ESTUDO DA FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DE FASES VIA *QUENCHING* DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE FIOS E FITAS SUPERCONDUTORAS MULTIFILAMENTARES DE Ag/Bi2212

Beatriz R. C. de Menezes⁽¹⁾ ; Eric E. Hellstrom⁽²⁾ ; Durval Rodrigues Jr.⁽¹⁾ ⁽¹⁾Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo

⁽²⁾Department of Mechanical Engineering, Applied Superconductivity Center, Florida State University

Polo Urbo-industrial, Gleba AI-6, Caixa Postal 116, Lorena, SP 12600-970 beatriz_menezes@alunos.eel.usp.br; durval@demar.eel.usp.br

RESUMO

O supercondutor de Bi2212 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$) é bastante promissor para aplicações de transporte de corrente em altas temperaturas. Entretanto, suas propriedades e características finais são sensíveis a mudanças em sua microestrutura e são afetadas pela temperatura de sinterização e taxa de resfriamento durante os tratamentos térmicos. Neste trabalho foi estudada a influência destes tratamentos no processamento de fios e fitas de Bi2212. No perfil de tratamento térmico foram incluídos quenchings em cinco temperaturas distintas (875°C, 878°C, 884°C, 889°C e 896°C) visando analisar a formação e evolução de fases. Assim, foi possível estudar as etapas de tratamento térmico visando sua otimização. As amostras obtidas foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e WDS. Os resultados indicam que tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 890°C mantêm a estequiometria mais homogênea. Acima dessa temperatura o material está parcialmente fundido, permitindo a formação de fases indesejáveis não supercondutoras. Entretanto, baixas temperaturas máximas de tratamento, em torno de 884°C, são suficientes para permitir a completa sinterização.

Palavras-chave: supercondutividade, Bi2212, tratamentos térmicos, *quenching*, caracterização.

INTRODUÇÃO

Inicialmente, após a descoberta da supercondutividade, estudavam-se os comportamentos de metais a baixas temperaturas, sempre com a finalidade de encontrar materiais com temperaturas críticas T_c mais elevadas. Apenas com os estudos dos óxidos supercondutores foi possível observar maiores temperaturas $T_c^{(1,2)}$.

Em 1988, foi descoberto um óxido supercondutor formado pelo sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, o qual pode ser representado pela série Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_x ^(3,4). Para cada valor de "n" existe uma fase distinta. As fases mais estudadas são as correspondentes aos valores de n iguais a 1, 2 e 3. Para n=1, temos a fase Bi2201, representada por Bi₂Sr₂CuO_{6+δ} e com Tc≈30K. A fase correspondente a n=2 é a Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} com T_c≈80K. Para n=3, temos a fase Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} com T_c≈110K.

A fase estudada no presente trabalho é a Bi2212, correspondente a n=2. Por se tratar de uma cerâmica, suas propriedades estão ligadas à mudança em sua microestrutura e são fortemente afetadas pela temperatura de sinterização⁽⁵⁾. Entretanto, o tratamento térmico em determinadas temperaturas induz a formação de fases indesejáveis no material, especialmente fases não supercondutoras.

Para a análise das amostras em diferentes temperaturas durante o tratamento térmico é necessário a realização de *quenching*, para que ocorra o congelamento das fases formadas em cada temperatura, o qual também define as características e propriedades finais do material.

Neste trabalho foi estudada a formação e evolução de fases em temperaturas do tratamento térmico, buscando o melhor diferentes entendimento do sistema e a otimização dos tratamentos através de uma maior homogeneidade da fase Bi2212 e diminuição de formação das fases não supercondutoras indesejáveis. Para as análises foram realizadas caracterizações através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) e por dispersão dos comprimentos de onde de raios X (WDS).

3392

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Obtenção dos fios e fitas de Ag/Bi2212

As amostras utilizadas foram produzidas pela *Oxford Superconductors Inc. (OST)*, nos Estados Unidos e enviadas ao *Applied Superconductivity Center, Florida State University*, Tallahassee, FL, EUA como parte de um trabalho de pesquisa em colaboração internacional com o grupo de pesquisa do DEMAR-EEL-USP Lorena.

Por se tratar de um material composto por diferentes elementos (sistema Bi–Sr-Ca–Cu–O–Ag), a limitação no processo de fabricação está em formar um produto composto apenas pela fase desejada, em uma matriz de prata. A prata permite difusão de oxigênio durante os tratamentos térmicos e é o estabilizador eletrodinâmico do sistema.

Tratamentos térmicos dos fios e fitas de Ag/Bi2212 e caracterização

As amostras foram preparadas na forma de pequenos comprimentos (cerca de 5 cm) e colocadas em forno tubular na posição vertical. Foram, então, suspensas dentro do forno em sua região de homogeneidade de temperatura, em atmosfera de oxigênio. Ao atingir o estágio de tratamento térmico de interesse, a amostra era liberada e caia em um banho de óleo, para o *quenching*. Com isso, possibilitou-se a análise de formação e evolução de fases em cada etapa do tratamento térmico.

As amostras foram tratadas e preparadas metalograficamente no *Applied Superconductivity Center (ASC), University of Wisconsin, Madison*, WI, EUA no período de Outubro/2006 a Agosto/2007 e no *Applied Supercondutivity Center (ASC), National High Magnetic Field Laboratory*, em Tallahassee, FL, EUA após Setembro/2007. Estas preparações ocorreram baseadas na colaboração internacional existente com o DEMAR-EEL-USP Lorena.

O perfil de tratamento térmico básico, definido pela empresa Oxford Superconductors Inc. em cooperação com o ASC-NHMFL e o DEMAR-EEL-USP, é constituído por 4 etapas:

1°) Aquecimento lento até temperatura de fusão parcial ao redor de 890°C;

2°) Fusão parcial da amostra na temperatura de 890°C;

3°) Resfriamento até 830°C, abaixo da temperatura de fusão da amostra seguindo-se taxas de resfriamento de cerca de –5°C/h (12 horas para resfriar). Estas taxas de resfriamento permitiram a análise de formação e evolução de fases bem como a análise de texturização das amostras de Ag/Bi2212;

4°) Tratamento de recozimento isotérmico a 830°C, para crescimento e homogeneização dos grãos supercondutores sem alteração da texturização. Este tratamento térmico tem por objetivo induzir a transformação da fase Bi2201, formada durante o processo de fusão, novamente em Bi2212^(6,7).

A figura 1 apresenta o perfil de tratamento térmico utilizado. As amostras foram numeradas de Q1 a Q9 de acordo com a etapa de *quenching* utilizada no tratamento térmico e foram embutidas em baquelite. Foram feitas duas duplicatas das amostras em secções transversais e secções longitudinais.

As caracterizações foram realizadas no DEMAR-EEL-USP Lorena com a utilização do microscópio eletrônico de varredura LEO1450VP. Foram feitas análises com EDS para verificar a composição e homogeneidade das amostras. Com o WDS pôde-se realizar uma caracterização complementar ao EDS, mostrando, com uma maior certeza, as fases formadas durante o tratamento térmico.



Figura 1. Perfil do tratamento térmico utilizado para o processamento das amostras supercondutoras de Ag/Bi2212 até a temperatura máxima de 896°C. Os pontos marcados indicam as temperaturas onde foram realizados *quenching*, marcados por Q1 a Q9.

3394

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram analisadas cinco amostras obtidas em diferentes etapas do tratamento térmico, retiradas nas temperaturas de 875°C, 878°C, 884°C, 889°C e 896°C por *quenching*, numeradas de Q1 a Q9 de acordo com a figura 1. Estas amostras tiveram mudanças mais significativas entre as fases formadas nas diferentes temperaturas do tratamento. As figuras numeradas de 2 a 6 mostram as micrografias obtidas de cada amostra em secção transversal (a) e longitudinal (b). Os pontos marcados nas micrografias indicam as regiões de fases em que foram realizadas análises de EDS e WDS. Nas tabelas encontram-se as porcentagens atômicas de cada elemento químico encontrado e as fórmulas químicas aproximadas para análises em EDS. Essas caracterizações foram confirmadas utilizando WDS, com estequiometrias listadas nas últimas colunas das tabelas. As tabelas estão organizadas respectivamente para cada amostra analisada.

Os resultados obtidos para a amostra Q1, tratada até 875°C, mostram que a amostra apresentou uma microestrutura com porosidades, sem fases definidas, muito parecida com um aglomerado de partículas do pó precursor (sem fusão ou formação de novas fases preenchendo o volume). A amostra Q2, tratada até 878°C, também apresentou essas características, observadas principalmente na secção longitudinal. Para essas amostras a estequiometria Bi2212 foi mais presente.

Em todas as amostras, observou-se a presença de fases ricas em cobre e com ausência de bismuto. Entretanto, com o aumento da temperatura, houve uma maior formação dessas fases, como pode ser observado nas amostras Q4, Q6 e, principalmente, na Q9.

Pode-se observar também que, com o aumento da temperatura, há um maior alinhamento dos grãos, levando à texturização, importante para a otimização das propriedades de transporte nestes materiais supercondutores.





Figura 2. (a) Micrografia em MEV para o fio embutido Q1, tratado até 875°C, com secção transversal de Ag/Bi2212; (b) Micrografia em MEV para o fio embutido Q1, tratado até 875°C, com secção longitudinal de Ag/Bi2212.

Tabela 1. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q1, tratado até 875°C, com secção transversal da amostra de Ag/Bi2212.

	Bi	Sr	Ca	Cu	0	EDS	WDS
	16,45	13,96	6,79	14,64	32,07	$Bi_{2,4}Sr_{2,0}Ca_{1,0}Cu_{2,1}O_{4,7}$	
	5,76	13,09	7,12	30,83	29,75	Sr _{1,8} Ca _{1,0} Cu _{4,3} O _{4,2}	Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{5,1} O ₇
	16,46	18,31	9,61	1,76	42,98	$Bi_{1,7}Sr_{1,9}Ca_{1,0}O_{4,5}$	Bi _{1,5} Sr _{2,3} Ca _{1,0} O _{8,0}
\bigcirc	4,42	4,42	1,74	15,25	19,43	Poro/Impureza	Poro/Impureza

Tabela 2. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q1, tratado até 875°C, com secção longitudinal da amostra de Ag/Bi2212.

	Bi	Sr	Са	Cu	0	EDS	WDS
	15,21	13,21	7,98	16,68	25,23	$Bi_{1,9}Sr_{1,6}Ca_{1,0}Cu_{2,1}O_{3,2}$	
	1,13	11,36	8,83	36,46	23,60	Sr _{1,3} Ca _{1,0} Cu _{4,1} O _{2,7}	$Sr_{1,7}Ca_1Cu_{5,1}O_7$
	17,78	20,41	12,17	0,49	31,20	Bi _{1,5} Sr _{1,7} Ca _{1,0} O _{2,6}	$Bi_{1,5}Sr_{2,3}Ca_{1,0}O_{8,0}$
\bigcirc	6,77	6,38	3,41	8,37	15,51	Poro/Impureza	Poro/Impureza





(b)

Figura 3. (a) Micrografia em MEV para o fio embutido Q2, tratado até 878°C, com secção transversal de Ag/Bi2212; (b) Micrografia em MEV para o fio embutido Q2, tratado até 878°C, com secção longitudinal de Ag/Bi2212.

Tabela 3. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q2, tratado até 878°C, com secção transversal da amostra de Ag/Bi2212.

Bi	Sr	Ca	Cu	0	EDS	WDS
16,21	11,04	5,60	14,50	29,82	$Bi_{2,9}Sr_{2,0}Ca_{1,0}Cu_{2,6}O_{5,3}$	$Bi_{2,6}Sr_{2,3}Ca_1Cu_{2,9}O_{10}$
0,68	12,29	7,90	37,10	28,47	Sr _{1,5} Ca _{1,0} Cu _{4,7} O _{3,6}	Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{5,1} O ₇
16,67	19,40	10,26	0,54	32,65	Bi _{1,6} Sr _{1,9} Ca _{1,0} O _{3,2}	Bi _{1,5} Sr _{2,3} Ca _{1,0} O _{8,0}

Tabela 4. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q2, tratado até 878°C, com secção longitudinal da amostra de Ag/Bi2212.

	Bi	Sr	Са	Cu	0	EDS	WDS
	16,55	12,39	7,05	15,67	27,01	$Bi_{2,3}Sr_{1,7}Ca_{1,0}Cu_{2,2}O_{3,8}$	
	0,73	12,14	8,07	38,94	26,31	Sr _{1,5} Ca _{1,0} Cu _{4,8} O _{3,3}	Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{5,1} O ₇
	16,65	19,37	11,21	0,86	30,50	$Bi_{1,5}Sr_{1,7}Ca_{1,0}O_{2,7}$	Bi _{1,5} Sr _{2,3} Ca _{1,0} O _{8,0}
\bigcirc	1,80	1,32	0,84	2,77	2,61	Poro/Impureza	Poro/Impureza





(b)

Figura 4. (a) Micrografia em MEV para o fio embutido Q4, tratado até 884°C, com secção transversal de Ag/Bi2212; (b) Micrografia em MEV para o fio embutido Q4, tratado até 884°C, com secção longitudinal de Ag/Bi2212.

Tabela 5. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q4, tratado até 884°C, com secção transversal da amostra de Ag/Bi2212.

Bi	Sr	Са	Cu	0	EDS	WDS
17,92	11,29	5,35	13,70	31,78	$Bi_{3,3}Sr_{2,1}Ca_{1,0}Cu_{2,6}O_{5,9}$	$Bi_{2,6}Sr_{2,3}Ca_1Cu_{2,9}O_{10}\\$
0,45	11,53	7,65	35,10	29,74	Sr _{1,5} Ca _{1,0} Cu _{4,6} O _{3,9}	Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{5,1} O ₇
17,26	19,79	10,86	1,14	33,45	Bi _{1,6} Sr _{1,8} Ca _{1,0} O _{3,1}	Bi _{1,5} Sr _{2,3} Ca _{1,0} O _{8,0}

Tabela 6. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q4, tratado até 884°C, com secção longitudinal da amostra de Ag/Bi2212.

Bi	Sr	Са	Cu	0	EDS	WDS
17,28	10,12	5,78	14,09	30,87	$Bi_{2,6}Sr_{1,5}Ca_{1,0}Cu_{2,2}O_{4,1}$	$Bi_{2,6}Sr_{2,3}Ca_1Cu_{2,9}O_{10}$
0,25	10,93	8,13	35,45	27,37	Sr _{1,3} Ca _{1,0} Cu _{4,4} O _{3,4}	Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{5,1} O ₇
16,46	18,47	10,56	0,79	33,32	Bi _{1,5} Sr _{1,7} Ca _{1,0} O _{3,1}	$Bi_{1,5}Sr_{2,3}Ca_{1,0}O_{8,0}$





(b)

Figura 5. (a) Micrografia em MEV para o fio embutido Q6, tratado até 889°C, com secção transversal de Ag/Bi2212; (b) Micrografia em MEV para o fio embutido Q6, tratado até 889°C, com secção longitudinal de Ag/Bi2212.

Tabela 7. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q6, tratado até 889°C, com secção transversal da amostra de Ag/Bi2212.

Bi	Sr	Ca	Cu	0	EDS	WDS
17,62	11,62	6,08	14,29	34,22	$Bi_{2,9}Sr_{1,5}Ca_{1,0}Cu_{2,3}O_{5,6}$	$Bi_{2,6}Sr_{2,3}Ca_1Cu_{2,9}O_{10}$
0,64	11,67	7,62	35,15	31,80	Sr _{1,5} Ca _{1,0} Cu _{4,6} O _{4,2}	Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{5,1} O ₇
16,17	18,89	10,67	0,82	36,12	$Bi_{1,5}Sr_{1,8}Ca_{1,0}O_{3,4}$	Bi _{1,5} Sr _{2,3} Ca _{1,0} O _{8,0}

Tabela 8. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q6, tratado até 889°C, com secção longitudinal da amostra de Ag/Bi2212.

Bi	Sr	Ca	Cu	0	EDS	WDS
17,47	10,95	6,25	14,71	29,27	$Bi_{2,8}Sr_{1,7}Ca_{1,0}Cu_{2,3}O_{4,7}$	$Bi_{2,6}Sr_{2,3}Ca_1Cu_{2,9}O_{10}$
0,30	11,20	8,06	36,82	25,74	Sr _{1,4} Ca _{1,0} Cu _{4,6} O _{3,2}	$Sr_{1,7}Ca_1Cu_{5,1}O_7$
16,47	18,27	10,40	0,40	34,82	Bi _{1,6} Sr _{1,7} Ca _{1,0} O _{3,3}	$Bi_{1,5}Sr_{2,3}Ca_{1,0}O_{8,0}$





(b)

Figura 6. (a) Micrografia em MEV para o fio embutido Q9, tratado até 896°C, com secção transversal de Ag/Bi2212; (b) Micrografia em MEV para o fio embutido Q9, tratado até 896°C, com secção longitudinal de Ag/Bi2212.

Tabela 9. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q9, tratado até 896°C, com secção transversal da amostra de Ag/Bi2212.

Bi	Sr	Са	Cu	0	EDS	WDS
20,24	13,37	6,22	15,13	33,31	$Bi_{3,2}Sr_{2,1}Ca_{1,0}Cu_{2,4}O_{5,3}$	$Bi_{2,6}Sr_{2,3}Ca_1Cu_{2,9}O_{10}$
0,36	13,22	7,73	35,46	33,61	Sr _{1,7} Ca _{1,0} Cu _{4,6} O _{4,3}	$Sr_{1,7}Ca_1Cu_{5,1}O_7$
17,42	20,98	11,19	0,40	39,43	Bi _{1,5} Sr _{1,9} Ca _{1,0} O _{3,5}	$Bi_{1,5}Sr_{2,3}Ca_{1,0}O_{8,0}$

Tabela 10. Porcentagens atômicas dos elementos químicos encontrados no fio embutido Q9, tratado até 896°C, com secção longitudinal da amostra de Ag/Bi2212.

Bi	Sr	Са	Cu	0	EDS	WDS
14,59	10,16	5,66	13,92	26,84	$Bi_{2,6}Sr_{1,8}Ca_{1,0}Cu_{2,4}O_{4,7}$	Bi _{2,6} Sr _{2,3} Ca ₁ Cu _{2,9} O ₁₀
1,71	9,10	6,27	29,79	26,52	Sr _{1,4} Ca _{1,0} Cu _{4,7} O _{4,2}	$Sr_{1,7}Ca_1Cu_{5,1}O_7$
14,17	16,25	9,26	0,79	37,76	Bi _{1,5} Sr _{1,7} Ca _{1,0} O _{4,1}	$Bi_{1,5}Sr_{2,3}Ca_{1,0}O_{8,0}$

CONCLUSÃO

Para as amostras analisadas, pode-se observar que altas temperaturas no tratamento térmico, próximas de 890°C, propiciaram a formação de fases indesejáveis. Isso se deve ao fato de que, a essas temperaturas, o material está com uma grande quantidade de fase líquida, facilitando a formação de fases como a Bi2201 ou fases ricas em cobre.

Temperaturas muito baixas de tratamento não são suficientes para que ocorra a sinterização completa, ou seja, não são capazes de transformar totalmente o pó de Bi2212 em um material sólido.

Então, para obter melhores resultados, devem ser evitadas temperaturas muito baixas, abaixo de 875°C, e temperaturas muito altas, acima de 890°C, como temperatura máxima de tratamento térmico. A temperatura adequada encontrada por este estudo foi de cerca de 884°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MAJEWSKI P., J. Mater. Res., 15 (4) (2000).
- (2) MAJEWSKI P., et al., Physica C, 341-348 (2000) 517.
- (3) MAEDA, H., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 27, 1988, L209.
- (4) TARASCON, J. M., et al., Physical Review B, 13 1988.
- (5) YAN, H., LI, C., ZHOU, J., ZHU, W., HE, L., SONG, Y., YU, Y., *Materials Science and Engineering*, B88, 2002. p 62-67.
- (6) CURSINO, E., "Obtenção e caracterização de supercondutores de Bi2212 texturizados com introdução de centros artificiais de aprisionamento", 2010, Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.
- (7) LIU, H. B., et al., Physica C 316 1999. p 261.

STUDY OF THE FORMATION AND EVOLUTION OF PHASES THROUGH QUENCHING DURING HEAT TREATMENT OF MULTIFILAMENTARY Ag/Bi2212 SUPERCONDUCTING WIRES AND TAPES

Beatriz R. C. de Menezes⁽¹⁾ ; Eric E. Hellstrom⁽²⁾ ; Durval Rodrigues Jr.⁽¹⁾ ⁽¹⁾Department of Materials Engineering, Engineering School of Lorena, Universidade de São Paulo

⁽²⁾Department of Mechanical Engineering, Applied Superconductivity Center, Florida State University

Polo Urbo-industrial, Gleba AI-6, P.O. Box 116, Lorena, SP, Brazil 12600-970 beatriz_menezes@alunos.eel.usp.br; durval@demar.eel.usp.br

ABSTRACT

The Bi2212 superconductor ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$) is a promising material for applications with transport currents at high temperatures. However, the final superconducting properties and characteristics are dependent of the microstructure, which is affected by the heat treatment profile, mainly the maximum temperature and the cooling rate to room temperature. This work studied the influence of those parameters on the manufacturing of commercial Bi2212 wires and tapes. Five samples were prepared by quenching at five different temperatures during the heat treatment profile (875°C, 878°C, 884°C, 889°C and 896°C) in order to analyze the formation and evolution of phases. These samples enabled the analysis of the heat treatment profile at different stages. The samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS) and wavelength dispersive spectroscopy (WDS). The results show that heat treatment with temperatures below 890°C maintain a more homogeneous stoichiometry. Above this temperature the material is partly melted, allowing the formation of undesirable phases. However, low maximum temperatures of treatment, around 884°C, are enough to allow complete sintering.

Key-words: superconductivity, Bi2212, heat treatment, quenching, characterization.

3402