UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Faculdade de Ciências

Natacha Andréia Nogueira

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE PASTILHAS E FIOS SUPERCONDUTORES DO SISTEMA BSCCO DOPADOS COM COMPOSTOS NANOPARTICULADOS DE CÁLCIO

Orientadora: Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos

Bauru

2014

Natacha Andréia Nogueira

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE PASTILHAS E FIOS SUPERCONDUTORES DO SISTEMA BSCCO DOPADOS COM COMPOSTOS NANOPARTICULADOS DE CÁLCIO

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para a obtenção do Título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Orientadora: Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos

Bauru

2014

Nogueira, Natacha Andréia.

Estudo das propriedades de fios supercondutores do sistema BSCCO dopados com compostos nanoparticulados de cálcio / Natacha Andréia Nogueira, 2014

117 f. : il.

Orientador: Dayse Iara dos Santos

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NATACHA ANDREIA NOGUEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 31 dias do mês de março do ano de 2014, às 09:00 horas, no(a) Sala de Seminarios II do Departamento de Matemática da Faculdade de Ciencias, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, Prof. Dr. MANOEL RIBEIRO DA SILVA do(a) Departamento de Física e Química / Universidade Federal de Itajubá, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de NATACHA ANDREIA NOGUEIRA, intitulada "ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE PASTILHAS E FIOS SUPERCONDUTORES DO SISTEMA BSCCO DOPADOS COM COMPOSTOS NANOPARTICULADOS DE CALCIO". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS

Prof. Dr. MANOEL RIBEIRO DA SILVA

Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI

Dedico este trabalho a meus pais Heber e Zilda,
e a meus irmãos Handrus, Catarine e Abner.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por sempre me apoiar e incentivar, principalmente meus pais e irmãos. Aos meus tios, Marcos e Adriana, e aos meus primos Anaís e Steban pela disposição e pelo ótimo acolhimento nas semanas em que fui para tratar as amostras.

A Deus por iluminar meus caminhos colocando neles pessoas incríveis. Pelas importantes etapas da vida que já venci que me trouxeram até aqui hoje. À Igreja São Cristóvão, aos amigos da comunidade, que nos fortaleçamos cada vez mais na fé.

Aos amigos do Lab., dos laboratórios vizinhos e das aulas (Carô, Fabio, Olayr, Bruna Costa, Luciana, Cris, Diego, Katielly, Guilherme, Jonatas, Gatão (Rodrigo Toniato), Ziani, Nilton, Fran, Regiane, Gilda, David, Cássia e Diogo), pessoas de muito sucesso que trazem consigo uma especial alegria a mais para a vida, especialmente Anne, Joelma, Miguel, Rafael Ferreira e Lary sempre dispostos a me ouvir e ajudar.

Ao "Institute for Superconducting and Electronic Materials" (ISEM), University of Wollongong, Austrália, e à minha orientadora pelos fios.À Anne, novamente, agora por todo o esforço, empenho e trabalho para fazer as medidas magnéticas. Ao Laboratório do Departamento de Química e Bioquímica, pela disponibilização do forno e ao Centro de Microscopia Eletrônica, pelo microscópio eletrônico de varredura, ambos do Instituto de Biociências de Botucatu. À Profa. Margarida Saeki e aos alunos Juan, Rafael Innocenti, Murillo, Alexandre, Yasmim, que estavam por lá nas minhas idas para realização dos tratamentos das amostras que me ajudaram muito, e me acolheram com muito carinho. Ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (prof. Grandini e José Roberto) pelo auxílio no embutimento e preparação das amostras para observação em microscópio eletrônico de varredura. Ao Laboratório de Microscopia Avançada do Instituto de Química de Araraquara, pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Agradeço à Ade (Ariadne Catto) e ao Marcelo Bacha, amigos que admiro muito e foram pra mim inspiração para começar a trilhar o caminho do mestrado e da pesquisa. Agradeço muito a profa. Bete Rubo, principal responsável por me trazer ao mestrado.

Novamente à profa. Bete, à minha orientadora, ao Rodrigo Gazola e ao Vitor Marques, por toda força e ajuda a continuar trilhando e seguindo por este lindo caminho.

E agradeço imensamente à minha orientadora a profa. Dra. Dayse Iara dos Santos pela orientação, paciência, por transmitir calma e tranquilidade, pelos conselhos, ensinamentos, enfim, por tudo!

Aos Profs. Vicente Scalvi e Paulo Noronha, às meninas da secretaria, à Dona Sônia Lorato e a todos que de alguma forma se preocuparam e contribuíram com este trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida. À PROPG/PROAP e ao POSMAT pelos auxílios concedidos.

Resumo

O presente trabalho visou testar a adição de uma pequena proporção (1% em peso) de dois compostos de cálcio, o silicato de cálcio e o zirconato de cálcio, na preparação de fios de Bi:2212 revestidos com prata, os quais foram testados com sucesso anteriormente em processamento de pastilhas e foram observadas grandes alterações na microestrutura em função do composto de cálcio utilizado. Três tratamentos térmicos com temperaturas máximas próximas, mas ligeiramente diferentes, foram aplicados aos fios em atmosfera de O_2/Ar usando o método de fusão parcial. Análises de difração de raio-X realizadas nos pós removidos do núcleo cerâmico dos fios mostraram a predominância da fase Bi:2212, apesar de apresentarem um caráter multifásico. Análise térmica diferencial e termogravimétrica foram feitas nos pós cerâmicos utilizados na preparação dos fios. Observações das seções transversais e longitudinais dos fios realizadas em microscópio eletrônico de varredura indicam a presença de feixes de microplacas da fase supercondutora acompanhadas de maior ou menor segregação de fase rica em cobre. Os tratamentos com temperaturas máximas mais elevadas se mostram mais eficazes para a melhoria das propriedades supercondutoras que foram avaliadas utilizando-se medidas de transporte e medidas magnéticas. As temperaturas críticas foram superiores a 100K. As densidades de corrente crítica obtidas por medidas de transporte variaram de 3,4A/cm^2 (fio de referência tratado até 880°C) a 38,8A/cm^2 (fio com adição de $CaSiO_3$ tratado até 883°C), este valor mais elevado está relacionado a microestrutura com maior proporção de microplacas e menor proporção de fase segregada. A densidade de corrente crítica determinada por magnetização produziram valores muito mais altos por serem baseados em um modelo, o Modelo de Bean. O mesmo fio observado como melhor nas medidas elétricas também apresentou valores superiores quando submetido a baixo campo magnético aplicado. Para altos campos, acima de 4T, as outras amostras tratadas a 883°C tiveram melhor desempenho, indicando maior capacidade de aprisionamento de campo magnético (comprovada pelos valores mais altos para a força de aprisionamento de fluxo) devido a microestrutura com defeitos mais favorável a este efeito.

Palavras chave: Fio supercondutor, BSCCO, Bi:2212/Ag, microestrutura, propriedade elétrica e magnética, adição de $CaSiO_3$ e $CaZrO_3$, densidade de corrente crítica, força de aprisionamento de fluxo.

Abstract

The present work was designed to test the addition of a little proportion (1 wt.%) of two calcium compounds, calcium silicate and calcium e o zirconate, in the preparation of Bi:2212 silver sheathed wires, which were successfully tested previously in processing of melt-textured pellets and were observed in the microstructure in function of the used calcium compound. Three heat treatments with nearby values to the maximum temperatures, but slightly different were applied to the wires in O_2/Ar atmosphere using the partial-melting method. Analysis of X-ray diffraction performed in the removed powder from the ceramic core of treated wires showed the predominance of the Bi:2212 phase , despite of the presence of a multiphasic character for the samples. Thermogravimetry and differential thermal analysis were performed in the ceramic powders used to prepare the wires. Observations of longitudinal and cross sections of the wires performed in a scanning electron microscope indicate microplate presence of the superconducting phase accompanied by more or less segregation of phase rich in copper. The treatments with higher maximum temperatures are more effective to improving the superconducting properties that were evaluated using transport and magnetic measurements. The critical temperatures were higher than 100K. The critical current densities obtained by transport measurements ranged from 3.4A/cm^2 (reference wire treated up 880°C) to 38.8A/cm^2 (wire with addition of $CaSiO_3$ treated up 883°C), this higher value is related to microstructure with a higher proportion of microplates and smaller proportion of segregated phase. The critical current density determined by magnetization produced much higher values because they are based on a critical model, the Bean Model. The same wire observed like the better in electrical measurements also showed higher values when submitted to low applied magnetic field. For high fields, above 4T, the other samples treated at 883°C had better performance, indicating greater capacity for pinning magnetic field (comproved by higher values from the pinning force) due to microstructure with more favorable defects to this effect.

Key words: Superconducting wire, BSCCO, Bi:2212/Ag, microstructure, electrical and magnetic properties, $CaSiO_3$ and $CaZrO_3$ addition, critical current density, pinning force.

Lista de Figuras

Figura 1.1– Gráfico obtido para o Hg por H. Kamerlingh Onnes e Gilles Holst em 1911, mostrando pela primeira vez a transição do estado resistivo para o estado supercondutor (Adaptada de MOURACHKINE, 2004). **3**

Figura 1.2 – Esquema demonstrativo do Efeito Meissner (MOTTA, 2009). **5**

Figura 1.3 – Limites da transição supercondutora. (HTS TRIAX, 2009). **5**

Figura 1.4 – Esquema dos limites do estado supercondutor quando um material do tipo I ou do tipo II são submetidos a um campo magnético variável **H**. (Adaptada de <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Magnetisation_and_superconductors.png> acesso em 3/4/2014). **6**

Figura 1.5 – Cela unitária do $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ (Bi:2212). (Adaptada de <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-granular-Orenstein.html acesso em 3/4/2014>. **8**

Figura 1.6 – Microestruturas das seções longitudinais de fios multifilamentares de Bi:2223/Ag após tratamento em ar até (a) 840°C e (b) 860°C. (WEI *et al.*, 2009). **11**

Figura 1.7 – Corrente critica das fitas como função da temperatura e tempo de tratamento para formação da fase supercondutora. (Adaptada de CHEN *et al.*, 2009). **12**

Figura 1.8 – Aspecto do pó comercial Bi:2212 utilizado para confecção dos fios multifilamentares. (MALAGOLI *et al.*, 2013). **14**

Figura 1.9 – Perfil do tratamento térmico aplicado nos fios preparados pelo método PIT. (MALAGOLI *et al.*, 2013). **14**

Figura 1.10 – Microestruturas observadas na seção longitudinal dos fios multifilamentares de Bi:2212 preparados pelo método PIT e tratados até 888°C e resfriados lentamente até 836°C. (MALAGOLI *et al.*, 2013). **15**

Figura 1.11 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado (4,2K) para ambos os fios preparados e um fio de referência preparado por método semelhante (Nexan Korea). Inserido estão as curvas características dos fios obtidas em 4,2K e campo aplicado de 7T. (A daptada de MALAGOLI *et al.*, 2013). **15**

Figura 1.12 – Micrografias das superfícies da (a) pastilha não submetida a melt-quenching Bi:2212 NM e da (b) pastilha submetida a melt-quenching Bi:2212 MQ. (KUMAR *et al.*, 2013).. .....**16**

Figura 1.13 – Dependência da densidade de corrente crítica para as amostras estudadas em T = 5K. Inserido é mostrada a intensidade da força de aprisionamento em função do campo aplicado. (Adaptada de KUMAR *et al.*, 2013). **18**

Figura 1.14 – Micrografia de uma das amostras preparadas por sinter-forging a 840°C/31.4 MPa (seta indica a direção da pressão aplicada). (CAILLARD *et al.*, 2000). **20**

Figura 1.15 – Densidade de corrente crítica obtida a diferentes temperaturas para fios Bi:2212 revestidos de prata. (WESCHE, 1995). **20**

Figura 1.16 – Microestrutura das amostras de Bi:2212 preparadas por *melt texturing*. (a) Bi:2212 + 1% em peso de $CaZrO_3$, e (b) Bi:2212 + 1% em peso de $CaSiO_3$. (DOS SANTOS *et al*, 2007). **21**

Figura 1.17 – Curvas de densidade de corrente crítica em função do campo aplicado calculadas para as amostras de Bi:2212 preparadas por *melt texturing*. (Adaptada de DOS SANTOS *et al*, 2007). **21**

Figura 1.18 – Ciclos de histerese magnética para fitas Bi2223/Ag para (a) **H** // c e para (b) **H** $\perp$ c. (KUNG *et al.*, 1995)..... **22**

Figura 1.19 – Perfil do tratamento térmico usado para preparar fitas B:2212/Ag. (Adaptada de FUJII *et al.*; 2006). **23**

Figura 1.20 – Sistema de cabo DC HTS para condução de alta corrente em linhas de trasnmissão. O sistema é formado de camadas de fitas Bi:2223 com sentidos opostos de corrente. (Adaptada de SUN *et al.*, 2013). **25**

Figura 1.21 – Planta do sistema de rede elétrica onde se realiza o teste de operação. (Adaptada de OHYA *et al.*, 2013). **26**

Figura 3.1 – Esquema do método Powder-in-Tube (PIT) utilizado para a confecção dos fios. **29**

Figura 3.2 – Perfil dos tratamentos térmicos aplicados. **30**

Figura 3.3 – Difração de Bragg (Adaptada de CALLISTER, 2008). **32**

Figura 3.4 – Difratograma obtido para uma amostra de ouro em pó (Adaptada de ASKELAND, 2010).....**32**

Figura 3.5 – Aparato criado para abrir os fios longitudinalmente (a). Fios abertos (b e c). **33**

Figura 3.6 – Quebra do cadinho de alumina contendo o material das análises térmicas para remoção e análise de DRX. **33**

Figura 3.7 – Difratômetro multiusuário RIGAKU DMAX-PC ULTIMA+, Lab. Multiusuário DF-FC. **34**

Figura 3.8 – Fios embutidos, longitudinalmente em baquelite. **35**

Figura 3.9 – Seção transversal do fio +CaSi883 com ampliação de 200x (a) antes do polimento e (b) após banho em ultrassom em álcool isopropílico por 10min. A alumina residual aparece em azul. **35**

Figura 3.10 – Calorímetro diferencial e gravimétrico STA 409, Laboratório Multiusuário, DF-FC. ..**37**

Figura 3.11 – Esquema de conexão dos contatos para as medidas elétricas. **38**

Figura 3.12 – Amostra inserida na vareta do criostato para medir propriedades elétricas. **39**

Figura 3.13 – Sistema de baixa temperatura para medidas elétricas. **40**

Figura 3.14 – Diagrama da curva V x I obtida para materiais supercondutores e indicação de critérios para determinar a corrente crítica. (Adaptada de <http://www.nist.gov/pml/electromagnetics/magnetics/superconductor-characterization-2004.cfm>). **41**

Figura 3.15 – Physical Property Measurement System (PPMS), modelo 6000, com AC transport controller, modelo 7100. (ISEM, University of Wollongong). **42**

Figura 3.16 – Curva de histerese magnética típica de um material superconductor. **43**

Figura 4.1 – Difratograma do pó comercial Bi:2212. .....**44**

Figura 4.2 – Difratogramas do pó comercial e dos pós contidos nos fios tratados com $T_{MÁX}$ = 880°C. **46**

Figura 4.3 – Difratogramas do pó comercial e dos pós contidos nos fios tratados com $T_{MÁX}$ = 883°C. **47**

Figura 4.4 – Difratogramas do pó comercial e dos pós contidos nos fios tratados com $T_{MÁX}$ = 886°C. **48**

Figura 4.5 – TGA/DTA do pó Bi:2212 comercial analisado em diferentes atmosferas. **50**

Figura 4.6 – TGA/DTA do pó Bi:2212 comercial com adição de $CaZrO_3$ analisado em diferentes atmosferas. **51**

Figura 4.7 – Difratogramas do pó comercial Bi:2212 antes e após TGA/DTA até 340°C, 440°C e 900°C em atmosfera estática. **54**

Figura 4.8 – Difratogramas do pó comercial Bi:2212 após TGA/DTA em diferentes atmosferas. ...**56**

Figura 4.9 – Difratograma do pó com adição de $CaZrO_3$ após TGA/DTA em diferentes atmosferas. **57**

Figura 4.10 – Micrografia da seção transversal do fio +CaZr883. Aumento de 150x. **58**

Figura 4.11 – Micrografias da região da seção transversal do fio BSCCO880, mostrando um núcleo cerâmico denso. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **59**

Figura 4.12 – Micrografias da região da seção transversal do fio +CaSi880, mostrando um núcleo cerâmico denso. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **59**

Figura 4.13 – Micrografias da região da seção transversal do fio +CaZr880, mostrando um núcleo cerâmico com maior granularidade. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **59**

Figura 4.14 – Micrografias da região da seção transversal do fio BSCCO883. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **60**

Figura 4.15 – Micrografias da região da seção transversal do fio +CaSi883. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **60**

Figura 4.16 – Micrografias da região da seção transversal do fio +CaZr883. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **60**

Figura 4.17 – Micrografia da seção longitudinal do fio +CaZr883. Aumento de 150x. **61**

Figura 4.18 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio BSCCO880. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **62**

Figura 4.19 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio +CaSi880. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **62**

Figura 4.20 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio +CaZr880. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **62**

Figura 4.21 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio BSCCO883. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **63**

Figura 4.22 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio +CaSi883. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **63**

Figura 4.23 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio +CaZr883. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x. **63**

Figura 4.24 – Micrografia da região da seção longitudinal do fio BSCCO880, após o polimento. Aumento de 5000x. **65**

Figura 4.25 – Micrografia da região da seção longitudinal do fio +CaSi880, após o polimento. Aumento de 5000x. **65**

Figura 4.26 – Micrografia da região da seção longitudinal do fio +CaZr880, após o polimento. Aumento de 5000x. **65**

Figura 4.27 – Micrografia da região da seção longitudinal do fio BSCCO883, após o polimento. Aumento de 5000x. **66**

Figura 4.28 – Micrografia da região da seção longitudinal do fio +CaSi883, após o polimento. Aumento de 5000x. **66**

Figura 4.29 – Micrografia da região da seção longitudinal do fio +CaZr883, após o polimento. Aumento de 5000x. **66**

Figura 4.30 – Resistividade elétrica versus temperatura para os fios tratados com $T_{MÁX}$ = 880°C. **67**

Figura 4.31 – Resistividade elétrica versus temperatura para os fios tratados com $T_{MÁX}$ = 883°C. **68**

Figura 4.32 – Resistividade elétrica versus temperatura para os fios tratados com $T_{MÁX}$ = 886°C. **69**

Figura 4.33 – Curva de tensão versus corrente aplicada para o fio +CaSi883. (sem campo aplicado, 24K). **69**

Figura 4.34 – Curva de histerese magnética do fio +CaZr pastilha MgB_2 em 5K, 20K e 30K. 883 medida a 10K. **72**

Figura 4.35 – Análise a 10K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 880°C. **73**

Figura 4.36 – Análise a 10K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 883°C. **73**

Figura 4.37 – Análise a 20K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 880°C. **74**

Figura 4.38 – Análise a 20K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 883°C. **74**

Figura A.1 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio BSCCO880. .....**85**

Figura A.2 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio +CaSi880. .....**86**

Figura A.3 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio +CaZr880. .....**87**

Figura A.4 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio BSCCO883. .....**88**

Figura A.5 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio +CaSi883. .....**89**

Figura A.6 – Análise local dos 2 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio BSCCO880. .....**90**

Figura A.7 – Análise local dos 5 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio +CaSi880. .....**91**

Figura A.8 – Análise local dos 4 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio +CaZr880. .....**92**

Figura A.9 – Análise local dos 6 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio BSCCO883. .....**93**

Figura A.10 – Análise local dos 5 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio +CaSi883. .....**94**

Figura A.11 – Análise local dos 4 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio +CaZr883. .....**95**

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Tabela periódica com os elementos supercondutores conhecidos (adaptada de <www.superconductors.org>, 2007).....**4**

Tabela 1.2 – Cronograma de desenvolvimento da planta teste de rede de cabo HTS (adaptada de (OHYA *et al*., 2013).....**26**

Tabela 3.1 – Notação das amostras.....**31**

Tabela 4.1 – Massa das amostras analisadas por TGA/DTA.....**49**

Tabela 4.2 – Perda de massa observada até 900°C nas amostras analisadas por TG/DTA.....**52**

Tabela 4.3 – Temperatura aproximada do máximo do pico de fusão do material analisado.....**52**

Tabela 4.4 – Valores da distância entre os eletrodos de tensão (ℓ), corrente crítica ($\mathbf{I}_c$) e densidade de corrente crítica ($\mathbf{J}_c$).....**70**

Tabela 4.5 – Densidade de corrente crítica por magnetização a 10K e 20K, para campo próximo de 0T.....**75**

Tabela 4.6 – Força máxima de aprisionamento de fluxo magnético, $\mathbf{F}_{Pmáx}$ a 10K e 20K.....**75**

Lista de Abreviações e Siglas

1G – Primeira Geração de fios cerâmicos do sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O

BCS – Teoria BCS, desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer

Bi:2201, Bi:2212 e Bi:2223 – Fases do sistema BSCCO

Bi:2212/Ag e Bi:2223/Ag – Fita ou fio da fase indicada revestido de prata

BSCCO ou Bi:Sr:Ca:Cu:O – Sistema cerâmico formado pelos elementos Bi, Sr, Ca, Cu e O

BSCCO/Ag – Fita ou fio do sistema BSCCO revestido de prata

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

$CaSiO_3$ – Silicato de cálcio

$CaZrO_3$ – Zirconato de cálcio

CME – Centro de Microscopia Eletrônica

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX – Difração de raios X

DTA – Análises Térmica Diferencial

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

EUA – Estados Unidos da América

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

HTSC – Supercondutor de Alta Temperatura Crítica (*High Temperature Superconductor*)

IBB – Instituto de Biociências de Botucatu

IQ – Instituto de Química

ISEM – Institute for Superconducting and Electronic Materials

LMA – Laboratório de Microscopia Avançada

LMSCN – Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MT – *melt texturing*

PIT – Powder-in-Tube

POSMAT – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

PPMS – Physical Property Measurement System

PROAP – Programa de Apoio à Pós-Graduação

PROPG – Pró-Reitoria de Pós-graduação

SI – Sistema Internacional de Unidades

TGA – Análises Termogravimétrica

UNESP – Universidade Estadual Paulista

USP – Universidade de São Paulo

Y:Ba:Cu:O ou YBCO – Sistema cerâmico formado pelos elementos Y, Ba, Cu e O

Lista de Símbolos

// – Paralelo

$\perp$ – Perpendicular

°C – Graus Celsius

χ – Susceptibilidade magnética

ΔM – Largura do ciclo de histerese de **M**(**H**)

κ – Razão entre λ_L e ξ que define se o supercondutor é do tipo I ou II

λ – Comprimento de onda dos raios X incidentes

λ_L – Profundidade de penetração do campo magnético

μ – Permeabilidade magnética

μ_0 – Permeabilidade magnética do vácuo

μm – micrômetros

Ω – Ohms

θ – Ângulo de incidência (ângulo de Bragg)

ρ – Resistividade

ξ – Comprimento de coerência.

A – Ampères; Área de seção transversal do núcleo cerâmico

Atm – Atmosfera

B – Indução magnética

cm – Centímetros

d – Espaçamento interplanar

d_N – Diâmetro do núcleo cerâmico

E_c – Campo elétrico

$\mathbf{F}_{P\text{máx}}$ – Força de aprisionamento de fluxo (*pinning force*)

G – Gauss

h – Horas

H – Campo magnético aplicado

$\mathbf{H}_C$ – Campo magnético crítico

$\mathbf{H}_{C1}$, $\mathbf{H}_{C2}$ – Campo magnético crítico inicial e final para supercondutores do Tipo II

I – Corrente elétrica

$\mathbf{I}_C$ – Corrente crítica

$I/I_{MÁX}$ – Intensidade normalizada

$\mathbf{J}_C$ – Densidade de corrente crítica

$\boldsymbol{J_{CH}}$ – Densidade de corrente determinada pela histerese magnética

K – Kelvin

KA – 10^3ampère

Kgf – Quilograma-força

ℓ – Distância entre os contatos de tensão ao longo da amostra

m – Metros

M – Magnetização

mA – miliampères

mm – Milímetros

mg – Miligramas

MPa – 10^6 Pascal

n – Número inteiro

N – Newtons

Oe – Oersted

r – Raio

R – Resistência

T – Tesla; Temperatura

T_C – Temperatura crítica

T_{FINAL} – Temperatura final da etapa de resfriamento lento do tratamento térmico

$T_{MÁX}$ – Temperatura máxima do tratamento térmico

V – Tensão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados 2
1.2. A Supercondutividade 3
1.3. O Sistema Cerâmico Bi:Sr:Ca:Cu:O 7
1.4. Processamento de Fitas e Fios Supercondutores 9
1.5. Cabos Supercondutores 25
2. OBJETIVOS 27
3. MATERIAIS E MÉTODOS 28
3.1. Confecção dos Fios pelo Método PIT 28
3.2. Tratamento Térmico dos Fios Contendo BSCCO 30
3.3. Difração de raios X (DRX) 32
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 34
3.5. Análises Térmicas 36
3.6. Medidas Elétricas 38
3.7. Medidas Magnéticas 41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 44
4.1. Difração de raios X 44
4.2. Análises Térmicas TGA/DTA 49
4.2.1. Difração de raios X dos materiais resultantes da análise termogravimétrica 53
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura 58
4.3.1. Micrografias obtidas sem polimento da superfície 58
4.3.2. Micrografias obtidas após polimento da superfície 64
4.4. Medidas Elétricas 67
4.5. Medidas Magnéticas 71
5. CONCLUSÕES 76
REFERÊNCIAS 78
APÊNDICE A – EDS 85
ANEXO A – Fichas cristalográficas 96

1. INTRODUÇÃO

A supercondutividade foi descoberta em 1911, e por muito tempo somente eram conhecidos os supercondutores metálicos e suas ligas. Desde então teorias e modelos foram criados e havia a certeza de que todos os fenômenos e comportamentos destes materiais haviam sido esclarecidos e justificados segundo os conceitos estabelecidos. Contudo, em 1986, o fenômeno passou a ser visualizado também em materiais cerâmicos e, sobretudo em temperaturas bem acima daquelas consideradas aceitas por aquelas teorias, como por exemplo, em 1987 Paul Chu e Maw-Kuen Wu descobriram o sistema Y:Ba:Cu:O superconduzindo até uma temperatura de 93K. Nestes últimos 30 anos a evolução do conhecimento dos supercondutores de alta temperatura crítica foi enorme, principalmente no campo da tecnologia. E embora ainda não exista uma teoria de consenso, muitos dos projetos de aplicações já estão se tornando realidade (OSTERMANN *et al.*, 1998).

Uma das formas mais evoluídas de aplicação é a chamada Primeira Geração (1G) de fios cerâmicos do sistema $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{8+d}$ revestidos de prata pura metálica. Estes fios são feitos pelo método PIT (Powder-in-Tube), pela introdução do pó cerâmico em tubos que são processados na forma de fios ou fitas. Os fios baseados na fase de proporção Bi:2:2:1:2 tem sido de interesse renovado graças ao seu alto valor de densidade de corrente crítica, $10^5 A/cm^2$ a 4,2K em alto campo magnético, 100T (MARKEN *et al.*, 2005), e devido à facilidade de processamento na forma de fios redondos. Entretanto, o interesse em usar este material em aplicações ainda mais ambiciosas tem impulsionado novos estudos sobre a ampliação da corrente crítica através da utilização de novos processamentos ou tratamentos que possam produzir microestruturas texturizadas com contornos de grãos mais limpos e, consequentemente tenham suas correntes críticas ampliadas (MALAGOLI *et al.*, 2013).

O bom aproveitamento da energia elétrica produzida, além de sua própria geração, é um problema mundial de grande importância. Apesar de existirem geradores de alto potencial energético, as perdas em sua distribuição e a dificuldade de seu armazenamento resultam em um aproveitamento muito aquém da expectativa destas reservas. Em vista disso, o desenvolvimento de dispositivos supercondutores, para

aplicação em linhas de transmissão e armazenamento de energia elétrica, além de outros, tem caminhado a passos largos nos países tecnologicamente mais avançados.

Materiais para a confecção destes dispositivos, que superconduzem em temperaturas de cerca de 100K, apenas necessitando de resfriamento com nitrogênio líquido, têm sido investigados a partir de 1988 (COSTA *et al.*, 2012), quando o sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O foi descoberto por Maeda *et al.* (1988) sendo que um número ilimitado de aplicações na área de eletricidade, eletrônica, produção de altos campos magnéticos, medicina, transporte, etc., têm sido testadas e até implantadas em subestações experimentais, como é o caso das linhas supercondutoras de transmissão de energia elétrica implantadas pela Pirelli Cables nos EUA e alguns países da Europa. Outras aplicações são encontradas na geração e no armazenamento de energia. A eficiência de geradores feitos com fios supercondutores é próxima de 100%, enquanto seu volume se reduz à metade dos geradores convencionais. A General Electric, nos Estados Unidos, vem desenvolvendo um protótipo de 100MVA a fim de verificar sua viabilidade. Neste mesmo país já se encontra instalado um sistema de armazenamento com bobinas supercondutoras com capacidade de mais de 3.10^6 Watts. Sistemas como estes são usados para garantir a qualidade e a confiabilidade da transmissão, além de serem usados como depósitos de energia, a qual é captada nos períodos de baixa demanda.

A próxima seção é uma breve apresentação sobre o Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados – LMSCN, onde este trabalho foi desenvolvido. Nas seções seguintes serão apresentados alguns conceitos de supercondutividade e algumas características gerais da cerâmica utilizada em nossos estudos de fios supercondutores. Nas seções seguintes serão descritos alguns estudos sobre processamento e propriedades de fios e fitas preparados com a cerâmica do sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O. Casos recentes de cabo de transmissão e planta teste para a sua implantação também serão apresentados.

1.1. Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados

O LMSCN foi criado no ano de 1999 com o apoio da FAPESP (1996/11.737-7) com a proposta de estudo de materiais supercondutores do sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O processados nas diversas formas (pastilhas, fios, fitas e filmes espessos). Desde então tem gerado

iniciações científicas, mestrados e, logo terá concluído dois doutorados. As linhas atuais envolvem o estudo de cupratos e diboretos supercondutores e materiais semicondutores nanoestruturados para geração de energia limpa. O laboratório manteve colaboração com o Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (USP) e atualmente mantém colaboração com o Institute for Superconducting and Electronic Material, na University of Wollongong, na Austrália.

1.2. A Supercondutividade

Heike Kamerlingh Onnes (ONNES, 1911), cientista holandês, foi o primeiro a observar o fenômeno da supercondutividade medindo a resistividade elétrica do mercúrio a baixas temperaturas. Três anos antes, a equipe por ele liderada obteve a liquefação do gás hélio, o que permitiu estudar as propriedades elétricas dos metais a temperaturas muito baixas. A Figura 1.1 mostra o fenômeno da queda abrupta da resistividade do Hg em temperatura próxima a 4,2K, como observado por Onnes.

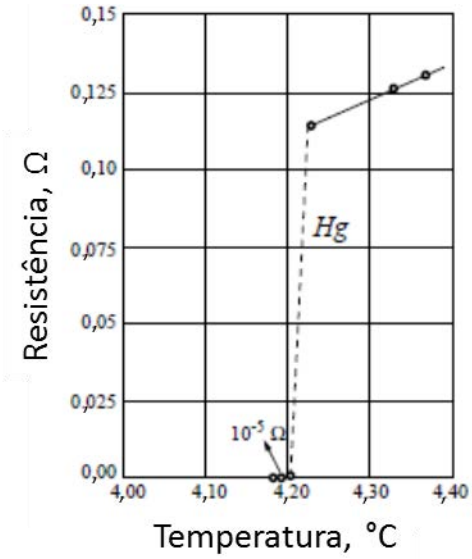
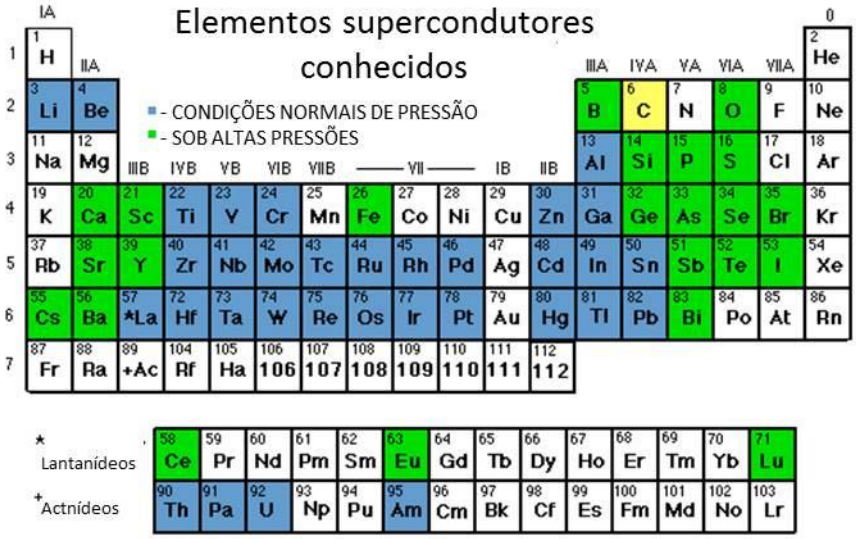


Figura 1.1– Gráfico obtido para o Hg por H. Kamerlingh Onnes e Gilles Holst em 1911, mostrando pela primeira vez a transição do estado resistivo para o estado supercondutor. (Adaptada de MOURACHKINE, 2004).

Um crescente número de compostos intermetálicos e ligas também apresentam o estado supercondutor em baixas temperaturas. A pesquisa na área foi revolucionada com a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica em 1986 (OSTERMANN *et*

al., 2005). Na Tabela 1.1 é apresentada a Tabela Periódica na qual os elementos que superconduzem em condições normais de pressão são assinalados em azul e, os que apresentam supercondutividade somente quando submetidos a altas pressões, assinalados em verde. O carbono, assinalado em amarelo, apresenta supercondutividade a uma temperatura crítica de 15K quando estão na forma de nanotubos de parede única e 12 K quando os nanotubos são de paredes múltiplas. (ECK, 2007).

Tabela 1.1 – Tabela periódica com os elementos supercondutores conhecidos (adaptada de <www.superconductors.org>, 2007)



As principais características que definem o estado supercondutor de um material são a resistividade elétrica nula e a expulsão do campo magnético (Efeito Meissner). A temperatura em que ocorre transição do estado normal ou resistivo para o estado supercondutor é chamada de temperatura crítica (T_C). Hoje seu recorde está acima de 308K (35°C) para o composto $Tl_5Pb_2Ba_2Si_{2,5}Cu_{8,5}O_{17+}$ (CLEM, 2013).

O Efeito Meissner, ilustrado na Figura 1.2, é a expulsão do fluxo magnético do interior do material supercondutor quando este é submetido a um campo magnético **H** (Os vetores serão sempre representados em negrito). Neste estado observa-se o diamagnetismo perfeito, ausência de campo magnético, devido a correntes superficiais de blindagem (supercorrentes) que geram campo magnético oposto ao aplicado (MOTTA, 2009).

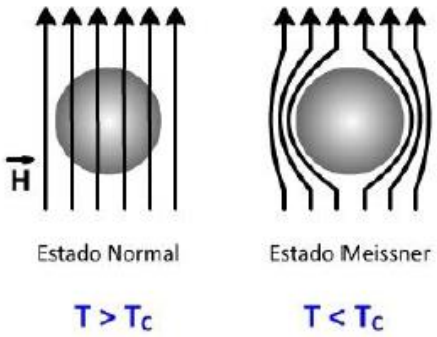


Figura 1.2 – Esquema demonstrativo do Efeito Meissner. (MOTTA, 2009).

Os parâmetros críticos (ver Figura 1.3) que determinam o desempenho dos materiais supercondutores em aplicações são a temperatura crítica, T_C, a densidade de corrente crítica, $\mathbf{J}_C$, e o campo magnético crítico, $\mathbf{H}_C$, até os quais o material pode ser exposto sem retornar ao estado normal. Estes parâmetros são objetos de estudo frequente nas pesquisas científicas e tecnológicas em materiais supercondutores e numerosas estratégias para aperfeiçoá-los foram apresentadas até o momento. Alguns exemplos que têm sido adotados nos supercondutores de alta temperatura crítica são as dopagens para estabilizar a fase supercondutora, utilização de processamentos que promovem o alinhamento ou texturização da microestrutura da cerâmica e a adição de elementos ou compostos que criam defeitos aprisionadores de fluxo magnético prolongando o estado supercondutor até campos magnéticos mais altos.

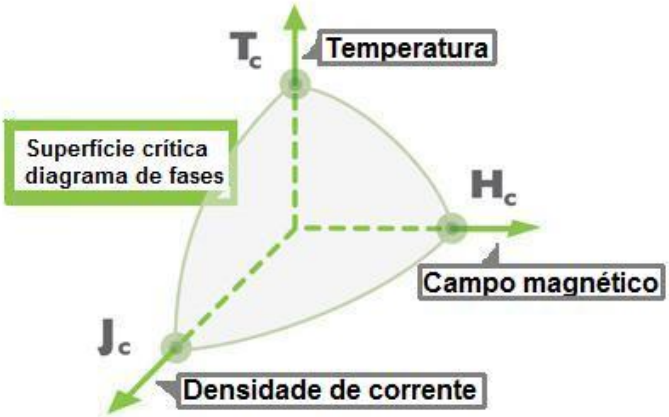


Figura 1.3 – Limites da transição supercondutora. (HTS TRIAX, 2009).

Existem dois tipos de supercondutores conhecidos: os do tipo I e do tipo II, conforme visto na Figura 1.4. Esta classificação está relacionada com o comportamento do material sob campo magnético variável. O supercondutor do tipo I possui apenas um campo crítico, $\mathbf{H}_C$, e a transição para o estado normal se dá assim que este campo é ultrapassado (linha vermelha). Enquanto que o supercondutor do tipo II, quando submetido a um campo acima de $\mathbf{H}_{C1}$, entra ainda em um estado misto e somente voltará ao estado normal após o campo $\mathbf{H}_{C2}$ (linha azul).

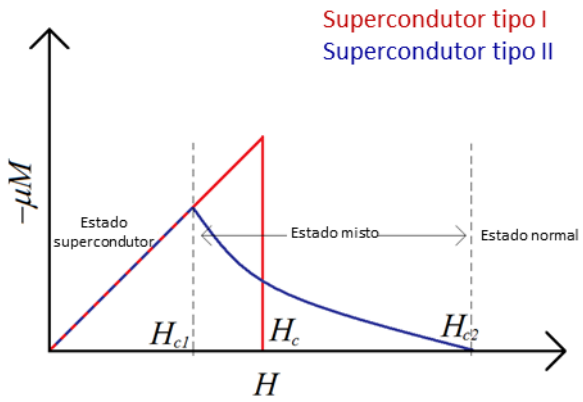


Figura 1.4 – Esquema dos limites do estado supercondutor quando um material do tipo I ou do tipo II são submetidos a um campo magnético variável **H**. (Adaptada de <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Magnetisation_and_superconductors.png> acesso em 3/4/2014).

A razão para estes comportamentos diferentes está na relação entre dois parâmetros microscópicos importantes:

λ_L – a profundidade de penetração do campo magnético. Vindo da equação de London, este comprimento define a distância que um campo magnético aplicado decresce até se anular dentro do supercondutor; e

ξ - o comprimento de coerência. Surgido na teoria de Gingzburg-Landau, este comprimento fornece a escala para as variações espaciais do parâmetro de ordem na presença de um campo magnético. No caso de materiais que são compatíveis com as teorias para supercondutores convencionais (Teoria BCS) o comprimento de coerência é relacionado ao tamanho do Par de Cooper, os dois elétrons acoplados que formam as supercorrentes. (PUREUR, 2001).

A classificação quanto ao tipo de supercondutor se dá pela relação entre estes comprimentos (parâmetro de Ginzburg–Landau):

$$\kappa = \lambda_L / \xi \quad (1)$$

Quando $\kappa << 1$ o supercondutor é do tipo I e é extremamente afetado pela presença de campo magnético externo.

Quando $\kappa >> 1$ o supercondutor é do tipo II. (PUREUR, 2001).

1.3. O Sistema Cerâmico Bi:Sr:Ca:Cu:O

O sistema cerâmico Bi:Sr:Ca:Cu:O (chamado BSCCO), corresponde a uma família de cupratos baseados no bismuto com seguinte fórmula química:

$$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{8+\delta} \quad (2)$$

Onde n = 1, 2, 3, 4 descrevem as fases mais conhecidas deste sistema cerâmico.

→ Bi:2201, se n = 1 , com Tc ~ 20K

→ Bi:2212, se n = 2, com Tc ~ 85K

→ Bi:2223, se n = 3, com Tc ~ 110K

A cerâmica normalmente é multifásica sendo difícil de obter cristais de uma única fase. As fases Bi:2201 e Bi:2212 costumam ser estáveis e fáceis de obter. Porém, fase Bi:2223 é formada majoritariamente somente quando preparada com dopagem de Pb (BISPO, 2008).

A estrutura cristalina deste cuprato é dita ser formada de duas camadas do tipo perovisquita. Na Figura 1.5 é mostrado um esquema da célula unitária do $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ (Bi:2212). No caso da fase Bi:2201 a estrutura deixaria de ter a camada de cálcio e uma camada de CuO_2, e consistiria de apenas das camadas CuO_2-BiO-SrO-

CuO_2. Para o caso da fase Bi:2223, mais uma camada de cálcio e uma de cobre estariam presentes na estrutura.

Grandes variações na temperatura de transição, T_C, podem ocorrer nos cupratos dependendo da concentração dos portadores de carga no plano CuO_2 (MAEDA *et al.*, 1990). Alguns estudos foram feitos com a variação da densidade de buracos nos planos CuO_2 do Bi:2212 por meio da mudança de estequiometria do oxigênio ou por substituição catiônica do cálcio divalente por um elemento das terras raras de valência +3. A estequiometria de oxigênio determina a máxima temperatura crítica. Valores abaixo (*under-doping*) e acima (*over-doped*) da proporção óptima implicam em rebaixamento de T_C. (ILYUSHECHKIN *et al.*, 2005; KISHIO *et al.*, 1994).

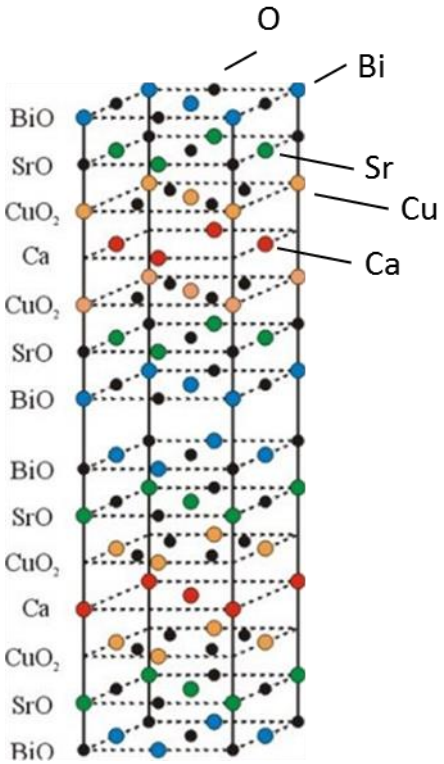


Figura 1.5 – Cela unitária do $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ (Bi:2212). (Adaptada de <(http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-granular-Orenstein.html> acesso em 3/4/2014).

1.4. Processamento de Fitas e Fios Supercondutores

Os materiais supercondutores usados para as aplicações surgiram do desenvolvimento da chamada Primeira Geração (1G) de HTSC (*High Temperature Superconductor*) voltada para os interesses tecnológicos. Esta geração é baseada nos cupratos de bismuto (BSCCO) com T_C até próximo de 110K, o qual permite resfriamento apenas com líquidos refrigerantes de baixo custo, como o nitrogênio líquido ou o uso de criosistemas mecânicos. O fio 1G foi desenvolvido rapidamente após a descoberta dos supercondutores de alta T_C (HEINE *et al*., 1989; MALOZEMOFF *et al*. 1999; KIKUCHI *et al*.; 2006; IIJIMA *et al*., 1992), é usado como cabos em transformadores e motores Além disso, também deu origem a novos projetos e perspectivas que puderam competir favoravelmente com máquinas convencionais que utilizam os fios de cobre. Embora fios de kilômetros de comprimento estejam sendo rotineiramente produzidos por fabricantes americanos, japoneses e europeus, estes ainda requerem aperfeiçoamento de suas propriedades supercondutoras, especificamente $\mathbf{J}_C$, e de suas propriedades mecânicas (KIKUCHI *et al*., 2006). Além disto, fios mais longos e mais uniformes ainda estão por ser fabricados. Atualmente se encontra bem estabelecido que os contornos de grãos, formados de uma fase secundária Bi:2201, dão origem à ligações fracas que prejudicam as supercorrentes (YUAN *et al*., 2002; YAMADE *et al*., 2007).

Estes fios e fitas de cerâmica BSCCO têm sido preparados tipicamente pelo método PIT (Powder in Tube), utilizando o processamento *ex situ*. Ou seja, a formação da fase supercondutora se dá anteriormente à introdução da cerâmica no tubo de metal, o qual normalmente para o caso dos compostos cupratos de bismuto, estrôncio e cálcio é prata pura, e que posteriormente é transformado em longos fios de muitos filamentos os quais sofrem ainda um tratamento para sinterização dos grãos cerâmicos dentro do núcleo (HEINE *et al*, 1989). Sobre o Bi:Sr:Ca:Cu:O, este é um sistema cerâmico extremamente multifásico cujas fases que apresentam supercondutividade em maior temperatura são a de proporção 2:2:2:3 (Bi:2223), com T_C em torno de 110K, e a de proporção 2:2:1:2 (Bi:2212), com T_C próximo de 85K. Importante também é a fase Bi:2201, que apresenta T_C em baixa temperatura, em torno de 20K, e que se forma muito facilmente (BISPO *et al*, 2008).

Têm-se relatado que a maior parte da corrente que flui nos fios e fitas de BSCCO, o fazem exclusivamente numa camada fina de grãos altamente alinhados junto ao revestimento de prata (interface cerâmica/prata) durante a sinterização do material (LARBALESTIER *et al*., 1994). Se a corrente segue um caminho percolativo, então as fronteiras de grãos desalinhados exercem forte influência sobre a densidade de corrente crítica mesmo sob campo magnético aplicado (PIÑOL *et al*, 2002; MAEDA *et al*, 2002).

Uma das estratégias utilizadas anteriormente para estudar o aperfeiçoamento da condução de corrente no BSCCO foi o processamento da cerâmica na presença de grãos de prata (GUO *et al*, 1993; DOS SANTOS *et al*, 2005; SHIBAHARA *et al*., 1989, NALIKAR, 2004), um metal já conhecido como tendo alta compatibilidade com a cerâmica BSCCO. Os grãos do metal, assim como podem ajudar no alinhamento das microplacas, podem também gerar defeitos na microestrutura e/ou gerar defeitos de vacâncias de oxigênio que, embora sejam de natureza completamente diferentes, são defeitos que podem atuar como aprisionadores de fluxo de campo magnético, *pinning centers* (ASANO *et al.*, 1990; DOU *et al*., 2002), evitando, até certo ponto, que os altos campos resultantes de elevadas correntes faça o material voltar ao estado normal.

De acordo com X. P. Chen (CHEN *et al*., 2009) particularmente a estratégia de alinhamento das microplacas formadas próximas à interface com a prata, tornaria realidade o transporte de corrente elevadas, e por isso haveria grande interesse na fabricação de fitas BSCCO/Ag com microestrutura bem orientada. A densidade de corrente crítica em fitas Bi:2223/Ag fabricadas por processo PIT, apesar de ter se desenvolvido há duas décadas ainda está algumas ordens de grandeza menor do que a dos filmes finos de Bi:2223. (HAMASAKI *et al*., 1993; AYAI *et al*., 2007; CHEN *et al*., 2004)

Esta outra forma de confecção de dispositivos supercondutores, os filmes finos (espessura abaixo de 1μm) costumam apresentar propriedades elétricas mais aperfeiçoadas apesar de exigir métodos de fabricação em geral mais sofisticados. No entanto, existe a expectativa de que as camadas mais espessas, espessura acima de 10μm, depositadas em substratos condutores (prata ou outros metais) possam ser preparadas com grande alinhamento das microplacas de forma a ampliar suas propriedades supercondutoras fazendo com que estes compósitos suportem maiores densidades de corrente e tenham menores custos de fabricação. Algumas aplicações

almejadas para estes dispositivos são sistemas de blindagem de campo magnético, ressonadores de microondas e antenas de alta potência.

Para a obtenção de microestrutura favorável para ampliação da capacidade de condução de corrente em fios e fitas é preciso um melhor conhecimento do comportamento do material durante a sinterização dos pós depois de inserido dentro dos tubos de prata. Por isso o desenvolvimento de tratamentos térmicos sob diversas temperaturas e sob diferentes condições de atmosfera ainda tem sido intensamente estudado conforme pode-se observar nos artigos recentes de diversos grupos.

O grupo de Guo Wei (WEI *et al*., 2009) após ter aplicado tratamento térmico em fitas comerciais multifilamentares Bi:2223/Ag (com pequenas quantidades da fase Bi:2212) entre as temperaturas de 765°C e 860°C em atmosfera de ar concluiu que:

> "A temperatura de recozimento tem influência óbvia nas propriedades supercondutoras das fitas. Quando a temperatura está abaixo de 820°C, o valor crítico da corrente é de cerca de 80% a 90% da banda original. Quando a temperatura é de 840°C, a corrente crítica é degradada por cerca de 40%, enquanto as fitas perdem a maior parte da supercondutividade quando a temperatura (de tratamento) é de 860°C. Padrões de difração de raios X e análise de microscopia eletrônica de varredura indicaram que as fases constituintes das fitas não se modificaram significativamente pelo recozimento entre 765°C e 820°C. No entanto, parte da fase Bi:2212 foi transformada em Bi:2223 a 840°C. As fases supercondutoras se decompuseram a 860°C, e surgiram as fases de CuO nos núcleos supercondutores, sendo esta a principal razão pela qual as fitas perderam suas propriedades supercondutoras." (WEI *et al.*, 2009). (Ver Figura 1.6).

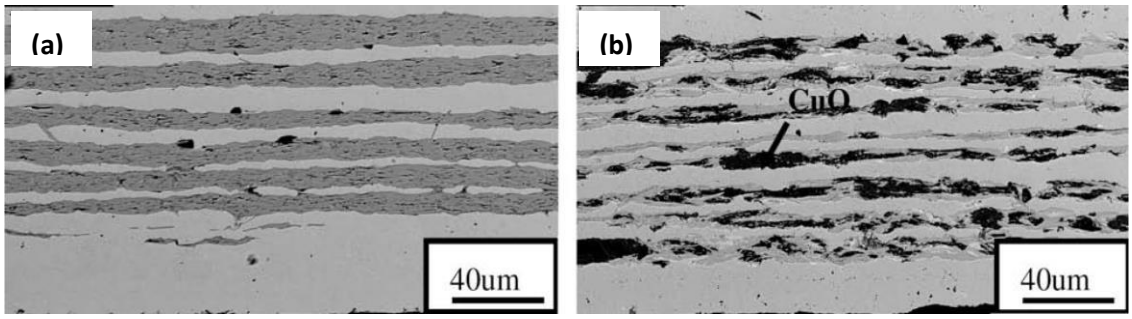


Figura 1.6 – Microestruturas das seções longitudinais de fios multifilamentares de Bi:2223/Ag após tratamento em ar até (a) 840°C e (b) 860°C. (WEI *et al*., 2009).

X. P. Chen e seus colaboradores (CHEN *et al*., 2009) também apresentam um estudo do processamento de fitas monofilamentares Bi:2223/Ag sinterizadas *in situ* em temperaturas de 820°C, 830°C e 840°C, em atmosfera de 8,5% de O_2 e por diversos períodos de tempo entre 1hora e 50horas:

> "Os dados apresentados demonstram que o tempo e a temperatura de recozimento no processo de sinterização das fitas tem significativa influência sobre a microestrutura e a densidade de corrente crítica do produto final, as fitas Bi:2223/Ag. Observa-se que as fase $(Ca, Sr)_2CuO_3$ e $(Ca, Sr)_{14}Cu_{24}O_{41}$ são facilmente formadas e parecem ser estáveis em temperatura mais elevada quando sob 8,5% de O_2. No entanto, em baixa temperatura, as partículas de CuO aparecem facilmente e são estáveis durante todo o tempo de processamento. Observou-se também que a melhor conversão para Bi:2223, em conjunto com o menor quantidade do total de fases secundárias foi atingida em amostras tratadas a 830°C em 8,5% de O_2.
>
> As amostras com a menor quantidade e tamanho mínimo de fase secundária produzida no tratamento de conversão da fase supercondutora irá obter o melhor desempenho das fitas reagidas." (CHEN *et al., 2009).* (Ver Figura 1.7).

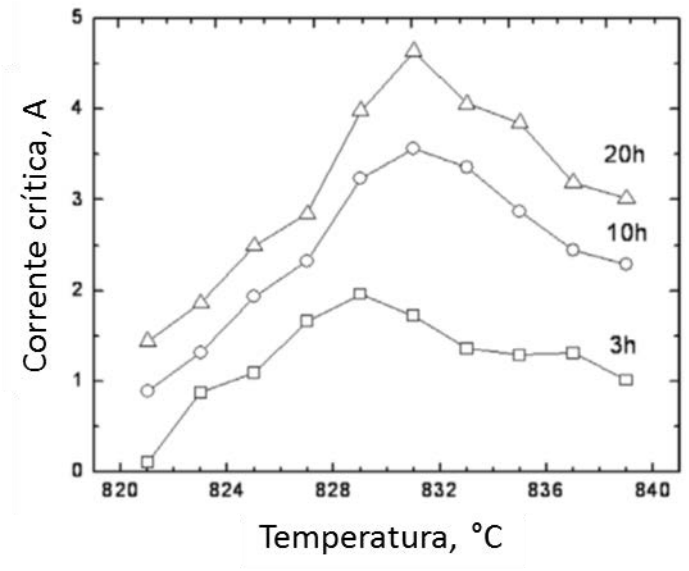


Figura 1.7 – Corrente critica das fitas como função da temperatura e tempo de tratamento para formação da fase supercondutora. (Adaptada de CHEN *et al*., 2009).

Mais estudos recentes foram feitos sobre o processamento de fios e fitas Bi:2223/Ag (HUANG *et al.*, 2013), mas os fios Bi:2212/Ag, embora estejam sendo já usados em algumas aplicações, também têm sido revisitados quanto aos seus processos e tratamentos para obtenção de produtos finais mais aperfeiçoados.

O interesse no supercondutor $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi:2212) foi renovado graças à sua densidade de corrente crítica superior a $10^5 A/cm^2$ a 4,2K (MALAGOLI *et al*., 2013), ao seu campo de irreversibilidade maior que 100T nesta mesma temperatura (MARKEN *et al*., 2003; MIAO *et al*., 2005; CHEN *et al*., 2007) e, talvez o mais importante, à sua característica peculiar de poder ser processável como fio redondo, o único da família dos cupratos supercondutores. Já foi demonstrado que essas propriedades fazem do Bi:2212 um condutor muito competitivo para aplicações de alto campo (>20T) como ímãs para ressonância magnética nuclear ou aceleradores (HASEGAWA *et al*., 2001; MARKIEWICZ *et al*., 2006; GODEKE *et al*., 2009). Malagoli adiciona que, mesmo neste contexto, um avanço de duas ou três vezes o $\mathbf{J}_C$ já alcançado parece ainda ser necessário para impulsionar o sucesso do uso deste supercondutor em tais aplicações.

Este objetivo tem impulsionado o trabalho de vários grupos no Japão, na Coréia, e especialmente nos EUA, onde a Oxford Superconducting Technology (OST) além de ter laboratórios de pesquisa, é uma empresa líder na fabricação do fio Bi:2212 redondo. A maioria dos trabalhos se concentraram em estudar a relação entre o processo de fabricação e as propriedades supercondutoras (MARKEN *et al*., 2001; SHEN *et al*., 2009; SHEN *et al*., 2010; HOLESINGER *et al*., 2005; MATSUMOTO *et al*., 2004; KOIZUMI *et al*., 2005), levando à conclusão de que $\mathbf{J}_C$ é limitada pela conectividade do pacote de filamentos, tornando ainda mais importante a compreensão do que controla esta conectividade. Mais recentemente, foi demonstrado que o principal obstáculo ao fluxo da corrente nos filamentos de Bi:2212 é a presença de bolhas que surgem durante o processamento dos fios quando o Bi:2212 se torna uma fase líquida. Estas bolhas permanecem mesmo na fase Bi:2212 sólida formada (SCHEUERLEIN *et al*., 2011) formada e provocam grandes reduções de $\mathbf{J}_C$ para comprimentos de fio maiores que 10-15 cm (MALAGOLI *et al*., 2011). Para eliminação das bolhas foi utilizado pressão isostática a frio (2GPa) no preenchimento do tubo metálico com o pó cerâmico, o que elevou significativamente o $\mathbf{J}_C$ dos fios comerciais. A introdução desta etapa na confecção do fio reduziu a densidade de bolhas e comprovou que a densidade de corrente crítica pode ser aperfeiçoada pelo controle da microestrutura da cerâmica constituinte do núcleo do fio.

Neste estudo de A. Malagoli de 2013, dois tipos de fios multifilamentares são fabricados com a mesma arquitetura (55x7, 55 filamentos em 7 agrupamentos) pelo

método PIT: um deles é feito por puxamento (*drawing*), AMBI004 e o outro é feito por rolamento com sulco (*groove-rolling*), AMBI005, processo este que supõe-se reduzir ou eliminar bolhas de ar. Ambos são preparados com pó Bi:2212 comercial (Nexans, Korea), cujo carater altamente granulado é mostrado na microscopia da Figura 1.8, e tratados juntos conforme o diagrama da Figura 1.9. O tratamento é feito em atmosfera de fluxo de 0,1MPa de O_2 em forno tubular com região de temperatura homogênea dentro de ± 0,5°C. (MALAGOLI *et al*., 2013).

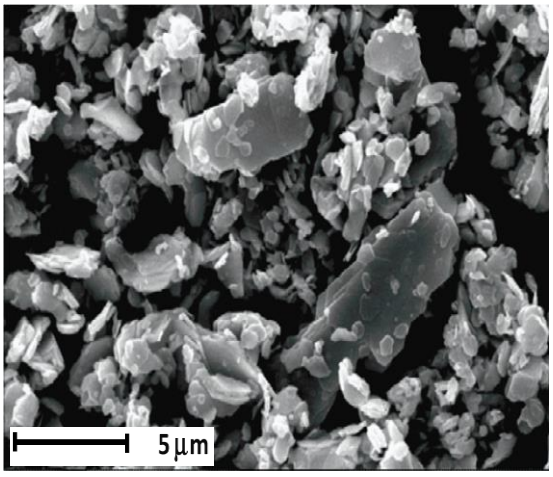


Figura 1.8 – Aspecto granulado do pó comercial Bi:2212 utilizado para confecção dos fios multifilamentares. (MALAGOLI *et al*., 2013).

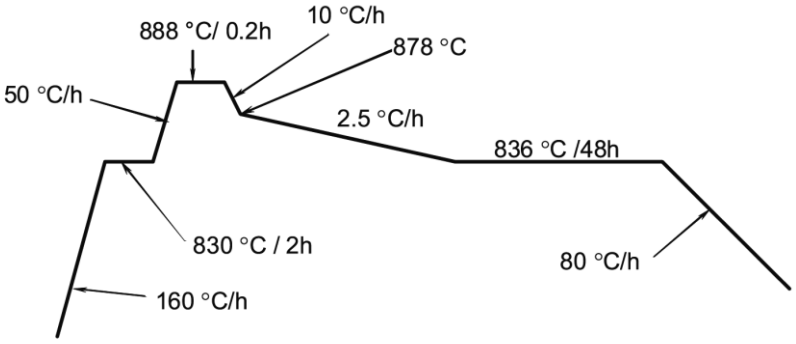


Figura 1.9 – Perfil do tratamento térmico aplicado nos fios preparados pelo método PIT. (MALAGOLI *et al*., 2013).

As microestruturas observadas após o tratamento térmico de ambas as amostras são mostradas na Figura 1.10, onde é visível a estrutura de microplacas sobrepostas e prensadas entre os filamentos de prata gerando a texturização da cerâmica. (MALAGOLI *et al*., 2013).

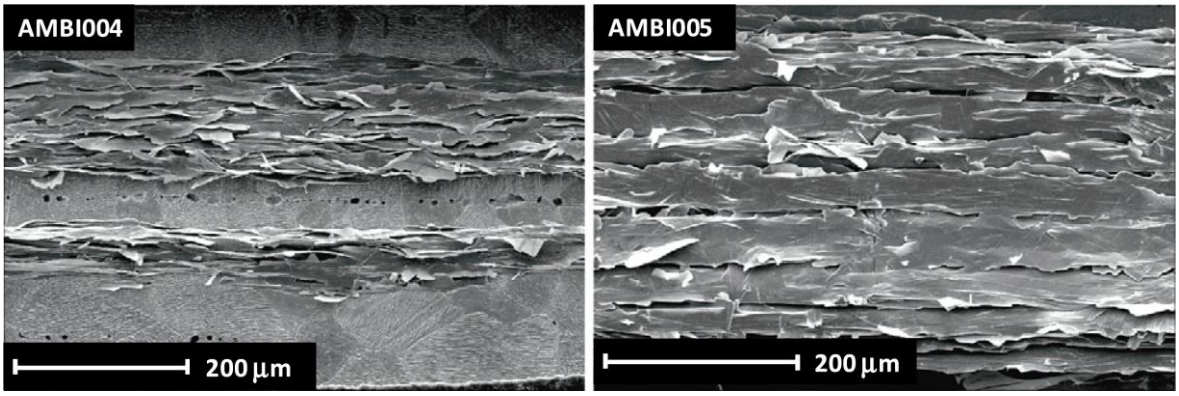


Figura 1.10 – Microestruturas observadas na seção longitudinal dos fios multifilamentares de Bi:2212 preparados pelo método PIT e tratados até 888°C e resfriados lentamente até 836°C. (MALAGOLI *et al.*, 2013).

De acordo com Malagoli a densidade de massa determinada para os fios indicou que o fio AMBI005 é o mais denso, também reforçado pelas imagens de microscopia, e consequentemente apresentou a mais alta densidade de corrente crítica determinada por medidas de transporte, conforme mostrada na Figura 1.11. (MALAGOLI *et al.*, 2013).

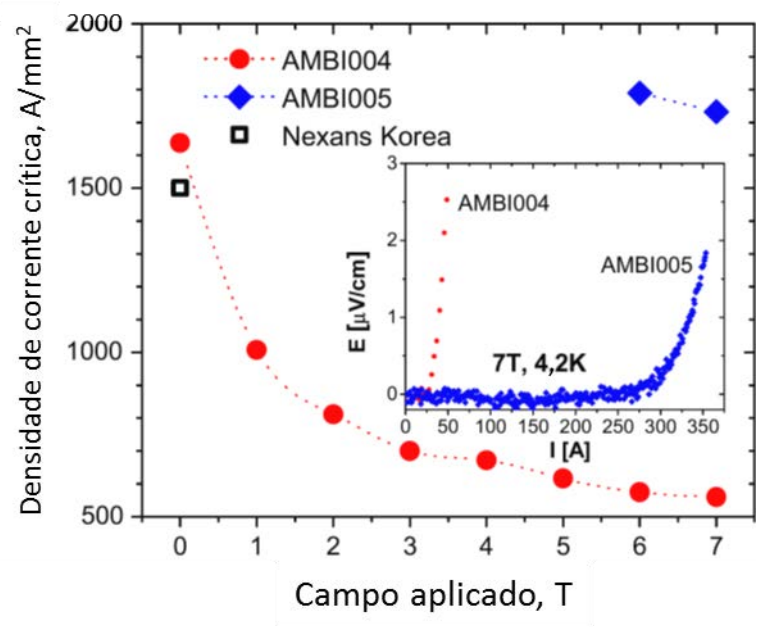


Figura 1.11 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado (4,2K) para ambos os fios preparados e um fio de referência preparado por método semelhante (Nexan Korea). Inserido estão as curvas características dos fios obtidas em 4,2K e campo aplicado de 7T. (Adaptada de MALAGOLI *et al.*, 2013).

Outros processamentos também são utilizados para promover o alinhamento das microplacas da cerâmica e com o objetivo de produzir materiais com densidade de corrente crítica mais elevada. Um deles, o *melt-quenching*, foi utilizado recentemente por

J. Kumar (KUMAR *et al*., 2013). Este processo consiste em preparar pastilhas cerâmicas que primeiramente são tratadas (calcinação e sinterização) para a formação da fase desejada em temperatura entre 820°C a 860°C por longo tempo, e em seguida são rapidamente aquecidos por 8min a 10min a 930°C. Desta forma, o material sofre fusão criando uma estrutura suavizada pela fase líquida, mas em seguida é resfriada rapidamente. Na Figura 1.12 são mostradas as superfícies das amostras de Bi:2212 MQ e da amostra que não foi submetida ao melt-quenching, Bi:2212 NM, sob microscópio eletrônico de varredura. Na micrografia Figura 1.12(a) a natureza granular do Bi2212-NM é visível. Enquanto os grãos do MQ, na Figura 1.12(b), parecem ser fundidos e maiores do que os do anterior. Por outro lado, pode ser visto que Bi:2212-MQ é quase um fundido denso. De acordo com J. Kumar, nos supercondutores baseados no bismuto, as duplas camadas de óxido de bismuto são ligadas por forças fracas de Vander de Waal, razão pela qual os grãos, ou microplacas, podem ser facilmente alinhados durante o processo de fusão de têmpera, *melt-quenching*. Sendo assim, esta amostra apresenta grãos altamente orientados e bem conectados, assim como uma redução grande de contornos de grãos. Neste trabalho a orientação preferencial dos grãos foram evidenciados por difração de raios X, na qual os picos relacionados aos planos paralelos a (002) foram observados ser de mais alta intensidade.

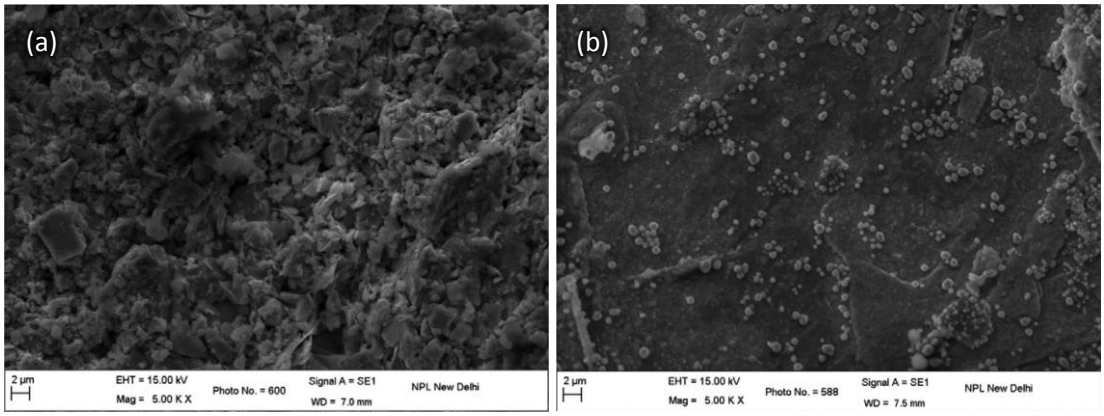


Figura 1.12 – Micrografias das superfícies da (a) pastilha não submetida a melt-quenching Bi:2212 NM e da (b) pastilha submetida a melt-quenching Bi:2212 MQ. (KUMAR *et al*., 2013).

Para comparar as propriedades supercondutoras foram realizadas medidas elétricas e magnéticas por meio das quais observou-se que a amostra MQ apresenta a transição mais bem definida tanto na curva de resistividade em função da temperatura,

como da susceptibilidade, mostrando que apesar de normalmente ocorrer a degradação da fase Bi:2212, convertendo-a para Bi:2201, quando o material é fundido completamente, a fusão de têmpera (*melt-quenching*), por ser rápida, resultou em boa conectividade intergrãos e no seu alinhamento. Medidas DC de magnetização, **M**, foram realizadas em função do campo magnético aplicado, **H**, em temperatura de 5K. Os dados de **M**-**H** foram utilizados para calcular a densidade de corrente crítica pelo Modelo de Estado Crítico de Bean (BEAN, 1962; BEAN, 1964). De acordo com este modelo a densidade de corrente crítica para uma amostra infinitamente longa tendo a seção transversal retangular (axb), onde a<b, é dada por:

$$\mathbf{J}_C\ (\mathbf{H}) = \frac{20.\Delta\mathrm{M}(\mathbf{H})}{[a(1-a)/3b]} \tag{3}$$

Onde ΔM é a largura do ciclo de histerese de **M**(**H**).

Na Figura 1.13 são mostradas as curvas obtidas utilizando a equação acima para todas as amostras deste estudo. É interessante notar a grande diferença de $\mathbf{J}_C$ da amostra MQ (~16kA/cm^2) em comparação com o $\mathbf{J}_C$ de NM (~4kA/cm^2) em auto-campo. Kumar atribui o valor consideravelmente mais alto de $\mathbf{J}_C$ para MQ ao alinhamento dos grãos e redução dos contornos conforme visualizado nas micrografias e na difração de raios X. Um estudo sistemático da microestrutura foi realizado recentemente por vários grupos (SHARMA *et al*., 2011; SHARMA *et al*., 2012; KHURRAM *et al*., 2007) que encontraram que as propriedades supercondutoras são afetadas significativamente pela microestrutura das amostras. Sendo assim importante ressaltar que a microestrutura desempenha papel crucial em propriedades supercondutoras do BSCCO e consequentemente o desempenho do material supercondutor pode ser tremendamente reforçado pelo tratamento térmico otimizado das amostras na forma de pastilhas (*bulk*).

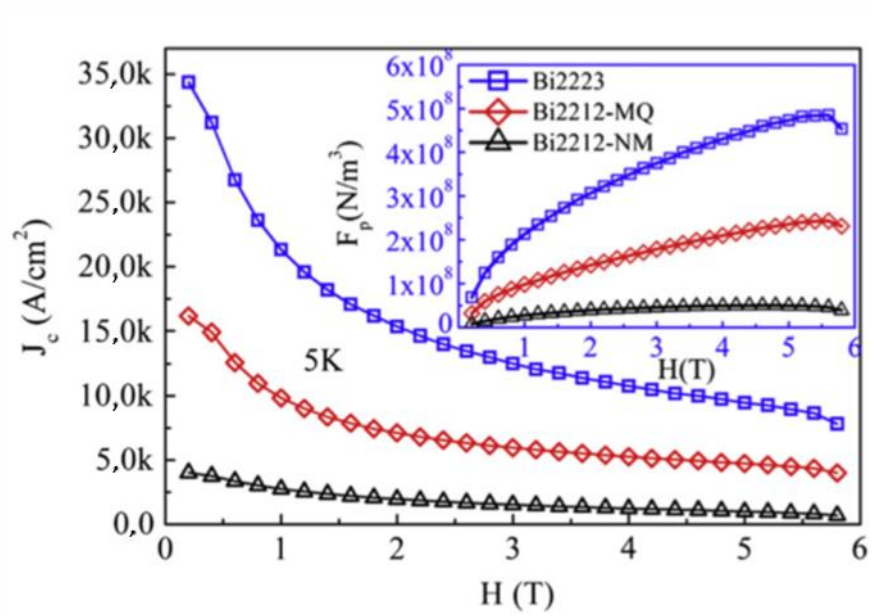


Figura 1.13 – Dependência da densidade de corrente crítica para as amostras estudadas em T = 5K. Inserido é mostrada a intensidade da força de aprisionamento em função do campo aplicado. (Adaptada de KUMAR *et al*., 2013).

Kumar também cita que uma das características dos supercondutores do tipo II é a existência de vórtices quando o campo aplicado é elevado acima do menor campo crítico, $\mathbf{H}_{C1}$. Esses vórtices tendem a se mover quando estão sob campo magnético aplicado devido à Força de Lorentz agindo sobre eles, o que promove perdas ôhmicas. Assim, para conseguir as correntes praticamente sem perdas, estas linhas de vórtice devem ficar imóveis. A densidade de força de aprisionamento média (*pinning force*) que equilibra a força de Lorentz agindo nos vórtices é dada por (KRABBES *et al*., 2006)

$$\mathbf{F_P} = \mathbf{J_c} \times \mathbf{H} \tag{4}$$

Onde **H** é o campo aplicado. A densidade de força de aprisionamento calculado a partir dos dados da curva $\mathbf{J}_C$ (**H**) é obtida na Figura 1.13. O valor da força de aprisionamento, é máximo para a amostra Bi:2223, também preparada neste trabalho. Porém, na comparação entre as amostras NM e MQ, descobrimos que $\mathbf{F}_P$ é significativamente superior para MQ.

Existe ainda o processamento que envolve a aplicação de pressão ao longo de todo o tratamento térmico. Este tipo de procedimento é chamado de prensagem à quente (*sinter-forging*). Diversos são os trabalhos sobre este tipo de processamento em

pastilhas cerâmicas envolvendo diferentes temperaturas (TAMPIERI *et al*, 1993; MURAYAMA *et al*., 1999) , variações de pressão (CHEN *et al*., 1993; FISHER *et al*., 1999) ou com duas etapas consecutivas de prensagem à quente (PARK *et al*., 1999; MURAYAMA *et al*., 1995). Entretanto, no trabalho de R. Caillard (CAILLARD *et al*., 2000), os autores otimizam as condições de prensagem para o caso particular das pastilhas de Bi:2212 e estudam os efeitos das condições sobre as propriedades intrínsecas (como a orientação dos grãos) e nas propriedades extrínsecas (densidade de corrente crítica de transporte). As conclusões deste estudo são resumidos em seguida.

A textura das amostras é melhorada quando, ao utilizar a mesma temperatura de sinterização, aumenta-se a pressão aplicada. Porém, $\mathbf{J}_c$ permanece o mesmo para altas pressões e quando esta é muito alta (45MPa), o excesso não permite a recuperação total da amostra. Este fato indica que, a pressão induz a uma melhor orientação de grão, mas não garante o aperfeiçoamento do contorno de grão. A aplicação da pressão de 31,4MPa, em conjunto com o aquecimento a 845°C resultou no início da decomposição da fase, deteriorando $\mathbf{J}_C$. A temperatura ideal encontrada para esta pressão aplicada foi de 840°C, o que elevou o $\mathbf{J}_C$ para 710A/cm^2. Foram testados o tratamento em ar e sob 7,5% de O_2 + 92,5% de N_2, o que mostrou que a atmosfera composta de O_2 + N_2, aumenta $\mathbf{J}_C$ de cerca de 15% e T_C de cerca de 1K. Considerando a ótima textura obtida pelo procedimento optimizado no *sinter-forging* e comparando com os resultados reivindicados por outros autores para fitas de Bi:2212, seria de esperar melhor densidade de corrente crítica de transporte, $\mathbf{J}_C$, para o material preparado. Porém, observou-se uma larga transição supercondutora na curva da resistividade em função da temperatura. Sendo assim, conclui-se que embora o procedimento optimizado de *sinter-forging* tenha obtido sucesso na obtenção de orientação dos grãos (micrografia da Figura 1.14), deve ser complementada com a optimização de um tratamento de recozimento das cerâmicas para melhorar a densidade de corrente crítica de transporte e estreitar a transição, reduzindo a quantidade da fase Bi:2201 presente nos contornos de grão. Certamente, o $\mathbf{J}_C$ obtido para as pastilhas não pode ser comparado com o $\mathbf{J}_C$ de fitas revestidas com prata cujo valor é em torno de 23kA/cm^2, a 75K, 0T, e cuja aplicação é completamente diferente da aplicação das pastilhas maciças.

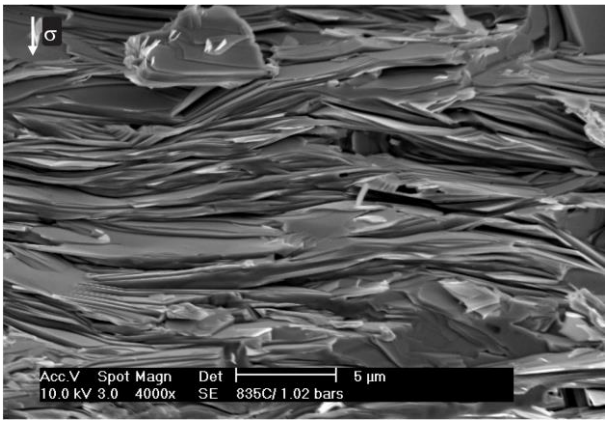


Figura 1.14 – Micrografia de uma das amostras preparadas por sinter-forging a 840°C/31,4MPa (seta indica a direção da pressão aplicada). (CAILLARD *et al*., 2000).

R. Wesche obteve ótimos resultados para a densidade de corrente crítica por magnetização, como pode ser visto no gráfico da Figura 1.15. Os fios Bi:2212/Ag também foram fabricados pelo método PIT, foram recozidos a 875°C, parcialmente fundidos a 900°C e passaram ainda por um longo recozimento final a 840°C. (WESCHE, 1995).

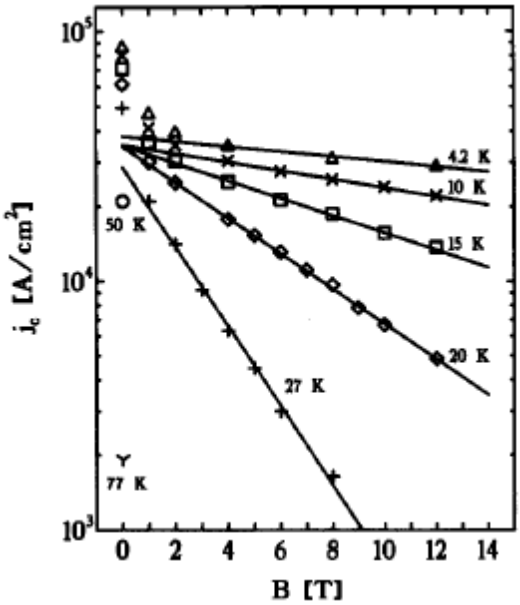


Figura 1.15 – Densidade de corrente crítica obtida a diferentes temperaturas para fios Bi:2212 revestidos de prata. (WESCHE, 1995).

Foi investigada a adição de dois compostos baseados em cálcio ($CaSiO_3$ e $CaZrO_3$) que modificam a microestrutura da cerâmica Bi:2212, tornando-a mais densa e produzindo uma microestrutura de microplacas unidas e alinhadas (DOS SANTOS *et al.*,

2007). Neste trabalho as características da pastilha preparada por aquecimento a 845°C acompanhado de pressão (*melt texturing*) foram determinadas basicamente por microscopia eletrônica de varredura e medidas de magnetização. A microscopia, conforme mostrado na Figura 1.16, apresenta a microestrutura mais densa obtida para a amostra contendo $CaSiO_3$. As curvas de magnetização foram usadas para calcular a densidade de corrente crítica de indução por meio do Modelo de Bean. As curvas obtidas a 5K apresentadas na Figura 1.7 indicam que ambas as adições são benéficas, porém o aperfeiçoamento de $\mathbf{J}_C$ foi maior na amostra contendo $CaSiO_3$. Medidas de transporte em fios contendo estes pós podem esclarecer se a microestrutura formada no material contendo silicato ou zirconato promovem a melhor condução das supercorrentes e elevam também a densidade de corrente crítica obtida por medidas elétricas.

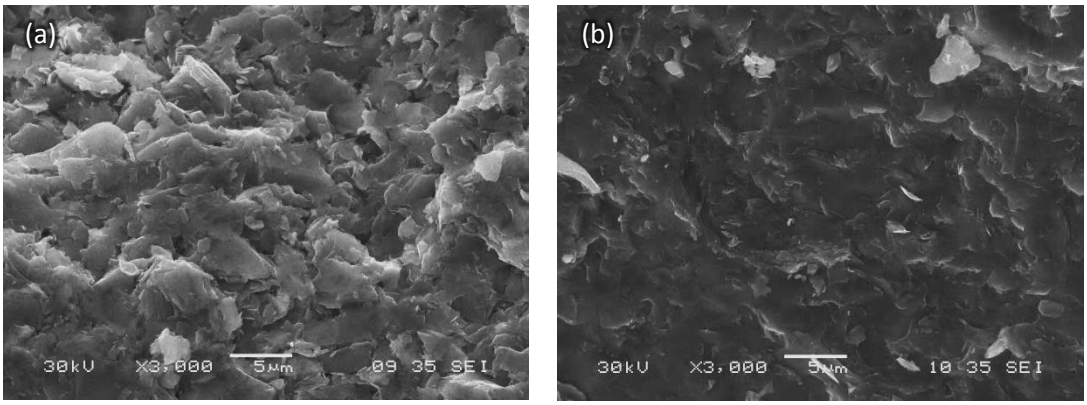


Figura 1.16 – Microestrutura das amostras de Bi:2212 preparadas por *melt texturing*. (a) Bi:2212 + 1% em peso de $CaZrO_3$, e (b) Bi:2212 + 1% em peso de $CaSiO_3$. (DOS SANTOS *et al*, 2007).

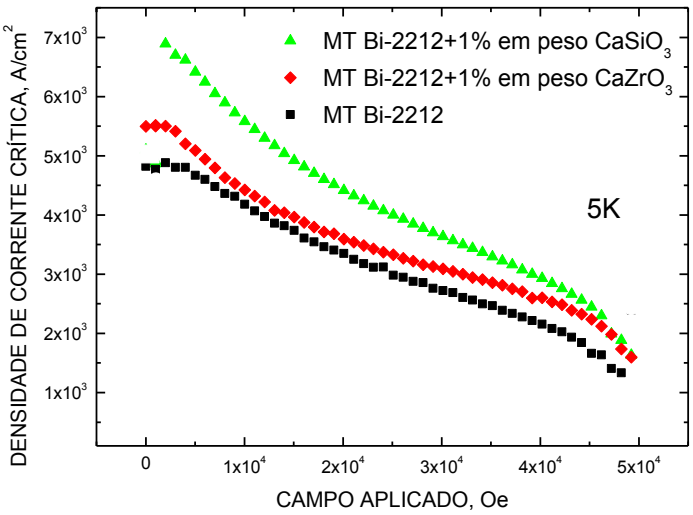


Figura 1.17 – Curvas de densidade de corrente crítica em função do campo aplicado calculadas para as amostras de Bi:2212 preparadas por *melt texturing.* (Adaptada de DOS SANTOS *et al*, 2007).

A Figura 1.18 mostra ciclos de histerese magnética a diferentes temperaturas para fitas Bi:2223/Ag, nota-se que o sentido em que o campo é aplicado influencia a magnetização, possuindo valores maiores quando **H** é paralelo ao eixo-c (eixo-c perpendicular à superfície da fita) do que quando **H** é perpendicular ao eixo-c (KUNG *et al.*, 1995).

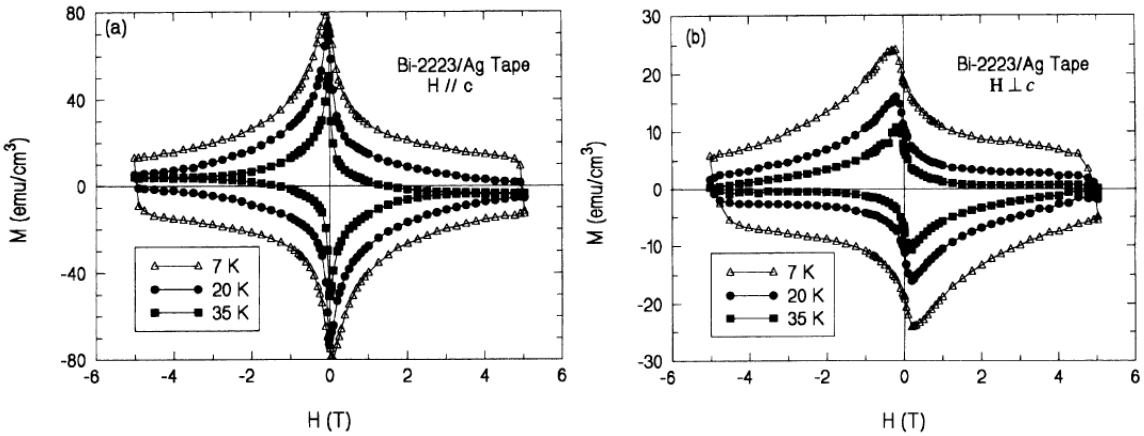


Figura 1.18 – Ciclos de histerese magnética para fitas (*tape*) Bi:2223/Ag para (a) **H** // c e para (b)**H** ⊥ c. (KUNG *et al.*, 1995).

Um estudo específico para tratamento de fitas Bi:2212/Ag em atmosfera de oxigênio e com resfriamento lento foi publicado em 2006 por H. Fujii e seus colaboradores (FUJII *et al.*; 2006). Neste estudo encontrou-se as condições ótimas de tratamento das fitas, visto que em publicações anteriores (FUJII *et al.*, 1999 a; FUJII *et al.*, 1999b) justificou-se o baixo valor de $\mathbf{J}_C$ pela observação de fase amorfa nos contornos de grãos nestas amostras. E, embora o contorno "sujo" tenha sido relacionado com a baixo teor de O_2 na atmosfera durante o tratamento térmico, observou-se que contornos semelhantes estavam presentes também em amostras tratadas com atmosfera de alto teor de O_2 (1atm). Por outro lado, os altos valores de $\mathbf{J}_c$ foram atribuídos ao forte acoplamento dos grãos (microplacas) da cerâmica, que por sua vez foi relacionado ao resfriamento lento. Consequentemente, neste trabalho decidiu-se preparar fitas por meio da fusão parcial (*partial-melting*) e subsequente resfriamento lento. As variações do tratamento aplicado nas amostras são apresentadas no diagrama da Figura 1.19, sendo

que dois tipos de atmosfera foram utlizados, com pressão parcial de 0,21 O_2 e com 1atm de O_2. Uma etapa consistiu do aquecimento até 800°C e permanencia por 3h a fim de eliminar resíduos orgânicos do interior da fita. A segunda etapa consistiu do aquecimento até T_{max}, na qual permanecia por apenas 5min a fim de criar uma fase líquida. Após esta etapa a amostra era resfriada lentamente, 5°C/h, até a T_{end}, temperatura a partir da qual o resfriamento era feito na taxa natural do forno ou era resfriado rapidamente (*quenching*). Em alguns casos utilizou-se T_{end} igual 800°C e 760°C.

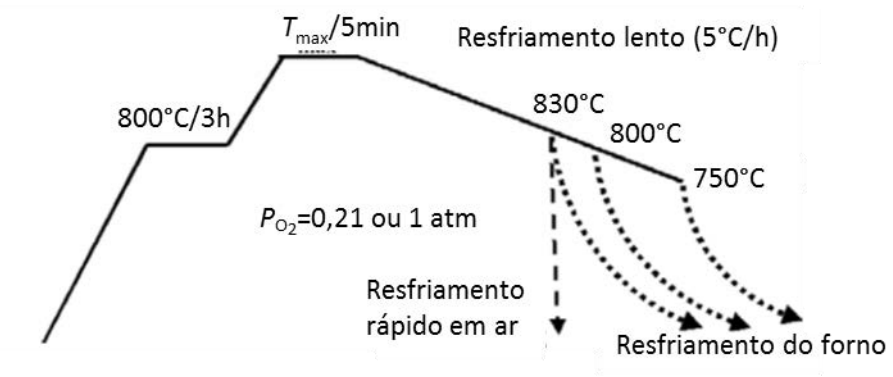


Figura 1.19 – Perfil do tratamento térmico usado para preparar fitas B:2212/Ag. (FUJII *et al*., 2006).

A optimização dos tratamentos foi feita observando o valor de $\mathbf{J_C}$ obtido em medidas elétricas realizadas a 4,2K sob campo magnético de 10T para cada amostra. De acordo com os dados apresentados a T_{max} optimizada para o tratamento sob baixo teor de O_2 (P_{O2} = 0,21) foi de 884°C. E para o tratamento sob 1 atmosfera de O_2 a T_{max} que produziu amostra com maior $\mathbf{J_C}$ foi a de 890°C. Os valores de **J**c para as amostras tratadas nestas condições e resfriadas dentro do forno na etapa final são de 100kA/cm^2 e 180kA/cm^2, respectivamente para 0,21 e 1atm. As amostras resfriadas rapidamente apresentaram $\mathbf{J_C}$ de cerca de 60KA/cm^2, cerca de 50% a menos que as fitas resfriadas no forno.

Com relação às T_{end} = 830°C, 800°C e 750°C, não houve diferença entre os $\mathbf{J_C}$s obtidos para todas as amostras com resfriamento final no forno. Logo, de acordo com os autores, não há razão para abaixar o valor de T_{end} para abaixo de 830°C.

Comparando as curvas de susceptibilidade que fornecem o valor de T_C para as fitas tratadas observou-se que as amostras com resfriamento final no forno e sob atmosfera de baixo teor apresentaram T_C de 83K, enquanto a tratada sob 1 atm apresentou T_C = 81K. Por outro lado, as amostras resfriadas rapidamente mostraram transição em 94K e 86K, respectivamente para a baixa pressão e 1atm de O_2. O autor atribui tal fato à superdopagem de oxigênio existente tanto no caso de pressão de 1 atm como no caso do resfriamento final dentro do forno.

Por meio dos dados obtidos concluiu-se que o resfriamento rápido (*quenching*) provavelmente quebra o acoplamento entre os grãos e deteriora o $\mathbf{J}_C$ desta fitas, porém outros fatores podem também estar influenciando as propriedades. Concluiu-se também que a fase líquida existente em T_{end} precisa ainda ser resfriada em uma taxa relativamente baixa para permitir a recomposição da fase Bi:2212 a partir de uma fase rica em bismuto de baixa temperatura de fusão e de outras fases não supercondutoras.

1.5. Cabos Supercondutores

Embora alguns tipos de fios com cerâmicas BSCCO estejam sendo fabricados em escala razoávelmente grande e estejam sendo até utilizados em plantas piloto e estações de geração de energia, algumas etapas ainda estão sendo vencidas na fabricação de cabos baseados em fitas da cerâmica BSCCO.

Recentemente o grupo de J. Sun (SUN *et al*., 2013), da Universidade de Chubu, Japão, em colaboração com a Sumitomo Electric Industries, apresentou seus resultados obtidos para cabos feitos de fitas BSCCO supercondutoras que foram testadas com relação à sua capacidade de condução de corrente.

No sistema de cabo DC HTS é feito da sobreposição (*tape-over-tape*) das fitas de Bi:2223 que são enroladas bem unidas em espiral sobre um cabo condutor coaxial formando dois condutores que superconduzem: um para cada polaridade da transmissão de eletricidade DC. Uma foto do cabo exposto em camadas é mostrada na Figura 1.20.

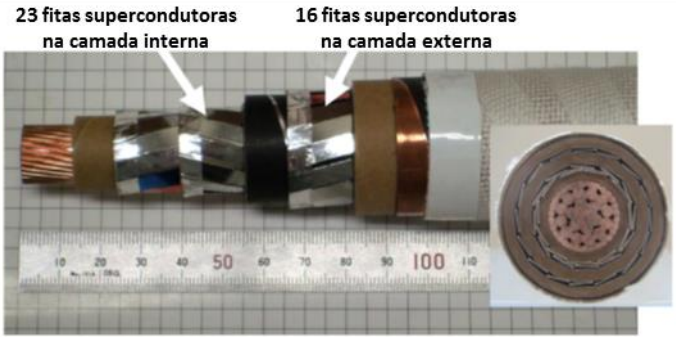


Figura 1.20 – Sistema de cabo DC HTS para condução de alta corrente em linhas de trasnmissão. O sistema é formado de camadas de fitas Bi:2223 com sentidos opostos de corrente. (Adaptada de SUN *et al*., 2013).

O número de fitas em cada condutor é diferente devido aos cabos coaxiais terem diferentes diâmetros. De acordo com os autores, o sistema de cabo DC HTS consegue suportar 160A em auto-campo. Conforme descrito pelos autores, em estudos anteriores demonstrou-se que a utilização de fitas BSCCO empilhadas em 3 camadas causava um decréscimo de 15% na densidade de corrente crítica. Porém, a estrutura de camadas (fitas empilhadas) é necessária para a obtenção de alta capacidade de condução, levando o estudo a prosseguir de forma a melhorar o desempenho de cabos com a arquitetura de fitas empilhadas. Por fim, na arquitetura testada comprovou-se que a utilização de polaridades invertidas em cada camada evita a degradação da densidade de corrente

crítica (J_C) ocorrida devido à interferência dos campos gerados em cada uma delas. Desta forma, obteve-se um avanço de quase 50% da corrente crítica (I_C) alcançando 230A de corrente ao utilizar o modo de alimentação de correntes de sentidos opostos.

Também recentemente foram apresentados resultados sobre teste de rede elétrica baseada em cabo supercondutor HTS (in-grid tests) feitos pela Sumitomo e outras companias japonesas (OHYA *et al.*, 2013) em um pequeno sistema demonstrativo a fim de verificar e confiabilidade e estabilidade da operação. Na Figura 1.21 é mostrado a planta do sistema de rede indicando as diversas partes de apoio. Na Tabela 1.2 é mostrado o cronograma seguido para atingir esta etapa.

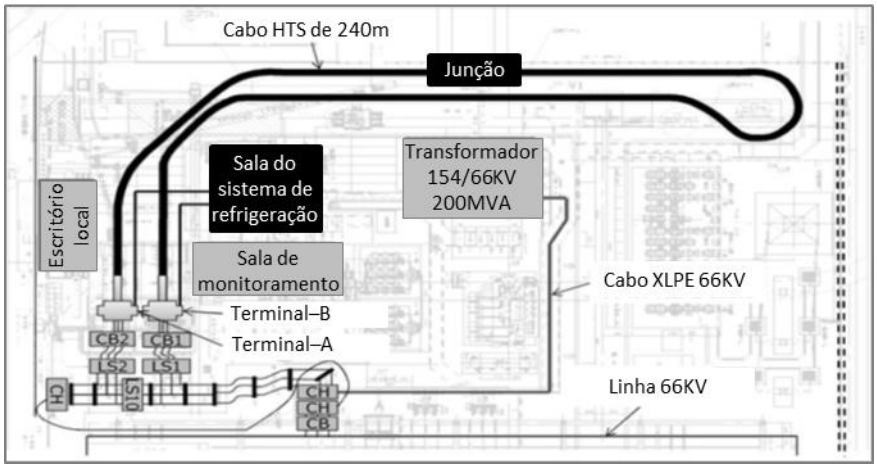
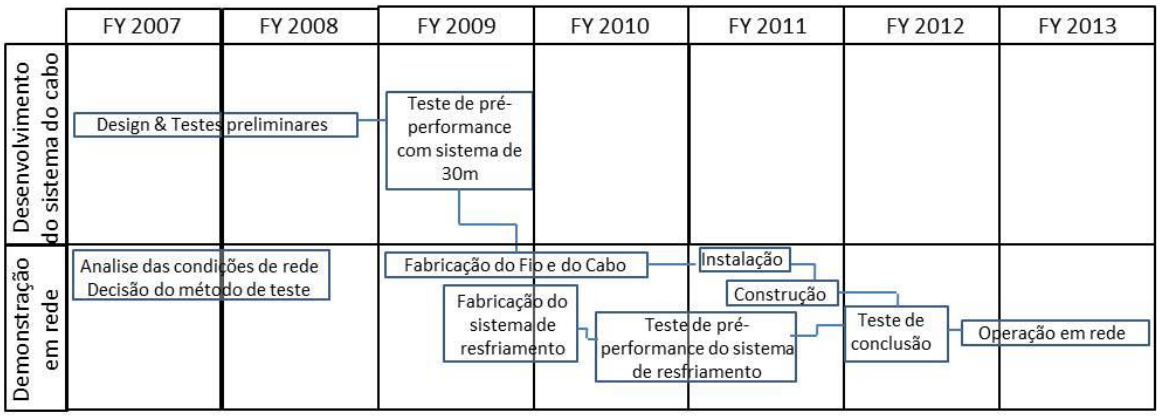


Figura 1.21 – Planta do sistema de rede elétrica onde se realiza o teste de operação. (Adaptada de OHYA *et al.*, 2013).

Tabela 1.2 – Cronograma de desenvolvimento da planta teste de rede de cabo HTS (adaptada de OHYA *et al.*, 2013)



2. OBJETIVOS

Os objetivos foram conhecer e entender o método PIT utilizado na confecção dos fios, tratá-los termicamente pelo método de fusão parcial, onde os fios são aquecidos até uma temperatura próxima da temperatura de fusão do BSCCO. Testar da adição de 1% em peso de silicato de cálcio e de 1% em peso de zirconato de cálcio na fase Bi:2212. Realizar caracterizações estruturais para analisar a influência de cada adição na microestrutura do núcleo cerâmico. Realizar medidas elétricas para estudar as propriedades supercondutoras, como a temperatura crítica e a densidade de corrente.

O objetivo mais amplo foi esclarecer a influência da microestrutura da cerâmica nas propriedades supercondutoras, relacionando cada adição com a microestrutura formada e com suas propriedades de transporte e magnetização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, as técnicas e os métodos utilizados no preparo e na caracterização das amostras.

3.1. Confecção dos Fios pelo Método PIT

Os fios em estudo foram feitos pelo método *Powder-in-Tube* (PIT) no "Institute for Superconducting and Electronic Materials" (ISEM), University of Wollongong, Austrália. Para obtenção dos fios partiu-se da introdução do pó BSCCO comercial, nominalmente de fase Bi:2212 (Hoechst), em pequenos tubos de prata pura metálica. Os três fios foram confeccionados conforme detalhado no parágrafo abaixo e esquematizado na Figura 3.1.

A técnica PIT consiste em compactar o pó cerâmico em tubo metálico, seguido de processo de deformação mecânica a frio. Neste caso o pó precursor foi compactado em tubos de prata de cerca de 20cm de comprimento e 5mm de diâmetro externo. Após fechamento de ambas as extremidades com ponteiras de cobre o tubo sofreu processo de puxamento a frio (*cold drawing*). Este puxamento é feito pela introdução de uma extremidade do fio, deformada manualmente, em uma matriz de aço com passagem de diâmetro menor. A extremidade do fio é atravessada pela fenda redonda da matriz e é clipada para ser puxado por motores de passo constante. A matriz é trocada sequencialmente, sempre com fendas de menor diâmetro. Em cada etapa o diâmetro do fio é ainda mais reduzido e a cerâmica nele contido é mais pressionada. Os fios utilizados foram puxados até o diâmetro externo de aproximadamente 1,5mm. Quando o objetivo é produzir fitas (*tapes*), o fio com o diâmetro desejado sofre ainda um processo de laminação.

Neste trabalho foram preparados fios com 3 tipos de núcleo cerâmico (Figura 3.1):

Fio 1 – feito com o pó cerâmico Bi:2212,

Fio 2 – feito com o pó cerâmico Bi:2212 misturado com 1% em peso de zirconato de cálcio (Aldrich),

Fio 3 – feito com o pó cerâmico Bi:2212 misturado com 1% em peso de silicato de cálcio (obtido pelo processo sol-gel).

Estas duas adições foram escolhidas porque mostraram microestruturas alinhadas e mais densas além de ter ampliado da densidade de corrente de magnetização com relação à amostra referência quando foram estudadas em pastilhas preparadas por *melt-texturing* (DOS SANTOS *et al*, 2007).

A fim de aplicar os tratamentos térmicos, cada fio foi cortado da seguinte maneira: três segmentos de 15mm de comprimento e dois de 30mm. Buscando saber as condições mais adequadas para o tratamento térmico, foi feito um teste no qual um segmento do fio foi aquecido sem controle de atmosfera em forno cilíndrico a uma razão de 10°C/min até 886°C. Neste teste observou-se vazamento da cerâmica nas extremidades do fio de prata. Para evitar o vazamento durante o tratamento, as extremidades das amostras foram cuidadosamente pressionadas, unindo a borda numa forma achatada.

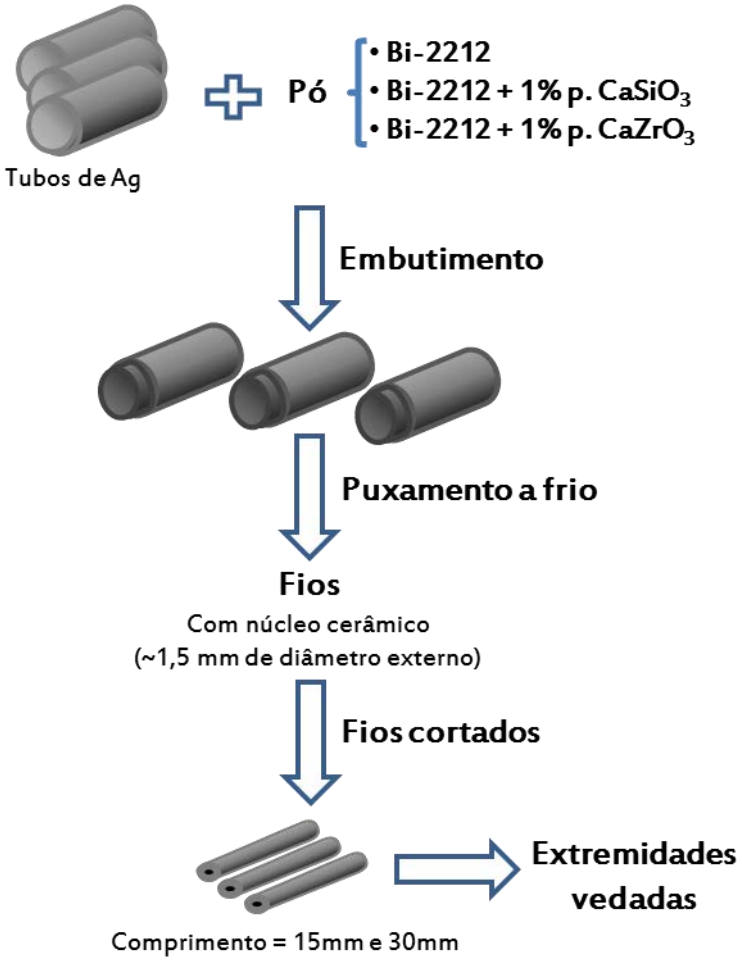


Figura 3.1 – Esquema do método Powder-in-Tube (PIT) utilizado para a confecção dos fios.

3.2. Tratamento Térmico dos Fios Contendo BSCCO

Para sinterização do pó cerâmico dentro do fio de prata utilizou-se um tratamento térmico semelhante ao citado em artigos publicados (MALAGOLI *et al.*, 2013) (FUJII *et al.*; 2006), chamado fusão parcial, no qual o material é aquecido até temperatura próxima da fusão da cerâmica porém apenas por poucos minutos. O resfriamento extremamente lento deve propiciar a reconstituição da fase Bi:2212 e promover o alinhamento das microplacas. A atmosfera de tratamento também foi aplicada em acordo com trabalhos anteriores onde o gás é constituído de uma pequena fração de O_2.

Os tratamentos térmicos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da UNESP Campus de Botucatu, usando um forno tubular horizontal Maitec FT-1200 com controlador FLYEVER FE50RPN, e um Fluxímetro MKS type 247, com 4 canais de leitura, para o controle do fluxo de gás.

Para definir a região do patamar de temperatura ao longo do forno e calibrar as temperaturas utilizadas nos tratamentos foi utilizado um termopar tipo K com referência na água em equilíbrio com gelo (0°C) e um multímetro digital Keithley 2000.

A Figura 3.2 mostra o perfil dos tratamentos aplicados, os quais foram definidos com base em trabalhos anteriores obtidos para fitas Ag/Bi:2212 (FUJJI *et al.*, 2006; DOS SANTOS *et al.*, 2007). As amostras foram aquecidas a uma razão de 10°C/min até a temperatura máxima ($T_{MÁX}$), permanecendo nela por 5min. Em seguida foram resfriadas lentamente até T_{FINAL} (final do resfriamento lento) com uma taxa de 2°C/h (aproximadamente 0,03°C/min). Depois disto, deu-se o resfriamento natural até a temperatura ambiente. Durante todo o tratamento foi mantido fluxo de 10% de oxigênio em argônio (mistura de 2ml/min de O_2 e 18ml/min de Ar).

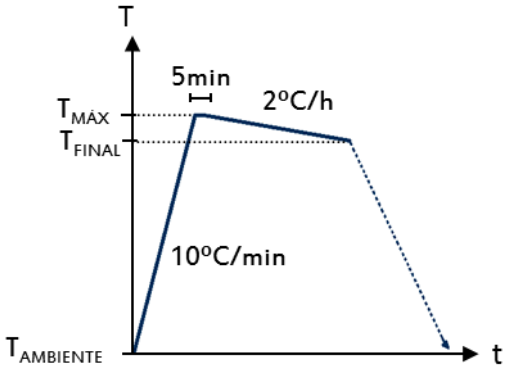


Figura 3.2 – Perfil dos tratamentos térmicos aplicados.

Um primeiro conjunto de fios Bi:2212/Ag foi tratado com $T_{MÁX}$ = 886°C e T_{FINAL} = 856°C, porém algumas apresentaram vazamento durante o tratamento indicando fusão completa do núcleo cerâmico. Outros dois conjuntos foram tratados: $T_{MÁX}$ = 880°C com T_{FINAL} = 853°C e $T_{MÁX}$ = 883°C com T_{FINAL} = 853°C. O tempo de resfriamento lento até 853°C foi levemente diferenciado para os dois conjuntos em função da temperatura máxima ser diferente. Na Tabela 3.1 é definida a notação que será utilizada na descrição das amostras.

Tabela 3.1 – Notação das amostras

$T_{MÁX}$	AMOSTRA
880°C	**BSCCO880** (Fio contendo Bi:2212)
	+CaSi880 (Fio contendo Bi:2212 + 1% p. $CaSiO_3$)
	+CaZr880 (Fio contendo Bi:2212 + 1% p. $CaZrO_3$)
883°C	**BSCCO883** (Fio contendo Bi:2212)
	+CaSi883 (Fio contendo Bi:2212 + 1% p. $CaSiO_3$)
	+CaZr883 (Fio contendo Bi:2212 + 1% p. $CaZrO_3$)
886°C	**BSCCO886** (Fio contendo Bi:2212)
	+CaSi886 (Fio contendo Bi:2212 + 1% p. $CaSiO_3$)
	+CaZr886 (Fio contendo Bi:2212 + 1% p. $CaZrO_3$)

3.3. Difração de raios X (DRX)

A difração em um material cristalino de ondas eletromagnéticas ocorre de acordo com a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\ sen\theta \tag{5}$$

Onde, n é um número inteiro; λ o comprimento de onda dos raios X incidentes; d o espaçamento interplanar e θ o ângulo de incidência (ângulo de Bragg). Mostrado também na Figura 3.3.

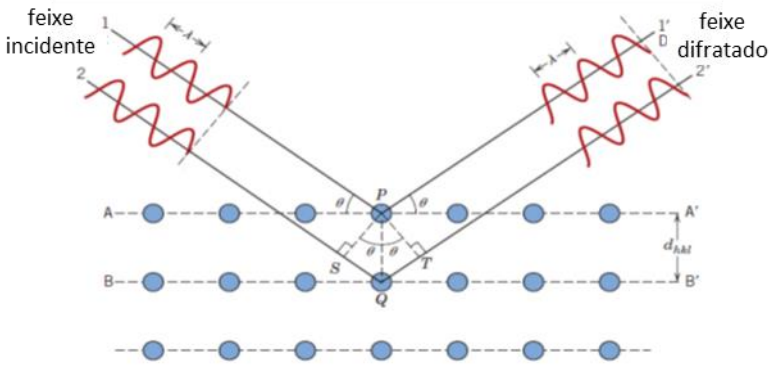


Figura 3.3 – Difração de Bragg. (Adaptada de CALLISTER, 2008).

Em um difratômetro, o detector de raios X registra a intensidade do feixe difratado em função de 2θ, resultando num padrão de difração característico do material analisado. Um exemplo de difratograma pode ser visto na Figura 3.4, onde são observados os picos característicos do ouro.

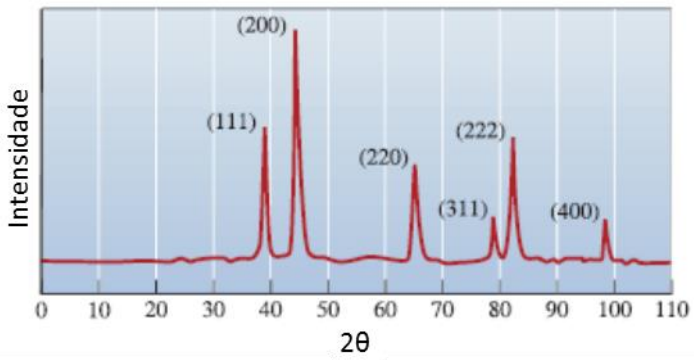


Figura 3.4 – Difratograma obtido para uma amostra de ouro em pó. (Adaptada de ASKELAND, 2010).

A técnica foi usada para determinar as fases que compõem o material cerâmico dentro do fio. Inicialmente foram analisados o pó BSCCO comercial e o pó BSCCO com adição de 1% em peso de $CaZrO_3$. Analisou-se também o pó cerâmico contido nos fios depois da aplicação do tratamento térmico e no material resultante da análise térmica (TGA/DTA).

Para abrir e remover mais facilmente o núcleo cerâmico dos fios em estudo foi construído, na Marcenaria do Campus, um aparado em madeira, mostrado na Figura 3.5, no qual o fio é provisoriamente fixado em um rebaixo no interior da base para realização do corte longitudinal. Uma fenda na tampa permite que uma lâmina seja martelada sobre o fio para cortá-lo ao longo de seu comprimento.

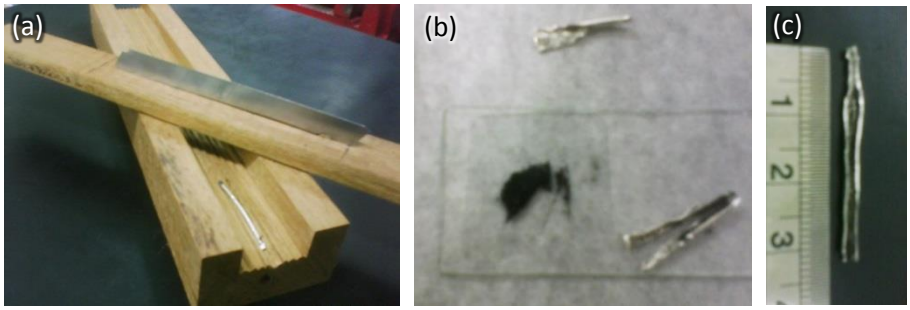


Figura 3.5 – Aparato criado para abrir os fios longitudinalmente (a). Fios abertos (b e c).

No caso do material resultante da análise TGA/DTA, o pó a ser analisado foi removido pela quebra do cadinho de alumina que continha o material fundido (ver Figura 3.6).

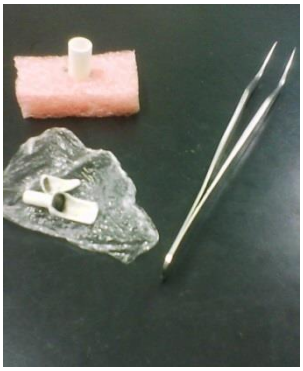


Figura 3.6 – Quebra do cadinho de alumina contendo o material das análises térmicas para remoção e análise de DRX.

O pó resultante de cada procedimento foi moído em almofariz de ágata, depositado no porta amostra e espalhado com acetona. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente.

O equipamento utilizado foi o difratômetro RIGAKU DMAX-PC ULTIMA+ (Figura 3.7) com a radiação CuKα1, comprimento de onda de 1,5406Å, do Laboratório Multiusuário do Departamento de Física. Foi utilizado o método do pó e as medidas foram analisadas no modo FT (Tempo Fixo – 2s em cada posição) com um passo de 0,02°.

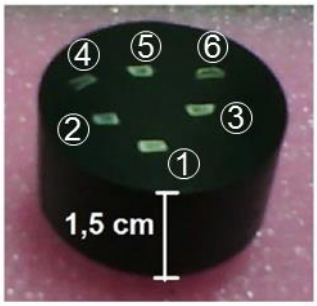
Figura 3.7 – Difratômetro multiusuário RIGAKU DMAX-PC ULTIMA+, Lab. Multiusuário DF-FC.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As observações no microscópio eletrônico de varredura tiveram o objetivo de conhecer a microestrutura da cerâmica no interior dos fios em função da adição do composto de cálcio e do tratamento aplicado. Para isso foi necessário embutir as amostras em baquelite e remover a capa de prata por meio do lixamento da superfície a ser estudada.

Dois pequenos pedaços foram cortados de cada um dos seis segmentos de fios que foram utilizados para as medidas elétricas. Os pequenos fios foram embutidos em duas peças, para observação das secções transversais (colocando as amostras no embutidor apoiadas em furos feitos em pequenos pedaços de peças para montagem de circuitos, também de baquelite) e longitudinais (as amostras foram coladas em um

pedaço de papel para que mantivessem uma certa configuração e pudessem ser identificadas), como pode ser visto na Figura 3.8. O embutimento foi realizado com baquelite em pó aquecido até 180°C, mantendo-se a pressão entre 100Kgf/cm^2 e 150Kgf/cm^2 em Embutidor à quente, modelo 30Mi, Arotec com controlador de temperatura SMX-136, do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais. Para o lixamento foi utilizada a Politriz Arotec, utilizando lixas d'água (número 220, 360, 400, 600, 1200 e 1500).



(1) BSCCO880
(2) +CaSi880
(3) +CaZr880
(4) BSCCO880
(5) +CaSi880
(6) +CaZr880

Figura 3.8 – Fios embutidos longitudinalmente em baquelite.

As peças foram colocadas em banho em ultrassom em álcool isopropílico por 20min antes do polimento com alumina (1µm) por 15min na politriz. Em seguida, foram colocadas em banho em ultrassom com álcool isopropílico por 10min para remoção da alumina. A alumina utilizada possuía corante azul e, mesmo após esse banho de 10min, não foi possível remover toda a alumina, como mostra a Figura 3.9, observada em microscópio óptico, mostra o fio com adição de 1% de silicato de cálcio.

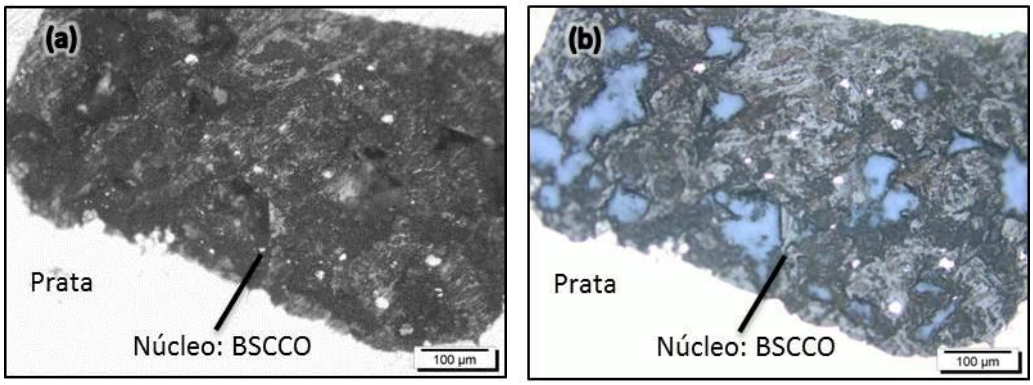


Figura 3.9 – Seção transversal do fio +CaSi883 com ampliação de 200x, (a) antes do polimento e (b) após banho em ultrassom em álcool isopropílico por 10min. A alumina residual aparece em azul.

Para remover a alumina restante foi utilizada a ponta ultrassônica com 40% de potência dentro de um banho de álcool isopropílico. As peças foram submetidas ao

ultrassom por diversos intervalos alternados com observação ao microscópio cofocal. O tempo total de submissão de cada amostra ficou entre 2min e 3min.

A tentativa de observação sob microscópio eletrônico de varredura (Centro de Microscopia Eletrônica – CME/IBB/UNESP) sem submeter a polimento não foi frutífera. As imagens apresentadas neste trabalho foram feitas no LMA-IQ/UNESP após polimento e limpeza com ponta ultrassônica.

3.5. Análises Térmicas

Existem várias técnicas de análises térmicas comumente utilizadas nos meios científicos e todas com o objetivo principal de medir as propriedades físicas de uma substância ou de seus produtos de reação em função das variáveis tempo e temperatura. Estas propriedades podem ser massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas ou outras.

As Análises Termogravimétrica (TGA), Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são as mais conhecidas. Além da variação de peso, análises térmicas por TGA comumente estão acompanhadas por processos de absorção e liberação de energia que são medidos concomitantemente pelas técnicas de DTA e DSC. (MENDHAM *et al*., 2002).

Na TGA a massa do material analisado é monitorada quantitativamente, com precisão da ordem de microgramas, em função do tempo ou da temperatura por meio de uma termobalança. Enquanto a DTA é uma análise qualitativa, onde se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência. Em ambos os casos existe um programa que define a variação da temperatura e o ponto máximo de aquecimento.

Entre os vários fatores que afetam as curvas termogravimétricas, alguns instrumentais, se encontram: a taxa de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do cadinho e do forno, posição do cadinho, sensibilidade da balança – que de uma forma geral são determinados pelo fabricante dos sistemas termoanalíticos. Outros fatores estão ligados às características da amostra – massa, tamanho das partículas, compactação, forma do material. Por isso é muito importante que o equipamento seja

devidamente calibrado de acordo com a amostra e as condições de medida. Como até o momento ainda não existe uma termobalança padrão, há uma certa dificuldade para se comparar resultados obtidos em equipamentos diferentes (IONASHIRO, 2004).

Foram realizadas TGA/DTA do pó comercial Bi:2212 e da mistura Bi:2212 com adição de 1% em peso de $CaZrO_3$ utilizados na produção dos fios. As análises foram realizadas em quatro diferentes atmosferas: atmosfera estática e atmosfera dinâmica com fluxo de gás: oxigênio, argônio e 10% de oxigênio em argônio. Não foram realizadas análises na mistura Bi:2212 com adição de 1% em peso de $CaSiO_3$ por não haver mais disponibilidade do material utilizado na produção do fio. Antes das análises dos pós foi feito a curva de correção das condições físicas do equipamento. As análises foram realizadas com fluxo de nitrogênio na região da balança para evitar oxidação destes elementos do equipamento.

Todas as análises foram feitas com a taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C, sendo a massa analisada sempre próximo de 100mg. Ao término de cada análise o fluxo de gás, quando utilizado, foi cessado, e o forno foi resfriado naturalmente. O cadinho de alumina contendo a amostra foi retirado, envolvido em filme plástico e quebrado com martelo a fim de remover e analisar por DRX o pó fundido resultante.

O equipamento utilizado foi o Calorímetro Diferencial e Gravimétrico Netzsch STA 409, pertencente ao Laboratório Multiusuário do DF-FC, mostrado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Calorímetro diferencial e gravimétrico STA 409, Laboratório Multiusuário, DF-FC.

3.6. Medidas Elétricas

As curvas de resistividade em função da temperatura, *ρ x T*, e as curvas características, *V x I*, feitas em baixa temperatura (24K) e sem aplicação de campo magnético (auto-campo), foram obtidas utilizando o Método das Quatro Pontas (VAN DER PAUW, 1958/59). Neste método dois fios conectados às extremidades da amostra são usados para aplicação de corrente elétrica, e outros dois fios são conectados ao longo da amostra para medir a tensão gerada (esquema da Figura 3.11).

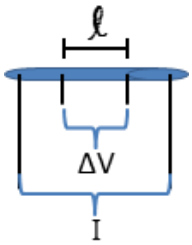


Figura 3.11 – Esquema de conexão dos contatos para as medidas elétricas.

A resistividade da amostra foi calculada a partir da tensão medida. Para isso foi considerada a Lei de Ohm e as dimensões de cada amostra testada.

$$\text{Lei de Ohm: } V = IR \tag{6}$$

Onde V é a tensão medida (Volts), I é a corrente aplicada (Ampères) e R é a resistência (Ohms) do material testado.

A resistividade do material, *ρ*, é dada por:

$$\rho = RA/\ell \tag{7}$$

onde $A = \pi(d_N/2)^2$ é a área de seção transversal do núcleo cerâmico, d_N é o diâmetro do núcleo, e ℓ é a distância entre os contatos de tensão ao longo da amostra.

Nos experimentos feitos em fios com núcleo cerâmico, os contatos foram feitos sobre a capa metálica e esperou-se que o comportamento elétrico deste compósito fosse ditado pela camada metálica até o momento em que o núcleo se torna supercondutor. Na temperatura crítica a corrente passa a percorrer a cerâmica supercondutora e a resistividade deve se anular conforme o esperado. A resistividade da prata é muito baixa

e, por esta razão, a maior tensão medida, aquela em temperatura ambiente, era da ordem de μV, caindo para nV com o resfriamento. Entretanto, não sabemos se em outro tipo de medida, elétrica ou magnética, a presença da prata produz resposta de maneira a prejudicar a interpretação ou mascarar os resultados obtidos para o compósito.

Os fios usados para aplicação de corrente e medida de tensão foram fios finos (diâmetro de 0,14mm) feitos de cobre, e conectados eletricamente à amostra com o uso de tinta prata aplicada em suas extremidades desencapadas. A outra extremidade dos fios de cobre era soldada aos eletrodos que conduzem o sinal ao voltímetro sensível (Keithley 182) e que conduzem a corrente proveniente da fonte de corrente constante (Keithley 228A).

Em seguida a amostra com as conexões prontas era inserida na vareta do criostato (Figura 3.12). Porém, antes de colocar a vareta no criostato de ciclo fechado de hélio (Displex – APD) era ainda feito um teste a fim de verificar a continuidade da corrente elétrica pelos contatos preparados.

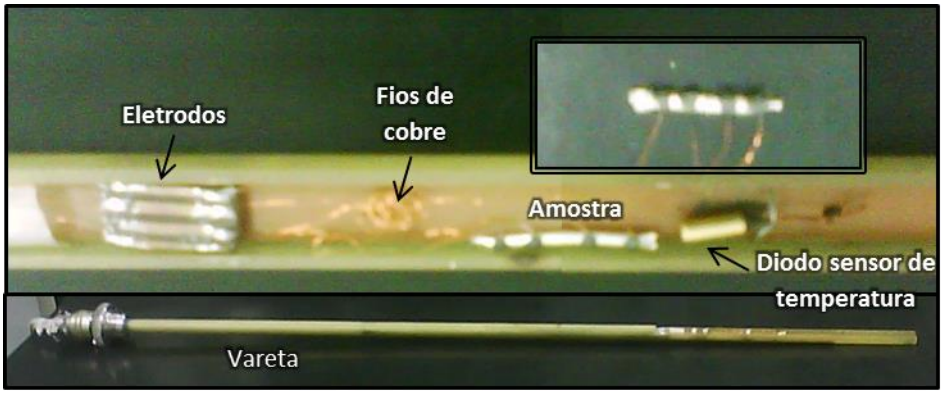


Figura 3.12 – Amostra inserida na vareta do criostato para medir propriedades elétricas.

O sistema de baixa temperatura constituído do criostato, dos equipamentos de medidas elétricas, do controlador de temperatura (Scientific Instruments modelo 9650) e do computador acoplado, é mostrado na Figura 3.13.

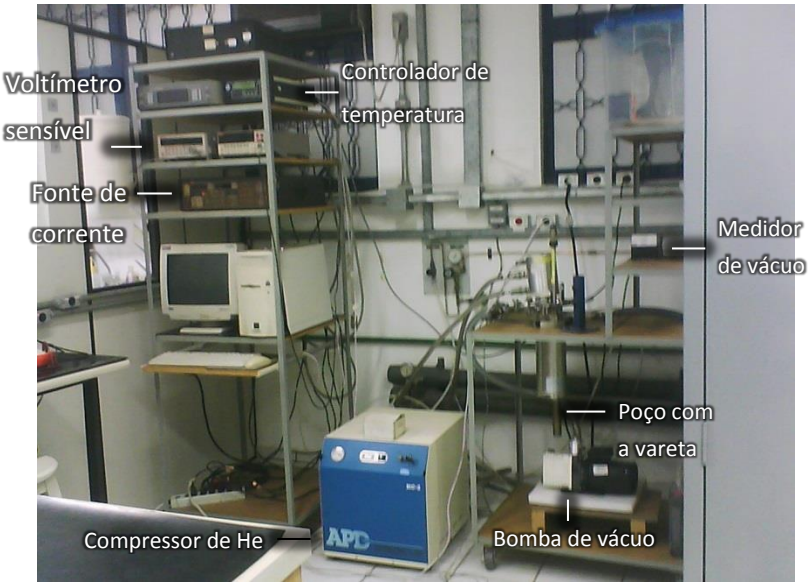


Figura 3.13 – Sistema de baixa temperatura para medidas elétricas.

Para iniciar o resfriamento da amostra a vareta é inserida no poço do criostato. A pressão entre a capa do tubo extensor e o tubo extensor (poço) é reduzida com o auxílio da bomba de vácuo, isolando termicamente o poço onde se realiza a medida elétrica. Para ligar o compressor de hélio e resfriar até a temperatura de 24K, é preciso que o vácuo nesta região seja reduzido até cerca de 0,05torr.

Para obter as curvas *ρ x T* foi aplicada corrente de 4mA, e o programa foi ajustado para coleta de dado a cada 0,5K enquanto o sistema era resfriado de 300K até 24K. Vale ressaltar que o valor de T_C medido depende fortemente da corrente aplicada durante a medida. A escolha de 4mA, ao invés de 1mA como normalmente usado em pastilhas, deveu-se à presença da prata que é altamente condutiva e exige que a corrente seja mais alta para que as tensões sejam mensuráveis.

Para analisar a corrente crítica ($\mathbf{I}_C$) e a densidade de corrente crítica ($\mathbf{J}_C$) foram realizadas as medidas de tensão em função da corrente aplicada, mantendo-se a temperatura fixa, estando a amostra submetida somente ao campo gerado pela corrente que passa pela própria amostra (auto-campo). Para a determinação das curvas características o programa foi ajustado para a leitura de tensão a cada 0,5mA, começando em 0,1mA (valor mínimo) e a temperatura foi mantida a 24K. O mesmo procedimento foi realizado em temperatura ambiente a fim de testar as conexões.

A Figura 3.14 ilustra a curva característica voltagem-corrente e dois critérios utilizados para determinação da corrente crítica de supercondutores. De acordo com o National Institute for Standards and Technology, critérios típicos para supercondutores convencionais são campo elétrico de 10microvolts por metro (E_c) e resistividade de 10^{-14} ohm.metro (ρ_c). <http://www.nist.gov/pml/electromagnetics/magnetics/superconductor-characterization-2004.cfm>.

Para determinação da corrente crítica das amostras de fios Bi:2212/Ag testadas utilizamos o critério de campo elétrico. Para a cerâmica BSCCO utiliza-se como critério para determinação da corrente crítica o valor de 1,0µV/cm (SOUZA, 2011; RODRIGUES, 2011). L no diagrama abaixo é a distância no fio em teste entre as pontas de medida de tensão.

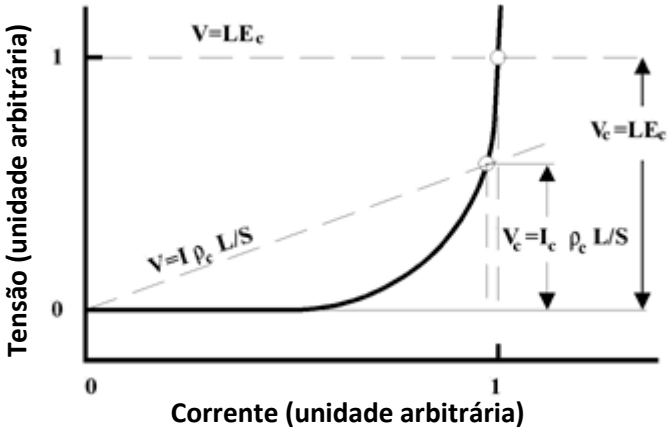


Figura 3.14 – Diagrama da curva V x I obtida para materiais supercondutores e indicação de critérios para determinar a corrente crítica. (Adaptada de <http://www.nist.gov/pml/electromagnetics/magnetics/superconductor-characterization-2004.cfm>).

3.7. Medidas Magnéticas

Os fios tratados até 880°C e até 883°C foram enviados para o Institute for Superconducting and Eletronic Materials (ISEM), University of Wollongong, Austrália, onde foram feitas as medidas magnéticas. A Figura 3.15 mostra o sistema utilizado nas medidas de magnetização, o Physical Property Measurement System (PPMS), modelo

6000, com AC transport controller, modelo 7100. As amostras analisadas tinham um comprimento de aproximadamente 7,5mm.

Figura 3.15 – Physical Property Measurement System (PPMS), modelo 6000, com AC transport controller, modelo 7100. (ISEM, University of Wollongong).

Foram realizadas medidas do momento magnético DC em função do campo magnético aplicado no sentido do fio, variando até 8T ($8x10^4$Oe), utilizando-se temperatura constante em 10K, 20K e 50K.

A partir do momento magnético obtido nas medidas DC encontramos a Magnetização (**M**) que é o momento magnético por unidade de volume da amostra (GUIMARÃES, 1998). No caso do fio analisado apenas o volume do núcleo cerâmico é considerado.

A densidade de corrente crítica ($\mathbf{J}_C$) para um fio (cilindro) com campo aplicado ao longo de seu comprimento é dada por:

$$\mathbf{J}_C = \frac{3.\Delta \boldsymbol{M}}{r} \tag{8}$$

onde r é o raio do núcleo cerâmico do fio; ΔM está indicado na Figura 3.16, onde temos a curva de histerese magnética típica para os supercondutores.

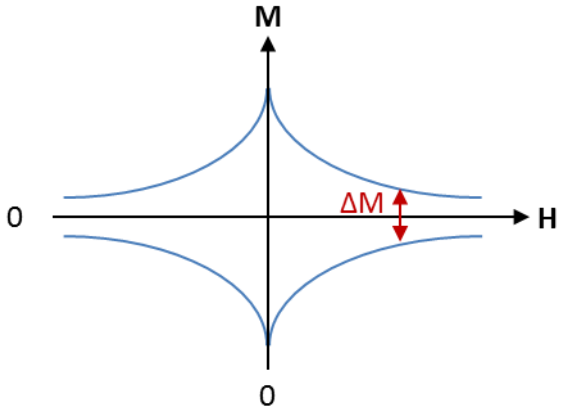


Figura 3.16 – Curva de histerese magnética típica de um material no estado supercondutor.

Para avaliar a capacidade de aprisionamento de fluxo magnético das amostras em estudo, pode usar estes mesmos dados para calcular a força de aprisionamento de fluxo (SHARMA *et al.*,2013):

$$\mathbf{F_P} = \mathbf{J_C} \times \mathbf{B} \tag{9}$$

A intensidade do campo magnético (**H**) é definida como:

$$\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0} - \boldsymbol{M} \tag{10}$$

Onde $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}Hm^{-1}$ (S.I) ou $1G.Oe^{-1}$ (CGS) é a permeabilidade magnética do vácuo.

Isso significa que há duas contribuições para a indução magnética (**B**),

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \tag{11}$$

No Sistema de CGS de medidas, **B** = **H** + 4 π**M** (**B** em Gauss, **H** em Oersted, **M** em $ergs.G^{-1}cm^{-3}$, ou apenas $emu.cm^{-3}$).

A susceptibilidade magnética (χ = **M**/**H**) é a medida da resposta magnética de um meio para a ação de um campo magnético **H**, e é adimensional. A resposta magnética de um meio também pode ser medida pela permeabilidade magnética (μ = **B**/**H**). Ambas dependem da direção em que o campo magnético é aplicado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas caracterizações estruturais realizadas por difração de raios X, análise termogravimétrica/diferencial, microscopia eletrônica de varredura. Serão medidas apresentados também os resultados de medidas elétricas e magnéticas.

4.1. Difração de raios X

A Figura 4.1 apresenta o difratograma do pó comercial Bi:2212 utilizado na produção dos fios. A indexação dos picos foi feita pelas fichas cristalográficas indicadas nos difratogramas. Foram identificados alguns picos (indexados em azul) referentes à fase Bi:2201, e um pico referente a um cuprato de bismuto (em rosa). A indexação dos picos de todos os difratogramas foi feita pelas fichas cristalográficas 41-0317 (Bi:2212), 78-2013 (Bi:2201), 39-0283 (Bi:2201), 48-1886 (Bi_2CuO_4) e 42-0743 (Bi:2223) que se encontram no Anexo A.

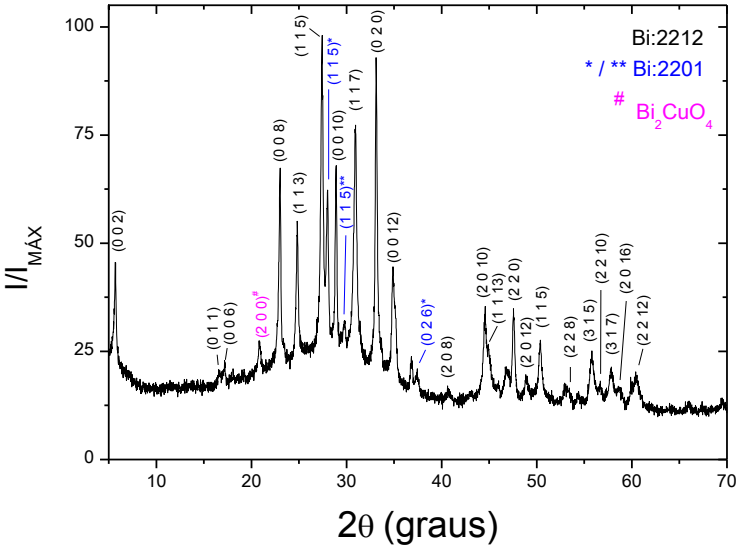


Figura 4.1 – Difratograma do pó comercial Bi:2212.

Nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 são apresentados os difratogramas dos materiais retirados do interior dos fios após o tratamento térmico até 880°C, 883°C e 886°C, respectivamente.

Observa-se que todos os núcleos apresentam as fases Bi:2201, Bi:2212, sendo esta última a predominante. Os fios com adição de compostos de cálcio, fios +CaSi e +CaZr, aparentemente possuem maior equilíbrio da fase Bi:2212. Nota-se que o pico em rosa (2 0 0)$^{\#}$ está presente em todos os fios, porém em intensidade menor nos fios BSCCO883 e +CaSi886 do que a do pó comercial, e em intensidade baixíssima nos demais. Traços da fase Bi:2223 são observados nos fios BSCCO e +CaZr com exceção do fio +CaZr886.

Com relação aos fios contendo os compostos de cálcio, existem pequenas diferenças entre os difratogramas dos núcleos de cada composto adicionado, como dois pequenos picos entre 50° e 55° nos fios +CaSi que não são observados nos fios +CaZr, e há a presença de traços da fase Bi:2223 nos fios +CaZr880 e +CaZr883. Os fios +CaZr se mostraram mais sensíveis às diferenças entre as temperaturas de tratamento devido à presença da fase Bi:2223 nos fios tratados até 880°C e 883°C, e à sua ausência no fio tratado até 886°C, o +CaZr886. A variação de temperatura (+CaSi880/+CaSi883/+CaSi886 e +CaZr880/+CaZr883/+CaZr886) não provocou outras diferenças marcantes.

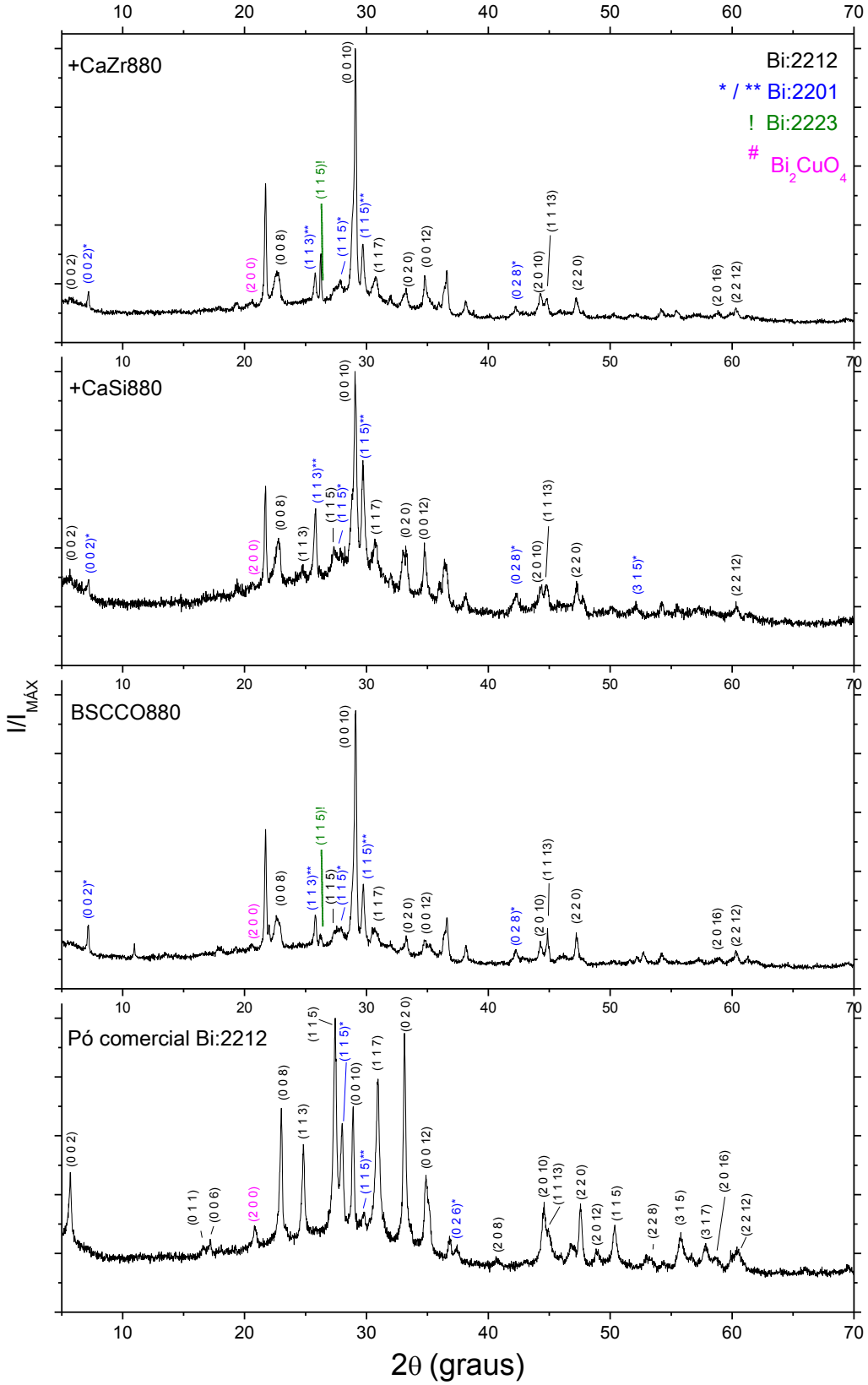


Figura 4.2 – Difratogramas do pó comercial e dos pós contidos nos fios tratados com $T_{MÁX}$ = 880°C.

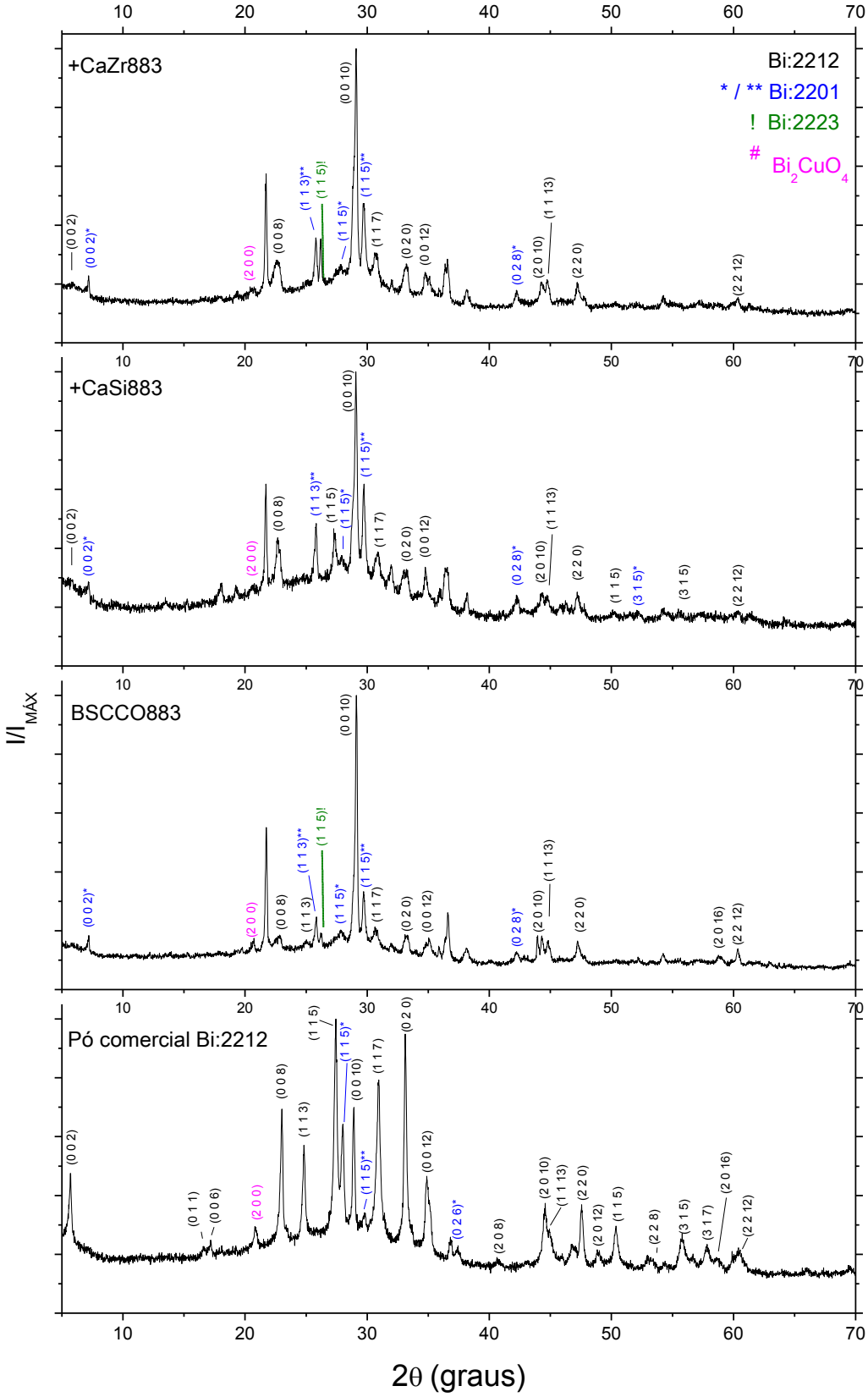


Figura 4.3 – Difratogramas do pó comercial e dos pós contidos nos fios tratados com $T_{MÁX}$ = 883°C.

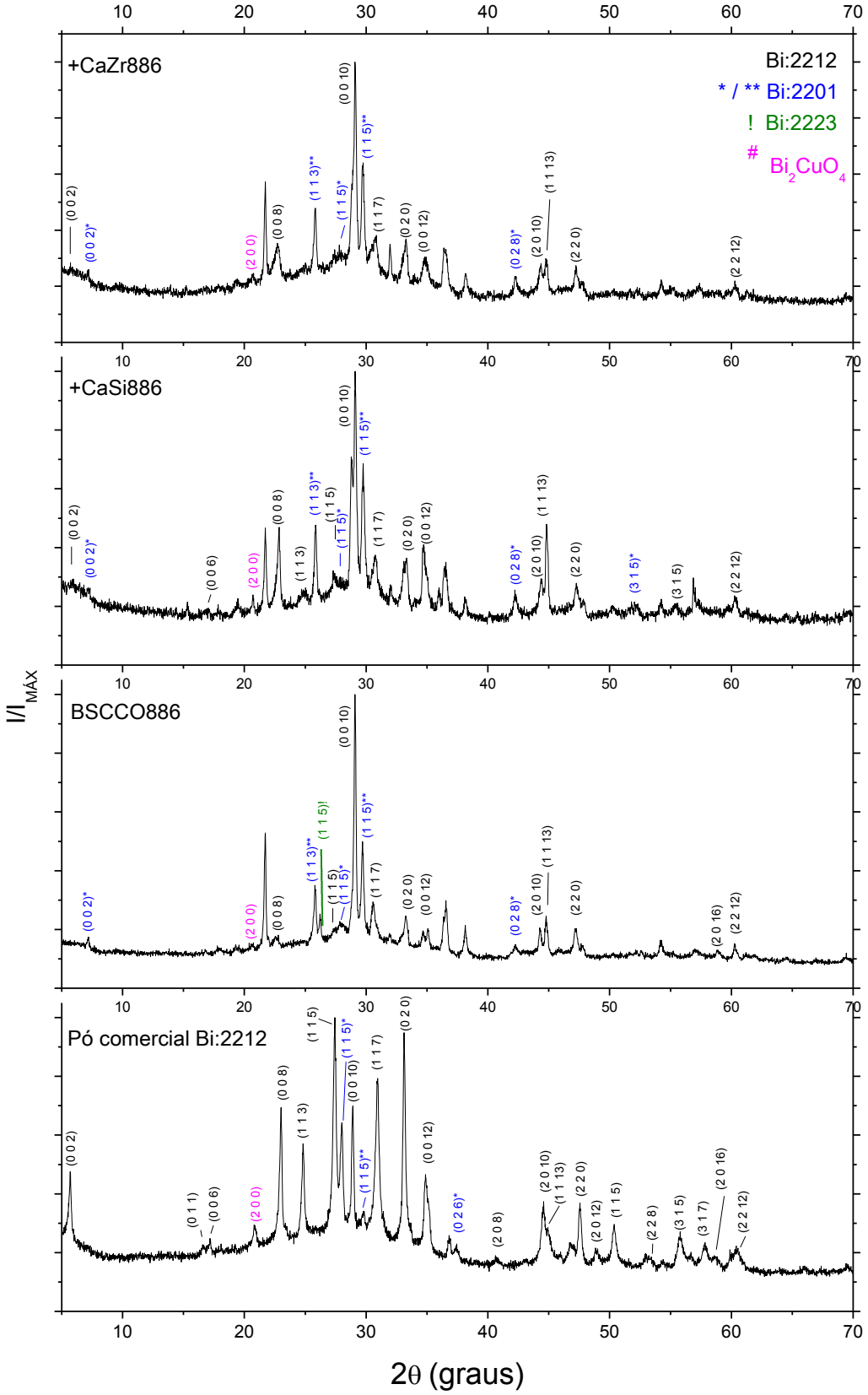


Figura 4.4 – Difratogramas do pó comercial e dos pós contidos nos fios tratados com $T_{MÁX}$ = 886°C.

4.2. Análises Térmicas TGA/DTA

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentadas as curvas para os pós Bi:2212 comercial e para a mistura com 1% em peso de zirconato de cálcio utilizados na confecção dos fios.

A Tabela 4.1 apresenta a massa colocada no cadinho para cada análise.

Tabela 4.1 – Massa das amostras analisadas por TGA/DTA

	Atmosfera estática	O_2	O_2/Ar	Ar
Pó Bi:2212	104,1mg	104,0mg	104,5mg	102,5mg
Pó Bi:2212 +$CaZrO_3$	102,2mg	102,9mg	103,4mg	102,7mg

Incerteza da balança = 0,1mg

As curvas obtidas para todos os casos apresentam apenas picos endotérmicos. Os pequenos picos observados abaixo de 450°C para o pó comercial, independentemente da atmosfera, correspondem a perdas de massa graduais que ocorrem em diversos patamares e que podem estar relacionados à liberação de oxigênio. Estas perdas são menores para o caso da mistura Bi:2212+ $CaZrO_3$, e corresponde a 2% da massa inicial. Enquanto para o pó que não contém $CaZrO_3$ a perda é de 3%. Por outro lado, a mistura Bi:2212+$CaZrO_3$, chega a 950°C com um percentual de massa menor do que o observado para o pó Bi:2212 comercial.

O comportamento das curvas de TGA e DTA são independentes do gás utilizado. O pico observado em todos os casos acima de 800°C é atribuído à fusão do material com consequente decomposição e perda de massa.

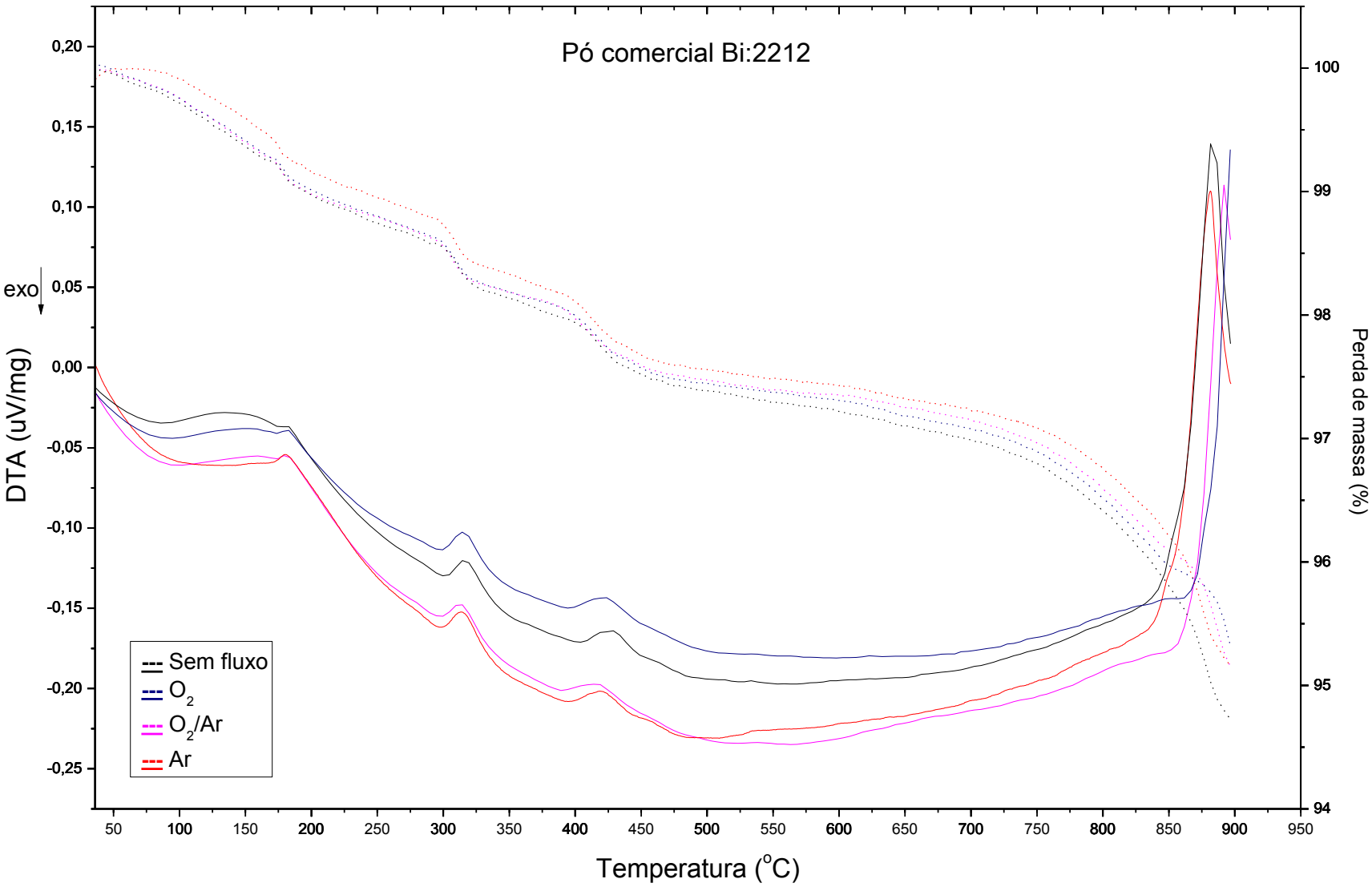


Figura 4.5 – TGA/DTA do pó Bi:2212 comercial analisado em diferentes atmosferas – linhas pontilhadas (perda de massa) e linhas cheias (DTA).

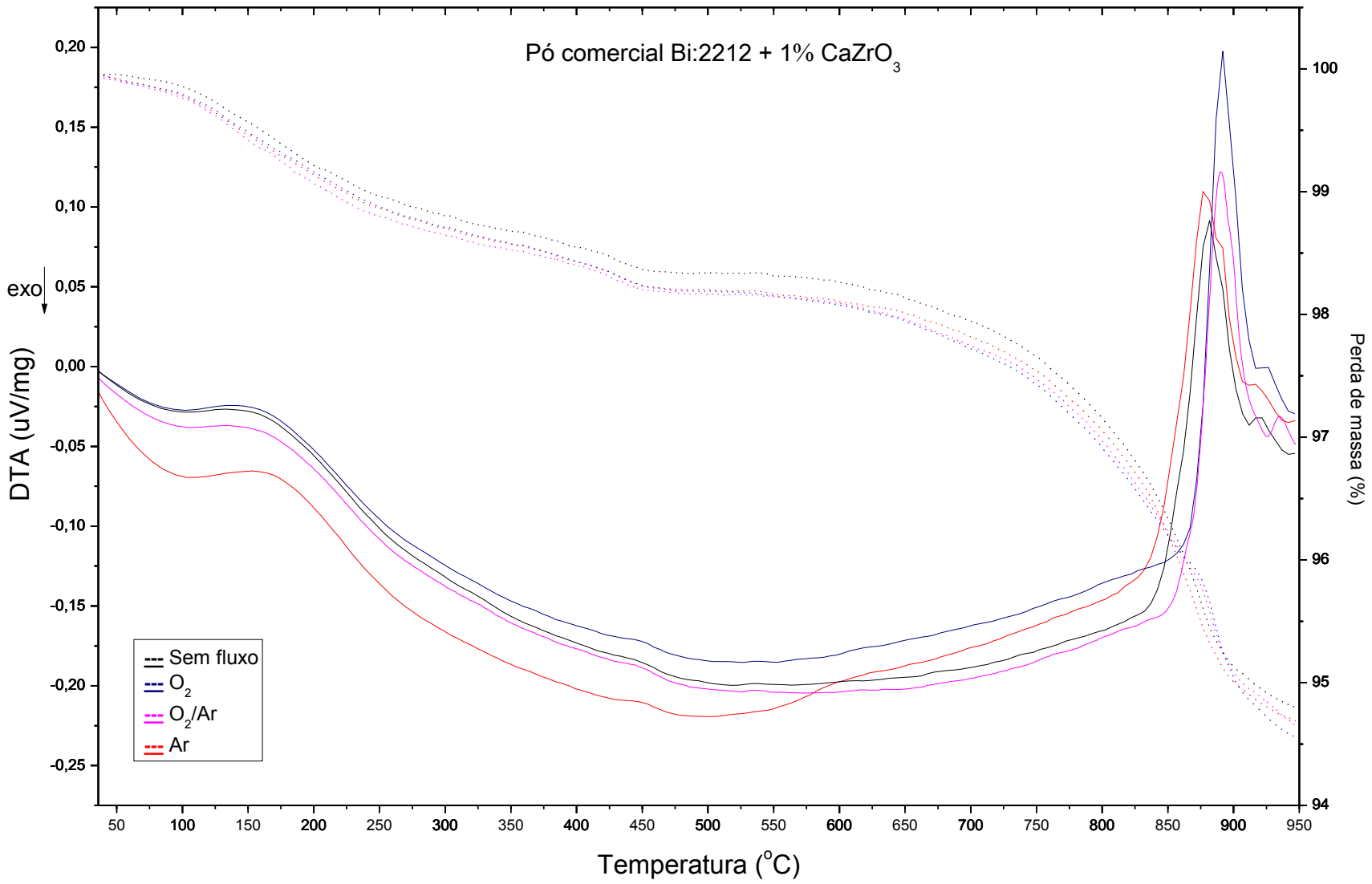


Figura 4.6 – TGA/DTA do pó Bi:2212 comercial com adição de $CaZrO_3$ analisado em diferentes atmosferas – linhas pontilhadas (perda de massa) e linhas cheias (DTA).

Com relação à atmosfera utilizada, nota-se que quando a análise é feita com atmosfera dinâmica de O_2 ou de pressão parcial de O_2, o processo de fusão é retardado de 10°C a 15°C com relação às análises feitas em puro gás Ar. Exceção feita às análises com atmosfera estática (Normal), as quais não se diferenciaram muito daquelas feitas em gás argônio. Comparando os dois materiais analisados, os eventos térmicos ocorrem em temperaturas um pouco mais baixas quando o zirconato está presente.

Considerando que a perda de massa abaixo de 650°C é maior para o caso do pó comercial, pode-se supor que o zirconato de cálcio atue como regulador da estequiometria do oxigênio naquela região de temperatura. As perdas de massa ocorridas até 900°C para cada caso estão listadas na Tabela 4.2, e os valores aproximados da temperatura no máximo do pico de fusão para cada pó analisado estão na Tabela 4.3. Estas medidas mostraram que as temperaturas de tratamento utilizadas estavam cerca de 10°C abaixo da temperatura de fusão do BSCCO e um pouco mais próximas da fusão para o +CaZr. Não foi possível determinar para o caso do +CaSi.

Tabela 4.2 – Perda de massa observada até 900°C nas amostras analisadas por TG/DTA

	Atmosfera estática	O_2	O_2/Ar	Ar
Pó Bi-2212	5,3%	4,7%	4,9%	4,8%
Pó Bi-2212 +$CaZrO_3$	4,8%	4,9%	4,9%	5,0%

Tabela 4.3 – Temperatura aproximada do máximo do pico de fusão do material analisado

	Atmosfera estática	O_2	O_2/Ar	Ar
Pó Bi:2212	882°C	897°C*	892°C	881°C
Pó Bi:2212 +$CaZrO_3$	882°C	892°C	890°C	877°C

* Valor estimado. O máximo do pico ficou fora da faixa de T medida.

É importante salientar que uma análise térmica do pó comercial Bi:2212 foi realizada em condições que aceleram a resposta ao aquecimento do material (taxa de aquecimento de 5°C/min e massa de 10mg) e foram realizados com o objetivo de verificação da posição dos picos. Observou-se que os eventos térmicos deslocam apenas de 3°C e somente na região acima de 700°C.

4.2.1. Difração de raios X dos materiais resultantes da análise termogravimétrica

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 são apresentados os difratogramas dos materiais resultantes das análises térmicas.

A fim de identificar melhor os eventos observados nas curvas TGA/DTA até 900°C, foram realizadas duas novas análises TGA/DTA para o pó comercial Bi:2212: uma até 340°C e outra até 440°C. Os difratogramas dos materiais resultantes se encontram na Figura 4.7. Os difratogramas dos pós aquecidos até 340°C e 440°C são muito semelhantes ao do pó comercial, portanto qualquer evento térmico ocorrido até a temperatura de 440°C não envolveu rearranjo cristalino. No material aquecido até 900°C observou-se a presença significativa da fase Bi:2201 e um decréscimo na intensidade de alguns picos da fase Bi:2212.

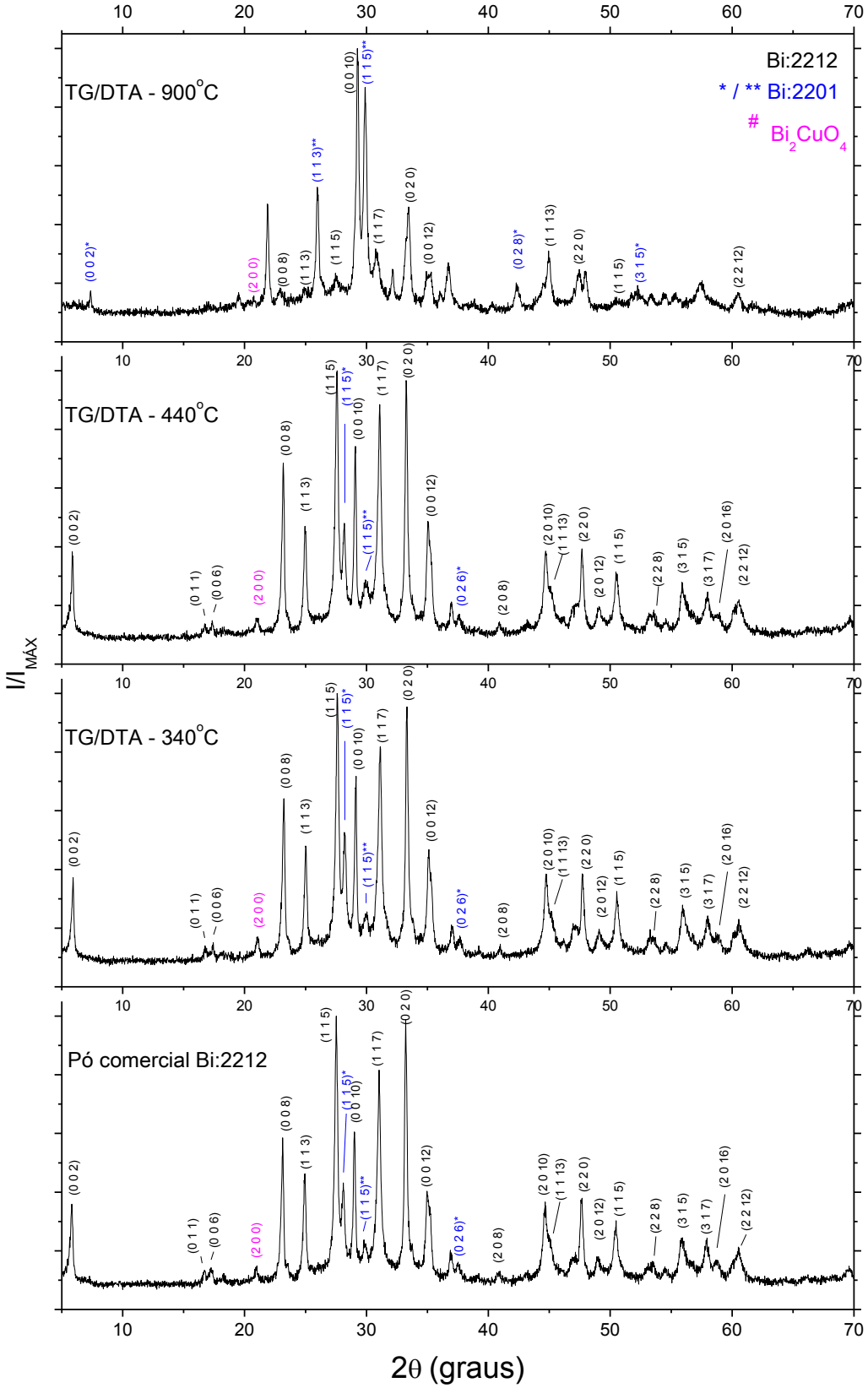


Figura 4.7 – Difratogramas do pó comercial Bi:2212 antes e após TGA/DTA até 340°C, 440°C e 900°C em atmosfera estática.

Os difratogramas dos materiais resultantes da TGA/DTA realizadas em diferentes atmosferas estão na Figura 4.8 para o pó comercial Bi:2212, e na Figura 4.9 para o pó com adição de zirconato de cálcio. Todos os pós que foram aquecidos até 900°C e 950°C fundiram e aderiram aos cadinhos de alumina. A fase Bi:2212 foi bastante sensível à presença de O_2, visto que o aumento da proporção da fase acompanhou o aumento da fração de O_2 na atmosfera de tratamento. Isso ocorre porque o BSCCO perde oxigênio para o ambiente a altas temperaturas, e o recupera da atmosfera quando resfria, assim, quanto menos oxigênio a atmosfera ambiente tiver a oferecer, menos o material conseguirá recuperar para recristalizar a fase. O aquecimento em atmosfera estática, embora seja oxidante, não foi o suficiente para evitar o decréscimo das intensidades e a extinção de alguns dos picos de Bi:2212.

Para todas as diferentes atmosferas, o pico em rosa (2 0 0)$^{\#}$ apresenta baixíssima intensidade para o pó comercial após análise, e está ausente nos difratogramas do pó com adição de $CaZrO_3$. Observando a Figura 4.8, deduz-se que o tratamento com oxigênio do pó sem adição de composto favorece a recristalização da fase Bi:2212. A atmosfera de argônio parece favorecer, assim como a atmosfera estática, a formação da fase Bi:2201.

Os pós contendo zirconato foram analisados por TGA/DTA até uma temperatura mais elevada, 950°C, que favoreceu a formação da fase Bi:2201 em todos os casos. Como pode ser visto na Figura 4.9, os picos referentes à fase Bi:2212 aparecem em menor quantidade e alguns deles com menor intensidade.

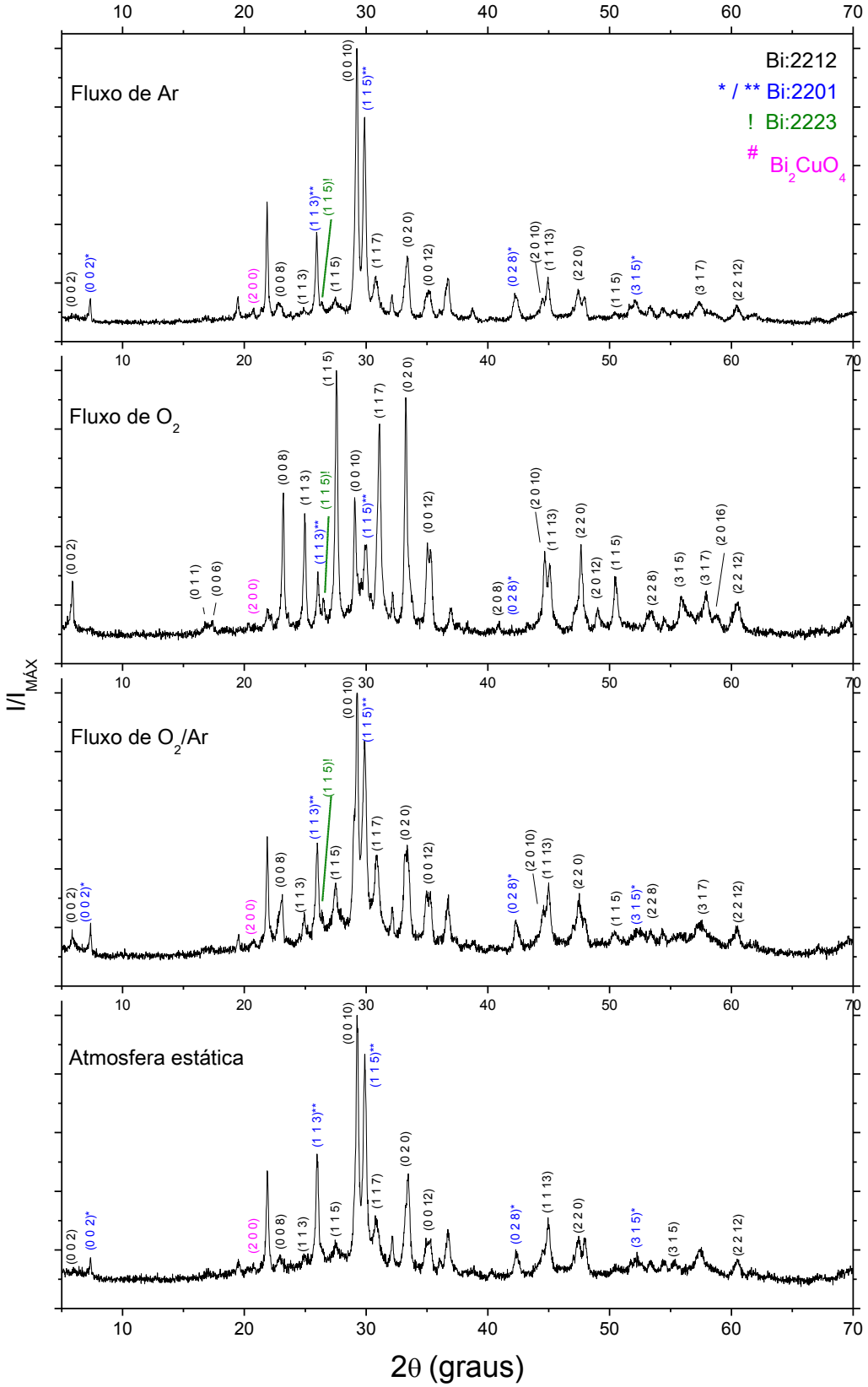


Figura 4.8 – Difratogramas do pó comercial Bi:2212 após TGA/DTA em diferentes atmosferas.

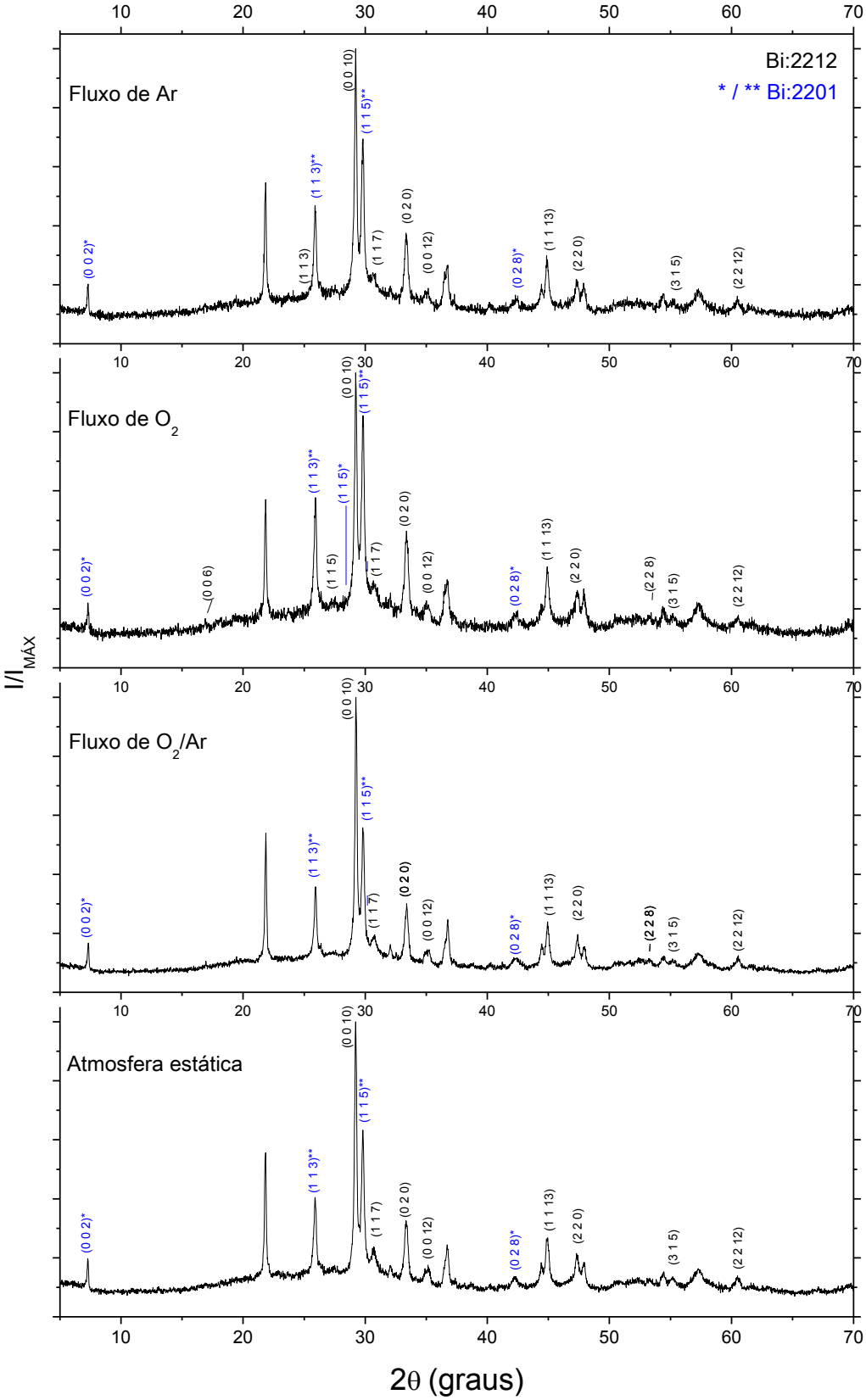


Figura 4.9 – Difratogramas do pó com adição de $CaZrO_3$ após TGA/DTA em diferentes atmosferas.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

4.3.1. Micrografias obtidas sem polimento da superfície

As microestruturas foram observadas com o objetivo de comparação entre as amostras e de correlacioná-las com as propriedades elétricas e magnéticas do fio. Na literatura é mostrado que os cristais das fases supercondutoras possuem a forma de placas finas e alongadas. E, para um melhor desempenho das propriedades de transporte, é importante que estas placas estejam sobrepostas e alinhadas na direção da corrente.

Nas condições de não polimento foram observadas apenas as amostras tratadas com T_{MAX} = 880°C e 883°C. A Figura 4.10 mostra a seção transversal do fio +CaZr883 (aumento de 150x) com uma microestrutura que é típica dos fios tratados. O núcleo cerâmico é circundado pela capa de prata metálica de cerca de 300μm de espessura.

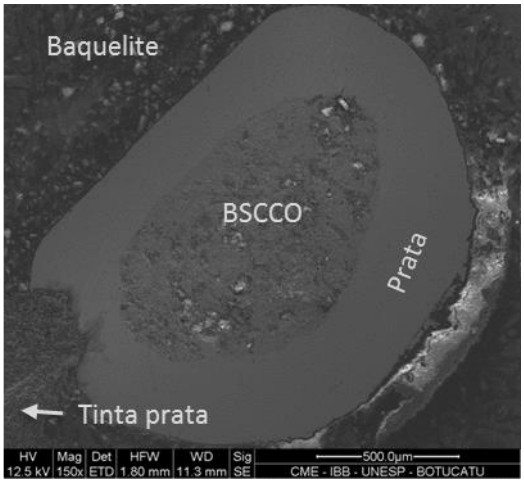


Figura 4.10 – Micrografia da seção transversal do fio **+CaZr883**. Aumento de 150x.

As micrografias das Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 foram obtidas pela observação das seções transversais de cada fio. As regiões mostradas enfocam apenas algumas características da estrutura, mas houve uma grande diversidade de aspectos e poucas regiões puderam ser visualizadas devido ao encobrimento com resíduos do lixamento.

As microestruturas dos núcleos dos fios BSCCO880 e +CaSi880 são bastante densas, enquanto o núcleo do fio +CaZr880 aparenta granularidade menor e segregação de outras fases. Todas as amostras tratadas a 883°C apresentam esta última característica.

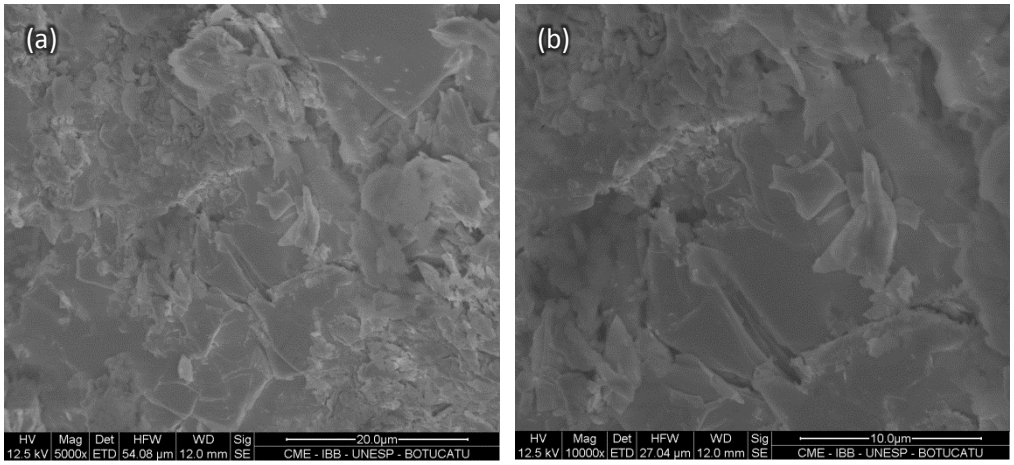


Figura 4.11 – Micrografias da região da seção transversal do fio **BSCCO880**, mostrando um núcleo cerâmico denso. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

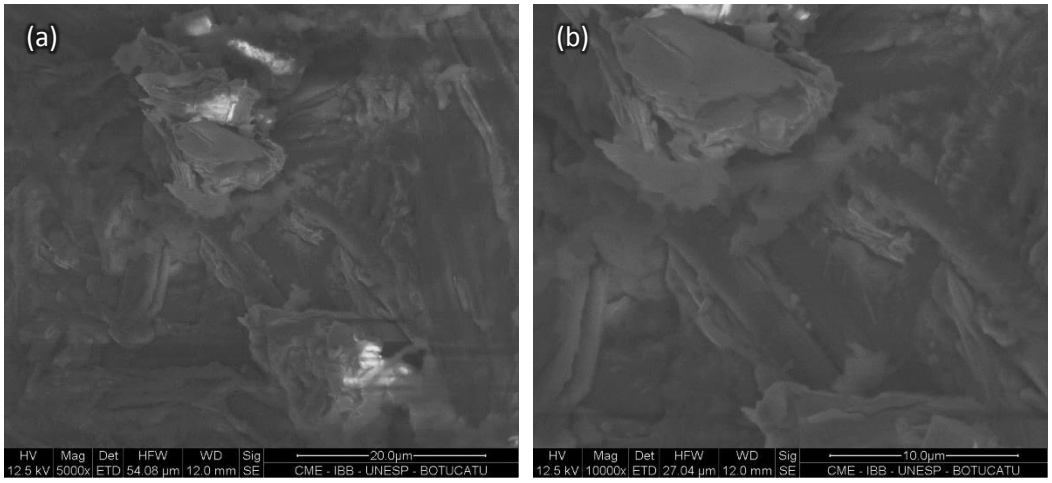


Figura 4.12 – Micrografias da região da seção transversal do fio **+CaSi880**, mostrando um núcleo cerâmico denso. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

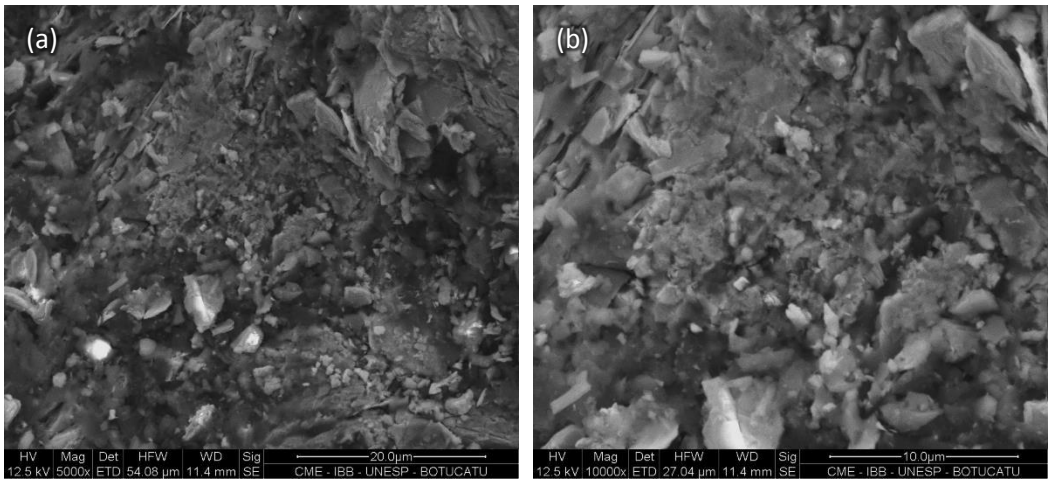


Figura 4.13 – Micrografias da região da seção transversal do fio **+CaZr880**, mostrando um núcleo cerâmico com maior granularidade. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

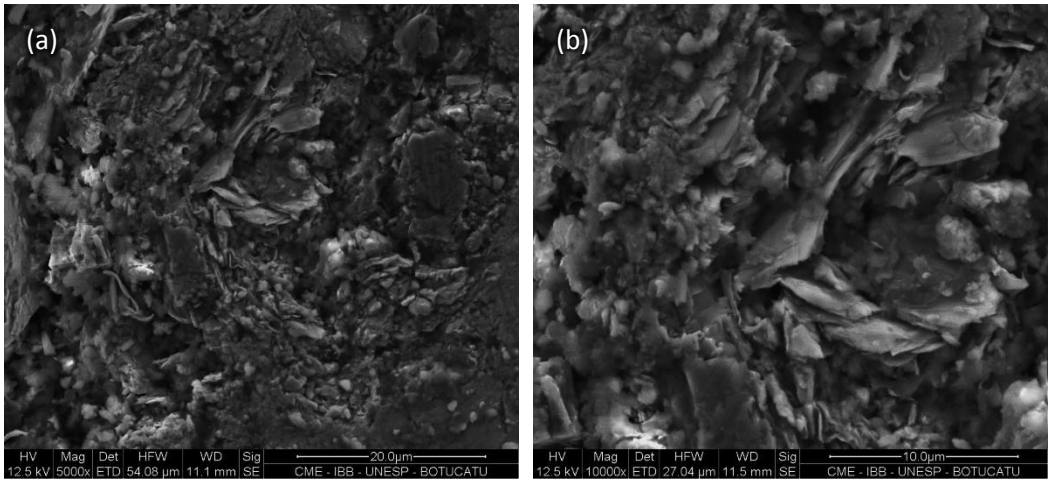


Figura 4.14 – Micrografias da região da seção transversal do fio **BSCCO883**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

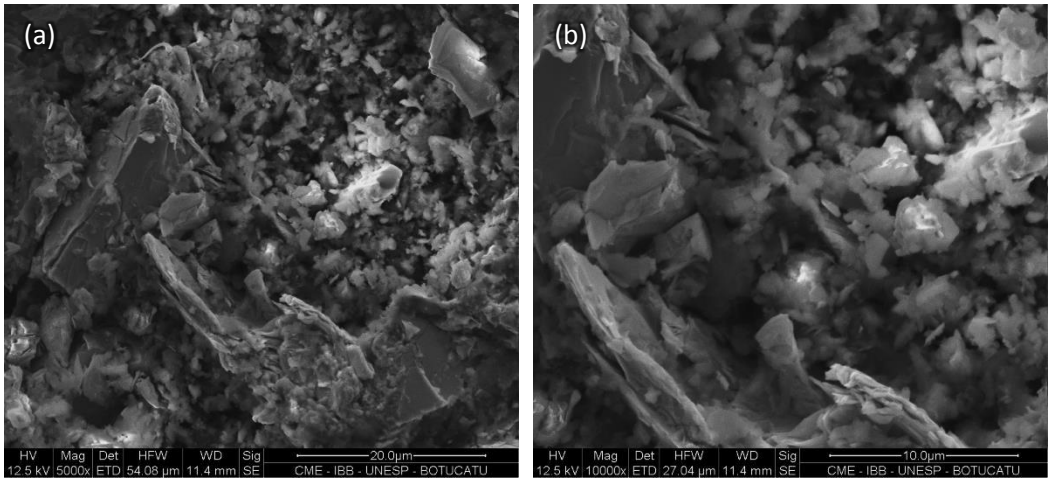


Figura 4.15 – Micrografias da região da seção transversal do fio **+CaSi883**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

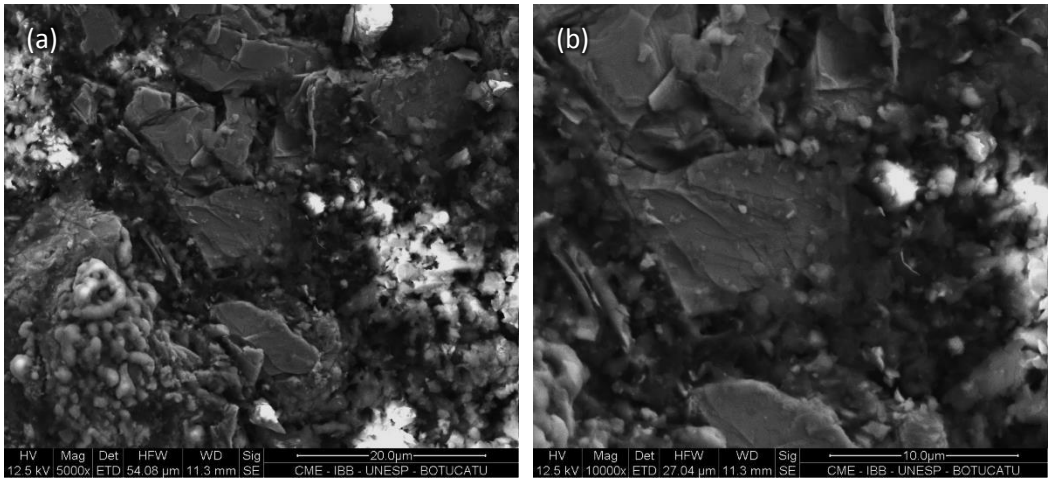


Figura 4.16 – Micrografias da região da seção transversal do fio **+CaZr883**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

A Figura 4.17 mostra uma micrografia típica da seção longitudinal do fio. Neste caso é mostrado o fio +CaZr883 cujo núcleo cerâmico é de cerca de 760 μm de diâmetro.

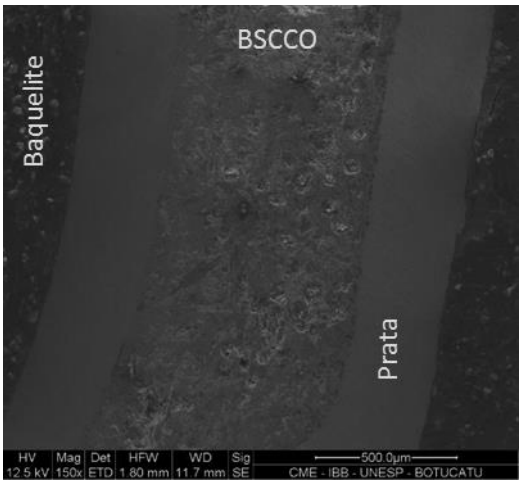


Figura 4.17 – Micrografia da seção longitudinal do fio **+CaZr883**. Aumento de 150x.

As micrografias das Figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23 foram obtidas pela observação das seções longitudinais de cada fio ainda antes do polimento.

As microestruturas obtidas para 880°C quando observadas ao longo da fio indicam alinhamento de microplacas mais acentuado nos núcleos dos fios +CaSi880 e +CaZr880. A amostra sem adição também apresenta placas grandes de cerca de 70μm.

Para o tratamento a 883°C as microplacas são maiores que na temperatura anterior, sobretudo naquela do fio +CaZr883. O seu empilhamento e alinhamento também é bem visível.

Não foi possível fazer uma avaliação da composição de cada microplaca nem de seus contornos. Contudo, praticamente em todas as micrografias foi possível notar um contorno de coloração mais clara que a superfície interna da placa. Esta fase, no contorno do grão, pode ser a Bi:2201, que em temperaturas acima da sua transição (~ 20K) atua como uma barreira impedindo a passagem de corrente elétrica.

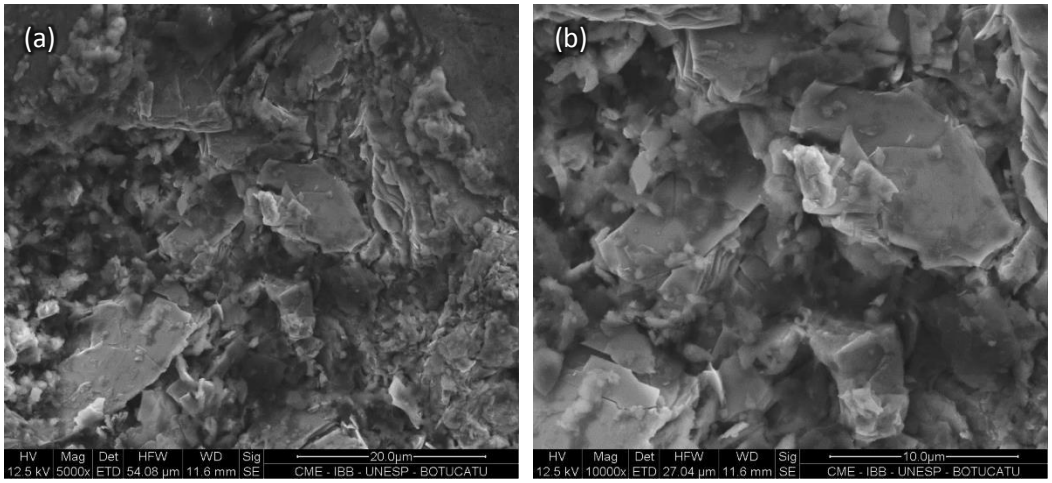


Figura 4.18 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio **BSCCO880**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

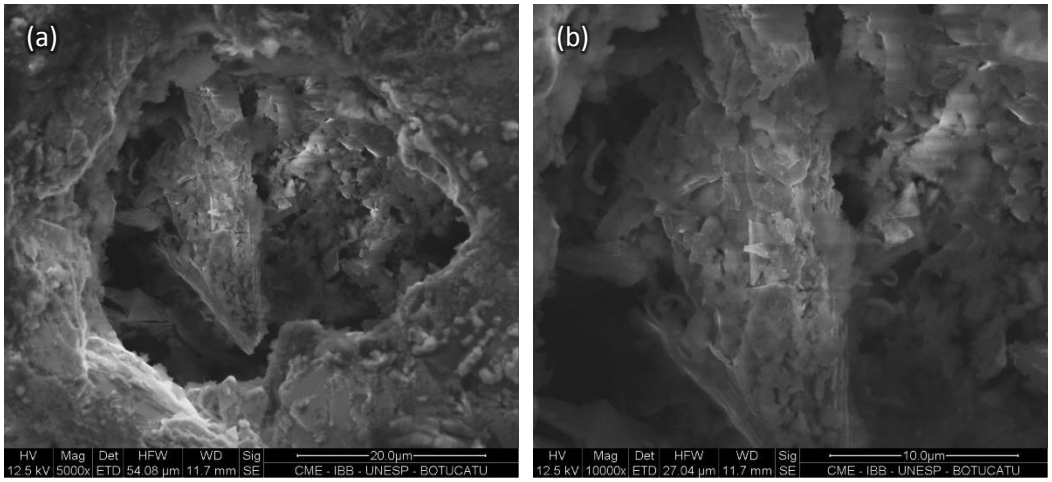


Figura 4.19 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio **+CaSi880**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

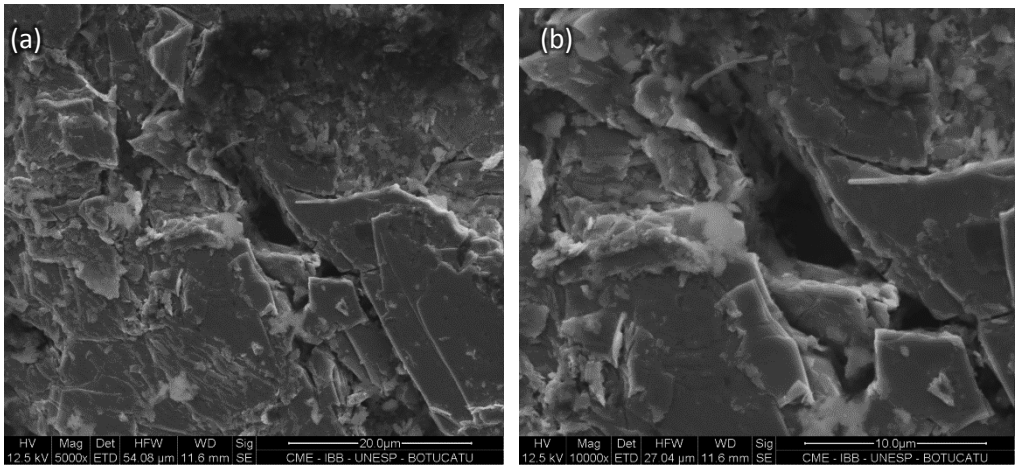


Figura 4.20 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio **+CaZr880**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

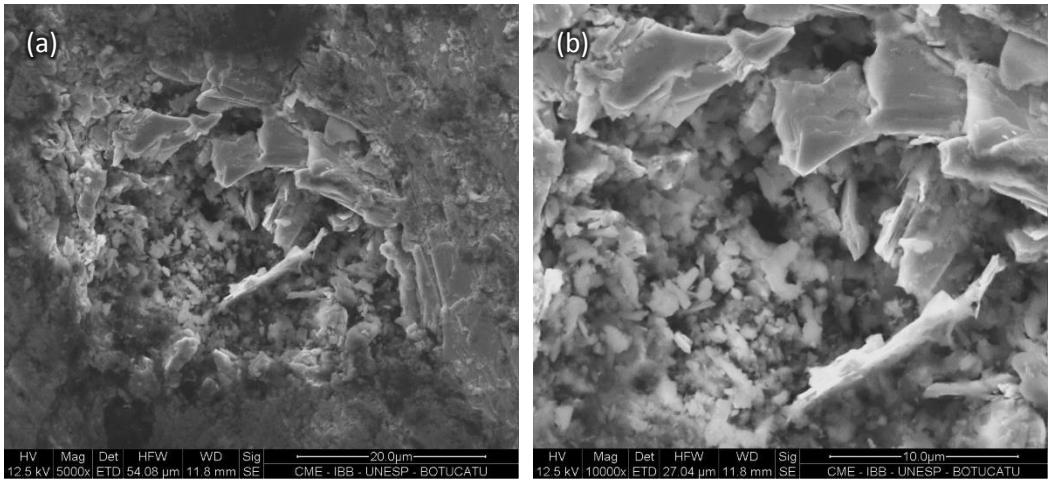


Figura 4.21 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio **BSCCO883**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

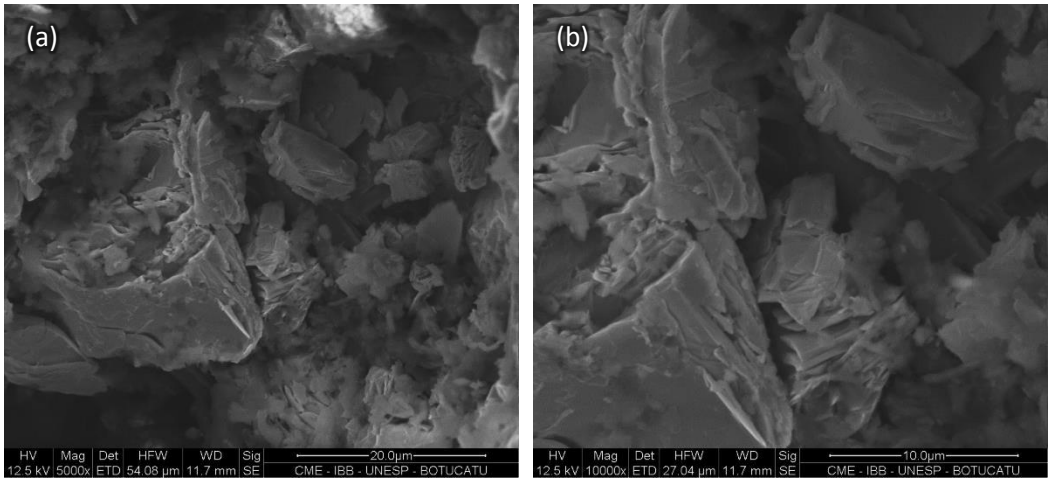


Figura 4.22 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio **+CaSi883**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

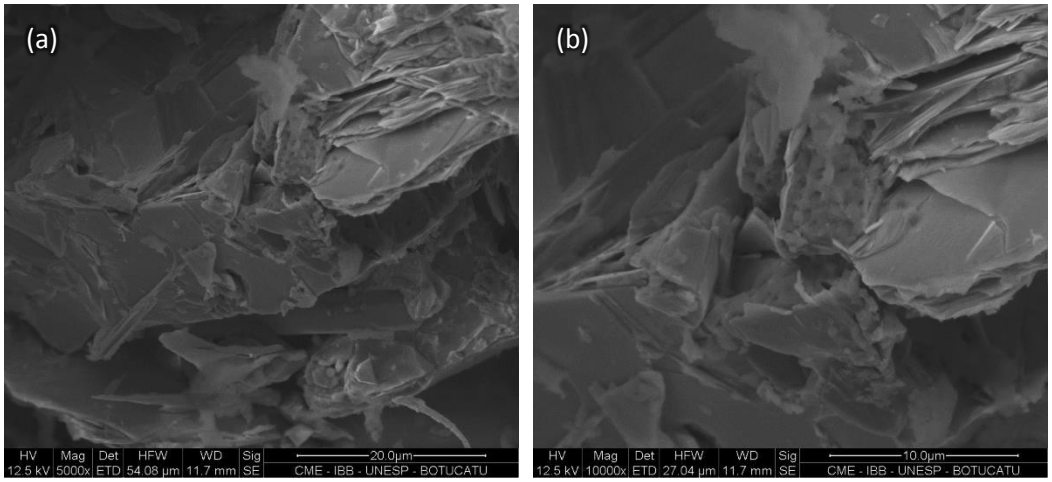


Figura 4.23 – Micrografias da região da seção longitudinal do fio **+CaZr883**. Aumento de (a) 5000x e (b) 10000x.

Diferentemente das pastilhas estudadas anteriormente, as microestruturas do núcleo cerâmico dos fios tratados não foram muito distintas a fim de esclarecer a existência de algum benefício maior devido ao tratamento ou às adições realizadas, porém revelaram a presença de microplacas muitas vezes alinhadas.

4.3.2. Micrografias obtidas após polimento da superfície

As mesmas amostras do subítem anterior foram polidas e submetidas à limpeza com ponta ultrassônica. Nas observações que seguem utilizou-se somente as seções longitudinais das amostras embutidas. O EDS acoplado ao MEV foi utilizado para mapear a distribuição de cada elemento químico, e, em alguns casos, foi utilizado também para análises mais locais. Os mapeamentos mostram a presença dos elementos Bi, Sr, Ca, Cu e O de forma bastante homogênea. A análise restrita a uma das fases identificou que os grãos menores e arredondados se tratam de óxido de cobre segregado em meio a uma matriz de BSCCO. Os mapeamentos e as análises pontuais se encontram no Apêndice A.

As micrografias das Figuras 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 revelam basicamente dois tipos de estruturas: feixes de microplacas e óxido de cobre segregado. A microestrutura do núcleo cerâmico do fio +CaZr883, preparado com adição de zirconato de cálcio, apresentou microplacas maiores e mais CuO segregado, embora não possa ser visualizado nestas imagens. Na Figura 4.29 pode ser observada essa grande quantidade de CuO segregado. Os fios com adição de silicato de cálcio se mostraram mais homogêneos e apresentaram menos CuO segregado, especialmente o fio +CaSi883 que obteve melhores resultados para as densidades de corrente obtidas pelas medidas elétricas e pelas magnéticas abaixo de 4T.

Uma vez que as superfícies foram polidas, a observação de contorno de grão ficou bastante prejudicada impossibilitando a investigação da sua composição.

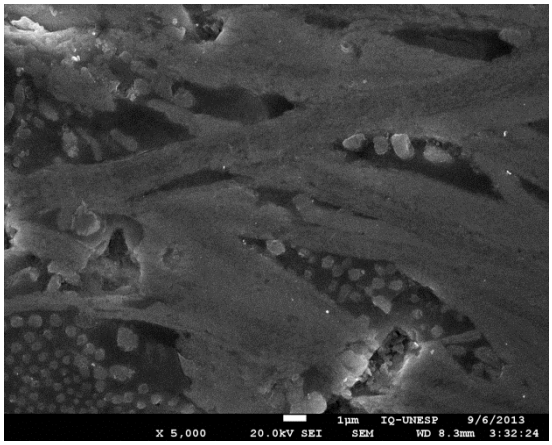


Figura 4.24 – Micrografia da região da seção longitudinal do fio **BSCCO880**, após o polimento. Aumento de 5000x.

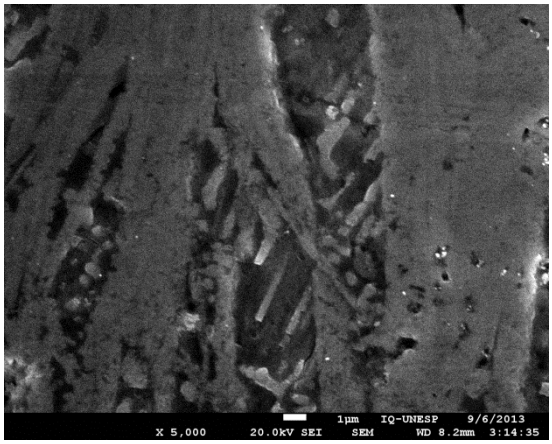


Figura 4.25 – Micrografia da região da secção longitudinal do fio **+CaSi880**, após o polimento. Aumento de 5000x.

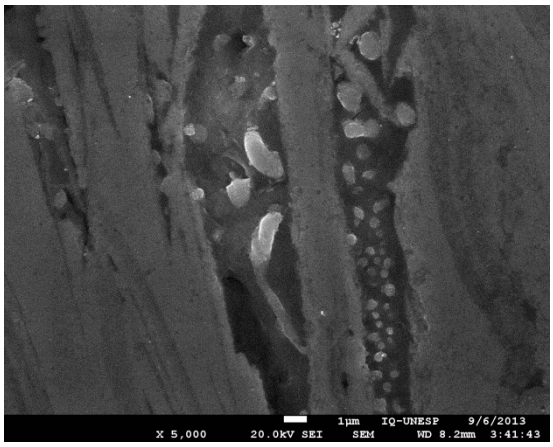


Figura 4.26 – Micrografia da região da secção longitudinal do fio **+CaZr880**, após o polimento. Aumento de 5000x.

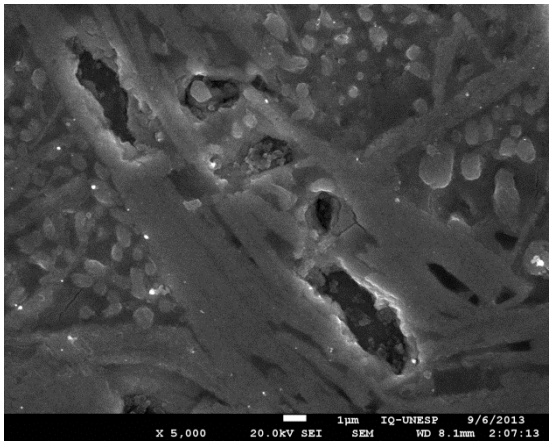


Figura 4.27 – Micrografia da região da secção longitudinal do fio **BSCCO883**, após o polimento. Aumento de 5000x.

Figura 4.28 – Micrografia da região da secção longitudinal do fio **+CaSi883**, após o polimento. Aumento de 5000x.

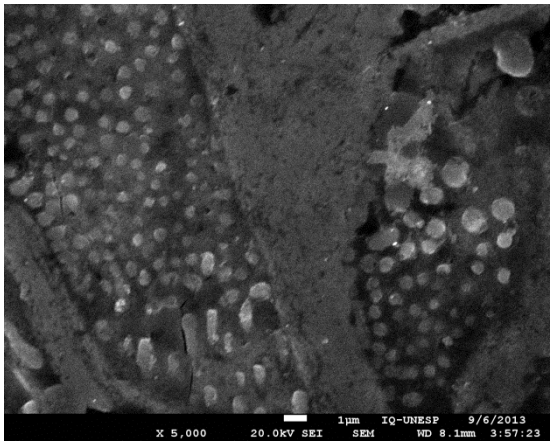


Figura 4.29 – Micrografia da região da secção longitudinal do fio **+CaZr883**, após o polimento. Aumento de 5000x.

4.4. Medidas Elétricas

Os gráficos apresentados a seguir são as curvas *ρ x T*, os quais indicam a temperatura crítica (T_C), na qual ocorre a transição supercondutora do núcleo cerâmico. A resistividade elétrica é proporcional à tensão medida (seção 3.6), logo o comportamento do material pode ser dado apenas pela tensão em função da temperatura a menos de um fator constante na ordenada do gráfico. Entretanto, a resistividade foi calculada usando o valor de 0,8mm para o diâmetro do núcleo supercondutor (d_N). Este valor foi obtido pela micrografia da seção transversal do fio +CaZr883 na Figura 4.10.

A transição supercondutora foi observada para todas as amostras tratadas com $T_{MÁX}$ = 880°C, 883°C e 886°C. As curvas determinadas para os fios tratados com $T_{MÁX}$ = 880°C estão apresentadas na Figura 4.30 mostram temperaturas críticas próximas de 105K, 109K e 114K, respectivamente para os fios BSCCO880, +CaZr880 e +CaSi880.

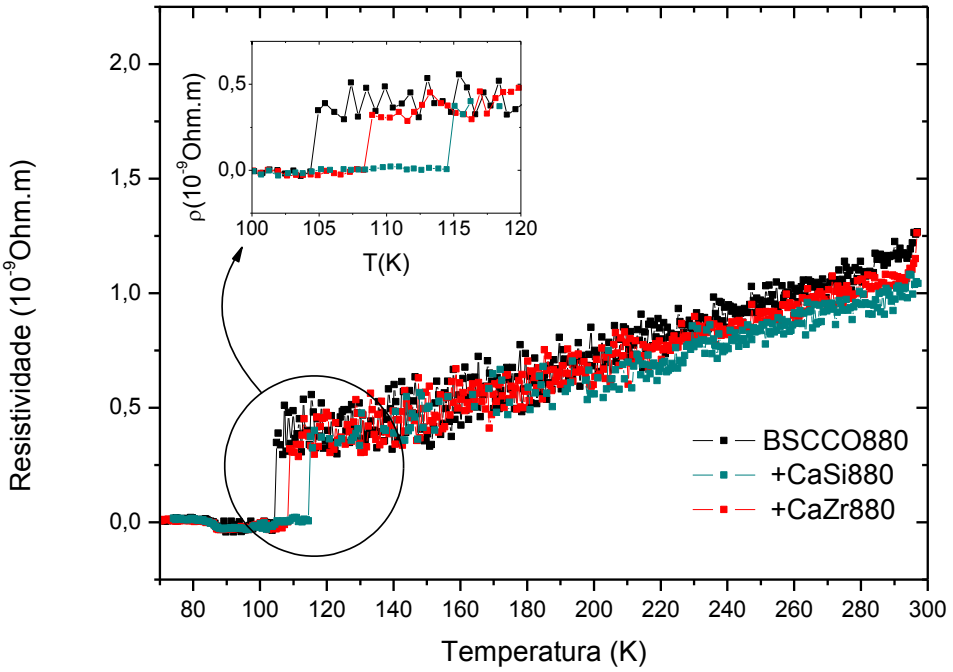


Figura 4.30 – Resistividade elétrica versus temperatura para os fios tratados com $T_{MÁX}$ = 880°C.

Na Figura 4.31 nota-se um comportamento semelhante àquele observado para $T_{MÁX}$ = 880°C, no qual as amostras BSCCO883, +CaSi883 e +CaZr883 apresentaram T_C em

106K, 116K e 107K, respectivamente. É importante observar que o comportamento acima de T_C das curvas é completamente metálico – resistência caindo monotonamente com a temperatura – devido ao revestimento de prata. Assim, a corrente elétrica passa inicialmente pela prata, que possui menor resistência (o núcleo do fio ainda é isolante) e sofre queda monótona até quando o BSCCO se resfria o suficiente se tornando supercondutor (queda abrupta de resistividade), fazendo com que a corrente passe pelo núcleo cerâmico.

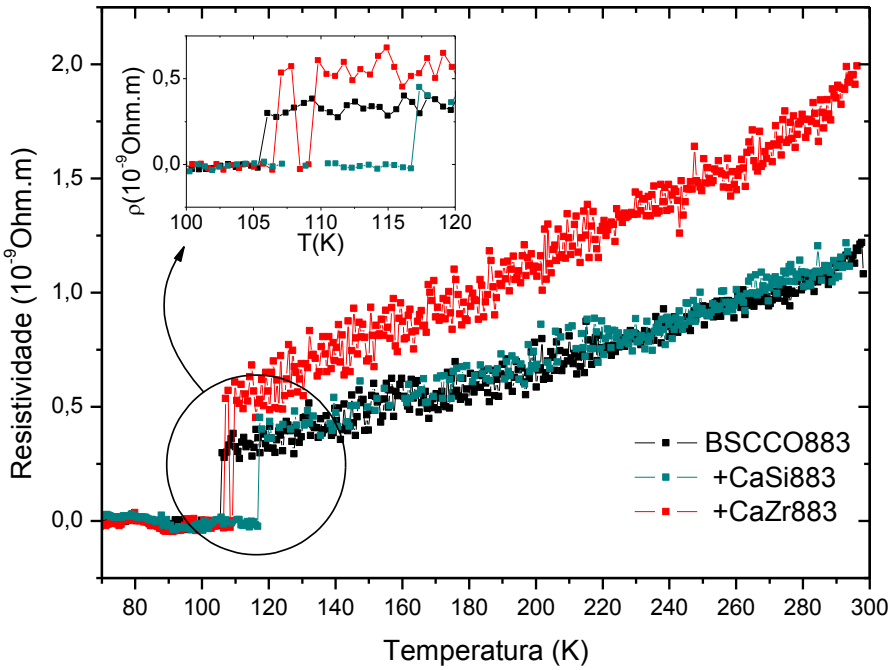


Figura 4.31 – Resistividade elétrica versus temperatura para os fios tratados com $T_{MÁX}$ = 883 °C.

As medidas de resistividade para as amostras do tratamento até 886°C apresentaram mais ruído. Os fios BSCCO886, +CaSi886 e +CaZr886 apresentaram T_C em 110K, 119K e 106K, respectivamente (Figura 4.32). Os valores encontrados para T_C, também estão na Tabela 4.4, onde é mais fácil observar que as temperaturas críticas dos fios BSCCO e +CaSi aumentam com o aumento de $T_{MÁX}$, enquanto que para o fio +CaZr a T_C diminui.

Todos os fios apresentaram T_C próximas de 110K, o que indica que o tratamento térmico promoveu a formação da outra fase, a Bi:2223, cuja transição é em torno desta temperatura. No entanto, apenas traços (um único pico) desta fase foram observados nos

difratogramas dos fios sem adição dos compostos de cálcio e dos fios +CaZr880 e +CaZr883.

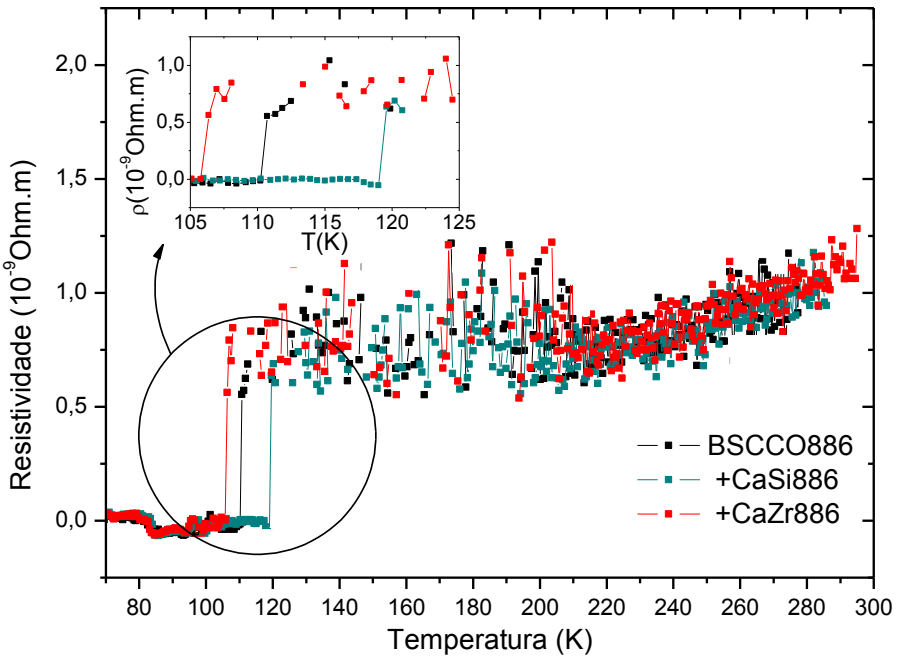


Figura 4.32 – Resistividade elétrica versus temperatura para os fios tratados com $T_{MÁX}$ = 886°C.

A seguir, na Figura 4.33, é apresentada a curva característica, tensão em função da corrente aplicada, do fio com adição de 1% de silicato de cálcio tratado com $T_{MÁX}$ = 883°C, realizada a 24K sem aplicação de campo magnético, pelo método das quatro pontas.

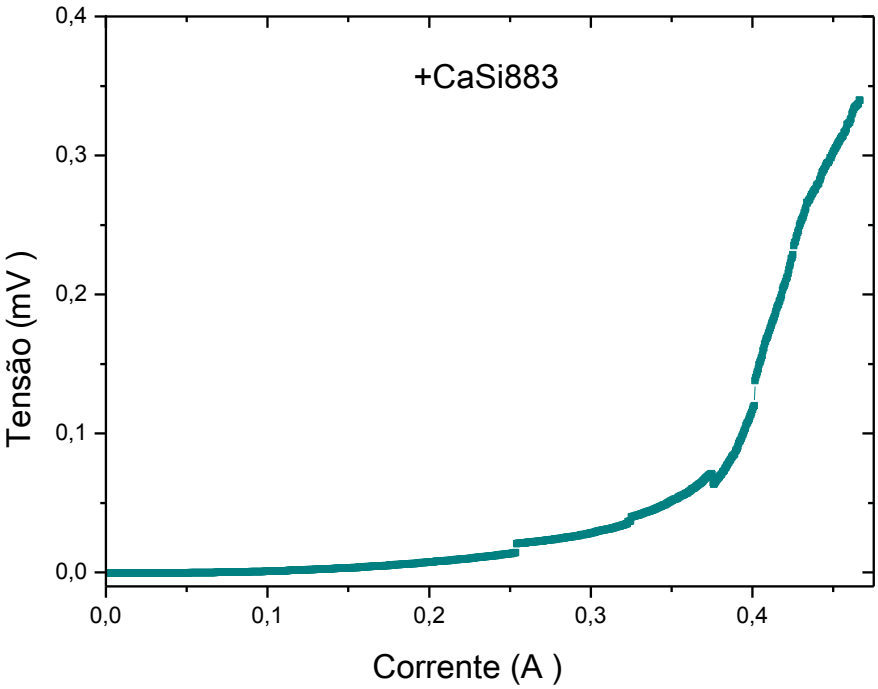


Figura 4.33 – Curva de tensão versus corrente aplicada para o fio +CaSi883. (sem campo aplicado, 24K).

O tratamento até 883°C proporcionou uma melhora nos valores de $\mathbf{J_C}$ para os dois fios com adição em comparação com o tratamento até 880°C. Os valores obtidos para os fios BSCCO880 e BSCCO883 foram bastante próximos. O tratamento até 886°C proporcionou uma melhora do valor de $\mathbf{J_C}$ no caso do fio sem adição e do fio com adição de zirconato de cálcio em comparação com os outros dois tratamentos, apesar de sua T_C ser a menor entre os fios +CaZr. Os fios com adição de silicato de cálcio obtiveram melhores $\mathbf{J_C}$ em cada tratamento e, diferentemente dos outros fios, seu valor mais elevado foi com o tratamento até 883°C, sendo o valor mais alto obtido, 38,8 A/cm^2.

Tabela 4.4 – Valores da distância entre os eletrodos de tensão (ℓ), corrente crítica ($\mathbf{I_c}$) e densidade de corrente crítica ($\mathbf{J_c}$)

Fio	ℓ (mm)	$\mathbf{I_C}$ (mA)	$\mathbf{J_C}$ (A/cm^2)	T_C (K)
BSCCO880	2,95	17,1	3,4	105
+CaSi880	6,4	55,1	11,0	114
+CaZr880	3,15	51,1	4,6	109
BSCCO883	3,2	19,6	3,5	106
+CaSi883	6,95	195,1	38,8	116
+CaZr883	4,3	78,1	15,5	107
BSCCO886	4,2	22,1	4,4	110
+CaSi886	4,45	92,1	18,3	119
+CaZr886	4,05	89,1	17,7	106

Obs.: O valor para o diâmetro do núcleo considerado para o cálculo de $\mathbf{I_c}$ foi $\boldsymbol{d_N}$**=0,8mm**.

Os valores obtidos são inferiores aos encontrados na literatura: cerca de 2000A/cm^2 para fios com 1,2mm de diâmetro antes de processo de recozimento a 500°C por 10h, e próximo de 4000A/cm^2 até próximo de 8500A/cm^2 após o recozimento e dependendo da pressão parcial de O_2 aplicada durante o processo (HAO *et al.* 2011).

A qualidade dos fios ficou abaixo do esperado, e este pode ser um sinal de que os tratamentos aplicados não foram adequados. Os parâmetros $T_{MÁX}$ e T_{FINAL}, ou a atmosfera

utilizada, que foi a mesma em todos os tratamentos, podem ser críticos na formação de cada fase Bi:2212, Bi:2201 ou Bi:2223 e qualquer um deles pode ter prejudicado a boa formação da fase Bi:2212, visto que houve segregação de CuO em todos os fios. No entanto, a análise comparativa entre os tratamentos ainda é válida, pois foi possível verificar que a diferença de temperatura máxima aplicada em cada tratamento foi suficiente para modificar a temperatura crítica e a densidade de corrente dos fios. O melhor tratamento térmico encontrado foi diferente para cada fio dependendo do composto adicionado (883°C para a adição de $CaSiO_3$ e 886°C para a adição de $CaZrO_3$ e para o fio sem adição).

A observação da Tabela 4.4 e a leitura do trabalho de Fujji *et al.* podem levar a análise em termos de estequiometria de oxigênio e possível presença de fase Bi:2201 no contorno de grãos, além da observação do alinhamento dos grãos. Por exemplo, o fio +CaSi parece ter atingido a estequiometria ideal de oxigênio por isso a T_C alcança sempre cerca de 10°C a mais que o fio de referência. O $\mathbf{J_C}$, por outro lado, é função da presença da fase Bi:2201 nos contornos de grão e da intensidade de alinhamento das microplacas. Algum destes dois fatores pode ter melhorado a densidade de corrente crítica do fio +CaSi883, cerca de 3,5 vezes maior que para o +CaSi880 e pouco mais que o dobro do valor encontrado para +CaSi886 que obteve o maior valor para T_C. A mesma análise pode ser feita nos fios +CaZr: o fio +CaZr886, apesar de possuir a menor T_C entres os fio com a adição de $CaZrO_3$, obteve o maior valor de $\mathbf{J_C}$ também entre os fios +CaZr.

4.5. Medidas Magnéticas

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir das medidas magnéticas DC. As medidas magnéticas foram realizadas nos fios tratados a 880°C e 883°C. A densidade de corrente determinada pela histerese magnética será denotada por $\boldsymbol{J_{CH}}$ diferenciada da densidade de corrente obtida por meio de medidas elétricas, $\boldsymbol{J_C}$. O comprimento dos fios analisados esteve entre 8mm e 9mm.

A Figura 4.34 apresenta a curva de histerese magnética do fio com adição de 1% em peso de zirconato de cálcio tratado até 883°C, a partir da qual foi calculado o valor para J_{CH}.

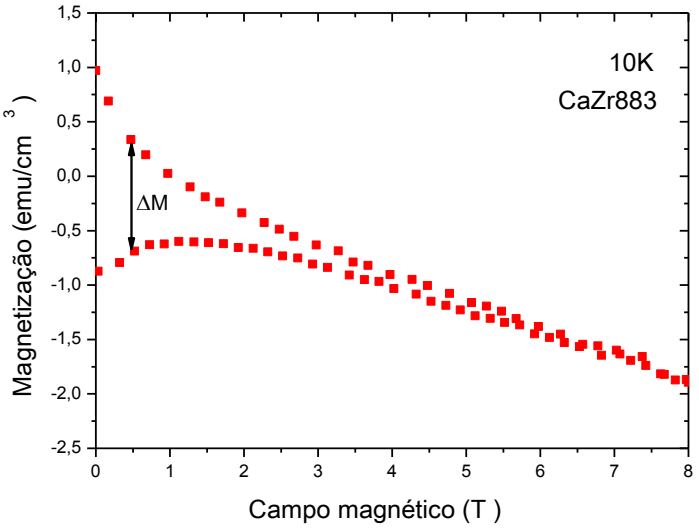


Figura 4.34 – Curva de histerese do fio +CaZr883 medida a 10K.

Na sequência são apresentadas as curvas de J_{CH} em função do campo magnético aplicado e da força de aprisionamento de fluxo normalizada, $F_P/F_{Pmáx}$, em função do campo magnético aplicado para análises feitas a 10K e a 20K.

Os gráficos das Figuras 4.35 e 4.36 revelam que, apesar da pequena diferença de temperatura, os fios tratados até 880°C (BSCCO880, +Si880, +Zr880) são muito mais sensíveis ao alto campo magnético que os fios tratados até 883°C. Para temperatura de tratamento 880°C, a J_{CH} das amostras decresce mais que uma ordem de magnitude, enquanto os fios tratados a 883°C, em 8T, tem J_{CH} reduzida de cerca de ¼ do seu valor a 0T.

À direita nas Figuras 4.35 e 4.36 são apresentadas as curvas de $F_P/F_{Pmáx}$ das medidas realizadas a 10K que, para os fios com $T_{MÁX}$ = 883°C, alcançam seus máximos entre 4,5T e 5,5T, enquanto que os fios com $T_{MÁX}$ = 880°C possuem máximos em cerca de 4T, o que deve estar relacionado ao tipo de defeito presente na microestrutura. O mesmo acontece com as curvas de $F_P/F_{Pmáx}$ a 20K nas Figuras 4.37 e 4.38.

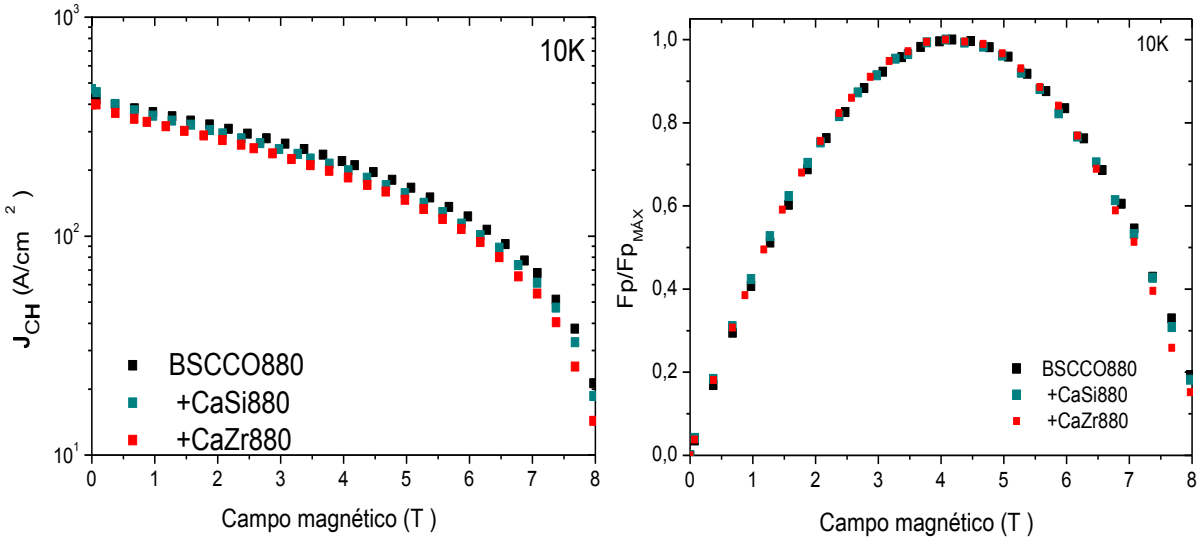


Figura 4.35 – Análise a 10K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 880°C.

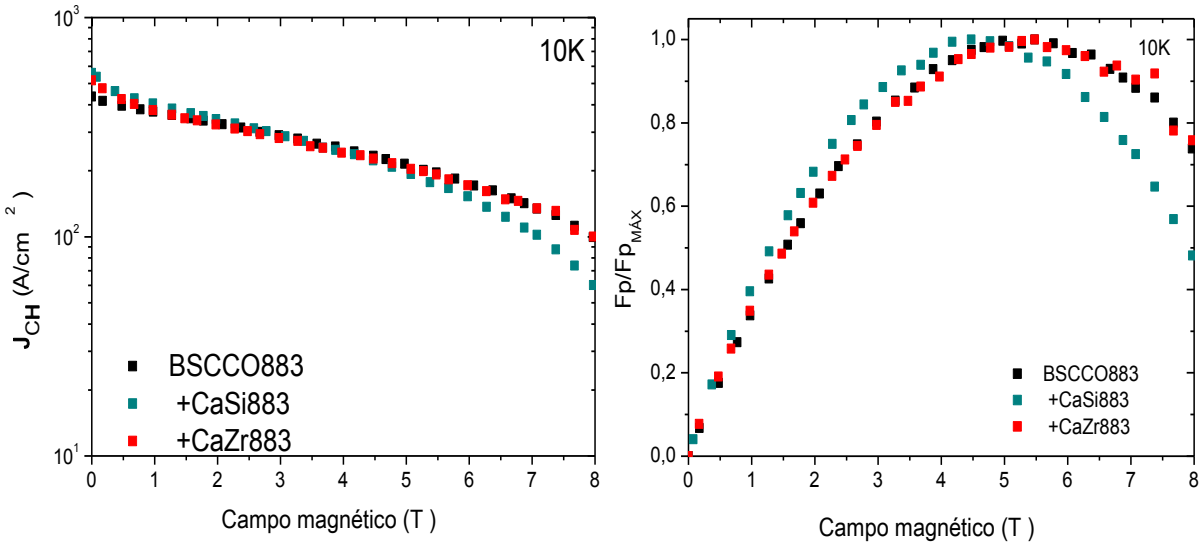


Figura 4.36 – Análise a 10K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 883°C.

Os resultados obtidos para as medidas realizadas a 10K e 20K são bastante similares, como pode ser visto nas Figuras 4.37 e 4.38. Os fios tratados até 880°C também possuem **J_{CH}** mais sensíveis do que os tratados até 883°C. Quanto mais próxima da fusão (observada nas análises térmicas) for $T_{MÁX}$ utilizada no tratamento térmico, melhor é o resultado obtido, não só para as medidas magnéticas, mas também para as elétricas.

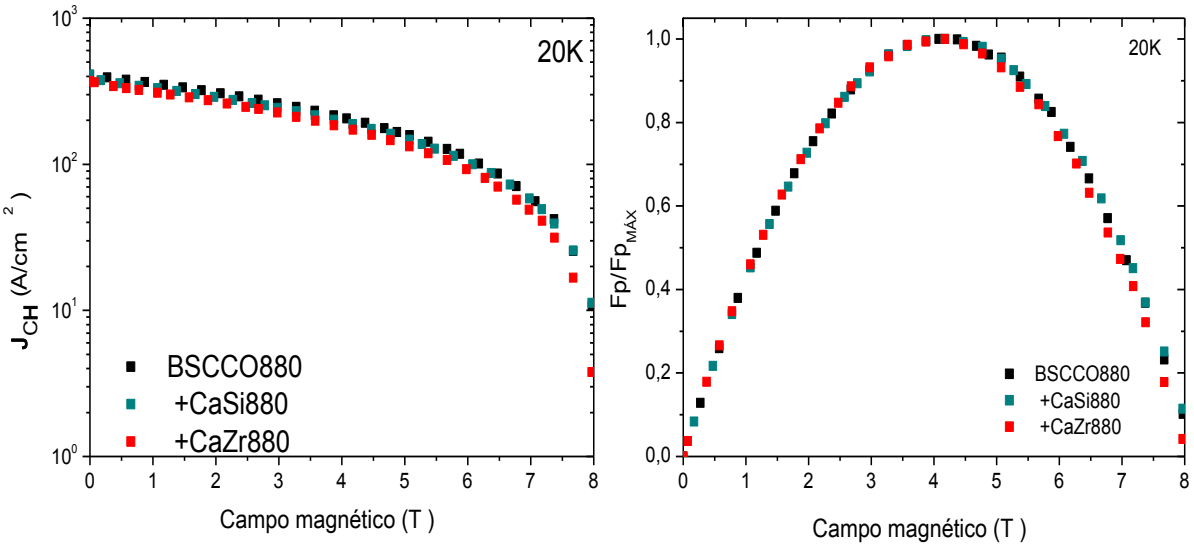


Figura 4.37 – Análise a 20K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 880°C.

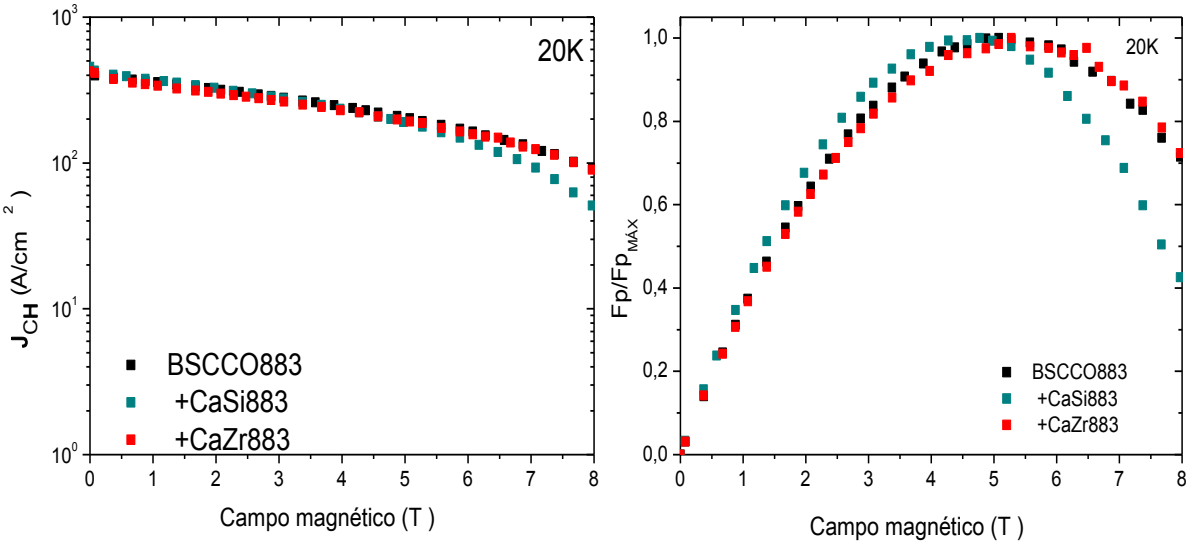


Figura 4.38 – Análise a 20K da densidade de corrente crítica (**J_{CH}**) e da força de aprisionamento normalizada (**F_P/$F_{Pmáx}$**) calculadas a partir das curvas de histerese magnética obtidas para os fios tratados a 883°C.

A densidade de corrente do fio +CaSi883 é diferente de qualquer outro fio testado, sua **J_{CH}** decresce mais rápido em altos campos e a força de aprisionamento de fluxo é deslocada para valores de campo aplicado menores. Disto pode-se inserir que a microestrutura do núcleo cerâmico deste fio apresenta menor número de defeitos, o que está em acordo com valor mais alto obtido para **J_C** para esta amostra. Este fato também está em acordo com a microestrutura observada na Figura 4.28.

A determinação da densidade de corrente por meio de medidas de magnetização ($\mathbf{J_{CH}}$) levou a valores muito acima daqueles obtidos nas medidas de transporte, o que é justificável pelo fato deste ser uma estimativa baseada em um modelo (Modelo Bean) que utiliza grandezas que independem das conexões elétricas entre os grãos do supercondutor.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores da densidade de corrente crítica a 10K e 20K, para campo próximo de 0T. Os valores de $\mathbf{F}_{Pmáx}$ e do campo correspondente $\mathbf{H}(\mathbf{F}_{Pmáx})$ são listados na Tabela 4.6. Como esperado, os valores de $\mathbf{J_{CH}}$ e $\mathbf{F}_{Pmáx}$ decrescem um pouco com o aumento da temperatura de realização das medidas, quanto mais próximo da temperatura crítica, mais fraca é a força de aprisionamento e menor é a densidade de corrente. Além disto, esta força não variou significativamente com a temperatura em que foi feita a medida.

Tabela 4.5 – Densidade de corrente crítica por magnetização a 10K e 20K, para campo próximo de 0T

	$\mathbf{J_{CH}}$ (10^2A/cm^2) a 10K	$\mathbf{J_{CH}}$ (10^2A/cm^2) a 20K	T_C (K)
BSCCO880	4,3	4,0	105
+CaSi880	4,7	4,6	114
+CaZr880	4,0	4,2	109
BSCOO883	4,4	4,1	106
+CaSi883	5,6	4,1	116
+CaZr883	5,2	3,7	107

Tabela 4.6 – Força máxima de aprisionamento de fluxo magnético, $\mathbf{F}_{Pmáx}$, a 10K e 20K

	10K		20K	
	$\mathbf{F}_{pmáx}$ (10^8N/cm^3)	$\mathbf{H}(\mathbf{F}_{Pmáx})$(T)	$\mathbf{F}_{Pmáx}$(10^8N/cm^3)	$\mathbf{H}(\mathbf{F}_{Pmáx})$ (T)
BSCCO880	0,9	4,2	0,8	4,1
+CaSi880	0,8	4,1	0,8	4,2
+CaZr880	0,8	4,1	0,7	4,2
BSCOO883	1,1	5,5	1,0	5,0
+CaSi883	1,0	4,5	1,0	4,8
+CaZr883	1,1	5,5	1,0	5,3

5. CONCLUSÕES

Os fios Bi:2212/Ag foram tratados termicamente em atmosfera dinâmica equivalente a $0{,}1O_2/0{,}9Ar$, cujos $T_{MÁX}$ e T_{FINAL}, temperatura máxima do tratamento e temperatura final da etapa de resfriamento lento (2°C/h), para cada tratamento aplicado foram: 880°C e 853°C; 883°C e 853°C; 886°C e 856°C. Foi testada a influência da adição de 1% em peso de cada um dos dois compostos de cálcio, $CaSiO_3$ e $CaZrO_3$, na microestrutura do núcleo cerâmico e nas propriedades supercondutoras do fio.

Os tratamentos promoveram o aumento da fase Bi:2201 que já estava presente no pó comercial. A presença dos compostos durante os tratamentos auxiliou na manutenção da fase Bi:2212 por meio da oferta de cálcio pois os fios com adição de compostos de cálcio possuem maior equilíbrio da fase Bi:2212. O fio tratado a 880°C com esta adição, +CaSi880, apresentou o melhor equilíbrio da fase Bi:2212 mostrando que a adição de silicato de cálcio foi mais eficiente.

Nas análises térmicas observa-se que a temperatura de fusão da cerâmica é função da atmosfera como o esperado. A presença de oxigênio sempre eleva a temperatura de fusão do BSCCO. A adição do composto $CaZrO_3$ promove a fusão em temperatura mais baixa que o BSCCO sozinho, não importando a atmosfera a que está submetido.

Os DRX dos pós que sofreram aquecimento até 950°C nas análises térmicas forneceram diversas informações: a fase Bi:2212 foi bastante sensível à presença de O_2, quanto maior a fração de O_2 na atmosfera, maior é a proporção da fase. A presença de $CaZrO_3$ tornou o Bi:2212 menos sensível à atmosfera. Este composto pode funcionar como fonte de reposição de cálcio e de oxigênio na estrutura da cerâmica Bi:2212.

A adição de $CaZrO_3$ favorece a segregação de oxido de cobre na microestrutura dos núcleos cerâmicos, enquanto que a adição de a adição de $CaSiO_3$ favoreceu uma homogeneidade maior além de dificultar a formação de CuO, fazendo o fio +CaSi883 obter melhores resultados para $\mathbf{J_C}$ e $\mathbf{J_{CH}}$ abaixo de 4T.

As medidas de resistividade em função da temperatura mostraram o típico comportamento metálico esperado, visto que este é o comportamento da prata. A T_C determinada para todos os fios testados, de cada um dos três tratamentos, foi surpreendentemente alta, próxima da fase Bi:2223 ao invés da Bi:2212 como era esperado, o que pode estar relacionado à estequiometria ideal de oxigênio (ILYUSHECHKIN *et al.*, 2005; KISHIO *et al.*, 1994).

Os resultados das medidas elétricas indicam que o fio de maior desempenho é o +CaSi883, que obteve o núcleo mais homogêneo e com menos CuO segregado, com o maior valor obtido para $\mathbf{J_C}$, 38,8A/cm^2, o que é muito abaixo do encontrado na literatura, 2000A/cm^2 HAO *et al.*, 2011). Mas deve-se levar em conta que as condições de tratamento não foram optimizadas para estes fios.

Pelas curvas calculadas com os dados de histerese magnética dos fios, a campos abaixo de 4To fio +CaSi883 possui o melhor desempenho para $\mathbf{J_{CH}}$, e nas medidas elétricas, o melhor $\mathbf{J_C}$. Já acima de 4T os fios BSCCO883 e +CaZr883 passam a ter os melhores valores para $\mathbf{J_{CH}}$. Tanto em 10K como em 20K o tratamento até 883°C fez com que $\mathbf{J_{CH}}$ fosse mais preservada em altos campos magnéticos. Isso indica que existem mais defeitos aprisionadores de fluxo nestes fios do que naqueles tratados a 880°C, pois o máximo da força de aprisionamento $\mathbf{F_P}$ para os fios 880 ocorre na região em torno de 4T, enquanto para os fios 883 os máximos estão entre 4,5T e 5,5T (Tabela 4.6). Neste sentido observa-se o maior desempenho do fio BSCCO883. O comportamento diferenciado de $\mathbf{F_P}$ para o fio +CaSi883°C indica um diferente mecanismo de aprisionamento daqueles centros de aprisionamento que atuam nas outras amostras.

Comparando os resultados gerais: tudo indica que a adição dos compostos de cálcio promove uma melhoria nas propriedades de transporte. Quanto às propriedades magnéticas apenas a adição de silicato de cálcio promove melhoria a campos abaixo de 4T, acima deste valor os compostos de cálcio não promovem melhoras nas propriedades supercondutoras destes fios quando tratados nestas temperaturas. A discordância com os resultados obtidos para as pastilhas anteriormente são justificáveis quando consideramos que o processamento é um fator altamente determinante das propriedades do produto final.

REFERÊNCIAS

ASANO, Y.; TANAKA, M.; FUKUTOMI, M.; MAEDA, H. Japan. J. *Appl. Phys.* **29** (1990) 371.

ASKELAND, D.R.; FULAY, P.P.; WRIGHT, W.J. The Science and Engineering of Materials. Sixth edition. Cengage Learning. (2010).

AYAI, N.; KIKUCHI, M.; YAMAZAKI, K.; KOBAYASHI, S.; YAMADE, S.; UENO, E.; FUJIKAMI, J.; KATO, T.; HAYASHI, K.; SATO, K.; HATA, R.; IIHARA, J.; YAMAGUCHI, K.; SHIMOYAMA, J. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** (2007) 3075.

BEAN, C.B. *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.

BEAN, C. B. *Rev. Mod.* Phys. **36** (1964) 31.

BISPO, E.R.; POLASEK, A.; NEVES, M.A.; RIZZO, F. *Matéria (Rio J.)* [online]. **13** n.1 (2008) 238-245. [citado 2013-02-26].

CAILLARD, R.; GARNIER, V.; DESGARDIN, G. Sinter-forging conditions, texture and transport properties of Bi-2212 superconductors. *Physica C.* **340** (2000) 101-111.

CHEN, N.; BIONDO, A.C.; DORRIS, S.E.; GORETTA, K.C.; LANAGAN, M.T.; YOUNGDAHL, C.A.; POEPPEL, R.B. *Supercond. Sci. Technol*. **6** (1993) 674.

CHEN, X.P.; GRIVEL, J.-C.; LI, M.Y.; LIU, Q.; HAN, Z.; ANDERSEN, N.H.; HOMEYER, J. *Physica C.* **407** (2004) 147.

CHEN, B.; HALPERIN, W. P.; GUPTASARMA, P.; HINKS, D. G.; MITROVIC, V. F.; REYES, A. P.; KUHNS, P. L. *Nature Phys*. **3** (2007) 239.

CHEN, X.P.; LI, M.Y.; LIU, Q.; HAN, Z. Effect of secondary phases evolution in the first sintering process on the critical current density of Bi-2223/Ag tapes. *Physica C.* **469** (2009) 116–119.

CLEM, J. Silicon substitution advances high T_C above 35C. *superconductors.org* Janeiro. (2013) [Disponível em: www.superconductors.org/35C_sil.htm]. (acesso em 22/05/2013).

COSTA, M. B. S.; PAVÃO, A. C. *Revista Brasileira de Ensino de Física.* **34** n. 2 (2012).

CURSINO, E. Desenvolvimento e caracterização de fitas monofilamentares de Ag/Bi2212 texturizadas pelo método de fusão parcial. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. (2004).

CURSINO, E. Obtenção e caracterização de supercondutores de Bi2212 texturizados com introdução de centros artificiais de aprisionamento. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. (2010).

DA SILVA, L.B.S. Otimização das propriedades de transporte em supercondutores de MgB_2 com a adição de estrutura cristalina tipo AlB_2 e fontes distintas de carbono. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. (2013).

DE SOUZA, E. J. Fabricação e caracterização de fios supercondutores do sistema BSCCO pelo método Powder-In-Tube (PIT). Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materias, Faculdade de Engenharia, Unesp, Ilha Solteira, São Paulo. (2011).

DOS SANTOS, D. I.; RODRIGUES Jr, D.; RUBO, E. A. A.; CURSINO, E. *Materials Science Forum.* **498-499** (2005) 316.

DOS SANTOS, D.I.; KIM, J.H.; QIN, M.; KONSTANTINOV, K.; DOU, S. X. *Physica C*. **460–462** (2007) 1329–1330.

DOU, S.X.; SOLTANIAN, S.; HORVAT, J.; WANG, X. L.; ZOU, S. H.; IONESCU, M.; LIU, H. K.; MUNROE, P.; TOMSIC, M. Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 3419.

ECK, J. Type I Superconductors and a Periodc chart Comparison. *superconductors.org*. (2007) [Disponível em: superconductors.org/typE1.htm]. (acesso em 22/05/2013).

FISHER, B.L.; GORETTA, K.C.; HARRIS, N.C.; BALACHANDRAN, U. Critical current densities in Bi-2223 sinter forging. In: *Proceeding of the International Cryogenics Materials Conference.* July. (1999) 12-16.

[a]FUJII, H.; KUMAKURA, H.; KITAGUCHI, H.; TOGANO, K.; ZHANG, W.; FENG, Y.; HELLSTROM, E. E. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1707.

[b]FUJII, H.; KITAGUCHI, H.; KUMAKURA, H.; TOGANO, K. *Physica* C. **282–287** (1997) 2567.

FUJII, H.; NAKANE, T.; KUMAMURA, H.; YAMAGUCHI, H. The effect of oxygen partial pressure and cooling rate during processing on the critical current density and grain coupling of Bi-2212/Ag tapes. *Supercond. Sci. Technol*. **19** (2006) 233.

GODEKE, A. *et al. IEEE Trans. Appl. Supercond*. **19** (2009) 2228–2231.

GUIMARÃES, A.P. Magnetism and magnetic resonance in solids. Wiley-Interscience, Estados Unidos da América. (1998).

GUO, Y.C.; LIU, H.K.; DOU, S.X. *Physica C*. **215** (1993) 291.

HAO, Q.B.; LI, C.S.; ZHANG, S.N.; FENG, J.Q.; DU, M.H. *Physica C*. **471** (2011) 1100–1102.

HASEGAWA, T. *et al. IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3034–3037.

HEINE, K.; TENBRINK, J.; THONER, M. *Appl. Phys. Lett*. **55** (1989) 2441.

HOLESINGER, T. G.; KENNISON, J. A.; MARKEN, K. R.; MIAO, H.; MEINESZ, M.; CAMPBELL, S. *IEEE Trans. Appl. Supercond*. **15** (2005) 2562.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. Princípios de análise instrumental. Tradução Celio Pasquini 6. Ed. Porto Alegre, Bookman. (2009).

HTS Triax Superconducting Cable, Superconductivity. [Disponível em: http://www.supercables.com/superconductivity.html]. (Acesso em 02/08/2013).

HUANG, K. T.; QUB, A, T. M.; XIE, P.; HAN, A, Z. Investigation on the phase transformation of Bi-2223/Ag superconducting tapes during heating. *Physica C.* **490** (2013) 43–48.

IIJIMA, Y.; TANABE, N.; KOHNO, O.; IKENO, Y. *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 769.

ILYUSHECHKIN, A. Y.; YAMASHITA, T.; BOSKOVIC, L.; MACKINNON, I. D. R. The effect of Yb addition in Bi2Sr2Ca1−*x*Yb*x*Cu2O*y* partial melted thick films. *Supercond. Sci. Technol*. **17** (2004) 1201–1208.

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferrencial. (2004).

KHURRAM, A.A.; MUMTAZ, M.; NAWAZISH, A.; KHAN, M.; AHADIAN, M.; AZAM IRAJI-ZAD *Supercond. Sci. Technol*. **20** (2007) 742.

KIKUCHI, M.; KATO, T.; OHKURA, K.; AYAI, N.; FUJIKAMI, J.; FUJINO, K.; KOBAYASHI, S.; UENO, E.; YAMAZAKI, K.; YAMADE, S.; HAYASHI, K.; SATO, K.; NAGAI, T.; MATSUI, Y. *Physica C.* **445–448** (2006) 717.

KISHIO, K.; SHIMOYAMA, J.; KIMURA, T.; KOTAKA, Y.; KITAZAWA, K.; YAMAFUJI, K.; LI, Q.; SUENAGA, M. *Physica* C. **235–240** (1994) 2775.

KOIZUMI, T.; HASEGAWA, T.; NISHIOKA, J.; HIKICHI, Y.; NAKATSU, T.; KUMAKURA, H.; KITAGUCHI, H.; MATSUMOTO, A.; NAGAYA, S. *IEEE Trans. Appl. Supercond*. **15** (2005) 2538.

KRABBES, G.; FUCHS, G.; CANDERS, W.; MAY, H.; PALKA, R. High Temperature Superconductor Bulk Materials. vol. 9, Wiley-VCH, Weinheim, (2006).

LARBALESTIER, D. C.; CAI, X. Y.; EDELMAN, H.; FIELD, M. B.; FENG, Y.; PARRELL, J.; PASHITSKI, A.; POLYANSKII, A. *J. Met.* **46** (1994) 20.

MAEDA, H.; TAKANA, Y.; FUKUTOMI, M.; ASANO, T. *Japan. J. Appl. Phys.* (1988) 27.

MAEDA, H.; OHYA, K.; SATO, M.; CHEN, W.P.; WATANABE, K.; MOTOKAWA, M.; MATSUMOTO, A.; KUMAKURA, H.; SCHWARTZ, J. *Physica C.* **382** (2002) 33-37.

MAEDA, A.; HASE, M.; TSUKADA, I.; NODA, K.; TAKEBAYASHI, S.; UCHINOKURA, K. *Phys. Rev. B.* **41** (1990) 6418.

MALAGOLI, A.; KAMETANI, F.; JIANG, J.; TROCIEWITZ, U.; HELLSTROM, E. E.; LARBALESTIER D. C. *Supercond. Sci.Technol*. **24** (2011).

MALAGOLI, A.; BERNINI, C.; BRACCINI, V.; ROMANO, G.; PUTTI, M.; CHAUD, X.; DEBRAY, F. Large critical current density improvement in Bi-2212 wires throught he groove-rolling process *Supercond. Sci. Technol*. **26** (2013).

MALOZEMOFF, A. P.; CARTER, W.; FLESHLER, S.; FRITZEMEIER, L.; LI, Q.; MASUR, L.; MILES, P.; PARKER, R.; PARRELLA, R.; PODTBURG, E.; RILEY JR., G. N.; RUPICH, M.; SCUDIERE, J.; ZHANG, W. *IEEE Trans. Appl. Supercond*. **9** (1999) 2469.

MARKEN, K. R.; MIAO, H. P.; SOWA, J. M.; PARRELL, J. A.; HONG, S. *IEEE Trans. Appl. Supercond*. **11** (2001) 3252–3255.

MARKEN, K. R.; MIAO, H.; MEINESZ, M.; CZABAJ, B.; HONG, S. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** (2003) 3335.

MARKIEWICZ, W. D.; MILLER, J. R.; SCHWARTZ, J.; TROCIEWITZ, U. P.; WEIJERS, H. W. *IEEE Trans. Appl. Supercond*. **16** (2006) 1523.

MATSUMOTO, A.; KUMAKURA, H.; SCHWARTZ, J. *Physica C.* **382** (2002) 33-37.

MATSUMOTO, A.; KITAGUCHI, H.; KUMAKURA, H.; NISHIOKA, J.; HASEGAWA, T. *Supercond. Sci. Technol*. **17** (2004) 989–992.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J. Vogel Análise química quantitativa, sexta edição, Rio de Janeiro: LCT. (2002).

MIAO, H.; MARKEN, K. R.; MEINESZ, M.; CZABAJ, B.; HONG, S. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 2554.

MOTTA, M. Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materias, Faculdade de Ciências, Unesp, Bauru, São Paulo. (2009).

MOURACHKINE, A. Room-temperature superconductivity. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, United Kingdom. (2004).

MURAYAMA, N.; VANDER SANDE, J.B. Hot forging with high temperature heat treatment of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O. In: *Procceeding of the Eighth International Symposium on Superconductivity*. ISS'95, ISTEC, vol. 2, Advances in Superconductivity VII.

MURAYAMA, N.; Shin, W. *Physica C.* **312** (1999) 255.

NARLIKAR, A. V., High Temperature Superconductivity 1 – Materials, Springer, Berlim. (2004).

NUSSENZVEIG, H.M. Curso de Física Básica. Vol. 3, 1ª edição, Editora Blücher, São Paulo. (1997).

OHYA, M.; ASHIBEA, Y.; WATANABEA, M.; YUMURAA, H.; NAKANISHIA, T.; HIROTAA, H.; MASUDAA, T.; ONOB, R.; SHIMODAB, M.; NAKAMURAB, N.; KOMAGOMEB, T.; YAGUCHIB, H.; IKEUCHIB, M.; MACHIDAB, A.; ICHIKAWAC, H.; MIMURAC, T.; HONJOC, S.; HARA, T. In-grid demonstration of high-temperature superconducting cable. *Physics Procedia.* **45** (2013) 273 – 276.

OSTERMANN, F.; PUREUR, P. Supercondutividade. Temas Atuais de Física. 1ª edição, Editora Livraria da Física, Sociedade Brasileira de Física, São Paulo. (2005).

OSTERMANN, F.; FERREIRA L.M.; CAVALCANTI, C.J.H. *Revista Brasileira de Ensino de Física.* **20** n. 3 Setembro. (1998).

PARK, J. H.; GORETTA, K. C.; MURAYAMA, N. *Physica C.* **312** (1999) 269.

PIÑOL, S.; NAJIB, T.; PUIG, X.; OBRADORS, H.; XURIGUERA, H.; SEGARRA, M. Physica C. **372-376** (2002) 738-741.

PUREUR, P. Estado Sólido. Porto Alegre: Instituto de Física. (2001).

RODRIGUES, V.D.; Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara. Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materias, Unesp, Ilha Solteira, São Paulo. (2011).

RUBO, E.A.A. Métodos de processamento e sinterização alternativos para obtenção de pastilhas de (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. (1994).

SCHEUERLEIN, C.; DI MICHIEL, M.; SCHEEL, M.; JIANG, J.; KAMETANI, F.; MALAGOLI, A.; HELLSTROM, E. E.; LARBALESTIER, D. C. *Supercond. Sci. Technol*. **24** (2011).

SHACKELFORD, J.F. Ciência dos materiais. Tradução D. Vieira, revisão técnica N.C. Cruz, Pearson Prentice Hall, São Paulo. (2008).

SHARMA, D.; KUMAR, R.; KISHAN, H.; AWANA, V.P.S., *J. Supercond. Novel Magn.* **24** (2011) 205.

SHARMA, D.; KUMAR, R.; KISHAN, H.; AWANA, V.P.S. *Solid State Commun*. **152** (2012) 941.

SHARMA, D.; KUMAR, R.; AWANA, V.P.S. *Ceramics International.* **39** (2013) 1143–1152.

SHEN, T.; JIANG, J.; YAMAMOTO, A.; TROCIEWITZ, U. P.; SCHWARTZ, J.; HELLSTROM, E. E.; LARBALESTIER, D. C. *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009).

SHEN, T.; JIANG, J.; KAMETANI, F.; TROCIEWITZ, U. P.; LARBALESTIER, D.; SCHWARTZ, J.; HELLSTROM, E. E. *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010).

SHIBAHARA, H.; ZHANG, J. P.; MARKS, L. D. *Ultramicroscopy*. **27** (1989) 185.

SUN, J.; WATANABE, H.; HAMABE, M.; YAMAMOTO, N.; KAWAHARA, T.; YAMAGUCHI, S., Critical current behavior of a BSCCO tape in the stacked conductors under different current feeding mode Physica C, article in press (2013).

Superconductors.org [Disponível em: www.superconductors.org/typE1.htm#diaelemens]. Última revisão: Maio 2007. (Acesso em 22/05/2013).

TAMPIERI, A.; MASINI, R..; DIMESO, L.; GUICCIARDI, S.; MALPEZZI, M.C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4490.

WEI, G.; GUISHENG, Z.; AIPING, W.; YANJUN, W.; HAILIN, B.; JIALIE, R. Study of air heat treatment on Bi-2223/Ag superconducting tapes, *Physica C* **469** (2009) 778–781.

VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Phillips Technical Review*. **20** n. 8 (1958/59) 220-224.

WESCHE, R. *Physica C*. **246** (1995) 186–194.

YAMADE, S.; AYAI, N.; FUJIKAMI, J.; KOBAYASHI, S.; UENO, E.; YAMAZAKI, K.; KIKUCHI, M.; KATO, T.; HAYASHI, K.; SATO, K.; KITAGUCHI, H.; SHIMOYAMA, J. *Physica C.* **463–465** (2007) 821.

YAMASAKI, H.; ENDO, K.; KOSAKA, S.; UMEDA, M.; MISAWA, S.; YOSHIDA, S.; KAJIMURA, K. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1536.

YONAMINE, A. H. Estudo das propriedades supercondutoras e da microestrutura do supercondutor MgB2 puro e dopado com compostos de carbono. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materias, Faculdade de Ciências, Unesp, Bauru, São Paulo. (2010).

YUAN, Y.; WILLIAMS, R. K.; JIANG, J.; LARBALESTIER, D. C.; CAI, X. Y.; RICKEL, M. O.; DEMORANVILLE, K. L.; HUANG, Y.; LI, Q.; THOMPSON JR., E.; RILEY, G. N.; HELLSTROM, E. E. *Physica C.* **372–376** (2002) 883.

APÊNDICE A – EDS

Nas Figuras A.1 a A.5 a seguir estão apresentados os mapeamentos realizados por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) para uma região do núcleo cerâmico dos fios tratados até 880°C e até 883°C, com exceção do fio +CaZr883.

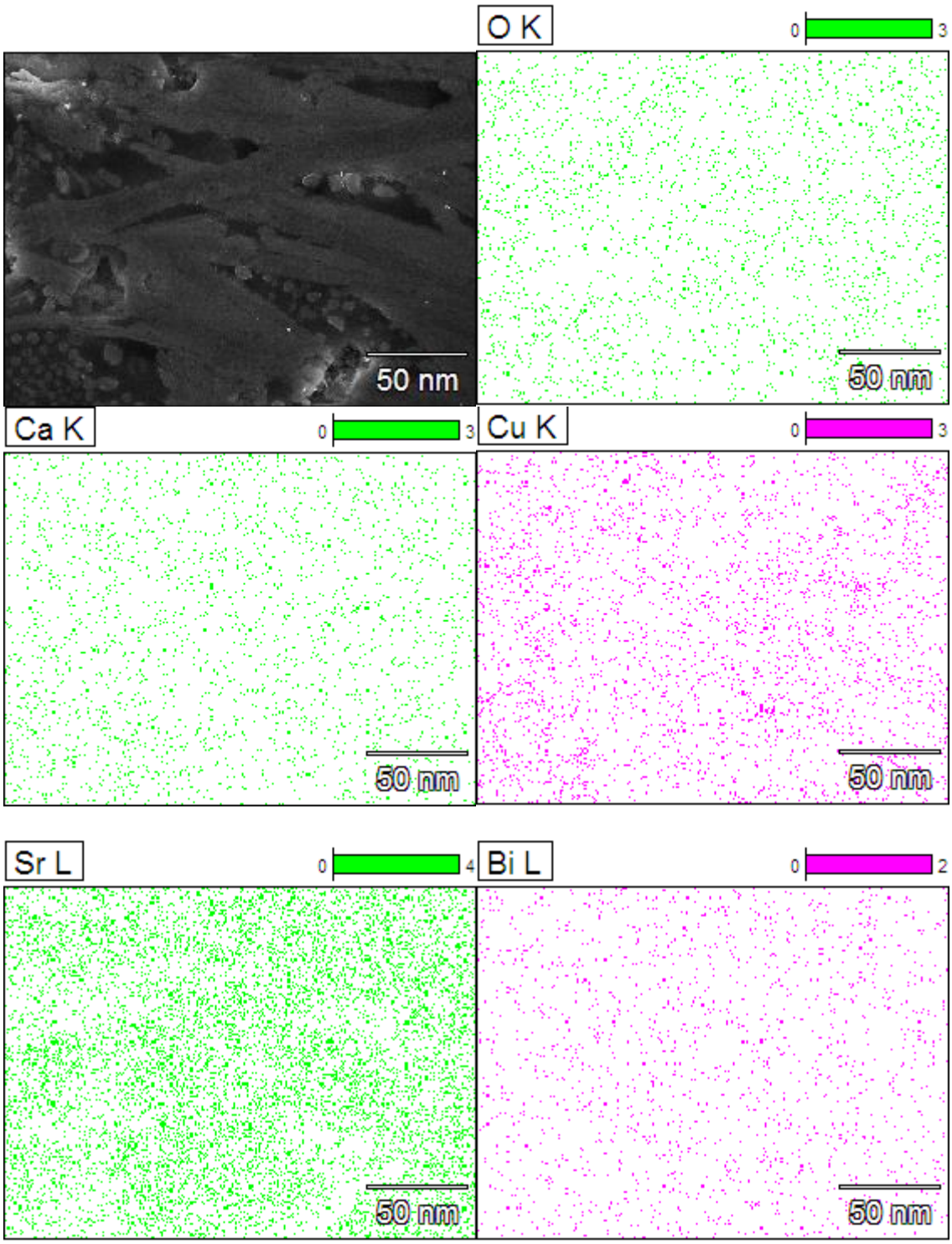


Figura A.1 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **BSCCO880**.

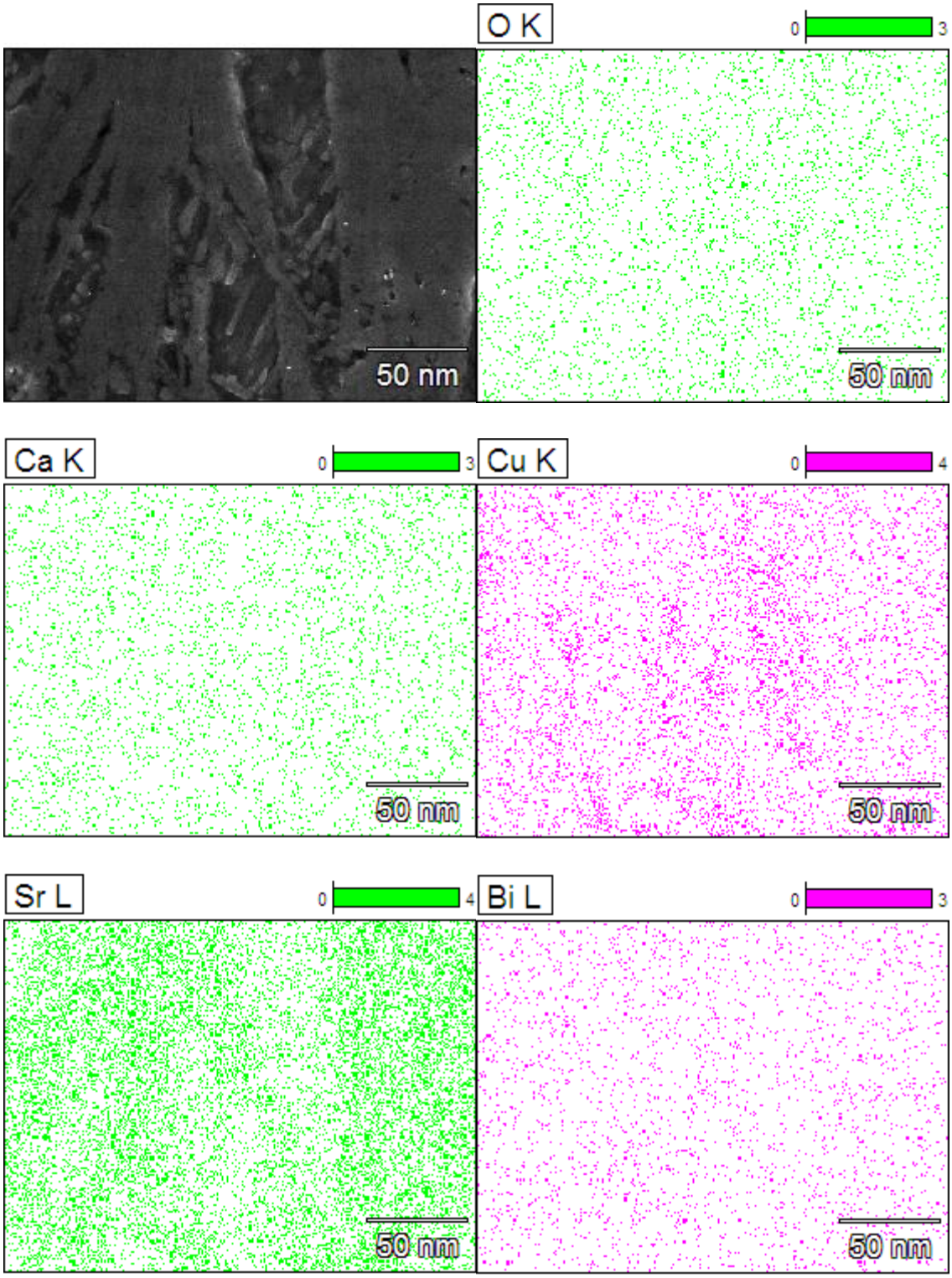


Figura A.2 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **+CaSi880**.

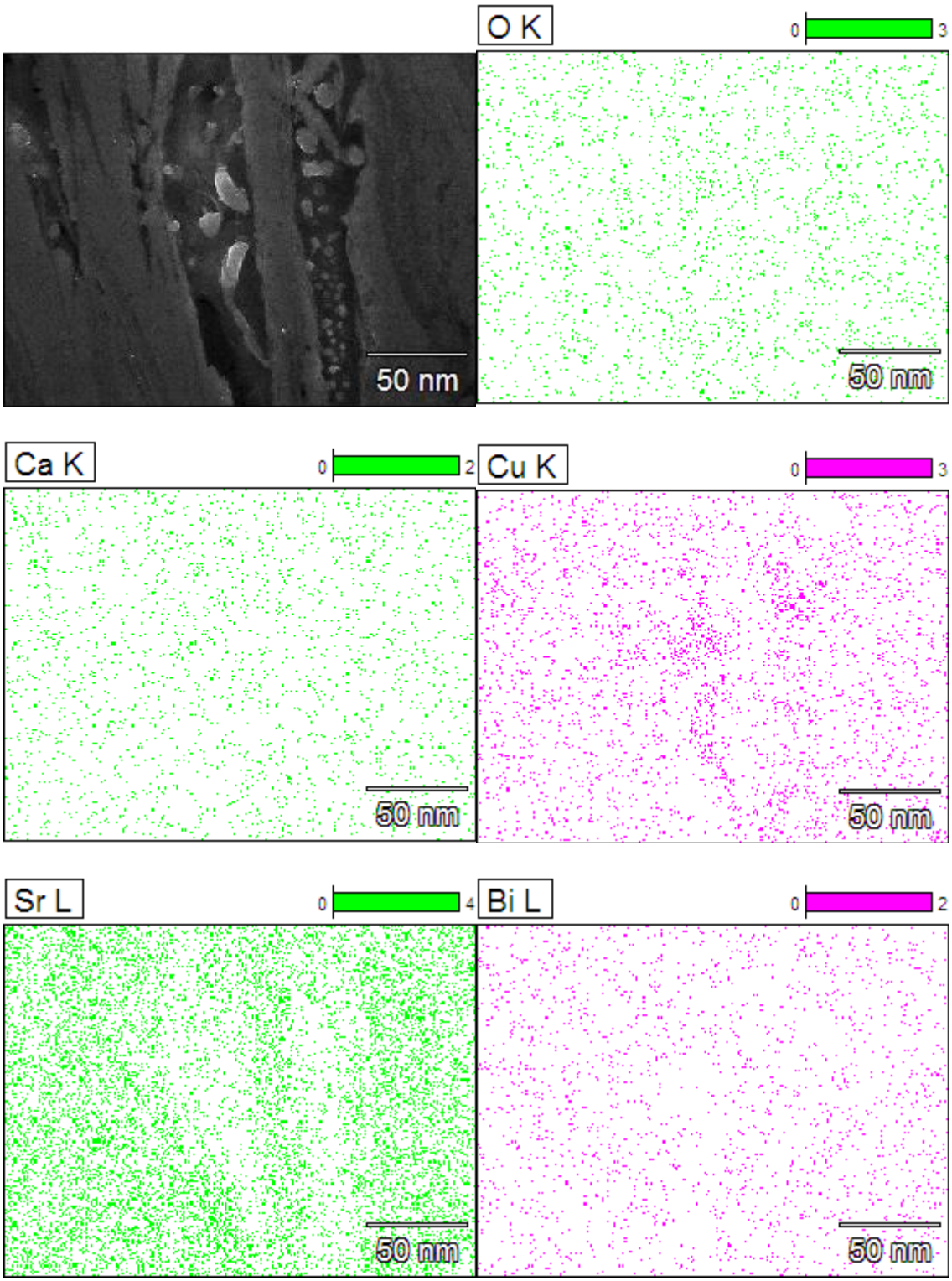


Figura A.3 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **+CaZr880**.

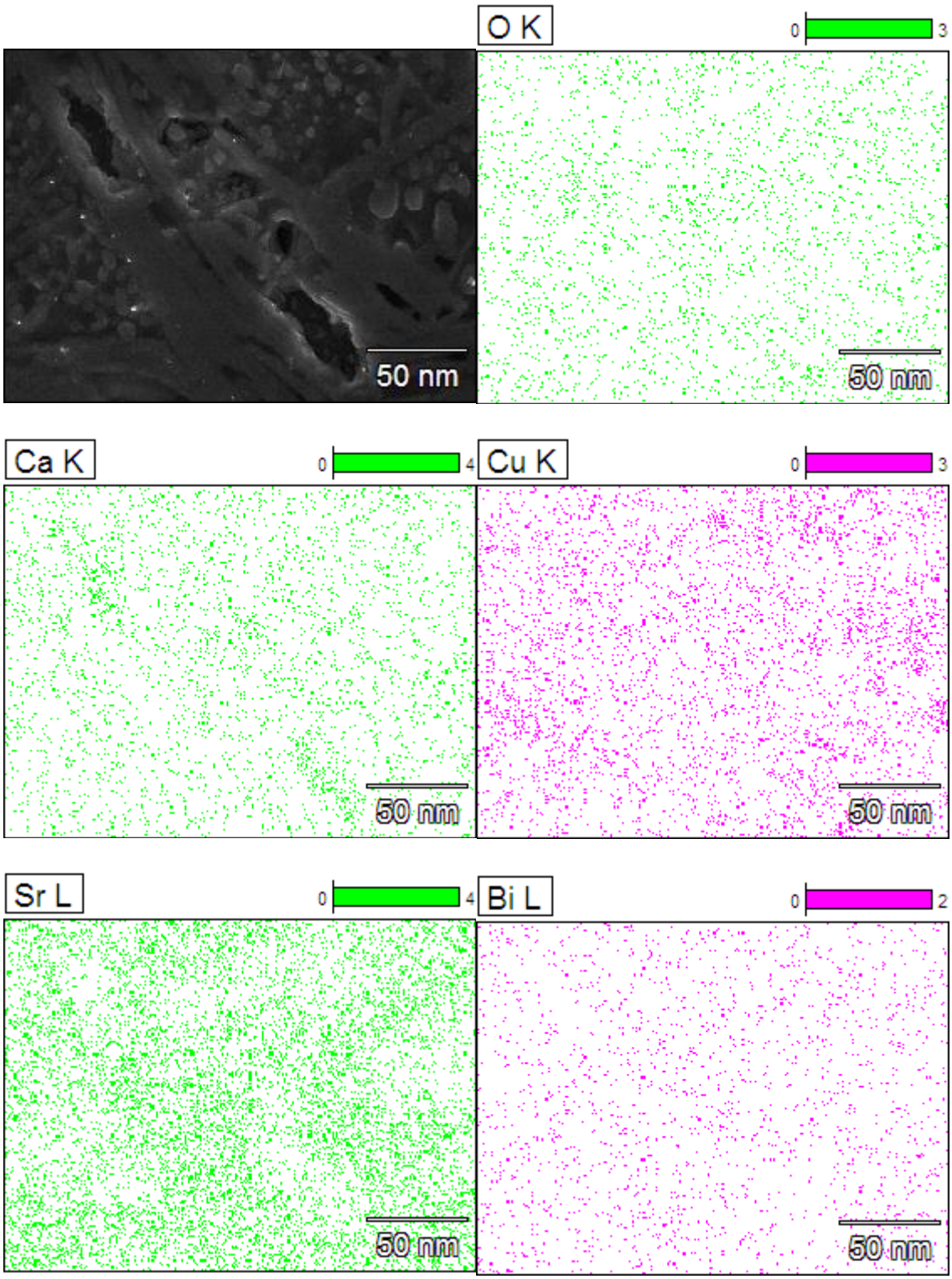


Figura A.4 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **BSCCO883**.

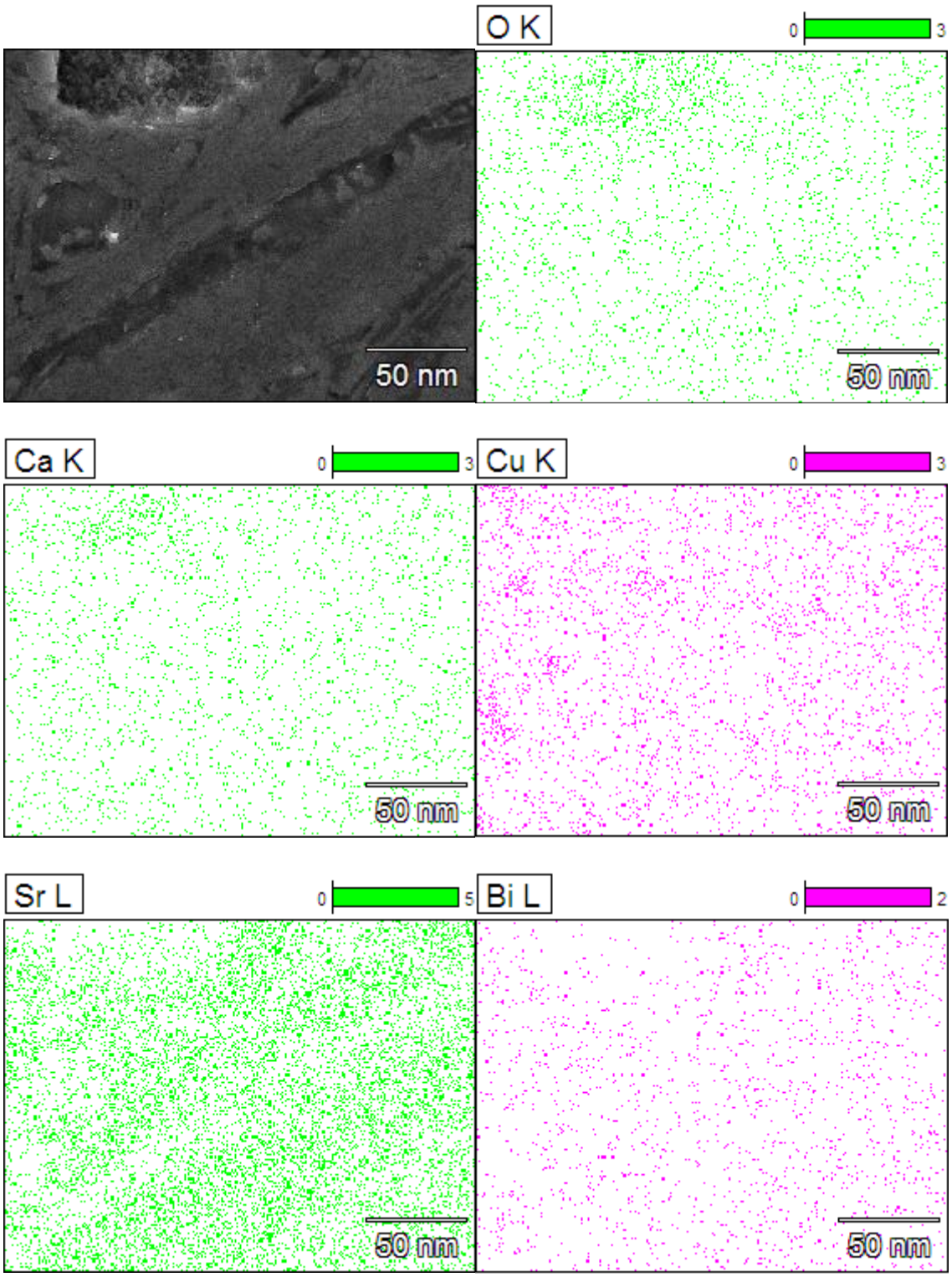


Figura A.5 – Mapeamento da região do núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **+CaSi883**.

Nas Figuras A.6 a A.11 a estão apresentados os mapeamentos locais realizados em alguns pontos de cada região do núcleo cerâmico dos fios tratados até 880°C e até 883°C.

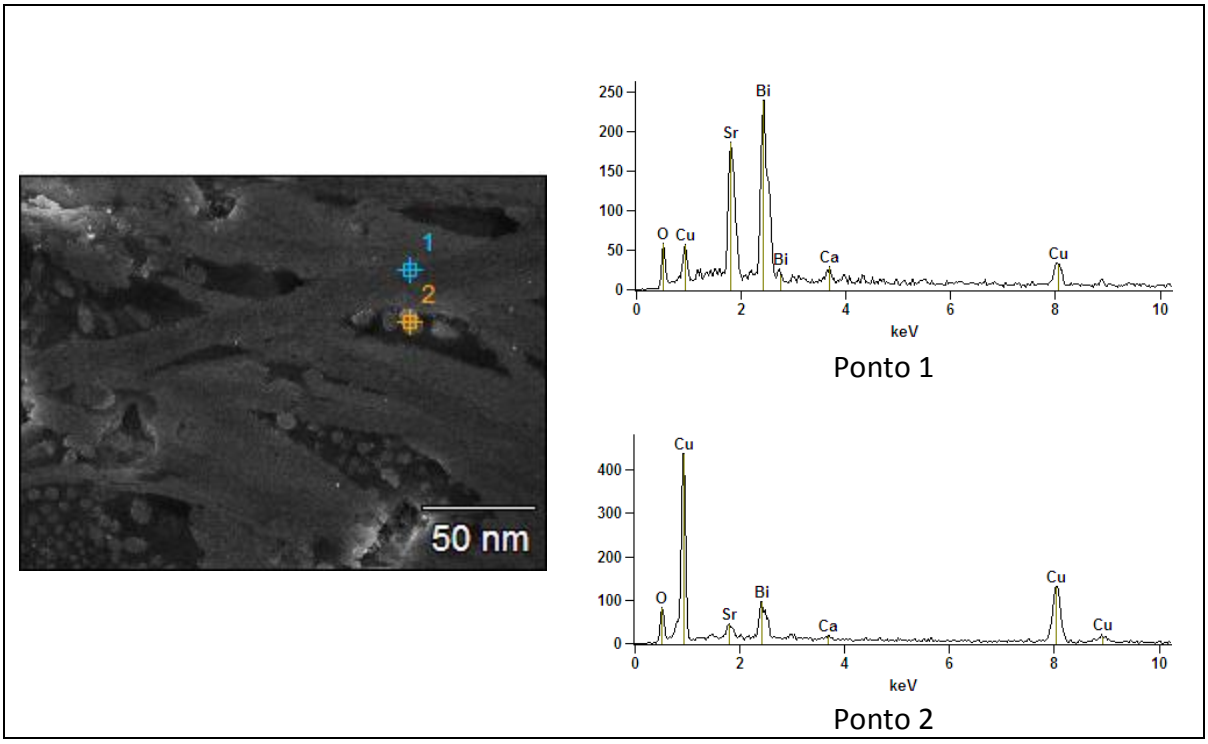


Figura A.6 – Análise local dos 2 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **BSCCO880**.

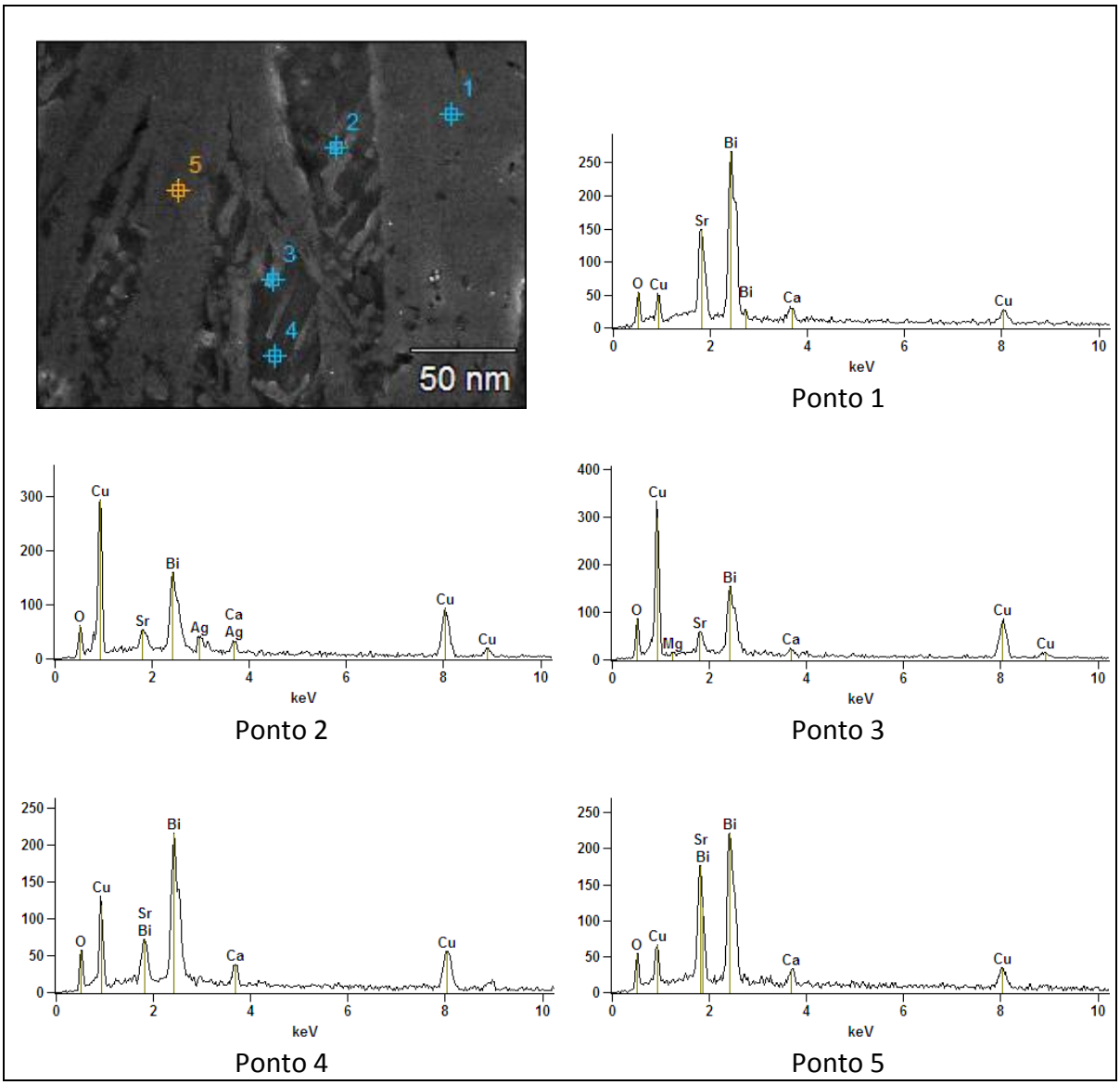


Figura A.7 – Análise local dos 5 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **+CaSi880**.

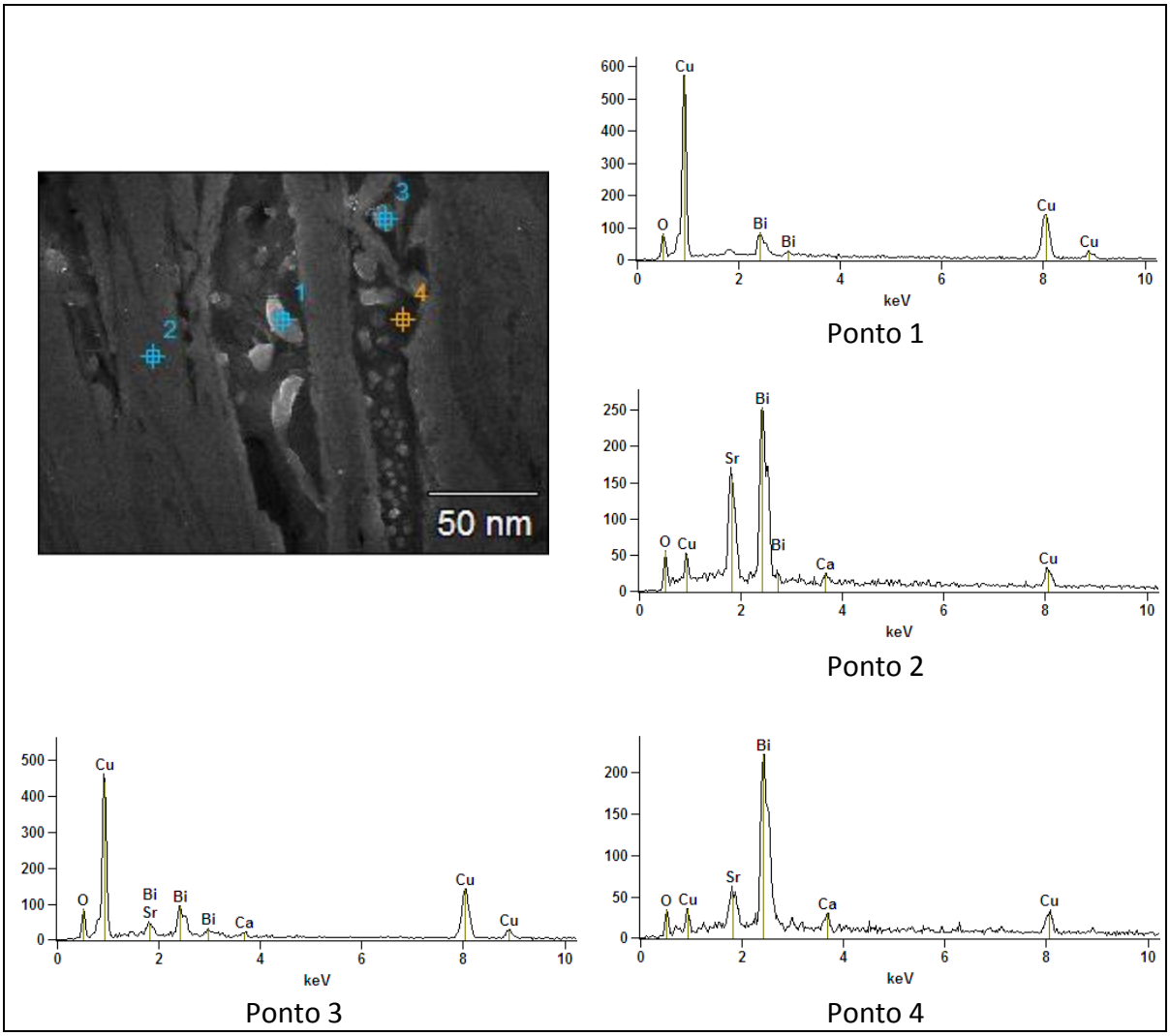


Figura A.8 – Análise local dos 4 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **+CaZr880**.

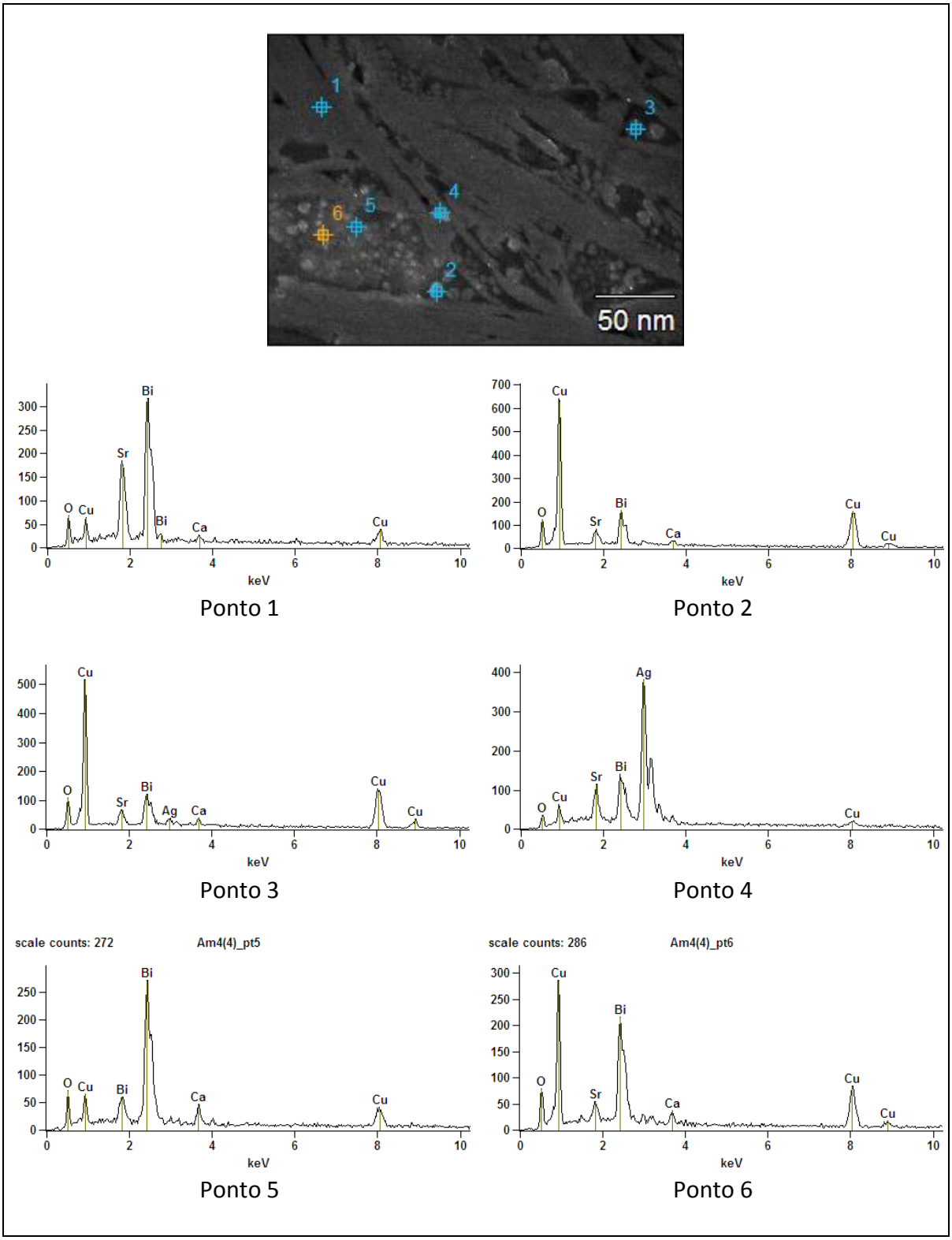


Figura A.9 – Análise local dos 6 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **BSCCO883**.

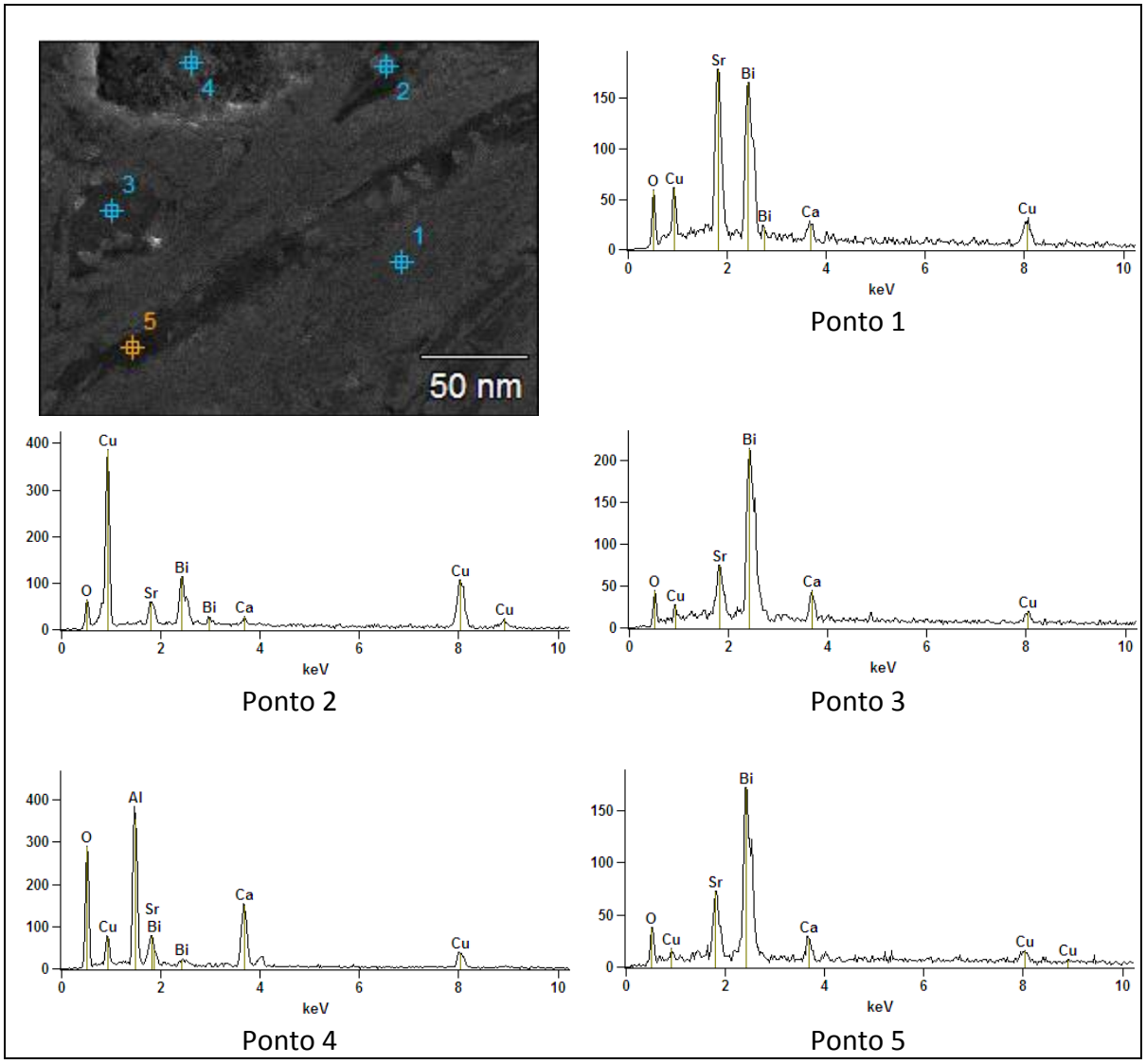


Figura A.10 – Análise local dos 5 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **+CaSi883**.

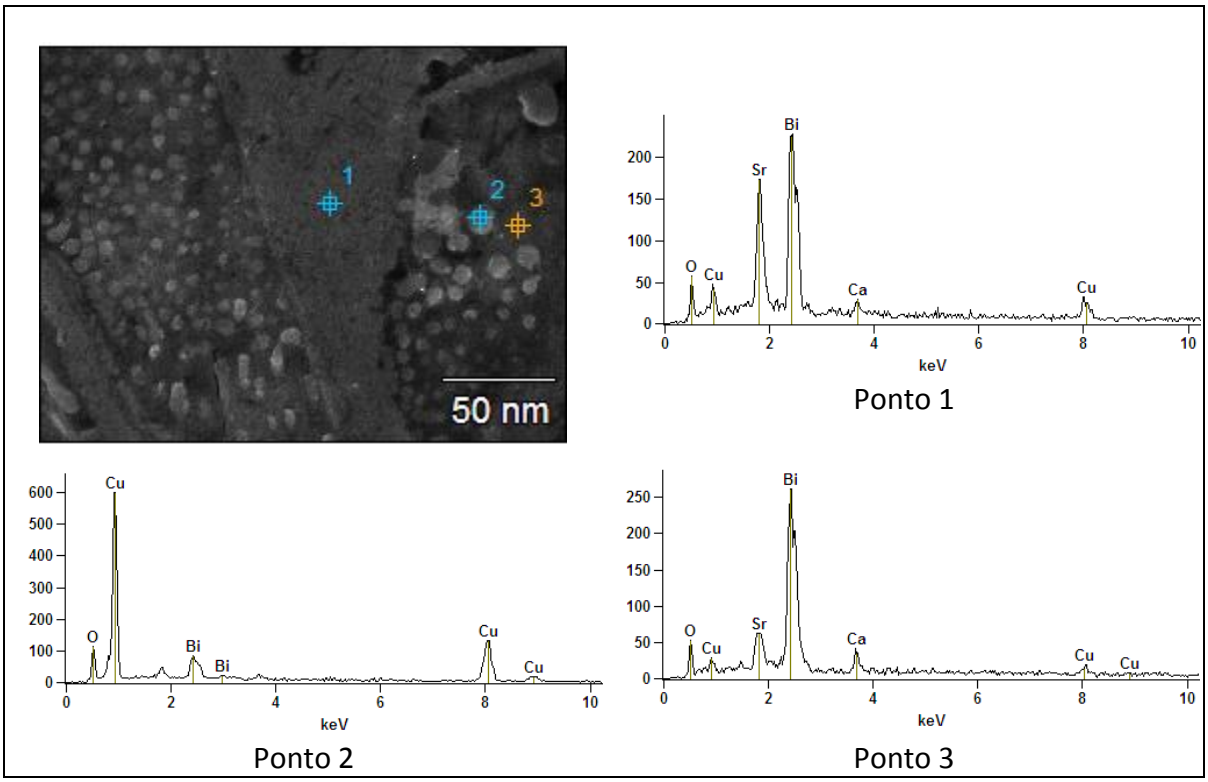


Figura A.11 – Análise local dos 3 pontos destacados no núcleo cerâmico da seção longitudinal do fio **+CaZr883**.

ANEXO A – Fichas cristalográficas

PCPDFWIN - [PDF # 410317, Wavelength = 1.5409 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

41-0317 Quality: I

CAS Number:

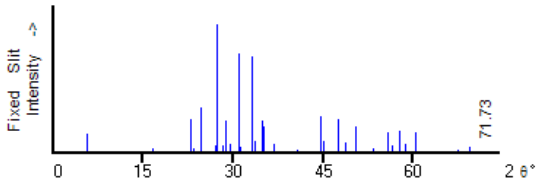
Molecular Weight: 0.00
Volume[CD]: 902.63
Dx: Dm:

Sys: Orthorhombic

S.G.:
Cell Parameters:
a 5.410 b 5.410 c 30.84
α β γ

SS/FOM: F30=5(0.034,172)
I/Icor:
Rad: CuKa1
Lambda: 1.5409
Filter: Quartz
d-sp: Guinier

Bi2 Sr2 Ca Cu2 O8+x
Bismuth Strontium Calcium Copper Oxide
Ref: West, A., University of Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland, ICDD Grant-in-Aid, (1990)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
5.698	14	0	0	2	33.598	8	2	0	2	55.705	15	1	3	5
16.591	3	0	1	1	34.877	25	0	0	12	56.589	5	2	2	10
17.174	1	0	0	6	35.108	20	1	1	9	57.784	17	3	1	7
23.021	26	0	0	8	36.818*	6				57.784	17	1	3	7
23.389	3	1	1	1	40.679	2	2	0	8	58.634	6	0	2	16
24.778	35	1	1	3	40.679	2	0	2	8	58.634	6	2	0	16
27.221*	5 *				44.549	28	2	0	10	60.372	15	2	2	12
27.401	100	1	1	5	44.549	28	0	2	10	60.372	15	1	3	9
28.342	5	1	0	8	45.023	9	1	1	13	67.465	2	1	3	13
28.921	25	0	0	10	47.531	26	2	2	0	67.465	2	3	1	13
29.645	6				48.870	7	2	0	12	69.422	4	0	4	0
30.909	77	1	1	7	48.870	7	0	2	12	69.422	4	4	0	0
31.239*	4 *				50.341	20	1	1	15	70.212	1	0	2	20
31.317*	4 *				53.437	3	2	2	8	70.212	1	2	0	20
33.079	74	0	2	0	54.324	1	3	1	3	71.732	1	1	3	15
33.079	74	2	0	0	54.324	1	1	3	3	71.732	1	3	1	15
33.598	8	0	2	2	55.705	15	3	1	5					

PCPDFWIN - [PDF # 390283, Wavelength = 1.5405 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

39-0283 Quality: I

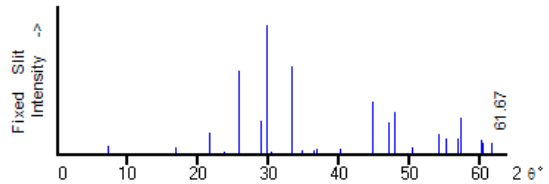
CAS Number:

Molecular Weight: 0.00
Volume[CD]: 709.50
Dx: Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: End-centered
S.G.: A
Cell Parameters:
a 5.371 b 5.372 c 24.59
α β γ

SS/FOM: F24=10(0.030, 82)
I/Icor:
Rad: CuKa1
Lambda: 1.5405
Filter:
d-sp:

Bi2 Sr2 Cu Ox
Copper Strontium Bismuth Oxide
Ref: Michel, C., de la Matiere et du Rayonnement, Caen, France, Private Communication, (1988)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.140	6	0	0	2	33.342	68	2	0	0	47.173	25	1	1	11
16.906	5	0	1	1	34.741	3	1	1	7	47.859	32	2	2	0
21.678	17	0	0	6	36.478	3	0	2	4	50.342	5	2	2	4
23.693	2	1	1	1	36.478	3	2	0	4	50.342	5	0	2	10
25.824	64	1	1	3	36.850	4	0	1	9	54.139	15	1	3	1
29.003	26	0	0	8	40.187	4	0	2	6	54.139	15	1	1	13
29.684	100	1	1	5	40.187	4	2	0	6	55.198	12	1	3	3
30.376	2	0	1	7	44.760	40	0	2	8	55.198	12	3	1	3
33.342	68	0	2	0	44.760	40	2	0	8	56.894	12	2	2	8

PCPDFWIN - [PDF # 782013, Wavelength = 1.54060 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

78-2013 Quality: C

CAS Number:

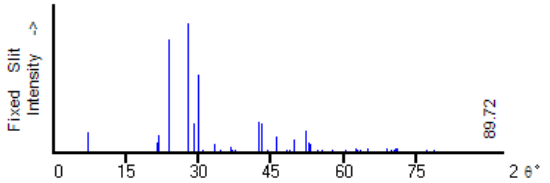
Molecular Weight: 759.14
Volume[CD]: 863.71
Dx: 5.838 Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: End-centered
S.G.: Amaa (66)
Cell Parameters:
a 5.932 b 5.934 c 24.537
α β γ

I/Icor: 6.43
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD #: 063209

Bi2 Sr2 Cu O6.4
Bismuth Strontium Copper Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: von Schnering, H.G et al., Angew. Chem., 100, 604 (1988)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.200	150	0	0	2	46.047	124	1	1	11	62.277	3	2	3	7
14.428	4	0	0	4	47.239	2	0	3	3	62.587	33	0	4	0
15.350	4	0	1	1	47.798	1	2	1	9	62.587	33	4	0	0
18.458	1	0	1	3	48.088	15	0	2	10	62.730	18	0	3	11
21.471	69	1	1	1	48.088	15	2	0	10	63.071	1	0	4	2
21.714	131	0	0	6	48.751	17	2	2	6	63.071	1	4	0	2
23.818	874	1	1	3	49.832	91	1	3	3	63.483	14	2	2	12
27.957	999 *	1	1	5	49.832	91	3	1	3	64.182	1	3	2	8
29.091	222	0	0	8	50.628	4	1	2	10	64.895	34	1	3	11
29.575	6	0	1	7	50.715	3	0	1	13	64.895	34	3	1	11
30.106	599	0	2	0	52.157	165	0	0	14	65.218	4	1	4	2
30.106	599	2	0	0	52.157	165	3	1	5	65.860	1	4	1	3
30.994	14	0	2	2	52.833	75	2	2	8	66.289	1	2	3	9
30.994	14	2	0	2	53.169	57	0	3	7	66.703	2	1	4	4
33.281	58	1	1	7	53.169	57	1	1	13	67.080	2	0	4	6
33.533	11	0	2	4	53.637	1	2	1	11	67.080	2	4	0	6
33.533	11	2	0	4	54.460	21	0	2	12	67.950	8	3	3	3
33.960	10	2	1	1	54.460	21	2	0	12	68.720	5	0	3	13
34.555	15	1	2	2	55.502	22	1	3	7	68.720	5	1	1	17
35.545	2	2	1	3	55.502	22	3	1	7	68.869	24	0	2	16
36.231	1	0	1	9	55.957	4	2	3	1	68.869	24	2	0	16
36.593	37	0	0	10	56.373	2	3	2	2	69.887	18	2	2	14
36.877	14	1	2	4	56.795	2	1	2	12	69.887	18	3	3	5
37.426	19	0	2	6	57.041	1	2	3	3	70.473	15	0	4	8
37.426	19	2	0	6	57.519	2	0	3	9	70.473	15	4	0	8
38.545	1	2	1	5	57.779	13	2	2	10	70.752	25	1	3	13
39.384	1	1	1	9	57.986	8	3	2	4	70.752	25	3	1	13
40.491	5	1	2	6	58.480	1	0	1	15	70.999	33	2	4	0
42.358	231	0	2	8	59.169	2	2	3	5	70.999	33	4	2	0
42.358	231	2	0	8	59.781	2	1	3	9	71.139	14	2	3	11
42.708	11	2	1	7	59.781	2	3	1	9	72.748	4	3	3	7
43.089	227	2	2	0	60.304	16	0	0	16	72.899	2	4	2	4
43.746	2	2	2	2	60.613	2	3	2	6	73.869	1	3	2	12
44.261	19	0	0	12	60.720	4	1	1	15	74.511	1	4	1	9
45.145	1	1	2	8	61.395	1	0	2	14	74.734	2	0	4	10
46.047	124	0	3	1	61.395	1	2	0	14	74.734	2	4	0	10

PCPDFWIN - [PDF # 481886, Wavelength = 1.5406 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

48-1886 Quality: I

CAS Number:

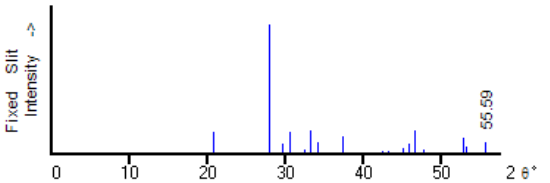
Molecular Weight: 545.50
Volume[CD]: 421.80
Dx: 8.590 Dm: 8.500

Sys: Tetragonal
Lattice: Primitive
S.G.: P4/ncc (130)
Cell Parameters:
a 8.511 b c 5.823
α β γ

SS/FOM: F17=25(0.026, 26)
I/Icor:
Rad:
Lambda:
Filter:
d-sp:

Mineral Name:
Kusachiite

Cu Bi2 O4
Copper Bismuth Oxide
Ref: Henmi, C., Mineral. Mag., 59, 545 (1995)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
20.835	17	2	0	0	34.156	8	1	1	2	46.611	18	4	1	1
27.938	100	2	1	1	37.377	13	2	0	2	47.755	3	4	2	0
29.645	7	2	2	0	42.486	2	4	0	0	52.946	12	2	1	3
30.667	16	0	0	2	43.233	2	2	2	2	53.245	5	4	0	2
32.424	3	1	0	2	45.163	4	3	3	0	55.587	9	3	3	2
33.216	18	3	1	0	45.888	7	3	1	2					

PCPDFWIN - [PDF # 420743, Wavelength = 1.5406 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

42-0743 Quality: I

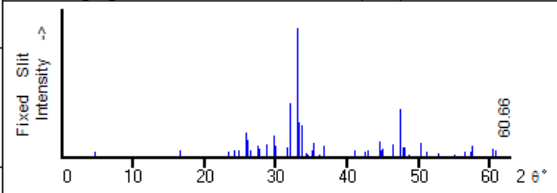
CAS Number:

Molecular Weight: 0.00
Volume[CD]: 1093.63
Dx: Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: End-centered
S.G.: A
Cell Parameters:
a 5.411 b 5.420 c 37.29
α β γ

SS/FOM: F25=4(0.048,123)
I/Icor:
Rad: CuKa1
Lambda: 1.5406
Filter:
d-sp:

Bi2 Sr2 Ca2 Cu3 Ox
Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
Ref: Namgung, C et al., Powder Diffraction, 7, 49 (1992)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
4.694	4	0	0	2	25.798*	19				28.702	10	0	0	12
16.543	5	0	1	1	26.092	13	1	1	5	29.656*	17			
23.406	4	1	1	1	26.383*	5				29.917*	8			
23.406	4	0	1	7	27.398*	8				31.596*	7			
24.252	5	1	1	3	27.739*	6				31.933*	41			
24.793*	5				28.702	10	1	1	7	32.996	100	0	2	0