

## INTRODUÇÃO

Todos os materiais conhecidos que supercondzem acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K) são óxidos à base de cobre (“cupratos”), com alta anisotropia no transporte de corrente. Dentre estes, o supercondutor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Bi-2223) é considerado um dos mais apropriados para aplicações em larga escala, inclusive no setor elétrico. Este material tornou-se o primeiro supercondutor de alta temperatura crítica a ser produzido em escala industrial, e denominação atual de “fio de primeira geração” (1G). É importante ressaltar que fios supercondutores metálicos de baixa temperatura crítica já haviam alcançado a comercialização anteriormente.

A alta temperatura de transição da fase Bi-2223 ( $T_c=110$  K), combinada à sua morfologia micácea - que promove a obtenção de altos graus de textura na direção apropriada para o transporte de corrente - possibilita que altas densidades de corrente crítica sejam alcançadas à temperatura do nitrogênio líquido. A fase Bi-2223 pertence ao sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO), que também inclui as fases supercondutoras  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212,  $T_c = 85-95$  K) e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  (Bi-2201,  $T_c = 8$  K). A Bi-2223 é obtida pela sinterização de um precursor multifásico contendo principalmente Bi-2212 e fases secundárias à base dos elementos Ca-Cu-O que reagem com a Bi-2212 convertendo-a em Bi-2223. Contudo, o cerâmico sinterizado tende a apresentar porosidade e trincas, bem como um grau de textura e acoplamento das plaquetas de Bi-2223 que ainda não permitem o aproveitamento completo de todo o potencial de transporte elétrico deste material. Fios à base de Bi-2223 têm a forma de fitas revestidas com prata, que é o único material compatível para o processamento das mesmas. O aumento dos valores de  $J_c$ , atualmente da ordem de  $10^4-10^5$  A/cm<sup>2</sup>, a 77 K, é um dos principais meios

para viabilizar a produção e aplicação em larga escala. É a simplificação e adaptação do processo de fabricação às condições industriais.

Núcleos cerâmicos com menos porosidade e trincas, maiores texturas e melhor acoplamento intergranular poderiam ser produzidos formando-se 2223 a partir da fusão peritética do precursor. Isto é, no entanto, extremamente dificultado pela estreita faixa de estabilidade e lenta formação desta fase. A recristalização de 2223 após a fusão peritética já foi observada, mas até o nosso conhecimento, os resultados alcançados ainda são insuficientes para aplicações práticas dessa rota alternativa de processamento.

No presente trabalho, investigou-se a fusão e a recristalização da fase 2223 em fitas de Bi-2223 revestida com prata, ou seja, a fusão peritética seguida de resfriamento lento e posterior recozimento, com o objetivo de melhor compreender as relações de fase envolvidas, avaliando-se a influência dos parâmetros de processamento sobre os resultados. O uso de 2223 revestida com prata visou à redução da volatilização de chumbo na região peritética. O chumbo é um dopante fundamental para a síntese da fase 2223, mas a sua volatilização tende a afastar o sistema da região de concentração da 2223, afetando a formação da mesma. O presente trabalho proporciona continuidade a estudos anteriores realizados pelo próprio autor e seus orientadores. Contudo, os trabalhos anteriores envolveram amostras maciças (*bulk*). Estes trabalhos anteriores forneceram uma base de conhecimento para a realização do presente trabalho, o qual a apresenta as seguintes novidades em relação aos trabalhos predecessores acima mencionados:

- Amostras de fitas monofilamentares de Bi-2223/Ag na forma de fitas revestidas com prata;

- Emprego do método de Rietveld com padrão interno para quantificação de fase amorfa e estudo da cristalinidade do material supercondutor.

A investigação da fase amorfa e da cristalinidade de amostras policristalinas de Bi-2223 não se encontra suficientemente explorada na literatura. Isto pode ser atribuído a dois fatores: a dificuldade em se observar e analisar esta fase amorfa nas complexas microestruturas multifásicas do sistema BSCCO; a “popularização” relativamente recente do método de Rietveld, que não era tão acessível há cerca de uma década.

Os resultados obtidos indicam o importante papel da fase amorfa e a possível presença de fases e regiões com baixa cristalinidade. A recristalização de 2223 também foi observada. O presente trabalho de tese pode contribuir para uma maior compreensão do processo de fusão peritética e de formação da fase 2223, abrindo uma porta para a elucidação do equilíbrio entre líquido e 2223 e do comportamento deste material de alta complexidade.

## 1.

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 1.1

##### ASPECTOS GERAIS SOBRE A SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em 1911, em Leiden, na Holanda, por Heike Kamerling Onnes. Três anos antes, a equipe por ele liderada havia obtido a liquefação do gás hélio, que ocorre a 4,2K (-268,8°C). Baseado nesta proeza tecnológica, Onnes dedicou-se ao estudo das propriedades elétricas dos metais em temperaturas muito baixas, empregando o hélio líquido como refrigerante (LUIZ,1992).

Ao estudar a variação da resistência elétrica de uma amostra de mercúrio em função da temperatura, Onnes observou o fenômeno representado na figura 01, que mostra o súbito desaparecimento da resistência próximo a uma temperatura de 4,2K (LUIZ,1992)) Onnes interpretou esta propriedade supondo, corretamente, que o mercúrio passa de um estado resistivo normal a um novo estado, denominado de *estado supercondutor*, no qual a resistividade é nula. Os trabalhos de Onnes lhe valeram o prêmio Nobel de Física em 1913 (quatro outros prêmios Nobel de Física foram atribuídos a cientistas que se dedicaram ao estudo da supercondutividade).

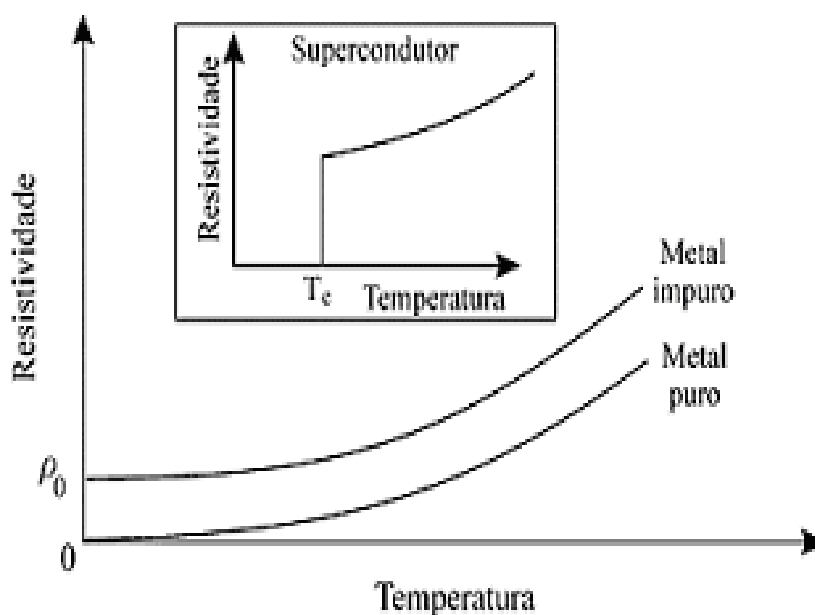


Figura 01. Representação esquemática da variação da resistência elétrica de uma amostra de Hg em função da temperatura, medida por H.K. Onnes em 1911, mostrando a transição ao estado supercondutor em  $T_c \approx 4,2\text{K}$

Antes da década de 80, o valor mais alto que tinha sido observado para  $T_c$  era de aproximadamente 23 K para o composto nióbio–germânio (Tabela 01). Entretanto, em 1986, J. G. Bednorz e K. A. Müller, trabalhando nos laboratórios de pesquisa da IBM em Zurique, Suíça, descobriram a supercondutividade acima de 30 K em um óxido cerâmico contendo lantânio, bário e cobre (POLASEK, 2002). Tal descoberta, pela qual Bednorz e Müller receberam o Prêmio Nobel em 1987, incrementou as atividades de pesquisa por todo o mundo, inaugurando a era dos chamados supercondutores de alta temperatura crítica. Antes do final de 1986, os cientistas tinham verificado o começo da supercondutividade a 93 K no óxido de ítrio-bário-cobre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y-123) (LUIZ,1992). A temperatura mais alta observada até hoje para o início da resistência zero a 1 atm de pressão é 138 K, que foi atingida em outro óxido complexo de cobre,  $(\text{Hg, Ti})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ , onde x representa um pequeno excesso de oxigênio (LUIZ,1992). A Tabela 01 apresenta outros materiais

supercondutores e suas temperaturas críticas (para campo aplicado e corrente elétrica nulos).

Tabela 01 Materiais supercondutores: datas do descobrimento e temperaturas de transição		
Substância (K)	Data do descobrimento	Tc
Hg	1911	4,0
Nb <sub>3</sub> Sn	1954	18,0
SrTiO <sub>3</sub>	1966	0,3
Nb <sub>3</sub> Ge	1973	22,3
BaPb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1975	13,0
LaBa <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	1986	35,0
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1987	93,0
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1988	100,0
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1988	125,0
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1993	133,0
MgB <sub>2</sub>	2001	39,0
GaFeAsO	2008	53,5

Tabela 01. Retirada do site:

[www.dcbcs.joinville.udesc.br/pearson/cap12.pdf](http://www.dcbcs.joinville.udesc.br/pearson/cap12.pdf) (22/12/2011).

A descoberta desta “**supercondutividade de alta temperatura**” (alta  $T_c$ ) é de grande importância científica e tecnológica. Muitas aplicações da supercondutividade estão se viabilizando com o desenvolvimento de supercondutores de alta  $T_c$ , especialmente aqueles que sofrem a transição supercondutora a temperaturas acima de 77 K, pois permitem o uso de nitrogênio líquido como refrigerante, muito mais barato do que o hélio líquido utilizado nos supercondutores de baixa temperatura crítica. Alternativamente, dispositivos de ciclo fechado (cryocoolers) que alcançam temperaturas bem inferiores a 77 K estão se tornando viáveis para diversas aplicações (LUIZ,1992).

## 1.2

### PROPRIEDADES BÁSICAS DOS SUPERCONDUTORES

#### 1.2.1

#### A SUPERCONDUTIVIDADE

Durante algum tempo pensou-se que todos os materiais supercondutores tivessem o mesmo comportamento, mas hoje se conhecem dois tipos de supercondutores, os do tipo I, que abrangem a maior parte dos supercondutores metálicos (elementos puros e ligas), e os do tipo II, abrangendo todos os compostos cerâmicos e algumas ligas metálicas.

Os supercondutores do tipo I e do tipo II têm respostas diferentes quanto à aplicação de campos magnéticos. Os supercondutores do tipo I apresentam somente o estado Meissner. Nesse estado não pode haver penetração de fluxo magnético, então surgem correntes que blindam o material. Essa blindagem se mantém até um certo valor dito  $H_c$  (campo magnético crítico), acima do qual o material sofre uma transição para o estado normal. Já os supercondutores do tipo II apresentam dois valores de campos magnéticos críticos. Um campo inferior  $H_{c1}$ , geralmente baixo, que limita a região onde a amostra exclui todo fluxo de seu interior (efeito Meissner como comentado na seção 1.2.4). Para  $H > H_{c1}$  começa a haver penetração de linhas de fluxo magnético no interior da amostra, originando o chamado estado misto (POOLE, 1995). Neste estado há, no interior da amostra, regiões supercondutoras e regiões normais. Esta situação persiste até um segundo campo crítico  $H_{c2}$ , em geral muito maior que  $H_{c1}$ . Para  $H > H_{c2}$  o material transita para o estado normal.

Os valores dos campos críticos dependem da temperatura. O módulo da magnetização  $M$  é máximo em  $H_{c1}$ , pois este é o valor máximo do campo que a amostra suporta sem haver penetração de fluxo.  $M$  volta a ser nula em  $H_{c2}$ , acima do qual a amostra está no estado normal. A penetração ou não de fluxo no material se dá pela configuração energética de sua superfície. Os supercondutores do tipo I têm densidade

superficial de energia de interface positiva entre fases normal e supercondutora e, por isso, se regiões normais aparecessem em seu interior a energia total aumentaria, contrariando o princípio da mínima energia. Já o estado misto dos supercondutores do tipo II é possível pelo fato da sua densidade de energia superficial ser negativa e, com o aparecimento de regiões normais em seu interior, a energia total do sistema é minimizada.

### 1.2.2

#### **EFEITO MEISSNER**

A demonstração clássica do efeito Meissner consiste em fazer um ímã permanente flutuar sobre a superfície de um supercondutor. As linhas do campo magnético são impedidas de penetrarem no supercondutor e tomam uma forma semelhante a que teriam se houvesse outro ímã idêntico dentro do material supercondutor. Dessa forma, o ímã sofre uma repulsão que compensa seu peso e "levita" sobre o supercondutor.

Nos supercondutores do tipo I, o efeito Meissner é total como ilustrado na figura 02, enquanto nos supercondutores do tipo II há uma pequena penetração das linhas de campo magnético para dentro do material onde pode ser visto na figura 03. Esses últimos costumam suportar correntes mais fortes que os primeiros, sem perder a condição de supercondutor. Logo, são mais promissores para possíveis aplicações. Além disso, os supercondutores de altas temperaturas, dos quais falaremos adiante, parecem ser na sua maioria do Tipo II.



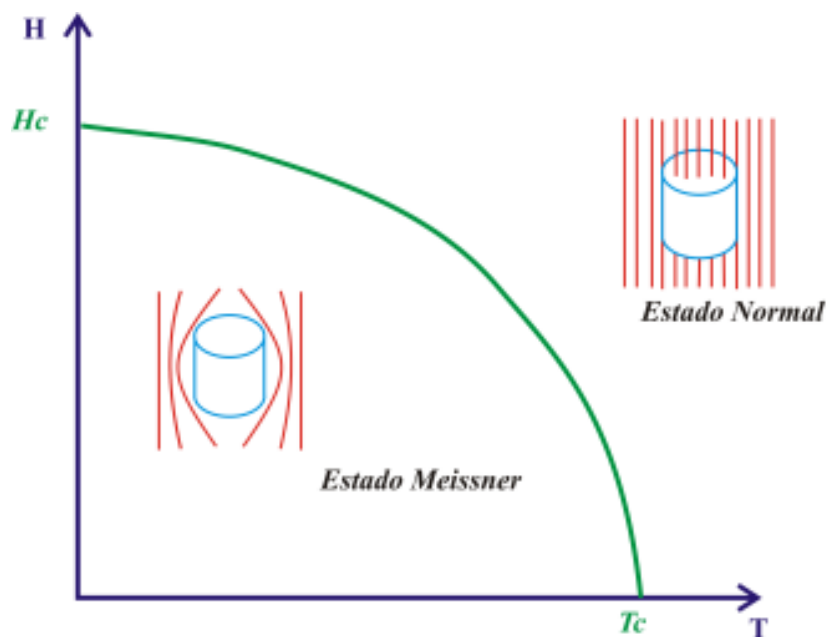


Figura 02. Relação do campo  $H$  com a temperatura  $T$  para um supercondutor do tipo I (DE SOUSA, 2011).

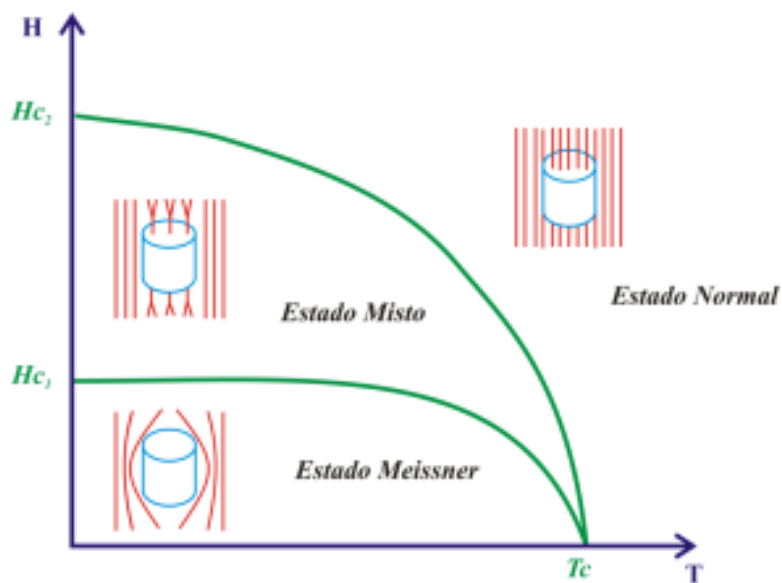


Figura 03. Relação do campo  $H$  com a temperatura  $T$  para um supercondutor do tipo II (DE SOUSA, 2011).

### 1.2.3

## A SUPERCONDUTIVIDADE PARA FINS TECNOLÓGICOS

Os supercondutores cerâmicos do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O estão entre os mais importantes para aplicações. O sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O possui 3 fases distintas sendo que apenas duas apresentam altas temperaturas de transição, a Bi-2212 e a Bi-2223: a primeira possui uma  $T_c \sim 92K$  enquanto que a fase 2223 possui uma  $T_c \sim 110K$ .

Estudar a melhora da densidade e da microestrutura para produção de fitas, filmes e peças maciças com ótimo desempenho é essencial para aplicações tais como cabos, limitadores de corrente de curto-circuito, motores, geradores, transformadores e armazenadores de energia (SMES). De acordo com a figura 04, o setor elétrico de potência se tornará uma das principais áreas para aplicações da supercondutividade nos próximos 10 anos.

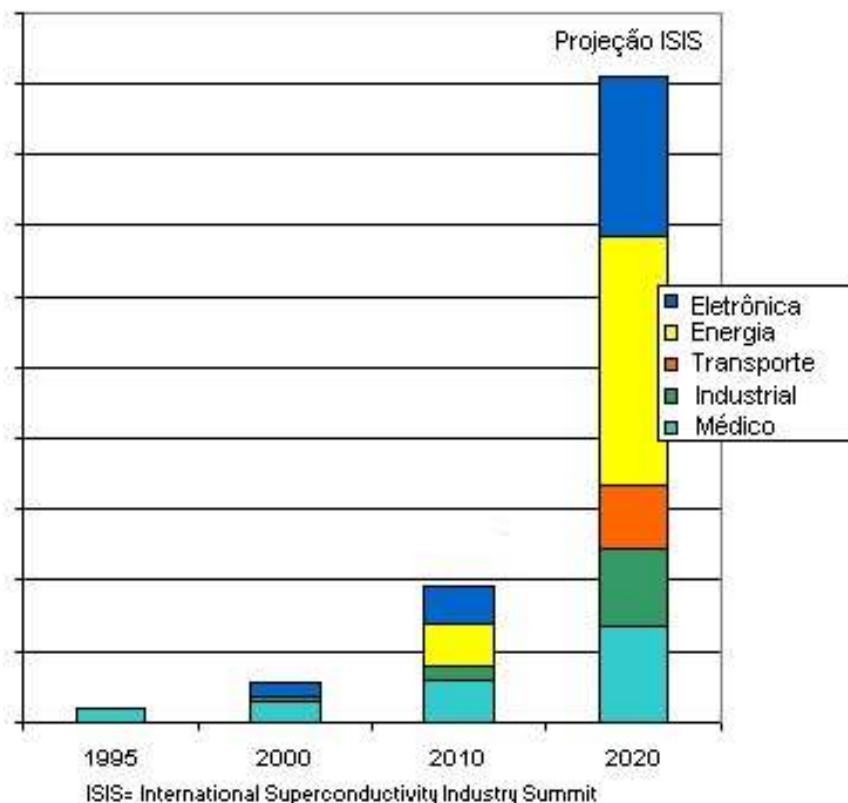


Figura 04. Estimativa da ISIS para aplicações da supercondutividade.(ISIS - International Superconductivity Industry Summit, 2002).

### 1.3

#### SISTEMA Bi-Sr-Cu-Ca-O (BSCCO)

##### 1.3.1

#### ESTRUTURAS CRISTALINAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os supercondutores do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) são identificados como membros da série homóloga  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n=1, 2, 3$ ), com estruturas cristalinas determinadas como mostra a figura 5 (estruturas totalmente ordenadas), onde para  $n=1$  a  $T_c \cong 8 - 20\text{K}$ , para  $n=2$  tem-se, usualmente,  $T_c \cong 80-90\text{K}$  e para  $n=3$  (nosso objetivo de estudo), obtém-se  $T_c = 110\text{K}$  (Majewski, 2000).

Os compostos tem camadas estruturais paralelas (planos  $a, b$ ), consistindo de planos de ligações Bi-O em bi-camada envolvendo

alternadamente unidades de perovskita do tipo  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{1+2n}$  como ilustrado na figura 5. Os compostos com índices  $n=2$  e  $n=3$  da série homóloga podem ser descritos como duplas camadas de BiO com estrutura tipo sal de rocha que se alternam com unidades tipo perovskita de  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  e  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , respectivamente. As unidades  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{1+2n}$  contém camadas  $\text{CuO}_2$ , (MAJEWSKI, 2000), orientadas paralelamente no plano  $a,b$ . Assim, a estrutura geral de todos os membros da série consistem de camadas de  $\text{CuO}_2$  que são separadas por cálcio (para  $n>1$ ) e por camadas de SrO na direção  $c$ .

As figuras 04 e 05, a seguir, representam estruturas ideais. Contudo, uma modulação incomensurável é exibida nestas fases na direção cristalográfica do eixo  $b$  (NEVES, 2000). O espaçamento da superestrutura é de 4.74 vezes  $a$  do parâmetro do eixo- $b$  com grupo espacial  $\text{Pcnn}$  ou  $\text{Pmnn}$  (NEVES, 2000). Esta superestrutura é formada por uma modulação de duplas camadas de BiO, resultando na alternância das estruturas das duplas camadas de Bi-O.

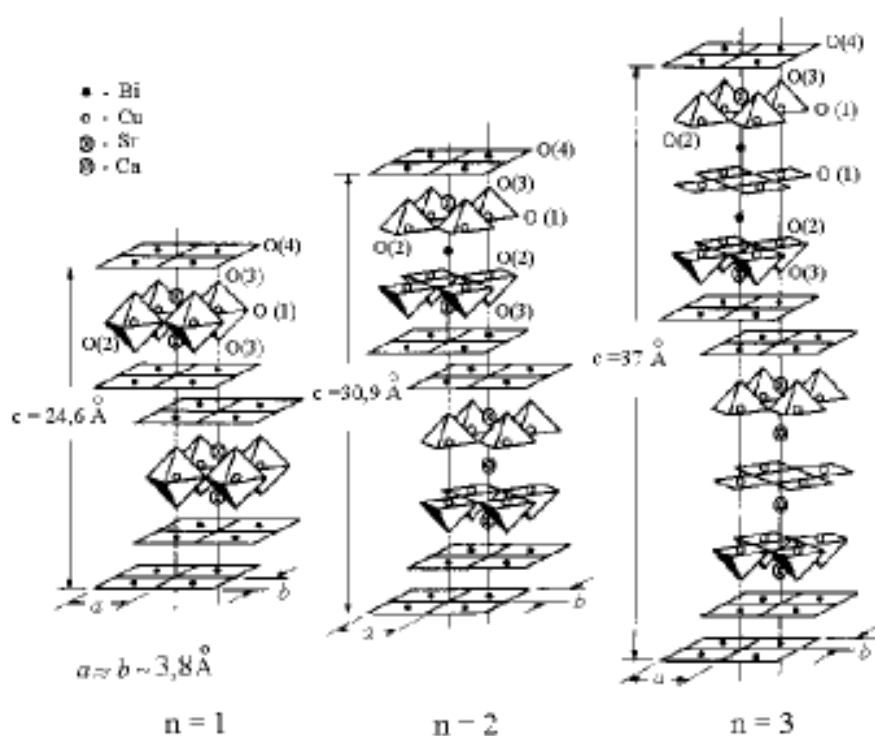


Figura 05:  $n=1$ ,  $n=2$  e  $n=3$  representam respectivamente as fases 2201, 2212 e 2223 do sistema BSCCO.

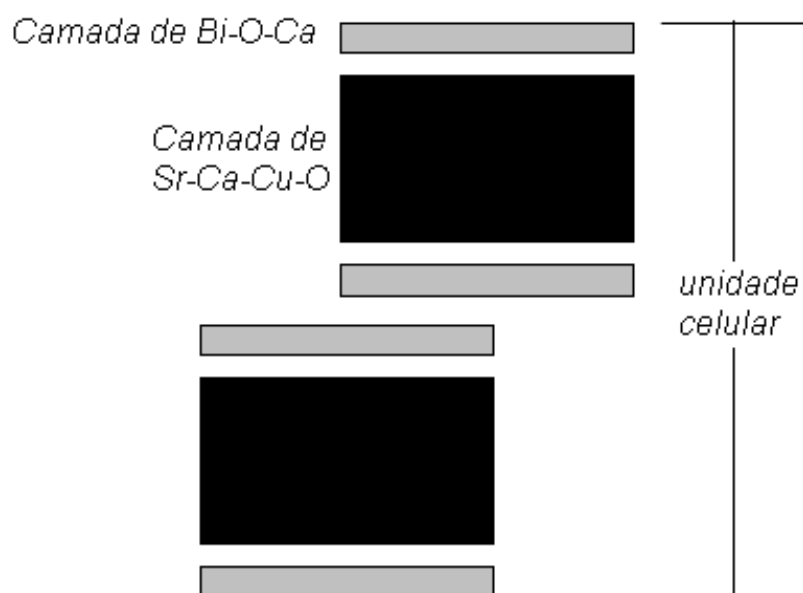


Figura 06: Esquema de uma unidade celular de supercondutores BSCCO (MAJEWSKI, 2000).

Assim como os demais supercondutores de alta temperatura crítica, os supercondutores BSCCO são altamente anisotrópicos, de tal modo que a densidade de corrente crítica no plano ab é ordens de grandeza superior a observada na direção do eixo c (Majewski, 2000). Por outro lado, os grãos de Bi-2212 e de Bi-2223 apresentam-se na forma de plaquetas com alta razão de aspecto, facilitando o alinhamento na direção preferencial de transporte de corrente.

### 1.3.2

#### ESTABILIDADE E FORMAÇÃO DAS FASES BSCCO

Dentre as fases supercondutoras do sistema BSCCO, a Bi-2223 é a que tem menor estabilidade termodinâmica. Além disso, a cinética de formação desta fase é bem mais lenta do que as fases Bi-2212 e Bi-2201.

Deste modo a obtenção de altas frações de Bi-2223 é mais lenta e difícil do que as demais, requerendo processamentos com parâmetros bem controlados. É comum o surgimento das fases Bi-2212 e Bi-2201 como fases secundárias em amostras de Bi-2223. Na verdade, considera-se necessária a formação da fase Bi-2212 como etapa prévia na formação da Bi-2223. De modo simplificado, pode-se descrever a formação de 2223 na região subsolidus através das seguintes reações (Majewski, 1994):



Estas reações indicam que a 2212 forma-se pela intercalação de planos adicionais contendo Ca e Cu na estrutura da 2201; a 2223 é formada a partir da 2212 por um mecanismo análogo. Isto é coerente com as estruturas apresentadas na figura 04. Deste modo, a formação de altas frações da fase 2212 é uma etapa intermediária e necessária para a obtenção posterior de Bi-2223 na região subsolidus. Por este motivo, o pó precursor contém predominantemente a fase 2212, além de fases secundárias necessárias para a formação posterior da 2223. Além da 2201 e da 2212, as fase secundárias mais comumente encontradas em amostras de 2223 são:  $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{CuO}_3$  (AEC 2:1), CuO,  $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$  (AEC 14:24) e as fase ricas em chumbo (Bi,Pb)-3221 e  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  (LISBOA, 2001).

O chumbo é normalmente empregado como dopante para aumentar a região de estabilidade e acelerar a formação da fase 2223 (MIKHEENKO, 2003; MAEDA, 1990; YAN, 1997). O chumbo substitui parcialmente o bismuto na célula unitária e promove a formação de um líquido transiente que facilita a formação da fase 2223. A dopagem com chumbo reduz a temperatura de fusão da Bi-2223 em 10-15°C (Majewski, 1997). A obtenção de altas frações de 2223 sem chumbo é extremamente difícil, de modo que a grande maioria dos trabalhos da literatura tratam da Bi-2223 dopada com chumbo (Polasek, 2002). A fórmula idealizada da

Bi-2223 dopada com chumbo pode ser escrita na forma  $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

O sistema BSCCO é complexo e multifásico (Strobel et al., 1992, Majewski, 1997, Majewski, 2000). As figuras 7 e 8 mostram a estreita região de estabilidade da 2223 em função da composição e da temperatura.

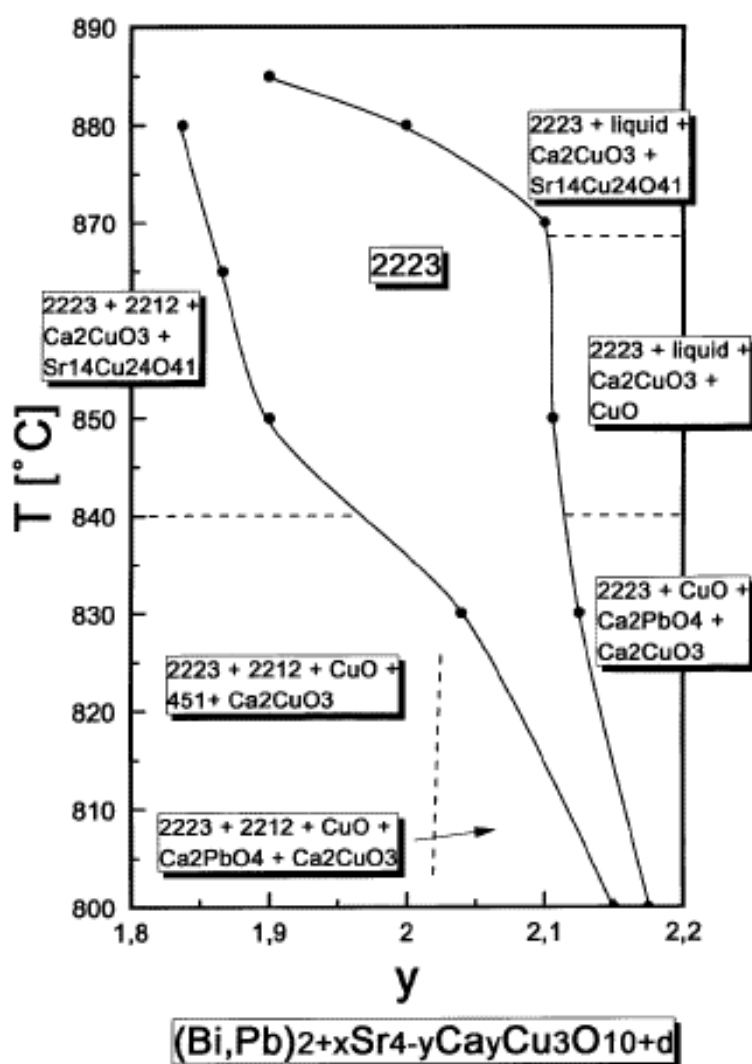


Figura 07: Região de concentração da fase 2223 em função da razão Sr:Ca e da temperatura, ao ar (Majewski, 1997)

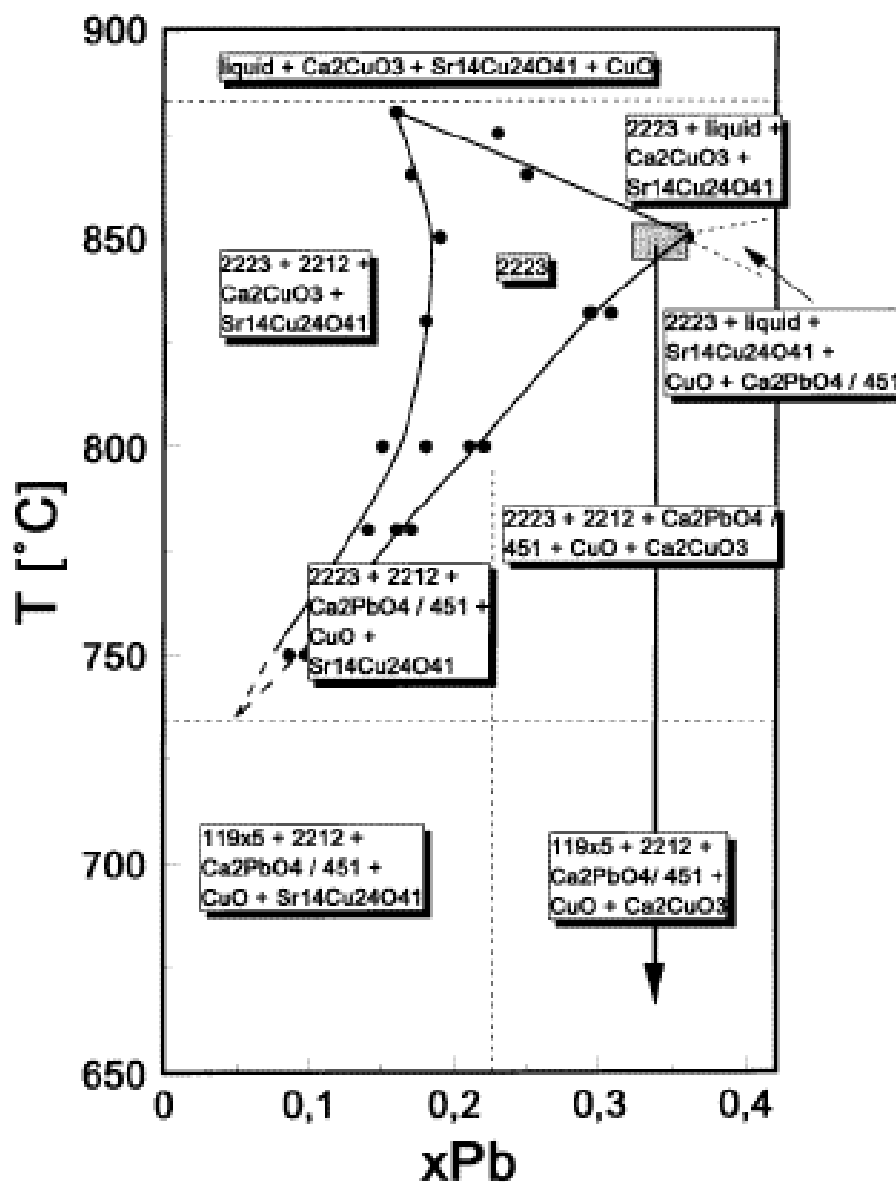


Figura 08: Região de concentração da fase 2223 em função do teor de Pb e da temperatura, ao ar (Majewski, 1997)

Para o presente trabalho é importante notar que as figuras 06 e 07 mostram que, acima de 880-890 C, a fase 2223 decompõe-se periteticamente em líquido e fases sólidas; entre 850 e 890 C, a fase 2223 encontra-se em equilíbrio com uma fase líquida.



## 1.4

### FITAS SUPERCONDUTORAS BASEADAS NA FASE 2223

O processamento de fitas 2223 é mais complexo do que o de fitas de 2212. A fase 2223 não surge diretamente da fase líquida (YAMADA, 1991) e as melhores fitas baseadas na fase 2223 não são obtidas a partir do pó de 2223 completamente processado. No lugar da fase 2223 pura, o pó inicial é uma mistura de fases que reagem para formar a 2223 *in situ* via sinterização assistida por fase líquida. O material de partida contém principalmente a fase 2212 e fases não supercondutoras. Quando essa fita multifásica é aquecida, algumas das fases reagem, formando um líquido que facilita a formação da fase 2223 e fecha trincas presentes no material, que podem surgir durante o processamento mecânico. Em contraste com a fase 2212, na qual pode se utilizar a proporção estequiométrica 2:2:1:2, composições com pequenos desvios em relação a proporção estequiométrica são usadas nas fitas 2223 (Majewski, 1997). Sob um ponto de vista químico, o pó deve constituir-se de partículas muito pequenas, misturadas homoganeamente para maximizar a velocidade e a eficiência da reação e para minimizar o tamanho das inclusões de segunda fase. Sob um ponto de vista mecânico, no manuseio, o encapsulamento e a deformação, para a produção de fios e fitas, se tornam difíceis se as partículas do pó são muito finas.

Na literatura é comum o uso do tratamento térmico em atmosfera controlada de O<sub>2</sub>, na formação da fase 2223, em temperaturas variando na faixa de 800 < T < 840°C de acordo com a atmosfera empregada (LUO, 1992 – SUNG, 1992). Altas frações de 2223 podem ser obtidas ao ar, conforme verificado anteriormente (BISPO, 2008, Polasek, 2002).

### 1.4.1

#### FASES PRESENTES NA FORMAÇÃO DA 2223

Devido ao complexo equilíbrio multifásico do sistema BSCCO, amostras de 2212 e 2223 contêm diversas fases secundárias. Essas inclusões de segunda fase são comuns, mas causam problemas quando:

- A) São muito grandes e, ainda, muito espaçadas para ancorar o fluxo magnético;
- B) Bloqueiam o fluxo de corrente;
- C) Impedem o sistema de atingir o seu equilíbrio de fases dificultando a formação de 2212 ou de 2223.

Por outro lado, de acordo com (POOLE, 1995), as fases secundárias normais ou com propriedades distintas da matriz supercondutora podem agir como centros de aprisionamento de fluxóides, aumentando a  $J_c$  quando distribuídas adequadamente (POOLE, 1995).

É importante considerar o fato que os HTS (High  $T_c$  Superconductors) são extremamente sensíveis a todas as etapas de tratamento térmico e a reação peritética resulta em um volume de fases secundárias e Bi-2201 na faixa de 10% a 20% (RICKEL, 2001). Defeitos como contornos de grãos e variações nas composições da fase supercondutora são responsáveis pelos acoplamentos fracos, ou como são conhecidos na literatura “*weak-links*”. Foi verificado que deficiências de oxigênio nas camadas Bi-O são responsáveis pelo eficiente aprisionamento de fluxo (Li, 1991). (CURSINO, 2010) afirma que os mecanismos que envolvem aprisionamento de fluxo magnético são mais estudados utilizando dopagens para criar centros de aprisionamento artificiais

### 1.4.2

#### PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS FITAS DO SISTEMA BSCCO

Um dos eventos mais importantes do desenvolvimento de aplicações para supercondutores de altas temperaturas foi à fabricação por (HEINE, 1989) de supercondutores policristalinos de alta  $J_c$ , revestidos com prata, na forma de fitas, pelo processo OPIT (Oxide Powder in Tube). Desde então, progressos significativos têm sido alcançados na fabricação de fitas longas, baseadas no sistema BSCCO. Através deste processo, as fitas de Bi-2223/prata tornaram-se o primeiro supercondutor de alta temperatura crítica a ser produzido em escala industrial, alcançando densidades de corrente crítica superiores a 50 kA/cm<sup>2</sup>, a 77 K (SUMITOMO)

O processo consiste, basicamente, no encapsulamento do pó de óxido supercondutor pré-reagido em um tubo de prata, que é, posteriormente, deformado pelos processos convencionais de trefilação e laminação, sendo este último responsável pelo alinhamento dos grãos. O precursor pode ser obtido por diferentes processos, sendo o mais simples a reação no estado sólido de uma mistura de óxidos e carbonatos com uma composição nominal adequada para produzir a fase de interesse (Bi-2212 ou Bi-2223). No caso de fitas de Bi-2212, o pó precursor consiste predominantemente na fase 2212, a qual sofre fusão peritética e posterior recristalização dentro da fita de prata. A fita é aquecida, lentamente resfriada e recozida. Deste modo obtêm-se um material denso e texturizado com ótimas propriedades supercondutoras (ZHANG e Hellstrom, 1994). No caso de fitas a base de Bi-2223, o processamento é mais complexo. Devido à dificuldade em se obter a fase Bi-2223 pelo processo de fusão peritética, o material é sinterizado, requerendo repetidos ciclos de tratamento termomecânico até que se atinja a densidade e textura desejadas (Lisboa, 2001). O pó precursor não contém a fase Bi-2223 e sim uma mistura multifásica na qual predomina a fase Bi-2212. Esta reage com determinadas fases presentes no precursor, convertendo-se em Bi-2223 in situ, ou seja, dentro da fita de prata. As

etapas de tratamento térmico são alternadas com etapas de laminação para promover a densificação e texturização do núcleo cerâmico. A morfologia dos grãos de BSCCO, na forma plaquetas com alta razão de aspecto, facilita a texturização adequada para o transporte de corrente, mas dificulta a densificação por sinterização (Polasek, 2002).

A prata é comumente usada como material para o encapsulamento devido à alta difusividade do oxigênio na mesma, boa condutividade térmica e baixa reatividade com o material supercondutor (Xia, 2000). O pó precursor é inserido em um tubo de prata com dimensões típicas de 4-7mm de diâmetro interno e 1-2mm de espessura da parede.

Apesar da baixa reatividade da prata com o óxido supercondutor, foi verificado (Xia, 2000) que ela possui importante influência na formação de fases e nas propriedades supercondutoras de fitas baseadas no óxido (Bi, Pb)-2223. A adição de prata nas fitas de (Bi, Pb)-2223 diminui a temperatura de recozimento e acelera a formação de fase 2223 (ZHANG e Hellstrom, 1994).. A prata forma um eutético com óxidos de HTSC's baseados no bismuto (SHAO, 1993), sugerindo que o revestimento de prata ou a adição da mesma diminui o ponto de fusão da fita. O ponto de fusão para o pó precursor com adição de prata é de 10 a 15°C menor do que o ponto de fusão para o pó precursor sem adição de prata. Então a temperatura de sinterização deve ser reduzida de 10-15°C. Como resultado, o revestimento de prata ou a sua adição ao pó acelera a formação da fase (Bi, Pb)-2223, resultando em uma alta fração em volume de fase supercondutora nas amostras com altos níveis de dopagem com prata, nos estágios iniciais da sinterização.

## 1.5

### Processamento de Bi-2223 por Fusão Peritética

Uma possível alternativa ao processo convencional de obtenção da fase Bi-2223 por sinterização seria o processamento via fusão (decomposição) peritética seguida de recristalização, similarmente ao processamento de fitas de Bi-2212. Esta rota alternativa poderia acelerar e facilitar o processo, ao evitar etapas intermediárias de laminação, bem como aumentar a densificação, o grau de textura e consequentemente o desempenho das fitas de Bi-2223. No entanto, a obtenção de Bi-2223 por esta via é um desafio devido à estreita região de estabilidade termodinâmica desta fase, bem como à sua lenta cinética de formação (Polasek, 2009). Outro fator que dificulta a formação de 2223 por fusão é a alta volatilidade do chumbo, presente como dopante na 2223. A volatilização de chumbo pode provocar um desvio na composição da Bi-2223, deslocando o sistema da região de concentração desta fase para uma região multifásica.

O processamento por decomposição peritética ocorre a temperaturas inferiores a da fusão total e consiste na decomposição da fase de interesse em líquido e fases sólidas cristalinas, seguindo-se etapas de resfriamento e recozimento em condições adequadas para recristalização e crescimento da fase de interesse (MAJEWSKI, 2000, Polasek, 2009). Este processo é aplicado no processamento de supercondutores de alta temperatura como o Y-123 e o Bi-2212, levando a produção de materiais com altas densidades e textura apropriada para o transporte de corrente (Giannini, 2002). Ao contrário do método vitrocerâmico (Nilsson et al., 2008), no qual o material cerâmico é completamente fundido, o processo estudado no presente trabalho não envolve uma fusão completa, de modo que a decomposição peritética é freqüentemente denominada na literatura como “fusão parcial”. Contudo, este termo não explicita se a decomposição peritética é uma decomposição total ou parcial da fase supercondutora em questão (por exemplo, Y-123, Bi-2212 ou Bi-2223). No presente trabalho é investigada

a decomposição peritética da fase Bi-2223 e a sua posterior recristalização. Na literatura, há trabalhos envolvendo tanto a decomposição parcial da Bi-2223 quanto a decomposição total desta fase (Giannini, 2002). Bons resultados já foram alcançados através da decomposição peritética parcial da fase Bi-2223 (Xia et al., 2001), mas não temos conhecimento sobre a obtenção de altas frações de Bi-2223 após a decomposição total da mesma.

Uma questão importante é a texturização dos grãos de BSCCO na direção preferencial do transporte de corrente. (BIGANSOLLE, 2005) afirma nos seus estudos de texturização da fase Bi-2212 na presença de campo Magnético que durante a nucleação a partir do estado líquido, quando os cristais atingem certo volume crítico e ainda estão envoltos por uma grande fração volumétrica de líquido, a força magnética é capaz de induzir rotação nos grãos supercondutores. Entretanto, nos estágios finais de crescimento, a presença de grãos próximos induz interações entre estes grãos que impedem o alinhamento induzido por campo. (AKSENOVA, 1993) propôs um modelo de crescimento “oportunístico” de grão para formação de textura. Neste modelo de nucleação heterogênea, é excluído o estado de texturização na região central das fitas e filmes, e é assumida que a nucleação dos cristais supercondutores pode ocorrer preferencialmente para núcleos orientados com eixo c perpendicular a interface. Contudo este efeito tem se mostrado ineficiente para explicar o alto grau de texturização conseguido nas amostras processadas via fusão-solidificação (LANG, 1997). (HUANG, 1996) ressalta a necessidade de eliminação da fase 2212 intergranular e intragranular, pois esta impede o aumento da corrente crítica em fitas de Bi-2223. Este autor mostrou aumento da densidade de corrente crítica com a redução da fração de fase 2212.

Em (POLASEK et al., 2004) foi estudado o comportamento da fusão e solidificação da Bi-2223 sem dopagem com chumbo. Precursores com diferentes composições foram encapsulado em

cadinhos de prata. A fase 2212 era preponderante nos precursores, junto com  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  e  $\text{CuO}$ . As amostras temperadas a partir desta fusão apresentaram a formação de ilhas de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  e  $\text{CuO}$  incorporadas em uma matriz fundida de  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{1.5}\text{CuO}_x$  (2201 rica em cálcio). A formação da matriz de 2201 rica em Ca e o elevados teores de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  foram atribuídos a fusão peritética. Concluiu-se que, durante o resfriamento rápido, a fase 2201 forma-se rapidamente a partir do líquido. A composição do líquido em equilíbrio com a fase 2223 não foi elucidada, mas é possível que a composição deste líquido situe-se entre a composição da 2201 rica em cálcio e a composição  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212). A figura 8 mostra uma imagem de MEV de amostra fundida periteticamente (Polasek, 2004).

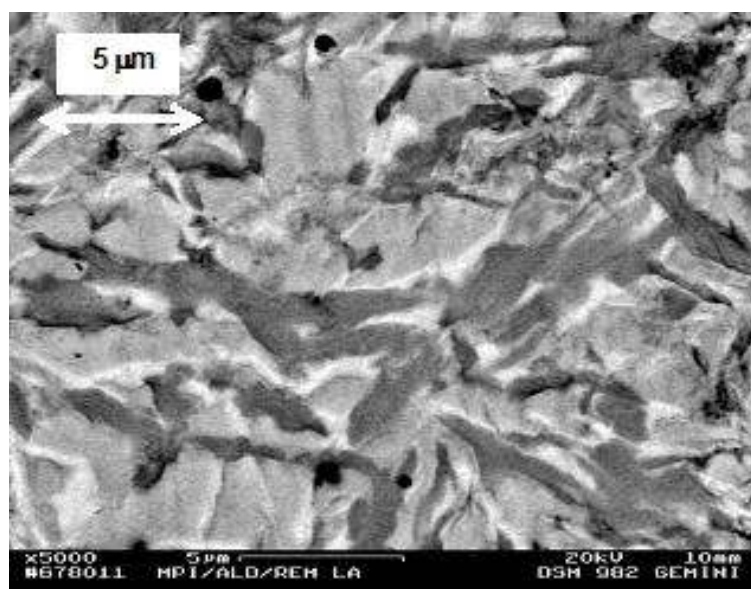


Figura 09: Imagem de MEV de amostra com composição 2223 (sem chumbo), fundida periteticamente e temperada. As regiões brancas e cinza-claro apresentam composição  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{1.5}\text{CuO}_x$  (2201 rica em cálcio), enquanto que as regiões mais escuras tem composição próxima a  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212). (Polasek, 2004)

Amostras obtidas por fusão e recozimento por até 100 h apresentaram uma pequena fração de 2223, juntamente com 2212 e precipitados de  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$  e  $\text{CuO}$ , bem como regiões com composição próxima à da fase 2201 rica em Ca (Polasek, 2009). Os precipitados

estáveis de fases secundárias dificultaram a cristalização de frações maiores de 2223 e 2212. Quase toda a fase de 2201 rica em Ca na amostra reagiu com precipitados de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  formando longas plaquetas de 2212/2223 (~ 500 microns ao longo do palno basal ab). A fase 2223 formou-se em presença de fase líquida e a fase 2212 observada após resfriamento lento apresentou composições próxima a região de concentração da 2223. A presença da fase 2223 foi confirmada por medição de susceptibilidade magnética AC (Polasek, 2009). Contudo, não ficou claro se a fase 2223 formou-se por solidificação peritética ou se resultou da conversão de parte da 2212 recristalizada.

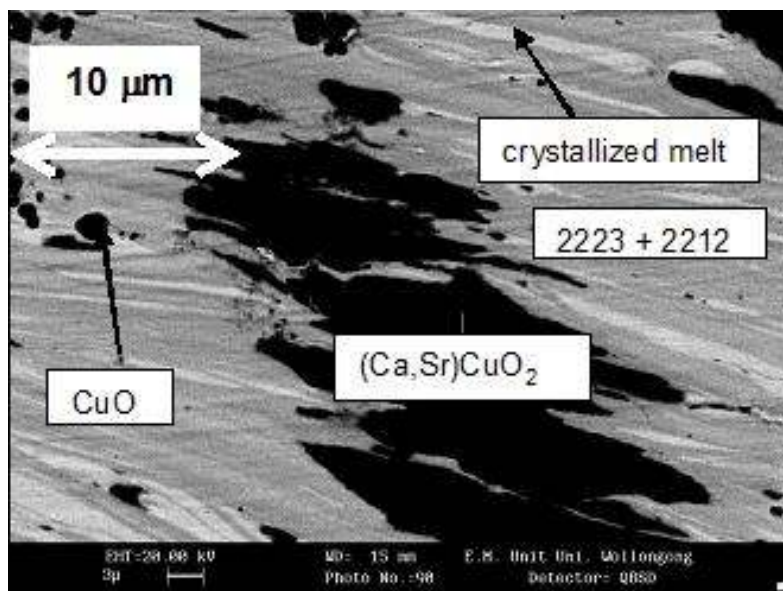
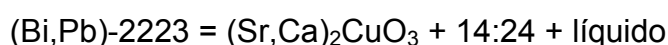


Figura 10: Imagem de MEV de amostra temperada após fusão peritética e recozimento. “Crystallized melt”: 2201 rica em cálcio. (Polasek, 2009)

Por outro lado, a reversibilidade da fusão peritética da 2223 foi demonstrada por análises *in situ*, empregando-se difração de neutrons (GIANNINI et al., 2002 a). A seguinte reação foi observada:



Este resultado mostra que é possível recristalizar diretamente a fase 2223 sem formar uma fase 2212 precursora. O trabalho de Giannini et al. também mostrou que amostras na forma de fitas podem



levar a resultados muito superiores ao de amostras na forma maciça (bulk) (Giannini et al., 2002 b), tendo observado a recristalização de frações consideráveis de 2223 no interior de fitas. Esta diferença entre amostras na forma de bulk e amostras na forma de fitas pode ser, em parte, atribuída a menor volatilização de chumbo em fitas revestidas com prata em comparação a amostras maciças (Giannini et al., 2002 b). A figura 10 mostra uma curva de TGA de amostra de 2223 encapsulada em prata (Marinkovic, 2006). A perda global de massa é da ordem de 0,6%, resultado este bem inferior aquele observado em amostras na forma de bulk.

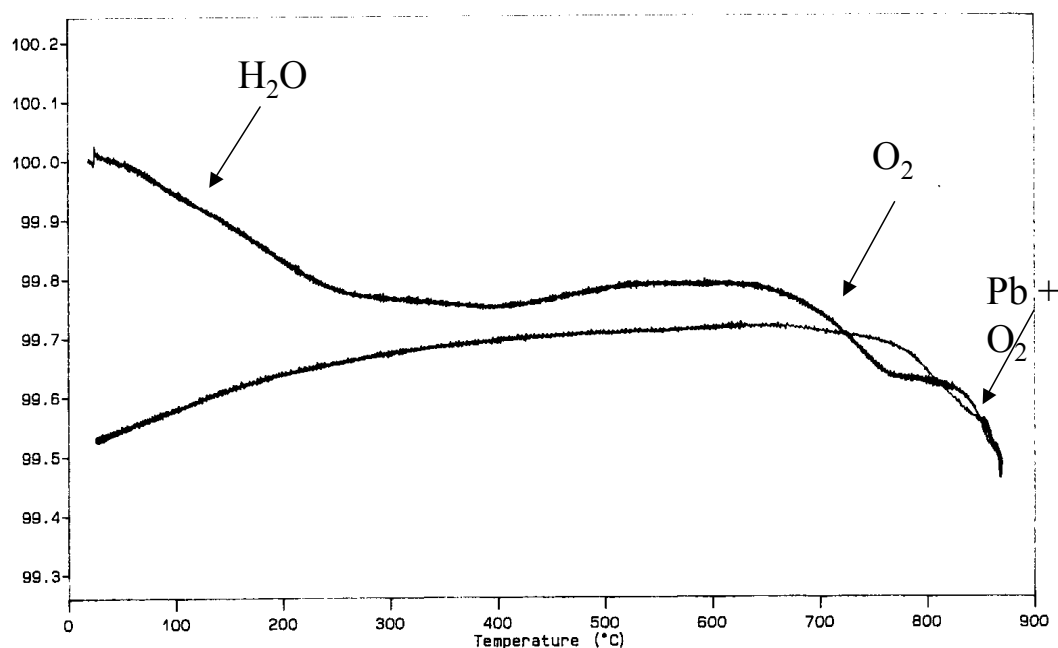


Figura 11: TGA DE AMOSTRA DE BI-2223 ENCAPSULADA EM PRATA (MARINKOVIC, 2006).

A recristalização da fase (Bi, Pb)-2223 é extremamente sensível à temperatura e fortemente dependente das perdas de Pb. O estudo das perdas de massa devido à evaporação de Pb foi complementado por análise termogravimétrica que provou que as perdas de Pb são responsáveis por afastar o sistema do equilíbrio e, portanto, dificultar a reforma da fase (Bi, Pb)-2223 a partir da fusão (FLÜKINGER, 1996 – Li,

2006). Uma análise quantitativa de fases foi realizada em função do tempo e da temperatura e o papel do fases secundárias foi investigado. Transições foram encontradas para altas temperaturas onde (Bi, Pb)-2223, (Bi, Pb)-2212,  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$  e  $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , foram formados devido à difusão catiônica e mudanças na estequiometria.

Fechando esta seção temos que a presença de fases secundárias é fundamental no processo de obtenção de fitas supercondutoras (Bi, Pb)-2223/Ag seja por fusão total ou parcial, porém o papel de cada fase no mecanismo de reação ainda gera enormes discussões (LISBOA, 2001), logo se faz necessário identificar o acompanhamento de sua evolução durante o processamento dos compósitos que são de suma importância na formação da fase. No trabalho de (LISBOA, 2001) efetuou-se a identificação destas fases ao longo das etapas de sinterização das fitas (Bi,Pb)-2223/Ag supercondutoras, produzidas pelo processo OPIT, já mencionado nesta tese, a partir de precursores obtidos por três diferentes rotas de processamento. Para tanto utilizou-se de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e dispersão de energia de Raios-X. Logo após a identificação, o estudo pode identificar com precisão as fases  $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{CuO}_3$  (AEC 2:1), CuO, SrO,  $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$  (AEC 14:24) e (Bi,Pb)-3221 e  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Concluiu-se que embora a porcentagem das fases secundárias decaia com o tempo de tratamento térmico, a quantidade de fases ricas em Pb ( $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  e Bi-3221) tende a aumentar. Acredita-se que estas fases tomem parte da formação da fase líquida transiente presente na sinterização e posteriormente precipitem durante o resfriamento lento. As fases secundárias acima mencionadas também são encontradas no processamento por fusão peritética (Polasek, 2009).

Uma questão importante e ainda não suficientemente explorada é a da presença de fase amorfa em amostras de Bi-2223 processada por fusão peritética. Ainda que frações significativas de Bi-2223 tenham sido recristalizadas em amostras na forma de bulk (Bispo, 2008), tais amostras apresentaram altas frações de amorfo (30-60%), mesmo após resfriamento lento (6 °C/ h) e recozimento a 850 C por 40 h (Gomes Jr.,

2010). A quantificação de fase amorfa foi realizada pelo método de Rietveld com uso de padrão interno de alumina.

A presença de fase amorfa pode ser em parte atribuída às altas frações de líquido oriundo da fusão. Contudo, vale notar que a presença de fase amorfa também foi observada em fitas de Bi-2223 processadas na região subsolidus (Trautner et al., 1999; Grindatto et al., 1998). Conforme já mencionado anteriormente, o processamento convencional por sinterização envolve um líquido transiente que pode ser a origem da fase amorfa observada em fitas convencionais de Bi-2223 (Grindatto et al., 1998). Entretanto, esta amorfização pode ser também atribuída ao processamento mecânico das fitas (Trautner et al., 1999). A bem da verdade, é difícil observar esta fase amorfa (Grindatto et al., 1998) e o termo “amorfo” pode não ser totalmente adequado. De fato, este “amorfo” pode conter também regiões de baixa cristalinidade devido a defeitos, bem como à morfologia micéica dos grãos de Bi-2223, que apresentam alta razão de aspecto, de modo que sua espessura é muito fina, podendo contribuir para o alargamento de picos de difração correspondentes ao eixo c dos cristais de BSCCO (figura 4). Portanto, no contexto do presente trabalho, o termo “amorfo” será utilizado para designar fases e regiões de baixa cristalinidade, incluindo a fase amorfa propriamente dita.

A composição deste amorfo também não é clara, podendo variar de acordo com a situação. Assim como no caso da discussão sobre a composição do líquido em equilíbrio com a 2223, foi observada uma fase amorfa com composição similar a da fase 2201 (Liu et al., 1999) como também uma fase amorfa com composição similar à da fase 2212 (Grindatto et al., 1998). A figura 10 mostra uma fase amorfa adjacente a plaquetas de Bi-2212. A presença de fase amorfa nos contornos de grão pode dificultar o transporte de corrente elétrica.

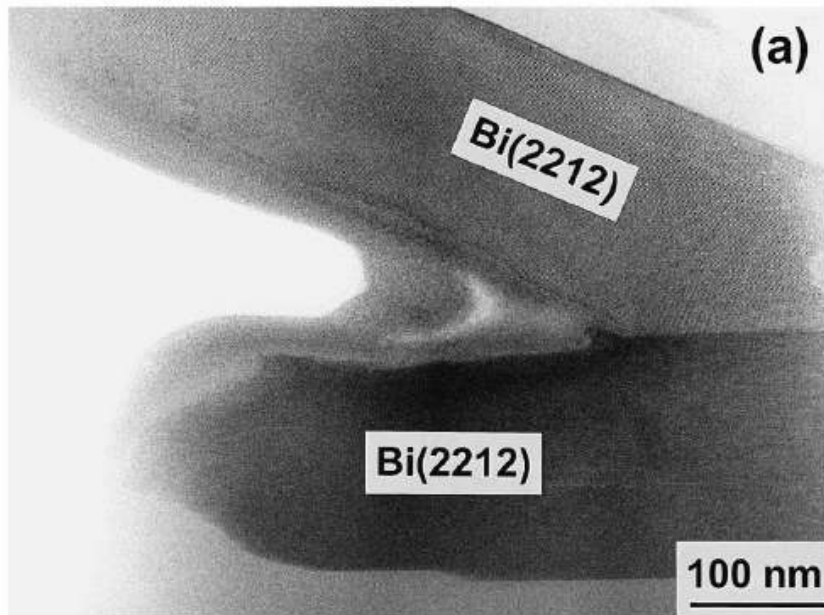


Figura 12: Imagem de MET de fita de 2223/prata, mostrando fase amorfa envolvida por grãos de Bi-2212. Esta fase amorfa foi atribuída ao líquido presente no processamento térmico da fita (Grindatto et al., 1998).