

Caracterizações térmica e mecânica de material precursor Bi2212

Mechanical and thermal characterization of precursor Bi2212 material

Antonio R. Bigansolli¹, Marcelo A. Neves¹, Máximo F. Silveira², Durval Rodrigues Jr³

Resumo

Propôs-se um conjunto mínimo de ensaios mecânicos e térmicos para determinar de forma criteriosa os parâmetros limítrofes para processamento da fase supercondutora Bi2212, a qual é de grande interesse tecnológico e científico. Os ensaios permitiram estabelecer a pressão de compactação e o intervalo de temperatura de síntese ótimos para processamento da fase Bi2212, eliminando etapas de tentativa e erro na produção desta fase supercondutora.

Palavras-chave: Bi-2212; DTA/TGA; Materiais supercondutores.

Abstract

It is proposed a minimum set of thermal and mechanical analysis to determine the optimal limiting synthesis parameters related to production of superconducting Bi2212 phase. Bi2212 is a superconducting phase useful to technological development and to basic science research. The results of the present work allowed setting the optimum Bi2212 conforming pressure and processing temperatures. Such a result eliminates "trial and error" procedures for production of that superconducting phase.

Keywords: Bi-2212, DTA/TGA, Superconducting materials.

¹Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) – Seropédica/RJ – Brasil

²Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - Rio de Janeiro/RJ – Brasil

³Universidade de São Paulo (USP) – Lorena/SP – Brasil

Autor correspondente: Antonio Bigansolli – bigansolli@ig.com.br

Introdução

Dispositivos que utilizam materiais supercondutores em sistemas elétricos já estão em teste ou em serviço. Tais dispositivos usam fitas ditas “1G” (“primeira geração”), que empregam fases estruturais supercondutoras do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (usualmente referido por “BSCCO”) dispostas de forma monofilamentar ou mesmo multifilamentar em uma matriz de Ag. Até a presente data, apenas fitas 1G podem ser produzidas em escala industrial^(1,2,3). A aplicabilidade de supercondutores do sistema BSCCO em tais Fitas 1G depende criticamente dos procedimentos de sua síntese, pois: (1) o material supercondutor deve ser produzido texturizado, permitindo a redução dos elos fracos (weak links)⁽⁴⁾ e ótimo alinhamento dos planos Cu-O entre seus grãos; (2) supercondutores do sistema BSCCO são de Tipo-II e, portanto, a corrente crítica I_c usualmente medida, de interesse para aplicações, é aquela que promove o surgimento de um estado dissipativo no material: o movimento da rede de vórtices, o que implica obtenção de um controle ótimo da produção de eficientes centros de aprisionamento (“pinning”) de vórtices. De forma a contribuir com o aprimoramento desta tecnologia, além do interesse científico em si, propôs-se um contínuo estudo de supercondutores do sistema BSCCO do ponto de vista da Ciência e Engenharia de Materiais. Neste trabalho delinea-se um conjunto de ensaios que fornecem os comportamentos mecânico e térmico do material precursor supercondutor com a fase “Bi2212” (com temperatura crítica $T_c \sim 80$ K) do sistema BSCCO (de composição nominal ideal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$).

Procedimento experimental

Material supercondutor: Pó Bi2212

Utilizou-se neste trabalho o pó estequiométrico comercial da fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ da UniQuest Advanced Ceramics Development de alta pureza, tamanho de partículas $< 3\text{mm}$, distribuição uniforme de tamanho de partícula e conteúdo de carbono < 200 ppm.

Determinação da densidade do pó Bi2212

A determinação da densidade do pó da fase Bi2212 empregou o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos e foi realizada no CCDM - Centro de Caracterização

e Desenvolvimento de Materiais – Laboratório de Materiais Particulados – UFSCar/UNESP. O equipamento empregado foi um Ultrapycnometer 1000 da Quantachrome, tendo como fluido o gás hélio.

Ensaio de compactação do pó Bi2212

Este resultado permitiu determinar a pressão ótima a ser utilizada na prensagem de amostras de Bi2212 a partir de seu formato em pó.

O teste de compactação do pó de Bi2212 foi realizado em uma Máquina Universal Servo Hidráulica da MTS no DEMAR – Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, em Lorena, SP. O ensaio forneceu um gráfico de força em Newton (N), versus o deslocamento do pó durante o processo de compactação, dado em milímetros (mm). Com este gráfico (e empregando as facilidades operacionais do software comercial de traçado de gráficos Microcal Origin 5.0) calculou-se a massa específica do material, a carga aplicada ao material e a densidade relativa^(5,6). Com os resultados obtidos construiu-se uma curva de compactação densidade relativa versus carga (drel versus P, sendo esta última expressão em MPa) para o pó comercial da fase Bi2212.

Análises térmicas: DTA e TGA

A técnica de análise térmica diferencial, ou DTA, consiste basicamente no aquecimento de um material em taxa constante, junto a uma substância inerte termicamente, registrando, usualmente, a diferença de temperatura DTDTA, entre o padrão e o material em estudo⁽⁷⁾.

Os resultados são fornecidos nas ditas curvas termodiferenciais, ou termogramas, onde as transformações endotérmicas e/ou exotérmicas aparecem como deflexões em uma linha base. Através dos resultados de DTA pode-se, por exemplo, aferir as transformações que os materiais sofrem, envolvendo troca de calor, durante o processo de sinterização⁽⁷⁾.

A análise termogravimétrica (TGA) consiste basicamente em aquecer um material em taxa constante sobre uma balança de alta resolução, registrando-se as variações de massa em função da temperatura⁽⁷⁾.

As análises térmicas são de fundamental importância para se estabelecer as temperaturas limítrofes para o perfil de tratamento térmico do material, respeitando-se as transições de fases e variações de massa.

As análises térmicas do pó precursor de Bi2212 foram realizadas no LabMAT - Laboratório de Materiais e Análises Térmicas da UFRJ utilizando o sistema Thermal Analyst 2100 da TA Instruments. O sistema computacional de controle consistiu em um IBM PS/2 com sistema operacional TA Operating System Version 8.0 – PS-RMX 2.0.

A análise termodiferencial empregou uma célula DTA 1600 da TA Instruments, conectada ao módulo DSC 2910 da TA Instruments. A amostra e a referência (ambas com massa de 10 mg) foram colocadas em cadinhos de alumina e os termopares de medida utilizados foram de Pt-Pt/13% ródio. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min em atmosfera de ar sob 1 atm. de pressão. O sistema Thermal Analyst 2100, se está devidamente calibrado, fornece o sinal DTDTA expresso em unidades de temperatura (°C) ou ainda expresso relativo à massa de material analisado (°C/mg).

A análise termogravimétrica foi realizada em um módulo TGA 2950 HR (de alta resolução) da TA Instruments. A amostra foi depositada em prato de alumina, que por sua vez foi depositado em prato de Pt (ligado diretamente ao sistema de suspensão da TGA). O termopar utilizado foi de Platinel II. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min em atmosfera de ar sob 1 atm. de pressão. O sistema Thermal Analyst 2100, devidamente calibrado, fornece os resultados tanto de forma absoluta (expresso em mg) ou relativa (em porcentagem do valor inicial).

As temperaturas de eventos térmicos (em DTA, ou TGA) foram obtidas com o software citado, mediante determinação usual dos onsets das transições pela intersecção das retas tangentes à curva antes e depois da transição (empregando amplificação máxima das imagens para o traçado destas retas tangentes).

Determinou-se a curva DTGA (derivada do sinal TGA) para avaliar a temperatura de máxima perda de massa. Neste caso, tal temperatura é aquela em que ocorre um pico de sinal negativo na curva DTGA.

Resultados e Discussão

Sobre a determinação da densidade do pó Bi2212

A densidade encontrada para o pó Bi2212 foi resultado da média de 50 medidas, sendo que o erro desta média refere-se ao desvio padrão encontrado na dispersão destes dados.

Nestas condições a densidade encontrada foi $(6,82 \pm 0,06) \text{ g/cm}^3$.

Este resultado indica uma densidade ligeiramente maior que a encontrada na literatura⁽⁸⁾: para o pó da empresa Seattle Specialty Ceramics (Woodinville, WA) foi encontrada uma densidade de $6,45 \text{ g/cm}^3$, e para o pó fabricado pela empresa Hoechst Celanese (Summit, NJ) foi encontrada uma densidade de $6,41 \text{ g/cm}^3$.

Sobre o ensaio de compactação

A Fig. 1 apresenta o resultado obtido para o ensaio de compactação do pó cerâmico da fase Bi2212.

A Fig. 2 apresenta o gráfico obtido fazendo-se o logaritmo neperiano da carga aplicada a partir dos dados do gráfico apresentado na Fig. 1.

O gráfico da Fig. 2 nos fornece duas regiões distintas. A primeira é uma região linear, que associa-se ao estágio de rearranjo dos grânulos do pó. A segunda região, onde a linearidade não é mais mantida, pode ser associada ao estágio de deformação dos grânulos, fundamental no processo de compactação.

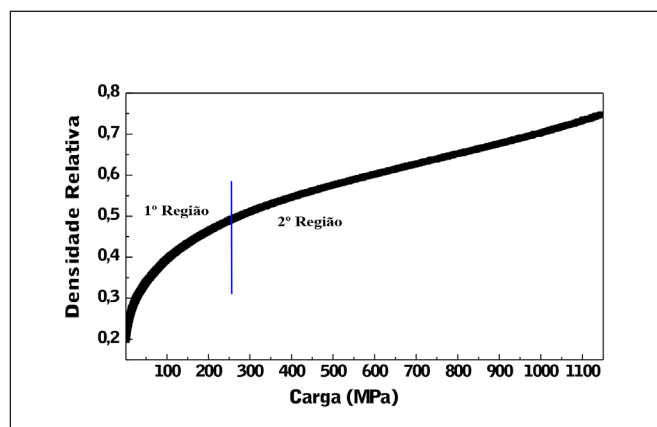


Figura 1. Curva de compactação (densidade relativa versus pressão) para o pó da fase Bi2212.

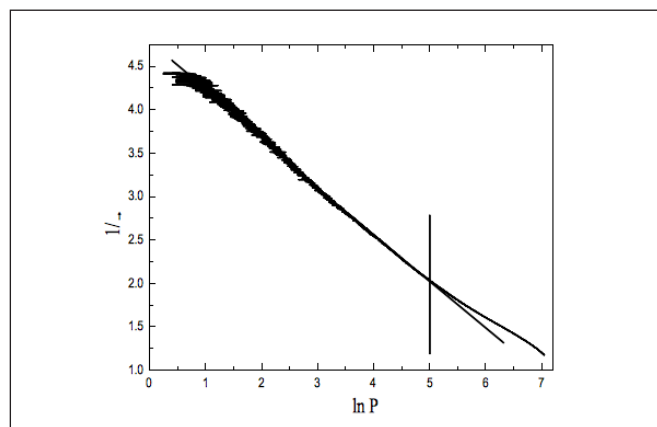


Figura 2. Curva obtida a partir da curva de compactação para o pó da fase Bi2212.

Este limite entre os estágios foi observado em aproximadamente: $\ln(P) = 5,0$, o que corresponde a uma pressão de 150 MPa.

Esta mudança de comportamento está de acordo com o resultado apresentado na Fig. 1.

Com este resultado pode-se determinar criteriosamente a pressão que corresponde ao início do segundo estágio de compactação, a qual deve ser utilizada como um parâmetro no processo de prensagem de amostras deste pó de Bi2212, visando que se alcançasse o estágio de deformação dos grânulos.

Propôs utilizar na prensagem das amostras de Bi2212 uma pressão superior a de início do segundo estágio. A pressão utilizada foi de 250 MPa, o que concorda com valores encontrados na literatura⁽⁹⁾ e também por estar acima da pressão correspondente ao início do segundo estágio, possibilitando boa compactação do pó.

Sobre as análises térmicas – DTA e TGA

A curva de DTA obtida é apresentada normalizada à massa no intervalo entre 700°C e 1000°C na Fig. 3. Sinais endotérmicos são expressos como desvios para baixo da linha base. Na temperatura de 880°C foi detectada uma transição endotérmica, associada ao início da fusão do pó de Bi2212, sendo observado logo em seguida uma inflexão em 894°C.

O término da fusão total da fase Bi2212 pode ser determinada em 904°C, pois esta é a temperatura do pico do sinal endotérmico. O sinal de subida à linha base se deveria ao estabelecimento do equilíbrio térmico da nova fase com o entorno na célula DTA. Neves e colaboradores^(10, 11) observaram em seus resultados, obtidos para amostras não compactadas, que a fusão da fase Bi2212 ocorre a 870°C para uma pressão de 1 atm em ar.

Em 954°C observa-se outra transição endotérmica, porém com sinal menos intenso. Neves⁽¹¹⁾ observou para amostras não compactadas uma segunda transição endotérmica, também com sinal menos intenso, porém na temperatura de 940°C. Segundo Neves⁽¹¹⁾, este resultado pode ser atribuído à fusão da fase Bi2201⁽¹²⁾, gerada após a fusão da fase Bi2212. Acima de 880°C não foi observado qualquer eventos térmico detectável até 1000°C, concordando com os resultados obtidos por Neves e colaboradores⁽¹⁰⁾.

O resultado de TGA obtido para o pó compactado da fase Bi2212 está mostrado na Fig. 4 e indica uma perda significativa de massa a 768°C e a 864°C, esta seguida de uma inflexão a 874°C. Na Fig. 4 também se traça a

curva da derivada do sinal TGA (DTGA). Na Fig. 5 mostra-se a sobreposição do termograma DTA com a curva DTGA, na mesma faixa de temperatura.

Segundo Neves e colaboradores⁽¹⁰⁾, que observaram resultado similar, esta perda de massa é devido à perda de oxigênio durante o aquecimento^(10, 13). É sabido que a perda

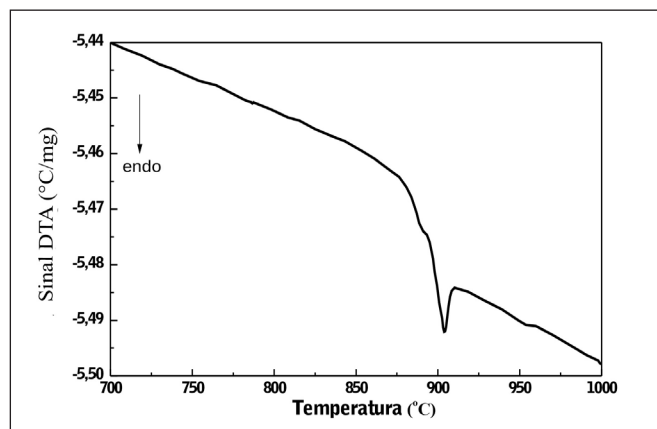


Figura 3. Curva DTA para o pó da fase Bi2212.

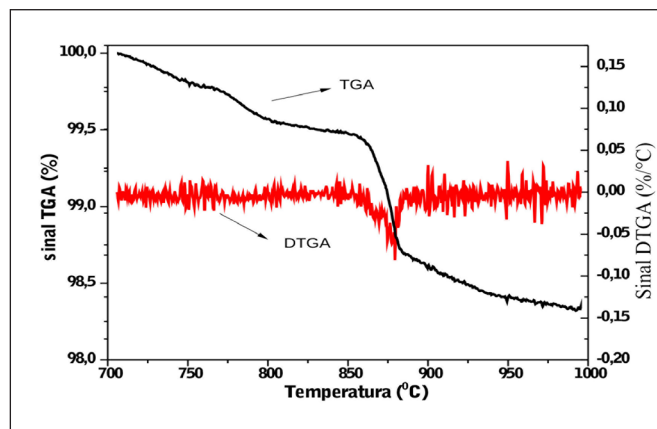


Figura 4. Curva TGA e DTGA para o pó da fase Bi2212.

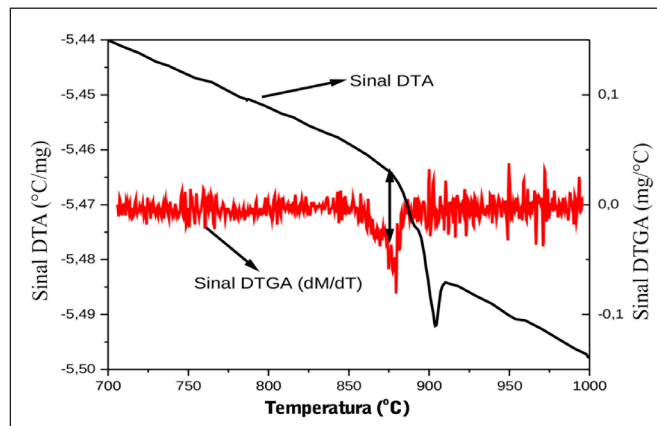


Figura 5. Curva DTA e DTGA para o pó da fase Bi2212.

de massa durante o aquecimento é fortemente dependente da atmosfera utilizada. Em atmosfera de oxigênio (pressão de 1 atm) a perda de massa é menor, enquanto que em nitrogênio, com uma pressão parcial de 0,001 atm, a fase Bi2212 libera uma quantidade maior de oxigênio na atmosfera⁽¹⁴⁾.

Propôs-se que a perda de massa observada em duas etapas pode ser interpretada da seguinte forma: a primeira perda de massa ocorre durante a reação de fusão principal, e a segunda ocorre durante as novas reações depois da fusão principal, levando a uma “dobra” na curva de TGA, a qual foi identificada a 874°C (ver Fig. 4).

Note-se que a maior taxa de perda de massa ocorre no início do principal evento endotérmico (880°C, ver na Fig. 5). Pode-se aferir então que a fusão da fase Bi2212 (por instabilidade da rede) se dá na mesma temperatura da perda de oxigênio.

Destes resultados, tem-se que a utilização do procedimento de compactação eleva as temperaturas de decomposição da fase Bi2212, por comparação dos resultados apresentados com os de Neves e colaboradores^(10, 11).

Portanto, no processamento para obter texturização da fase Bi2212 empregando a fusão, deve-se prevenir a correlata perda expressiva de oxigênio. Neste cenário, inferimos que no processamento de fitas supercondutoras para transporte de altas correntes elétricas, ou Fitas “1G”⁽¹⁵⁾, o “encapsulamento” da fase Bi2212 na matriz de Ag promove a resistência maior necessária para reduzir a perda de oxigênio durante o aquecimento. Por conseguinte, para obter a texturização nas Fitas 1G de Bi2212 usando fase líquida (material fundido), os resultados sugerem que as temperaturas ótimas de processamento devam ser superiores às observadas em termogramas de amostras em pó de Bi2212 não compactadas.

Conclusão

Propôs-se um conjunto mínimo de ensaios, a saber, levantamento das curvas de (1) compactação, (2) DTA, e (3) TGA/DTGA, que correlacionados permitiram estabelecer as condições limítrofes ótimas, estabelecidas criteriosamente, de compactação de pó e tratamento térmico para processamento do supercondutor da fase Bi2212. Avaliou-se que a fusão da fase Bi2212 se dá por desagregação da estrutura cristalina a partir da perda de oxigênio, sendo um fenômeno físico-químico eminentemente regido pela cinética, que tem como principal evidência a detecção do onset da transição endotérmica praticamente na mesma temperatura em que a taxa de perda de massa é máxima. Observou-se que a compactação eleva as temperaturas dos onsets das duas transições endotérmicas no aquecimento do material Bi2212 (em atmosfera de ar e à 1 atm) em 10°C e 14°C, respectivamente, acima do observado em amostras não compactadas. Propôs-se que estes comportamentos térmicos e valores de temperatura obtidos com amostras compactadas seriam mais apropriados para planejamento de rotas térmicas para estudos de processamento de fitas supercondutoras 1G, nos quais este supercondutor está embutido em uma matriz de prata.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, FINEP e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

1. Godeke, A., et al., Wind-and-react Bi-2212 coil development for accelerator magnets, *Supercond. Sci. Technol.*, 23 (2010)
2. Majewski, P., et al., The influence of Ag on Bi-2212 and Bi-2223, *Physica C*, 341-348 (2000) 517.
3. Imayev, M.F., et al., Microstructure, texture and superconducting properties of Bi2212 ceramics, deformed by torsion under pressure, *Physica C*, 467 (2007) 14.
4. Chen, W.P., et al., Microstructures and properties of Bi2212rAg tapes grown in high magnetic fields, *Physica C*, 324 (1999) 172.
5. Santos, C.A.M., Fernandes, R.T. and Strecker, K., A modified model describing the compaction behaviour of ceramic and metal powders, *Journal of Materials Science Letters*, 15 (1996) 1562.
6. Bigansolli, A.R., Avaliação da influência dos perfis de tratamentos térmicos na síntese, orientação cristalográfica e texturização de Bi2Sr2CaCu2O8+delta, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL (2005).
7. Brown, M. E., “Introduction to thermal analysis techniques and applications” London: Chapman & Hall, 1988.

8. Yuan, D. W., et al., Effect of rolling on properties of monofilamentary Bi-2212 superconductor tapes, *Physica C*, 302 (1998) 1.
9. Cecchetti, E., et al., The influence of elevated magnetic fields on the texture formation of melt-processed Bi-2212, *Physica C*, 336 (2000) 192.
10. Neves, M.A. et al., Relevance of cooling rates on formation from the melt of superconducting bismuth-based cuprate phases, *Physica C*, 354 (2001) 391.
11. Neves, M. A., Sobre a Influência de Taxas de Resfriamento na Formação por “Melt Processing”, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
12. Goretta, K. C., et al., Deformation of High-Temperature Superconductors, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 541.
13. Margulies, L., et al., Effect of P(O₂) and Ag content on the decomposition pathway of Bi₂Sr₂CaCu₂O_x, *Physica C*, 266 (1996) 62.
14. Lang, Th., et al., Melting of Bi-2212 under controlled oxygen partial pressures with silver, *Physica C*, 275 (1997) 284.
15. Yamashita, T., et al., Effect of heat treatment and bend strain on the J_c of Ag-sheathed Bi-2212 tape, *Supercond. Sci. Technol.*, 13 (2000) 1575.