

PROCESSAMENTO DO SUPERCONDUTOR Bi-2212 POR FUSÃO PARCIAL PARA LIMITADORES DE CORRENTE DE CURTO-CIRCUITO ¹

Alexander Polasek ²
Luís Antônio Saléh ³
Eduardo Hering ⁴
Hortêncio Borges ⁵
Fernando Rizzo ⁶
Eduardo Torres Serra ⁷
Jorge Henrique Greco Lima ⁸

Resumo

Limitadores de Corrente de Curto Circuito à base de materiais supercondutores têm um enorme potencial de aplicação no setor elétrico. Os maiores protótipos em desenvolvimento empregam o supercondutor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212), na forma maciça. No presente trabalho, investigamos o processamento de blocos de Bi-2212 pelo método de fusão parcial. O pó precursor é prensado na forma de bloco, que é parcialmente fundido, seguindo-se um resfriamento lento e recozimento isotérmico. Foram realizadas análises por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e pelo método dos quatro pontos, em corrente contínua, para a medição de corrente crítica 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 dificultam o transporte de corrente. Busca-se a otimização do processamento, visando-se aprimorar a microestrutura e as propriedades eletromagnéticas do material.

Palavras-chave: Supercondutor; Bi-2212; Fusão parcial.

¹ Trabalho submetido para apresentação no 60º Congresso Anual da ABM, julho de 2005, Belo Horizonte, MG.

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

³ Técnico Sênior, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Departamento de Tecnologias Especiais, Rio de Janeiro, RJ.

⁴ Aluno de Doutorado, PUC-Rio, Departamento de Física, Rio de Janeiro, RJ.

⁵ Professor, PUC-Rio, Departamento de Física, Rio de Janeiro, RJ.

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

⁷ Pesquisador Consultor, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento, Rio de Janeiro, RJ.

⁸ Chefe do Departamento de Tecnologias Especiais, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, 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 (LANG, 1997, p. 283): 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 ($T_c = 85\text{-}96\text{K}$) 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 à base de materiais supercondutores (LCSC). A importância deste dispositivo justifica-se pelo rápido crescimento do consumo de energia que aumenta as chances de falhas. O LCSC é um dispositivo inovador que limita picos de corrente em redes de alta tensão, utilizando a transição do estado supercondutor, com resistência nula, para o estado normal resistivo. A atuação é muito mais rápida do que a de disjuntores convencionais, possibilitando a limitação da corrente anormal em tempos da ordem de milissegundos (UEDA, 2001). 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 a obtenção do alinhamento dos grãos, necessário para o transporte de altas correntes, bem como o aumento da densidade do material (LANG, 1998).

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.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi empregado um pó precursor comercial (Alfa Aesar) com a composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. O precursor foi prensado uniaxialmente em molde de prata (comprimento = 50mm, largura = 5mm, altura = 10 mm), pois este metal é o que apresenta a maior compatibilidade física e química com a fase Bi-2212, além de facilitar a sua formação. O precursor foi então tratado, no molde de prata, pelo método de fusão parcial, sob $p\text{O}_2 = 1$ atm, conforme apresentado na figura 1. Pastilhas do mesmo material precursor também foram obtidas por prensagem uniaxial e aquecidas a $890^\circ\text{C}/1\text{h}$ e a $900^\circ\text{C}/1\text{h}$, para avaliação da temperatura de fusão parcial.

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). A corrente crítica (I_c), em nitrogênio líquido (77K), foi avaliada pelo método dos quatro pontos, de acordo com o critério de $1\mu\text{V}/\text{cm}$.

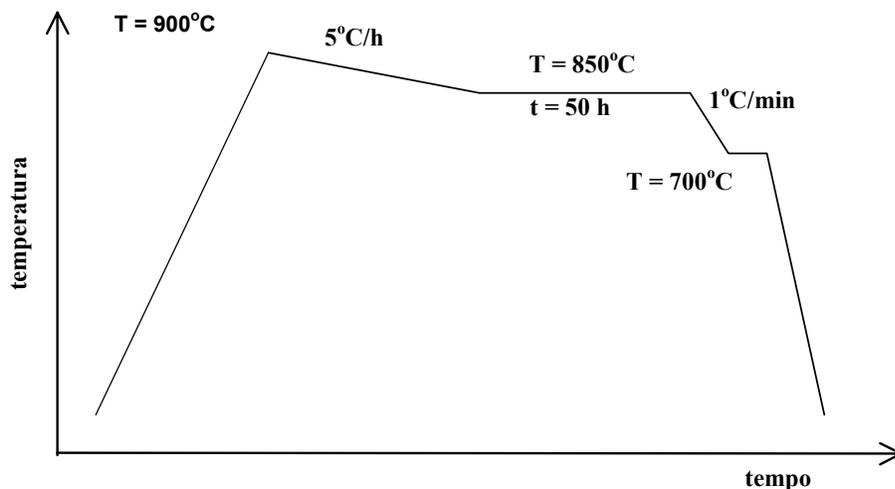


Figura 1. Esquema do método de fusão parcial: I) fusão do pó precursor a 900°C/3h; II) resfriamento lento (5°C/h) até 850 °C; III) tratamento a 850°C/50h; IV) resfriamento (1°C / min) até 700 °C, com mudança da atmosfera rica em oxigênio para uma atmosfera rica em nitrogênio (pN₂ = 1atm), sendo o bloco posteriormente resfriado ao forno até a temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de DRX do pó precursor mostrou que o mesmo contém principalmente a fase 2212, além de uma quantidade significativa de (Ca,Sr)₂CuO₃ (fase 2:1) e frações menores de Bi₂Sr₂Cu₁O_{6+x} (Bi-2201) e CuO (fig. 2). A presença destas fases secundárias deve-se ao fato de que a composição Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} não encontra-se no campo monofásico da fase 2212, o qual corresponde a composições com desvios em relação aquela composição (MAJEWSKI, 1997). Contudo, ótimos resultados já foram obtidos em fitas supercondutoras de 2212 com esta composição nominal, ainda que as amostras tenham se mostrado mais sensíveis à variações dos parâmetros de tratamento, quando comparadas às amostras com outra composição (BRUZEK, 2004).

A pastilha de precursor aquecida a 890°C/1h mostrou sinais de fusão incipiente, enquanto que a pastilha aquecida a 900°C/1h apresentou sinais claros de fusão parcial. O bloco precursor foi então processado por fusão parcial a 900°C, após o que observou-se que a 2212 continuava a ser a principal fase, mas em fração bem menor do que a encontrada no precursor, devido ao surgimento de frações consideráveis de Bi-2201, Bi₉Sr₁₁Ca₅O_x e (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O_x (fase 14:24), bem como da fase 2:1 (Figura 3). Este resultado é coerente com a análise de MEV/EDS da seção transversal do bloco, apresentada na Figura 4, a qual mostra uma matriz consistindo predominantemente de Bi-2212, mas com uma alta fração de precipitados correspondentes às fases Bi₉Sr₁₁Ca₅O_x, 14:24 e 2:1. A fase 2201 surgiu na forma de “lamelas” claras imersas na matriz. As análises de EDS indicaram que a 2212 formada por fusão e recristalização apresentava aproximadamente a composição Bi_{2.2}Sr_{1.75}Ca_{0.95}Cu₂O_{8+x}, ou seja, rica em Bi e empobrecida em Sr e Ca em relação à composição nominal. Este empobrecimento em estrôncio e cálcio deve estar relacionado à segregação destes elementos para a formação de fases secundárias durante a fusão e o resfriamento lento. Já os precipitados de 2201 mostraram uma composição em torno de Bi_{2.0}(Sr,Ca)_{1.5}CuO_x, conhecida como 2201

rica em cálcio, na qual os átomos de Ca substituem parcialmente os átomos de Sr (MAJEWSKI, 1997).

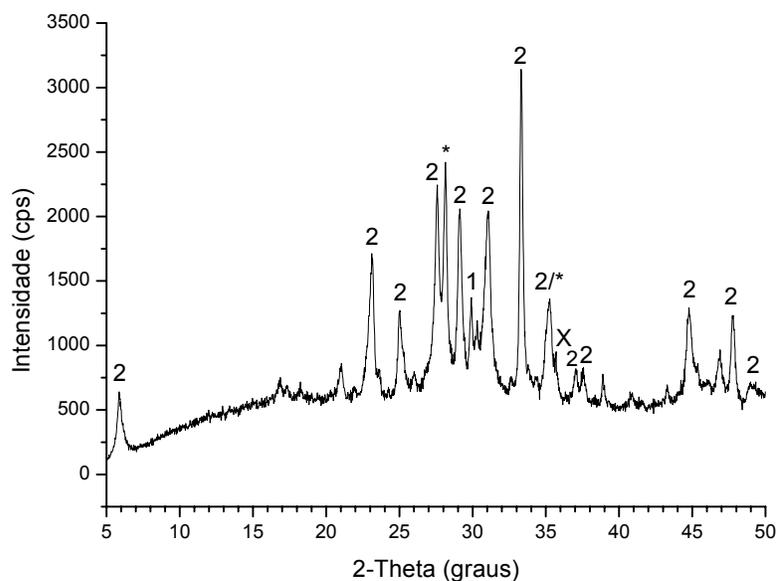


Figura 2. Difratograma do pó precursor : 1 - 2201; 2 – 2212; * - $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ (2:1); X – CuO.

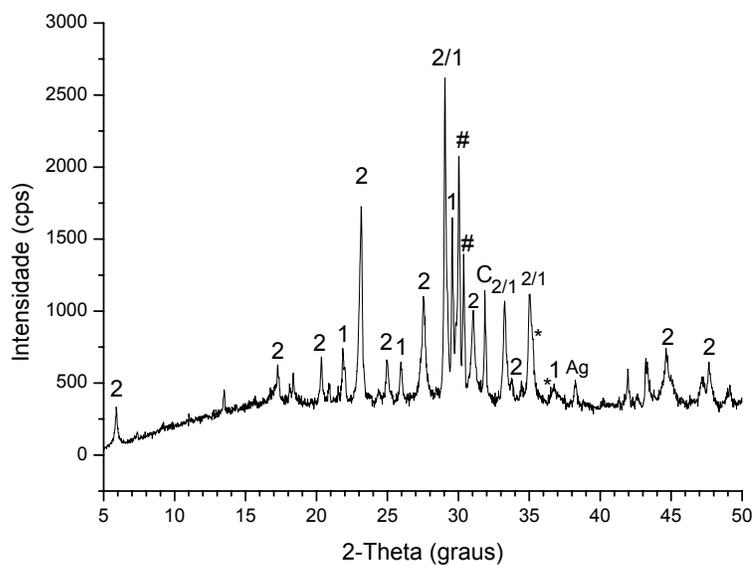


Figura 3. Difratograma de amostra do bloco processado por fusão parcial : 1 - 2201; 2 – 2212; # - $\text{Bi}_9\text{Sr}_{11}\text{Ca}_5\text{O}_x$; C – $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ (14:24); * - 2:1.

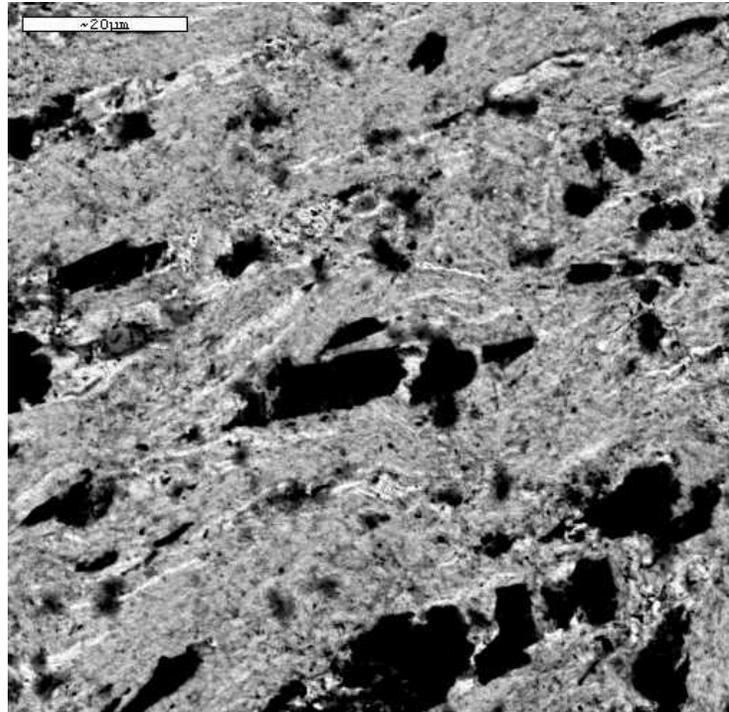


Figura 4. Imagem de MEV da seção transversal do bloco processado por fusão parcial: matriz – 2212; lamelas brancas – $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_{1,5}\text{CuO}_x$ (2201 rica em cálcio); fases secundárias escuras: $\text{Bi}_9\text{Sr}_{11}\text{Ca}_5\text{O}_x$, 14:24 e 2:1.

A formação de precipitados ocorre durante as etapas de fusão e de resfriamento lento (Figura 1). A fase Bi-2212 funde-se periteticamente de forma bastante complexa, em uma faixa de temperaturas, formando líquido e fases sólidas secundárias. Estas fases secundárias são, tipicamente, as mesmas fases observadas no presente trabalho, o que concorda com a literatura (LANG, 1997, p. 283; SERRA, 2003). A temperatura de início de fusão varia consideravelmente em função da composição nominal do precursor e da pressão parcial de oxigênio (LANG, 1997, p.283; LANG, 1997, p. 284). Para a composição empregada no presente trabalho e $p\text{O}_2 = 1\text{atm}$, a linha solidus situa-se aproximadamente a $893\text{ }^\circ\text{C}$ (LANG, 1997, p. 284). A temperatura máxima de processamento deve situar-se acima da temperatura de início da fusão, mas não deve ser excessivamente elevada, para evitar-se a volatilização de bismuto e de oxigênio, bem como a formação excessiva de fases secundárias que atrapalham o transporte de corrente. Por outro lado, a temperatura máxima de processamento deve ser suficientemente alta para proporcionar o alinhamento dos grãos e o aumento da densidade do cerâmico. No presente trabalho, observou-se a formação de uma alta fração de precipitados, o que deve estar associado a temperatura máxima empregada de $900\text{ }^\circ\text{C}$, bem como ao tempo de permanência a esta temperatura. De fato, observamos anteriormente que a fusão parcial a $900\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ leva a formação de uma microestrutura aparentemente inadequada (SERRA, 2003). Contudo, no referido estudo, as amostras aquecidas a $T=895\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram maiores valores de corrente crítica do que as amostras aquecidas a temperaturas inferiores. Por outro lado, o precursor empregado na ocasião tinha composição diferente, dentro da região monofásica da 2212, e fora previamente misturado com pó de prata, que tem a propriedade de reduzir a perda de oxigênio durante a fusão, facilitando a

recomposição posterior da Bi-2212. O controle do teor de oxigênio também influencia no valor de temperatura crítica de transição (T_c) desta fase. A etapa final de tratamento em atmosfera rica em nitrogênio é portanto necessária para a otimização do teor de oxigênio, posto que a T_c cai para teores de oxigênio inferiores e superiores ao valor ótimo (MAJEWSKI, 1997). Este valor ótimo depende da composição da amostra.

A taxa de resfriamento lento (5°C/h) e a temperatura de recozimento (850°C) empregadas no presente estudo correspondem a valores ótimos da literatura e de trabalhos por nós realizados anteriormente (LANG, 1998; SERRA, 2003). 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 a coalescência de partículas de fases secundárias durante este recozimento a 850°C , o que pode ter influenciado na formação de precipitados grosseiros observados.

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 baixas temperaturas ($T_c = 8\text{-}20\text{ K}$). Portanto, a formação desta fase também é prejudicial ao transporte de corrente a temperatura do nitrogênio líquido (77K). Contudo, a fase 2201, no caso a 2201 rica em cálcio, cristaliza-se diretamente a partir da fase líquida, ao contrário da 2212, que recristaliza-se periteticamente. Portanto, 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 de DRX e MEV/EDS mostraram frações significativas de 2201, ainda que não muito elevadas, mas que podem ser minimizadas através da otimização do processamento.

A corrente crítica do bloco foi de $5,5\text{ A}$, em nitrogênio líquido. Este valor é muito baixo, dadas as dimensões do bloco produzido, mesmo considerando-se que, após o processamento por fusão, a espessura do núcleo cerâmico correspondesse a menos da metade da altura do molde prata. De acordo com o acima exposto sobre os resultados das análises das fases presentes e da microestrutura em função dos parâmetros de processamento, conclui-se que o resultado de corrente crítica pode ser atribuído aos seguintes fatores:

- composição nominal do precursor situada fora do campo monofásico da 2212, e também, possivelmente, mais sensível à variações dos parâmetros de processamento (BRUZEK, 2003).
- alta fração de fases secundárias, que atrapalham o transporte de corrente, devido ao emprego de uma temperatura ligeiramente elevada (900°C) por um tempo relativamente longo, para a fusão parcial;
- possivelmente, o teor de oxigênio da fase 2212 processada por fusão estava fora da região ótima, devido à temperatura e ao tempo empregados para a fusão parcial ou à necessidade de otimização da etapa final de processamento em atmosfera rica em nitrogênio.
- ausência de pó de prata na mistura precursora; o pó de prata poderia reduzir eventuais perdas de oxigênio, bem como facilitar a recristalização da fase 2212.

Portanto, a otimização do processo, ou mais especificamente, da composição do precursor, da temperatura e do tempo de fusão parcial, bem como do controle do teor de oxigênio, são aspectos fundamentais para a obtenção de blocos de 2212 com microestrutura adequada e altos valores de corrente crítica. Atualmente,

prossequimos com a investigação do processamento por fusão parcial, tendo já produzido, em laboratório, pó precursor quase monofásico de 2212.

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 performance adequada para aplicação em limitadores de corrente de curto circuito. A composição nominal do precursor, a temperatura e o tempo de fusão parcial, 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.

REFERÊNCIAS

- 1 BRUZEK, C.-E. et al. High-performance Bi2212/Ag tape produced at NEXANS, **Proceedings of the European Conference on Applied Superconductivity, EUCAS, 2004.**
- 2 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.
- 3 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
- 4 LANG, TH; BUHL, D.; GAUCKLER, L.J. Influence of the maximum temperature during partial melt-processing of Bi-2212 thick films on microstructure and jc. **Physica C**, vol. 294, p. 7, 1998.
- 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. et al. 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 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.

PARTIAL MELT-PROCESSING OF Bi-2212 SUPERCONDUCTOR FOR FAULT CURRENT LIMITERS⁹

Alexander Polasek¹⁰
Luís Antônio Saléh¹¹
Eduardo Hering¹²
Hortêncio Borges¹³
Fernando Rizzo¹⁴
Eduardo Torres Serra¹⁵
Jorge Henrique Greco Lima¹⁶

Abstract

Superconducting Fault Current Limiters (SFCL) are very promising for electric power applications. Presently, the largest SFCL prototypes are based on bulk modules consisting of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) superconductor. In the present work, the partial melt-processing of Bi-2212 blocks is investigated. The precursor powder is pressed in order to form blocks, which are partially melted, further slow-cooled and then isothermally annealed. The samples were analyzed by means of XRD and MEV/EDS. The four-point method was employed to measuring the critical current at the liquid nitrogen temperature (77 K). Through partial melting, the Bi-2212 phase decomposes into liquid and solid phases. The slow-cooling step induces the densification of the material, as well as Bi-2212 grain growth and texturing. However, secondary-phases precipitation takes place, disturbing the current transport. Our main goal is the optimization of the process, aiming at the improvement of the microstructure and of the electromagnetic properties.

Key-words: Superconductor; Bi-2212; Partial melting.

⁹ Paper submitted for presentation at the 60th ABM Annual International Congress, July 2005, Belo Horizonte, Brazil.

¹⁰ Researcher, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Departamento de Tecnologias Especiais, Rio de Janeiro, RJ.

¹¹ Senior Technician, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Departamento de Tecnologias Especiais, Rio de Janeiro, RJ.

¹² Doctoral Student, PUC-Rio, Departamento de Física, Rio de Janeiro, RJ.

¹³ Professor, PUC-Rio, Departamento de Física, Rio de Janeiro, RJ.

¹⁴ Professor, PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, RJ.

¹⁵ Consulting Researcher, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento, Rio de Janeiro, RJ.

¹⁶ Department Head, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Departamento de Tecnologias Especiais, Rio de Janeiro, RJ.