

ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA PARA SENSORES DE OXIGÊNIO\*

R. Muccillo

IPEN - CNEN/S.P.

C.P. 11049 Pinheiros, S.Paulo, S.P.

I. INTRODUÇÃO

II. EXPERIMENTAL

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. CONCLUSÕES

Referências bibliográficas

\*Parcialmente financiado pelo CNPq,

Proc. nº 40.3621/83

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

29º Congresso Brasileiro de Cerâmica,  
Criciúma, Santa Catarina, abril de 1985

## I. INTRODUÇÃO

Desde 1983 estamos desenvolvendo trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônia e de zircônia<sup>(1)</sup>. A capacitação nacional na produção de óxido de zircônio nuclearmente puro levou-nos ao trabalho de pesquisa e desenvolvimento de processos para a fabricação de eletrólitos sólidos à base de zircônia para a fabricação de sensores de oxigênio para uso na indústria siderúrgica nacional. As principais etapas para o desenvolvimento do eletrólito sólido adequado para ser usado em sensor de oxigênio para uso específico na determinação de teor de oxigênio em banhos metalúrgicos são: 1) caracterização dos pós ( $ZrO_2$  e  $MgO$ ) e sua adequação para o processamento cerâmico; 2) testes de compactação e de sinterização; 3) verificação da formação de solução sólida e da homogeneidade na distribuição do estabilizador; 4) determinação da condutividade iônica e comparação com a de eletrólitos sólidos de sensores comerciais; 5) determinação da resistência a choque térmico na temperatura de trabalho.

Neste trabalho apresentamos os principais resultados obtidos nas etapas 1 a 4 com eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia.

## II. EXPERIMENTAL

### eletrólitos sólidos

Pastilhas de diâmetro 10mm e espessura 1,5mm foram preparadas com óxido de zircônio e óxido de magnésio C.Erba segundo as etapas a) classificação e peneiramento dos pós, b) pesagem dos pós para  $ZrO_2$ : x %  $MgO$  ( $0 < x \leq 5$ ), mistura em acetona e secagem, c) pré-compactação em matriz de duplo efeito, seguida de trituração para homogeneização e compactação, d) pré-sinterização a  $1000^\circ C$  e sinterização a  $1400^\circ C$ .

### difratometria de R-X

Medidas de difratometria de R-X foram feitas para a identificação e quantificação das raias devidas às fases monoclinica e cúbica.

### microsonda eletrônica

Algumas amostras de zircônia-magnésia foram embutidas e recobertas com grafite para a determinação da relação Mg/Zr, bem como do grau relativo de homogeneidade do estabilizante Mg na matriz de  $ZrO_2$ .

### condutividade iônica

Medidas de condutividade iônica foram feitas entre temperatura ambiente e  $1100^{\circ}C$ . A câmara porta-amostra é feita de tubos de quartzo e de alumina. Foram usados eletrodos de aço inox e de platina. A temperatura é determinada por meio de um termopar de cromel-alumel com a junção localizada próxima à amostra. A polarização dc da amostra é feita por meio de uma fonte de tensão dc H.P. 6116A ou Keithley 245. Essa polarização é monitorada por meio de um multímetro digital Simpson 461-2. A corrente dc através da amostra é medida por meio de um eletrômetro Keithley (610C ou digital 616). Tanto a f.e.m. do termopar quanto o sinal de corrente dc do eletrômetro são medidos no registrador gráfico H.P. 7100 BM.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 apresentamos os resultados das medidas de densidade geométrica após tratamentos térmicos de pré-sinterização a  $1000^{\circ}C/2h$  e de sinterização a  $1400^{\circ}C/4h$  em amostras com diferentes teores de estabilizador MgO na zircônia.

amostra nº	x % MgO	(% $\rho_t$ ) após 1000°C/2h	(% $\rho_t$ ) após 1400°C/4h
4	1,7	72	92
5	2,0	72	91
6	2,1	72	91
7	2,8	72	93
8	3,2	73	92
9	3,5	73	93

Tabela 1: Valores de porcentagem de densidade teórica  $\rho_t$  atingidos por amostras de  $ZrO_2$ : x % MgO compactadas a frio, pré-sinterizadas a 1000°C/2h (3ª coluna) e sinterizadas a 1400°C/4h após pré-sinterização (4ª coluna).

Os resultados da tabela 1 mostram que os tratamentos térmicos de pré-sinterização e de sinterização são adequados para se atingir densidades maiores de 90% das densidades teóricas. Convém salientar que 92% da densidade teórica é o limite calculado para que não haja difusão gasosa de oxigênio molecular através do eletrólito sólido.<sup>(2)</sup> Esse requisito é necessário para a fabricação de eletrólitos sólidos para uso em células para a determinação de teor de oxigênio em fornos e caldeiras, e em gases industriais.

Na tabela 2 são apresentados os valores percentuais  $V_m$  da fase monoclinica para dois eletrólitos sólidos retirados de sensores importados e para várias pastilhas de eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia preparadas em nossos laboratórios.

ELETRÓLITO SÓLIDO	$V_m$
Z X A	69
Z X B	69
ZEM 01	89
ZEM 02	79
ZEM 03	56
ZEM 04	22
ZEM 05	50
ZEM 06	54
ZEM 07	75
ZEM 08	75
ZEM 09	78

Tabela 2: Valores percentuais de  $V_m$  (ver texto p/detalhes) de várias amostras de eletrólitos sólidos.

Os valores de  $V_m$  foram determinados pela equação<sup>(3)</sup>

$$V_m = (1,603 I (11\bar{1})_m) / (1,603 I (11\bar{1})_m + I (111)_c)$$

onde  $I (11\bar{1})_m$  e  $I (111)_c$  são as intensidades das raias do difratograma de raios X características das fases monoclínica e cúbica, respectivamente. Esses resultados mostram que amostras de  $ZrO_2$  com estabilizante MgO entre aproximadamente 2,5% e 3,1% atingem a porcentagem de fase monoclínica próxima da dos eletrólitos sólidos retirados de sensores comerciais, para os tratamentos térmicos de pré- e de sinterização citados.

Resultados preliminares de determinação quantitativa da relação Mg/Zr em várias regiões de uma amostra cerâmica de  $ZrO_2: 3\% MgO$  mostram a homogênea distribuição do íon estabilizador na matriz de zircônia. Essa homogeneidade assegura densidade de corrente uniforme na superfície útil da amostra em contato com eletrodos, quando da determinação de teor de oxigênio.

ES 8512

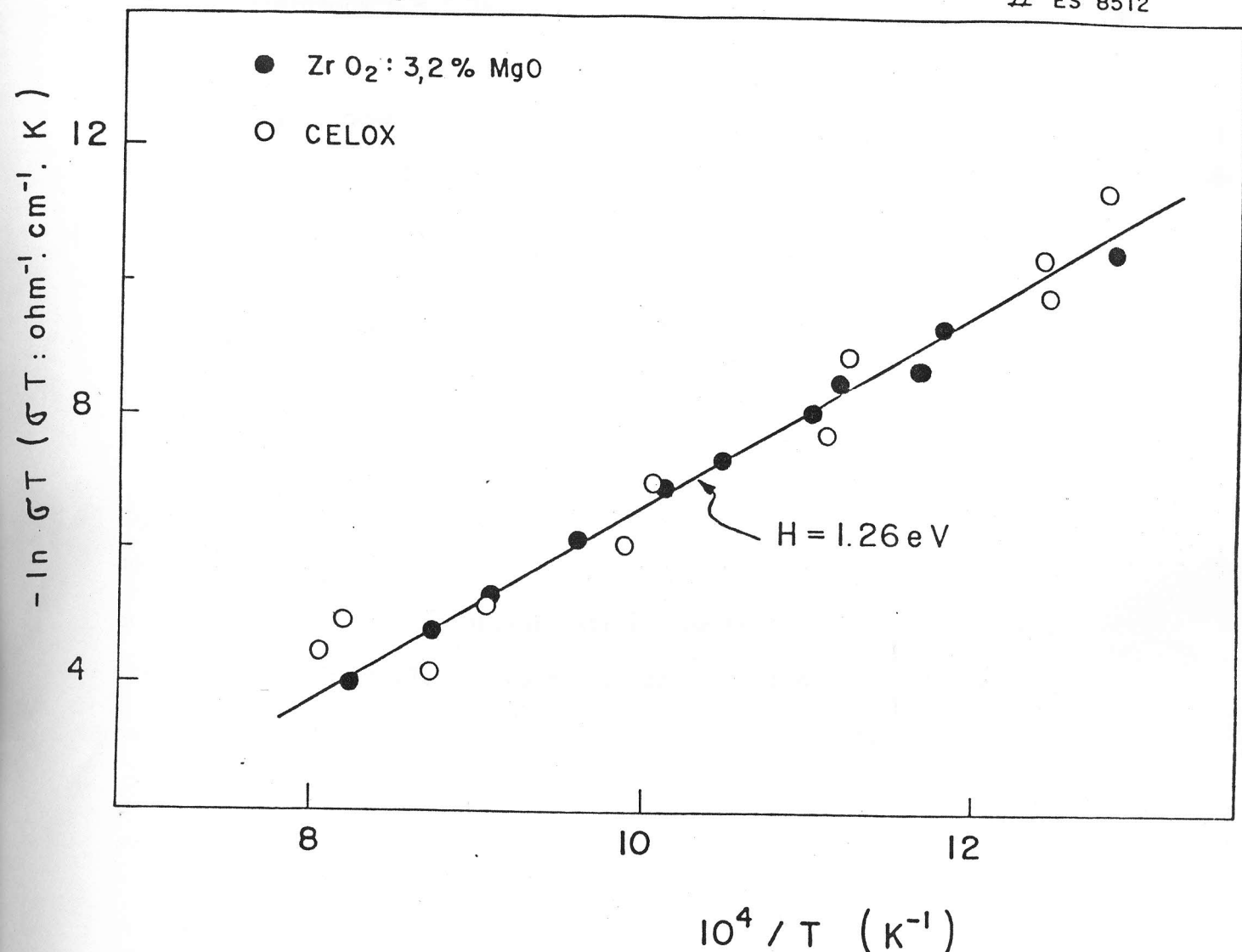


Fig. 1: Grafico de Arrhenius para zircônia - 3,2% magnésia e para eletrólito sólido do sensor CELOX.

Na Figura 1 mostramos os resultados de determinação de valores de condutividade iônica em função da temperatura absoluta. Admitindo um comportamento tipo Arrhenius, característico desses materiais cerâmicos,

$$\sigma T \propto \exp(-H/KT)$$

onde:  $\sigma$  : condutividade iônica

H : entalpia de ativação térmica para condução iônica

K : constante de Boltzmann e

T : temperatura absoluta,

determinamos  $H = 1,26$  e  $V$  para o eletrólito sólido cerâmico  $ZrO_2$ : 3,2% MgO. Para comparação mostramos os resultados de condutividade iônica, na mesma faixa de temperaturas, do eletrólito sólido cerâmico tubular retirado do sensor CELOX. Os valores de condutividade iônica são próximos para os dois tipos de eletrólitos sólidos.

#### IV. CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos processos de preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos na forma de pastilhas com comportamento elétrico similar ao do eletrólito sólido tubular extraído de sensor de oxigênio comercial. Além disso, o eletrólito sólido desenvolvido apresenta distribuição homogênea do elemento dopante que age como estabilizador da zircônia, bem como densidade aparente compatível com a necessária para sua utilização em sensores de oxigênio comerciais.

Para completar o trabalho de pesquisa e desenvolvimento de processos de fabricação de eletrólitos sólidos cerâmicos para sensores de oxigênio comerciais, temos programados os testes de resistência a choque térmico, essenciais para o uso de sensor em banhos metalúrgicos.

Agradecimentos: ao Dr. K. Imakuma e N. P. de Lima pelas análises de D R X e a R. A. Nogueira pelas análises na microsonda eletrônica.

#### Referências bibliográficas

- (1). R. Muccillo, "Pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos a base de zircônia e tória para a fabricação de sensores de oxigênio". *solic. p/ publicação na Revista Brasileira de Cerâmica* (1985).
- (2). R. J. Brook, "Preparation and electrical behavior of zirconia ceramics" in *Science and Technology of zirconia, Advances in ceramics*, Vol. 31, Eds. A. H. Heuer e L. W. Hobbs (1981) p. 272.
- (3). D. L. Porter e A. H. Heuer, "Microstructural development in MgO - partially stabilized zirconia (Mg-PSZ)", *J. Am. Cer. Soc.* 62 (1979) 298-305.

"ZIRCONIA-MAGNESIA ELECTROLYTES FOR OXYGEN SENSORS"

R. MUCCILLO  
IPEN-CNEN/SP

ABSTRACT

Zirconia - 2,7% magnesia pellets have been prepared for electrical conductivity measurements in the temperature range 30<sup>0</sup>C - 1100<sup>0</sup>C. Samples pre-sintered at 1000<sup>0</sup>C and sintered at 1400<sup>0</sup>C attained ~ 90 % TD. Electrical conductivity measurements yielded 1.3 eV for the activation energy and 1.02 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> for the ionic conductivity at 1000<sup>0</sup>C. These figures are in good agreement with the ones obtained from ceramic samples of commercial oxygen sensors.

29º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, Santa Catarina, abril de 1985.

