3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

INTRODUÇÃO

O trabalho realizado utilizando os aditivos de PbO e Ag no material precursor na fase Bi-2223 em cadinhos de Ag (BISPO, 2008) permitiu estabelecer uma série de conclusões para peças maciças ("*Bulk*"), apresentadas a seguir, que sugeriram a realização de um estudo voltado para esclarecer a presença de uma fase amorfa e os efeitos do PbO no comportamento microestrutural e supercondutor de uma fita feita em laboratório ("*Caseira*") e sua comparação com uma fita Bi-2223 comercial ("*Bruker*").

As principais conclusões foram:

- Foi possível observar que a partir da decomposição parcial (cerca de 10%) da fase (Bi, Pb)-2223, existindo ou não aditivos de Ag e /ou PbO na mistura de tratamento, a mesma se recristalizou, porém em diferentes frações, em função da porcentagem de aditivos e do tratamento térmico. É esperado que a redução da taxa de resfriamento melhore o processo de recristalização da fase (Bi, Pb)-2223, mas existe a preocupação com relação à volatilização do Pb existente na estrutura inicial da fase (Bi, Pb)-2223; para reestruturar a mesma é necessário garantir que o Pb exerça a função de átomo substitucional durante o processo de recristalização.
- O aumento percentual da fase (Bi, Pb)-2223 está ligado diretamente ao aumento do tempo de recozimento nas seguintes

condições: com 6% de PbO ou 5% de Ag em massa entre 850°C e 855°C durante 10, 20 e 40h, foi possível verificar o aumento da fase, indicando que esta temperatura e a porcentagem de dopantes encontravam-se na região de estabilidade da mesma. No DTA, observou-se que a temperatura entre 850°C e 855°C durante o resfriamento era a região térmica de estabilidade da fase, onde ocorria a cristalização da mesma. Estes parâmetros foram mantidos no presente trabalho.

- A recristalização com uma combinação dos aditivos 5% de Ag com 6% de PbO, em massa na mistura, induziu desordem estrutural na fase (Bi,Pb)-2223, reprimindo manifestação do estado supercondutor.
- 4) A fase (Bi, Pb)-2223 foi recristalizada com fração de aproximadamente 52 %, somente pela adição de 5% de Ag em massa (ausente PbO na mistura), nas seguintes condições de tratamento térmico: *taxa de aquecimento de 5°C/min, patamar de decomposição peritética de 872°C/2h, taxa de resfriamento lenta de 0,1°C/min até atingir o patamar de recozimento de 850°C/20h seguido de têmpera em água com temperatura ambiente de 25°C ± 2°C;*
- 5) Com a adição de 5% Ag e 6% de PbO, em massa, obteve-se um gasto menor de energia e tempo de tratamento, pois a janela de formação da fase (Bi, Pb)-2223 (temperatura de recozimento) foi observada na faixa de 850-855°C/ ≥ 20h.

A partir dos métodos de caracterização vistos no Capítulo 2, serão apresentados os resultados das caracterizações para cada etapa do processamento (seção 2.5.2).

3.1 RESULTADOS DA ETAPA 00

Nesta seção será estudado o comportamento das amostras na condição como recebida, conforme apresentado na figura 34.





Figura 34: Rota de tratamento térmico das Fitas 1G (Bruker e "Caseira"). Apresenta no círculo indicado a etapa 00.

3.1.1 RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA

A figura 35 indica a rota de tratamento térmico utilizada para as análises por DTA e TGA das amostras. Os resultados indicaram a faixa de temperatura para a decomposição do material na fita de prata tanto para a amostra caseira quanto para a Bruker. Vale ressaltar que os materiais foram colocados no DTA/TGA em pedaços das respectivas fitas para reprodução mais eficaz da decomposição e recristalização de fases.



Figura 35: Rota de tratamento do DTA e TGA das fitas na etapa 00.

3.1.1.a TRATAMENTO TÉRMICO (DTA/TGA) DA FITA COMERCIAL

As figuras 36 (a) e (b) correspondem ao DTA da amostra da Bruker indicando uma região de início e fim de decomposição entre 867°C e 893°C aproximadamente. O estudo da etapa 01 de decomposição peritética baseou-se neste resultado.

A figura 37 apresenta o TGA da amostra da Bruker, revelando uma queda percentual de 0,4% de perda de massa, o que confirma a capacidade da fita em inibir a volatilização de óxidos como PbO e Oxigênio com alta eficiência quando comparada com o observado em peças maciças (BISPO, 2008).





3.1.1.b IDENTIFICAÇÃO DAS FASES PRESENTES NAS FITAS

Nesta etapa do trabalho e para as próximas seções foram estudadas qualitativa e quantitativamente as possíveis fases que estão se decompondo e recristalizando ao longo das etapas de tratamento. Adotase a relação de números e fases como apresentado na tabela 2.

1	Bi-2201	4	Quartzo	7-	SrCuO2	10-	CaCuO2	13-	(Ca,Sr)CuO3
2	Bi-2212	5	Prata	8-	CuO	11-	SrBiO5	14-	2201-Ca
3	Bi-2223	6	Ca2PbO4	9-	Bi2CuO4	12-	(Ca,Sr)Cu2O4	15-	CaCu2O3
								16-	PbO
								17-	CaPbO3
Tal	oela 2: Nom	nen	clatura adotac	la					

3.1.1.c Estudo qualitativo de fases da fita da Bruker (etapa 00)

A figura 38, referente à etapa 00 apresentou um difratograma em que, aparentemente, há uma baixa formação de fase amorfa, se for levado em conta o padrão da linha de base do difratograma, onde este não apresenta a concavidade típica da fase amorfa, que fica na região em torno de 20° a 45° (2 Theta). Entre as fases presentes, observa-se o predomínio da prata, do quartzo e da fase Bi-2223.



Figura 38: Difratograma com uma análise qualitativa da etapa 00 (como Recebida) da fita da Bruker.

3.1.1.d ANÁLISE QUANTITATIVA (Bruker)

Embora o difratograma não sugira uma presença substantiva de fases não cristalinas, uma análise quantitativa utilizando métodos mais sofisticados (FULLPROF e TOPAS) da amostra da Bruker na etapa 00 (como recebida), revela um valor de fase amorfa de 71% aproximadamente. É importante ressaltar que a não cristalinidade neste caso pode estar associado à presença de regiões nanocristalinas, regiões

contendo grande quantidade de defeitos ou fases realmente amorfas. A fase cristalina supercondutora Bi-2223 corresponde no total a 7,88%, como apresentado na figura 39 e na tabela 03.



Figura 39: Análise quantitativa de DRX da Fita "Caseira" na etapa 00, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS

R-Valor			
Rexp:4.87 Rwp:9.05 Rp:6.94	GOF : 1.86		
Rexp`: 5.89 Rwp`: 10.94 Rp` : 8.81	DW : 0.34		
Análise Quantitativa , massa%			
· · · · ·	Rietveld E	sperado	Original
Fase Amorfa	0	71.508	79.453
1 "2223 (91970)"	27.647	7.877	8.752
2 Ag	31.412	8.950	9.944
3 "2201 (67426)"	0.674	0.192	0.214
4 "Ca2CuO3 (68885)"	1.092	0.311	0.346
5 "2212Pb (69885)"	3.513	1.001	1.112
6 *"Quartz low"	35.098	10.000	0.000
7 "Ca2PbO4 (36629)"	0.410	0.117	0.130
8 "Bi10Sr10Cu5O29 (65557)"	0.154	0.044	0.049

Tabela 03: Valores das fases cristalinas e de fase amorfa.

3.1.1.e RESULTADOS OBTIDOS POR MEV/EDS (Bruker)

A fita da Bruker possui uma estrutura multifilamentar de aproximadamente 8 fileiras de Ag, como apresentado na figura 40. Uma análise de EDS desta região está indicada na figura 41, onde se indicam os elementos presentes, com suas porcentagens apresentadas na tabela 04. Estas multicamadas de prata justapostas podem contribuir para aumentar a ductilidade da fita, minimizando a formação de trincas geradas pelos esforços mecânicos e elétricos a que são sujeitos comumente. Além de colaborar para o comportamento mecânico, este compósito multifilamentar minimiza a perda de PbO e facilita a passagem de Oxigênio durante tratamentos térmicos como apresentado na figura 37 de TGA da Bruker.



Figura 40: Foto transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 00)



Figura 41: Espectrograma de EDS da figura 40.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	14.67	0.989	2.939
Al	Ka	89.61	2.444	5.704
Ca	Ka	42.24	1.678	2.880
Cu	Ka	54.14	1.900	7.784
Sr	La	51.64	1.855	6.188
Ag	La	427.59	5.339	58.561
Pb	La	2.84	0.435	2.843
Bi	La	11.55	0.877	13.100
				100.000

Tabela 04: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 40 e 41.

O contraste de elétrons retroespalhados observado nas imagens do MEV está relacionado com o número atômico dos elementos que compõem a região analisada. Deste modo, é interessante verificar a relação entre a tonalidade de cinza da imagem com a composição da região. Na figura 42 foi isolada a região 1 que apresenta uma fase rica em bismuto e estrôncio e pequena porcentagem de chumbo, com grande indicativo de fase Bi-2223. Isso pode ser visto com maior clareza na análise de EDS da figura 43 e na tabela 05, com as porcentagens dos elementos constituintes da região identificada. Vale lembrar que ao longo de todo material analisado o resultado se reproduz.



Figura 42: Foto transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 00). Análise da região 1.



Figura 43: Espectrograma de EDS da figura 42.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	15.15	1.005	9.488
Ca	Ka	102.48	2.614	9.095
Cu	Ka	97.29	2.547	20.619
Sr	La	120.19	2.830	19.790
Pb	La	3.60	0.490	5.328
Bi	La	21.29	1.191	35.680
				100.000

Tabela 05: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 42 e 43.

Pequenas regiões escuras foram encontradas, como apresentado na figura 44, que no EDS da tabela 06 apresenta ser uma fase rica em Cálcio, como indicado pelo pico mais intenso de Cálcio na figura 45.



Figura 44: Foto transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 00). Análise das regiões 1 e 2.



Figura 45: Espectrograma de EDS da figura 44.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	13.41	0.946	17.653
Ca	Ka	353.42	4.854	38.325
Cu	Ka	100.78	2.592	32.156
Sr	La	52.04	1.863	11.866
				100.000

Tabela 06: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 44 e 45.

Regiões intensamente escuras chamam a atenção ao longo da fita, que ao analisarmos com o EDS estas regiões, como apresentado na figura 46 pelo número 3 verificamos que se trata de uma trinca, que possivelmente foi causada pelo colimador usado para polir a amostra, já que este gera altas taxas de calor que são suficientes para gerar a ruptura. Contudo, as temperaturas estão abaixo da capacidade de alterar as estruturas localizadas na superfície da amostra. Esta trinca é indicada na figura 47 do espectrograma que apresenta uma contagem muito inferior ao aceitável (por exemplo, abaixo de 500 contagens). A Tabela 07 apresenta valores que comparados ao espectrograma não devem ser levados em consideração.



Figura 46:Microscopia transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 00). Análise da região 3.



Figura 47: Espectrograma de EDS da figura 46.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	0.98	0.256	4.457
Ca	Ka	3.14	0.458	2.330
Cu	Ka	8.93	0.771	14.589
Sr	La	3.68	0.495	4.937
Pb	La	1.07	0.267	11.982
Bi	La	4.86	0.569	61.705
				100.000

Tabela 07: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 46 e 47.

Foram feitas análises de algumas partículas dispostas quase que homogeneamente ao longo da fita como apresentado na figura 48. Foi verificado na figura 49 de EDS e na sua resposta percentual indicada na tabela 08 que estes particulados claros são ricos em Bismuto e Estrôncio, indicando uma fase da família BSCCO (Bi, Sr, Ca, Cu, O).



Figura 48: Foto transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 00). Análise da região 1.



Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	12.06	0.896	8.624
Ca	Ka	66.67	2.108	7.060
Cu	Ka	64.03	2.066	15.665
Sr	La	88.27	2.426	16.725
Pb	La	7.88	0.725	13.348
Bi	La	20.15	1.159	38.578
				100.000

Tabela 08: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 48 e 49.

3.1.1.f RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA R(T) (ETAPA 00)

A amostra comercial apresentou uma queda abrupta esperada para esta etapa. O valor de sua Tc (temperatura crítica) foi de 108K. A figura 50 apresenta o ponto exato da transição indicado pela linha pontilhada.





A resposta elétrica como apresentado na figura 51 da fita sem campo aplicado, apresentou uma I_c (corrente crítica) de aproximadamente 40A, isso pode ser verificado quando o valor de 1mV/cm foi alcançado na



Figura 51: Gráfico de V(I) da Bruker referente a etapa 00, sem campo aplicado.

3.1.2.a TRATAMENTO TÉRMICO (DTA/TGA) DA FITA "CASEIRA"

A figura 52 (a) e (b) caseira de DTA apresentou uma região de início e fim da decomposição entre 849°C e 870°C aproximadamente. Isso possibilitou estudar a temperatura mais adequada para a etapa 01 de decomposição peritética. Existe uma reação endotérmica antes do início da fusão, esta fica entre 830°C e 842°C, que pode estar contribuindo para a formação de fase amorfa antes do ponto de decomposição da fase Bi-2223.

O TGA da amostra "Caseira", como apresentado na figura 53, apresentou um queda percentual de 1,2% de massa o que confirma que a fita possui a capacidade de inibir a volatilização de óxidos como PbO e de Oxigênio. Resultados obtidos com amostras em "*bulk*" apresentaram valores de até 5 vezes mais altos do que nas amostras em fita (BISPO, 2008).





3.1.2.b ESTUDO QUALITATIVO DE FASES NA FITA CASEIRA

Os resultados para a fita Caseira na etapa 00 apresentaram uma característica de fase amorfa como indicado no Difratograma da figura 54, que é possível de ser observada pelo padrão da linha de base do difratograma, que apresenta a concavidade típica de fase não cristalina, que fica na região em torno de 20° a 45° (2 Theta).



Figura 54: DR-X da etapa 00 da fita 1G caseira. Estudo Qualitativo das possíveis fases nesta etapa.

3.1.2.c ESTUDO QUANTITATIVO DE FASES DA FITA CASEIRA

Na etapa 00 da caseira foi quantificada uma fração próxima a 82% de amorfo. Ao se desconsiderar esse valor temos uma fração de Bi-2223, Bi-2212 e Bi-2201 de aproximadamente 65%, esse dados pode ser vistos na figura 55 e na tabela 9. É oportuno observar que esta presença de fases não cristalinas foi ignorada em diversos estudos realizados anteriormente, por conta da pouca disseminação de métodos de quantificação de análise por difração de raios-X.



Figura 55: Análise quantitativa do DRX da Fita Caseira na etapa 00, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS.

R-Valores			
Rexp : 3.69 Rwp : 9.39 Rexp`: 7.50 Rwp`: 19.11	Rp:6.94 G Rp`:15.13	OF : 2.55	
Analise Quantitativa, mas	sa%		
	<u>Rietveld</u>	Esperado	<u>Original</u>
Fase Amorfa	0	73.866	82.073
1 "2223 (91970)"	13.806	3.608	4.009
2 Ag	2.163	0.565	0.628
3 "2201 (67426)"	19.059	4.981	5.534
4 "Ca2CuO3 (68885)"	5.175	1.353	1.503
5 "2212Pb (69885)"	7.898	2.064	2.294
6 *"Quartz low"	38.265	10.000	0.000
7 "Ca2PbO4 (36629)"	13.634	3.563	3.959

Tabela 09: Valores quantitativos das fases cristalinas e da fase amorfa.

3.1.2.d RESULTADOS OBTIDOS POR MEV/EDS (CASEIRA)

Os aglomerados do pó compactado apresentam uma altíssima desordem nos grãos como apresentado na figura 56. Os respectivos EDS estão apresentados na figura 57 e tabela 10.



Figura 56: Foto de MEV com EDS da fita caseira na etapa 00.



Figura 57: EDS da região 01 da fita caseira na etapa 00.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	11.67	0.882	12.189
Ca	Ka	58.32	1.972	8.885
Cu	Ka	56.94	1.948	20.834
Sr	La	59.92	1.999	17.036
Pb	La	4.38	0.540	11.250
Bi	La	10.26	0.827	29.806
				100.000

Tabela 10: Porcentagens dos elementos gerados pelo EDS na Região 1 referentes às figuras 56 e 57 da fita caseira na etapa 00.

Como indicado no início desta seção, a região 2 indicada na figura 58 apresenta os mesmos elementos e concentrações aproximadas àquelas da região 1, indicando uma homogeneidade de longo alcance na amostra. Isso se confirma na figura 59 e tabela 11.



Figura 58: Foto de MEV com EDS da fita caseira na etapa 00.



Figura 59: EDS da região 02 da fita caseira na etapa 00.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc
0	Ka	14.07	0.969	14.144
Ca	Ka	61.16	2.019	8.982
Cu	Ka	53.34	1.886	18.893
Sr	La	61.81	2.030	16.806
Pb	La	3.42	0.477	8.507
Bi	La	11.61	0.880	32.667
				100.000

Tabela 11: Porcentagens dos elementos gerados pelo EDS na Região 1 referentes às figuras 58 e 59 da fita caseira na etapa 00.

Na figura 60 é apresentada, na região 4, a prata que é usada no processo PIT, conforme atestam a figura 61 e a tabela 12.



Figura 60: Foto de MEV com EDS da fita caseira na etapa 00.



Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
Ag	La	464.46	5.564	100.000
				100.000

Tabela 12: Porcentagens dos elementos gerados pelo EDS na Região 4 referentes às figuras 60 e 61 da fita caseira na etapa 00.

3.1.2.e RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA R(T)

A curva apresentada na figura 62 sugere uma discussão quanto aos vários caminhos de percolação que a corrente percorre dentro da fita e sua relação com a resistência do material. O erro calculado fica em torno de 0,002miliohm o que torna real o dado abaixo e que comprova que sem a existência de uma orientação dos grãos de longo alcance, podem-se gerar distúrbios na curva R(T).



Figura 62: Curva R(T) da fita Caseira durante a etapa 00.

3.1.2.f V(I) DA FITA CASEIRA (ETAPA 00)

A figura 63 apresenta a curva V versus I para a fita "caseira", indicando uma relação linear entre as variáveis. Este tipo de resposta já era esperado, pois o material possui, como visto no MEV da figura 60, uma alta desordem na orientação dos grãos. Em consequência, a corrente encontra alta dificuldade de passagem e tenderá a percorrer o caminho de menor resistência, que neste caso é a prata, ou seja, o que é visto na figura 62 é o R(T) da prata e não do material da fita caseira na etapa 00.



3.2 RESULTADOS DA ETAPA 01

Nesta seção será estudado o comportamento das amostras na condição de decomposição peritética das fitas 1G como apresentado na figura 64.





Figura 64: Rota de tratamento térmico das Fitas 1G (Bruker e Caseira). Apresenta no círculo indicado a etapa 01. Seguida de têmpera ao forno.

3.2.1.a ESTUDO QUALITATIVO DE FASES DA FITA BRUKER (ETAPA 01)

A figura 65 do difratograma referente à etapa 01 aparentemente há um início da fusão como já visto no DTA da Bruker, ela apresenta formação de fase amorfa, porém não é possível de ser observada pelo padrão da linha de base do difratograma, onde este não apresenta a concavidade típica da fase amorfa, que fica na região em torno de 20° a 45° (2 Theta). Entre as fases presentes observa-se o predomínio da prata, do quartzo e da fase Bi-2223.



Figura 65: Difratograma com uma análise qualitativa da etapa 01 da fita da Bruker.

3.2.1.b ANÁLISE QUANTITATIVA (BRUKER)

Embora o difratograma não sugira uma presença substantiva de fases não cristalinas, uma análise quantitativa utilizando métodos mais sofisticados (FULLPROF e TOPAS) da amostra da Bruker na etapa 01 (decomposição peritética), revela um valor de fase amorfa de 79% aproximadamente como apresentado na figura 66 e na tabela 13. E importante ressaltar que a não cristalinidade neste caso pode estar associado à presença de regiões nanocristalinas, regiões contendo grande quantidade de defeitos ou fases realmente amorfas.



Figura 66: Análise quantitativa do DRX da Fita Bruker na etapa 00, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS

R-Valores

Rexp: 6.06 Rwp: 10.49 Rp: 7.99 GOF: 1.73 Rexp`: 7.49 Rwp`: 12.98 Rp`: 10.25

Analise Quantitativa, massa%

	Rietveld Es	perado	Original
Amorphous content	0	53.763	59.737
1 "2223 (91970)"	37.059	17.135	19.039
2 Ag	31.352	14.496	16.107
3 "2201 (67426)"	2.651	1.226	1.362
4 "Ca2CuO3 (68885)"	0.701	0.324	0.360
5 "2212Pb (69885)"	5.819	2.691	2.990
6 *"Quartz low"	21.628	10.000	0.000
7 "Ca2PbO4 (36629)"	0.790	0.365	0.406

Tabela 13: Valores Quantificados com e sem padrão interno para a fita "Caseira" na etapa 01.

3.2.1.c RESULTADOS OBTIDOS POR MEV/EDS (Bruker)

A fita de da Bruker após o tratamento de decomposição peritética continuou apresentando a estrutura multifilamentar de aproximadamente 8 fileiras de Ag como indicado na figura 67 e pela figura 68 de EDS e tem seus elementos identificados na tabela 14. Estas Multicamadas de prata justapostas se mantiveram, pois o patamar de decomposição utilizado foi de 865°C ao passo que a decomposição da prata é cerca de 962°C. Como visto para as micrografias da etapa 00, além da prata fornecer uma maior flexibilidade a este compósito multifilamentar, ela também trouxe consigo uma característica mecânica que minimiza a perda de PbO e facilita o tráfego do Oxigênio durante este tratamento térmico como também já apresentado na figura 37 de TGA da Bruker. Este processo se confirma neste tratamento.



Figura 67: Foto transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 01). Análise da região 1, 2 e 3.



Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	5.82	0.623	13.785
Ca	Ka	56.69	1.944	9.276
Cu	Ka	94.23	2.506	22.082
Sr	La	48.60	1.800	19.341
Ag	La	4.91	0.572	2.140
Bi	La	32.55	1.473	33.375
				100.000

Tabela 14: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 67 e 68.

3.2.1.d RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA R(T) (ETAPA 01)

A resposta desta análise como apresentado na figura 69 indica que há existência de decomposição peritética como apresentado na figura 69, contudo a transição ocorre a 105K aproximadamente, indicando a existência de fases supercondutoras.



3.2.1.e V(I) DA FITA DA BRUKER (ETAPA 01)

A decomposição peritética ocorrida pela fita na etapa 01 gerou como apresentado na figura 70 uma queda na I_c de 86A da etapa 00 (como recebida) para ~24A nesta etapa.



Figura 70: V(I) da fita 1G da Bruker após tratamento na etapa 01.

3.2.2.a ESTUDO QUALITATIVO DE FASES DA FITA CASEIRA

Os resultados para a fita Caseira na etapa 01 apresentaram uma característica de fase amorfa como indicado no Difratograma da figura 71, que é possível de ser observada pelo padrão da linha de base do difratograma, que apresenta a concavidade típica de fase não cristalina, que fica na região em torno de 20° e 45° (2 Theta).



Figura 71: Difratograma com uma análise qualitativa da etapa 01 da fita da Caseira.

Os Difratogramas da fita Caseira apresentam um indício da recristalização da fase Bi-2223 e visualmente não aparenta qualitativamente uma diminuição da fase amorfa, contudo existe uma compensação de formação das fases cristalinas, que durante a recristalização existe uma diminuição de fases fora da família do BSCCO (Bi-2223, Bi-2212, Bi2201) e um aumento das fases em questão, isso está
representado nas figuras 54 e 71 respectivamente referentes as etapas 00 e 01.

3.2.2.b ESTUDO QUANTITATIVO DE FASES DA FITA CASEIRA

Durante o tratamento térmico sofrido pela fita caseira, foi visto que a porcentagem de fase amorfa já se encontrava relativamente alta como apresentado na figura 72 e na tabela 15. É oportuno observar que esta presença de fases não cristalinas foi ignorada em diversos estudos realizados anteriormente (BISPO, 2008), por conta da pouca disseminação de métodos de quantificação de análise por difração de raios-x.

A decomposição prevista pelas análises de DTA e TGA foi consistente com a proposta deste trabalho. A fita se decompôs a 865°C em 0,6h, sendo este um valor inferior do usado para amostras de *"bulk"* (BISPO, 2008), que levavam um tempo de decomposição de 2h a 870°C. Isso é devido a relação prata e material que na fita é de 2:1 em média, enquanto para as amostras em *"bulk"* que são de 1:1.



Figura 72: Análise quantitativa do DRX da Fita Caseira na etapa 01, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS

R-Valor

Rexp : 4.30	Rwp : 8.12	Rp : 6.25	GOF : 1.89
Rexp`: 8.22	Rwp`: 15.53	Rp` : 12.7	7 DW : 0.35

Análises Quatitativas, %massa

		Rietveld	Normalizad	<u>o Original</u>
	Fase Amorfa	0	65.919	73.244
1	"2223 (91970)"	28.697	9.780	10.867
2	Ag	1.601	0.546	0.606
3	"2122 (65862)"	1.046	0.357	0.396
4	"2201 (67426)"	3.669	1.251	1.389
5	"Ca2CuO3 (68885)"	16.389	5.586	6.206
6	"2212Pb (69885)"	15.904	5.420	6.022
7	*"Quartz low"	29.342	10.000	0.000
8	"Ca2PbO4 (36629)"	1.750	0.596	0.663
9	"Bi10Sr10Cu5O29 (65557)"	1.601	0.546	0.606

Tabela 15: Valores Quantificados com e sem padrão interno para a fita Caseira na etapa 01.

3.2.2.c RESULTADOS OBTIDOS MEV/EDS ("CASEIRA")

Nesta etapa a visualização do crescimento e orientação das fases é visível. A figura 73 apresenta lamelas que são bastante comuns para a família do BSSCO por haver uma tendência natural para o crescimento no plano basal.

Na região 1 indicada na figura 73 e que se confirma na tabela 16 e figura 74 do EDS, é rica em cobre e se forma preferencialmente nas laterais ao longo da fita.



Figura 73: Foto transversal da fita Caseira como recebida (Etapa 01). Análise da região 1, 2 3 e 4.



Figura 74: Espectrograma de EDS da figura 73.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
Ca	Ka	82.07	2.339	12.011
Cu	Ka	281.16	4.329	66.733
Sr	La	38.22	1.596	21.256
				100.000

Tabela 16: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 73 e 74.

Na região 3 indicada na figura 73 e que se confirma na tabela 17 e figura 75 do EDS da amostra, que esta é rica em cálcio e que se forma preferencialmente nas na região central ao longo da fita.



Figura 75: Espectrograma de EDS da figura 73.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
Ca	Ka	122.90	2.862	34.233
Cu	Ka	112.80	2.742	57.201
Sr	La	8.48	0.752	8.566
				100.000

Tabela 17: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 75 e 73.

Nesta etapa a visualização do crescimento e orientação das fases é visível. A figura 76 na região 2 apresenta lamelas que são bastante comuns para a família do BSSCO por haver uma tendência natural para o crescimento no plano basal.

Na região 2 indicada na figura 73 e que se confirma na tabela 18 e figura 76 do EDS da amostra, que esta é rica em Bismuto ao longo da fita.



Figura 76: Espectrograma de EDS da figura 73.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc
Ca	Ka	20.09	1.157	4.263
Cu	Ka	53.06	1.881	14.039
Sr	La	27.98	1.366	12.429
Pb	La	21.18	1.188	22.230
Bi	La	42.64	1.686	47.039
				100.000

Tabela 18: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 76 e 73.

Nesta etapa a visualização do crescimento e orientação das fases é visível e se repete. Como nas micrografias anteriores já apresentadas, a figura 77 na região 2 apresenta lamelas que são bastante comuns para a família do BSSCO por haver uma tendência natural para o crescimento no plano basal, contudo existe a possibilidade de ser uma fase intermediária rica em Bismuto e cobre.

Na região 2 indicada na figura 77 e que se confirma na tabela 19 e figura 78 do EDS da amostra, que esta é rica em Bismuto ao longo da fita.



Figura 77: Foto transversal da fita Caseira como recebida (Etapa 01). Análise da região 2.



Figura 78: Espectrograma de EDS da figura 77.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
Ca	Ka	27.82	1.362	5.757
Cu	Ka	113.18	2.747	31.609
Sr	La	35.39	1.536	18.364
Pb	La	6.92	0.679	7.995
Bi	La	29.88	1.411	36.276
				100 000

Tabela 19: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 77 e 78.

A figura 79 não apresenta nesta etapa a transição característica para as fases supercondutoras.



Figura 79: R(T) da fita 1G caseira após tratamento térmico na etapa 01.

3.2.2.e V(I) DA FITA CASEIRA (ETAPA 01)

Após tratamento térmico da fita 1G esta apresentou uma corrente crítica entre 15A e 17A, como apresentada na figura 80.



Figura 80: V(I) da amostra caseira após tratamento da etapa 01.

3.3 RESULTADOS PARA ETAPA 02

Nesta seção será estudado o comportamento das amostras na condição na etapa 02 correspondentes a recristalização como apresentado na figura 81.

Etapa 02



Figura 81: Rota de tratamento térmico das Fitas 1G (Bruker e Caseira). O círculo indica a etapa 02. Seguida de têmpera ao forno.

3.3.1.a ESTUDO QUALITATIVO DE FASES DA FITA DA BRUKER (ETAPA 02)

Nesta fase do trabalho foram estudadas qualitativamente as possíveis fases que estão sofrendo o processo de recristalizando após tratamento térmico. Adota-se a relação de números e fases como apresentado na tabela 02.

A figura 82 apresenta um crescimento considerável da fase Bi-2212 e Bi-2223 ao longo do processo de tratamento térmico com base na temperatura de decomposição peritética de 865°C até a recristalização na etapa 02 indicada na figura 81.



Figura 82: Difratograma com uma análise qualitativa da etapa 02 da fita da Bruker.

3.3.1.b ANÁLISE QUANTITATIVA (BRUKER)

Embora o difratograma não sugira uma presença substantiva de fases não cristalinas, uma análise quantitativa utilizando métodos mais sofisticados (FULLPROF e TOPAS) da amostra da Bruker na etapa 02 (recristalização), revela um valor de fase "amorfa" de 83% aproximadamente. A figura 83 apresenta nesta etapa um aumento da fase amorfa em comparação com a etapa 01 (decomposição peritética). Os valores das fases recristalizadas se encontram na tabela 20.



Figura 83: Análise quantitativa do DRX da Fita Bruker na etapa 02, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS

R-Valores

Rexp : 5.51 Rwp : 10.42 Rp : 7.91 GOF : 1.89 Rexp : 7.65 Rwp : 14.45 Rp : 11.42

Quantitativa Análise, massa%

		<u>Rietveld</u>	Esperado	Original
	Fase Amorfo	0	75.258	83.620
1	"2223 (91970)"	31.084	7.691	8.545
2	Ag	19.463	4.816	5.351
3	"2201 (67426)"	2.429	0.601	0.668
4	"Ca2CuO3 (68885)"	0.585	0.145	0.161
5	"2212Pb (69885)"	4.918	1.217	1.352
6	*"Quartz low"	40.418	10.000	0.000
7	"Ca2PbO4 (36629)"	1.103	0.273	0.303

Tabela 20: Valores Quantificados com e sem padrão interno para a fita Bruker na etapa 02.

3.3.1.c RESULTADOS OBTIDOS POR MEV/EDS (BRUKER)

A fita da Bruker após o tratamento de decomposição peritética e consequentemente a recristalização até o patamar de 850°C, continuou apresentando a estrutura multifilamentar com algumas fileiras de Ag como e pelas figuras 85 de EDS. Este tem seus indicado na figura 84 elementos identificados na figura na tabela 21. Estas multicamadas de prata justapostas se mantiveram, mais após a recristalização ocorreu uma diminuição considerável de trincas, mesmo sofrendo o mesmo tratamento de preparação de amostra para analise no MEV/EDS, isso é devido à minimização de tensões internas causadas pelo tratamento térmico que ocorreu a uma temperatura abaixo do ponto de fusão tanto da prata quanto da cerâmica. Vale ressaltar que a dilatação térmica da prata é superior a da cerâmica e durante o processo de resfriamento lento o compósito em questão não sofre tanta contração e dilatação minimizando a formação de trincas. Como visto para as micrografias da etapa 00, além da prata fornecer uma maior flexibilidade a este compósito multifilamentar, ela também trouxe consigo uma característica mecânica que minimiza a perda de PbO e facilita o tráfego do Oxigênio durante este tratamento térmico, como também já apresentado na figura 37 de TGA da Bruker.



Figura 84: Micrografia transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 01). Análise da região 1.



Figura 85: Espectrograma de EDS da figura 84.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	3.57	0.488	12.276
Ca	Ka	40.83	1.650	9.428
Cu	Ka	69.29	2.149	22.915
Sr	La	32.92	1.481	18.559
Bi	La	25.46	1.303	36.822
				100.000

Tabela 21: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 84 e 85.

A figura 86 apresenta uma região clara que na tabela 22 e na figura 87 do difratograma, levam a indicação que seja uma fase da família BSCCO. Contudo devida a contagem baixa pode ser outro conjunto de possíveis fases relativas aos elementos apresentados.



Figura 86: Micrografia longitudinal da fita da Bruker como recebida (Etapa 01). Análise da região 2.



Figura 87: Espectrograma de EDS da figura 86.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	3.68	0.495	12.545
Ca	Ka	38.01	1.592	8.830
Cu	Ka	65.21	2.085	21.541
Sr	La	33.57	1.496	18.755
Bi	La	26.63	1.332	38.329
				100 000

Tabela 22: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 86 e 87.

A figura 88 confirma o que foi encontrado em resultados de DRX da amostra nesta etapa de tratamento. Os valores relacionados aos picos da figura 89 e tabela 23 indicam ser a fase Bi-2223, contudo isso só pode ser confirmado a partir dos dados obtidos pelas análises de quantificação de fases feito através do método de Rietveld.



Figura 88: Micrografia longitudinal da fita da Bruker como recebida (Etapa 01). Análise da região 1.



Figura 89: Espectrograma de EDS da figura 88.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
0	Ka	3.30	0.469	8.480
Ca	Ka	42.07	1.675	8.655
Cu	Ka	70.24	2.164	19.538
Sr	La	35.30	1.534	16.842
Ag	La	23.10	1.241	12.010
Bi	La	28.82	1.386	34.474
				100.000

Tabela 23: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 88 e 89.

3.3.1.d RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA R(T) (BRUKER)

A fita da Bruker apresentou alta recuperação das suas propriedades elétricas em comparação com a fita caseira na mesma etapa. Provavelmente é devido ao seu processamento inicial que requer uma alta orientação e recrescimento da fase Bi-2223. Esse fato pode ser visto na figura 90, onde a T_c está a cerca de 105K, o que torna a perda pequena quando comparada ao seu valor inicial na etapa 00.



Figura 90: Gráfico R(T) da Bruker após tratamento térmico (Etapa 02)

3.3.1.e V(I) DA FITA BRUKER (ETAPA 02)

Verificou-se uma perda na corrente crítica como apresentado na figura 91, que na etapa 00 (como recebida) esta indicava uma I_c próximo a 86A, contudo após o tratamento térmico (Etapa 01), a I_c decai para aproximadamente 41A. Isso é devido à parcela de fase amorfa e de outras fases cristalinas não supercondutoras.



Figura 91: V(I) da fita 1G da Bruker após tratamento até a etapa 02.

3.3.2. A ESTUDO QUALITATIVO DE FASES DA FITA "CASEIRA" (ETAPA 02)

Nesta fase do trabalho estudou-se qualitativamente as possíveis fases que estão recristalizando ao longo da etapa de tratamento. Adotase a relação de números e fases como apresentado na tabela 2.

Os resultados para a fita "Caseira" na etapa 02 apresentaram uma característica de fase amorfa como indicado no Difratograma da figura 92, que é possível de ser observada pelo padrão da linha de base do difratograma, que apresenta a concavidade típica de fase não cristalina, fica na região em torno de 20° a 45° (2Theta).

Os Difratogramas da fita "Caseira" apresentam um aumento na recristalização da fase Bi-2223 de forma sutil e visualmente não apresenta qualitativamente uma diminuição da fase amorfa.



Figura 92: Difratograma com uma análise qualitativa da etapa 02 da fita Caseira.

3.3.2.b ESTUDO QUANTITATIVO DE FASES DA FITA "CASEIRA"

Durante o tratamento térmico sofrido pela fita caseira, foi visto que a porcentagem de fase amorfa já se encontrava relativamente alta como apresentado na figura 55 da fita como recebida.

A decomposição prevista pelas análises de DTA e TGA foi consistente com a proposta deste trabalho. A fita se decompôs a 865°C em 0,6h, sendo este um valor inferior do usado para resultados em *"bulk"* (BISPO, 2008), que levavam um tempo de decomposição de 2h a 870°C. Isso é devido à relação prata e material que na fita é de 2:1 quando para as amostras em *"bulk"* que era de 1:1.

Os resultados da evolução das etapas de tratamento após a etapa 00 (como recebida) apresentaram como indicado nas figuras 55 e 72. As fases do sistema BSCCO sofreram mudanças significativas principalmente no que compete a fase Bi-2223 que recristaliza com um aumento vindo da etapa 01 até a etapa 02 de recristalização.

É oportuno observar que esta presença de fases não cristalinas foi ignorada em diversos estudos realizados anteriormente, por conta da pouca disseminação de métodos de quantificação de análise por difração de raios-X. Na figura 93 e na tabela 24 o valor de fase "amorfa" é de aproximadamente 69%.



Figura 93: Análise quantitativa do DRX da Fita "Caseira" na etapa 00, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS

R-Valores						
Rexp : 4.49 Rwp : 10.39 Rp : 8.00 GOF : 2.32 Rexp`: 14.12 Rwp`: 32.72 Rp` : 32.76 DW : 0.24						
Análises Quantificadas, %massa						
	<u>Rietveld</u> N	ormalizado	<u>o Original</u>			
Fase Amorfa	0	62.219	69.133			
1 "2223 (91970)"	29.519	11.153	12.392			
2 Ag	0.900	0.340	0.378			
3 "2122 (65862)"	13.865	5.238	5.820			
4 "2201 (67426)"	6.039	2.282	2.535			
5 "Ca2CuO3 (68885)"	7.847	2.965	3.294			
6 "2212Pb (69885)"	2.389	0.902	1.003			
7 *"Quartz low"	26.469	10.000	0.000			
8 "Ca2PbO4 (36629)"	1.761	0.665	0.739			
9 "Bi2CuO4 (15865)"	7.487	2.829	3.143			
10 "Bi10Sr10Cu5O29 (65557)"	3.725	1.407	1.564			
10 BITUSI IUCU5O29 (65557)*	3.725	1.407	1.504			

Tabela 24: Valores Quantificados com e sem padrão interno para a fita Caseira na etapa 02.

3.3.2.c MEV/EDS DA FITA "CASEIRA" (ETAPA 02)

Nesta etapa a fita caseira indicou uma fragilidade acentuada. Contudo pode ser visto que houve crescimento dos grãos após a fusão quando comparada a etapa 00. Há regiões que indicam fases ricas em bismuto, estas sugerem o crescimento de possíveis fases do sistema BSCCO. Esta afirmação é confirmada pelas figuras 94 e 95 e como apresentado na tabela 25.



Figura 94: Micrografia da fita "Caseira" indicando a área limítrofe da amostra na fita de prata, onde a região 01 indicada foi analisada.



(Etapa 02).

Elt.	Line	Intensity	Error	Atomic	Conc
		(c/s)	2-sig	%	
Ca	Ka	61.91	2.032	24.899	10.320
Cu	Ka	56.13	1.934	32.729	21.509
Sr	La	55.10	1.917	18.556	16.815
Pb	La	5.18	0.588	6.399	13.713
Bi	La	12.59	0.916	17.417	37.642
				100.000	100.000

Tabela 25: Concentrações dos elementos contidos na região em destaque no MEV da figura 94 e pelo indicado no difratograma 95.

O MEV apresentado na figura 96 apresenta a delimitação existente entre a prata da fita e a região da cerâmica. Isso se confirma com os picos dos elementos indicados na figura 97, e os valores produzidos pelo EDS da tabela 26.



Figura 96: Micrografia da amostra caseira após tratamento térmico na etapa 2, onde a região 01 indicada foi analisada.



Figura 97. EDS da região demarcada da fita "Caseira" após tratamento térmico (Etapa 02).

Elt.	Line	Intensity	Error	Atomic	Conc
		(c/s)	2-sig	%	
Ca	Ka	9.27	0.786	3.011	1.149
Cu	Ka	29.64	1.406	6.503	3.933
Sr	La	14.93	0.998	4.222	3.521
Ag	La	434.70	5.383	83.323	85.547
Bi	La	10.66	0.843	2.941	5.850
				100.000	100.000

Tabela 26: Concentrações dos elementos contidos na região em destaque no MEV da figura 96 e pelo indicado no difratograma 97.

Como pode ser visto houve crescimento dos grãos após a fusão quando comparada a etapa 00, com algumas regiões mais escuras. A fase rica em cobre que aponta para o crescimento de possíveis fases ricas em cobre, como, por exemplo, $CaCuO_2$ e CuO. Esta afirmação é confirmada pelas figuras 98 e 99 e como apresentado na tabela 27.



Figura 98: Micrografia da amostra "caseira" após tratamento térmico na etapa 2, onde a região 01 indicada foi analisada.



Figura 99. EDS da região demarcada da fita Caseira após tratamento térmico. (Etapa 02).

Elt.	Line	Intensity	Error	Atomic	Conc
		(c/s)	2-sig	%	
0	Ka	17.96	1.094	55.074	21.524
Ca	Ka	88.35	2.427	8.038	7.869
Cu	Ka	270.32	4.245	24.305	37.728
Sr	La	73.49	2.213	9.277	19.855
Ag	La	17.55	1.082	1.559	4.109
Bi	La	13.83	0.960	1.746	8.915
				100.000	100.000

Tabela 27: Concentrações dos elementos contidos na região em destaque no MEV da figura 98 e pelo indicado no difratograma 99.

3.3.2.d RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA R(T)

Na figura 100 é apresentada uma queda "leve" a uma temperatura de aproximadamente 88K, que pode sugerir uma possível T_c nesta etapa de tratamento térmico. O que pode estar confirmando este resultado é a variação da resistência apresentada pela letra X no gráfico da figura 100 que é cerca de $0,2m\Omega \pm 0,002 m\Omega$.



Figura 100: R(T) da fita 1G "Caseira" após a etapa de tratamento térmico 02.

3.3.2.e V(I) DA FITA CASEIRA (ETAPA 02)

A figura 101 apresenta o estado ôhmico da fita caseira. Nesta etapa não houve nenhum indicativo que possa haver o estado supercondutor na fita caseira.



Figura 101: Gráfico V(I) da fita caseira após tratamento na etapa 02.

Nesta seção será estudado o comportamento das amostras na condição de recozimento da etapa 03 das amostras 1G estudadas como apresentado na figura 102.





Figura 102: Rota de tratamento térmico das Fitas 1G (Bruker e Caseira). O círculo indica a etapa 03. Seguida de têmpera ao forno.

3.4.1.a ESTUDO QUALITATIVO DE FASES DA FITA BRUKER (ETAPA 03)

Nesta fase do trabalho foram estudadas qualitativamente as possíveis fases que estão se decompondo e recristalizando ao longo das etapas de tratamento. Adota-se a relação de números e fases como apresentado na tabela 2.

A figura 103 referente à etapa 03 quando comparada com as etapas anteriores, não apresenta formação de fase amorfa, que é possível de ser observada pelo padrão da linha de base do difratograma, onde este não apresenta a concavidade típica da fase amorfa, que fica na região em torno de 20° a 45° (2 Theta). Entre essas fases presentes, observa-se o predomínio de prata, do quartzo e da fase Bi-2223.

As etapas 02 e 03 apresentadas nas figuras 83 e 102 respectivamente apresentam um crescimento considerável da fase Bi-2212 e Bi-2223 ao longo do processo de tratamento térmico com base na temperatura de decomposição peritética de 865°C.



Figura 103: Difratograma com uma análise qualitativa da etapa 00 (como Recebida) da fita da Bruker.

3.4.1.b ANÁLISE QUANTITATIVA (BRUKER)

Embora o difratograma não sugira uma presença substantiva de fases não cristalinas, uma análise quantitativa utilizando métodos mais sofisticados (FULLPROF e TOPAS) da amostra da Bruker na etapa 03 (recozimento), revela um valor de fase amorfa de 52% aproximadamente. É importante ressaltar que a não cristalinidade neste caso pode estar associado à presença de regiões nanocristalinas, regiões contendo grande quantidade de defeitos ou fases realmente amorfas.

Nesta etapa as fases sofreram mudanças significativas na fase Bi-2223 que recristaliza após da etapa 01 e seguindo até a etapa 03, acrescendo-se em 6% em massa neste momento, e tendo nesta a fase "amorfa" com um decréscimo de 21% como apresentado na figura 104 e na tabela 28.



Figura 104: Análise quantitativa do DRX da Fita Bruker na etapa 03, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS

R-Valor						
Rexp : 5.83 Rwp : 9.99 Rp : 7.44 GOF : 1.71 Rexp`: 7.33 Rwp`: 12.56 Rp` : 9.77 DW : 0.39						
Análise Quantitativa, %massa						
	<u>Rietveld</u>	Normalizado	<u>Original</u>			
Fase Amorfa	0	47.156	52.396			
1 "2223 (91970)"	40.662	21.488	23.875			
2 Ag	27.139	14.341	15.935			
3 "2122 (65862)"	0.006	0.003	0.003			
4 "2201 (67426)"	1.286	0.680	0.755			
5 "Ca2CuO3 (68885)"	1.906	1.007	1.119			
6 "2212Pb (69885)"	8.352	4.413	4.904			
7 *"Quartz low"	18.924	10.000	0.000			
8 "Ca2PbO4 (36629)"	0.863	0.456	0.507			
9 "Bi10Sr10Cu5O29 (65557)"	0.861	0.455	0.506			

Tabela 28: Valores Quantificados com e sem padrão interno para a fita da Bruker na etapa 03.

3.4.1.c RESULTADO DE MEV PARA FITA COMERCIAL (BRUKER)

Após o tratamento térmico surgem fases cristalinas que foram detectadas pelo DRX como apresentado na figura 104. Essas fases também podem ser vistas através do EDS e distribuídas ao longo da amostra. A figura 105 apresenta pontos globulares que são característicos de fases fora do sistema BSCCO como já visto em trabalho anterior (BISPO, 2008). Nesta mesma etapa o seu resultado de EDS é apresentado na figura 106 na tabela 29.



Figura 105: Micrografia transversal da fita da Bruker (Etapa 03). Análise da região 1.





Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc
0	Ka	0.21	0.118	0.792
Al	Ka	2.17	0.380	2.797
Ca	Ka	4.40	0.542	2.249
Cu	Ka	79.74	2.306	88.828
Sr	La	2.71	0.425	5.335
				100.000

Tabela 29: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 105 e 106.

Na figura 107 foi feito EDS na região clara apresentado nos pontos 2 e 1 identificados na figura 108, onde os picos dos elementos mais intensos são indicados na tabela 30. Há existência de bismuto em grande intensidade e uma presença de Ag que pode estar difundida na cerâmica.



Figura 107: Micrografia transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 01). Análise das regiões 1 e 2.



Figura 108: Espectrograma de EDS da figura 107.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
Ca	Ka	131.67	2.963	8.924
Cu	Ka	189.29	3.552	20.850
Sr	La	124.42	2.880	17.515
Ag	La	100.52	2.589	16.567
Bi	La	63.65	2.060	36.145
				100.000

Tabela 30: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 107 e 108.

Na figura 109 foi feito EDS, como visto na região clara apresentado no ponto 3 identificado na figura 110 os picos dos elementos mais intensos e indicados na tabela 31. A existência de uma fase rica em cobre em grande intensidade é comum ao longo da fita após o tratamento térmico gerado na etapa 03.



Figura 109: Micrografia transversal da fita da Bruker como recebida (Etapa 03). Análise da região 3.



Figura 110: Espectrograma de EDS das regiões 1 e 2.

Elt.	Line	Intensity	Error	Conc
		(c/s)	2-sig	
Ca	Ka	165.75	3.324	10.420
Cu	Ka	669.67	6.681	67.600
Sr	La	53.42	1.887	12.752
Bi	La	19.10	1.128	9.229
				100.000

Tabela 31: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 109 e 110.

3.4.1.d RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA R(T) (ETAPA 03)

A fita recuperou a Tc como apresentado na figura 111. Sua Tc após o tratamento ficou em 108K aproximadamente.



3.4.1.e RELAÇÃO ENTRE TENSÃO E CORRENTE V(I) (BRUKER)

Houve uma recuperação na corrente crítica como apresentado na figura 112, que na etapa 02 (recristalização) esta indicava uma I_c próximo a 14A, contudo após o tratamento térmico (Etapa 03), a I_c evolui para aproximadamente 36A. Este resultado é devido à parcela de fase "amorfa" e de outras fases cristalinas não supercondutoras, que atuam dificultando a passagem de corrente.




Os difratogramas da fita "caseira" apresentam uma recristalização da fase 2223 durante os processos nas etapas 01, 02 e 03 e não houve uma aparente diminuição da fase amorfa como indicado na figura 113, que é possível de ser observada pelo padrão da linha de base do difratograma, que apresenta a concavidade típica de fase amorfa não cristalina, que fica na região em torno de 20° a 45°(2 Theta-graus).



Figura 113: Difratograma com uma análise qualitativa da etapa 03 da fita Caseira.

3.4.2.b ESTUDO QUANTITATIVO DE FASES DA FITA "CASEIRA"

Durante o tratamento térmico sofrido pela fita "caseira", foi visto que a porcentagem de fase amorfa já se encontrava relativamente alta como apresentado na figura 55 da fita antes dos tratamentos térmicos.

A decomposição prevista pelas análises de DTA e TGA foi consistente com a proposta deste trabalho. A fita se decompôs a 865°C em 0,6h, sendo este um valor inferior do usado para amostras de *"bulk"* (BISPO, 2008), que levavam um tempo de decomposição de 2h a 870°C. Isso é devido a relação prata e material que na fita é de 2:1 quando para as amostras em *"bulk"* que era de 1:1.

Os resultados da evolução das etapas de tratamento após a etapa 00 (antes dos tratamentos térmicos) apresentaram nas figuras 64, 83 e 102 e representam respectivamente as etapas 01, 02 e 03. Estas etapas sofreram mudanças significativas na fase Bi-2223 que recristaliza com um aumento da etapa 01 até a etapa 03 em 6% em massa, a fase

amorfa sofre um decréscimo de 21% como apresentado na tabela 32 e na figura 114. É oportuno observar que esta presença de fases não cristalinas foi ignorada em alguns estudos realizados anteriormente, por conta da pouca disseminação de métodos de quantificação de análise por difração de raios-x.



Figura 114: Análise quantitativa do DRX da Fita Bruker na etapa 03, através do método de Rietveld. Programa usado: TOPAS

R-Valores						
$Peyn \cdot 123$ $Pwn \cdot 030$ $Pn \cdot 70$		2 20				
1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1		2.20				
Rexp:8.70 Rwp:19.15 Rp:18	5.66 DW	: 0.26				
Valores quantificados, %massa						
•	Rietveld	Normalizado	Original			
Fase Amorfa	0	47.306	52.562			
1 "2223 (91970)"	28.340	14.933	16.593			
2 Ag	1.351	0.712	0.791			
3 "2122 (65862)"	2.821	1.486	1.652			
4 "2201 (67426)"	4 "2201 (67426)" 4.067 2.143 2.381					
5 "Ca2CuO3 (68885)" 24.006 12.650 14.055						
6 "2212Pb (69885)" 18.040 9.506 10.562						
7 *"Quartz low"	18.977	10.000	0.000			
8 "Ca2PbO4 (36629)"	2.397	1.263	1.403			

Tabela 32: Valores Quantificados com e sem padrão interno para a fita Caseira na etapa 03.

3.4.2.c RESULTADOS OBTIDOS POR MEV/EDS ("CASEIRA")

Na figura 115 foi feito EDS e gerada a tabela 33, para definir o que é visto na região clara apresentado no ponto 1 identificado na figura 116 que indica os picos dos elementos mais intensos, tendo como elemento mais abundante o Bismuto o que projeta a possibilidade de ser uma fase da família BSCCO. A existência de uma fase rica em Bismuto em grande intensidade é comum ao longo da fita após o tratamento térmico gerado na etapa 03.



Figura 115: Micrografia transversal da fita caseira como recebida (Etapa 03). Análise da região 1.



Figura 116: Espectrograma de EDS da figura 115 com ênfase na região 1.

Elt.	Line	Intensity	Error	Atomic	Conc
		(c/s)	2-sig	%	
Ca	Ka	4.63	0.555	11.598	3.427
Cu	Ka	12.51	0.913	30.662	14.364
Sr	La	3.23	0.464	7.244	4.679
Pb	La	5.62	0.612	20.219	30.886
Bi	La	7.90	0.726	30.276	46.644
				100.000	100.000

Tabela 33: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 115 e 116.

Inúmeras regiões escuras se formaram após a última etapa de tratamento e o que se verifica que são regiões ricas em Cobre e prata difundida em pequena escala. A figura 117 apresenta na região 1 fase rica em cobre. O EDS da figura 118 e a tabela 34 indicam esta afirmação.



Figura 117: Foto transversal da fita caseira como recebida (Etapa 03). Análise da região 1.



Figura 118: Espectrograma de EDS da figura 117 com ênfase na região 1.

Elt.	Line	Intensity	Error	Atomic	Conc	
		(c/s)	2-sig	%		
Ca	Ka	42.50	1.683	14.174	6.896	
Cu	Ka	175.85	3.424	48.698	37.566	
Sr	La	20.20	1.160	8.288	8.815	
Ag	La	78.48	2.287	21.509	28.165	
Pb	La	5.24	0.591	1.880	4.729	
Bi	La	14.59	0.986	5.451	13.829	
				100.000	100.000	

Tabela 34: Resultados quantitativos do EDS das Figuras 117 e 118.

A região na figura 119 apresenta uma fratura que foi causada possivelmente na preparação da amostra, contudo isso apresenta uma informação importante quanto à fragilidade da fita após o tratamento, visto que na etapa como recebida (etapa 00), ela passou pelo mesma preparação para o MEV e não houve nenhuma degradação ou trinca relevante além do visto pela compactação do pó na etapa 00.



Figura 119: Fita 1G da Bruker com ruptura ao longo da fita. Etapa 03

3.4.2.d RELAÇÃO R(T) DA AMOSTRA "CASEIRA" (ETAPA 03)

Na figura 120 apresenta uma possível transição a 82K, sabendo que o erro está próximo \pm 0,002 m Ω que isso está indicando que seja possível a transição. As variações sofridas de resistência em determinados intervalos de temperatura pode se atribuído à percolação da corrente ao longo do material e o efeito de determinados intervalos de temperatura.



Figura 120: R(T) da amostra "caseira" após tratamento na etapa 03.

3.4.2.e RELAÇÃO V(I) DA AMOSTRA "CASEIRA" (ETAPA 03)

Na figura 121 é apresentada uma transição dentro do intervalo de 10A>Ic>15A. Isso indica que houve um resultado positivo quanto à formação de fase supercondutora.



Figura 122: V(I) da amostra "caseira" após tratamento na etapa 03.

3.5 AVALIAÇÃO GLOBAL DOS RESULTADOS

3.5.1 RESULTADOS QUALITATIVOS DE DRX 3.5.1.a BRUKER

A princípio a fase Bi-2223 se encontra em maior intensidade e sofre uma diminuição relativa durante a etapa 01. Na etapa 02 os picos relacionados com a fase Bi-2212 aumentam e os picos de Bi-2223 diminuem. Na etapa 03 as intensidades dos picos parecem permanecer constantes, contudo outras fases cristalinas aumentaram suas intensidades. Não foi observado de forma clara o possível aumento da fase "amorfa".

3.5.1.b CASEIRA

Na etapa 00 fita apresentava inúmeros а picos correspondentes a várias possíveis fases. A de maior intensidade nesta etapa correspondia à fase Bi-2223. Na etapa 01 houve um aparente crescimento de fase amorfa, e a diminuição dos picos correspondentes a fase Bi-2223 é notada. Nesta etapa ocorre a cristalização da fase Bi-2201 e Ca₂PbO₄. Da etapa 02 à etapa 03 as fases permanecem as mesmas, contudo ocorre um aumento significativo dos picos de Bi-2223 e Bi-2212. A fase amorfa aparentemente, quando comparada à etapa 00, indica uma diminuição na linha de base.

3.5.2 RESULTADOS QUANTITATIVOS 3.5.2.a BRUKER

A relação das fases amorfa e cristalinas com ênfase na Bi-Bi-2223, é apresentada na tabela 35.Com os dados da tabela, pode-se construir o gráfico da figura 123. Deve-se destacar que existe uma alteração entres as fases cristalinas não mencionadas neste, que pode ter sua relevância no aumento da fase Bi-2223. Contudo a fase amorfa indica uma relação de compensação entre ela e a fase Bi-2223. Ao se retirar a fase amorfa, e ao normalizar o restante das fases em destaque, como apresentado na tabela 36, a figura 124 indica que a fase Bi-2223 tem decaimento na etapa 2 e a fase amorfa cresce consideravelmente. A razão deste processo pode estar relacionada à têmpera em ar que significa uma taxa de resfriamento finita e passando por regiões de equilíbrio que facilitam a formação de outras fases cristalinas. Além deste fato, existe o questionamento quanto à longa permanência do material em alta temperatura no início do resfriamento que pode estar gerando maior fração de amorfo, já que a faixa de temperatura encontra-se próxima da temperatura de decomposição da fita (880°C), sendo que o tratamento de decomposição peritética iniciou-se a 865°C, terminando na etapa 2 em questão a 850°C.

Etapa	00	01	02	03	
Bi-2223	8,75 %	19,03% 8,54%		23,87%	
Bi-2212	1,11%	2,99%	1,35%	0%	
"Amorfo"	79,45%	59,73%	83,62%	52,39%	
Outras					
fases	10,7%	18,25%	6,49%	23,74%	

Tabela 35: Relação das frações das fases cristalinas nas diversas etapas da amostra Bruker com a inclusão da fase amorfa.



Figura 123: Gráfico indicando a evolução das fases cristalinas e "amorfa" na fita 1G da Bruker, durante as etapas de tratamento térmico. Os valores encontram-se normalizados.

Etapa 00		01	02	03	
Bi-2223	36,65%	79,72%	35,77%	100%	
Bi-2212	4,65%	12,52%	5,65%	0%	
Outras					
fases	44,82%	76,45%	27,18%	99,45%	

Tabela 36: Relação das frações das fases cristalinas nas diversas etapas da amostra Bruker sem a inclusão da fase amorfa.



Figura 124: Gráfico indicando a evolução das fases cristalinas na fita 1G da Bruker, durante as etapas de tratamento térmico. Os valores encontram-se normalizados.

3.5.2.a

"CASEIRA"

De forma diferente do que ocorre com a Bruker, há o crescimento da fase Bi-2223 e o decaimento da fase amorfa, como apresentado na tabela 37 e na figura 125. Ao se retirar a fração amorfa, entra em destaque a fração de fases cristalinas que sofrem um aumento proporcional ao da fase Bi-2223, ou seja, o crescimento gerado na fase Bi-2223 <u>não</u> está sendo totalmente contribuído pelas outras fases como apresentado na figura 126 e indicado pelos seus valores normalizados na tabela 38. Contudo, destaca-se a fase Bi-2201 que sofre uma redução, enquanto a fase Bi-2223 cresce, ou seja, além de parte da fase amorfa, a fase cristalina Bi-2201 pode estar contribuindo para o aumento da fração cristalina da fase Bi-2223.

Etapa	apa 00		02	03	
2223	4%	10,86%	12,39%	16,59%	
2212	2,29%	0,39%	5,82%	10,56%	
Amorfo	82,07%	73,24%	69,13%	52,56%	
Outras					
fases	6,11%	14,13%	10,13%	17,91%	
2201	5,53%	1,38%	2,53%	2,38%	

Tabela 37: Relação das frações das fases cristalinas nas etapas da amostra caseira com a inclusão da fase amorfa.



Figura 125: Gráfico indicando das evoluções das fases cristalinas e amorfo na fita 1G da caseira, durante as etapas de tratamento térmico. Os valores encontram-se normalizados.

Etapa	00	01	02	03	
2223	22,33%	60,63%	69,17%	92,62%	
2212	12,78%	2,17%	32,49%	58,96%	
Outras					
fases	34,11%	78,89%	56,56%	100%	
2201	30,87%	7,70%	14,12%	13,28%	

Figura 38: Relação das frações das fases cristalinas nas etapas da amostra caseira com a exclusão da fase amorfa.



Figura 126: Relação das frações das fases cristalinas nas etapas da amostra caseira com a exclusão da fase amorfa. Os valores encontram-se normalizados.

3.5.3 MEV/EDS DAS FITAS 1G 3.5.3.a BRUKER

Existem cerca de 8 fileiras de prata, que formam o estado multifilamentar da fita 1G da Bruker, que se destaca pela proporção de prata e cerâmica de aproximadamente 2,5 vezes. Durante as etapas, houve pouca mudança na microestrutura. O surgimento de regiões ricas em Cu e Ca, se destacam ao longo do material cerâmico. Em algumas regiões da estrutura cerâmica foi apresentado através do EDS o surgimento de prata após os tratamentos térmicos.

3.5.3.b CASEIRA

A Fita caseira possui uma estrutura monofilamentar, como uma proporção de 1,2 vezes de prata revestindo a cerâmica. Ao se observar a sua microestrutura na etapa 00, é visto que existe uma distribuição homogênea dos grãos, que se encontram compactados, todavia não havendo sinterização da mesma. Destacam-se nesta etapa as fases ricas em bismuto e cobre, indicando a possível existência de estruturas cristalinas do sistema BSCCO (Bi-2223, Bi-2212 e Bi-2201). Durante as etapas subsequentes há um aumento de regiões ricas em estrôncio, cobre e bismuto. E ao final da última etapa, a cerâmica encontrou um grau de densificação maior que nas etapas 01, 02, contudo se torna aparentemente mais frágil e se destaca mecanicamente da cobertura de prata.

3.5.4 RELAÇÃO DE R(T) ENTRE AS ETAPAS DE TRATAMENTO

3.5.4.a BRUKER

Os valores de R(T) não sofrem variação de T_c quando comparadas as etapas 00, 02 e 03. Contudo na etapa 01 existe a ausência da Temperatura crítica apresentando variações descontínuas durante o resfriamento.

3.5.4.b

CASEIRA

A fita caseira não apresentou nenhuma mudança nos gráficos R(T), até a etapa 02, contudo na etapa 03, esta apresenta uma pequena queda na curva na temperatura de aproximadamente 82K, podendo indicar uma possível T_c .

3.5.5

RELAÇÃO DE V(I) ENTRE AS ETAPAS DE TRATAMENTO

3.5.5.a

BRUKER

A fita 1G multifilamentar da Bruker sofre variações no que se refere à corrente crítica como apresentado no gráfico da figura 127 e seus respectivos valores na tabela 39. Estes valores apresentam o processo de construção e reconstrução da corrente crítica de acordo com o tratamento térmico gerado em cada etapa.



Figura 127: Gráfico da evolução da lc da fita multifilamentar da Bruker ao longo das etapas de tratamento térmico.

Corrente Crítica (A)				
Etapa 00 40				
Etapa 01	25			
Etapa 02	14			
Etapa 03	36			

Tabela 39: Destaca os valores relativos às etapas de tratamento térmico da Bruker.

3.5.5.b

CASEIRA

As etapas caseiras 00, 01, 02 apresentaram estado ôhmico, contudo após o recozimento indicado pela etapa 03, houve uma indicação do estado não ôhmico, causado pela fase supercondutora. A I_c medida está entre 10A e 15A. Pode ser considerado um resultado aceitável, devido não ter passado pelos inúmeros processos de laminação e sinterização comumente utilizados para a formação desta fase.

Na tabela 40 foi feita uma relação entre a evolução da cristalinidade da fita multifilamentar da Bruker com a fita monofilamentar caseira. As duas fitas respondem de forma divergente quanto às mudanças na fase "amorfa". A Bruker possui uma capacidade de recuperação que não está ligada aparentemente com a diminuição da fase "amorfa". Na fita caseira, contudo, a diminuição do amorfo pode ter gerado uma melhora na cristalinidade e aumento da fase supercondutora. Esses resultados estão indicados na tabela 40 e podem ser correlacionados.

A fita multifilamentar da Bruker obtém vantagem nas inúmeras camadas de prata e cerâmica que minimizam a perda de chumbo, contudo a dopagem de PbO feita na fita monofilamentar "Caseira" pode ter compensado a perda significativa de chumbo da matriz cerâmica ao longo do tratamento térmico.

Os resultados do presente trabalho apontam para questões em aberto ou ainda não suficientemente exploradas na literatura. Em primeiro lugar destaca-se a questão da fase "amorfa" que acabou por ganhar uma dimensão tão grande quanto a questão da recristalização peritética da Bi-2223, que é a principal meta da rota de processamento aqui investigada. Apesar de a fase amorfa ter sido predominante nas amostras estudadas, a investigação da mesma pode abrir a porta para um melhor entendimento da microestruura e dos mecanismos de transporte de corrente neste supercondutor. Sobretudo, o estudo aprofundado da fase amorfa poderá elucidar a antiga questão da natureza do líquido em equilíbrio com a Bi-2223 e talvez até fornecer uma chave para o desenvolvimento de uma rota de processamento da Bi-2223 por fusão peritética e recristalização (POLASEK, 2002; POLASEK, 2009). Mais do que isso, há ainda a questão da presença de alta fração de "amorfo" na fita comercial como recebida. É importante lembrar que, no

presente trabalho, designamos por "amorfo" tudo o que apresenta baixa cristalinidade, incluindo o amorfo propriamente dito. A origem deste "amorfo" pode ser atribuída a diferentes fatores, que provavelmente estão ocorrendo em conjunto de modo que o que chamamos de "amorfo" seria a soma destas diferentes contribuições, a saber:

 amorfo oriundo do líquido transiente presente na região subsolidus durante a sinterização de fitas de Bi-2223 pelo processo OPIT convencional (GRINDATTO ET AL., 1998);

 regiões amorfas e/ou de baixa cristalinidade devidas a defeitos introduzidos no núcleo cerâmico pelos processos de trefilação e laminação das fitas (TRAUTNER ET AL., 1999);

 possível presença de nanocristais, o que pode ocorrer em função da morfologia dos grãos de BSCCO, na forma de plaquetas micáceas com alta razão de aspecto, cuja espessura pode ser submicrométrica ou nanométrica;

 fase amorfa devida à fase líquida oriunda da decomposição peritética da fase Bi-2223.

Outro resultado interessante do presente trabalho é a recristalização de Bi-2223 observada em ambas as fitas. Ainda que a fase Bi-2223 não seja predominante, a relação observada entre fase amorfa e Bi-2223, particularmente na fita caseira, sugere que a Bi-2223 pode se formar a partir do líquido peritético, o que está de acordo com (POLASEK, 2009). A confirmação deste indícios requer estudos mais acurados da composição local do amorfo e análises *in situ* buscando verificar a dinâmica de transformação de fases envolvida em todo o processo.

A crescente disseminação do método de Rietveld mostrou-se uma ferramenta poderosa que pode e deve ser mais explorada futuramente a fim de elucidar a síntese e o comportamento de materiais altamente complexos como o supercondutor Bi-2223.

171

Resultados/ Análises			DR	X/Rietveld				
	Bi- 2223 (%)	Bi- 2212 (%)	Bi- 2201 (%)	*Outras Fases Secundárias (%)	**"Amorfo" (%)	MEV/EDS	Тс (К)	lc (A)
Fitas/Etapas								
B00	8,75	0	0,21	11,59	79,45	Boa distribuição da fase 2223 ao longo da fita, não apresenta de forma identificável outras fases.	~108	-86
C00	4,00	2,29	5,53	6,11	82,07	Amostra em pó compactado com distribuição regular de poucas fases ricas em Cu e Ca ao longo da fita.	Não Observado	Não Observado
B01	19,03	2,99	1,32	16,93	59,73	Aparecimento de pequenas regiões com alto teor de Cu distribuído em grande maioria na parte central da fita. A matriz acinzentada apresenta picos intensos de Bi.	Não Observado	-25
C01	10,86	0,39	1,30	14,21	73,24	A sinterização é visível com regiões escuras nas bordas ricas em Cu e regiões menores no centro rico em Ca. A matriz acinzentada apresentou possíveis fases Ricas em Bi.	Não Observado	-16
20i 51236/C	8,54	1,35	5,35	1,15	83,62	Aumento de regiões com alto teor de Cu que estão distribuídas aleatoriamente.	~105	.41
tio - Certificação Digital Nº 082 Ř	12,39	5,82	2,53	10,13	69,13	As trincas surgem nas laterais e centro da fita, o que não ocorre na etapa anterior de decomposição peritética. As Regiões escuras ricas em Cu diminuem e existe o aumento das regiões com maior intensidade de Ca distribuída aleatoriamente. A matriz possui grande intensidade de possíveis fase ricas em Bi e Sr.	-88	Não Observado
-20 -20 -20 -20 -20 -20 -20 -20 -20 -20	23,87	0	0,75	22,99	52,39	As regiões escuras diminuíram em comparação com a etapa 02 de recristalização. A matriz mantêm-se com altas intensidades de Bi e Sr.	-108	<i>.</i> 61
C03	16,59	10,56	2,38	17,91	52,56	Regiões com fases secundárias diminuíram consideravelmente. Houve bastante densificação, porém aparentemente gerou uma estrutura com trincas mais acentuadas quando comparadas a etapa 01 e 02	-82	Entre 10 a 15

Tabela 40: Comparativo de resultados entre fitas 1G- Considere *Outras: Ca₂PbO₄, $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{10}$, CuO, CaCuO₂, etc., e **"Amorfo": Amorfo + baixa cristalinidade (defeitos, lamelas finas, nanofases).