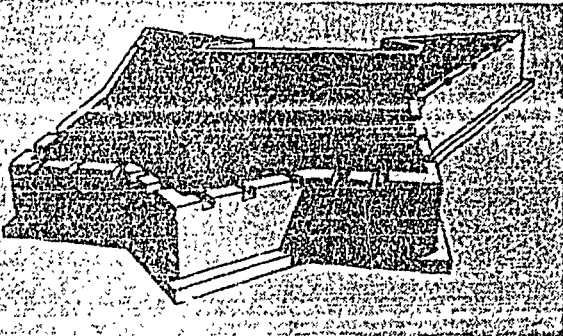


BR8819086
NIS-BR-1310



FORTALEZA DOS REIS MAGOS

32º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

NATAL-RN 24 A 27 DE ABRIL DE 1988 CENTRO DE CONVENÇÕES DE NATAL

ANAIS



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA

Volume I

ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE MAGNÉSIO EM ELETRÓLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA

R. Muccillo e R.A. Nogueira

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear, S.Paulo

RESUMO

Amostras cerâmicas de $ZrO_2:3\% MgO$ foram preparadas segundo três diferentes roteiros afim de se descobrir o melhor processamento dos pós cerâmicos para a confecção de eletrólitos sólidos para uso como sensores de oxigênio. Esses roteiros foram a) mistura mecânica simples, b) homogeneização em meio líquido e c) homogeneização do compactado por meio de trituração seguida de recompactação. As amostras cerâmicas foram analisadas por meio de microsonda eletrônica e de medidas de resistividade elétrica. Os principais resultados mostram que as amostras dos grupos (b) e (c) apresentam o mesmo grau de homogeneidade e comportamento elétrico idêntico, enquanto que as amostras do grupo (a) apresentam heterogeneidades e valores de resistividade elétrica não-reprodutíveis.

ABSTRACT

STUDY OF THE DISTRIBUTION OF MAGNESIUM IN ZIRCONIA-MAGNESIA CERAMIC SOLID ELECTROLYTES

$ZrO_2:3\%MgO$ ceramic samples have been prepared according to three different experimental procedures in order to find out the best method for processing powders for the conformation of solid electrolytes for disposable oxygen sensors. These procedures were i) simple mechanical mixing, ii) homogeneization in liquid medium, and iii) homogeneization of the ceramic pellet by grinding, pressing and sintering. All samples have been analysed by electron microprobe and electrical resistivity measurements. The main results show the same degree of homogeneity and electrical resistivity are obtained for the specimens of the 2nd and 3rd group, whereas the specimens of the 1st group have non-homogeneous distribution of magnesium and scattered values of electrical resistivity.

1. INTRODUÇÃO

Dentro de um plano elaborado para a pesquisa e o desenvolvimento de eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia (ZrO_2) e de tória (ThO_2) para uso como transdutor eletroquímico em sensores de oxigênio descartáveis para determinação de teor de oxigênio em siderurgia [1], constam várias etapas de pesquisa:

- a) análise do teor de pureza dos pós de partida;
- b) elaboração do roteiro para o processamento dos pós cerâmicos;
- c) otimização no teor de adição de estabilizante (MgO) na matriz de zircônia;
- d) estudo do efeito da adição de alumina na sinterabilidade e na condutividade elétrica;
- e) estudo da homogeneidade na distribuição de estabilizante (Mg) na matriz de zircônia;
- f) determinação do índice de retração;
- g) estudo da compatibilidade dos eletrodos e terminais elétricos.

Várias dessas etapas já foram concluídas, sendo que os principais resultados da etapa (d) foram publicados recentemente [2].

No presente trabalho reportamos os resultados de pesquisa referentes à etapa (e), preparando amostras cerâmicas de zircônia-3% magnésia segundo três procedimentos diferentes, e combinando as técnicas de medidas de resistividade elétrica com a técnica de análise por microsonda eletrônica. A primeira técnica permite verificar o comportamento elétrico tipo transdutor eletroquímico, enquanto que a segunda técnica permite verificar o grau de homogeneidade na distribuição do íon magnésio na matriz de zircônia.

A aplicação de um campo elétrico dc em um eletrólito sólido cerâmico na faixa de temperatura em que o seu comportamento é do tipo eletrolítico, provoca o aparecimento de uma corrente elétrica dc. A medição dessa corrente possibilita a determinação da resistividade do eletrólito sólido na temperatura de medida.

A geração de raios-X em uma amostra cerâmica submetida a um feixe de elétrons de alta energia possibilita a microanálise dessa amostra, ou seja, a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra [3]. No nosso caso estamos interessados na distribuição do íon magnésio na matriz de Ox

do de zircônio. Conseqüentemente, uma microanálise qualitativa é suficiente, já que vamos comparar três tipos diferentes de amostras de ZrO_2 : 3% MgO.

2. EXPERIMENTAL

Os óxidos de zircônio (ZrO_2) e de magnésio (MgO) usados foram de grau PA importados.

Amostras para medidas de resistividade elétrica e para análise na mi crosssonda eletrônica foram preparadas, após seleção mecânica dos óxidos a 400 mesh, por meio de três diferentes métodos: a) simples mistura mecânica seguida de compactação, pré-sinterização e sinterização, b) homogeneização dos óxidos em meio líquido (metanol) seguida de compactação, pré-sinterização e sinterização, e c) homogeneização em meio líquido seguida de compactação, pré-sinterização, trituração e moagem, compactação e sinterização. As compactações foram do tipo uniaxial a 2 ton/cm² com matrizes metálicas cilíndricas com punções de diâmetro 12mm e a pré-sinterização e a sinterização foram feitas a 1000°C/2h ao ar e a 1450°C/2h também ao ar, respectivamente. Amostras para medidas de resistividade elétrica, na forma de pastilhas de 1mm de espessura, tiveram suas façes paralelas polidas para a adaptação de eletrodos. Amostras para análise por microsonda eletrônica foram preparadas por embutimento a frio seguido de suçessivos polimentos até diamante de 1 micron e recobrimento com grafite.

As microanálises foram feitas em uma microsonda Cambridge modelo M5 . Foi usado o método da análise em uma linha por varredura mecânica, que permite a medida simultânea da intensidade das radiações características do magnésio e do zircônio, além da corrente da amostra. A medida de intensidade possibilita o cálculo semi-quantitativo das concentrações dos elementos, enquanto que o registro de corrente fornece indicações sobre o estado da superfície, como porosidade, diferenças de densidade, etc. [3].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram divididas em três lotes: (a), (b), e (c), segundo os métodos de preparação (a), (b), e (c) descritos na parte experimental.

Na figura 1 mostramos um exemplo típico da distribuição do íon magnésio na matriz de zircônia. Cada uma das amostras foi varrida em duas linhas diametrais ortogonais. Para a confecção da figura 1, foram escolhidas varreduras ao acaso. As curvas mostram a intensidade relativa devida ao magnésio. Pode-se ver que as amostras do tipo (a) apresentam uma distribuição não equitativa de magnésio ao longo da varredura, enquanto que amostras do tipo (b) mostram uma dist

tribuição relativamente mais homogênea. Já as amostras do tipo (c), que passaram por um processo mais elaborado na sua fabricação afim de se garantir uma melhor distribuição do óxido de magnésio na matriz de óxido de zircônio, apresentam um alto grau de homogeneidade relativamente às amostras dos tipos (a) e (b). Em seguida, vamos ver o que esses diferentes graus de homogeneidade na distribuição de Mg em ZrO_2 acarretam no comportamento elétrico dessas amostras.

Na figura 2 mostramos os gráficos de Arrhenius das amostras dos tipos (a), (b), e (c). Amostras do tipo (a), com menor grau de homogeneidade, apresentam valores de resistividade elétrica uma ordem de grandeza maiores que os das amostras dos tipos (b) e (c). As amostras desses dois tipos apresentam valores de resistividade elétrica da mesma ordem de grandeza, sendo mesmo coincidentes para temperaturas acima de $550^{\circ}C$, portanto, na região operacional dos eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia em dispositivos comerciais, tais como células de oxigênio para análise de gases e para economia de combustível em caldeiras, e sensores de oxigênio para uso em indústrias siderúrgicas.

4. CONCLUSÕES

Durante o processo de preparação de amostras cerâmicas de eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia para uso como transdutores eletroquímicos para a fabricação de células de oxigênio ou de sensores de oxigênio, é conveniente a homogeneização em meio líquido dos pós de partida, não sendo necessária a etapa de homogeneização por trituração e moagem, diminuindo conseqüentemente os custos operacionais. Essa conclusão foi obtida após análise da distribuição de magnésio por microsonda eletrônica e medidas de resistividade elétrica entre $400^{\circ}C$ e $800^{\circ}C$ de amostras cerâmicas de zircônia-3% magnésia preparadas segundo três diferentes processos de homogeneização de pós.

Agradecimentos: Aos técnicos Kleber V. Amedi, Nildemar A. M. Ferreira, Glauson A. F. Machado e Celso V. de Moraes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Muccillo, R. - Pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônia e tória para a fabricação de sensores de oxigênio - Cerâmica 31 (181), 1, (1985).
- [2] Muccillo, R. - Estudo da adição de alumina em zircônia-magnésia - Cerâmica 33 (210), 149, (1987).
- [3] Nogueira, Rejane A. - Determinação de heterogeneidades em UO_2-ThO_2 por meio de microsonda eletrônica - Dissertação de Mestrado, IPEN-USP (1983)

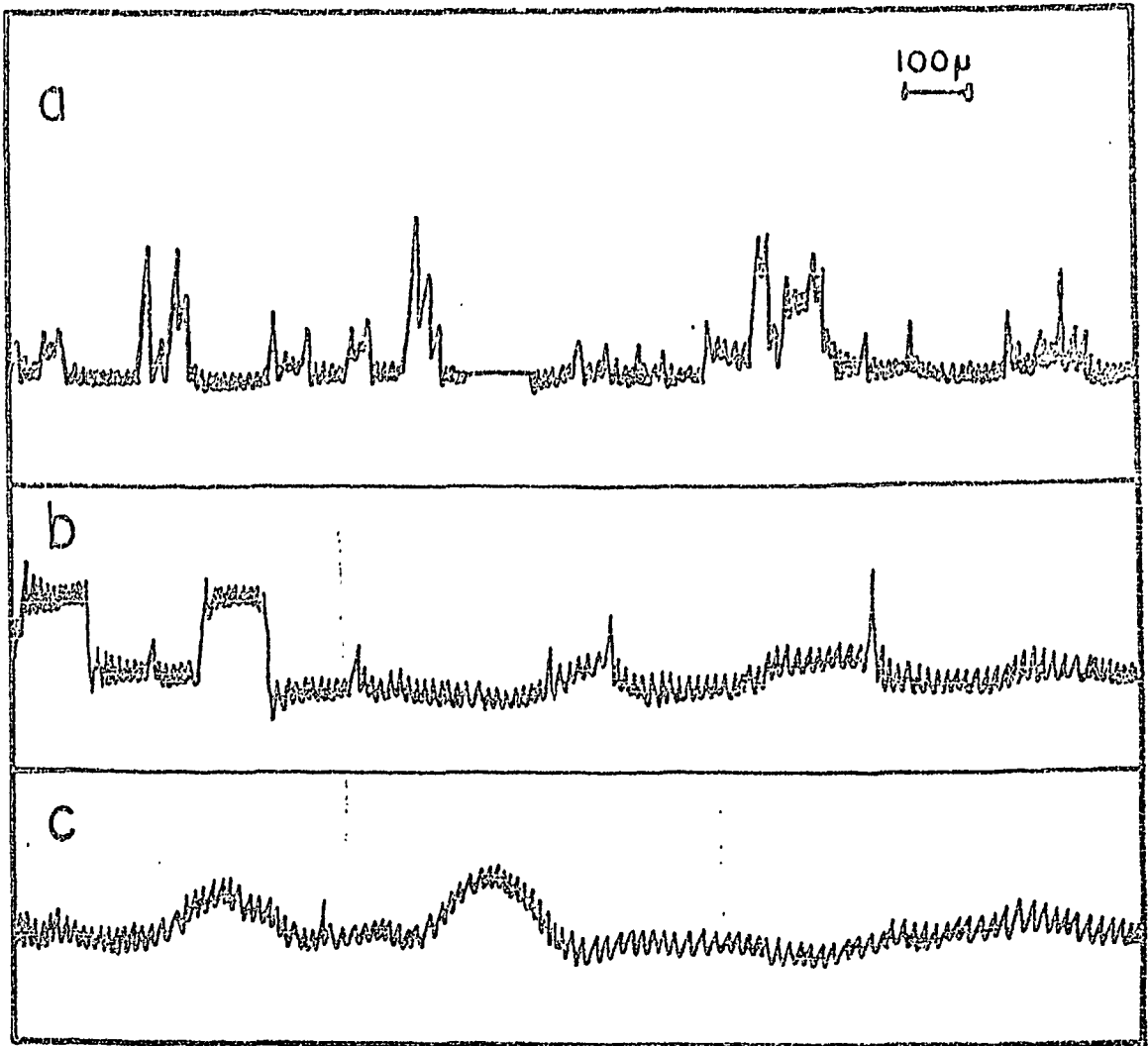


FIGURA 1 - Perfis de concentração de Mg em amostras cerâmicas de $ZrO_2:3\%MgO$ processados segundo três roteiros: a) mistura mecânica dos pós ; b) homogeneização em via úmida; c) homogeneização em via úmida seguida de trituração e moagem para compactação e sinterização.

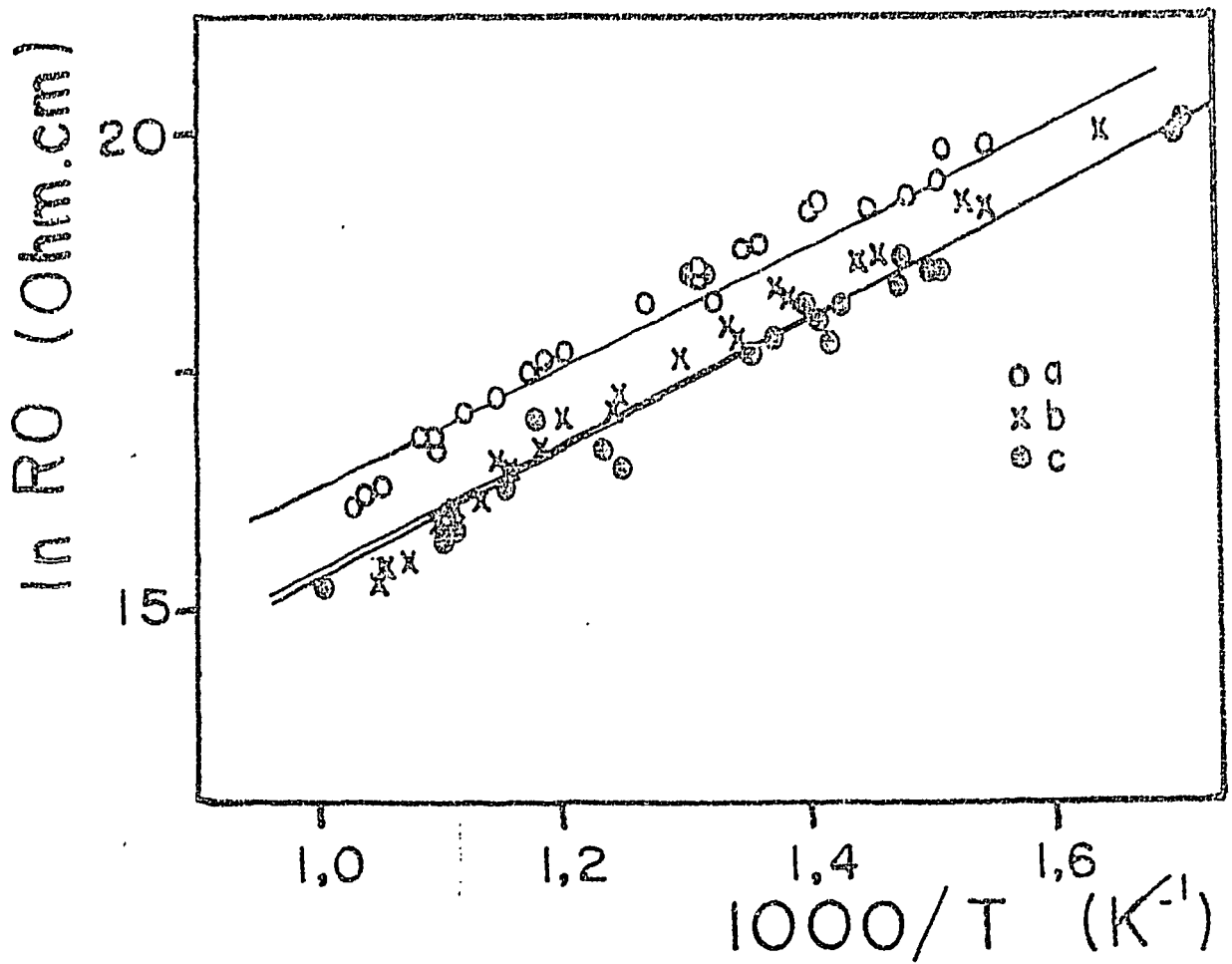


FIGURA 2 - Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de amostras cerâmicas de $ZrO_2:3\%MgO$ preparadas segundo três diferentes roteiros (V. legenda da fig. 1).