

ELETRÓLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS DE TÓRIA-MAGNÉSIA
COM ADIÇÃO DE NIÓBIA

IPEN-DOC-

5215

666.3/.7

C.749c 94.1.2.3

I.C. Cosentino, R. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, S.P.

RESUMO

Eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}$ foram preparados com e sem adição de Nb_2O_5 , por meio de compactação de pós a $1,5 \text{ ton/cm}^2$, seguida de sinterização a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$. Os pós cerâmicos foram obtidos por mistura mecânica dos óxidos e também por meio da técnica dos citratos, a partir de oxalato de tório, nitrato de tório, sulfato de magnésio, óxido de nióbio, ácido cítrico e etileno glicol. A caracterização dos pós foi feita por difratometria de raios-X e análise sedigráfica. As cerâmicas de tória-magnésia-nióbia foram estudadas por meio de Espectroscopia de Impedância na faixa de frequências 5 Hz - 13 MHz entre 300°C e 600°C e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados mostram que cerâmicas de óxido de tório preparadas pela técnica dos citratos atingem densidade maior que as preparadas por síntese de estado sólido. Além disso, a adição de óxido de nióbio melhorou a densificação. Análises preliminares dos diagramas ($-Z'' \times Z'$) obtidos por espectroscopia de impedância e de micrografias obtidas por MEV confirmam a formação parcial de solução sólida tória-magnésia.

THORIA-MAGNESIA CERAMIC SOLID ELECTROLYTES WITH NIOBIA ADDITION

ABSTRACT

Thoria-magnesia solid electrolytes with niobia addition have been prepared by cold pressing at 1.5 ton/cm^2 followed by sintering at $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$. Two experimental routes have been followed: first by simply mixing the oxide powders and second by preparing the powders by the technique of the citrates. In the latter, thorium oxalate, thorium nitrate, magnesium sulphate, niobium oxide, citric acid and ethylene glycol have been used. All powders have been characterized by X-ray diffractometry and sedigraphic analysis. Sintered thoria-magnesia-niobia pellets have been studied by Impedance Spectroscopy in the 5 Hz - 10 MHz frequency range from 300°C to 600°C , and by Scanning Electron Microscopy (SEM). The main results show that the densities of thorium oxide ceramics prepared by the citrate technique are higher than the ones measured in specimens prepared by solid state synthesis. Moreover, the addition of niobium oxide is found to improve densification. Preliminary analysis of impedance spectroscopy diagrams as well as observation of SEM micrographs show that partial thoria-magnesia solid solution is attained.

(CNEN, FAPESP, CNPq)

I. INTRODUÇÃO

O óxido de tório é um material predominantemente condutor de íons oxigênio, sobre uma ampla faixa de temperaturas e pressão parcial de oxigênio. Comparado com eletrólitos a base de zircônia, os à base de tória apresentam condutividade elétrica uma a duas ordens de grandeza menor. As vantagens do óxido de tório sobre o óxido de zircônio são o seu comportamento eletrolítico a temperaturas inferiores e sua estabilidade estrutural. A formação de solução sólida com óxidos de cátions divalentes ou trivalentes, por exemplo Y_2O_3 , CaO , MgO , formando vacâncias de oxigênio, aumenta a condutividade iônica do material. Para que ocorra a formação de solução sólida, é necessária a sinterização a temperaturas elevadas ($\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$). Entretanto, recentemente se conseguiram espécimens com densidades próximas a 98 % da densidade teórica, com uma temperatura de sinterização de $1150\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando Nb_2O_5 como aditivo de sinterização [1].

Neste trabalho são apresentados resultados obtidos em amostras cerâmicas policristalinas de $ThO_2:MgO$ preparadas com e sem a adição de Nb_2O_5 , na tentativa de se obter soluções sólidas a temperaturas menores que as convencionais. As cerâmicas foram obtidas por processamento cerâmico convencional (mistura dos óxidos) e pelo método Pechini [2].

II. EXPERIMENTAL

Na preparação de cerâmicas de óxido de tório dopado com óxido de magnésio, foram utilizados os seguintes métodos:

1) Processamento cerâmico convencional (mistura de pós), com adições de óxido de nióbio, seguindo as etapas:

secagem de $Th(C_2O_4)_2$ a $200\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$

calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$

mistura mecânica/homogeneização
 $ThO_2+MgO+Nb_2O_5$

compactação uniaxial a $1,5\text{ ton/cm}^2$

tratamento térmico a $1150\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ ($5\text{ }^\circ\text{C/min}$)

2) Método dos citratos. Este método parte da preparação de complexos entre cátions metálicos com ácidos carboxílicos (normalmente ácido cítrico) em um meio de um polialcool (etileno glicol). Essa solução é aquecida, ocorrendo a polimerização e eliminação da parte orgânica e formação dos óxidos.

As etapas experimentais estão detalhadas a seguir. Foram utilizados como materiais de partida:

$Th(C_2O_4)_2+MgSO_4+Nb_2O_5$ e $Th(NO_3)_4+MgSO_4+Nb_2O_5$

calcinação

$600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$

compactação uniaxial a $1,5\text{ ton/cm}^2$

sinterização:

$1370\text{ }^\circ\text{C}$, $1550\text{ }^\circ\text{C}$ e $1650\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$

Foram feitas medidas por espectroscopia de impedância na faixa de frequências 5 Hz - 13 MHz, com um Analisador de Impedância Hewlett-Packard modelo 4192A, entre 300 °C e 600 °C, em cerâmicas obtidas por calcinação do oxalato de tório a 800°C/ 24h e sinterização a 1650 °C/30min. Foi utilizada uma câmara porta-amostra de alumina com terminais de platina. Eletrodos de platina foram depositados, em faces paralelas das cerâmicas na forma de discos de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, por sputtering em plasma de argônio.

Análise por microscopia eletrônica de varredura foi feita em superfície fraturada de amostras cerâmicas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL 30.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

DENSIFICAÇÃO

Na tabela 1 estão apresentados os resultados de densificação de cerâmicas de $\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}$, obtidas por mistura de pós, com e sem a adição de 0,25% de Nb_2O_5 .

composição	% DT ₁	%DT ₂
$\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}$	50,1	66,7
$\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}+0,25\%\text{Nb}_2\text{O}_5$	55,7	86,6

Tabela 1: Valores de densidade relativa de cerâmicas de $\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}$ com e sem adição de 0,25% de Nb_2O_5 , após tratamento térmico a 1150 °C/3h (%DT₁) e a 1370 °C/30 min (%DT₂).

Pode-se verificar que a adição de 0,25% em peso de Nb_2O_5 em cerâmicas de $\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}$ promove um aumento considerável da taxa de sinterização a baixas temperaturas.

A tabela 2 apresenta porcentagens da densidade teórica em função das temperaturas de calcinação e de sinterização de $\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}$, com e sem a adição de Nb_2O_5 , obtidos pelo método dos citratos.

As cerâmicas sem adição de Nb_2O_5 apresentaram densidades na faixa de 46 a 77 % DT, enquanto que com a adição de 0,25% em peso de Nb_2O_5 as frações da densidade teórica encontram-se entre 45 e 94 % DT. As densidades mais altas foram obtidas em cerâmicas com adição de Nb_2O_5 calcinadas a 800°C e sinterizadas a 1550°C e a 1650°C.

MEDIDAS ELÉTRICAS

As figuras 1a e 1b apresentam diagramas de espectroscopia de impedância da cerâmica $\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}+0,25\%\text{Nb}_2\text{O}_5$, na faixa de frequências de 100Hz a 13MHz, nas temperaturas de 570°C e 610°C, respectivamente. Pelo menos um semicírculo é bem definido na região de altas frequências, correspondendo provavelmente a resposta do grão (bulk) da cerâmica. Pouco definido é o semicírculo devido aos contornos de grão. Há espalhamento dos valores na região de baixas frequências (abaixo de 100 Hz) e se deve à polarização de eletrodos. Esses diagramas fornecem os valores de $0,47.10^7 \Omega.\text{cm}$ e $0,33.10^7 \Omega.\text{cm}$ para as resistividades do grão de $\text{ThO}_2:5\%\text{MgO}+0,25\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 570°C e a 610°C, respectivamente.

$T_{calc}(^{\circ}C)$	$T_{sint}(^{\circ}C)$	via oxalato %DT	via nitrato %DT
600	1370	46	46
		51	44
	1550	67	67
		88	93
		73	73
		90	93
800	1370	68	46
		59	47
	1550	62	67
		86	94
		77	72
		93	92
1000	1370	64	51
		52	-
	1550	58	64
		85	90
		61	71
		91	92

Tab. 2: Valores da porcentagem da densidade teórica (%DT) em função das temperaturas de calcinação (T_{calc}) e de sinterização (T_{sint}) de cerâmicas de $ThO_2:5\%MgO$ preparadas pelo método dos citratos, utilizando oxalato de tório e nitrato de tório como material de partida. Em negrito estão os resultados para cerâmicas com adição de Nb_2O_5 .

ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A figura 2 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura de superfície fraturada de uma cerâmica de $ThO_2:5\%MgO$ obtida pela técnica dos citratos, sinterizada após adição de 0,25% de Nb_2O_5 . Os grãos apresentam forma arredondada e distribuição bastante heterogênea.

IV. CONCLUSÕES

- A adição de Nb_2O_5 em cerâmicas de $ThO_2:5\%MgO$ favorece a formação de solução sólida.
- Cerâmicas de $ThO_2:5\%MgO$ preparadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos apresentam densidades aparentes maiores que as preparadas por síntese de estado sólido.
- Tratamento térmico a $1370^{\circ}C$ não é suficiente para densificar as cerâmicas de $ThO_2:5\%MgO$ mesmo com a adição de Nb_2O_5 .

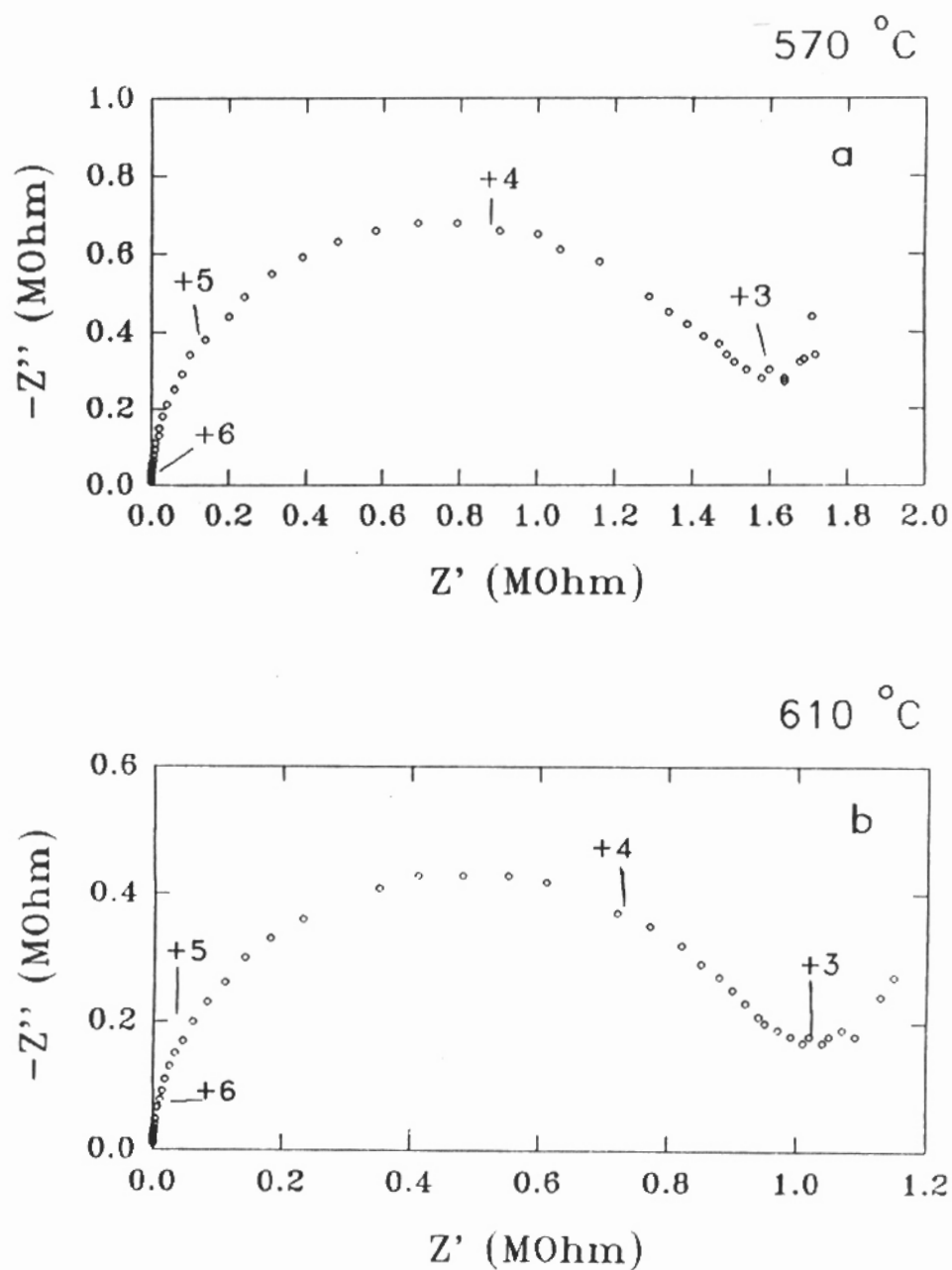


Fig. 1: Diagramas de espectroscopia de impedância $\text{ThO}_2:5\% \text{MgO}+0,25\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ na faixa de frequências de 100 Hz a 13 MHz nas temperaturas de $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2a) e $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2b).

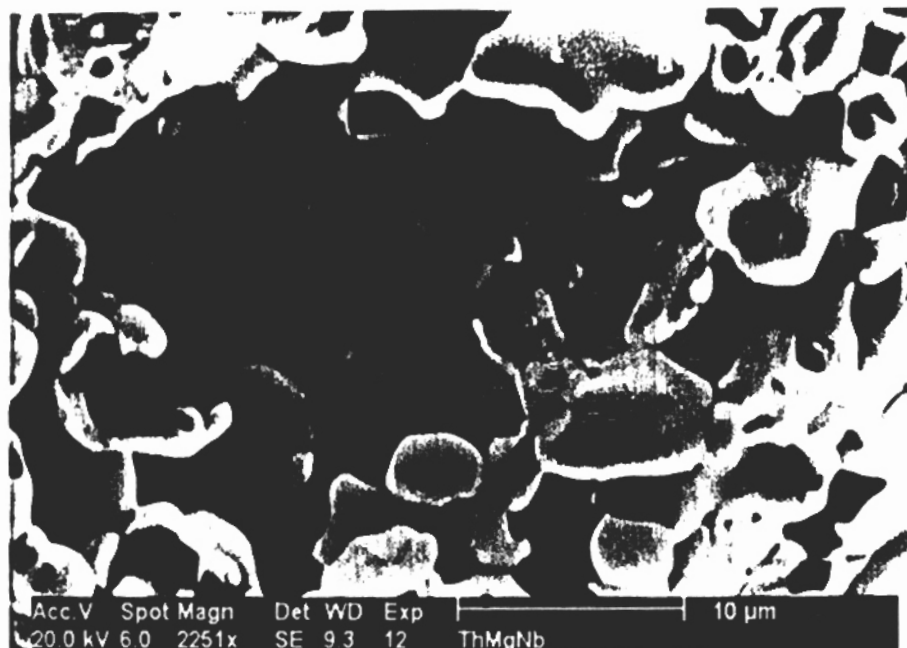


Fig.2: Micrografia obtida por MEV de superfície fraturada de cerâmica sinterizada de ThO_2 :5%MgO com adição de 0,25% de Nb_2O_5 , obtida pelo método dos citratos.

REFERÊNCIAS

- [1] Balakrishna, P., Varma, B. P., Krishna T. S., Mohan, T.R.R. e Ramakrishnan, P, J.Nucl.Mat., 160 (1988) 88-94.
- [2] M.P.Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U.S. Patent 3.330.697 (1967).

Agradecimentos: A Celso V. de Moraes pela operação do M.E.V..