

Análise de eletrólitos sólidos cerâmicos de $ZrO_2:MgO:Fe_2O_3$
por espectroscopia de impedância

Y. V. França, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, 05422-970, S. Paulo, S.P., Brasil

Resumo

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-8,6 mol% magnésia foram preparados com adição de óxido de ferro. Após compactação, os corpos cerâmicos foram pré-sinterizados a 900 °C e sinterizados a 1500 °C. Foram determinados, em função do teor de óxido de ferro, a densidade aparente, o teor de fases cristalinas por difração de raios X, e o comportamento da condutividade intergranular por meio de análise de espectroscopia de impedância entre 10 Hz e 10 MHz. Os principais resultados mostram que o teor de fases estruturais monoclínica e cúbica, bem como os valores de condutividade iônica permitem que esse material seja utilizado em dispositivos para a detecção de oxigênio dissolvido em aço líquido.

Palavras-chave: espectroscopia de impedância, eletrólitos sólidos, zircônia estabilizada.

Abstract

Zirconia-magnesia solid electrolytes have been prepared with additions of iron oxide. After pressing, the ceramic pieces were pre-sintered at 900 °C and sintered at 1500 °C. Apparent densities were determined by the Archimedes method. The phase content was determined by X-ray diffraction. The bulk and grain boundary contributions to the electrical conductivity were analyzed by impedance spectroscopy in the 10 Hz - 10 MHz frequency range. The results show that these solid electrolytes present suitable cubic-to-monoclinic phase ratio as well as ionic conductivity values for use in electrochemical devices for detecting oxygen in molten steels.

Keywords: impedance spectroscopy, solid electrolytes, stabilized zirconia.

INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio (ZrO_2 , zircônia) exibe 3 fases cristalográficas: cúbica de face centrada desde o ponto de fusão (~ 2680 °C) até ~ 2370 °C, tetragonal desta temperatura até ~ 1150 °C e monoclinica para temperaturas inferiores a ~ 1150 °C. A formação de solução sólida substitucional com a introdução de cátions aliovalentes M^{2+} ou M^{3+} no lugar de Zr^{4+} (estabilização da zircônia) promove a formação da fase cúbica à temperatura ambiente [1]. Óxidos com estrutura cúbica, tais como Y_2O_3 , MgO , CaO , Sc_2O_3 , permitem a estabilização total ou parcial da zircônia na forma cristalográfica cúbica desde a temperatura ambiente até próximo de seu ponto de fusão.

A solução sólida de zircônia contendo de 8 a 10% em mol de magnésia é preparada com a finalidade de se obter eletrólitos sólidos para a confecção de sensores descartáveis usados na determinação de teor de oxigênio em aço líquido na indústria siderúrgica. A verificação de formação de solução sólida pode ser feita por meio de medidas de condutividade iônica, que está diretamente relacionada à concentração de vacâncias de oxigênio no eletrólito sólido. Cerâmicas policristalinas apresentam contribuições à condutividade devidas aos grãos (condutividade intragranular) e aos contornos de grão (intergranular). A determinação dessas contribuições pode ser feita por meio da técnica de espectroscopia de impedância, que possibilita a separação das contribuições devidas aos grãos, aos contornos de grão e aos eletrodos [2]. A separação é possível por meio da variação da frequência do sinal ac aplicado em uma ampla faixa para cobrir as diferentes respostas que portadores de carga apresentam nos grãos, nos contornos de grãos e nas superfícies internas da cerâmica, como por exemplo nas interfaces cerâmica/eletrodos. A introdução do íon ferro na estrutura cristalina de eletrólitos sólidos à base de zircônia já foi estudada anteriormente por meio de técnicas de difração de raios X [3]. Neste trabalho, são apresentados os resultados de análise por espectroscopia de impedância nestes eletrólitos sólidos a fim de verificar o efeito, nas propriedades elétricas, da adição de ferro em zircônia estabilizada com magnésia, no mesmo teor usado na preparação de sensores de oxigênio descartáveis [4].

EXPERIMENTAL

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-8,6 mol% (3 peso%) magnésia foram preparados com adição de óxido de ferro III, nos teores de 0,01 a 0,2 peso%, por meio de mistura de pós em meio líquido (alcoólico), conformação por prensagem uniaxial (100 MPa), tratamento térmico de

pré-sinterização ao ar a 900 °C/ 0,5 h, e de sinterização a 1500 °C/ 0,1 h. Os materiais de partida foram óxido de zircônio grau cerâmico produzido na Usina de Zircônio deste Instituto, óxido de magnésio e óxido de ferro III, todos grau PA. A densidade aparente foi determinada, em amostras com diferentes teores de óxido de ferro, pela técnica de Arquimedes. Análises de difração de raios X, para determinação do teor de fases, foram feitas com um difratômetro Bruker AXS D8 Advance operando a 40 kV-40 mA na faixa de 2θ de 10° a 80°, passo de 0,02 °, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas com um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A na faixa de frequências 10 Hz –10 MHz entre 400 °C e 610 °C. As medidas foram feitas em uma câmara (de inonel 600 e alumina) para três amostras inserida em um forno. A coleta de dados foi feita com um software desenvolvido pelo Prof. M. Kleitz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I são apresentados os resultados de medidas de densidade geométrica aparente das cerâmicas. A amostra mais densa é a com 0,2 peso % de Fe_2O_3 .

Tabela I – Valores de densidades geométricas aparente (%DT) a verde e após tratamentos térmicos durante 0,5 h a 900°C e 1500 °C de cerâmicas de ZrO_2 : MgO: Fe_2O_3 .

Amostra	peso% Fe_2O_3	% DT	
		verde	1500 °C/ 0,1 h.
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,01	50,60	84,91
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,05	50,77	85,59
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,1	51,46	86,96
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,2	51,63	87,48

Os resultados das análises de cerâmicas de ZrO_2 : 3 peso% MgO: x peso% Fe_2O_3 (x = 0,01, 0,05, 0,1 e 0,2) por meio de difração de raios X são mostrados na Fig. 1. Os resultados com as principais amplitudes de difração são marcados com **m** para a estrutura monoclinica e **c** para a estrutura cúbica. A maior amplitude detectada em $2\theta \approx 28,2$ corresponde a 100% da fase monoclinica, e em $2\theta \approx 30,5$ corresponde a 100% da fase cúbica.

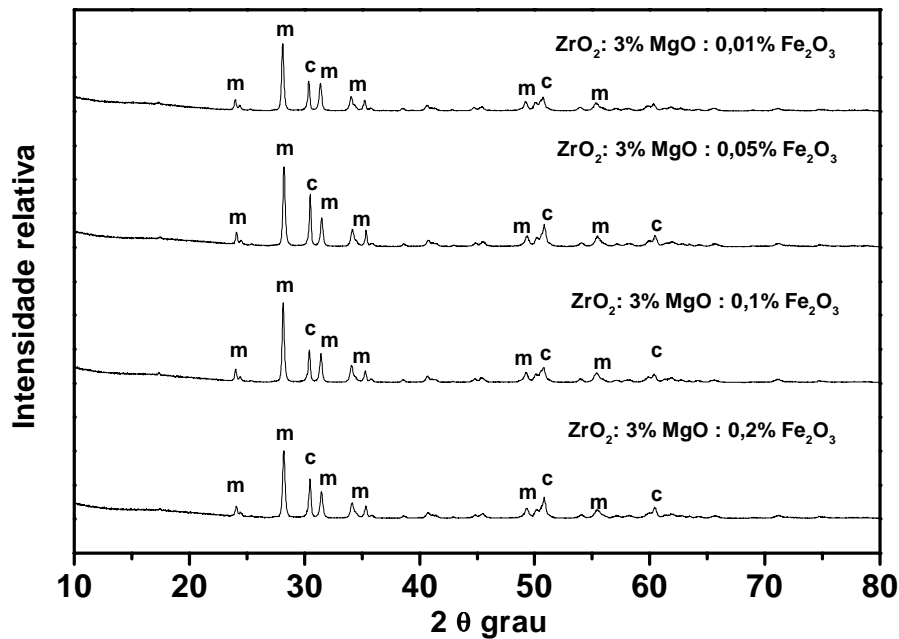


Figura 1: Difratomogramas de raios X de cerâmicas de ZrO_2 : 3 peso% MgO : x peso% Fe_2O_3 ($x = 0,01, 0,05, 0,1$ e $0,2$).

Na Tabela II são apresentados os valores do teor de fases monoclinica (V_m) e cúbica (V_c) das cerâmicas de ZrO_2 : MgO : Fe_2O_3 , determinados por meio de difração de raios X. Para o cálculo do teor de fases monoclinica e cúbica usou-se a equação [5]

$$V_m = 1,609 I_m (-111) / [1,609 I_m (-111) + I_c (111)] \quad (1)$$

na qual I_m e I_c são as intensidades 100% monoclinica e 100% cúbica, respectivamente. Os valores encontram-se entre 70 e 79% (V_m). Esses valores se situam entre os valores adequados para que a resistência ao choque térmico do sensor permita que o sinal do sensor persista pelo tempo suficiente para a sua amplificação antes que o dispositivo sensor seja destruído devido à imersão em aço líquido. Não foi, entretanto, verificada qualquer relação entre os teores de óxido de ferro adicionados e a relação de fases monoclinica/cúbica.

Tabela II – Valores do teor de fases monoclinica (V_m) e cúbica (V_c) das cerâmicas de ZrO_2 : MgO: Fe_2O_3 .

Amostra	Peso% Fe_2O_3	V_m (%)	V_c (%)
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,01	78,2	21,8
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,05	70,8	29,2
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,1	79,3	20,7
ZrO_2 : 3 peso% MgO	0,2	73,3	26,7

Nas Figs. 2, 3 e 4 são apresentados os resultados de medidas de espectroscopia de impedância a várias temperaturas dentro da faixa eletrolítica (condutividade puramente iônica, número de transporte aproximadamente um) em amostras cerâmicas de ZrO_2 : 3 peso% MgO: x peso% Fe_2O_3 (x = 0, 0,01, 0,1 e 0,2) na faixa de frequências 10 Hz –10 MHz. Os diagramas de impedância apresentam na abscissa a componente real e na ordenada o negativo da componente imaginária. Os valores de frequência aumentam da região de alta para a de baixa resistência elétrica.

Os diagramas são semelhantes: apresentam pelo menos três semicírculos sendo um a altas frequências devido à componente intragranular, um a baixas frequências devido à contribuição dos contornos de grão, e um na região de frequências intermediárias, devido provavelmente à contribuição resistiva da fase monoclinica [6, 7]. Na Fig. 2 são mostrados os diagramas de impedância a temperaturas próximas de 420 °C. As medidas a temperaturas mais altas (próximo de 520 °C na Fig. 3 e de 610 °C na Fig. 4), com a diminuição esperada da resistividade elétrica, apresentam o mesmo comportamento. Esses resultados evidenciam que houve formação de solução sólida entre a zircônia e a magnésia, por causa dos valores de resistência elétrica para as amostras com estas dimensões. Esses valores são da mesma ordem de grandeza que os medidos em eletrólitos sólidos retirados de sensores de oxigênio comerciais.

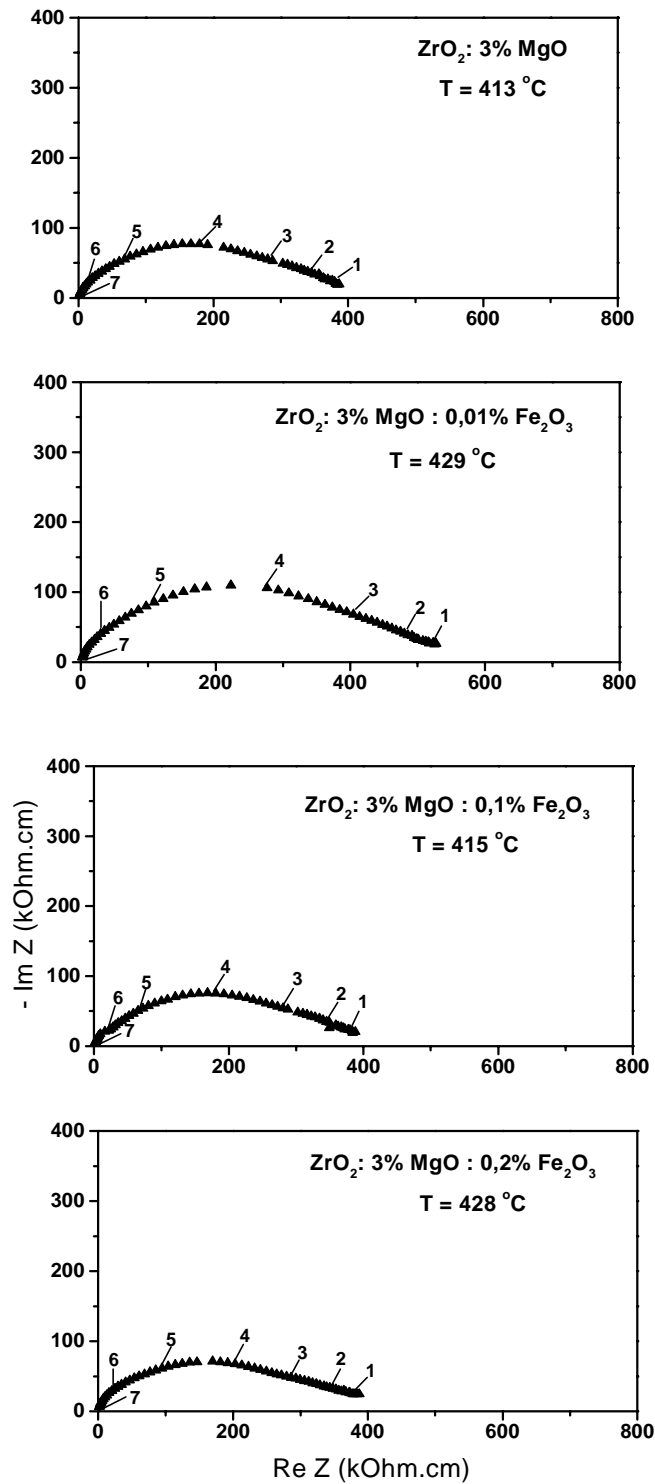


Figura 2: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : 3 peso% MgO : x peso% Fe_2O_3 (x = 0; 0,01; 0,1 e 0,2) os algarismos de 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

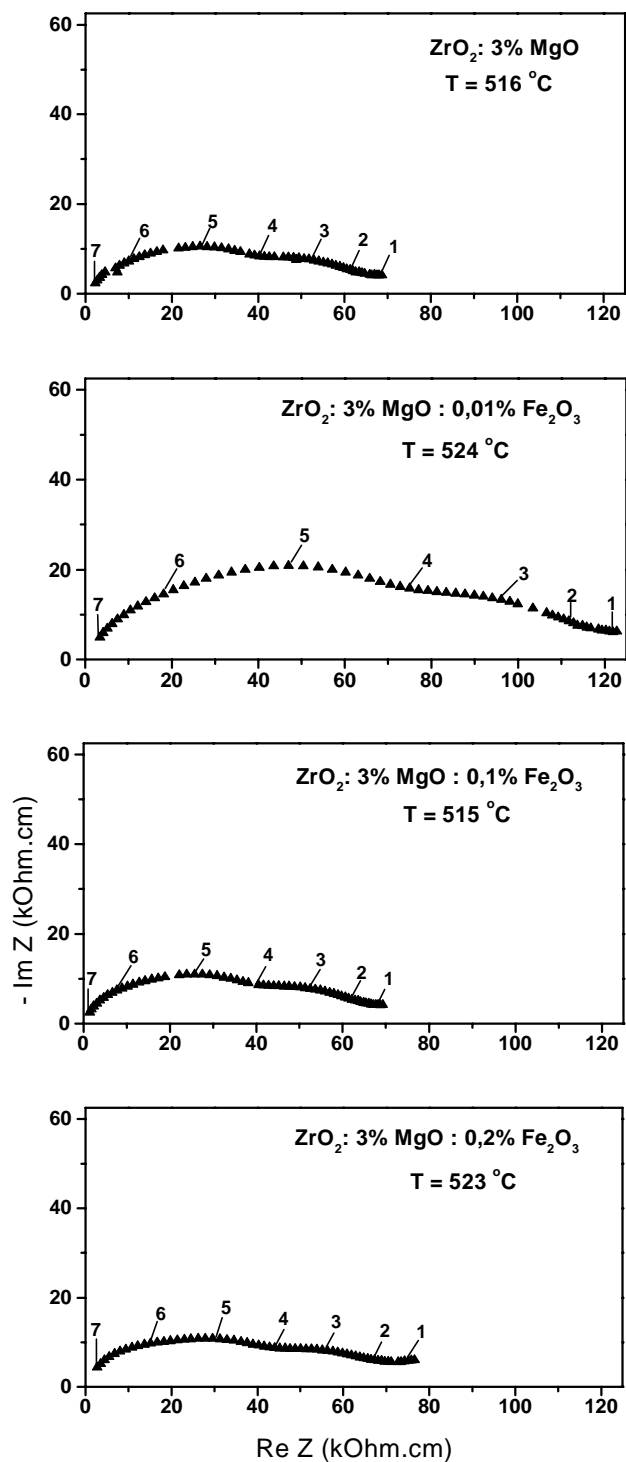


Figura 3: Diagramas de impedância de cerâmicas de $\text{ZrO}_2: 3 \text{ peso}\% \text{ MgO}: x \text{ peso}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 0,01; 0,1$ e $0,2$) os algarismos de 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

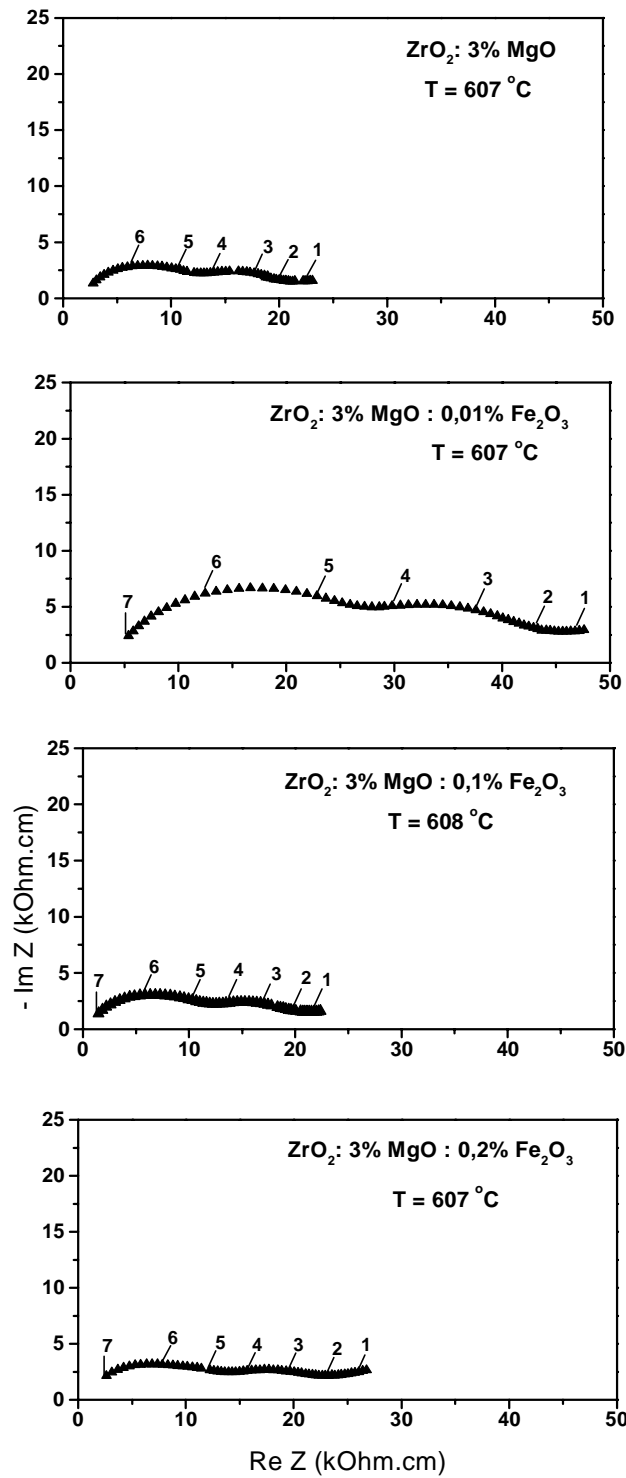


Figura 4: Diagramas de impedância de cerâmicas de $\text{ZrO}_2: 3 \text{ peso}\% \text{ MgO}: x \text{ peso}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 0,01; 0,1$ e $0,2$) os algarismos de 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

CONCLUSÕES

Eletrólitos sólidos cerâmicos de óxido de zircônio, preparados com adição de óxido de magnésio (8,6 mol%) e pequenos teores de óxido de ferro, apresentam relação de fases monoclinica/cúbica adequada para a sua utilização em dispositivos sensores de oxigênio em aço líquido. Os valores de condutividade iônica evidenciam a formação de solução sólida e são da mesma ordem de grandeza que os apresentados por eletrólitos sólidos encontrados em dispositivos comerciais.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Stevens, “An introduction to zirconia” Magnesium El. Publ. 113 (1986).
- [2] Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems, ed. J. R. McDonald (Wiley Interscience, New York, 1987).
- [3] C. A. Paskocimas, J. A. R. Ambrosecchia, J. B. Baldo, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, L. C. Weffort, Anais do 35° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, MG, **1** (1991) 557.
- [4] R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, N. H. Saito, Mat. Lett. 34 (1998) 128.
- [5] D. L. Porter, A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 62, 5-6 (1979) 298.
- [6] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 51.
- [7] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 453.