of solids and structures*, vol. 42, no. 5, pp. 1561–1576, 2005.
- [26] K. Sairam, J. Sonber, T. C. Murthy, C. Subramanian, R. Hubli, and A. Suri, "Development of $\text{B}_4\text{C}-\text{HfB}_2$ composites by reaction hot pressing," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 35, pp. 32–40, 2012.
- [27] A. Boykov, V. V. Tcherdyntsev, and V. Gulbin, "Structure and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene-filled with tungsten, carbon black, and boron carbide or nitride," *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, vol. 7, no. 4, 2016.
- [28] S. Sharma, J. Bijwe, and S. Panier, "Assessment of potential of nano and micro-sized boron carbide particles to enhance the abrasive wear resistance of UHMWPE," *Composites Part B: Engineering*, vol. 99, pp. 312–320, 2016.
- [29] Russel, K. B., Heyding, R., *Polymer*, 38, 1409, (1997).
- [30] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, 154–160, 2012.

Estudo da cristalinidade induzida por deformação plástica no Polycarbonato

Diego Henrique de Oliveira Sales, Fernando Koiti Tsurukawa, João Baptista de Paula e Silva, Paulo Victor Cardoso, Norton Barros Félix, Vítor Leite González, Anderson Oliveira da Silva, Ricardo Pondé Weber

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais –
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
*fallmasini@ima.ufrj.br

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo avaliar a cristalinidade induzida por deformação plástica no polycarbonato submetido ao ensaio de tração à temperatura ambiente. Polímeros cristalinos e semicristalinos possuem aumento da cristalinidade quando submetidos a um processo de deformação a frio [1]. Os polímeros amorfos também podem apresentar tal comportamento, visto que o alinhamento das cadeias moleculares podem gerar ligações secundárias entre elas produzindo cristalinidade no material [2]. Ensaios de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura foram utilizados para avaliar o grau de cristalinidade do polycarbonato antes e após o ensaio de tração. Os resultados demonstram que apesar do estiramento a frio no polycarbonato produzir estiramento e alinhamento das cadeias macromoleculares, isto não induziu a cristalinidade do material.

PALAVRAS-CHAVE: Polycarbonate. Polímero amorf. Cristalinidade. Deformação à frio. Ensaio de tração.

ABSTRACT: This work aimed to evaluate the crystallinity of the polycarbonate when it is subjected to the tensile test at room temperature. Generally, crystalline and semicrystalline polymers have increased crystallinity when subjected to a cold deformation process. However, amorphous polymers may also exhibit such behavior, since the alignment of the chains allows the secondary interactions to generate a possible crystallinity in the material. In order to evaluate the crystallinity, tensile tests were carried out, followed by physical-chemical analyzes of XRD and DSC in different samples. It has been shown in this work that the cold stretch in amorphous polycarbonate does not produce crystallinity.

KEYWORDS: Polycarbonate. Amorphous polymer. Crystallization. Cold deformation. Tensile test.

1. INTRODUÇÃO

Os termoplásticos são considerados a maior classe de polímeros de engenharia [3]. Dentre eles, destaca-se o polycarbonato (PC), que é um material com excelentes propriedades, das quais, podemos destacar: a alta temperatura de transição vítreia - T_g (150°C); excelente transparência óptica (alto índice de refração devido ao alto número de anéis aromáticos); alta estabilidade térmica (podendo manter sua forma por horas, em temperaturas de ordem de 310°C); baixa solubilidade em alguns meios (insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos, e outros); excelente resistência ao impacto e boa processabilidade [4-6].

Devido a esta versatilidade das propriedades, o PC é um dos polímeros com maior produção industrial. Sua aplicação vai desde a indústria automotiva, eletrônica, elétrica, aeroespacial até a bélica (confecção de blindagens) [6].

Dentre os polycarbonatos, o polycarbonato de bisfenol-A (BAPC) é o mais utilizado como material de engenharia. Este é comumente produzido por policondensação do fosfogênio com o Bisfenol-A (4,4-dihidroxidifenil-2,2-propano), gerando resíduos altamente tóxicos ao ambiente [6]. A síntese do BAPC através da trans-esterificação do Bisfenol-A e do difenil carbonato retira a toxicidade do material, entretanto dificulta a produção deste material com alto peso molecular [7-8].

Em geral, o BAPC é amorf, podendo gerar alguma cristalização por processos térmicos a elevadas temperaturas, por tratamentos com solventes, por estiramento de fibras e filmes, além de misturas com plastificantes e outros polímeros [4].

A cristalização por estiramento produz um material anisotrópico devido ao alinhamento de suas cadeias na direção de aplicação da carga, fazendo com que as ligações cova-

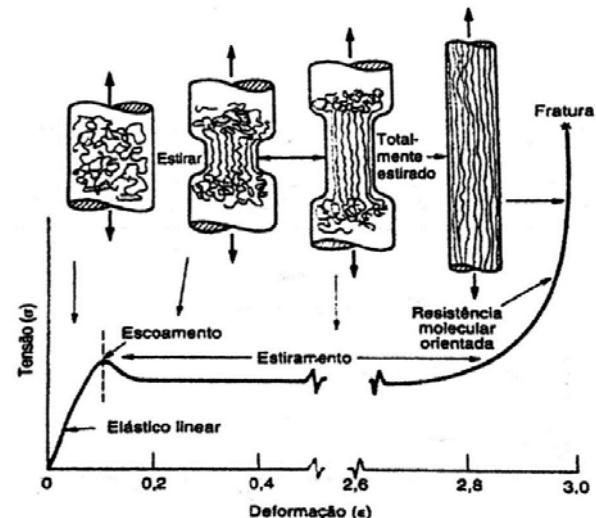


Figura 1. Estiramento a frio de um polímero linear [1].

lentes, na direção de carregamento, aumentem drasticamente [3]. Este processo de estiramento pode ser observado na Fig. 1, onde nota-se que as cadeias inicialmente emaranhadas (sem aplicação da carga) se desenrolam com a aplicação da carga, endireitando-se e alinhando-se na direção do carregamento. Esse processo é inicialmente localizado, produzindo uma estrição no corpo de prova, seguido da propagação desta estrição pelo corpo de prova até que todo o material esteja com suas cadeias estiradas e alinhadas ao eixo de aplicação da carga. Em seguida observa-se a fratura da amostra com um pequeno aumento da tensão.

O processo de alinhamento das cadeias moleculares no polímero estirado, por si só não representa uma tendência a promover ligações secundárias entre as mesmas, isto é,

o surgimento de domínios cristalinos no material deformado. Todavia, é possível que a aproximação destas cadeias quando alinhadas gere ligações secundárias nas mesmas, dependendo da distância média entre estas cadeias e a posição relativa entre elas [3].

O presente estudo sugere analisar a cristalinidade induzida do BAPC quando deformado a frio por meio do ensaio de tração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O BAPC utilizado neste estudo foi adquirido no comércio. Os corpos de prova (CPs) para o ensaio de tração foram preparados conforme a norma ASTM D638-14, por meio de usinagem mecânica, em uma fresa de marca Roland, modelo EGX-350. O ensaio de tração foi realizado no Centro Tecnológico do Exército (CTEx) em uma máquina de ensaios universal da marca Instron, modelo 5969, à temperatura ambiente e em uma velocidade de ensaio de 5 m/s.

2.1. Ensaio de tração

Foram ensaiados três (3) corpos de provas, tal que: o CP 1 foi ensaiado até a fratura; o CP 2 e o CP 3 foram ensaiados com o objetivo de produzir 90% e 5% do alongamento total ocorrido no corpo de prova CP1.

As regiões onde foram retiradas as amostras para o ensaio de difração de raios-x (DRX) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) estão apresentadas na Figura 5. Estas amostras foram comparadas com a amostra do material como recebido (sem deformação plástica).

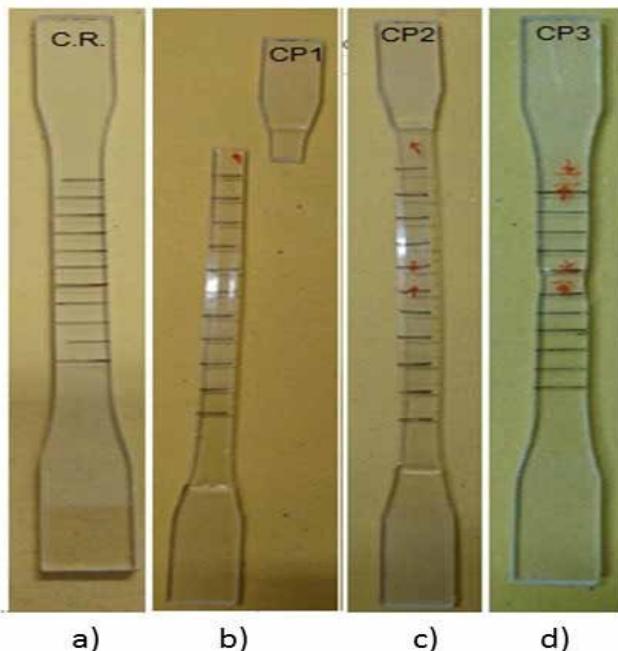


Figura 5. Amostras de BAPC após ensaio de tração; as marcas indicam o local onde foram retiradas as amostras para DRX e DSC.

2.2 Ensaios físico-químicos

A avaliação da cristalinidade induzida por deformação plástica foi realizada através da difração de raios-x e por calorimetria diferencial de varredura, nas amostras retiradas de diferentes regiões dos corpos de prova de tração, como

apresentado na Fig. 5.

As análises de DRX foram realizadas no laboratório de difração de raios- X do Instituto Militar de Engenharia, em um difratômetro da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO-MRD, usando um tubo de cobalto, submetido a uma tensão de 40kV a uma corrente de 45mA. O posicionamento da amostra foi realizado por regulagem manual. Os dados das análises foram extraídos pelo software: X'Pert Data collector.

As análises de DSC foram realizadas conforme a norma ASTM D3417, em um equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 404 F1 Pegasus, calibrado com índio e acoplado a um sistema computadorizado de análise. Foram retiradas amostras de cada corpo de prova de tração na região deformada plasticamente, com massa variando entre 0,5 e 0,8 mg e colocadas em cadrinhos de alumínio para serem aquecidas e resfriadas em uma taxa de 10°C/min. Foram realizadas duas varreduras em uma faixa de temperatura de 25°C à 350°C, sob fluxo de 20 ml/min de nitrogênio.

3. RESULTADOS

3.1 Análises físico-químicas

A Fig. 3 apresenta os espectros das análises de DRX e a Fig. 4 mostra as curvas de DSC para cada condição. Observa-se nos espectros de DRX, picos característicos do porta amostra, bem como os halos amorfos característicos de materiais amorfos, tanto nas amostras não deformadas como deformadas, indicando que a deformação plástica não induziu cristalinidade no material deformado. No ensaio de DSC não foi observado os picos de fusão do BAPC na primeira e segunda curva de aquecimento, confirmando assim os resultados do ensaio de DRX, isto é, a deformação plástica não induziu cristalinidade no material.

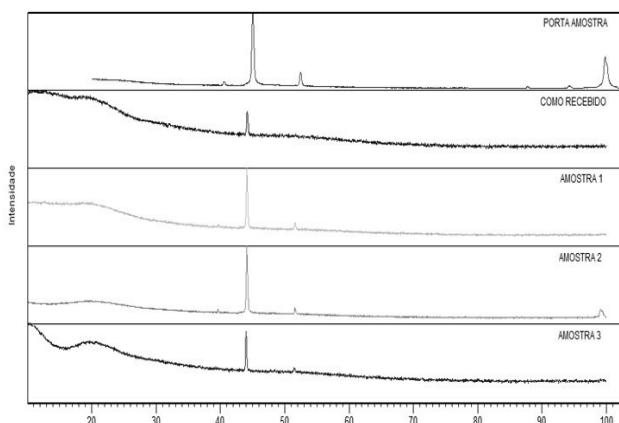
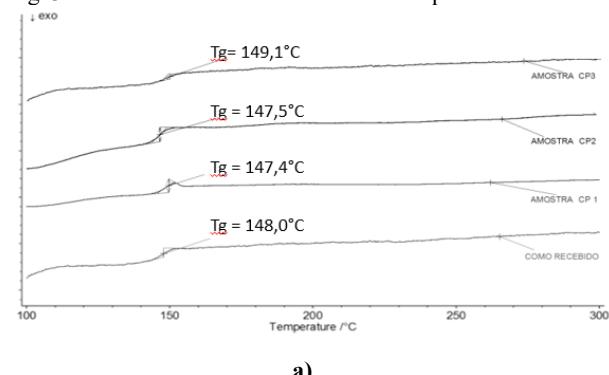


Fig. 3. DRX das amostras de BAPC antes e após estiramento a



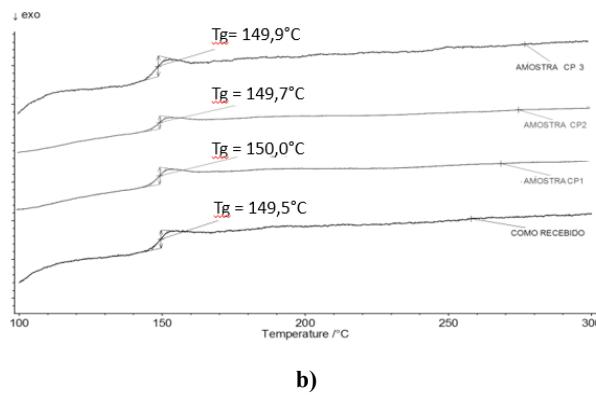


Figura 4. DSC das amostras de BAPC antes e após estiramento a frio. a) primeira curva de aquecimento; b) segunda curva de aquecimento.

4. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura em amostras da região deformada plasticamente no ensaio de tração, não apresentaram evidencia do surgimento de cristalinidade, apesar do estiramento e aparente alinhamento das cadeias macromole-

culares. Este aparente alinhamento e estiramento das cadeias macromoleculares não foi o suficiente para produzir ligações secundárias entre as mesmas, isto é domínios cristalinos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [31] Yeh G.S.Y., Hong K.Z., Strain-induced Crystallization, Part III: Theory. *Polymer Engineering and Science*. 1979, vol. 19, n.6.
- [32] Rao I.J., Rajagopal K.R. A study of strain-induced crystallization of polymers. *International Journal of Solids and Structures*. 2001, v.38, issue 6-7, 1149-1167.
- [33] Ashby, M.F., Jones, D. R. H. *Engineering Material 2: An Introduction to Microstructures and Processing*. Elsevier Ltd. 4 ed. 2013: 553 p.
- [34] Baick, I. H., Yang, W. J., Ahn, Y. G., Song, K. H., Choi, K. Y. Structure and Properties of Ultra-High Molecular Weight Bisphenol A Polycarbonate Synthesized by Solid-State Polymerization in Amorphous Microlayers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. DOI: 10.1002/APP. 41609.
- [35] Melo, N. S. Suarez, J. C. M. Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama. 2004. Dissertação de mestrado (Ciências dos Materiais); Instituto Militar de Engenharia. 2004: 150p.
- [36] Colona, M., Fiorini, M. Solid State Polymerization of Bisphenol A Polycarbonate: Effect of the Crystallization Method and Polymerization Conditions. *Polymer Engineering and Science*. 2015. 1024-1029.
- [37] Chang, X., Ding, T., Tian, H., Wang, T. Antisolvent crystallization and solid-state polymerization of bisphenol-A polycarbonate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. DOI: 10.1002/APP. 43636.
- [38] Ye, Y., Machado, B., Choi, K. Y. Modeling of Solid-state polymerization of Bisphenol A Polycarbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.44, n°8. 2005: 2494-2504.



BIBLIOTECA
EXERCITO

Missão

Contribuir para o provimento, a edição e a difusão de meios bibliográficos e informações necessárias ao desenvolvimento e ao aperfeiçoamento da cultura profissional-militar e geral dos públicos interno e externo.

Visão do futuro

Ser referência nacional e internacional pela excelência na publicação de acervos bibliográficos que sejam instrumentos de promoção de cultura e de cidadania para públicos interno e externo

Princípios, crenças e valores

Culto aos valores e às tradições militares;
Competência técnico-profissional;
Confiabilidade; Planejamento.

