

INVESTIGAÇÃO SOBRE A FUSÃO DO SUPERCONDUTOR DE ALTA TEMPERATURA (Bi,Pb)-2223¹

*Everton Rangel Bispo²
Alexander Polasek³
Luís Antônio Saléh⁴
Fernando Rizzo⁵
Eduardo Torres Serra⁶*

Resumo

O óxido (Bi,Pb)-2223 tornou-se o primeiro supercondutor de alta temperatura a ser processado em larga escala. Ele é obtido pela sinterização de um precursor. Contudo, uma rota de processamento por fusão poderia aumentar a densidade e a textura, melhorando o transporte de corrente, altamente anisotrópico neste material. Para tanto, é necessário compreender melhor a própria fusão, que é incongruente, formando líquido e fases cristalinas. Outro problema da fusão é a necessidade de minimizar a volatilização de chumbo, dopante que facilita formação da fase Bi-2223. Pó de Bi-2223 foi processado pela sinterização de um precursor e analisado por DRX e DTA. Amostras deste pó foram encapsuladas em cadinhos de prata, sendo então aquecidas, temperadas e analisadas por DRX e MEV/EDS, estudando-se as relações de fase envolvidas. Os resultados mostram que a microestrutura formada depende sensivelmente do tempo de fusão a uma dada temperatura e da presença de prata. A fase Bi-2223 pode ser parcialmente recuperada através de resfriamento lento após a fusão.

Palavras-chave: Supercondutores de alta temperatura; Bi-2223; Processo de fusão.

INVESTIGATION ON THE MELTING OF THE (Bi,Pb)-2223 HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR

Abstract

The (Bi,Pb)-2223 oxide became the first high temperature superconductor to be processed in large scale. Sintering a precursor produces this material. However, a melt-processing route could increase bulk density and texture, which would improve the current transport capacity of the material. In order to develop a melt-processing route it is necessary to investigate the melting of the (Bi,Pb)-2223 phase, which is an incongruent melting, forming liquid and solid phases. Nevertheless, Pb losses should be minimized during the melting process. In the present work, a home-made (Bi,Pb)-2223 powder was analyzed by XRD and DTA. This powder was encapsulated into silver crucibles, which were heated above the melting temperature. Quenched samples were analyzed by XRD and SEM/EDS. The results show that the final microstructure is strongly dependent on the soaking time at the maximum processing temperature (T_{max}), as well as on the presence of silver. Slow cooling after melting can partially recrystallize the (Bi,Pb)-2223 phase.

Key words: High-temperature superconductors; Bi-2223; Melting process.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Aluno de mestrado, Departamento de Tecnologias Especiais, CEPEL, Rio de Janeiro-RJ*

³ *Pesquisador, DSc., Departamento de Tecnologias Especiais, CEPEL, Rio de Janeiro-RJ*

⁴ *Técnico Sênior, Departamento de Tecnologias Especiais, CEPEL, Rio de Janeiro-RJ*

⁵ *Professor Titular, PhD, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, RJ*

⁶ *Pesquisador Consultor, DSc., Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento, CEPEL, Rio de Janeiro-RJ*

1 INTRODUÇÃO

O óxido $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (2223) tornou-se o primeiro supercondutor de alta temperatura a ser produzido em escala industrial e já é empregado em protótipos de cabos supercondutores de alta tensão.^(1,2) A sua temperatura de transição ($T_c = 110$ K), combinada à sua morfologia micéica, que possibilita a obtenção da textura apropriada para o transporte de corrente, possibilita que elevadas densidades de corrente crítica sejam alcançadas à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). A fase 2223 pertence ao sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO), que também inclui as fases supercondutoras $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (2212, $T_c < 96$ K) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ (2201, $T_c = 8-20$ K)¹. A 2223 é obtida pela sinterização de um precursor multifásico contendo principalmente 2212, que reage com fases secundárias, convertendo-se em 2223¹. Contudo, o cerâmico sinterizado apresenta alta porosidade e trincas, bem como grau de textura e acoplamento das plaquetas de 2223 ainda insuficientes para permitir o aproveitamento completo de todo o potencial de transporte elétrico deste material (10^6 A/cm², 77 K).⁽³⁻⁴⁾ Fios à base de 2223 têm a forma de fitas revestidas com prata, que é o único material compatível para o processamento das mesmas¹. O aumento dos valores de J_c , atualmente da ordem de 50×10^4 A/cm², é um dos principais meios de tornar este material economicamente viável. Outro, é a simplificação e a adaptação do processo de fabricação às condições industriais.⁽⁵⁾

Núcleos cerâmicos mais densos e com menos trincas, melhor textura e maior acoplamento intergranular poderiam ser produzidos formando-se 2223 por um processo de fusão seguida de resfriamento lento. Isto é, no entanto, extremamente dificultado pela estreita faixa de estabilidade e lenta formação desta fase.⁽⁶⁾ A 2223 decompõe-se periteticamente em líquido e fases sólidas, mas a reação inversa tende a formar uma mistura das fases 2201, 2212 e fases à base de Ca-Cu-O. No entanto, Giannini et al.⁽⁷⁾ mostraram que a decomposição peritética da 2223 é reversível, conseguindo recuperar esta fase a partir de uma reação entre o líquido e fases sólidas. Contudo, previamente à recuperação da 2223, estes autores haviam realizado uma decomposição parcial da fase 2223 contida no precursor. Por outro lado, em trabalho publicado pelo nosso grupo, conseguiu-se recuperar frações significativas de 2223 após a sua completa decomposição peritética, seguida de resfriamento lento.⁽⁸⁾ Mesmo assim, ainda havia frações consideráveis de 2201 e de 2212.

No presente trabalho, investiga-se a fusão peritética da 2223, com o objetivo de melhor compreender as relações de fase envolvidas, avaliando-se a influência dos parâmetros de processamento sobre os resultados.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes Bi_2O_3 (Alfa Aesar 99,9995 %), PbO (Alfa Aesar 99,9 %), SrCO_3 (Alfa Aesar 99,994 %), CaCO_3 (Alfa Aesar 99,95 %) e CuO (Alfa Aesar 99,9 %) foram misturados em gral de ágata, na composição nominal $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.32}\text{Sr}_{1.84}\text{Ca}_{1.97}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10+x}$. A composição empregada é próxima ao campo monofásico⁶. A mistura foi tratada ao ar, a 750-850°C/110h, com etapas intermediárias de moagem manual. O pó foi novamente moído e depois prensado uniaxialmente na forma de pastilhas que foram sinterizadas a 850°C/48h. As pastilhas foram então moídas e o pó obtido foi encapsulado em cadinhos de prata, com 3 mm de diâmetro interno, 6 mm de diâmetro externo, 3 mm de profundidade e 8 mm de altura. Os cadinhos foram tampados com discos de prata para reduzir a volatilização de Pb. Todos os tratamentos térmicos foram realizados com barquinhas de alumina em um forno caixa (Lindberg/Blue) com ar estático. As amostras

foram temperadas em água. Todas as temperaturas foram medidas dentro de $\pm 5^\circ\text{C}$, empregando-se termopares de cromel-alumel. A identificação das fases presentes foi realizada através de difração de raios X (DRX), com radiação $\lambda\text{CuK}\alpha$. As amostras de DRX foram pulverizadas antes das análises. As microestruturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, no modo de elétrons retroespalhados, acoplado com análise dispersiva de raios X para avaliar a composição local (MEV/EDS). As amostras de MEV/EDS foram preparadas sem ataque químico. O pó precursor, obtido previamente à fusão, foi também analisado por DTATGA e por susceptibilidade magnética AC.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

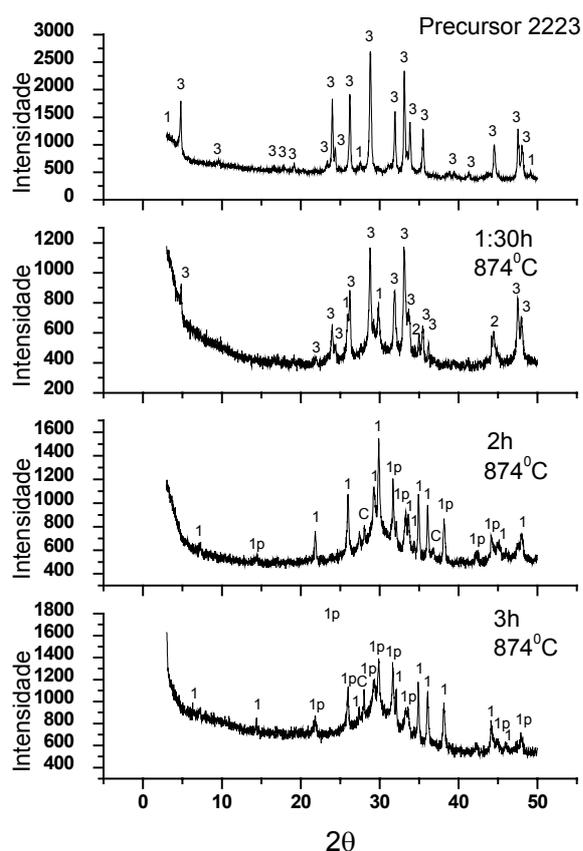


Figura 1. Difratogramas mostrando o precursor sinterizado e a evolução de fases em função do tempo de permanência a 874°C : 1- 2201; 1p-2201 com Pb; 2 – 2212; 3-2223; C - Ca_2CuO_3 (2:1).

Como mostra a Figura 1, a 2223 é a principal fase presente no precursor sinterizado. Análises de susceptibilidade magnética AC confirmaram que o material era supercondutor, com $T_c=100\text{-}110\text{K}$. Após 1,5h a 874°C , a mesma fase ainda era majoritária, mas já percebia-se o surgimento de picos de 2201 e de 2212, indicando o início da decomposição, a qual só se completou após 2h à mesma temperatura (Figura 1). O balanço de fases observado após 3h é similar ao anterior, sendo que as diferenças de intensidade de alguns picos de 2201 podem ser atribuídas a efeitos de textura. A presença de 2201 em amostras temperadas é um indicativo da formação de fase líquida, pois a 2201 precipita-se congruentemente e muito rapidamente a partir do líquido.

Quanto à brusca mudança ocorrida entre 1,5 h e 2 h de aquecimento, deve-se levar em conta o tempo necessário para que o forno alcançasse o equilíbrio térmico, da ordem de 0,5 h, de modo que 1,5h equivaleria a cerca de 1h a 874°C, ao passo que 2h equivaleria a cerca de 1,5h à mesma temperatura.

A decomposição peritética a 874°C é coerente com o resultado de DTA, que indica que a principal endoterma situa-se entre 862-882°C. Tentativas de fundir o material a temperaturas situadas entre 862-870°C mostraram-se infrutíferas. Em trabalho anterior, observamos que a decomposição da 2223 completava-se após 1h a 862°C⁸. Esta discrepância pode ser atribuída ao fato de que, naquele trabalho, quantidades bem inferiores de 2223 ficavam envoltas por uma fina folha de prata, de tal modo que quase todo o pó estava em contato com a prata, ao contrário do presente estudo. Como a prata reduz a temperatura de decomposição da 2223 em até 20°C, a fusão ocorreu mais rapidamente e em temperatura mais baixa naquelas condições. Isto certamente é favorável para reduzir a perda de Pb, mas dificulta a produção de maiores quantidades do material.

O comportamento em função do tempo e da presença de prata é corroborado pelas análises de MEV/EDS. A Figura 2 mostra uma nítida diferença entre a microestrutura próxima à borda do cadinho de prata, e aquela observada no centro da seção transversal. Nas regiões próximas à prata, observam-se plaquetas de 2223 em uma matriz mais clara, de composição 2201, o que indica a formação de fase líquida, bem como a presença de grãos grosseiros de Ca₂CuO₃ (2:1) e de Ca₁₄Cu₂₄O₄₁ (14:24), que são produtos típicos da decomposição peritética da 2223. Já a região central apresenta uma matriz mais porosa, onde predomina a 2223, com menor fração de 2:1 e de 14:24.

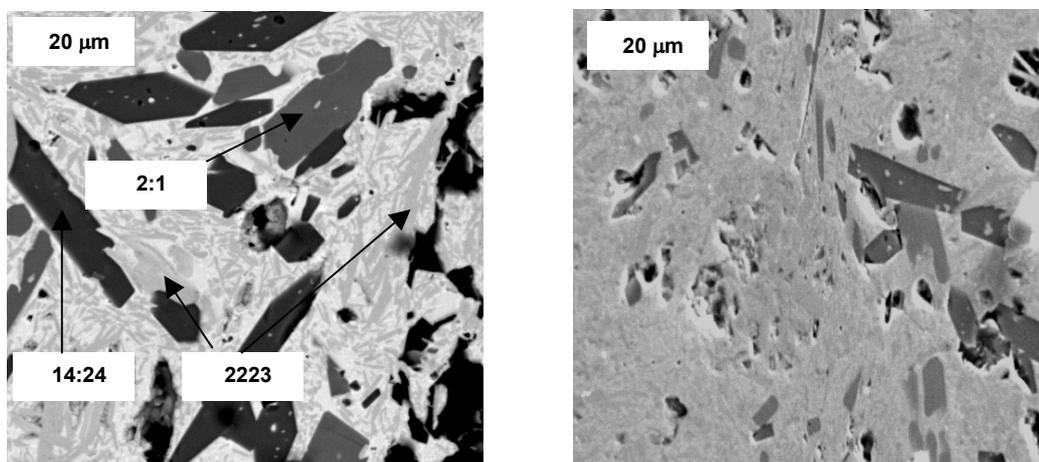


Figura 2. Imagens de MEV de seção transversal de amostra temperada a 874°C/1,5h: esquerda – borda próxima à prata do cadinho; direita: região central.

Já a Figura 3 mostra o avanço do processo de decomposição, pois a região central das amostras aquecidas por 2h e por 3h assemelham-se à borda da amostra aquecida a 1,5h.

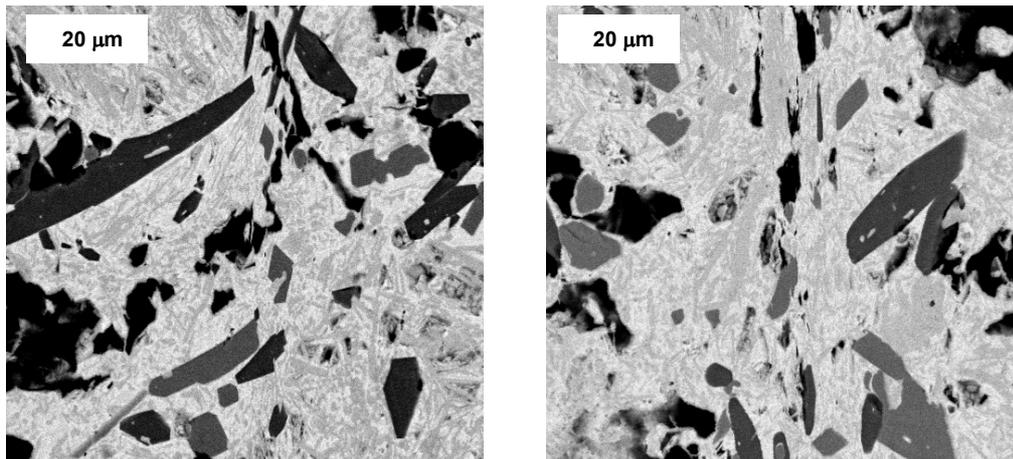


Figura 3. Imagens de MEV de seções transversais de amostras temperadas: esquerda - 874°C/2h; direita - 874°C/3h.

Uma amostra foi aquecida a 874°C/2h e, em seguida, resfriada lentamente até a região de estabilidade da fase 2223, sendo então temperada em água. Este processo já foi empregado anteriormente pelo nosso grupo, para a recuperação parcial de 2223.⁽⁸⁾ A análise de DRX indicou a formação de 2223, mas frações significativas de 2201 e de 2212 também estavam presentes.

A 2201 e a 2212 coprecipitam-se durante o resfriamento,⁽⁹⁻¹⁰⁾ o que pode indicar que a composição do líquido em equilíbrio com a 2223 esteja situada entre as composições destas duas fases.⁽¹⁰⁾ Por outro lado, ao contrário da 2201, a 2212 funde-se e solidifica-se incongruentemente, sugerindo que o líquido esteja mais próximo da composição $\text{Bi}_{1,5}(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$ (2201 rica em cálcio).⁽¹¹⁾ Há contudo trabalhos que indicam que o líquido em equilíbrio com a 2223 têm composição mais próxima à da fase 2212.^(12,13) Considerando que o líquido tenha composição entre 2201 e 2212, ou mais próxima desta última, a cristalização preferencial de 2201 rica em cálcio durante a têmpera poderia ser atribuída não só à solidificação congruente desta fase, como também à segregação de Ca e Cu do líquido, desviando-o da composição inicial.⁽¹⁴⁾ Quanto maior o tempo de permanência a altas temperaturas, maior a segregação de Ca e Cu e maior a possibilidade de volatilização de Pb e de Bi, dificultando a recuperação de Bi-2223.

4 CONCLUSÕES

A fusão da fase 2223 foi investigada. Esta fase decompõe-se periteticamente em líquido e fase sólidas, em temperaturas superiores a 862°C, ao ar. A temperatura de decomposição depende da presença de prata e da composição nominal da amostra. A decomposição peritética é muito sensível à temperatura e ao tempo de aquecimento. Após a fusão, a 2223 pode ser recuperada através de um resfriamento suficientemente lento, mas frações significativas de 2201, 2212, 2:1 e 14:24 tendem a se formar. Estudos mais sistemáticos sobre a influência da taxa de resfriamento e sobre a minimização da volatilização de Pb devem ser realizados para obter-se altas frações de 2223 a partir da fusão.

REFERÊNCIAS

- 1 HASSENZAHN, W.V. et al. Electric Power Applications of Superconductivity. **Proceedings of the IEEE**, v. 92, n. 10, p. 1655-1674, October 2004.
- 2 SCANLAN, R.M.; MALOZEMOFF, A.P.; LARBALESTIER, D.C. Superconducting Materials for Large Scale Applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 92, n. 10, p. 1639-1654, October 2004.
- 3 JIANG, J. et al. Evolution of core density of Ag-clad Bi-2223 tapes during process. **IEEE Trans. on Appl. Supercond.**, v. 11, n. 1, p. 3561-3564, March 2001.
- 4 CAI, X.Y.; POLYANSKII, A.; LI, Q.; RILEY JR., G.N.; LARBALESTIER, D.C. Current-limiting mechanisms in individual filaments extracted from superconducting tapes. **Nature** v. 392, n. 6679, p. 906-909, 30 April 1998.
- 5 XIA, S.K.; SERRA, E.T.; RIZZO, F. Enhancement of heat-treatment temperature window and reduction of sintering time of Bi-2223/Ag tapes by continuous cooling sintering. **Physica C**, v. 361, p. 175-180, 2001.
- 6 MAJEWSKI, P. Materials aspects of the high-temperature superconductors in the system Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 4, p. 854-870, April 2000.
- 7 GIANNINI, E. et al. Bi,Pb-(2223) equilibrium and decomposition: in situ high temperature neutron diffraction study. **Physica C**, v. 372-376, p. 895-898, 2002.
- 8 MARINKOVIC, B.A. et al. Reformation of (Bi,Pb)-2223 superconducting phase after Complete Peritectic Melting. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 43, p. 59-62, 2006.
- 9 OKA, Y. et al., Crystallization Behavior and Partially Melted States in Bi-Sr-Ca-Cu-O, **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 2, p. L213-L216, February 1989.
- 10H. Liu et al., The melting behaviour of the lead-doped 2223 phase in Bi(Pb) SrCaCuO system. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 14, p. 3661-3664, July 1998.
- 11SCHULZE, K.; MAJEWSKI, P.; HETTICH, B.; PETZOW, G. PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM BI₂O₃-SRO-CAO-CUO WITH EMPHASIS ON THE HIGH-TC SUPERCONDUCTING COMPOUNDS. **Zeitschrift für Metallkunde** v. 81, n. 11, p. 836-842, 1990.
- 12PARK, C. et al., Melting investigation of BiSrCaCuO by high temperature X-ray diffraction and quenching. **Physica C**, v. 304, p. 265-276, 1998.
- 13Styve, V.J.; Geny, J.; Meen, J.K.; Elthon, D. Melting relations of Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO superconductors at various oxygen fugacities. In: SOLID-STATE CHEMISTRY OF INORGANIC MATERIALS II, MATERIALS RESEARCH SOCIETY PROCEEDINGS, v. 547, 1998, Boston MA, USA, p. 273-278.
- 14Polasek, A.; Majewski, P.; Serra, E.T.; Rizzo, F., Insights into the phase relationships involved in the Bi-2223 melting and crystallization regions, **Physica C**, v. 408-410, p. 860-861, August 2004.