



INFLUÊNCIA DO TEOR DE ALUMINATO DE GADOLÍNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA ALUMINA

R. G. Gomide*, J. C. Bressiani** e L. F. C. P. Lima**

Rodovia Sorocaba Iperó, Km 12,5, Iperó, e-mail: 4143@ctmsp.mar.mil.br

*Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

RESUMO

A seleção de um material envolve uma série de atividades interdisciplinares, onde se deve considerar as múltiplas interações entre o projeto, materiais, processamento, custo e outros fatores relevantes⁽¹⁾. Neste contexto, o compósito alumina-gadolínia ($Al_2O_3-Gd_2O_3$) é de grande interesse para a indústria nuclear e sua caracterização mecânica torna-se importante na avaliação de sua utilização⁽²⁾. De modo a caracterizar mecanicamente este compósito, procedeu-se à determinação da dureza, resistência à flexão e elasticidade de corpos de prova de alumina pura e de compósitos de alumina-gadolínia. Os resultados experimentais indicaram que a dureza dos compósitos são equivalentes entre si, não sendo identificada influência do teor de aluminato de gadolínio sobre esta propriedade. Adicionalmente, a dureza da alumina pura é superior à dureza dos compósitos. Apresentando um comportamento diferente, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade aumentam proporcionalmente com o teor de aluminato de gadolínio, se equalizado o efeito da porosidade.

Palavras-chaves: compósito, alumina-gadolínia, dureza, resistência à flexão, módulo de elasticidade.



INTRODUÇÃO

Os óxidos multicomponentes podem apresentar uma única fase, como a mulita, ou mais fases, no caso de mistura de óxidos. Esta classe de materiais compreende um vasto número de compostos, para os quais seria impossível apresentar compreensivamente todos os dados e propriedades^(3,4,5). As propriedades mecânicas de óxidos multicomponentes são, em geral, inferiores às dos óxidos puros, sendo a alumina e a alumina-zircônia uma das poucas exceções a esta regra^(3,6). No entanto, a introdução de elementos adicionais ao sistema Al-O é muitas vezes desejável em função da melhoria de propriedades específicas como termomecânicas, térmicas, químicas, dielétricas, elétricas, eletrônicas, ópticas, nucleares e magnéticas. A classe dos materiais cerâmicos com estrutura cristalina perovskita, como o aluminato de gadolínio, é caracterizada por possuir interessantes propriedades, as quais incluem ferro eletricidade, piezo eletricidade, elevada permissividade e propriedades ópticas e eletro ópticas.^(3,4)

O presente trabalho tem por finalidade apresentar dados experimentais sobre algumas propriedades mecânicas do compósito alumina-gadolínia, dados estes escassos, ou mesmo não disponíveis na literatura técnica nacional e internacional. Para este fim, as seguintes propriedades mecânicas foram objetos de interesse: (1) dureza, (2) resistência à flexão e (3) módulo de elasticidade.

A dureza (H) tem sido definida como a resistência da superfície de um material à penetração de um objeto contundente, sob o efeito de uma força externa concentrada (P), em uma área restrita do material analisado, derivada das características dimensionais da indentação (d). Os diferentes testes de impressão (Vickers, Knoop, Tukon, Rockwell) são baseados na relação entre dureza e a carga requerida para a produção de uma indentação definida. Os métodos diferem na forma do penetrador e na carga aplicada (Ludwik, Smith e Sandland, Brinel, Knoop, Peters e Emerson) e podem ser representados de forma genérica pela equação A.^(7,8)

$$H = \frac{kP}{d^n} \quad (A)$$

Os testes mais utilizados para determinação do limite de resistência à flexão em materiais cerâmicos encontram-se padronizados nas normas MIL STD 1942



MR⁽⁹⁾ e ASTM C 328-56⁽¹⁰⁾. Em ambas as normas, o teste de flexão pode ser realizado utilizando-se duas configurações de teste, denominadas teste de flexão em três pontos e quatro pontos e em três configurações dimensionais de corpos de provas. Estas denominações das configurações dos testes estão associadas ao número de pontos de aplicação de força e ao número de apoios responsáveis pela reação normal^(9,10,11). Os testes de flexão não necessitam seguir rigorosamente as características dimensionais dos corpos de provas padronizadas nas normas citadas. Em muitos casos, existe o interesse na determinação do limite de resistência a flexão de um componente com suas características de fabricação, onde os desvios nas tolerâncias dimensionais, a rugosidade superficial bruta e possíveis distorções dimensionais, decorrentes do processo de sinterização, influenciarão no comportamento real deste componente. Nestes casos, devem ser desenvolvidas as equações específicas para o cálculo da tensão de flexão.⁽⁹⁾

A determinação da propriedade elástica de um material é uma importante etapa no estudo do comportamento mecânico. A uma dada tensão, a energia gerada é controlada pelo valor da constante elástica, que determina a tensão que o material irá resistir^(8,11). A anisotropia da constante elástica pode ocorrer em cerâmicas policristalinas com orientação preferencial e ocorre algumas vezes em cerâmica prensadas a quente. A anisotropia ocorre com freqüência em monocristais e compósitos com fibras orientadas. A alumina policristalina é anisotrópica em escala microscópica, porém apresenta um comportamento isotrópico macroscopicamente^(8,11). Deve-se considerar ainda que o potencial interatômico de um material influencia os valores de constante elástica e sua dependência com a temperatura, porém a microestrutura do material também apresenta influência.^(8,11,12)

MATERIAIS E MÉTODOS

No processamento cerâmico adotado para preparação dos corpos de prova do sistema Al₂O₃-Gd₂O₃ utilizou-se pós de alumina do tipo A1000 SG, adquirido junto à empresa americana ALCOA Industrial Chemicals, e pó de gadolína do tipo G-0125, adquirido junto à empresa alemã SIGMA Aldrich Chemie GmbH. O pó de alumina apresenta tamanho médio de partícula de 0,64µm e área de superfície específica de 9,79m²/g e o pó de gadolína apresenta um tamanho médio de 2,65µm e área de superfície específica de 4,05m²/g.



Os pós cerâmicos foram submetidos às seguintes etapas de processamento: (1) preparação das barbotinas em moinho de bolas (moinho de 5L, 30 rpm, por 6 horas, utilizando-se 3,6 kg de bolas de 20 mm e 1,6 kg de bolas de 30 mm); (2) obtenção das massas de compactação por secagem por atomização ou "Spray Dry" (a 380°C, vazão de fluido atomizante de 3,0Nm³/h e uma vazão de barbotina de 4L/min); (3) pré-compactação uniaxial sob pressão de 50MPa; (4) compactação isostática sob pressão de 300MPa e (4) sinterização sem pressão a 1600°C por 90 minutos.

A dureza dos corpos de provas foi determinada sob diversas cargas de ensaio: 1; 3; 5 e 10kgf. Para tal dois equipamentos distintos foram utilizados: (1) um Wolpert Testor-2 com carga máxima de 10kgf e (2) um Vickers hardness Tester LV-700AT com carga máxima de 30kgf. As cargas de ensaio foram variadas de modo a identificar a carga crítica, faixa de carga para a qual os resultados de dureza permanecessem constantes. O tempo de aplicação das cargas foi de 15 segundos.

O limite de resistência a flexão dos corpos de provas foi determinado utilizando-se o ensaio com três pontos e uma taxa de deformação de 0,2mm/min em uma máquina de ensaio marca INSTRON de quatro colunas.

O módulo de elasticidade dos corpos de provas foi determinado em um analisador dinâmico mecânico marca Netzsch, modelo DMA 242. Nestes experimentos foram utilizados dois corpos de provas por composição química, ensaiados com uma amplitude de 15µm, força estática de 3,47N, força dinâmica de 3,08N, sob monitoração da temperatura ambiente.

As etapas de pré-compactação uniaxial e de compactação isostática e os ensaios de determinação do limite de resistência a tração e determinação do módulo de elasticidade foram realizados Laboratório de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo - SP, e as demais etapas de processamento e o ensaio de determinação de dureza foram realizados no Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, Iperó - SP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



A dureza da alumina pura mostrou-se superior à dureza dos compósitos, podendo-se observar na figura 1, que o valor de dureza para a alumina pura distinguiu-se dos valores de dureza dos corpos de provas de alumina-gadolínia e que a dureza dos compósitos demonstraram-se equivalentes entre si. Desta figura, observa-se ainda uma significativa dispersão de resultados para o compósito contendo 6,6%mol de gadolínia para todas as cargas de ensaio.

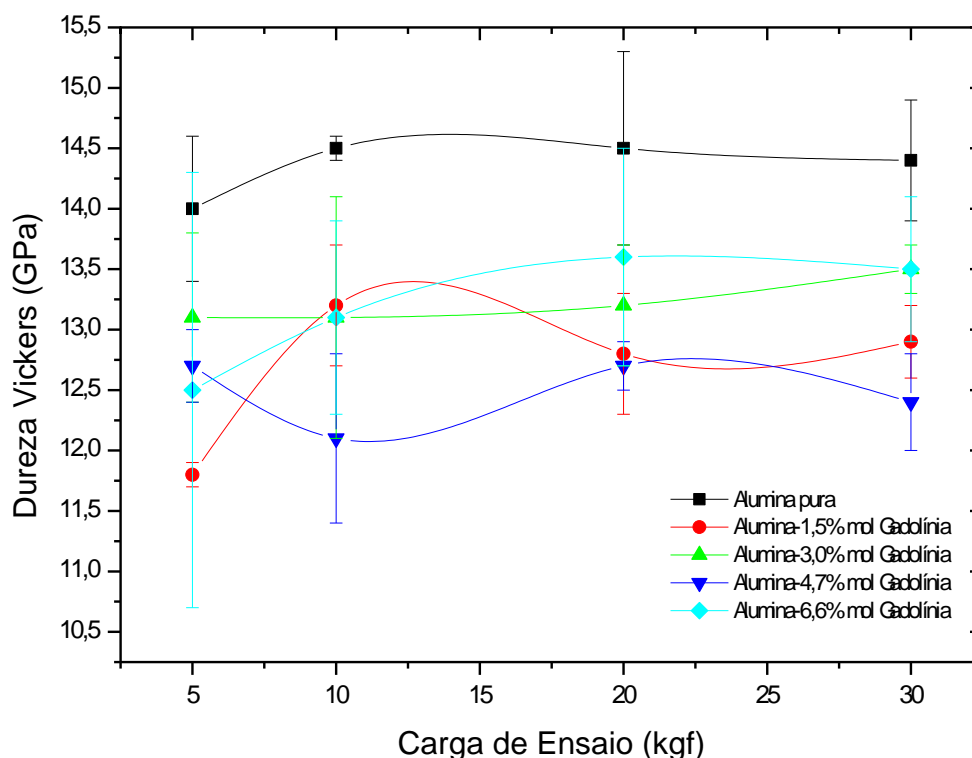


Figura 1: Dureza dos corpos de provas de alumina pura e dos corpos de provas em material compósito contendo 1,5; 3,0; 4,7 e 6,6%mol de gadolínia em função da carga de ensaio.

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de flexão das barras de alumina-gadolínia, figura 2, indicam uma tendência de diminuição dos valores de tensões de ruptura dos corpos de provas com o aumento do teor de gadolínia, tendência esta que não pode ser confirmada devido à interação entre as barras de desvios experimentais. Adicionalmente, esta tendência dos valores experimentais deve ser analisada de forma criteriosa, pois diversos autores ^(12,13,14,15,16) têm correlacionado o limite de resistência a flexão da alumina com a presença de outras

fases, com o tamanho médio dos grãos e com a porosidade residual de corpos de provas. Dentre as informações disponíveis, vale destacar as que seguem:

- O limite de resistência a flexão varia com a fração volumétrica de uma segunda fase. A influência de uma segunda fase pode ser deletéria à resistência à flexão da alumina, pois a tensão presente na interface entre as fases poder gerar trincas em decorrência da deformação diferencial entre elas. ^(12,13,14,15,16)
- O limite de resistência a flexão é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (TG), sendo observada a correlação $\sigma \approx (TG)^{-1/2}$. ^(12,13,14,15,16,17)
- O limite de resistência a flexão é inversamente proporcional à fração volumétrica de poros (P), sendo observada a correlação $\sigma \approx e^{-bP}$, onde b é uma constante determinada pela forma e distribuição dos poros. ^(12,13,14,15,16,17)

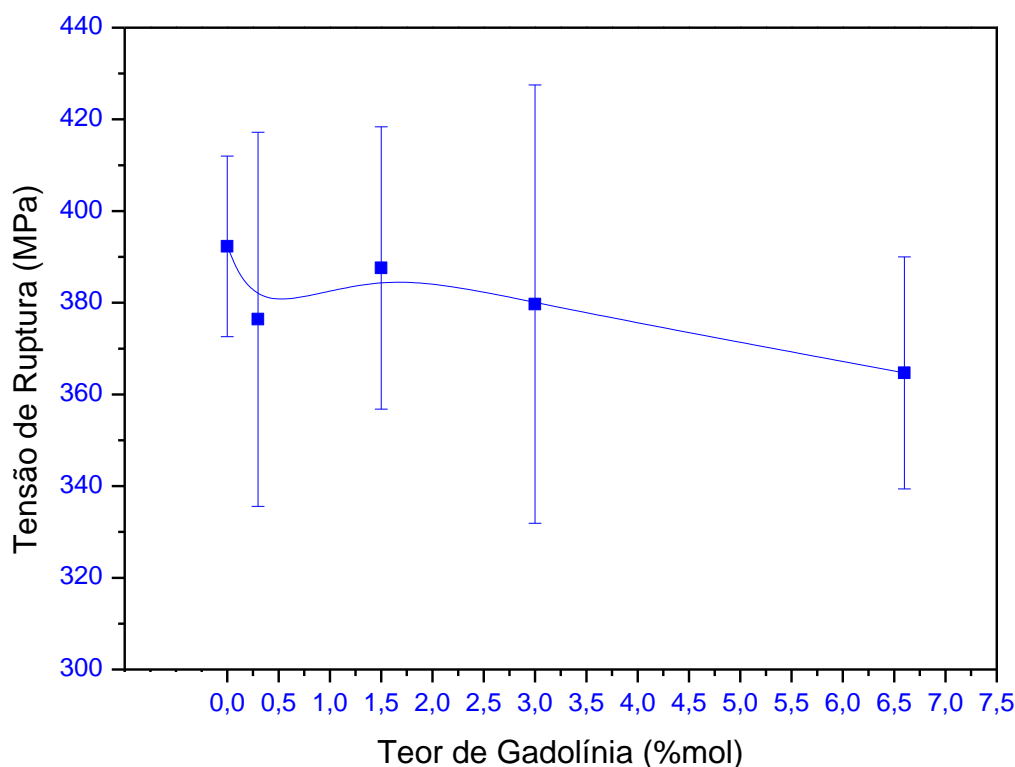


Figura 2: Resistência a flexão dos corpos de prova de alumina e alumina-gadolína obtidos em ensaio com três pontos, com velocidade de 0,2mm/min., temperatura de 28°C e distância entre apoios de 25,3mm.

Considerando-se a equivalência entre os tamanhos médios dos grãos para as composições estudadas e o aumento significativo das frações volumétricas de poros, proporcionalmente ao aumento do teor de aluminato de gadolínio presente



nos corpos de provas (de 2,8 a 9,5%vol), pode-se influir que o limite de resistência a flexão dos corpos de prova foi influenciado significativamente pelo aluminato de gadolínio presente, de modo a compensar a influência deletéria da porosidade residual dos sinterizados. Adicionalmente, os significativos desvios experimentais observados na figura 2 podem estar associados às variações locais da fração volumétrica de poros em regiões próximas à seção transversal dos corpos de provas submetidas a maiores esforços ou a imperfeições superficiais presentes nos corpos de provas.

O módulo elástico determinado para a alumina pura, cujos resultados permaneceram entre 370 e 390GPa, foi comparado com valores resultantes da aplicação dos dados de porosidade experimentais em uma equação empírica ⁽¹⁴⁾, que relaciona o módulo de elasticidade da alumina com a sua porosidade, equação B.

$$E_{(policristalina)} = 410.e^{-3,95.P} \quad (B)$$

Onde $E_{(policristalina)}$ é o módulo de elasticidade esperado da α alumina policristalina em GPa, 410 corresponde ao módulo de elasticidade teórico da alumina policristalina, em GPa, e P é a fração volumétrica de poros.

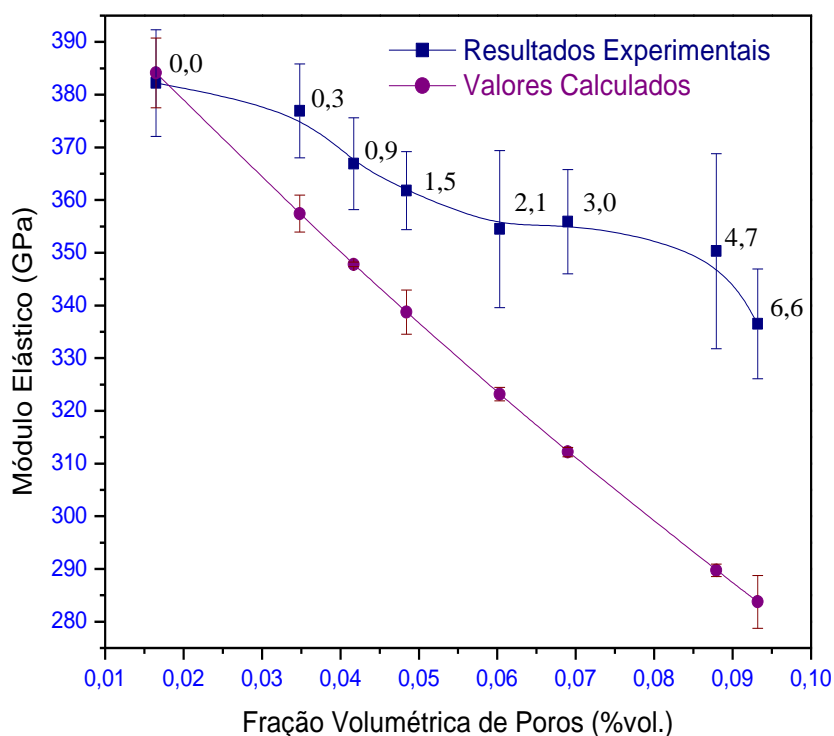




Figura 3: Módulos de elasticidade experimentais determinados para os corpos de provas sinterizados a 1600°C por 48 horas e valores de módulo de elasticidade resultantes da aplicação da equação 2 para a alumina pura em função da porosidade. Os numerais próximos aos pontos da curva experimental indicam o teor de gadolína adicionado em %mol.

Os valores de módulo elástico determinados para os compósitos, apresentados na figura 3, indicam que a diminuição do módulo elástico dos compósitos, em função da porosidade, foi significativamente menor que a calculada para a alumina pura.

Analogamente às considerações realizadas para o limite de resistência a flexão, considerando-se a equivalência entre os tamanhos médios dos grãos para as composições estudadas e o aumento significativo das frações volumétricas de poros, pode-se influir que o módulo elástico dos corpos de prova foi influenciado significativamente pelo aluminato de gadolínio presente, de modo a compensar a influência deletéria da porosidade residual dos sinterizados.

CONCLUSÕES

A dureza dos compósitos são equivalentes entre si, não sendo identificada influência do teor de aluminato de gadolínio sobre esta propriedade. Adicionalmente, a dureza da alumina pura é superior à dureza dos compósitos.

Apresentando um comportamento diferente, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade aumentam proporcionalmente com o teor de aluminato de gadolínio, se equalizado o efeito da porosidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por possibilitarem a realização da presente pesquisa. O autor agradece aos co-autores pela orientação técnica e aos profissionais Élcio Camargo e Florinda Vieira do CTMSP e Msc. Wanderlei do IPEN pela colaboração técnica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



1. M. Ferrante, S. F. Santos e J. F. R. de Castro, "Materials Selection as an Interdisciplinary Technical Activity: Basic Methodology and Case Studies", *Materials Research - Revista Brasileira de Materiais*, Vol. 3, nº 2, 2000, p.1-9.
2. R. G. Gomide, "Influência do Teor de Gadolína no Processamento e nas Propriedades do Compósito Alumina-Gadolína", Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia Nuclear, 2001, p.1-2.
3. ASM International, "Engineering Materials Handbook - Ceramics and Glasses", Vol. 4, The Materials Information Society, EUA (1991), p. 100-107, 270-290.
4. B. Jaffe, W.R. Cook e H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, EUA (1971), p. 01-150.
5. J. B. Wachtman, "Mechanical Properties of Ceramics", 1st Edition, Wiley-Interscience Ed., N. Y. (USA), 1996, p. 23-26, 82-86, 72-80, 357-361.
6. W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, "The Structure and Properties of Materials", John Wiley & Sons, Vol. I, USA (1964), p. 68-73.
7. W. D. Kingery and R. L. Coble, "A Review of the Effect of Microstructure on Mechanical Behavior of Polycrystalline Ceramics", U. S. Government Printing Office, Technical Report nº 0-676617, 1963, p. 103-113.
8. Netzsch-Geratebau GmbH, "Software-Handbook SW/DIL/311 – Dilatometer 402", Issue II, Netzsch-Geratebau GmbH, 1989, p.34-40, 54.
9. US Department of the Army, "Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature", MIL-STD-1942 (MR), American Army National Standards, EUA, 1983, p. 11-18;
10. American Society for Testing and Materials-ASTM, "Flexural Properties of Fired Dry-Pressed White Ware Specimens at Normal Temperature", ASTM C328-56, ASTM Committee C21, EUA, 1956, p. 1-2;
11. L. Goldstein and A. A. Strasser, "A Comparison of Gadolinia and Boron for Burnable Poison – Applications in Pressurized Water Reactors", *Nuclear Technology*, vol.6, mar 1983, p.352-361.
12. Dörre and H. Hübner, "Alumina - Processing, Properties, and Applications", Springer-Verlag, N.Y., USA (1984), p. 2, 52–54, 75–78, 198.
13. W. D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2th Edition, John Wiley & Sons, N J, EUA (1975), p.194-196, 381-440.
14. W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic material", 1st Edition, The American Ceramic Society Inc., Ohio, USA (1970), p. 43-54, 111-115, 121-125.



15. J. E. Ritter, R. W. Davidge, "Strength and Its Variability in Ceramics with Particular Reference to Alumina", J. Am. Ceramic Society, Vol. 67, nº 6, 1984, p. 432-437
16. N. M. Parikh, "Factors Affecting Strength and Fracture of Nonfissionable Ceramic Oxides", Proceedings of the Conference on Nuclear Applications of Nonfissionable Ceramics, USA (1966), p. 31-56.
17. F. S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite type Compounds", Pergamon Press, Oxford, UK (1969), p. 07-59.



INFLUENCE OF THE GADOLINIUM ALUMINATE CONTENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE ALUMINA

ABSTRACT

The material selection involves several interdisciplinary activities, where multiples interactions between design, materials, processing, cost, and other factors must be considered¹. In this context, the alumina-gadolinia ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$) composite is very interesting to the nuclear industry and its mechanical characterisation is important in the use valuation². Looking for the mechanical characterisation of this composite, the hardness, the flexure strength, and the elastic modulus were determined in the pure alumina and alumina-gadolinia composite bodies. The experimental results indicated equivalent hardness to the composite bodies and the influence of the gadolinium aluminate content in this property was not identified. Additionally, the pure alumina hardness is greater than the composite hardness. With a different behaviour, the flexure strength and the elastic modulus properties increased proportionally with the gadolinium aluminate content, if equalised the porosity effect.

Keywords: composite, alumina-gadolinia, hardness, flexure strength, elastic modulus.