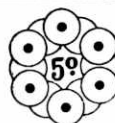




ANAIS

**5º Congresso Brasileiro
de Engenharia e
Ciência dos Materiais**

Porto Alegre/RS - Dezembro de 1982



CBECIMAT

Trabalho/Paper N.º 23

PP 229 - 238

Preparação de eletrólitos sólidos de tória-cálcia

R. Muccillo

Centro de Metalurgia Nuclear

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, S. Paulo

Sumário

Amostras de ThO_2 : x mol % CaO ($0 \leq x \leq 10$) foram preparadas para estudo de suas propriedades elétricas entre 100 K e 900 K. A preparação foi feita por compactação a frio seguida de tratamentos de pré- e de sinterização a 1400°C e a 2000°C, respectivamente. Resultados preliminares de medidas de correntes de despolarização termicamente estimuladas entre 100 K e 300 K evidenciam a formação de solução sólida, sendo detetada a relaxação provavelmente devida à reorientação de defeitos do tipo $\text{Ca}_{\text{Th}}^{\prime\prime} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Resultados de medidas de condutividade elétrica à temperatura ambiente são também apresentados.

Summary

The experimental procedures for the preparation of thoria calcia solid electrolytes are described. Cold-pressed specimens pre-sintered at 1400°C and sintered at 2000°C have been used for thermally stimulated depolarization currents measurements in the temperature range 100 K - 300 K as well as for ionic conductivity measurements in the temperature range RT - 900 K. The detection of a relaxation peak probably due to the reorientation of the $\text{Ca}_{\text{Th}}^{\prime\prime} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ complex shows that solid solution has been attained. Preliminary results of electrical conductivity are also reported.

1. Introdução

Tória (ThO_2) quando dopada com cátions divalentes (Ca^{2+}) ou trivalentes (Y^{3+}) apresenta rápido transporte iônico (o íon O^{2-} é o portador de carga) a temperaturas relativamente altas (500°C – 1000°C) [1]. CaO é solúvel em ThO_2 até 10 – 15% [2]. A compensação de carga, pela substituição de Th^{4+} por Ca^{2+} , é feita pela vacância de oxigênio. Na notação de Kröger Vink, os defeitos predominantes são Ca_{Th}'' e $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. A associação desses dois defeitos, sob condições termodinâmicas favoráveis, promove a formação de defeitos do tipo "complexo impureza-vacância" com característica de dipolo elétrico com momento de dipolo 2.e.d, onde e é a carga eletrônica e d a distância média entre Ca_{Th}'' e $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Esse complexo impureza-vacância, também denominado par vacância-soluto substitucional, é trigonal na rede cristalina da tória-cálcia, que apresenta estrutura fluorita cúbica (CaF_2), sendo também um dipolo elástico. Suas relaxações anelástica e dielétrica foram detetadas por meio de técnicas de atrito interno e de perdas dielétricas [3].

Os objetivos do presente trabalho são o desenvolvimento de métodos de preparação de solução sólida de tória-cálcia, o uso da técnica de correntes de despolarização termicamente estimuladas para a determinação de (porcentagem de) formação de solução sólida, e o uso da técnica de condutividade elétrica para o levantamento do gráfico de Arrhenius da tória-cálcia entre 300 K e 900 K.

2. Experimental

Amostras de ThO_2 : x mol % CaO ($0 \leq x \leq 10$) foram preparadas segundo o procedimento (com algumas modificações) descrito por Mehrotra, Maiti e Subbarao [4]: a) mistura de tória com carbonato de cálcio em acetona; b) calcinação da mistura a $1100^\circ\text{C}/2$ a 16 h; c) pré-compactação a 5 ton ($\phi=10$ mm) seguida de trituração e compactação a 3 ton ($\phi=10$ mm); d) pré-sinterização a $1400^\circ\text{C}/1$ h ao ar em forno de resistência de

platina seguida de sinterização a 2000°C / 2 a 4 h em forno com resistência de grafite sob vácuo ou atmosfera de argônio. Todas as amostras foram preparadas na forma de pastilha com óxido de tório de pureza nuclear fornecido pelo Centro de Engenharia Química do IPEN, e carbonato de cálcio. Para medidas elétricas, as amostras foram pintadas em ambas faces paralelas com grafite coloidal diluído em álcool isopropílico. O aparelhamento, bem como o procedimento para medidas de correntes de despolarização termicamente estimuladas, já foram descritos anteriormente [5,6].

O esquema da montagem da amostra para medidas de condutividade iônica é mostrado na figura 1.

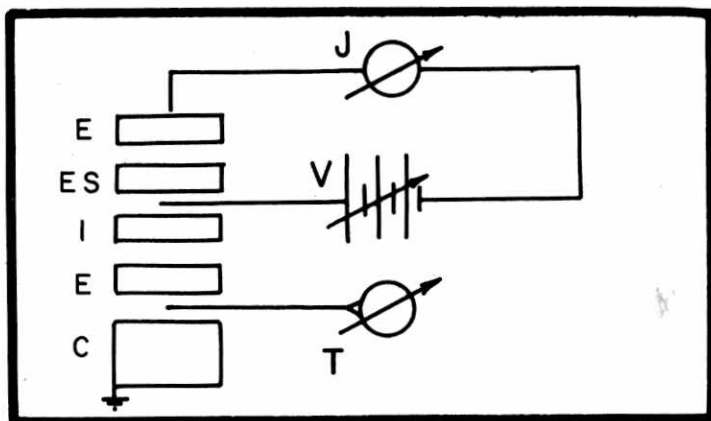


Fig. 1 : Esquema de montagem da amostra de tória-cálcia (ES) para medidas de condutividade iônica. E: eletrodo; I: isolante; C: cobre.

Na faixa de temperaturas em que as medidas foram feitas, a resistividade da tória-cálcia é alta o suficiente relativamente às dos contactos elétricos, e, conseqüentemente, pode-se usar o método das duas pontas [4]. Na figura 2 é mostrado o diagrama de blocos esquemático do sistema de medidas de condutividade iônica.

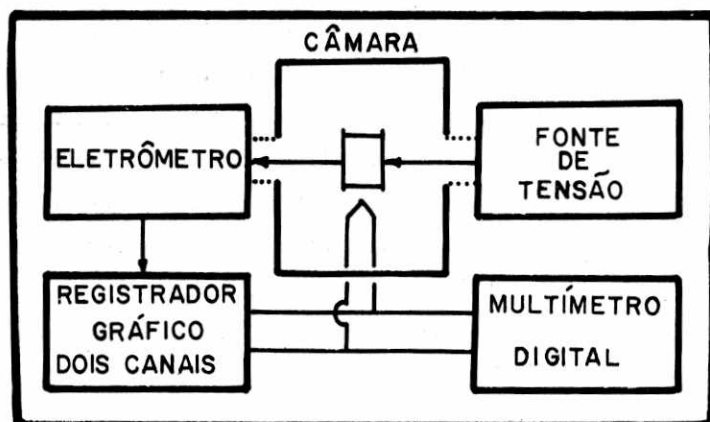


Fig. 2 : Esquema do sistema de detecção de condutividade iônica em eletrólitos sólidos.

3. Resultados e discussão

Na tabela I mostramos os valores de porcentagem de densidade teórica obtidos para amostras de tórcia-cálcia sinterizadas em atmosfera de argônio ou sob vácuo dinâmico. Esses resultados são preliminares no sentido de que o trabalho ainda prossegue variando-se as temperaturas e os tempos de pré-sinterização e de sinterização.

Amostra	mol % CaO	% DT
10	1	80,1
19	2	88,7
24	2	85,1
41	4	90,6
54*	7	80,8
60*	8	79,3

Tab. I : Valores de porcentagem de densidade teórica (% DT) de amostras de ThO_2 : x mol % CaO (x=1,2,4,7, e 8) sinterizadas a $2000^\circ\text{C}/4$ h sob atmosfera de argônio ou sob vácuo(*).

Conductividade iônica

Foram feitas medidas de condutividade elétrica em amostras de tória-cálcia à temperatura ambiente. Na figura 3 mostramos esquematicamente resultados típicos de densidade de corrente em função do tempo, quando o dielétrico é sujeito a um campo elétrico constante V/l onde l é a espessura da amostra. A figura do meio mostra um comportamento normal em dielétricos [7], sendo que J_M representa a densidade de corrente ôhmica melhor que J_∞ [8]. Já os mecanismos responsáveis pelo comportamento mostrado na figura inferior ainda não está esclarecido. Observamos ser esse comportamento dependente não só da temperatura da amostra [8] como também do grau de dopagem (porcentagem de solução sólida) [9]. Na figura 4 mostra-

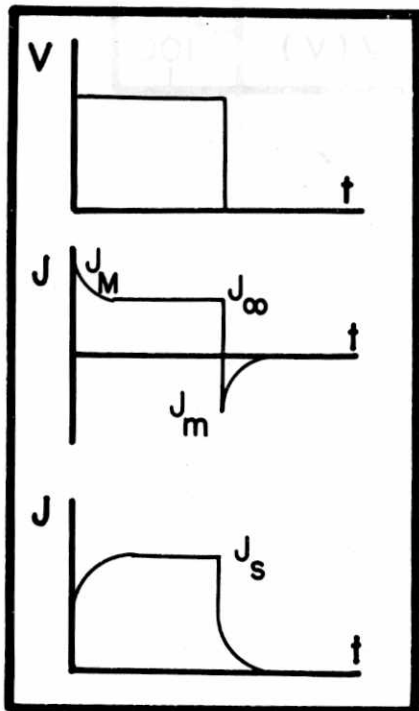


Fig. 3 : Dependência da densidade de corrente J com o tempo em dielétricos sob uma voltagem constante V .

mos os valores de corrente I_M (ver Fig. 3 onde $J_M = I_M \cdot S$ sendo S a área seccional da amostra, normal à direção do campo elétrico aplicado) em função da voltagem aplicada V . Os valores de I_M são característicos do comportamento ôhmico das amostras de tória-cálcia. Se bem que a verificação do comportamento da tória-cálcia como eletrólito sólido somente seja detectado a temperaturas acima de 500°C , a determinação de I_M à temperatura ambiente permite uma primeira avaliação da polarização do dielétrico nos processos de carga e de descarga.

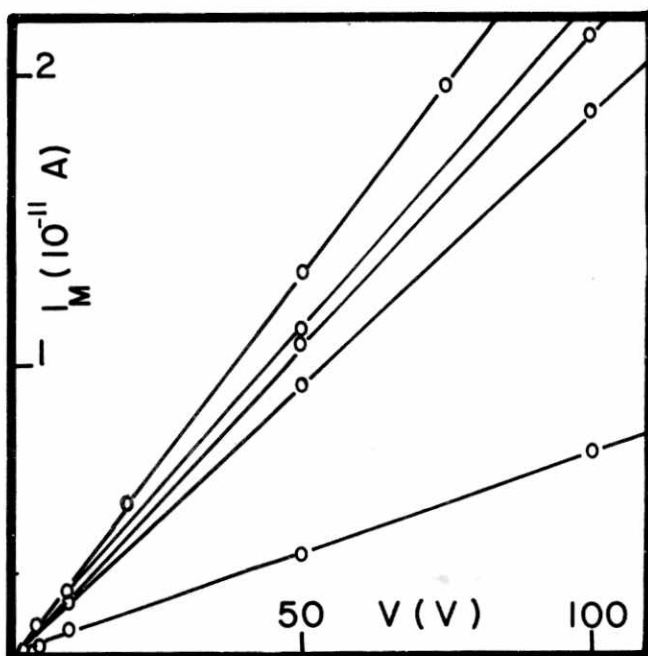


Fig. 4 : Valores de I_M (v. Fig. 3) em função da voltagem aplicada em amostras de ThO_2 :x mol% CaO (x=7,2,1, 10 e 3 da reta de maior para a de menor inclinação).

Na tabela II apresentamos valores de condutividade iônica de amostras com 2 e com 4 mol % de CaO, determinados à temperatura de 800 K. O comportamento de corrente nesse caso é a nômal (v. Fig. 3) e, para o cálculo de σ usamos os valores de J_s .

amostra	mol % CaO	T(K)	σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
24B	2	800	$1,45 \times 10^{-9}$
41D	4	800	$1,53 \times 10^{-8}$

Tab. II : Valores de condutividade iônica de tó-
ria-cálcia.

Na figura 5 mostramos os valores de condutividade elétrica em função do nível de dopagem de CaO em amostras de ThO_2 . Esse é um comportamento esperado pois o aumento da concentra

ção de Ca^{2+} em ThO_2 implica no aumento da densidade de vacâncias de oxigênio, aumentando conseqüentemente o número de portadores de carga ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) ou o número de defeitos do tipo $\text{Ca}_\text{Th}^{\bullet\bullet}-\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ polarizáveis eletricamente. O decréscimo de I_M para valores

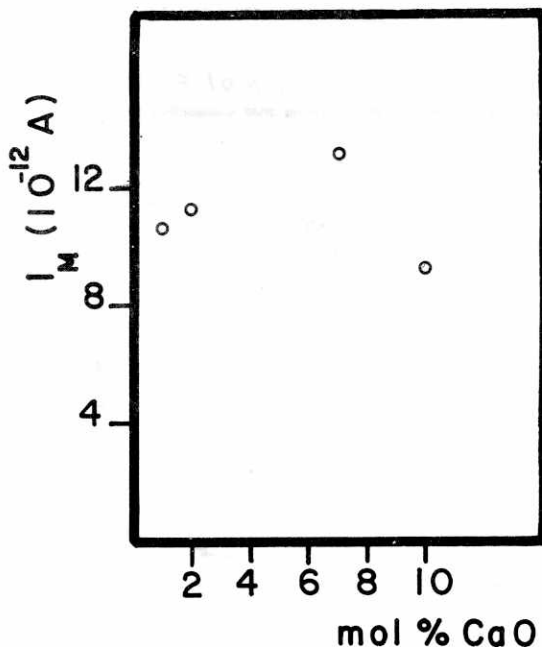


Fig. 5 : Dependência de I_M (v. Fig. 3) com a quantidade de CaO em ThO_2 .

de x maiores que 5 mol % deve-se provavelmente à interação de feito-defeito. Esses resultados preliminares poderão ser confirmados com medidas de condutividade iônica a temperaturas acima de 700 K.

Correntes de despolarização termicamente estimuladas

Na figura 6 mostramos um resultado típico de medidas de correntes de despolarização termicamente estimuladas (CDTE) entre 100 K e 300 K em tória-cálcia. Esse resultado mostra a formação, efetivamente, de solução sólida. Amostras de ThO_2 bem como amostras de $\text{ThO}_2 + \text{CaO}$ (mistura mecânica) não apresentam picos de correntes de despolarização como o apresentado na Fig. 6. A determinação dos parâmetros de relaxação (ener-

gia de reorientação e frequência de salto do defeito $\text{Ca}_{\text{Th}}^{++}-\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) a partir da análise de resultados de CDTE de amostras com diferentes graus de dopagem está em andamento.

Serão também desenvolvidos trabalhos de pesquisa em difratometria de R-X na tentativa de evidenciar a formação de solução sólida em tória-cálcia.

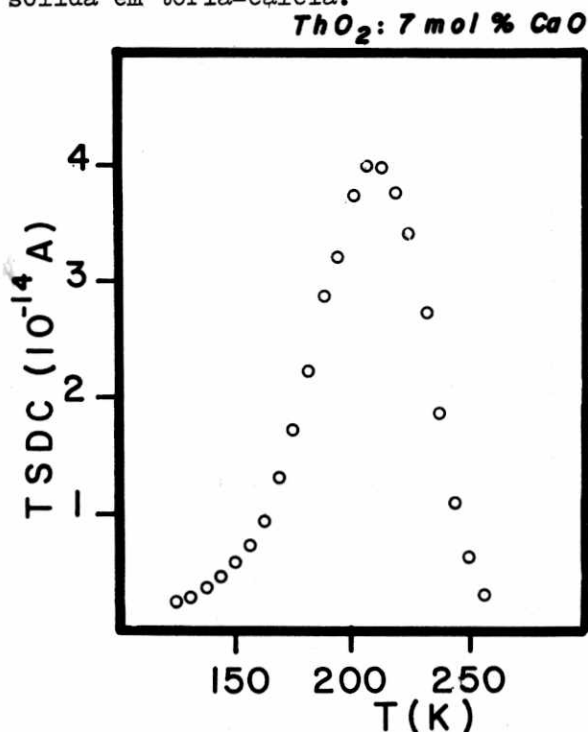


Fig. 6 : Espectro de correntes de despolarização termicamente estimuladas em ThO_2 :7 mol% CaO sinterizada sob vácuo a 2000°C.

4. Conclusões

Foi desenvolvido um procedimento experimental para a preparação de soluções sólidas do tipo ThO_2 :CaO tendo como etapas principais a compactação a frio, a pré-sinterização sob vácuo a 1400°C e a sinterização a 2000°C. Medidas preliminares de condutividade elétrica à temperatura ambiente e de CDT E entre 100 K e 300 K evidenciaram o comportamento ohmico bem como a formação de solução sólida em amostras de ThO_2 :CaO.

Bibliografia

- (1) Fujimoto, H.H., e Tuller, H.L., Mixed ionic & electronic transport in thoria electrolytes, Proc. Int. Conf. Fast Ion Transport in Solids, Lake Geneva, Wisconsin, U.S.A. (1979) 13 pp.
- (2) Subbarao, E. C., e Ramakrishnari, T. V., Ionic conductivity of highly defective oxides, "Fast ion transport in solids", Eds. Vashishta, Mundy, Shenoy, Elsevier North Holland, Inc., pp. 653-656, (1979).
- (3) Nowick, A. S., e Berry, B. S., "Anelastic Relaxation in crystalline solids", Academic Press, pp.305-307, (1972).
- (4) Mehrotra, A. K., Maiti, H. S., e Subbarao, E. C., Electrical conductivity of pure and CaO-doped ThO_2 ceramics, Mat. Res. Bull., Vol. 8, pp. 899-908, (1973).
- (5) Campos, L. L., "Correntes de despolarização termicamente estimuladas em ThO_2 ", Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (1978).
- (6) Muccillo, R., e Campos, L. L., Thermally stimulated depolarization currents in ceramic ThO_2 , Phys. Stat. Sol., Vol. 52a, pp. k183-k187, (1979).
- (7) Sanchez, C., Electronic and ionic contributions to the RT d.c. conductivity of gamma-irradiated NaCl and NaCl:Ca, J. Phys. Chem. Sol., Vol. 33, pp. 1611-1618, (1972).
- (8) Jain, H., e Nowick, A. S., Electrical conduction in paratellurite (TeO_2) crystals, Phys. Stat. Sol., Vol. 67a, pp. 701-707, (1981).
- (9) Muccillo, R., Electrical behaviour of ThO_2 :CaO solid electrolytes in the temperature range 100 K - 800 K, a ser publicado.