

CERAMICAS ELETRO-ELETRONICAS/SUPERCONDUTORAS

R. Muccillo

BR 9126804

INIS-BR -- 2547

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

Dentre as cerâmicas avançadas, as que apresentam propriedades dentro do contexto eletro-eletrônico são seguramente as que ocupam a maior faixa do mercado atual e as previsões para desenvolvimento futuro. Isto acontece, em parte, porque não há aí a competição com outros tipos de materiais em suas aplicações específicas. Citando um exemplo, em algumas cerâmicas estruturais há a necessidade de se aumentar a tenacidade para competir com materiais metálicos.

As cerâmicas eletro-eletrônicas apresentam relações propriedade/aplicação dos mais variados tipos: alta condutividade iônica/sensores de gases, não-linearidade na relação IV/dispositivo limitador de tensão, alta resistividade elétrica/isolante e substratos para CI, alta rigidez dielétrica/vela de ignição elétrica, ferroeletricidade /capacitores e termistores, piezoeletricidade/transdutores pV, semicondutividade/resistência de forno, transmissão ótica preferencial/janela ótica, moduladores óticos, elemento de memória, etc, etc.

Em universidades e institutos de pesquisa, os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas eletro-eletrônicas tem-se centrado principalmente em varistores, transdutores piezoelétricos, sensores de gases e isolantes/substratos. Mais recentemente, ênfase tem sido dada à pesquisa de supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica, independente das oscilações nas previsões de futuras aplicações, que refletem os destaques dados a trabalhos apresentados nos vários congressos internacionais projetados para disseminação de resultados nesse campo de pesquisa.

Neste trabalho apresentaremos os principais resultados obtidos em nossos laboratórios no IPEN com eletrólitos sólidos cerâmicos à base de tória e de zircônia, com alumina, e com supercondutores cerâmicos à base de

1. Eletrólitos sólidos cerâmicos à base de tória.

Eletrólitos sólidos de tória-cálcia ($\text{ThO}_2:\text{CaO}$) e de tória-itria ($\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$) foram preparados por meio de reações de estado sólido pós-compactação a 1400 °C e 2000°C. Foram obtidos corpos cerâmicos com densidade superior a 95 % da densidade teórica. Medidas de resistividade elétrica pelo método dc entre 300 °C e 1000 °C mostraram o comportamento eletrolítico, com dependência tipo Arrhenius da condutividade iônica com a temperatura absoluta. Esses trabalhos foram descontinuados pelas dificuldades experimentais, sendo que atualmente estão sendo retomados para o estudo da possibilidade de se sinterizar a temperaturas relativamente baixas via introdução de aditivos.

2. Eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia.

Um amplo programa de pesquisa foi elaborado para a obtenção de eletrólitos sólidos cerâmicos dos tipos zircônia-magnésia ($\text{ZrO}_2:\text{MgO}$), zircônia-cálcia ($\text{ZrO}_2:\text{CaO}$) e zircônia-itria ($\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$). Em uma primeira etapa foram obtidos eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia com desempenho, do ponto de vista de transdutor eletroquímico, análogo ao de eletrólitos sólidos extraídos de dispositivos comerciais importados, como por exemplo, de sensores descartáveis para uso na aferição de teor de oxigênio durante a produção de aço. Essa etapa compreendeu a) a análise do teor de pureza dos materiais de partida, b) o processamento dos pós de partida, c) a otimização da sinterização com o uso de aditivos, d) o estudo do efeito do uso desses aditivos na resposta elétrica, e) a determinação do teor otimizado de MgO em ZrO_2 , f) a determinação da dependência da resposta elétrica com a homogeneização da distribuição de magnésio na matriz de zircônia (dependente do processo de fabricação da cerâmica), g) e o projeto, montagem e teste de protótipos de sensores descartáveis de oxigênio com a cerâmica por nós desenvolvida. Nesse caso, estudou-se a compatibilidade do eletrodo de referência, o confinamento da cerâmica na cabeça do sensor, a otimização do tempo de resposta, a reprodutibilidade da resposta do sensor e a determinação de sua equação característica. Ressalte-se as dificuldades experimentais de várias dessas fases, que requerem a imersão

andamento o trabalho de adequação da matéria prima nacional (IPEN) ao desenvolvimento do transdutor cerâmico. Estão também em andamento, em sua fase inicial, os trabalhos para se obter eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-ítria, de zircônia-cálcia e com zircônia com dupla dopagem.

3. Alumina

Os trabalhos com alumina se originaram da necessidade de se aferir o grau de degradação de sua resistividade (grau de isolamento elétrico) com a exposição à radiação ionizante dos isoladores elétricos dos canais de irradiação do acelerador ciclotron do IPEN. Posteriormente, por meio de um Convênio Amplo de Cooperação técnica com a NGK Cerâmicas e Velas de Ignição do Brasil S/A, foram elaborados programas de pesquisa relacionando microestrutura com resistividade elétrica de vários tipos de alumina. Ambos trabalhos estão em andamento, sendo que o último tem como colaboradores o Dr. A. O. Boschi (DEMa-UFSCar) e J. M. Kawasaki (NGK).

4. Supercondutores cerâmicos à base de Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Dentre as famílias de supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica, a que tem sido intensamente estudada é a do tipo Bi-Sr-Ca-Cu-O, particularmente os compostos $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Das três fases supercondutoras presentes nessas espécies cerâmicas, com T_c a 20 K, 75-85 K e 105-107 K, já se conseguiu isolar essa última por meio da adição de Pb. Nesses compostos já se consegue obter resistência nula a 110 K com adição de Pb e 132 K com adição de Pb e substituição parcial de Bi por Sb. Recentemente foram preparadas amostras cerâmicas supercondutoras com fases de T_c acima de 150K, destruídas após ciclagem térmica a temperaturas superiores a 200 K. O efeito de microtrincas está sendo estudado para se verificar os mecanismos responsáveis pelo desaparecimento dessas fases de T_c maiores que 150 K.