

PROCESSAMENTO DO SUPERCONDUTOR DE ALTA TEMPERATURA Bi-2212 NA FORMA MACIÇA¹

Alexander Polasek²
Luiz Antonio Saléh³
Carla Vital de Sena⁴
Márcio Antônio Sens⁵
Fernando Rizzo⁶
Eduardo Torres Serra⁷

Resumo

O óxido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) é um dos principais supercondutores cerâmicos de alta temperatura para o desenvolvimento de aplicações, seja na forma de fitas ou na forma maciça (bulk). No presente trabalho, investigamos o processamento de blocos maciços de Bi-2212 pelo método de fusão parcial. O pó precursor é prensado na forma de blocos, que são parcialmente fundidos, seguindo-se um resfriamento lento e recozimento isotérmico. Pós precursores com diferentes composições foram empregados e a adição de pó de prata ao precursor também foi estudada. Foram realizadas análises por DRX, MEV/EDS e DTA. A corrente crítica dos blocos (I_c) foi medida pelo método dos quatro pontos, em corrente contínua, à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). A fusão parcial produz a decomposição da fase Bi-2212 em líquido e fases sólidas. O resfriamento lento tende a promover a densificação do material e o crescimento de longos grãos texturizados de Bi-2212, o que favorece o transporte de corrente elétrica. Contudo, ocorre também a precipitação de fases secundárias que podem dificultar o transporte de corrente. Amostras com I_c acima de 100 A foram obtidas.

Palavras-chave: Supercondutor de alta temperatura; Bi-2212; Fusão parcial

PROCESSING OF Bi-2212 HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR IN BULK FORM

Abstract

The $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) oxide is one of the main high-temperature superconductors for application development. The present work reports our investigations on the partial melt processing of bulk Bi-2212. Precursors with different nominal compositions are mixed with silver powder, since this metal lowers Bi-2212 melting temperature and is believed to enhance its properties. The precursors are then uniaxially pressed into silver molds. Samples are analyzed by means of DTA, XRD and SEM/EDS. The critical current (I_c) of the processed blocks is measured by using the four-point method, at the liquid nitrogen temperature (77K). By partial melting, the Bi-2212 phase decomposes into liquid and solid phases. Slow cooling tends to promote bulk densification and texturization of Bi-2212 grains, favouring thus the current transport. However, precipitation of secondary phases may decrease the current transport capacity of the material. Samples with I_c above 100 A have been obtained.

Key words: High-temperature superconductors; Bi-2212; Partial melting

¹ Trabalho submetido para apresentação no 61º Congresso Anual da ABM, julho de 2006, Rio de Janeiro, RJ.

² DSc., Pesquisador, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Departamento de Tecnologias Especiais, Rio de Janeiro, RJ.

³ Técnico Sênior, CEPEL, Departamento de Tecnologias Especiais, Rio de Janeiro, RJ.

⁴ Estagiária de graduação, UFRJ, Departamento de Engenharia Elétrica, Rio de Janeiro, RJ.

⁵ MSc., Pesquisador, CEPEL, Divisão de Laboratórios do Fundão, Rio de Janeiro, RJ.

⁶ PhD, Professor Titular, PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, RJ.

⁷ DSc., Pesquisador Consultor, CEPEL, Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento, Rio de Janeiro, RJ.

INTRODUÇÃO

O óxido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) é um dos supercondutores de alta temperatura mais promissores para aplicações. Entre as características que possibilitam o seu emprego em diversos segmentos do setor elétrico destacam-se:⁽¹⁾ um largo campo de estabilidade química, em função da temperatura e composição; ausência de elementos altamente tóxicos; temperatura crítica de transição para o estado supercondutor ($T_c < 96\text{K}$) superior à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

Este material é um dos mais apropriados para a construção de limitadores de corrente de curto-circuito supercondutores (LCSC). O LCSC pode limitar picos de corrente em redes de alta tensão, utilizando a transição do estado supercondutor para o estado resistivo. A atuação é muito rápida, possibilitando a limitação da corrente anormal em milissegundos.⁽²⁾ Quando a corrente é tal que ultrapassa o valor de corrente crítica do supercondutor (I_c), ocorre a transição para o estado normal.

A I_c depende fortemente da microestrutura do material, aumentando com o grau de alinhamento preferencial dos grãos supercondutores e com a densidade do material cerâmico. A fase Bi-2212 pode ser produzida a partir da fusão do material precursor, o que favorece o aumento da densidade, bem como o alinhamento dos grãos, fator necessário para o transporte de altas correntes.⁽³⁾

No presente trabalho, investigamos o processamento de Bi-2212 na forma maciça, pelo método de fusão parcial, que consiste na fusão peritética da fase 2212 contida no precursor, seguida da recristalização e crescimento da mesma através de resfriamento lento e tratamento isotérmico subsequente. Valores de I_c superiores a 100 A e de densidade de corrente crítica (J_c) de até 800 A/cm^2 foram alcançados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram empregados pós precursores comerciais com as seguintes composições nominais: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Alfa Aesar, 1996) e $\text{Bi}_{2.16}\text{Sr}_{1.97}\text{Ca}_{0.88}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_{8+x}$ (Nexans Superconductors, 2005). Também utilizou-se um pó precursor de composição $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+x}$, sintetizado a partir de um mistura de óxidos e carbonatos, por reação no estado sólido a $750\text{-}860^\circ\text{C}/156\text{h}$, com moagens intermediárias em gral de ágata. No presente trabalho, este precursor é designado como “CEPEL”. Os precursores, com ou sem adição de pó de prata (Alfa Aesar 99.9%), foram prensados uniaxialmente em moldes de prata (Alfa Aesar 99.9%) com as seguintes dimensões: comprimento = 50mm, largura = 5mm, altura = 5mm. Este metal reduz a temperatura de início da fusão peritética (T_{solidus}) e facilita a formação da fase 2212.^(4,5) Os blocos assim obtidos foram tratados, nos moldes de prata, pelo método de fusão parcial, sob $p\text{O}_2 = 1\text{ atm}$. O processamento térmico consistiu em: I) fusão parcial do pó precursor a $890\text{-}910^\circ\text{C}$; II) resfriamento lento até 850°C ; III) tratamento a $850^\circ\text{C}/50\text{h}$; IV) resfriamento até 700°C , com mudança da atmosfera rica em oxigênio para uma atmosfera rica em nitrogênio ($p\text{N}_2 = 1\text{atm}$), sendo o material posteriormente resfriado ao forno até a temperatura ambiente. Cada etapa do processamento por fusão parcial foi realizado com um controle de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Os blocos foram nomeados de acordo com o pó precursor utilizado e com a presença ou não de pó de prata (Tabela 1). A T_{solidus} de cada pó precursor foi obtida por análise térmica diferencial (DTA). As fases presentes foram identificadas por difração de raios X (DRX), com radiação $\lambda\text{CuK}\alpha$. As microestruturas foram

analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). A I_c de cada bloco foi medida pelo método dos quatro pontos (critério de $1\mu\text{V}/\text{cm}$), em nitrogênio líquido (77K).

Tabela 1. Blocos produzidos, nomeados de acordo com o pó precursor empregado, a composição nominal e a porcentagem em peso de pó de prata previamente misturado ao precursor.

Bloco	Precursor	Composição nominal	Pó de Ag (% em peso)
A	Alfa Aesar	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	0
B	CEPEL	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+x}$	3
C	Nexans	$\text{Bi}_{2.16}\text{Sr}_{1.97}\text{Ca}_{0.88}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_{8+x}$	3
D	Nexans	$\text{Bi}_{2.16}\text{Sr}_{1.97}\text{Ca}_{0.88}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_{8+x}$	3
E	Nexans	$\text{Bi}_{2.16}\text{Sr}_{1.97}\text{Ca}_{0.88}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_{8+x}$	0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de DRX dos pós precursores mostraram que os mesmos contêm majoritariamente a fase 2212, além de $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{CuO}_3$ (2:1), $(\text{Ca},\text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (14:24), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+x}$ (Bi-2201) e CuO. Contudo, o precursor Alfa Aesar apresenta uma alta fração da fase 2:1. Os demais mostram balanços de fase típicos de materiais precursores de 2212.

As análises de DTA indicaram que a fusão peritética destes precursores se inicia a $890\text{-}900^\circ\text{C}$, em 1 atm de O_2 , o que está de acordo com dados da literatura.^(4,5) Deste modo, os blocos precursores foram processados por fusão parcial a $890\text{-}910^\circ\text{C}$, após o que observou-se, por DRX, que a 2212 continuava a ser a principal fase, mas em frações menores do que as encontradas nos precursores, devido ao aumento das frações de 2201, 2:1, 14:24 e ao surgimento de $\text{Bi}_9\text{Sr}_{11}\text{Ca}_5\text{O}_x$. Este resultado é coerente com as análises de MEV/EDS apresentadas na Figura 1, a qual mostra que a matriz consiste predominantemente de Bi-2212, além de precipitados correspondentes às demais fases citadas. A fase 2201 surge na forma de plaquetas alongadas, de tonalidade clara, imersas na matriz. A orientação destas plaquetas, especialmente na micrografia do bloco B, sugere a formação de textura da fase 2212. A 2201 tem a mesma morfologia micácea e o mesmo tipo de estrutura cristalina que a 2212, tendendo a formar textura do mesmo modo e com a mesma orientação.

As análises de EDS indicaram que a 2212 formada por fusão e recristalização apresenta, aproximadamente, as composições: $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_{0.95}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ (bloco A) e $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ (blocos B, C, D e E). Em relação às respectivas composições iniciais, há um empobrecimento em Sr e Ca e, com exceção do bloco A, há também uma redução do teor de Bi. Este empobrecimento em bismuto, estrôncio e cálcio está relacionado à segregação destes elementos para a formação de fases secundárias durante a fusão e o resfriamento lento. Já os precipitados de 2201 mostram uma composição em torno de $\text{Bi}_{2.0}(\text{Sr},\text{Ca})_{1.5}\text{CuO}_x$, conhecida como 2201 rica em cálcio, na qual os átomos de Ca substituem parcialmente os átomos de Sr.⁽⁵⁾

A formação de precipitados ocorre durante as etapas de fusão e de resfriamento lento. A fase Bi-2212 funde-se periteticamente de forma bastante complexa, em uma faixa de temperaturas, formando líquido e fases sólidas.^(4,5) Estas fases sólidas são, tipicamente, as mesmas fases observadas no presente trabalho, o que está de acordo com a literatura.^(1,3-5)

A temperatura máxima de processamento deve situar-se acima da T_{solidus} , mas não deve ser muito elevada, para reduzir-se a volatilização de bismuto e de oxigênio, bem como para evitar a segregação excessiva de fases secundárias que atrapalhem o transporte de corrente. Por outro lado, a temperatura máxima de processamento deve ser suficientemente alta para proporcionar a formação de um quantidade de líquido tal que permita o alinhamento adequado dos grãos e o aumento da densidade do cerâmico.

Em trabalhos anteriores, observamos que a fusão parcial a cerca de 900°C leva à formação de uma microestrutura aparentemente inadequada.^(6,7) Contudo, nos referidos estudos, as amostras aquecidas a $T > 895^{\circ}\text{C}$ apresentaram valores de corrente crítica maiores do que os das amostras aquecidas a temperaturas inferiores. O precursor empregado na ocasião fora obtido por reação no estado sólido, nas mesmas condições e com a mesma composição do precursor CEPEL utilizado no presente trabalho. Esta composição nominal pertence à região monofásica da 2212.⁽⁵⁾

A mistura prévia com pó de prata reduz a perda de oxigênio durante a fusão, facilitando a recomposição posterior da 2212.^(4,7) O controle do teor de oxigênio também influencia fortemente no valor da temperatura crítica de transição (T_c) desta fase e, por conseguinte, no valor de I_c à temperatura do nitrogênio líquido.^(6,7) Deste modo, é necessário o uso de atmosfera rica em oxigênio, com uma etapa final de tratamento em atmosfera rica em nitrogênio, para otimização do teor de oxigênio da fase 2212.

A taxa de resfriamento lento ($5^{\circ}\text{C}/\text{h}$) e a temperatura de recozimento (850°C) empregadas no presente estudo correspondem a valores ótimos da literatura.^(3,6) O estágio de recozimento a 850°C tem por objetivo a continuidade do processo de formação e crescimento da Bi-2212, iniciado durante o resfriamento lento. No entanto, pode ocorrer coalescência de partículas de fases secundárias durante o recozimento, o que pode ter influído na formação de precipitados grosseiros observados, principalmente, no bloco A.

A formação da fase 2201 merece uma atenção especial, pois esta pertence ao mesmo sistema da 2212 (Bi-Sr-Ca-Cu-O), sendo também supercondutora, mas a temperaturas bem mais baixas ($T_c = 8\text{-}20\text{K}$). Portanto, a formação desta fase também é prejudicial ao transporte de corrente à temperatura do nitrogênio líquido (77K). Contudo, a fase 2201 cristaliza-se diretamente a partir da fase líquida, ao contrário da 2212, que forma-se periteticamente.⁽⁵⁾ Deste modo, a 2201 tende a formar-se mais rapidamente do que a 2212, sendo este um dos motivos pelo qual emprega-se uma taxa de resfriamento extremamente lenta, de modo a permitir a recristalização de altas frações de 2212. As análises por DRX e por MEV/EDS mostraram frações significativas de 2201, ainda que não muito elevadas, mas que poderiam ser minimizadas através da otimização do processo.

É importante observar que a presença de fases secundárias é necessária para o ancoramento de vórtices magnéticos. Ainda que, no estado supercondutor, haja expulsão do campo magnético (Efeito Meissner), os supercondutores de alta temperatura crítica são supercondutores do tipo II, nos quais há a presença de um estado misto, em que vórtices magnéticos coexistem com o estado supercondutor. A movimentação destes vórtices leva à dissipação de energia, sendo portanto necessário o ancoramento dos mesmos em fases secundárias e em defeitos. Este ancoramento de vórtices é essencial para a performance do supercondutor. Contudo, a fração e o tamanho das fases secundárias devem ser otimizados, pois

um excesso de precipitados, principalmente os mais grosseiros, atrapalha o transporte de corrente.

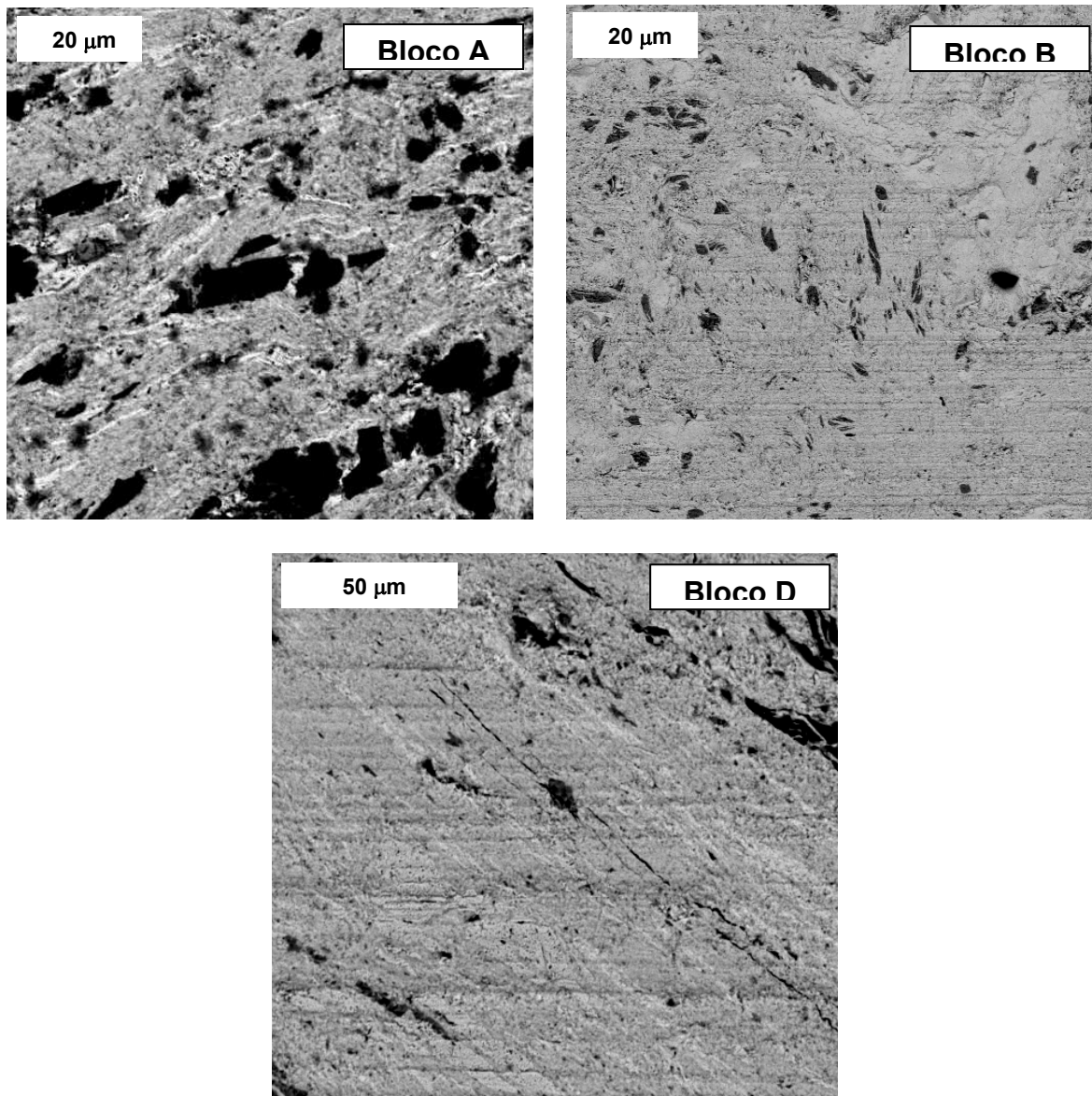


Figura 1. Imagens de MEV, por elétrons retroespalhados, da seção transversal dos blocos A, B e D, processados por fusão parcial a 900°C, em 1 atm O₂: matriz - 2212; plaquetas brancas - 2201; fases secundárias escuras: 2:1, 14:24 e Bi₉Sr₁₁Ca₅O_x.

A densidade do material obtido também é fundamental para o transporte de corrente. A fusão parcial deve ser tal que promova a formação de líquido suficiente para densificar o material. O efeito da densidade pode ser claramente observado na Figura 2, a qual mostra micrografias dos blocos C e D, ambos obtidos a partir do precursor Nexans. No bloco C, processado a 895°C, não houve formação de líquido em teor suficiente para tornar o material denso, o que levou à uma porosidade relativamente alta. Por outro lado, o bloco D, processado a 900°C, mostrou-se bem mais denso. O valor de I_c destes blocos foi coerente com a porosidade dos mesmos, tendo o bloco C apresentado $I_c = 0$ A, enquanto que o bloco D alcançou $I_c = 126$ A, como pode ser observado na Figura 3. Esta comparação também mostra que a

microestrutura e a performance do material são muito sensíveis à pequenas variações da temperatura máxima de processamento. Quanto aos blocos A, B e E, suas micrografias por elétrons secundários são similares à do bloco D, indicando que estes blocos também apresentaram porosidade relativamente baixa. Portanto, apenas o bloco processado a $T = 895^{\circ}\text{C}$ mostrou alta porosidade, enquanto que os demais, processados a $T = 900\text{-}910^{\circ}\text{C}$ ficaram bem mais densos, devido à formação de maior fração de fase líquida.

A Tabela 2 apresenta os valores de I_c e de J_c (I_c / área da seção transversal) dos blocos estudados no presente trabalho. Os resultados obtidos não são suficientes para mostrar o efeito da presença de pó de prata. Entretanto, como já mencionado anteriormente, outros trabalhos indicam que a mistura com pó de prata é benéfica.^(4,6,7) Quanto à influência do precursor empregado, os melhores resultados foram obtidos com os blocos D e E, produzidos com o precursor Nexans. Como descrito acima, o resultado obtido com o bloco C, produzido a partir do mesmo precursor, foi atribuído à temperatura máxima de processamento. No caso do bloco A, o precursor apresentou uma fração elevada da fase 2:1, o que deve estar relacionado à alta fração de precipitados grosseiros e à corrente crítica nula obtidas após o processamento deste bloco. O bloco B mostrou um resultado intermediário. Como este bloco foi processado sob as mesmas condições que o bloco D e tem uma composição nominal relativamente próxima à deste último, os resultados obtidos sugerem que o precursor Nexans (bloco D) é superior ao precipitado obtido por reação no estado sólido (bloco A). Fitas supercondutoras com alta performance já foram produzidas a partir do precursor Nexans.⁽⁸⁾ Por outro lado, valores de I_c e de J_c bem superiores aos alcançados no bloco B já foram obtidos a partir de precursores com a mesma composição nominal e sintetizados de modo similar ao precursor empregado neste bloco.^(6,7) Isto leva a crer que o processamento do bloco B ainda poderia ser otimizado, sendo necessária a produção de novas amostras a partir do mesmo precursor, mas variando-se os parâmetros de processamento, para uma comparação mais conclusiva entre os diferentes precursores empregados.

O valor de J_c alcançado pelo bloco D (800 A/cm^2) é bastante razoável, em termos de amostras de 2212 na forma de bulk. Contudo, valores maiores podem ser alcançados através da otimização do processamento por fusão parcial.

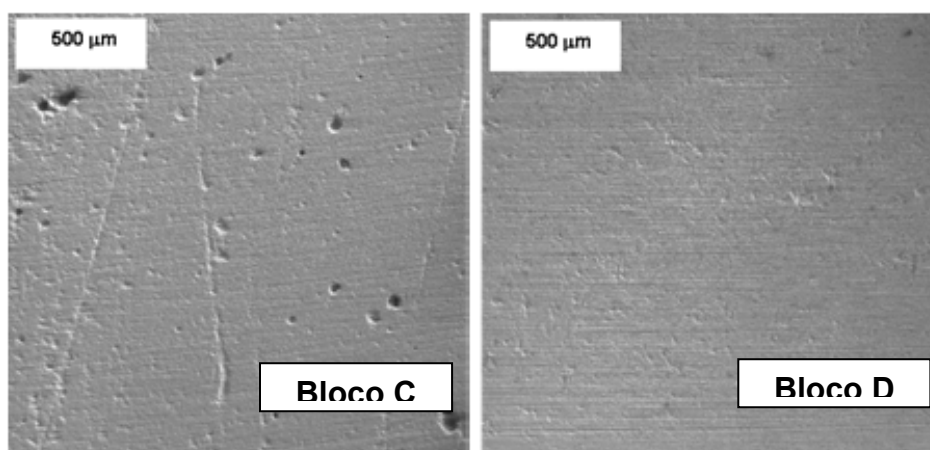


Figura 2. Imagens de MEV, por elétrons secundários, da seção transversal dos blocos C e D, processados por fusão parcial a 895°C e 900°C , respectivamente, em 1 atm O_2 .

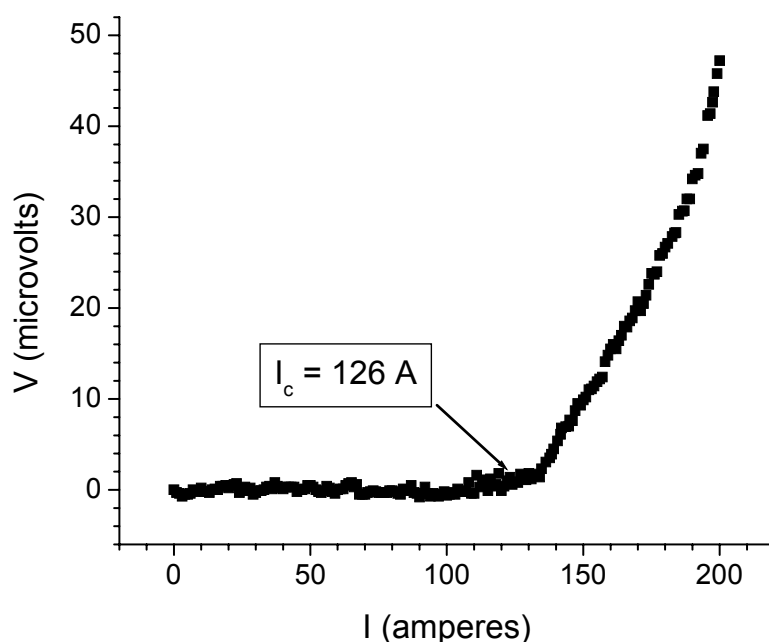


Figura 3. Curva V x I do bloco D, obtida pelo método dos quatro pontos. De acordo com o critério de $1\mu\text{V}/\text{cm}$, $I_c = 126 \text{ A}$, à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

Tabela 2. Corrente crítica (I_c) e densidade de corrente crítica (J_c), à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), de cada bloco produzido no presente trabalho.

Bloco	Pó de Ag (% em peso)	$T_{\text{máxima}}$ de processamento	I_c (A)	J_c (A/cm^2)
A	0	900	0	0
B	3	900	29	180
C	3	895	0	0
D	3	900	126	800
E	0	910	> 100	> 650

CONCLUSÃO

No presente trabalho, investigamos o processamento de 2212, na forma maciça, pelo método de fusão parcial. Este método consiste na fusão peritética da fase 2212 contida no precursor, seguida da recristalização e crescimento da mesma através de resfriamento lento e tratamento isotérmico subsequente. Os resultados indicaram que as condições de processamento devem ser otimizadas para produzir-se blocos de 2212 com altos valores de corrente crítica. O pó precursor utilizado e a temperatura máxima de processamento, bem como o controle do teor de oxigênio da fase 2212 recristalizada, foram críticos para os resultados obtidos. A otimização destes fatores é essencial para a obtenção de 2212 na forma maciça com altos valores de corrente crítica de transição.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Antônio Jefferson da Silva Machado, do Departamento de Engenharia de Materiais da FAENQUIL, Lorena, SP, por medições de corrente crítica de transição.

REFERÊNCIAS

- 1 LANG, TH. et al. Phase assemblage and morphology during the partial melt processing of Bi-2212 thick films. **Physica C**, vol. 281, p. 283, 1997.
- 2 UEDA, H. et al. Thermal and Magnetic Characteristics of Bulk Superconductor and Performance Analysis of Magnetic Shielding Type of Superconducting Fault Current Limiter. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, June 2001.
- 3 LANG, TH; BUHL, D.; GAUCKLER, L.J. Influence of the maximum temperature during partial melt-processing of Bi-2212 thick films on microstructure and j_c . **Physica C**, vol. 294, p. 7, 1998.
- 4 LANG, TH.; BUHL, D; GAUCKLER, L.J. Melting of Bi-2212 under controlled oxygen partial pressures with silver. **Physica C**, vol. 275, p. 284, 1997.
- 5 MAJEWSKI, P. Phase Diagram Studies in the System Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 10, p. 453, 1997.
- 6 SERRA, E.T.; MARINKOVIC, B.; POLASEK, A.; SALÉH, L.A.; RIZZO, F. Development And Production of Superconducting Blocks For Fault Current Limiters. **Anais do X ERLAC - Encuentro Regional Latinoamericano de la Cigré**, Puerto Iguazú, Argentina, 2003.
- 7 MARINKOVIC, B.A.; XIA, S.K.; SERRA, E.T.; RIZZO, F. Influence of processing parameters of partial melting process on phase assemblage, microstructure and superconducting properties of Bi-2212 bulk material. **Mat. Chem. and Phys.**, 91, p. 301, 2005.
- 8 BRUZEK, C.-E. et al. High-performance Bi2212/Ag tape produced at Nexans, **Proceedings of the European Conference on Applied Superconductivity, EUCAS**, 2004.