

Muccillo

ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA PARA MEDIDAS
DE ATIVIDADE DE OXIGÊNIO

R. MUCCILLO

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES,
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, C.P.11049,
PINHEIROS, S.Paulo, SP

RESUMO

Trabalho de pesquisa em processamento e conformação de pós cerâmicos, em sinterização, em difratometria de R-X e em condutividade elétrica foram desenvolvidos em $ZrO_2:x\%MgO$ ($0 < x < 5$) afim de se determinar a composição ideal do eletrólito sólido cerâmico para a fabricação de sensores de oxigênio. Valores de densidade próximos de 92% D.T. foram obtidos. Medidas de DRX e de condutividade iônica foram efetuadas, para fins de comparação, em nossas amostras e em eletrólitos sólidos extraídos de sensores de oxigênio comerciais. Foram projetados, para testes em laboratório, os componentes principais de um sensor de oxigênio: eletrólito sólido cerâmico, eletrodo de referência, contra-eletrodo, corpo cerâmico, cápsula com protetor anti-escória, terminais elétricos e cabo de extensão. Vários protótipos de sensores foram montados para testes de determinação de teor de oxigênio durante a fusão do aço em cadinhos de grafita em forno de indução.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN



30º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA
Rio de Janeiro, 20-23 Abril 1986.

ZIRCONIA-MAGNESIA SOLID ELECTROLYTES FOR OXYGEN ACTIVITY MEASUREMENTS

R. MUCCILLO

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES,
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, C.P. 11049
Pinheiros, São Paulo, SP

ABSTRACT

Powder processing and conformation, sintering, X-ray diffractometry and dc electrical conductivity studies have been carried out in $ZrO_2:x\%MgO$ ($0 < x < 5$) to determine the ideal composition of ceramic zirconia-magnesia solid electrolyte for the fabrication of oxygen monitors. Samples with density values close to 92% TD have been obtained. XRD and ionic conductivity data have been determined both in our samples as well as in the solid electrolytes of commercial oxygen sensors, for comparison purposes. All the components of an oxygen sensor which include the solid electrolyte, the reference electrode, the counter electrode, the ceramic body, the electrical leads and the extension cable, have been designed for laboratory tests. Sensor prototypes have been set up for the determination of the oxygen content in molten steels.

I. INTRODUÇÃO

Em continuação ao nosso projeto de pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônia e tória para a fabricação de sensores de oxigênio (1,2), centramos nossos esforços no desenvolvimento de protótipos de sensores de oxigênio para uso específico em banhos metalúrgicos, que é uma das muitas aplicações tecnológicas de eletrólitos sólidos (3). Apesar da dificuldade de se preparar eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia pelos procedimentos cerâmicos convencionais (4), várias amostras foram sinterizadas até aproximadamente 92% da densidade teórica (2). Medidas de difratometria de R-X são normalmente feitas para se verificar a relação percentual entre as fases monoclinicas, tetragonal e cúbica em zircônia parcialmente estabilizada pela equação

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

onde $I(11\bar{1})_m$ e $I(111)_c$ são as intensidades das raias do difratograma de R-X representativas das fases monoclinica e cúbica, respectivamente (5). O efeito da variação do valor de V_m nas propriedades do sensor de oxigênio foi pesquisado por Nakamura e Moriya (6), que confirmaram a grande influência da composição de fases do eletrólito sólido na resistência a choque térmico, na performance da resposta e no valor da atividade de oxigênio no aço líquido.

II. EXPERIMENTAL

Amostras cerâmicas de zircônia - m mol% magnésia ($0 < m < 14$) foram preparadas na forma de discos por compactação a frio (2 ton/cm^2) seguida de tratamentos térmicos de pré-sinterização a 1000°C e de sinterização a 1450°C .

Medidas de difração de R-X foram feitas para a caracterização das fases das amostras de zircônia-magnésia.

Medidas de condutividade iônica foram feitas entre temperatura ambiente e 1100°C ao ar usando um forno tubular Marshall. A câmara porta-amostras é feita com tubos de alumina, eletrodos de platina e termopar de cromel-alumel com a junção localizada próxima à amostra. A fonte de tensão dc e o eletrômetro digital são de marca Keithley modelos 245 e 616, respectivamente. Tanto a fem do termopar quanto o sinal de corrente do eletrômetro são medidos no registrado gráfico Hewlett-Packard 7100 BM.

Os testes operacionais do sensor de oxigênio foram feitos usando-se um forno de indução para se obter a fusão de aço em cadinho de grafita revestida do alumina.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são mostrados os valores da relação percentual entre as fases monoclínica e cúbica (V_m) em função da quantidade de óxido de magnésio originalmente colocada na mistura com óxido de zircônio. As curvas tracejadas delimitam aproximadamente a faixa de nível de formação de solução sólida para o valor especificado de V_m . Esse valor deve ser, em primeira aproximação, o que permita se submeter o eletrólito sólido cerâmico a choque térmico sem provocar o seu rompimento (6).

Na Fig. 2 é mostrada a dependência da condutividade iônica isotérmica (a 700°C , portanto já dentro da faixa em que zircônia-magnésia tem comportamento eletrolítico) com o grau de dopagem nominal do eletrólito sólido cerâmico. Essa dependência é típica para eletrólitos sólidos: o aumento da condutividade com o aumento da concentração de MgO deve-se ao aumento da concentração de vacâncias aniônicas compensadoras de carga, enquanto que a diminuição na condutividade iônica para valores da concentração de MgO maiores que 3,5% se devem, provavelmente, à interação defeito-defeito, à precipitação de defeitos e à formação de segunda fase (MgO).

Na Fig. 3 são colocados os valores típicos de condutividade iônica em função da temperatura de eletrólitos sólidos de zircônia-x% magnésia para valores de $x = 2,5$, $x = 3,15$, $x = 3,53$, além dos valores obtidos com eletrólito sólido comercial de zircônia-magnésia. Pode-se observar que a condutividade iônica aumenta com o nível de dopagem do eletrólito sólido até aproximadamente 3%, decaindo a seguir (cf. Fig. 2). Foram omitidos da figura os valores de eletrólitos sólidos para $x = 1,7$ e $x = 2$.

Após a escolha do valor otimizado do parâmetro x do eletrólito sólido para sensor de oxigênio em banhos metalúrgicos, foram projetados os componentes de um protótipo de sensor. Na Fig. 4 mostramos os principais componentes do protótipo de sensor de oxigênio para testes em aço fundido. Os itens "1" (protetor anti-escória), "2" (tampa da cabeça) e "4" (corpo) formam a câmara onde são colocados o contra-eletrólito "3", o porta-transdutor "5", o transdutor eletrólito sólido cerâmico de zircônia-magnésia "6", o eletrólito de referência de óxido de cromo com cromo "7", e o terminal elétrico "8" para se medir a força eletromotriz que possibilitará a determinação do teor de oxigênio após imersão em aço fundido. Uma lança com extensão de 1 m é acoplada à cabeça do protótipo de sensor mostrado na Fig. 4 para possibilitar a sua imersão.

Os testes de imersão foram feitos em aço fundido em forno de indução em cadinho de grafita com refletores de alumina. Os principais resultados desses testes foram: 1) a forma do sinal elétrico medido (f.e.m. x tempo) é semelhante à obtida a por outros pesquisadores (7); 2) a amplitude do sinal está na faixa prevista pela equação de Nernst-Einstein; 3) o tempo de vida do sinal elétrico é pequeno (~ 3 s) relativamente ao necessário para uso como sensor.

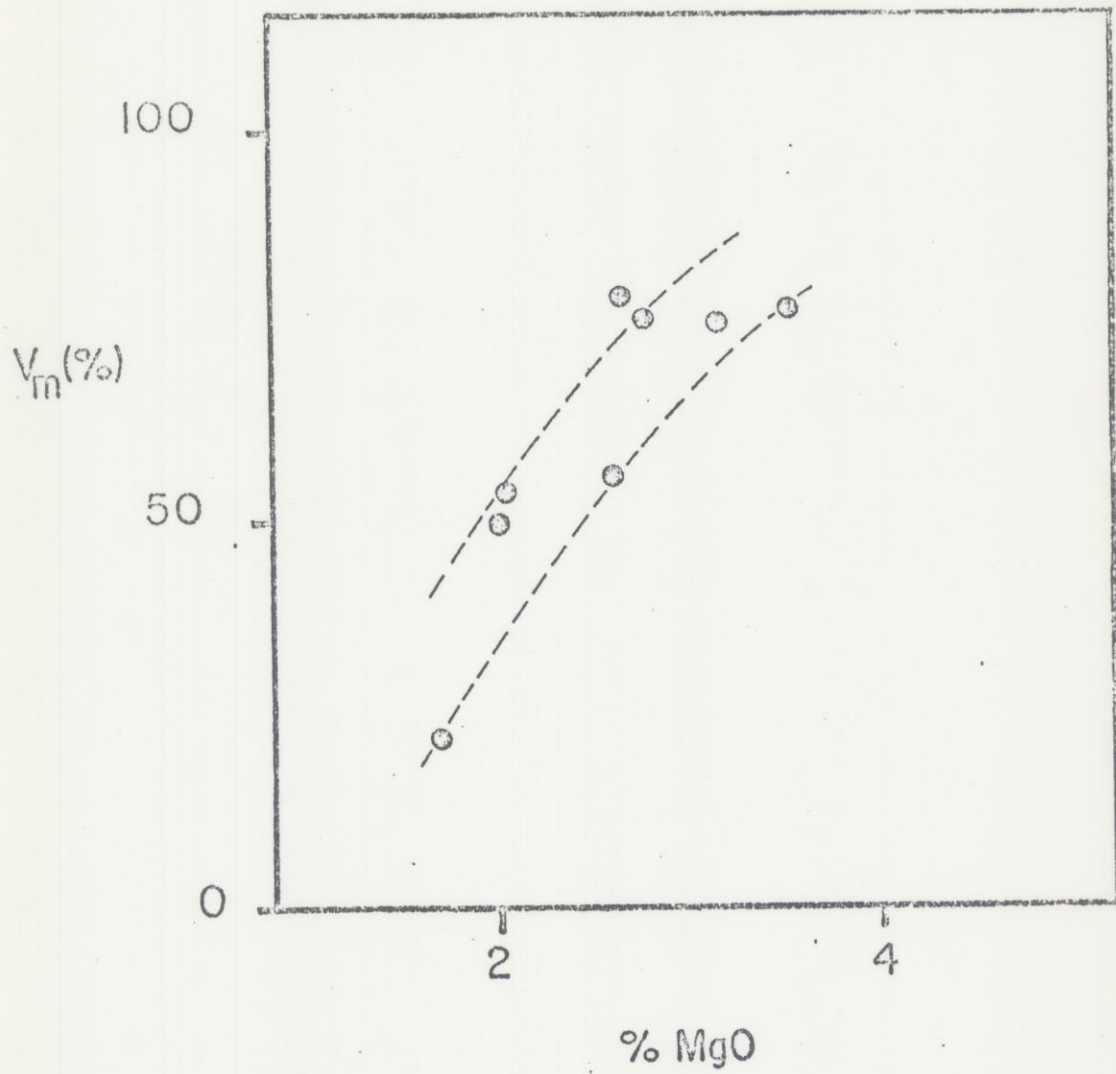
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Muccillo, R. - Pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônia e tória para a fabricação de sensores de oxigênio - Cerâmica, 31, 1-4 (1985)
- (2) Muccillo, R. - Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-magnésia - não publicado.
- (3) E. C. Subbarao - "Solid electrolytes and their applications" p. 202, Plenum Press, New York, 1980.
- (4) Brook, R.L. - Preparation and electrical behavior of zirconia ceramics - in Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, Eds. A. H. Heuer e L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, 1981, p.272.
- (5) Porter, D.L. e Heuer, A.H. - Microstructural development in MgO - partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) - J. Am. Cer. Soc., 62, 298 -305 (1979).
- (6) Nakamura, H. e Moriya, T. - Study on solid electrolyte for oxygen activity measurement in steelmaking process - Solid State Ionics, 9 & 10, 1257 - 1262 (1983).
- (7) Nagata, K. e Goto, K. S. - New applications of oxygen sensors to ironmaking and steelmaking in Japan - Solid State Ionics, 9 & 10, 1249-1256 (1983).

Agradecimentos: ao Dr. K. Imakuma e a N.P. de Lima pelas medidas de DRX,
a C. Scarton e R. C. Nunes pela preparação das amostras,
e ao Engº A. M. Figueredo pela operação do forno de indu
ção.

Legendas das Figuras

- Figura 1. Dependência da relação entre as fases monoclínica e cúbica com a porcentagem de estabilizante em $ZrO_2 : MgO$
- Figura 2. Dependência da condutividade iônica isotérmica ($700^{\circ}C$) com a porcentagem de estabilizante em $ZrO_2 : MgO$.
- Figura 3. Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica de $ZrO_2 : x\%MgO$ ($x = 2,05 / x = 3,53 / x = 3,15$) e de zircônia-magnésia comercial na faixa de temperaturas $600-1000^{\circ}C$.
- Figura 4. Croqui da cabeça do sensor de oxigênio: (1) protetor anti-escória, (2) tampa, (3) contra-eletrodo, (4) corpo, (5) porta-transdutor, (6) transdutor cerâmico, (7) eletrodo de referência, e (8) terminal elétrico.



IONIC CONDUCTIVITY AT 700°C (a.u.)

