

"OTIMIZAÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES DE Nb<sub>3</sub>Sn  
OBTIDOS PELO MÉTODO DA DIFUSÃO SÓLIDO-LÍQUIDO"

DURVAL RODRIGUES JUNIOR

ORIENTADOR: PROF. DR. DALTRO GARCIA PINATTI

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre em Física"

*Este exemplar corresponde  
à redação final da Tese  
defendida pelo aluno  
Durval Rodrigues Junior  
e aprovada pela Comissão  
Julgadora.*

Dezembro de 1989.

*Campinas, 22 de Dezembro de 1989  
Daltro Garcia Pinatti*

"OTIMIZAÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES DE Nb<sub>3</sub>Sn  
OBTIDOS PELO MÉTODO DA DIFUSÃO SÓLIDO-LÍQUIDO."

DURVAL RODRIGUES JUNIOR

ESSA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE "MESTRE EM FÍSICA".

BANCA EXAMINADORA:

-----  
PROF. DR. DALTRO GARCIA PINATTI  
ORIENTADOR

-----  
PROF. DR. SÉRGIO GAMA

-----  
PROF. DR. MAURO PEREIRA OTERO

VISTO DA COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

-----  
PROF. DR. BERNARDO LAKS  
COORDENADOR DE PÓS-GRADUAÇÃO DO IFGW - UNICAMP

À Rita de Cássia,  
que sempre me incentivou  
e mostrou o lado impor-  
tante da vida,

e

Aos meus pais e minha fa-  
mília, que me auxiliaram  
em toda a minha caminha-  
da.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti pela orientação da tese e pelas valiosas discussões e amizade no decorrer do trabalho.
- Ao Prof. Dr. Mauro Pereira Otero pela grande amizade e pela importante ajuda no trabalho experimental.
- Ao Prof. Dr. Sergio Gama pelas frutíferas discussões.
- Ao Dr. Takehiko Hirasawa e ao Dr. Hirofumi Yamasaki pela grande ajuda nas medidas experimentais realizadas no Electrotechnical Laboratory, ETL, Tsukuba, Japão.
- Ao grandes amigos Shigue, Cristina, Pimenta, Maria José, Baldan e Renato, que sempre deram a maior força.
- À Fundação de Tecnologia Industrial e a todo o pessoal do CEMAR que muito ajudaram na conclusão dessa tese.
- Ao ITIT-MITI (Japão) pelo completo suporte financeiro durante a viagem que possibilitou a realização de parte das medidas experimentais.
- À Pirelli S.A. e em especial ao B.Sc. Cesar A. Filipini pela possibilidade de utilização das "swages".
- À Eletrometal S.A. e em especial ao Eng. Paulo S. Ivo pela possibilidade de utilização das trefilas.
- Ao Márcio, André e Ana Maria pela ajuda na edição da tese.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro no primeiro ano do trabalho.
- À FAPESP pelo suporte financeiro no segundo ano do trabalho.

## RESUMO DA TESE.

**Palavras-chaves:** Supercondutores A-15,  $Nb_3Sn$ , método sólido-líquido, aprisionamento coletivo dos vórtices.

Um dos principais problemas tecnológicos na produção de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  é a otimização dos tratamentos térmicos de formação do composto intermetálico A-15. No presente trabalho o fio supercondutor de  $Nb_3Sn$  é produzido através do método da difusão sólido-líquido que aumenta em muito os valores de corrente crítica do supercondutor. Nesse método o nióbio, o cobre e a liga Sn7%pCu são mantidos no estado puro, dispensando tratamentos térmicos intermediários de recristalização durante o processo de fabricação do fio. Após o fio pronto, foi feito o trabalho de otimização dos tratamentos térmicos visando obter as melhores características supercondutoras no fio. Foram feitas medidas de temperatura crítica, corrente crítica versus campo magnético aplicado, resistividade normal e à temperatura ambiente, microscopia eletrônica de varredura para determinação das camadas de  $Nb_3Sn$  formadas e medidas de microscopia eletrônica de transmissão para determinação dos tamanhos de grãos no  $Nb_3Sn$  formados em cada tratamento térmico. As amostras foram analisadas utilizando as Teorias de Aprisionamento Coletivo dos vórtices supercondutores e foi obtida boa concordância entre os dados experimentais e os teóricos. Foi determinado que o processo de produção e o pequeno tamanho de filamento utilizados fizeram com que a otimização do fio fosse obtida com sucesso.

## ABSTRACT

**Key words:** A-15 Superconductors, Nb<sub>3</sub>Sn, solid-liquid method, collective pinning.

One of the main technological problems concerning Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wires production is the optimization of heat treatments for the formation of the intermetallic compound. At the present work, Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wire is produced by solid-liquid diffusion method which increases considerably the critical current values of the superconductor. Through this method, niobium, copper and Sn7%wtCu alloy are kept in the pure state. Thus, the method dispenses with intermediate heat treatments of recrystallization during the manufacturing process of the wire. After the wire was ready, optimization work of heat treatments was accomplished aiming to obtain its best superconducting characteristics. Critical temperature measurements, critical current versus applied magnetic field, normal and at room temperature resistivity were performed, as well as scanning electron microscopy for determination of Nb<sub>3</sub>Sn layers and transmission electron microscopy measurements for determining the grain sizes in Nb<sub>3</sub>Sn formed in each heat treatment. The samples were analysed by employing the superconducting vortex collective pinning theories and a satisfactory agreement between the experimental and theoretical data was attained. The production process and the small size of the filaments used made a successful optimization of the wire possible.

## SUMÁRIO

	PAG.
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO I - MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE FIOS SUPERCON- DUTORES DE Nb <sub>3</sub> Sn	04
I.1. Processo do Bronze	04
I.2. Processo da difusão externa	08
I.3. Método da difusão interna	09
I.3.1. Vantagens do método de estanho interno	10
I.4. Técnica ECN (de pó)	11
I.5. Método do tubo de nióbio	13
I.6. Processo "jelly roll"	14
I.7. Técnica "in-situ"	15
I.8. Metalurgia do pó	19
I.9. Método da difusão sólido-líquido	23
I.10. Conclusão	25
I.11. Referências bibliográficas	26
CAPÍTULO II - FABRICAÇÃO DO FIO SUPERCONDUTOR MUL- TIFILAMENTAR DE Nb <sub>3</sub> Sn	44
II.1. Dependência da concentração de estanho	46
II.2. Efeito do tamanho do núcleo de SnCu	46
II.3. Produção do fio de Nb <sub>3</sub> Sn	48
II.3.1. Cálculos de produção do fio	49
II.3.2. Preparação das barras furadas de Nb	52

II.3.3. Preparação e obtenção da liga Sn7%PCu	54
II.3.4. Preparação do monofilamento de Nb+Sn7%PCu	57
II.3.5. Primeiro embutimento	59
II.3.6. Fio final com 42 filamentos	60
II.4. Tratamento térmico para formação de Nb <sub>3</sub> Sn no fio	63
II.4.1. O mecanismo de difusão sólido- líquido de formação de Nb <sub>3</sub> Sn via NbSn <sub>2</sub> e Nb <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	63
II.4.2. Tratamentos térmicos do fio de 42 filamentos	66
II.5. Conclusão	70
II.6. Referências bibliográficas	71
CAPÍTULO III - MEDIDAS EXPERIMENTAIS	92
III.1. Medidas de temperatura crítica	92
III.2. Medidas de corrente crítica versus campo magnético	94
III.3. Medidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV)	97
III.4. Medidas em microscópio eletrônico de transmissão (MET)	100
III.5. Conclusão	104
CAPÍTULO IV - ANÁLISE DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS UTILIZANDO AS TEORIAS DE APRISIO- NAMENTO COLETIVO DOS VÓRTICES.	138
IV.1. Teoria de aprisionamento coletivo das linhas de fluxo	139
IV.1.1. Fundamentos de rede de linhas de	



fluxo e aprisionamento	139
IV.1.2. Teoria de Larkin-Ovchinnikov	140
IV.1.3. Teoria de Brandt	143
IV.2. Aplicações da teoria de Larkin-Ovchinnikov-Brandt (LOB) às amostras do presente trabalho	150
IV.3. Análise de resultados	152
IV.4. Conclusão	156
IV.5. Referências Bibliográficas	157
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES FINAIS.	180
APÊNDICE A - PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO MECÂNICA	185
A.1. Forjamento	
A.1.1. A operação e o equipamento	185
A.1.2. Defeitos em forjamento	187
A.2. Extrusão	
A.2.1. Introdução	189
A.2.2. Extrusão a frio	190
A.3. Trefilação	
A.3.1. Introdução	193
A.3.2. Defeitos em trefilação	195
A.3.3. Análise das variáveis de influência na trefilação	197
A.4. Referências bibliográficas	198
APÊNDICE B - ENCRUAMENTO E RECOZIMENTO	
B.1. Encruamento do cristal	213
B.2. Mudanças de propriedades com o encruamento	213
B.3. Recristalização	214
B.4. Mudanças de propriedades com a recristalização	217
B.5. Referências Bibliográficas	218

## INTRODUÇÃO.

Um dos maiores problemas com a maioria dos supercondutores é que eles são pobres condutores de calor e maus condutores de eletricidade no estado normal. A difusividade térmica em supercondutores é  $10^3 - 10^4$  vezes menor que nos metais normais e a difusividade magnética maior que nos metais por aproximadamente o mesmo fator. Como um resultado, o fluxo magnético destrói a supercondutividade de um supercondutor antes que o calor seja dissipado. Isso causa instabilidade térmica e possibilita "saltos de fluxóides" ("flux jumps", isto é, possibilita "quench" prematuro) no supercondutor. Entretanto, eles são estabilizados intrinsecamente pela redução de seu diâmetro suficientemente (para cerca de alguns micrometros) tal que o calor gerado durante um salto de fluxóide seja absorvido pelo próprio filamento supercondutor sem sérias alterações na temperatura. Alternativamente, um supercondutor pode ser laminado com uma matriz de alta condutividade, usualmente cobre, tal que o calor gerado durante um "flux jump" seja dissipado.

Um supercondutor prático é geralmente fabricado na forma multifilamentar (MF) onde um grande número de finos filamentos são envoltos por uma matriz de cobre. O dútil supercondutor de NbTi é preparado na forma multifilamentar pela colocação de um grande número de barras de NbTi em uma matriz de cobre de alta condutividade e coprocessando o "billet" composto (processando o conjunto) até o diâmetro final requerido do fio. Esses fios são individualmente trançados para desacoplar eletricamente os filamentos. Compostos condutores de Cu(NbTi) são, atualmente, largamente utilizados para aplicações que necessitem de campo magnético até 8 Teslas.

Para aplicações que necessitem de campos magnéticos maiores que 8 T, a escolha é restringida à família de compostos supercondutores A-15 que são caracterizados pelos altos parâmetros críticos,  $T_c$ ,  $J_c$  e  $H_{c2}$ . Apesar de um grande número de com-

postos intermetálicos serem supercondutores, somente uns poucos listados na tabela I.1 (CAPÍTULO I) são de uso prático e, desses, somente o  $Nb_3Sn$  e o  $V_3Ga$  têm sido produzidos em escala comercial.

Desde que todos os compostos A-15 são quebradiços, eles não podem ser co-processados com cobre após a sua reação. Entretanto, técnicas alternativas têm sido utilizadas para resolver esse problema e produzir compósitos de cobre-supercondutor A-15. A estratégia comum adotada nessas técnicas é que as quebradiças fases A-15 são formadas no estágio final de fabricação dos fios.

Dos processos de produção destacam-se o do bronze, por ser um processo simples e de alta reprodutibilidade e o processo da difusão sólido-líquido, por apresentar altas correntes críticas. O primeiro processo tem algumas desvantagens tal como a necessidade de tratamento térmico intermediário de recristalização para alívio das tensões internas a cada 30% de redução em área.

O segundo é um processo de grande interesse tecnológico e que possibilita aplicações em altos campos magnéticos. Esses processos serão descritos no presente trabalho.

É sabido que a adição de dopantes, nos materiais que constituem o supercondutor, fazem com que a corrente crítica e o campo magnético crítico superior sejam aumentados. Esse interessante comportamento tem sido explorado na obtenção de fios supercondutores que possibilitam enrolar magnetos que geram campo magnético até 18 Teslas.

A caracterização dos fios supercondutores produzidos é uma das mais importantes etapas na otimização da produção e deve ser feita com padrões bem estipulados e internacionalmente aceitos. Isso possibilita que os fios produzidos sejam aceitos no mercado internacional.

No caso dos supercondutores intermetálicos A-15, a determinação da densidade de corrente crítica na camada supercondutora é de grande importância pois demonstra a real capacidade de transporte de corrente do supercondutor formado.

Outro parâmetro de interesse é o tamanho dos grãos do composto A-15 formados durante o tratamento térmico. A força de aprisionamento dos vórtices supercondutores pelos centros de

aprisionamento e, conseqüentemente, a densidade de corrente crítica do supercondutor, são relacionadas a esse parâmetro pois é conhecido que os contornos dos grãos são os mais efetivos centros de aprisionamento, nesse tipo de material.

Várias teorias tentam explicar o mecanismo da supercondutividade nesses materiais, mas a Teoria de Aprisionamento Coletivo dos vórtices supercondutores é a mais promissora. É conveniente a análise dos fios produzidos utilizando essa teoria visando demonstrar a sua validade a esses materiais.

## CAPITULO\_I - MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES DE $Nb_3Sn$ .

Nesse ponto será feita uma revisão das técnicas que têm sido ou usadas com sucesso para a produção de supercondutores A-15 ou estão em processo de início de desenvolvimento e têm apresentado resultados satisfatórios. Lembrando-se do escopo da presente monografia, vamos nos ater à produção do supercondutor A-15 de  $Nb_3Sn$  não esquecendo que essas técnicas de produção podem ser utilizadas para outros A-15 além desse último. Um dos pontos principais da utilização viável destes supercondutores é a otimização de parâmetros de produção essenciais à melhoria das características supercondutoras dos fios. Estes parâmetros de produção serão apresentados e analisados durante a exposição de cada um dos métodos de produção.

### I.1. PROCESSO DO BRONZE.

O início do uso dos supercondutores A-15 para aplicações de campo magnético no intervalo 8-12 Teslas foi em 1970 com a descoberta do método bronze (KAU70 e TAC70). Os supercondutores de  $Nb_3Sn$  comerciais são atualmente produzidos seguindo este processo.

Em geral existem dois métodos de produção de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  pelo processo do bronze, os quais estão representados na figura I.1 (HIL81).

No primeiro método (figura I.1a) é produzido o bronze de Cu-13 a 14% Sn na forma de tubo, que será a fonte de Sn para a reação com Nb, onde são introduzidas as barras de Nb. Esse monofilamento é deformado mecanicamente até secção transversal hexagonal e então é feito um embutimento de vários monofilamentos em tubo de cobre de alta condutividade e isento de oxigênio

(OFHC) com início de novo processo de deformação mecânica. Esses embutimentos em cobre OFHC podem ser repetidos para dar o número de filamentos tão grande quanto o necessário e, conseqüentemente, tamanho de filamento tão pequeno quanto o necessário. Nesse processo a estabilização pode ser feita com a colocação de cobre no centro do fio envolto com uma barreira de Ta para evitar a difusão do Sn no Cu ou, então, pode ser calculada a quantidade de cobre nos embutimentos visando a mencionada estabilização intrínseca.

No segundo método (figura I.1b) é produzido o bronze de Cu-13 a 14% Sn na forma de "billet" para extrusão onde são feitos furos visando a colocação do número necessário de barras de Nb (multifilamento). Esse compósito é selado à vácuo por solda de feixe de elétrons e extrudado em temperaturas de 700 a 800°C, em taxas de deformação que variam de 10 a 16 vezes. Para o aumento do número de filamentos, o compósito é deformado mecanicamente até secção hexagonal e é feito o reembutimento de vários desses multifilamentos em novo "billet" de extrusão que é soldado e extrudado. Estes reembutimentos são repetidos tantas vezes quantas forem necessárias e, após conseguir-se a montagem final, faz-se a deformação mecânica através de trefilação até o diâmetro final desejado. Para efeito de estabilização do supercondutor, os "billets" de reembutimento são feitos de cobre OFHC e usa-se a barreira de Ta entre eles e os multifilamentos.

Estas deformações mecânicas intermediárias são realizadas com alguns tratamentos térmicos ("annelling") intermediários para recristalização, sendo este um dos maiores desafios de melhoria do método pois durante a deformação mecânica ocorre o encruamento do bronze que induz ao rompimento do fio. Para eliminar esse rompimento são feitos tratamentos térmicos intermediários de recozimento à temperaturas abaixo de 450°C a cada 30% de redução em área visando a recristalização do bronze.

Alguns parâmetros devem ser otimizados no processo do bronze, tais como: razão de volume de bronze para filamento, condição de tratamento térmico, tamanho de filamento, adições de elementos. Melhorias sensíveis na capacidade de transporte de

corrente nos materiais supercondutores produzidos pelo método do bronze e por outros métodos têm sido conseguidas através da otimização desses parâmetros de adição de elementos (SUE85) e, por esse motivo, esse parâmetro de otimização será tratado com mais detalhe e em quase todos os métodos de produção que serão descritos.

As figuras I.2a e I.2b mostram as melhorias totais de  $J_c$  e do perfil composicional de Sn obtidos por dois estágios de tratamento térmico (700°C por 4 dias + 730°C por 2 dias) dos supercondutores de Nb<sub>3</sub>Sn feitos pelo método do bronze pela AIRCO (HON82) com diâmetro de 0.7 mm, 2869 filamentos e matriz de Cu-13%PbSn. O primeiro tratamento térmico providencia grãos finos (720 Angstroms), ao passo que o segundo tratamento cresce o grão mas ainda aumenta  $J_c$  através de um aumento de  $H_{c2}$  devido a uma melhora na composição estequiométrica. Com isso há um aumento de  $J_c$  (a 14 T e 4.2 K) de  $2 \times 10^4$  para  $2.8 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> ainda que o tamanho de grão médio aumente, muito pouco, de 720 para 760 Angstroms.

Os condutores de Nb<sub>3</sub>Sn processados pelo método do bronze usualmente mostram uma marcada diminuição em  $J_c$  em campos magnéticos aplicados acima de 12 Teslas e mostram, também, pobre tolerância com respeito a deformações. O valor típico de  $e_{irr}$ , isto é, a deformação na qual a degradação em  $J_c$  se torna permanente, é 0.6%. A adição de elementos no núcleo e na matriz tem sido estudada visando melhorar esses dois inconvenientes. Usando a adição simultânea de 5%at Hf no núcleo de nióbio e 4%at Ga na matriz de Cu-5%at Sn, Sekine et al (SEK81) conseguiram aumentar  $T_c$  de 17.1 para 17.7 Kelvins e  $H_{c2}$  de 19 para 25 Teslas. Correntes críticas  $J_c$  de  $1.3 \times 10^5$  A.cm<sup>-2</sup> (a 18 T e 4.2 K) têm sido obtidas para a camada de Nb<sub>3</sub>Sn usando-se as adições acima e com tratamento térmico a 750°C por 50 horas. A deformação  $e_{irr}$  também tem sido encontrada com um aumento de 0.6 para 1% no Nb<sub>3</sub>Sn dopado.

As adições de Hf e Ga, entretanto, não têm nenhum atrativo devido aos fatores de custo. De outros aditivos, o titânio tem-se mostrado o mais promissor (TAC81 e SUE82). Kamata

et al (KAM83) obtiveram um  $J_c$  total de  $3 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 15 T e 4,2 K) para um núcleo com 6289 filamentos de 10 micrometros de Nb-3%at Ti que é várias vezes maior que o  $J_c$  obtido para o Nb<sub>3</sub>Sn puro, como mostrado na figura I.3. O titânio é, entretanto, mais facilmente incorporado na camada de Nb<sub>3</sub>Sn quando ele é adicionado com a matriz ao invés de quando ele é adicionado com o núcleo de nióbio. Baseados em seus estudos, Kamata et al (KAM85), na Hitachi Cable Co., Japão, tiveram sucesso na preparação de condutores multifilamentares práticos de Nb/Cu-7.5%at Sn-0.4%at Ti com 31 x 331 filamentos de 4.7 micrometros de diâmetro e mediram densidades de corrente crítica total  $J_c$  de  $3.5 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 15 T e 4.2 K) para condutores tratados termicamente em 690°C por 200 horas, como mostrado na figura I.4. Compósitos na forma de fitas retangulares (9.5 x 1.8 mm<sup>2</sup>) consistindo de 349 x 361 filamentos de 5 micrometros de diâmetro têm sido fabricados com sucesso em uma escala de produção total usando um processo de extrusão hidrostática de três estágios. Esses compósitos estão inicialmente sendo utilizados em um magneto de "bore" interno de 190 mm destinado a gerar um campo magnético central de 16 Teslas. A intenção de utilização desse magneto, no National Research Institute for Metals, Japão (NRIM), é para se gerar um campo central de 18 T colocando-se uma inserção de V<sub>3</sub>Ga.

Em seu artigo sobre otimização de Nb<sub>3</sub>Sn, Suenaga (SUE85) mostrou os dados sobre a variação nas características supercondutoras de condutores de Nb<sub>3</sub>Sn processados pelo método do bronze com respeito à variação da concentração e elemento de dopagem. Na figura I.5 é mostrada a variação da temperatura crítica em função da concentração de vários tipos de dopantes e pode-se notar que, no caso do titânio, o limite máximo para evitar mudanças bruscas em  $T_c$  está em concentrações até aproximadamente 1.5%at. Na figura I.6 são mostradas as variações do campo magnético crítico superior e da densidade de corrente crítica no Nb<sub>3</sub>Sn em função da concentração de Ti no núcleo de nióbio. Pode-se notar que os máximos de  $H_{c2}$  e de  $J_c$  ocorreram em concentrações entre 1 e 2% Ti e com esses valores de dopagem pode-se conseguir supercondutores no "estado da arte" para



aplicações que requeiram altos campos e correntes.

## 1.2. PROCESSO DA DIFUSÃO EXTERNA (ESTANHO EXTERNO).

Nesse processo são produzidos monofilamentos de Nb-Cu e é feita uma eletrodeposição de Sn na superfície do material visando a difusão externa do Sn para a reação com o Nb. Essa eletrodeposição pode ser realizada facilmente com um banho alcalino ou ácido.

Após a deposição de Sn nos monofilamentos, é feita a deformação mecânica dos mesmos até secção hexagonal que possibilita o embutimento em tubo de cobre DFHC para deformação visando novo embutimento ou deformação até o diâmetro final. Dessa forma são eliminados os problemas com o encruamento do bronze, uma vez que todos os materiais estão na forma pura (Nb, Cu e Sn) e a deformação mecânica é efetuada sem maiores problemas.

Apesar disso, esse processo tem vários fatores que limitam seu uso pois é um processo complexo onde é necessário permanecer constante as condições de eletrodeposição por um tempo muito longo enquanto que o fio multifilamentar necessita de contínuo controle de qualidade e espessura da camada de Sn depositada. É sabido, também, que uma camada de Sn mais espessa que 6-10 micra aplicada à superfície externa de um fio de grande diâmetro é instável e funde durante o processo de difusão. Isso causa a formação de uma camada não-uniforme de Nb<sub>3</sub>Sn ao longo do fio (GLOB7). Além disso, a formação de trançados de fios eletrodepositados individualmente antes da reação pode danificar a camada fina de Sn e causar mudanças locais na formação da camada de Nb<sub>3</sub>Sn.

### 1.3. MÉTODO DA DIFUSÃO INTERNA (ESTANHO INTERNO).

O desenvolvimento do assim chamado método da difusão interna ou método do estanho interno (ZEI85) é baseado em um trabalho precedente de Hashimoto (HAS74), no qual o Sn, colocado como núcleo, é feito difundir através do compósito. O problema de tratamentos térmicos intermediários associados com o processo pelo método do bronze é então contornado.

Os passos essenciais envolvidos no processo de estanho interno são mostrados na figura 1.7. Um "billet" compósito de cobre contendo barras de Nb é extrudado para a forma de tubo. O buraco central é preenchido com estanho e o compósito é trefilado até dimensão conveniente para embutimento, geralmente na forma hexagonal. Um número desses sub-elementos são montados juntos, na forma de feixe, em um tubo de cobre estabilizador DFHC com uma fina barreira de tântalo e trefilado a frio até a dimensão final de fio. Desde que todos os componentes, isto é, cobre, nióbio, estanho e tântalo são dúteis, o processo de fabricação do fio é simples e econômico. Para aplicações de alta corrente, o fio pode ser arranjado na forma de cabo, na configuração desejada. A difusão do estanho, que está no centro do condutor, para reação com o Nb é feita em um processo de homogeneização por múltiplos tratamentos térmicos à temperaturas entre 200 e 500°C por vários dias. A reação final para formação de Nb<sub>3</sub>Sn é realizada em temperaturas entre 650-750°C por alguns dias, dependendo do tamanho do subelemento, tamanho do filamento, fração volumétrica de estanho e o campo magnético para a aplicação na qual o fio será utilizado. A Intermagnetics General Corporation-IGC (ZEI85), seguindo esse processo, tem conseguido fabricar um fio sem emendas da ordem de 27 Km de comprimento e com densidade de corrente crítica J<sub>c</sub> total (excluindo barreira de Ta e cobre estabilizador) da ordem de  $1 \times 10^5 \text{ A.cm}^{-2}$  a 10 Teslas e 4.2 Kelvins (SHAB7).

Sensíveis melhorias em J<sub>c</sub> de fios de Nb<sub>3</sub>Sn produzidos pelo processo de estanho interno têm sido conseguidas recentemente (YOS85) através de adições de índio e titânio. Fios

de Nb<sub>3</sub>Sn com núcleo dopado de Sn-10%p In e matriz dopada de Cu-0.35%p Ti têm sido fabricados. A adição de índio (matriz com composição de Cu-14.9%p Sn-1.7%p In) aumenta J<sub>c</sub> em altos campos com tamanho de filamento no intervalo 2-4 micra. Um J<sub>c</sub> total de  $6.2 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 12 T e 4.2 K) é obtido para fios com adição de índio, diâmetro de filamento de 4.2 micra e reagido a 750°C por 50 horas.

A adição de titânio (matriz com composição Cu-20.2%p Sn-0.23%p Ti) aumenta a razão de crescimento da camada de Nb<sub>3</sub>Sn e aumenta J<sub>c</sub> em campos magnéticos aplicados acima de 13 T. Valores de J<sub>c</sub> total de  $3 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 15 T e 4.2 K) são obtidos para fios com filamentos de 11.7 micra e com adição de titânio. As curvas de densidade de corrente crítica J<sub>c</sub> versus campo magnético aplicado para Nb<sub>3</sub>Sn puro e com adição de índio e titânio produzidos pelo processo do estanho interno estão mostradas na figura I.8. As adições de índio possibilitam um refinamento de grão e as de titânio um aumento de H<sub>c2</sub>. As adições simultâneas de índio e de titânio possibilitam, ainda, aumentar os valores de J<sub>c</sub>. Essa combinação de adições é, talvez, o fator que mais favorece aumentos em J<sub>c</sub> em campos acima de 10 Teslas. Suenaga et al (SUE85b) obtiveram valores de J<sub>c</sub> total da ordem de  $1.4 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 18 Teslas e 4.2 K) com uma adição de 1.5%p Ti para o núcleo de estanho que é três a quatro vezes maior que o J<sub>c</sub> obtido com fios de Nb<sub>3</sub>Sn puro produzidos de modo similar.

### I.3.1. VANTAGENS DO PROCESSO DE ESTANHO INTERNO.

O método de estanho interno tem ganho popularidade pelo fato de que ele tem várias vantagens distintas sobre o método do bronze, tais como:

1. Não requer extrusão à quente ou tratamento térmico intermediário. Não há possibilidade de pré-reação durante a fabricação do fio. Todos os componentes são dúteis e deformados ao mesmo tempo e uniformemente.

2. Não há restrição na quantidade de estanho utilizada. No processo do bronze somente 13-14% $\text{pSn}$ , o limite de solubilidade de Sn em Cu, são possíveis. Portanto, mais nióbio pode ser convertido em  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  nesse processo.

3. A fração volumétrica não somente determina a cinética de crescimento da camada de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  mas aumenta a pré-deformação no  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  que possibilita ao fio compósito tolerar maiores deformações, e

4. O custo do processo é aproximadamente igual ao da tecnologia de Nb-Ti.

#### 1.4. TÉCNICA ECN (DE PÓ).

Este método tem sido recentemente comercializado seguindo o trabalho intensivo da Netherlands Energy Research Foundation, ECN e da HOLEC Wire, ambos da Holanda (WEE83, VER83 e VER84). O método é baseado na reação entre pó de  $\text{NbSn}_2$  e metal de Nb. Os passos essenciais envolvidos na fabricação do fio compósito de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  pela técnica ECN são os seguintes:

1. Um grande número de tubos de nióbio são preenchidos com pó de  $\text{NbSn}_2$ . As dimensões do tubo são tais que ele contém estanho suficiente para formar a quantidade requerida de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

2. Estes tubos preenchidos com pó são embutidos em hexágonos de cobre com furos redondos em seu centro e, após, são montados juntos em um tubo de cobre.

3. O "billet" compósito é extrudado e/ou trefilado até o diâmetro final de fio. Nenhum tratamento térmico intermediário para recristalização é necessário.

4. O fio é reagido a cerca de  $675^{\circ}\text{C}$  por alguns dias para formação do  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Um mínimo de 3% de  $\text{Cu}$  é adicionado ao pó de  $\text{NbSn}_2$  para manter a temperatura de reação abaixo de  $700^{\circ}\text{C}$ .

A formação do  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  acontece via a fase intermediária de  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  (forma de agulha) que se forma durante o estágio inicial da difusão-reação. A fase  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  é formada com o estanho suprido tanto pela fase  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  como quanto pelo material do núcleo. Conseqüentemente, o  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  é formado com duas estruturas distintas - uma de grão fino de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  através da difusão-reação no metal nióbio; e uma de grão "grosso" ou "grande" através da conversão de  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  pela perda de estanho.

A técnica tem a vantagem de contornar o problema de tratamentos térmicos intermediários. Fios compósitos de diâmetro de 0.8 mm com 18 filamentos com comprimento de até 1500 metros têm sido obtidos utilizando somente trefilação de fio. Para comprimentos maiores, os "billets" têm sido extrudados hidrostáticamente e seguidos de trefilação. Visando melhorias na densidade de corrente crítica  $J_c$ , tem-se aumentado o número de filamentos para 36, reduzido a razão nióbio/pó e reduzido a quantidade de cobre. Para esses supercondutores multifilamentares ECN têm-se determinado correntes críticas totais da ordem de  $0.9 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 18 Teslas e 4.2 Kelvins) e  $H_{c2}$  de 23 a 24 Teslas, determinados pelas curvas de Kramer, que serão revistas no decorrer do trabalho. Os dados para  $J_c$  total dos supercondutores ECN estão mostrados na figura I.9.

Estudos dos efeitos da deformação do supercondutor ECN sobre  $J_c$  têm sido efetuados na ECN até 8 Teslas e na KfK, Kalsruhe, até 14 Teslas e nenhuma degradação em  $J_c$  tem sido observada até deformações da ordem de 0.3 %. As torções ("twist") dos fios antes do tratamento térmico melhora a tolerância de deformação da corrente crítica. Os fios tratados térmicamente mostram uma degradação de  $J_c$  com máximo em 0.4 %. A degradação é causada por rompimentos nos filamentos que têm uma deformação máxima da ordem de 0.3 %.

A produção para comercialização e estudos em adição de elementos no pó de  $NbSn_2$  já estão em progresso na ECN e HOLEC.

### 1.5. MÉTODO DO TUBO DE NIÓBIO.

Fios de  $Cu-Nb_3Sn$  de alta performance têm sido produzidos, recentemente, por Murase et al. (MUR85) seguindo o método do tubo de nióbio. Esse método tem vantagens similares às do processo de estanho interno e da técnica ECN e nenhum tratamento térmico intermediário é necessário posto que não há deformação de materiais com alta dureza. Além disso, a concentração de estanho não é restrita a 13-14%p, o limite de solubilidade no cobre, como no processo do bronze.

Um núcleo simples (monofilamento) é fabricado pelo enchimento do furo interno de um tubo de nióbio utilizando um núcleo de estanho envolto por cobre OFHC e vestindo todo o compósito ( $Nb + Cu + Sn$ ) com uma camisa de cobre OFHC. Para um condutor multifilamentar, vários destes fios de núcleos simples são empacotados juntos em um tubo de cobre. O compósito é então trefilado até o diâmetro final de fio, sem tratamentos térmicos intermediários, e é feito o tratamento térmico para reação do Nb com o Sn. A performance em altos campos do compósito produzido por esse método tem sido aumentada através da adição de 1%pTi no tubo de Nb. Desde que a adição de titânio aumenta a capacidade de deformação do nióbio, é possível aumentar a concentração de estanho até 30%p na liga Cu-Sn dentro do filamento e diminuir a razão  $Cu/SC$  até cerca de 0.67. Esses condutores dopados, tratados termicamente a  $675-775^{\circ}C$  por 1 a 312 horas, têm crescimento de camada de  $Nb_3Sn$  de 3 a 4 vezes maior que no condutor com  $Nb_3Sn$  puro. O titânio foi encontrado incorporado à camada de  $Nb_3Sn$  e não no cobre estabilizador.

A dependência de  $J_c$  com respeito às condições de tratamento térmico se torna mais aparente em altos campos. Os condutores com 30%pSn têm  $J_c$  (sem cobre) de  $3.5 \times 10^4 A.cm^{-2}$  (a 17 T e 4.2 K) que é maior que o valor correspondente para os fios

ECN-Holec em altos campos. Um condutor na forma de fita,  $1.25 \times 2.5 \text{ mm}^2$ , produzido por esse processo foi usado no enrolamento de um solenóide (magneto) com diâmetro interno de 40 mm e diâmetro externo 140 mm. Esse solenóide produz um campo de 13.6 T quando inserido em um solenóide "back-up" de Nb-Ti. O solenóide de inserção ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) foi reagido, depois do processo de enrolamento, a uma temperatura de  $725^\circ\text{C}$  por 181 horas e impregnado a vácuo.

#### 1.6. PROCESSO "JELLY ROLL".

Uma outra versão modificada do processo do bronze, o chamado processo "jelly roll" que teria uma tradução grosseira como "geléia enrolada" ou "rolo de geléia", foi apresentado por McDonald et al (McD83) na Teledyne Wah Chang Albany, visando a produção de compósitos de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Na versão modificada, uma chapa de Nb (0.05-0.5 mm de espessura) é cortada e expandida com controle de distância de interconecção de 5 a 150 mm. A chapa de nióbio expandida (aberta de 45 a 85%) é então enrolada com uma chapa de liga Cu-Sn, de espessura apropriada, ao redor de um núcleo de cobre estabilizador OFHC e de uma barreira de tântalo (folha de Ta), na forma de uma espiral. O compósito é extrudado e reduzido a fio fino da mesma maneira que no processo convencional (figura 1.10).

A vantagem desse método "jelly roll" modificado-MJR (SMAB5) é que o núcleo de bronze do processo convencional é trocado por um núcleo de cobre rodeado por uma barreira de Ta. Isso torna o ambiente local de bronze em torno de cada filamento quase uniforme. Em contraste, o núcleo de bronze convencional induz um forte gradiente radial de Sn que produz marcantes diferenças na composição de estanho local e na morfologia de grão da camada de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Investigações detalhadas das propriedades supercondutoras dos fios compósitos preparados pela técnica MJR têm sido recentemente discutidos (SMAB5) através da variação da razão matriz/filamento e usando nióbio puro e núcleos de Nb-0.8% Ti. Todos os fios tratados termicamente em  $725^\circ\text{C}$  por 64 a 192

horas têm  $J_c = 5 \times 10^4$  a  $7 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> (a 10 T e 4.2 K), comparável aos fios obtidos pelo processo do bronze convencional. O valor de  $J_c$  em altos campos é aumentado com adição de titânio. Fios com Nb-0.8%Ti a Nb-1.6%Ti têm  $J_c = 1.3 \times 10^4$  e  $2.0 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. O aumento em  $J_c$  em altos campos com adição de titânio é devido ao aumento de  $H_{cp}$ .

### 1.7. TÉCNICA "IN-SITU".

Esta inteiramente nova e promissora técnica foi primeiramente sugerida em 1975 por Tsuei (TSU75). A técnica é baseada na quase insignificante solubilidade do nióbio em cobre à temperatura ambiente. No estado líquido qualquer quantidade de nióbio é miscível em cobre mas assim que a linha de líquidos (1700°C) é cruzada, a maioria do nióbio é precipitada na matriz de cobre. Abaixo da temperatura do peritético (1090°C) a solubilidade do nióbio em cobre é da ordem de 1.5%p e do cobre em nióbio é cerca de 2%p sendo que estas composições são conservadas se o resfriamento é rápido.

A liga fundida, que é uma mistura de duas fases, é laminada e trefilada até fio fino, sem tratamentos térmicos intermediários. Os precipitados de nióbio ficam alongados e tomam uma forma filamentar. Em uma redução de área suficiente, os filamentos são reduzidos a diâmetros submicrométricos e a separação interfilamentar se torna menor que o comprimento de coerência para o metal normal ou a distância de fuga do par de Cooper, que é da ordem de 0.5 micrometros a 4 K, para o sistema Cu-Nb. Esses filamentos descontínuos conduzem como supercondutor via efeito de proximidade. O fio compósito de Cu-Nb é então coberto com uma quantidade apropriada de estanho e tratado termicamente fazendo com que o estanho difunda através dos filamentos de nióbio e ocorra a reação para formar o Nb<sub>3</sub>Sn.

O estanho pode, também, ser adicionado durante a fusão da liga Cu-Nb mas o compósito gerado necessita de tratamentos térmicos intermediários de recozimento durante a deformação até



fio fino (TSU73 e SHA75).

Boas revisões sobre supercondutores "in-situ" têm aparecido nos últimos anos (ROBB1 e BEVB1). Alguns trabalhos pioneiros em compósitos supercondutores "in-situ" de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn, voltados para escala de laboratório, têm sido realizados pelo grupo Finemore na Iowa State University, pelo grupo Bevk na Harvard University, pelo grupo Roberge na IREQ em Quebec, e na Nihon University. Várias técnicas de preparação de lingotes de liga Cu-Nb têm sido exploradas com sucesso por estes grupos dentre as quais podemos destacar: fusão por indução, técnica de levitação, molde (cadinho) frio, fusão a arco com alto gradiente de temperatura, fusão com arco consumível. O objetivo básico pretendido em todos esses processos era obter uma mistura homogênea em altas temperaturas e fazer um "quench" rápido para reter a homogeneidade bem como a pequena dimensão da precipitação.

A cobertura de estanho desse fios compósitos tem sido realizada ou por eletrodeposição ou por banho a quente (imersão). O problema da porosidade de Kirkendall limita o diâmetro do fio a 0.4 mm para difusão externa. A temperatura da difusão-reação em compósitos "in-situ" é mantida entre 550 e 650 °C, que é significativamente menor que a requerida no processo do bronze. Esta é uma vantagem adicional desta técnica no método de enrolar e reagir para fabricação de magnetos. Um tratamento térmico de dois estágios, similar ao já mencionado para os condutores obtidos pelo processo do bronze, tem sido explorado para melhorar as características de corrente crítica dos compósitos "in-situ".

Vários grupos obtiveram altos valores de J<sub>c</sub> para compósitos supercondutores "in-situ" de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn preparados usando diferentes técnicas. Harbison e Bevk (HAR77) relataram um J<sub>c</sub> total da ordem de  $2 \times 10^3 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 12 T e 4.2 K) para fios compósitos de Cu-10%at Nb-2%at Sn preparados pela técnica de levitação e tratados termicamente a 650 e 700°C. Verhoeven et al (VER78) obtiveram um valor alto de J<sub>c</sub> =  $6 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 8 T e 4.2 K) para fios de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn com diâmetros de filamentos de 75 e 150 micra. Estes fios foram trefilados de ligas de Cu-20%at Nb

cobertas com 9,3% Sn e tratados termicamente a 400 e 550 °C. Fihey et al (FIH79) relataram  $J_c = 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 14 T e 4,2 K) para fios compostos de Cu-36% Nb-20% Sn de 0,25 mm de diâmetro com uma razão de redução em área de 1400 e tratados termicamente por um dia.

Verhoeven et al (VER79) prepararam dois tipos de fios compostos usando a liga de Cu-20% Nb fundida a arco. No primeiro tipo, fios de Cu-Nb de 0,15 mm de diâmetro foram cobertos com 10 a 20% Sn e tratados termicamente a 550°C por 5 dias. No segundo tipo, o composto de Cu-Nb foi extrudado na forma de um tubo com núcleo de Sn-5% Cu (que será discutido posteriormente) e trefilado até fio com 0,15 mm de diâmetro. O estanho usado no núcleo somou aproximadamente 13%vol e foi utilizado o mesmo tratamento térmico do primeiro tipo. Os valores de  $J_c$  desses compostos de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn estão mostrados na figura I.11.

Recentemente, Sharma et al (SHAB5) prepararam compostos de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn por eletrodeposição de estanho em fios compostos de Cu-Nb (20-30%at) de diâmetro de 0,21 mm fundidos a arco. A difusão do estanho foi realizada pelo tratamento térmico dos fios através de uma série de estágios de temperaturas entre 200°C e 480°C e finalmente reagindo o fio a 550°C por 64-250 horas. Estes fios de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn tiveram  $J_c$  total num intervalo de  $2,5 \times 10^5 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 6 T e 4,2 K) a  $3 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 12 T e 4,2 K). O  $J_c$  total de dois destes fios contendo 20%at Nb e 36-37%at Sn estão graficados na figura I.12 contra o campo magnético transversal aplicado até 12 Teslas. Para estes dois fios, as curvas de Kramer possibilitam encontrar valores de  $H_{c2}$  da ordem de 24 Teslas.

Mais recentemente, um método de preparação de fios de multielementos com núcleo de estanho tem sido investigado por Ohkubo et al (OHKB5). Dois tipos de fios, um com um núcleo simples de estanho e outro com sete núcleos de estanho, foram preparados. No fio de núcleo simples o lingote de Cu-22% Nb foi vestido com cobre e extrudado até barras hexagonais. Seis destas barras com um núcleo central de estanho foram encapsuladas juntas em um tubo de nióbio (barreira) rodeado por cobre. O composto é

trefilado até fio de 0.62 mm de diâmetro

Para o segundo fio de multielementos, o compósito de Cu-Nb é trefilado na forma de um tubo e esse tubo é preenchido com 18% p Sn e vestido (envolto) com cobre. O compósito é trefilado até barra hexagonal. Sete destas barras são colocadas juntas dentro de um tubo de nióbio envolto por cobre e o compósito é reduzido para o diâmetro de 1.26 mm. Ambos os fios são tratados termicamente a 550°C por 150-170 horas. O  $J_c$  total (excluindo a barreira de Nb e o Cu estabilizador) dos dois fios são mostrados na figura 1.13. O  $J_c$  do fio de sete núcleos a  $1.2 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 12 T e 4.2 K), que corresponde a uma capacidade de corrente de 91 Amperes.

Os estudos sobre a melhoria no comportamento de  $J_c$  com adições de elementos nos supercondutores "in-situ" têm sido bastante limitados. Le Huy et al (LEH81) relataram uma melhoria em  $J_c$  em altos campos magnéticos com adições de Zn e Ta mas os valores de  $J_c$  total foram baixos. Os melhores valores de  $J_c$  para fios de Cu-30% p Nb-4% p Zn cobertos com 13% p Sn e reagidos a 700°C por 24 horas foram somente  $1.5 \times 10^3 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 15 T e 4.2 K), que é uma melhoria insignificante. Fitas supercondutoras de Nb<sub>3</sub>Sn foram obtidas por Yoshida et al (YOS83) pela técnica "in-situ" através da adição de Ti. A fita utilizou a liga Cu-40% p (Nb-1.6% p Ti)-20% p Sn, reagida a 650°C por 100 horas e suportou  $J_c$  total de  $3 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  (a 15 T e 4.2 K) quando o campo magnético estava aplicado paralelamente à superfície da fita. Este valor de  $J_c$  é quase o mesmo que o obtido para supercondutores de Nb<sub>3</sub>Sn pelo método do bronze com adição de titânio (KAM85), como discutido anteriormente. Este aumento de  $J_c$  com adição de titânio é causado por um aumento em  $H_{c2}$  que supostamente está associado com um aumento de  $T_c$  e da resistividade residual do Nb<sub>3</sub>Sn, pois o Ti é encontrado incorporado no Nb<sub>3</sub>Sn.

## J.B METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó (M/P) é um processo industrial bem estabelecido para preparação de compósitos de elementos que possuem pontos de fusão muito altos, compostos com estruturas de não-equilíbrio e materiais porosos. O processo tem-se mostrado bem adaptado para a fabricação de supercondutores multifilamentares A-15. Serão discutidos três métodos diferentes que têm sido utilizados, por diferentes grupos de pesquisa, na preparação de supercondutores A-15 de  $Nb_3Sn$ ,  $V_3Ga$  e  $Nb_3Al$ , através da metalurgia do pó. Estes métodos são: método do pó a frio, método do pó a quente e método de infiltração.

### MÉTODO DO PÓ A FRIQ.

Flukiger et al (FLU79) no MIT demonstraram que o método do pó a frio pode ser usado para preparar compósitos multifilamentares de  $Nb_3Sn$  com desempenho comparável com os melhores "in-situ" e materiais convencionais. Tipicamente, nesse método tem-se que o pó de nióbio é muito fino (40 micra) e por isso as estruturas filamentosas são bem uniformes.

Fios compósitos de  $Cu-(30\%at)Nb$  processados a frio com taxa de redução de 500 e encapsulados dentro de liga  $Cu-(1.8\%P)Be$  têm filamentos, quando deformados, muito mais finos que nos compactos fabricados com  $Cu$  e  $CuZr$ . Um  $J_c$  total de  $1.8 \times 10^4$  A  $cm^{-2}$  (a 14 T e 4.2 K) tem sido observado para fios processados a frio com pó de  $Cu-35\%P Nb-26\%P Sn$  com taxa de redução de 2000. Esse valor é significativamente maior que o  $J_c$  obtido em fios compósitos encapsulados com  $Cu-Zr$ , com a mesma taxa de redução e conteúdo de nióbio (figura I.14). Ambos os tipos de fios são cobertos externamente com estanho e tratados termicamente a  $650^{\circ}C$  por um dia. Na figura I.15 o  $J_c$  total do fio  $Cu-35\%P Nb-25\%P Sn$  fabricado em um encapsulamento com  $Cu-Be$  é graficado contra tensão aplicada em diferentes campos magnéticos aplicados. Nota-se que  $J_c$  aumenta com a tensão além de 800 MPa, comparado com 500 MPa

para fios fabricados com encapsulamento em Cu-Zr. Isso corresponde a uma deformação de 0.8%. A característica geral das propriedades supercondutoras desses compósitos é similar aos supercondutores "in-situ" e superior aos materiais convencionais.

Fios de  $Nb_3Sn$  multifilamentares com dimensões submicrométricas têm sido fabricados (OTUB3) usando, ao contrário, pós de tamanho de partícula grande (250-500 micra). Um procedimento de empacotamento de múltiplos elementos tem sido usado para simular produção em grande escala com reduções em área maiores que  $10^6$  para obter filamentos submicrométricos. Ambos processos de estanho externo e interno têm sido usados com sucesso. Fios compósitos típicos de Cu- $Nb_3Sn$  com 36% $\mu$ Nb apresentam  $J_c$  total de  $3 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> (a 14 T e 4.2 K). A produção em grande escala de fios multifilamentares de  $Nb_3Sn$  submicrométricos processados pela metalurgia do pó com alto desempenho é, portanto, possível.

Igualmente bons resultados têm sido relatados (PQUB3) para compósitos de Cu- $Nb_3Sn$  processados por metalurgia do pó através da extrusão hidrostática dos "billets", a técnica usual aplicada na produção em grande escala. A eficiência de um fio compósito de Cu- $Nb_3Sn$  processado por M/P com 36% $\mu$  Nb com 19 elementos, cada um com um núcleo de estanho, e enrolado na forma de magneto, tem sido relatada recentemente (ZALB4). Este magneto foi tratado termicamente a 650°C por dois dias e impregnado com resina epoxy a 70°C por 12 horas, a vácuo. A corrente crítica do magneto foi medida em um campo magnético de 19 Teslas com o critério usual de voltagem de 1 microvolt/cm. Pela figura I.16, a eficiência do magneto coincide muito bem com as características de medidas em amostras curtas em campos de até 15 Teslas.

Mais recentemente (PQUB5), notou-se que, para o  $Nb_3Sn$  processado por M/P, os valores de  $J_c$  aumentam com o aumento do conteúdo de nióbio até 50% $\mu$  Nb. A densidade de corrente crítica  $J_c$  é aumentada também pela incorporação de Ti no  $Nb_3Sn$  através dos núcleos com Sn-1.5% Ti. Os compósitos de difusão externa de estanho com 50% $\mu$  Nb têm um  $J_c$  de  $1.8 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> (a 17 Teslas e 4.2 K).

## MÉTODO DO PÓ A QUENTE.

Esse método de produção de compósitos supercondutores A-15 tem sido desenvolvido na Universidade de Göttingen. Para resolver o problema do aumento de dureza do nióbio pelo oxigênio, Bormann e Freyhardt (BOR80) incorporaram um "getter" com entalpia de ligação com oxigênio maior que para o nióbio (da ordem de 390 kJ/g), tal como Hf, Ca, Al, Mg ou Zr, no compacto. Grandes reduções em área são possíveis com extrusão a temperaturas maiores que 900°C e o compacto resultante, com baixa microdureza, pode ser trefilado a frio para dar fios finos sem tratamentos térmicos intermediários. A colocação de estanho externo e a difusão e reação entre 500 a 600°C, possibilita um material com altos parâmetros críticos. Um  $J_c$  total de  $10^4$  A.cm<sup>-2</sup> (a 16 T e 4.2 K) para o compósito de Cu-30% Nb-Sn extrudado a quente, e um  $J_c$  de  $4 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> (a 19 T e 4.2 K) para o compósito de Cu-30% V-Ga têm sido recentemente relatados (BOR83).

Como esperado, os compósitos de V<sub>3</sub>Ga superam os compósitos de Nb<sub>3</sub>Sn com respeito aos seus comportamentos de  $J_c$ . É possível se processar sem problemas, "billets" pesando vários quilogramas. O tamanho do filamento no fio final pode ser controlado pela escolha do tamanho do pó inicial (granulometria inicial). A reação completa dos finos filamentos leva a uma alta densidade de corrente crítica  $J_c$ .

Em 1981, Lima, O.F. (LIM81) obteve razoavelmente bons resultados desenvolvendo um método de preparação de fios de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn, inspirado no método de metalurgia de pó a quente. Nesse trabalho partiu-se de uma mistura de pós, prensada, de Cu-Nb-Al, que foi aquecida a vácuo até a fase líquida do cobre (T=1250 °C) e depois resfriada. Após 30% de deformação em área e um tratamento de recristalização as amostras foram laminadas até fios de seção transversal 0,6 x 0,6 mm<sup>2</sup>. Em seguida, pequenas amostras foram estanhadas e submetidas ao tratamento térmico para difusão e reação do Sn, formando o composto Nb<sub>3</sub>Sn. Com esse método foram obtidos resultados de  $J_c$  total =  $4 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> para difusão interna e  $J_c$  total =  $6 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> em 7 Teslas e 4.2

Kelvins. Neste trabalho foram determinados os comportamentos de  $T_c$  e  $J_c$  com relação ao tamanho das partículas de Nb utilizadas. Foi determinado que  $J_c$  diminui quando o tamanho da partícula aumenta, o que já era esperado.

#### MÉTODO DE INFILTRAÇÃO.

Nesse método, desenvolvido por Hemachalam e Pickus (HEM76), pó de nióbio hidrogenado e desidrogenado (40 - 60 micra) é compactado isostaticamente em barras que são, então, parcialmente sinterizadas a altas temperaturas (2250 C) em vácuo visando produzir um meio de trabalho com poros interconectados com 15-20 % de vazios. A barra é então infiltrada com estanho a 350-400°C por um método de banho e é envolta com um tubo de "monel" com uma barreira de tântalo para prevenir a expulsão de estanho durante o processamento posterior. A barra é reduzida para fio fino com uma redução de área de 4000 e tratada termicamente a 950°C para produzir  $Nb_3Sn$ . A temperatura crítica,  $T_c$ , medida por método indutivo, é 18 Kelvin. Um  $J_c$  total de  $10^4$  A.cm<sup>-2</sup> (a 20 T e 4.2 K) tem sido relatado (PIC80 e PIC76) para materiais compósitos, como mostrado na figura I.17.

Uma característica desse método é que ele tem sido aplicado com sucesso a sistemas onde a difusão de estado sólido não é possível. Mais recentemente, altos valores de  $J_c$  têm sido obtidos (HON85) para supercondutores de  $Nb_3Sn$  infiltrados com líquido e usando pó de Nb + 1%at Ta. A figura I.18 mostra a dependência de  $J_c$  com respeito a deformação e ao campo magnético aplicado, entre 10 e 23 Teslas. O pico em  $J_c$  ocorre a  $\epsilon = 0.13$  % ao invés de 0.3 % para condutores processados pelo método do bronze. Este baixo valor de  $\epsilon_m$  é o resultado da ausência de uma matriz de bronze nestes condutores infiltrados por líquido. O limite  $\epsilon_{irr}$ , entretanto, ocorre a 1.1%. Uma densidade de corrente crítica  $J_c$  de  $1.8 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> (a 20 T e 4.2 K) tem sido obtida, que é alta o suficiente para se enrolar um magneto de 20 Teslas.

## 1.9. MÉTODO DA DIFUSÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Dos vários métodos de produção de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  que têm sido utilizados nos últimos anos, o método da difusão sólido-líquido é o que apresenta melhores resultados de densidade de corrente crítica  $J_c$ .

Este método foi utilizado primeiramente, com algumas variações, por S Murase et al (MUR79) mas eles não conseguiram bons resultados. Y. Kimura et al (KIM79, KIM80, OKUBO) desenvolveram uma modificação desse método para fabricação de supercondutores de  $Nb_3Sn$  usando uma liga de CuSn rica em Sn. Como essa liga é líquida na temperatura de reação do  $Nb_3Sn$  (da ordem de  $700^\circ C$ ) e o Nb permanece na fase sólida, o método foi chamado de método da difusão sólido-líquido.

As primeiras amostras utilizando esse método foram produzidas pela técnica de embutimentos sucessivos e trefilação (OKUBO). Uma barra de liga Sn7%pCu trefilada de um "billet" fundido em forno de indução, foi inserida dentro de um tubo de Nb, trefilada até 2-3 mm de diâmetro e então cortada em um número de segmentos de mesmo comprimento. Estes segmentos são embutidos em um tubo de Cu cuja função é ser um estabilizador depois da formação do supercondutor de  $Nb_3Sn$ . O composto, com cerca de 30 mm de diâmetro externo, é então trefilado até 1-2 mm de diâmetro e finalmente tratado termicamente em temperaturas próximas a  $700^\circ C$  para formação da camada de  $Nb_3Sn$  entre o lado interno dos tubos de Nb e os núcleos de SnCu. O diâmetro final dos núcleos de SnCu é menor que 50 micra. Pode-se ver esse condutor na figura 1.19.

Um dos pontos de maior interesse neste método é que os materiais são mantidos no estado puro até o diâmetro final do fio o que elimina a necessidade de tratamentos térmicos, como no processo do bronze, diminuindo em muito o tempo de processamento e o custo total da fabricação do fio de  $Nb_3Sn$  (YAM82).

Como a liga de Sn7%pCu representa uma grande fonte de Sn e tem boa deformabilidade, é possível obter-se grossas camadas de  $Nb_3Sn$  ( $\approx 20$  micra) com tempos de tratamento térmico de 50 a 100



horas em 700°C.

Por este método da difusão sólido-líquido, os supercondutores multifilamentares de Nb<sub>3</sub>Sn, com camadas grossas deste composto A-15, apresentam altos valores de densidade de corrente crítica total que são aproximadamente duas vezes maiores que os obtidos nos condutores feitos pelo processo do bronze. Estes valores alcançam  $J_c = 1.5 \times 10^5 \text{ A.cm}^{-2}$  a 10 teslas e 4,2K.

Na figura I.20 pode-se ver os valores de  $J_c$  para vários diâmetros de condutores e várias temperaturas e tempos de tratamento térmico (YAM82a).

Devido aos altos valores de  $J_c$  em altos campos para supercondutores desenvolvidos por este método, muitas pesquisas têm sido feitas para se fabricar magnetos de pequena e grande escala com estes condutores. A Sumitomo Electric Industries, LTD., Japão, começou a comercializar em 1988 um magneto de laboratório com campo magnético central de 10 Teslas, diâmetro interno de 40 mm, altura total de 340 mm e uniformidade de campo de 0.1% a cada 10 mm, fabricado com esse tipo de condutor (figura I.21).

A deformação no processo de difusão sólido-líquido é feita por laminação, trefilação e forjamento rotativo, pois a utilização de extrusão implicaria em aquecer o "billet" a temperaturas acima de 700°C e a liga de Sn7%Cu estaria líquida, tornando o processo perigoso.

Até o momento não se tem notícia de estudos da dependência das características supercondutoras com respeito à deformação aplicada nos condutores fabricados por este método. Também não há dados sobre a adição de terceiro elemento nestes condutores.

## I.10 CONCLUSÃO.

Neste primeiro capítulo foram apresentados vários métodos de produção de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$ . Para cada método foram apresentadas as vantagens e desvantagens de sua utilização na fabricação destes condutores.

Pode-se notar que este é um campo muito fértil na geração de novas idéias e métodos.

De todos os métodos de fabricação destaca-se pela sua simplicidade e ótimas características supercondutoras, o método da difusão sólido-líquido.

Existem alguns pontos importantes a favor deste método que devem ser levados em consideração:

- a) o compósito final tem excelentes propriedades de deformabilidade que implica na diminuição dos custos e tempo de fabricação pela eliminação de tratamentos térmicos intermediários.
- b) os valores de  $J_c$  encontrados são muito altos, chegando a ser cerca de duas vezes o encontrado no processo do bronze (processo largamente utilizado comercialmente).
- c) não são necessárias barreiras de Ta pois a parte externa do tubo de Nb não reagida funciona como tal. Isso simplifica mais ainda o processo.
- d) toda a deformação mecânica é feita "à frio" o que elimina cuidados especiais.
- e) o método tem alto grau de reprodutibilidade e confiabilidade dos condutores finais, o que otimiza a produção industrial.

Por esses motivos de grande importância tecnológica e econômica, o método da difusão sólido-líquido foi escolhido para produzir os fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  no presente trabalho.

## I.11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (BEV81) -Bevk, J., Tinkham, M., Habbal, F., Lobb, C. J. and Harbison, J. P., IEEE Trans. Magn., MAG-17, 235 (1981).
- (BOR80) -Bormann, R. and Freyhard, H. C., Appl. Phys. Lett., 35, 944 (1980).
- (BOR83) -Bormann, R., J. Appl. Phys., 54, 1479 (1983).
- (FIH79) -Fihey, J. L., Neff, M., Roberge, R., Flemings, M. C., Forner, S. and Shwartz, B. B., Appl. Phys. Lett., 35, 715 (1979).
- (FLU79) -Flukiger, R., Foner, S., McNiff, E. J., Shwartz, B. B., Adams, J., Froman, S., Eagar, T. W. and Rose, R. M., IEEE Trans. Magn., MAG-15, 689 (1979).
- (GLO87) -Glowacki, B. A. and Kosek, Z. M., "Design and fabrication of Sn-Nb-Cu-Ta-C composites for multifilamentary superconducting Nb<sub>3</sub>Sn wires by using the modified tube technique", Cryogenics, 22, pp. 551 (1987).
- (HAR77) -Harbison, J. P. and Bevk, J., J. Appl. Phys., 48, 5180 (1977).
- (HAS74) -Hashimoto, Y., Yoshizak, K. and Tanetia, M., Proc. Fifth Int. Cryog. Eng. Conf., IPC Science and Technology Press, Guildford, UK, 332 (1974).
- (HEM76) -Hamachalam, K. and Pickus, M. R., J. Less Common Metals, 46, 297 (1976); Appl. Phys. Lett., 27, 570 (1975).
- (HIL81) -Hillmann, H., "Fabrication technology of superconducting materials", Superconductor Materials Science, edited by Foner, S. and Schwartz, B., Plenum publishing corp., chapter 5, pp.

275 (1981).

(HON82) -Hong, M., Wu, I. W., Morris Jr, J.W., Gilbert, W., Hassenzahl, W.V. and Taylor, C., Adv. Cryog. Eng., Plenum Press, New York, USA, 28, 435 (1982)

(HON85) -Hong, M., Maher, D. M., Elington, M. B., Heliman, F., Geballe, T. H., Ekin, J. W. and Houthius, J. T., IEEE Trans Magn., MAG-21, 771 (1985).

(KAM83) -Kamata, K., Tada, N., Itho, K. and Tachikana, K., IEEE Trans Magn., MAG-19, 1433 (1983).

(KAM85) -Kamata, K., Moriai, H., Tada, N., Fujinaga, T., Itho, K., and Tachikawa, K., IEEE Trans. Magn., 21, 277 (1985).

(KAU70) -Kaufman, A.R. and Pickett, J.J, Bull. Am. Phys. Soc., 15, 883 (1970).

(KIM79) -Kimura, Y. and Ariga, M., Cryogenic Engineering (in Japanese), 14, 226 (1979).

(KIM80) -Kimura, Y. and Watanabe, M., Cryogenic Engineering (in Japanese), 15, 179 (1980)

(LeH81) -Le Huy, H., Roberge, R., Fihey, J. L., Rupp, G., and Foner, S., IEEE Trans. Magn., MAG-17, 261 (1981).

(LIM81) - Lima, D. F., "Fios supercondutores multifilamentares de Nb<sub>3</sub>Sn", Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" em dezembro de 1981; Lima, D.F. and Rezende, A.T., "Superconducting wires of Cu-Nb<sub>3</sub>Sn: the liquid-phase sintering method", Journal of Materials Science, 21, 2855 (1986).

(MCD83) -McDonald, W. K., Curtis, C. W., Scanlan, R. M., Smathers, D. B., Marken, K. and Larbalestier, D. C., IEEE Trans

Magn., MAG-12, 1124 (1983).

(MUR79) -Murase, S., Koizumi, M., Horigami, D., Shiraki, H., Koike, Y., Suzuki, E., Ichihara, M., Nakane, F., Aoki, N., IEEE Trans. Magn., MAG-15, 83 (1979).

(MUR85) -Murase, S., Shiraki, H., Tanaka, M., Maeda, H., Takano, N., Ichihara, M., Suzuki, E., Noto, K., Watanabe, K., and Muto, Y., IEEE Trans. Magn., MAG-21, 316 (1985).

(OHK85) -Ohkubo, H., Kodera, M., Noguchi, T., Kumano, T., Ichihara, M., Suzuki, E., Yasohama, K., Okon, H., Yasukochi, K., and Hirabayashi, H., IEEE Trans. Magn., MAG-21, 312 (1985).

(OKUBO) -Okuda, S., Nagata, M., Yokota, M., Watanabe, M., Kimura, Y., ICMC on A-15 superconductors (BNL), May 28,29 (1980).

(OTU83) -Otubo, J., Pourrahimi, S., Zhang, H., Thieme, C. L. H. and Foner, S., Appl. Phys. Lett., 42, 469 (1983); IEEE Trans. Magn., MAG-12, 764 (1983).

(PIC76) -Pickus, M. R., Dariel, M. P., Holthius, J. T., Wang, J. Ling-Fai and Branda, J., Appl. Phys. Lett., 29, 810 (1976).

(PIC80) -Pickus, M. R., Holthius, J. T. and Rosen, M., Filamentary A-15 Superconductors (Ed. Suenaga, M. and Clark, A. F.), Plenum Press, New York, USA, 331 (1980)

(POU83) -Pourrahimi, S., Thieme, C. L. H., and Foner, S., Appl. Phys. Lett., 43, 1070 (1983).

(POU85) -Pourrahimi, S., Thieme, C. L. H., Schwartz, B. B. and Foner, S., IEEE Trans. Magn., MAG-21, 764 (1985).

(ROB81) -Roberge, R., Superconductor Material Science (Ed. Foner, S. and Schwartz, B. B.), Plenum Press, New York, USA,

Chapter 6, 389 (1981).

(SEK81) -Sekine, H., Takeuchi, T. and Tachikawa, K., IEEE Trans. Magn., MAG-17, 383 (1981).

(SHA75) -Sharma, R.G and Alekseevskii, N. E., J. Phys., B, 1783 (1975).

(SHA85) -Sharma, R. G., Reddy, Y.B. and Krishna, M. M., Proc. Solid State Phys. Symp., 28C, 147 (1985).

(SHA87) -Sharma, R.G., "Review on the fabrication techniques of A-15 superconductors", Cryogenics, 27, pp. 361 (1987).

(SMA85) -Smathers, D. B., Marken, K. R., Lee, P. J., Larbalestier, D. C., MacDonald, W. K., and O Larey, P. M., IEEE Trans. Magn., MAG-21, 1130 (1985)

(SUE82) -Suenaga, M., Okuda, S., Sabatini, R., Itoh, K. and Luhman, T. S., Adv. Cryog. Eng., Plenum Press, New York, USA, 28, 379 (1982).

(SUE85) -Suenaga, M., "Optimization of Nb<sub>3</sub>Sn", IEEE Trans. Magn., MAG-21, pp. 1122 (1985).

(SUE85b) -Suenaga, M., Klamut, C. J., Higuchi, N. and Kuroda, T., IEEE Trans. Magn., MAG-21, 305 (1985).

(TAC70) -Tachikawa, K., Proc. Int. Cryog. Eng. Conf., Iliffle Science and Technical Publications, 339 (1970).

(TAC81) -Tachikawa, K., Asano, T. and Takeuchi, T., Appl Phys. Lett., 37, 766 (1981).

(TSU73) -Tsuei, C.C., Science, 180 (1973).

- (TSU75) -Tsuei,C.C., IEEE Trans. Magn., MAG-11, 272 (1975).
- (VER78) -Verhoeven, J. D., Finnemore, D. K., Gibson, E. D., Ostenson, J. E. and Goodrich, L. F., Appl. Phys. Lett., 33, 101 (1978).
- (VER79) -Verhoeven, J. D., Schmidt, F.A., Gibson, F. D., Ostenson, J. E.,and Finnemore, D. K., Appl. Phys. Lett , 35, 555 (1979)
- (VER83) -Veringa, H., Hoogendam, P. and van Wees, A.C.A., IEEE Trans. Magn., MAG-19, 773 (1983).
- (VER84) -Veringa, H., Hornsveld, E.M. and Hoogendam, P., Adv Cryog Eng., Plenum Press, New York, USA, 30, 813 (1984).
- (WEE83) -van Wees, A.C.A., Hoogendam, P. and Veringa, H., IEEE Trans. Magn , MAG-19, 556 (1983).
- (YAM82) -Yamasaki, H. and Kimura, Y., "Fabrication of Nb<sub>3</sub>Sn superconductors by the solid-liquid diffusion method using Sn rich CuSn alloy", Cryogenics, February, pp. 89 (1982).
- (YAM82a) -Yamasaki, H., Umeda, M., Watanabe, M. and Kimura,Y., "Critical current densities of the multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn superconductors produced by the solid-liquid diffusion method", J. Appl. Phys., 53, 7479 (1982).
- (YOS83) -Yoshida, Y., Togano, K. and Tachikwa, Appl. Phys Lett., 43, 129 (1983).
- (YOS85) -Yoshizaki, K., Wakata, M., Miyashita, S., Fujiwara, F., Taguchi, O., ImaiJumi, M. and Hashimoto, Y., IEEE Trans. Magn , MAG-21, 301 (1985).

(ZALB4) -Zalesk, A. J. and Foner, S., Appl. Phys. Lett , 44,  
1098 (1984).

(ZEI85) -Zeitlin, B. A., Dzeryansk, G. M., and Hemachalam, K.,  
IEEE Trans. Magn., MAG-21, 283 (1985).



TABELA I.1. Supercondutores A-15 tecnologicamente importantes.

A-15	$T_c$ (K)	$H_{c2}$ (T) at 4.2 K
Nb <sub>3</sub> Sn	18.3	22.5
Nb <sub>3</sub> Al	19.0	29.5
Nb <sub>3</sub> Ge	23.0	37.0
Nb <sub>3</sub> Ga	20.3	33.5
V <sub>3</sub> Ga	15.0	22.0
V <sub>3</sub> Si	17.1	22.5

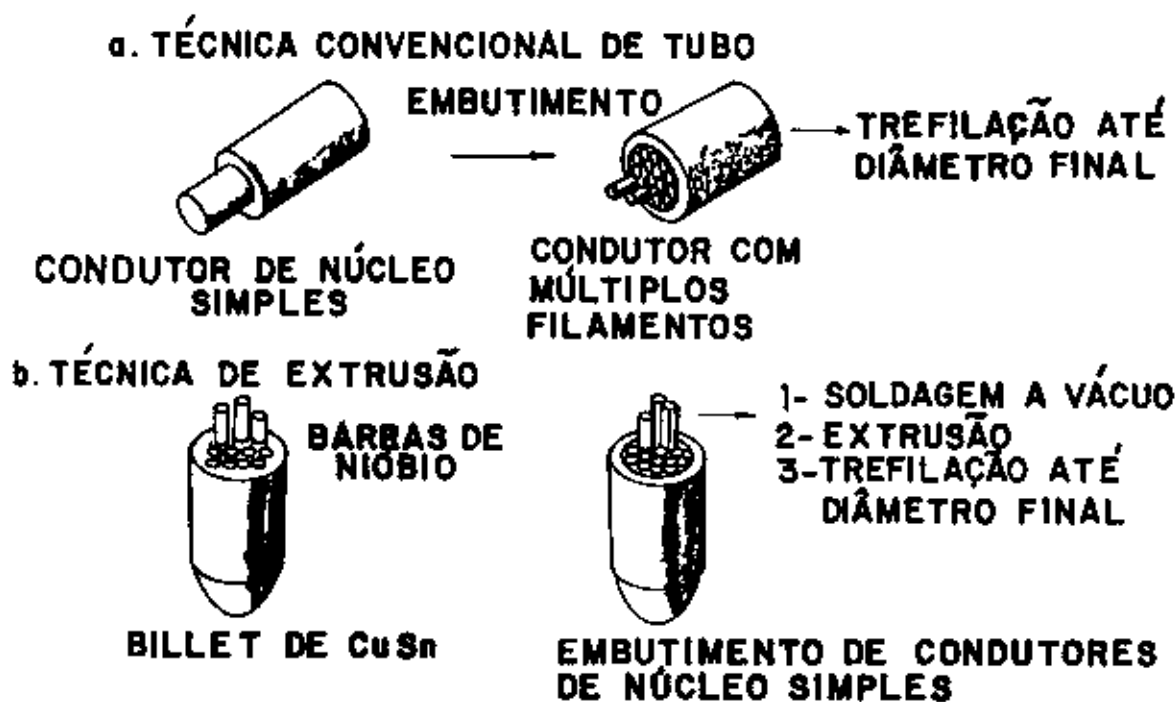


FIG. I.1. TÉCNICA CONVENCIONAL DE TUBO E DE EXTRUSÃO PARA MÉTODO DO BRONZE

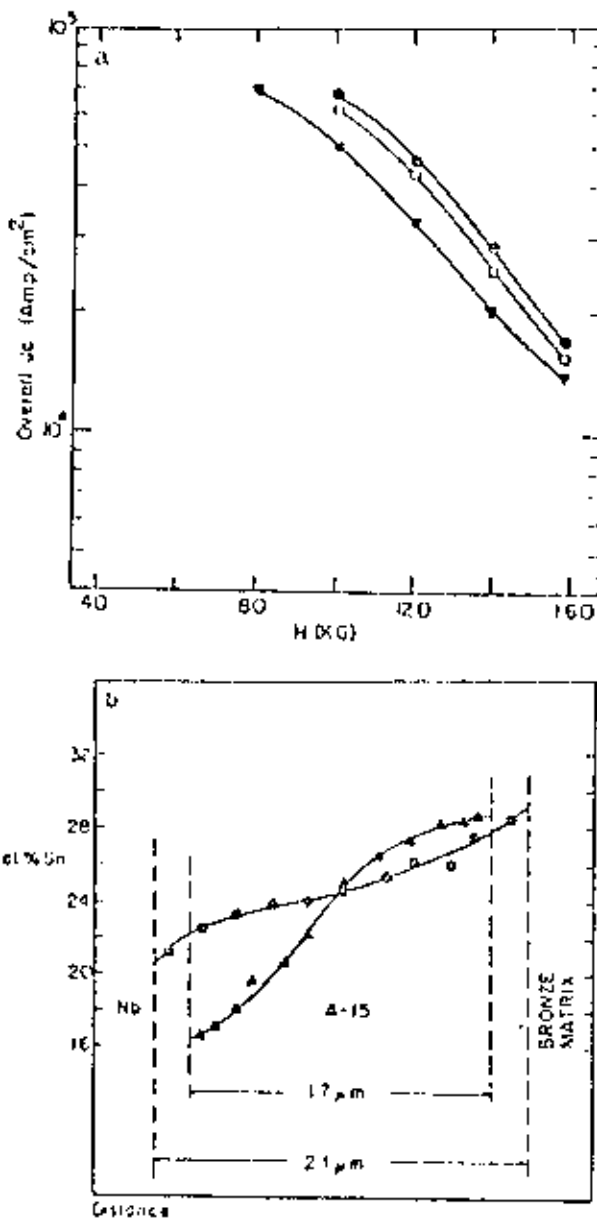


FIGURA 1.2. (a) Tratamento de dois estágios ( $700^\circ\text{C}$  por 4 dias +  $730^\circ\text{C}$  por 2 dias) leva a um aumento de  $J_c$  nos supercondutores multifilamentares de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  com 2869 filamentos processados pelo método bronze pela AIRCO, quando comparado com o tratamento térmico simples.  $\bullet$   $700^\circ\text{C}$  por 4 dias +  $730^\circ\text{C}$  por 2 dias,  $\circ$   $700^\circ\text{C}$  por 4 dias +  $730^\circ\text{C}$  por 2 dias e  $\nabla$   $730^\circ\text{C}$  por 2 dias. (b) O perfil composicional da camada de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  também melhora com o tratamento térmico de dois estágios para o mesmo supercondutor bronze da AIRCO.  $\bullet$   $700^\circ\text{C}$  por 4 dias +  $730^\circ\text{C}$  por 2 dias e  $\blacktriangle$   $650^\circ\text{C}$  por 16 dias +  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas.

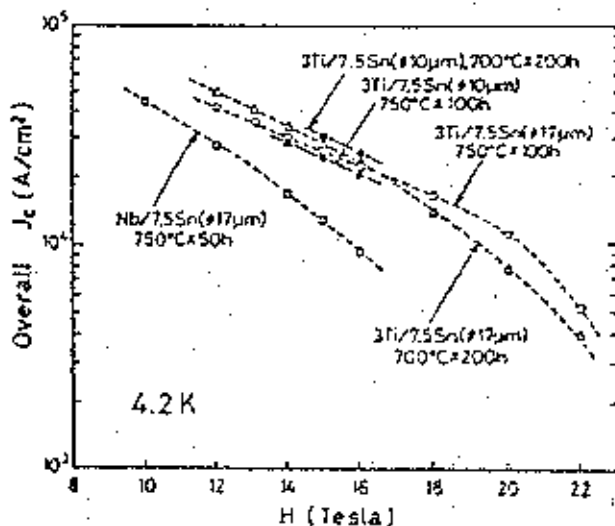


FIGURA 1.3. Adição de 3%at Ti no núcleo de nióbio aumenta o  $J_c$  total dos fios compostos contendo 6289 filamentos de  $10\ \mu\text{m}$  de diâmetro e 331 filamentos de  $17\ \mu\text{m}$  de diâmetro.

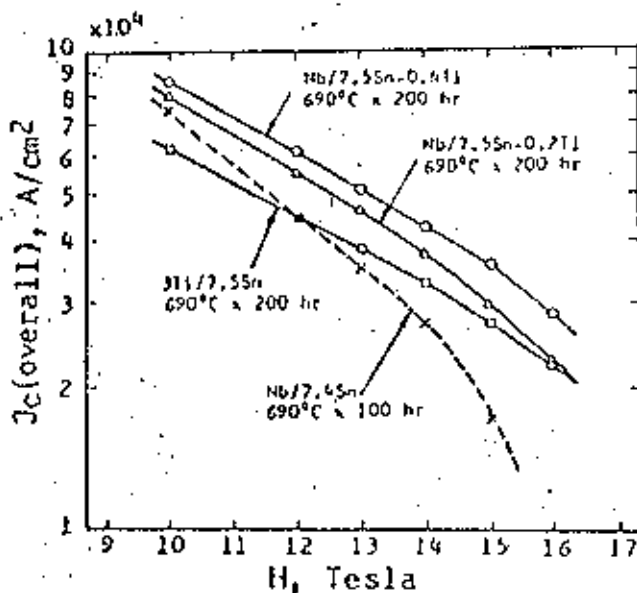


FIGURA 1.4.  $J_c$  total em 4.2 K para fio composto de Nb<sub>3</sub>Sn com 31x331 filamentos de  $4.7\ \mu\text{m}$  de diâmetro aumenta significativamente em altos campos quando 0.4%atTi é adicionado na matriz de Cu-7.5%atSn.

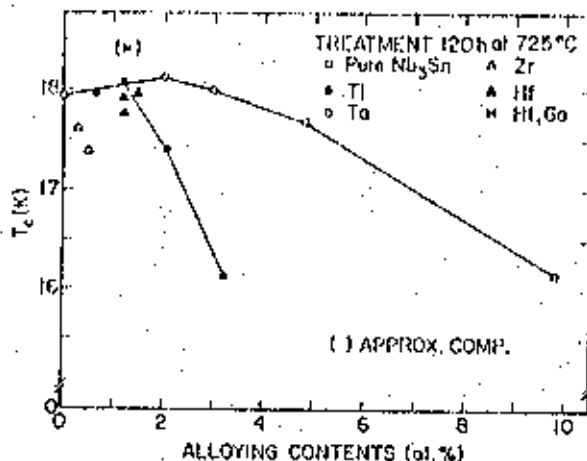
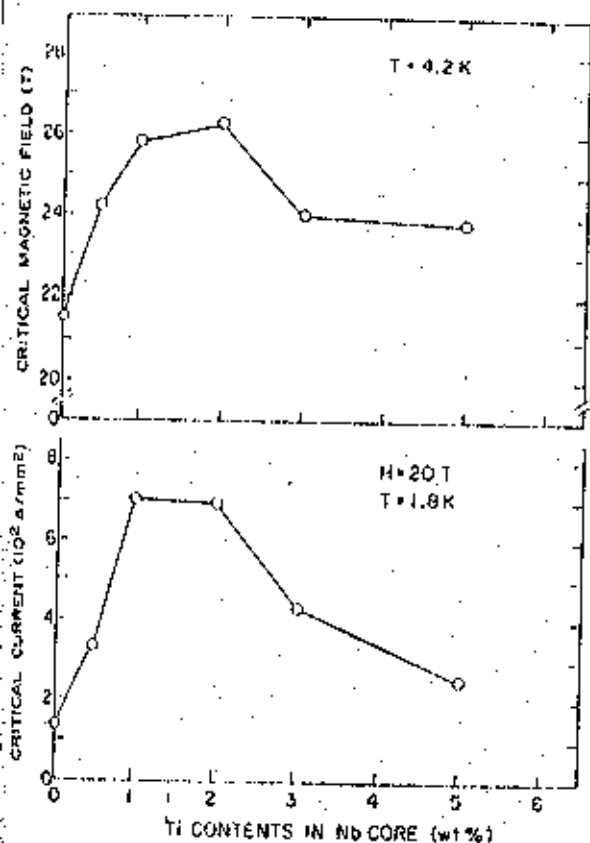
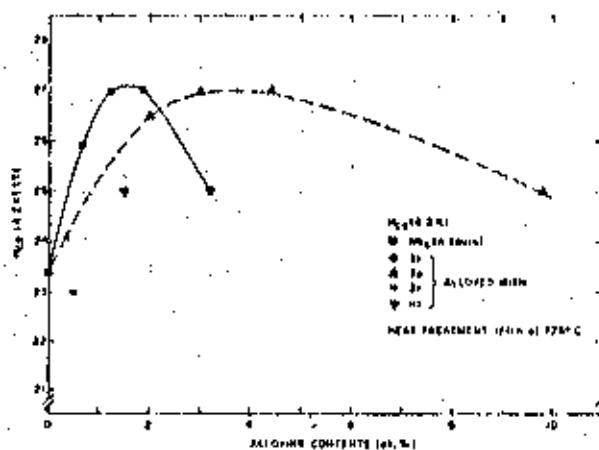


FIGURA 1.5. Temperatura crítica  $T_c$  versus o conteúdo de dopantes no processo do bronze. Todas as medidas foram feitas para os espécimes sem matriz.



(a)



(b)

FIGURA 1.6. (a)  $H_{c2}$  e  $I_c$  em 20 Teslas e 1.8 Kelvins versus o conteúdo de Ti no núcleo de Nb no processo do bronze. Todas as medidas foram feitas com a matriz nos espécimes.

(b)  $H_{c2}$  em 4.2 Kelvins para  $Nb_3Sn$  processo do bronze versus conteúdo de vários dopantes. Todas as medidas foram feitas com a matriz de bronze removida.

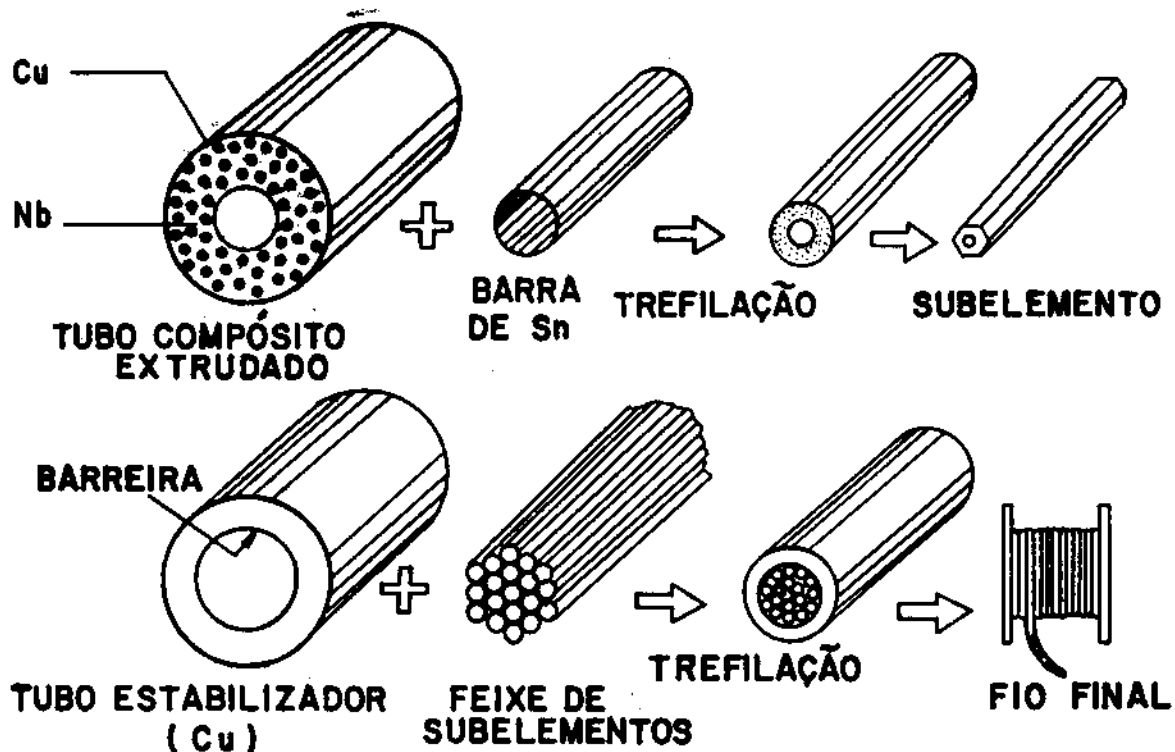


FIG. I. 7. COMPONENTES ESSENCIAIS DE UM PROCESSO DE ESTANHO INTERNO

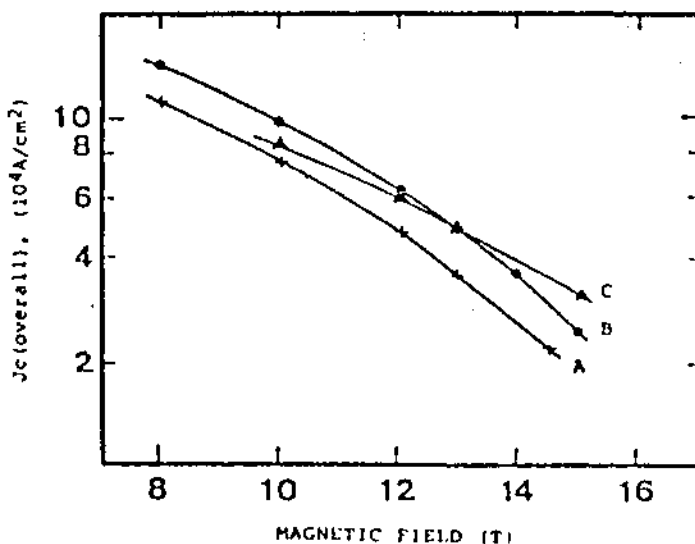


FIGURA I.8.  $J_c$  total para fios de  $Nb_3Sn$  processados por estanho interno com adições de índio e titânio versus campo magnético (4.2 K, reação a 750°C). A, 50 h, fio de  $Nb_3Sn$  puro; B, 50 h, fio com adição de índio; C, 40 h, fio com adição de titânio. A composição da matriz para a curva B é Cu-14.9%pSn-1.7%pIn e para a curva C é Cu-20.2%pSn-0.23%pTi.

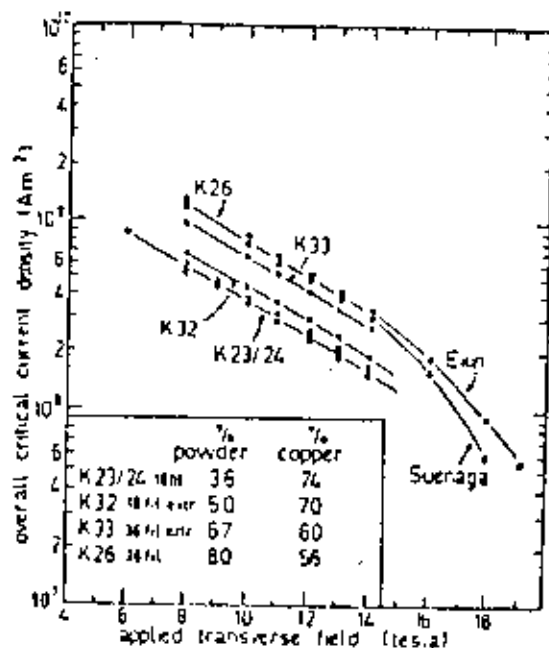


FIGURA I.9.  $J_c$  total para supercondutor de  $Nb_3Sn$  produzido pelo método ECN.

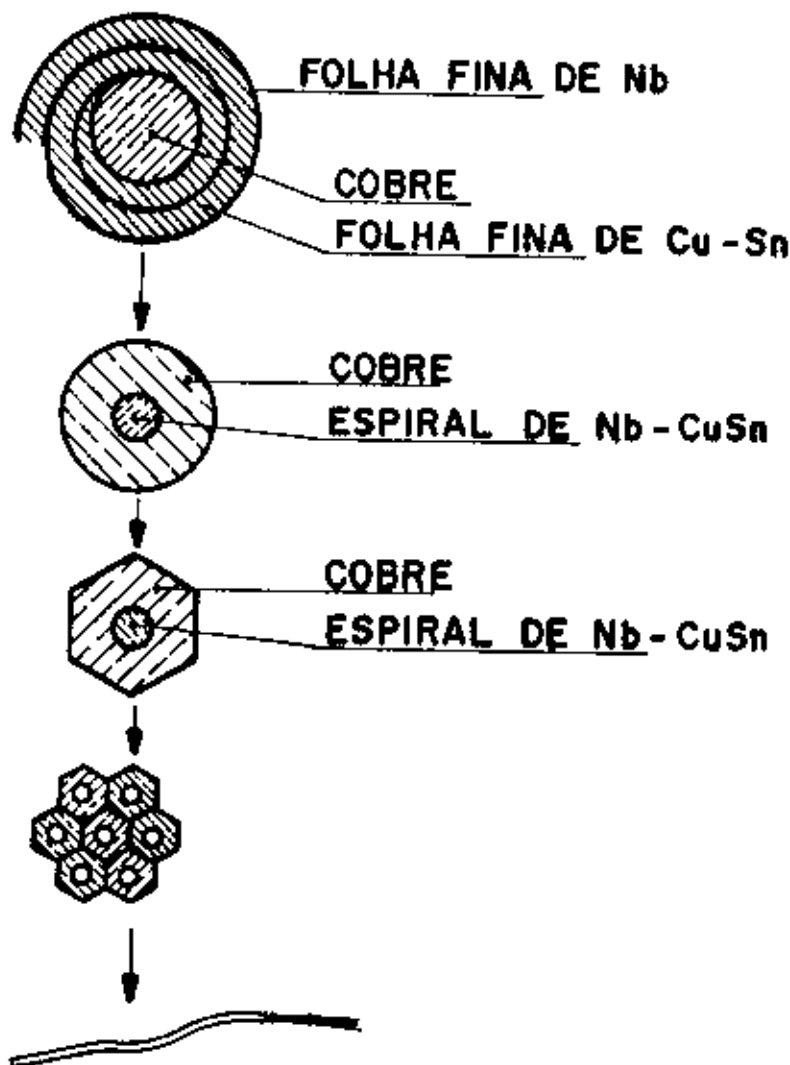


FIG. I 10-TÉCNICA DE FABRICAÇÃO "JELLY-ROLL" SEGUIDA PELA ENEA (FRASCATI). DESENHO ESQUEMÁTICO.

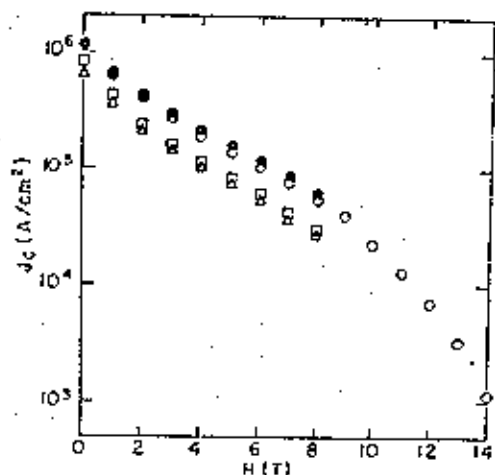


FIGURA I.11.  $J_c$  total dos fios compostos de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn de 1.5 mm de diâmetro usando 20%Nb e adicionando Sn ou por deposição ou por núcleo interno. Tratamento térmico foi a 550°C por 5 dias.

△, fundido a arco e com deposição externa de Sn, 10% Sn; □, fundido a arco e com núcleo de Sn, 13% Sn, ●, fundido a arco e com deposição externa de Sn, 20% Sn.

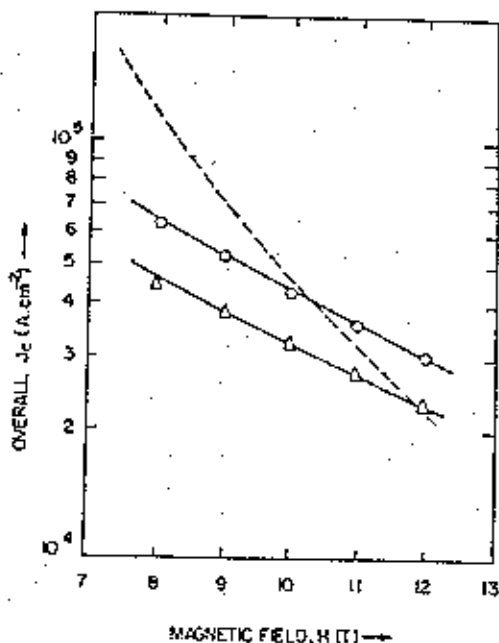


FIGURA I.12.  $J_c$  total versus H para Cu-20%Nb-36 a 37% vol Sn para fios compostos feitos pelo método "in-situ" e reagidos a 550°C por 160 horas. ---- composto com 30%Nb, ○ composto com 36%vol Nb e △ 37%vol Nb.

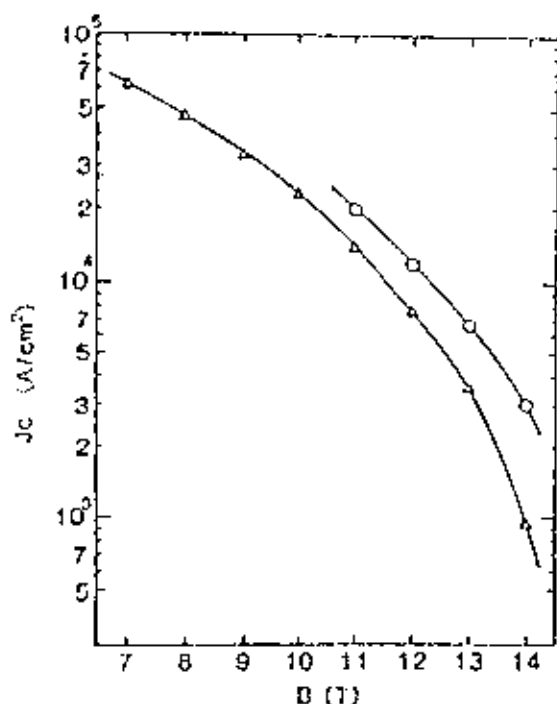


FIGURA I.13.  $J_c$  total (excluindo a barreira de Nb e o cobre estabilizador) para fios multifilamentares de Cu-22%Nb, 550°C por 165 horas versus campo magnético.  $\circ$ , 7 núcleos de Sn, 10.0% Sn, 1.26 mm de diâmetro;  $\Delta$ , núcleo simples de Sn, 14.5% Sn, 0.62 mm de diâmetro

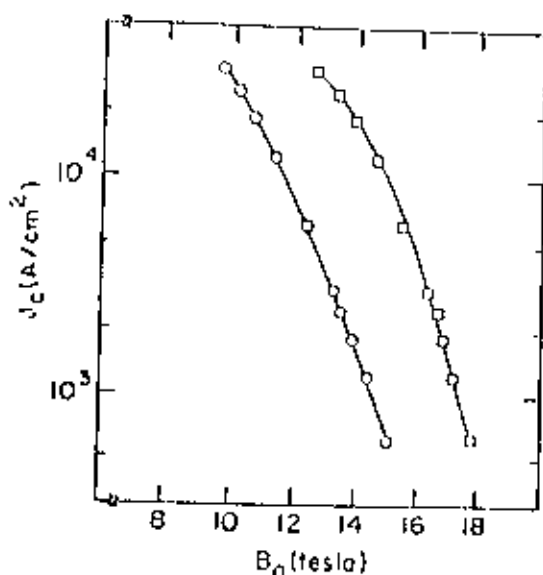


FIGURA I.14.  $J_c$  total versus campo magnético aplicado em 4.2 K para materiais Cu-Nb-Sn produzidos por metalurgia do pó (M/P).  $\circ$  Cu-35%Nb-19%Sn (2r-Cu);  $\square$ , Cu-35%Nb-26%Sn (Be-Cu).



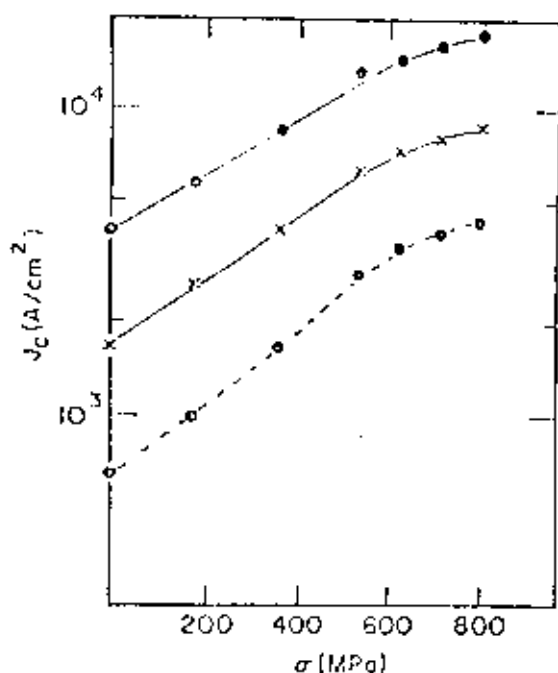


FIGURA I.15.  $J_c$  total versus tensão aplicada a 4.2 K e diferentes campos magnéticos para 35%P(Cu-Nb) - 25%P(Sn) processados por M/P fabricados com Be-Cu. ●, 16 Teslas; x, 17 Teslas e ○, 18 Teslas.

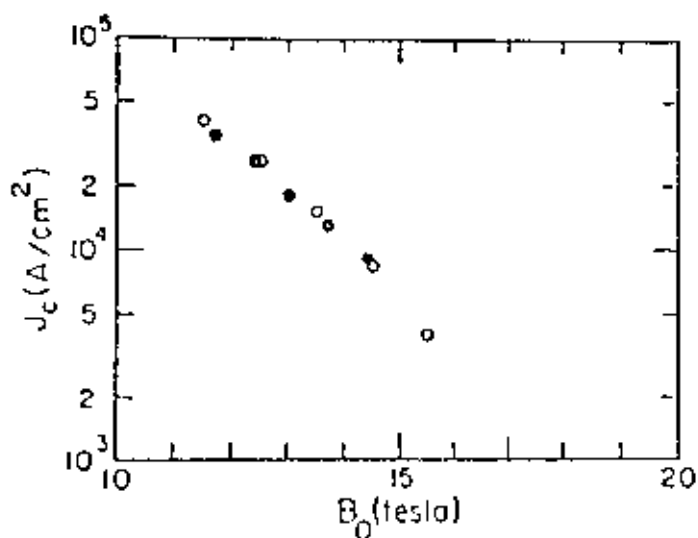


FIGURA I.16.  $J_c$  total versus campo magnético para Nb<sub>3</sub>Sn com 19 filamentos processado por M/P, cada filamento com um núcleo de Sn e tratado termicamente a 650°C por 2 dias. ●, resultados para um pequeno magneto de teste; ○ dados para amostras curtas.

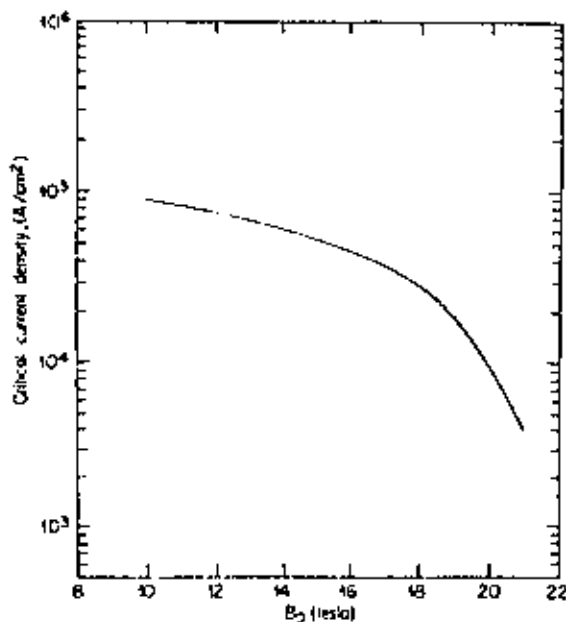


FIGURA I.17.  $J_c$  total versus campo magnético para um supercondutor de  $Nb_3Sn$  preparado pela técnica de infiltração.

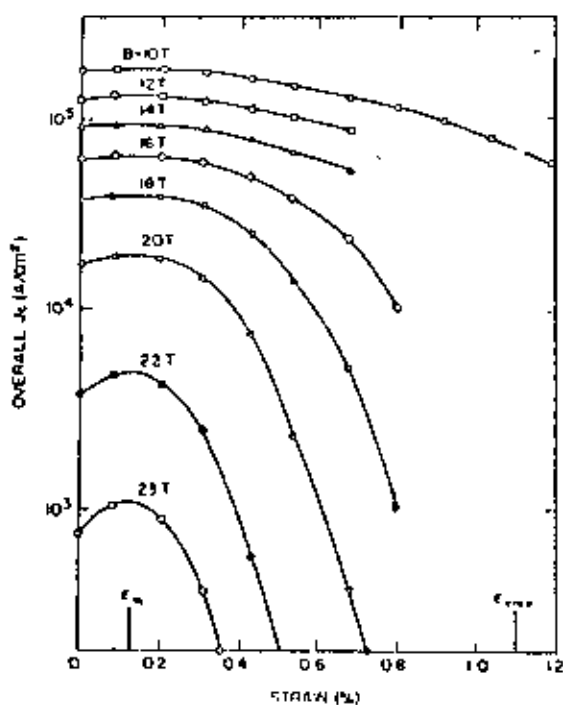


FIGURA I.18.  $J_c$  total para fio (Nb-1%atTa) - B%atSn infiltrado por líquido versus campo magnético e deformação uniaxial a 4.2 K.

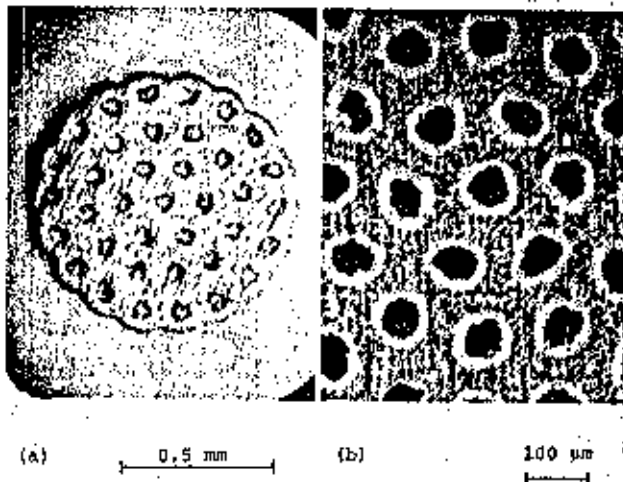


FIGURA I.19. Micrografia de um fio multifilamentar produzido pelo método da difusão sólido-líquido. (a) vista geral de um fio de 37 núcleos antes do tratamento térmico; (b) vista das camadas de  $Nb_3Sn$  na matriz de Nb depois do tratamento térmico.

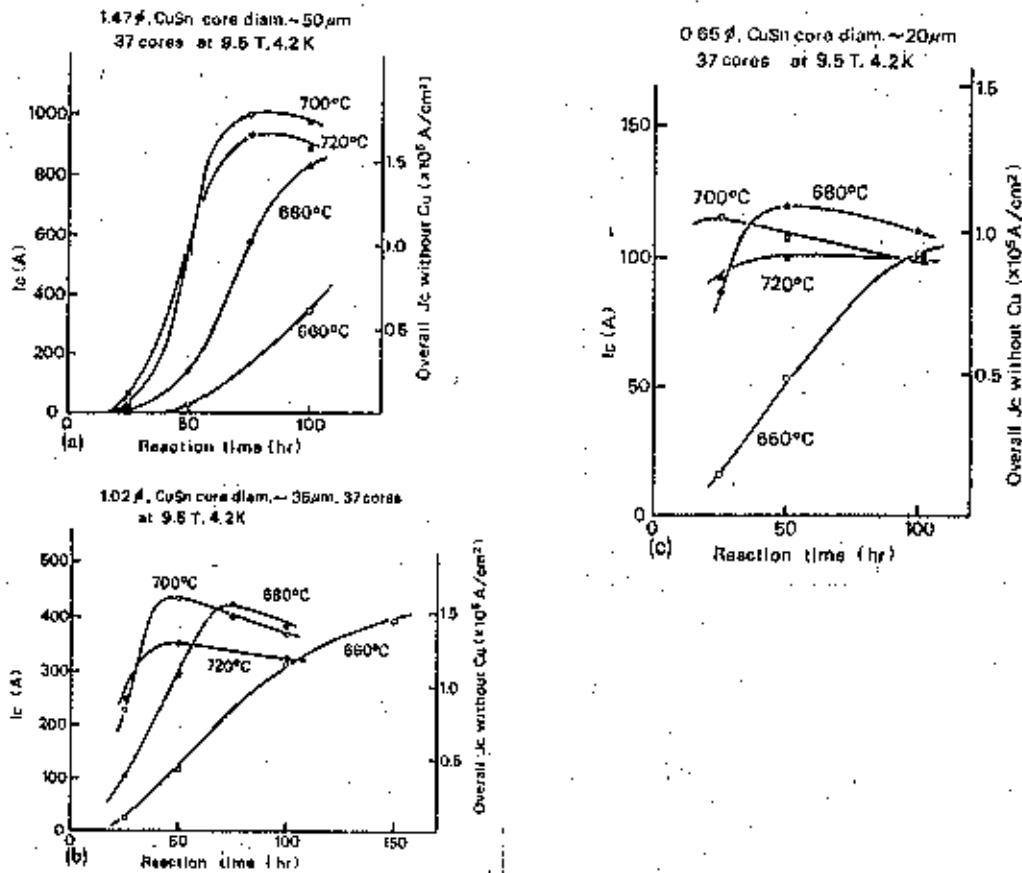


FIGURA I.20. Correntes críticas a 9.5 Teslas versus o tempo de reação. (a) fio com 1.47 mm de diâmetro; (b) fio com 1.02 mm de diâmetro e (c) fio com 0.65 mm de diâmetro.

# 超電導 10T マグネット

SUPERCONDUCTING Nb<sub>3</sub>Sn MAGNET

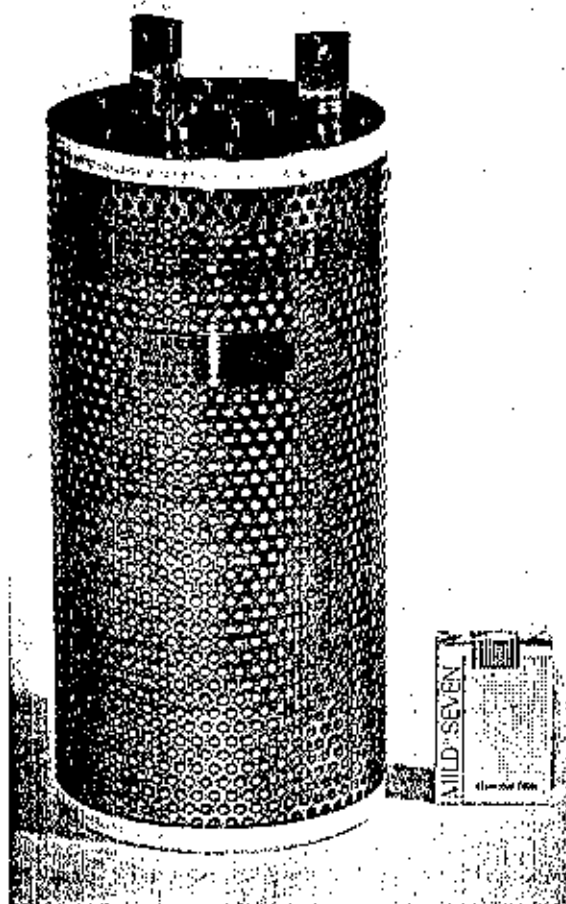
● 安定性が良く、10T超電界を容易に発生

● 形状が非常にコンパクトで、液体ヘリウム消費量を大幅に削減

● 製造法 Nb<sub>3</sub>Sn 線を用いたので、導体の臨界電流密度が高く安定

● テープマグネットのように入磁とステリシスが早く、磁場立ち上がり時間短縮

● 製造方法は NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn 両コイルのシリーズ電源のため 1台



● Stable in performance and easily energized up to a 10 Tesla magnet field

● Compact in size and economical in liquid helium consumption

● Nb<sub>3</sub>Sn wire has a very high critical current density, because it is made by solid-liquid diffusion method.

● Does not generate magnetic hysteresis like magnets made with super-conducting tape and shortens the energizing time.

● Operated using only one DC power source in series with NbTi and Nb<sub>3</sub>Sn coils.

中心磁場	10T	Central magnetic field
動作電流	150A	Operating current
マグネット有効内径	40mmφ	Inner diameter
外径	180mmφ	Outer diameter
高さ	340mm	Length
蓄積エネルギー	50KJ	Stored Energy
磁場均一性	0.1% / 10mmDSV	Magnetic field uniformity
マグネット重量	27kg	Weight

 住友電工

FIGURA I.21. Magneto supercondutor de Nb<sub>3</sub>Sn produzido pelo método da difusão sólido-líquido pela Sumitomo Electric.

## CAPÍTULO II - FABRICAÇÃO DO FIO SUPERCONDUTOR MULTIFILAMENTAR DE $Nb_3Sn$ .

De acordo com o que foi visto no capítulo anterior, o método a ser utilizado na produção do fio de  $Nb_3Sn$  será o método da difusão sólido-líquido.

No processo de produção de fios por esse método, vários parâmetros precisam ser otimizados para que se obtenha as melhores características supercondutoras visando aplicações mais seguras. Esses parâmetros são:

1. Razão de volume de Nióbio para filamento de  $SnCu$ : Essa razão influencia a quantidade de  $Nb_3Sn$  formado durante o tratamento térmico e também o grau de deformação compressiva na camada de  $Nb_3Sn$  quando o compósito é resfriado até 4.2 Kelvins. A deformação compressiva é causada por uma diferença na contração térmica do  $Nb_3Sn$  e da matriz.

2. Condição de tratamento térmico: O tratamento térmico de compósitos de  $Nb_3Sn$  é o mais crucial parâmetro que possibilita altos valores de densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) através do controle de três fatores metalúrgicos:

2.1. O volume da casca central de grãos finos da camada de  $Nb_3Sn$ , que aumenta com a temperatura e a duração do tratamento térmico;

2.2. Tamanho médio do grão de  $Nb_3Sn$ , que influencia  $J_c$  diretamente, é mantido pequeno desde que é conhecido que os contornos de grãos são os mais efetivos aprisionadores de fluxo magnético nesse supercondutor. Uma temperatura de reação menor favorece uma estrutura de grãos finos. As temperaturas de reação ótimas conhecidas para  $Nb_3Sn$  estão entre 650-700°C, dependendo do tamanho do filamento e outros parâmetros;

2.3. O perfil composicional da camada A-15. O Sn mostra um degrau de variação de concentração com um máximo no fim da camada

de SnCu quando o compósito é tratado termicamente à temperaturas comparativamente baixas. Uma temperatura de reação mais alta contribui para uma composição mais constante na camada A-15 que leva a maiores valores do campo magnético crítico superior  $H_{c2}$  e portanto altos  $J_c$ . Uma combinação de dois tratamentos térmicos é preferida - uma temperatura de reação menor leva a grãos finos seguida de uma reação à temperatura mais alta que melhora a composição da camada A-15.

3. Tamanho de filamento: Um tamanho de filamento menor requer um "menor" tratamento térmico (ou em temperaturas mais baixas ou em tempos de tratamento mais curtos) sendo importante, portanto, para se conseguir altos  $J_c$ . Esse procedimento também corta em muito os custos de processo.

4. Adições de elementos: Adições de terceiros elementos ao núcleo e/ou à matriz têm se mostrado um método muito eficaz de aumentar  $J_c$ , particularmente em altos campos magnéticos aplicados. O material adicionado ou refina os grãos de A-15 e aumenta  $J_c$  em campos magnéticos acima de 10 T, ou aumenta  $H_{c2}$  que é responsável por altos  $J_c$  em altos campos. Melhorias sensíveis na capacidade de transporte de corrente nos materiais supercondutores produzidos pelo método da difusão sólido-líquido e por outros métodos têm sido conseguidas através da otimização desses parâmetros de adição de elementos (SUEB5). No presente trabalho esse parâmetro não será tratado por envolver condições de produção que fogem do escopo de um trabalho de mestrado. Esse trabalho será deixado para uma abordagem futura.

No presente trabalho não serão levadas em consideração a adição de terceiro elemento e o comportamento do condutor frente a deformações (tensões) aplicadas.

Antes de descrever a fabricação do fio, é necessário discutir alguns resultados experimentais que serão muito úteis à determinação da composição e tamanho dos filamentos de SnCu, à otimização de  $J_c$  do fio e ao entendimento da formação do Nb<sub>3</sub>Sn durante o processo de tratamento térmico.

## II.1. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ESTANHO.

A importância do Cu na liga SnCu que forma os núcleos dos filamentos reside no fato que o Sn é mais dútil que o Cu e o Nb puros e no processo de deformação mecânica o Sn é deformado preferencialmente. Na figura II.1 pode-se ver a variação da dureza dos materiais envolvidos com relação à taxa de redução em área no trabalho a frio (NAG81).

A figura II.2 (OKUBO) mostra os resultados das medidas de corrente crítica para condutores produzidos pelo método sólido-líquido em função da concentração de Sn na liga SnCu. Nessa figura pode-se ver que ligas com alta concentração de estanho têm altos valores de corrente crítica. Uma outra propriedade a ser notada é o aumento rápido da corrente crítica especialmente nas amostras de alto estanho, se o tempo de tratamento térmico é mais longo.

No caso de 88 e 93%Sn, a corrente crítica se torna saturada se o tempo de tratamento térmico é 50 horas ou mais. No caso de tratamentos térmicos de 50 a 100 horas, a corrente crítica mostra um pico em 93%Sn, isto é, Sn-7%Cu.

Desde que o diâmetro do fio e a razão de Cu são as mesmas para todas as amostras, as densidades de corrente crítica totais excluindo o Cu estabilizador mostram os mesmos comportamentos da figura II.2. As propriedades superiores da reação sólido-líquido são devidas à alta taxa de difusão da fase líquida e ao alto conteúdo de estanho nos filamentos.

## II.2. EFEITO DO TAMANHO DO NÚCLEO DE SnCu.

No caso do processo do bronze com liga rica em Cu, foi visto no capítulo anterior que é essencial diminuir o tamanho dos filamentos de Nb para cerca de 3 micra visando aumentar a densidade de corrente crítica.

No processo de difusão sólido-líquido, que usará núcleos de liga Sn7%<sub>p</sub>Cu (seção II.1), a camada espessa de Nb<sub>3</sub>Sn é formada em tempos de tratamento térmico menores que 100 horas, tempos tão longos, que não é necessário diminuir drasticamente o tamanho dos núcleos, mas é necessário que o tamanho do núcleo não seja muito grande visando obter estabilidade adiabática (OKUBO).

Pode-se ver o comportamento dos condutores com respeito ao tamanho dos filamentos de SnCu na figura II.3 que mostra a variação da densidade de corrente crítica J<sub>c</sub> versus o tempo de tratamento térmico. Nota-se que é necessário mais tempo para aumentar J<sub>c</sub> no caso de núcleos maiores, mas todas as curvas coincidem com o mesmo valor quando o tratamento térmico excede 50 horas.

Então, a densidade de corrente crítica J<sub>c</sub> total tende a não ter relação com o tamanho do filamento no caso de tratamentos longos e apresenta relação somente com a temperatura do tratamento, como é mostrado mais claramente na figura II.4. Acima de 690°C não há dependência de tamanho e a densidade de corrente crítica J<sub>c</sub> é constante, o que significa que a reação foi realizada tanto quanto possível. Mas em temperaturas abaixo de 690°C pode-se ver a influência de tamanho.

Como é mostrado na figura II.3, a formação de Nb<sub>3</sub>Sn é lenta no caso de diâmetro de núcleo maior e tratamento térmico curto.

Para produção de fios de Nb<sub>3</sub>Sn visando aplicações com alta corrente deve-se escolher as condições onde a formação de Nb<sub>3</sub>Sn seja saturada para obter altas densidades de corrente e resultados reprodutíveis. Um dos pontos principais é diminuir ao máximo o custo e o tempo de produção e isso pode ser obtido, como foi visto, fazendo-se uma combinação de tamanho de filamento e temperatura de reação que possibilite a obtenção do fio final o mais rápido e com o menor custo possível. Com isso, procurou-se diminuir o tamanho dos núcleos de SnCu abaixo de 40 micra (figura II.3).



### II.3. PRODUÇÃO DO FIO DE Nb<sub>3</sub>Sn.

Com base nos dados das seções precedentes pode-se calcular os parâmetros de produção do fio de Nb<sub>3</sub>Sn pelo método da difusão sólido-líquido.

Na figura II.5 e na figura II.6 pode-se ver a programação de produção do fio de Nb<sub>3</sub>Sn com 42 filamentos de Sn7%pCu do presente trabalho.

O tubo de cobre que foi utilizado como estabilizador e como "container" dos filamentos era de alta condutividade e isento de oxigênio (OFHC) com diâmetro externo de 15 mm e espessura de parede de 1 mm.

A sequência de fabricação consiste na montagem dos monofilamentos, do primeiro embutimento com sete monofilamentos e do segundo e último embutimento com 42 filamentos.

O monofilamento foi produzido com a utilização de um tubo de nióbio preparado com diâmetro externo de 28 mm e um furo central de 8 mm de diâmetro onde foi introduzida uma barra de liga Sn7%pCu com 7,9 mm de diâmetro. Esse conjunto inicial de 130 mm de comprimento foi deformado por forjamento rotativo até diâmetro externo de 4,0 mm e cortado em pedaços de 2 metros de comprimento que seriam usados no primeiro embutimento.

No primeiro embutimento, 7 monofilamentos de Nb+Sn7%pCu foram arranjados dentro de um pedaço do tubo de cobre OFHC já mencionado e o conjunto foi deformado até diâmetro externo de 4,0 mm e novamente cortado em pedaços de 2 metros de comprimento que seriam usados no segundo embutimento.

No segundo embutimento, 6 multifilamentos de 7 filamentos de Nb+Sn7%pCu obtidos no primeiro embutimento foram arranjados dentro de um tubo de cobre idêntico ao anterior juntamente com um núcleo de cobre OFHC de 3,7 mm de diâmetro. Esse multifilamento final têm, então,  $6 \times 7 = 42$  filamentos de Sn7%pCu. Esse compósito foi deformado até o diâmetro de fio final de 1,0 mm.

Após as deformações mecânicas realizadas, o fio final foi tratado termicamente para a produção das camadas de Nb<sub>3</sub>Sn a partir dos núcleos de SnCu e foram feitas as medidas de caracterização supercondutora das amostras.

A partir desse ponto, no presente capítulo, passar-se-á a descrever os cálculos de produção e cada uma das etapas acima com mais detalhes. As medidas experimentais serão tratadas no próximo capítulo.

### II.3.1. CÁLCULOS DE PRODUÇÃO DO FIO.

Utilizando-se a conservação de massa dos materiais que estão sendo deformados mecânicamente, pode-se determinar as características do fio final, tais como: diâmetro final do filamento de SnCu, razão de Cu para supercondutor, razão de Cu para não-Cu e comprimento final do fio.

De acordo com os melhores dados experimentais obtidos na literatura existente sobre o assunto, procurou-se obter um fio com razão de Nb/SnCu de aproximadamente 12 (NAGBI) e razão Cu/não-Cu da ordem de 2.

Os cálculos de deformação e distribuição são os seguintes:

#### a) Tubo de Cobre

diâmetro externo = 15 mm	$A_{ext}$	= 176,71 mm <sup>2</sup>
diâmetro interno = 13 mm	$A_{int}$	= 132,73 mm <sup>2</sup>
	$A_{seção}$	= 43,98 mm <sup>2</sup>

#### b) Monofilamento

diâmetro inicial do Nb = 28 mm	
diâmetro final do Nb = 4,0 mm	

$(\pi/4)(28)^2$	-----	$(\pi/4)(7,9)^2$	$(\phi_{SnCu})^2$	= 1,2737
$(\pi/4)(4)^2$	-----	$(\pi/4)(\phi_{SnCu})^2$	$\phi_{SnCu}$	= 1,129 mm

Comprimento inicial = 130 mm

$(\pi/4)(28)^2$	-----	130 mm	$L_{final}$	= 6,37 m
$(\pi/4)(4,0)^2$	-----	$L_{final}$		

## c) Primeiro embutimento (7 monofilamentos)

- Antes da deformação até 4 mm diâmetro:

$$A_{SnCu} = (\pi/4)(1,129)^2 \times 7 = 7,01 \text{ mm}^2$$

$$A_{Nb} = (\pi/4)(4,0)^2 \times 7 - 7,01 = 80,96 \text{ mm}^2$$

$$A_{Cu} = 43,98 \text{ mm}^2$$

$$A_{total} = 7,01 + 80,96 + 43,98 = 131,94 \text{ mm}^2$$

- Após deformação:

$$131,94 \text{ ----- } (\pi/4)(4)^2 \times 7$$

$$(\pi/4)(4)^2 \text{ --- } A_{Nb+SnCu}$$

$$A_{Nb+Cu} = 8,38 \text{ mm}^2$$

$$\phi_{Nb+SnCu} = [(8,38 \times 4)/(7 \times \pi)]^{1/2}$$

$$\phi_{Nb+SnCu} = 1,23 \text{ mm}$$

$$131,94 \text{ ----- } 7,01$$

$$(\pi/4)(4,0)^2 \text{ --- } A_{Cu}$$

$$A_{SnCu} = 0,67 \text{ mm}^2$$

$$\phi_{SnCu} = [(0,67 \times 4)/(7 \times \pi)]^{1/2}$$

$$\phi_{SnCu} = 0,348 \text{ mm}$$

$$131,94 \text{ ----- } 43,98$$

$$(\pi/4)(4,0)^2 \text{ --- } A_{Cu}$$

$$A_{Cu} = 4,19 \text{ mm}^2$$

## d) Segundo embutimento (42 filamentos)

- Antes da deformação até 2 mm diâmetro:

$$A_{SnCu} = 6 \times 0,67 = 4,02 \text{ mm}^2$$

$$A_{Nb} = 6 \times 8,38 - 4,02 = 46,26 \text{ mm}^2$$

$$A_{Cu} = 6 \times 4,19 + 43,98 + \pi(3,7)^2/4 = 79,87 \text{ mm}^2$$

$$A_{total} = 4,02 + 46,26 + 79,87 = 130,15 \text{ mm}^2$$

- Após deformação

$$130,15 \text{ ----- } 8,38/7$$

$$(\pi/4)(1)^2 \text{ ----- } A_{fil \text{ Nb+SnCu}}$$

$$A_{fil \text{ Nb+SnCu}} = 7,22 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$$

$$\phi_{fil \text{ Nb+SnCu}} = 95,9 \text{ } \mu\text{m}$$

$$130,15 \text{ ----- } 0,67/7$$

$$(\pi/4)(1)^2 \text{ ----- } A_{SnCu}$$

$$A_{SnCu} = 5,78 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$$

$$\phi_{SnCu} = 27,1 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\text{Cu} : \text{Nb} : \text{Sn}7\% \text{pCu} \equiv 79,87 : 46,26 : 4,02$$

$$19,9 : 11,5 : 1$$

Para determinar uma estimativa da área de supercondutor produzida, pode-se usar o seguinte procedimento:

$$A_{SnCu}/A_{Nb} = 1/11,5 = 0,087$$

$$\text{Balanço de massa: } m_{Nb} = 93 \times 3 = 279 \text{ g}$$

$$m_{SnCu} = 118,7 \times 0,93 + 63,55 \times 0,07 = 114,84 \text{ g}$$

$$m_{SnCu}/m_{Nb} = 114,84/279 = 0,412$$

$$A_{SnCu}/A_{Nb} = (114,84/7,4162)/(279/8,4) = 0,466$$

$$\text{A fração } F = 0,087/0,466 = 0,187 \text{ de Nb será reagida.}$$

$$A_{Sc} = 0,187 \times 46,26 = 8,63 \text{ mm}^2$$

$$A_{Cu}/A_{\text{não-Cu}} = 79,87/(46,26+4,02) = 1,59$$

$$A_{Cu}/A_{Sc} = 79,87/8,63 = 9,26$$

Apesar desse valor da área de supercondutor ser estimado, pode-se notar que a porcentagem de Nb reagida será da ordem de 20% ( $F=0,187$ ). Isso determina que haverá suficiente Nb não reagido para funcionar como barreira de difusão de Sn entre os

filamentos e para separar os filamentos de Nb<sub>3</sub>Sn

O comprimento final do fio será dado por:

$$130,15 \text{ ----- } 2 \text{ m}$$

$$(\pi/4)(1)^2 \text{ ----- } L_{\text{final}} \qquad L_{\text{final}} = 331 \text{ m}$$

Desse comprimento pode-se utilizar cerca de 75% pois as duas pontas devem ser eliminadas por não apresentarem arranjos perfeitos e por problemas na deformação mecânica.

A tabela II.1 apresenta um resumo das características do fio multifilamentar de Nb<sub>3</sub>Sn.

A partir de agora, passar-se-á a descrever as etapas experimentais de produção do fio.

### II.3.2 PREPARAÇÃO DAS BARRAS FURADAS DE Nb.

Como foi mencionado e pode-se ver na programação de fabricação dos fios (figura II.5 e figura II.6), o monofilamento de Nb+Sn+Cu será obtido inserindo-se um núcleo de Sn7%pCu de 7,9 mm de diâmetro dentro de uma barra de Nb furada em seu centro.

A sequência de obtenção dessas barras de Nb, partindo-se de tarugos de 150 mm de diâmetro produzidos por forno de feixe de elétrons(EB), foi:

- 1) Laminação até 30 mm de diâmetro com 3 metros de comprimento.
- 2) Decapagem com 2HF + 2HNO<sub>3</sub> + 1H<sub>2</sub>O para eliminar a oleosidade e as impurezas produzidas na laminação.
- 3) Tratamento térmico no forno de feixe de elétrons em cerca de 1300°C para recristalização e melhora da granulometria. Essa etapa foi feita usinando-se em cada barra o tipo de encaixe utilizado no forno de EB da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - Lorena (onde foi desenvolvido o trabalho). Após essa usinagem, as barras foram presas uma a uma no suporte da torre do forno de

EB e "passadas" pelo feixe de elétrons. A temperatura da barra de Nb foi controlada por meio de um pirômetro óptico.

4) Após o tratamento térmico foi feito o corte em comprimentos de 15 cm. Esse comprimento é devido ao fato de não ter sido possível encontrar brocas de haste longa, para a furação, à venda no mercado e foi preciso se comprar brocas de haste curta. Para aumentar um pouco o comprimento de furação foi feita uma soldagem nas pontas das barras com hastes de aço fazendo com que elas ficassem com alguns centímetros úteis a mais.

5) Foi feita a furação das barras com diâmetro interno de 8 mm. Pelo fato que o Nb foi térmicamente tratado antes da furação, esta fica um pouco dificultada.

6) Após a furação foi feita a usinagem final para o diâmetro externo de 28 mm. Essa usinagem final, o corte e a furação anteriores foram feitos após o tratamento térmico porque neste as barras podem sofrer alguma deformação térmica e as suas medidas podem sofrer alterações.

Como pode ser visto na programação, e fazendo um cálculo simples de áreas e comprimentos, foram necessárias 7 barras de Nb com 15 cm de comprimento e furadas para se ter material suficiente para os embutimentos subsequentes. Nas fotos II.1 e II.2 pode-se ver, respectivamente, o nióbio quando da fusão no forno de feixe de elétrons (diâmetro de 150 mm) e as barras de Nb com 28 mm de diâmetro antes e após o tratamento térmico. Vê-se claramente o quão importante é esse tratamento térmico de crescimento de grãos após a laminação pois se isso não fosse feito ocorreriam problemas nas deformações que viriam depois dessa etapa. Com esse tratamento térmico conseguiu-se fazer com que o Nb suportasse grande taxa de deformação pois o material comportou-se como se não tivesse recebido nenhuma deformação mecânica anterior (granulometria perfeita e de grãos pequenos).

### II.3.3. PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DA LIGA Sn7%PCu.

Para a fusão da liga Sn7%PCu foi utilizado estanho em barras de 75 x 5 mm com pureza de 99,99% que não necessitou de qualquer limpeza antes das fusões das ligas.

O cobre utilizado foi em pó de alta pureza mas que tinha alta oxidação superficial. Devido a isso foi necessário se fazer uma redução por hidrogênio (hidrogenação) para limpar esse pó e obter uma liga final tão livre de impurezas quanto possível.

Serão descritos, agora, os procedimentos de preparação do Sn e do Cu para a fusão da liga.

#### Preparação do Sn.

1) As barras de Sn foram cortadas em comprimentos de cerca de 5 cm.

2) Esses comprimentos foram prensados utilizando-se uma matriz de prensagem (figura II.7) para que fossem obtidos "billets" de Sn que funcionariam como suportes sólidos para o pó de cobre.

#### Preparação do Cu.

1) Foi colocado o pó de cobre em placas de Petri montadas em uma "cestinha" feita com arame de aço inox.

2) Após a preparação do forno a ser utilizado (que será descrito abaixo), a "cestinha" com as placas de Petri e o pó de cobre foram colocados dentro desse forno.

3) Foi feito vácuo de bomba primária até  $10^{-2}$  torr.

4) Aqueceu-se o forno até 350°C.

5) A válvula de vácuo do sistema foi fechada e injetou-se hidrogênio que foi utilizado para a limpeza (hidrogenação) do Cu.

6) Manteve-se o sistema em 350°C e numa atmosfera constante de hidrogênio de 1 atm por 3h30min.

7) Após desligar-se o forno, deixou-se o sistema em atmosfera de hidrogênio até esfriar totalmente, para que não houvesse nova oxidação mais rápida devida à alta temperatura.

#### Preparação da liga Sn7%Cu.

1) Pesou-se alguns "billets" de Sn, da ordem de 5, em uma balança digital.

2) Fez-se o cálculo de massa de Cu na liga Sn7%Cu baseado no valor da massa de estanho do item 1, e pesou-se essa massa de Cu na mesma balança digital.

3) Utilizando a mesma matriz de prensagem da figura II 7 fez-se uma espécie de "sanduíche" da forma:

Sn  
Cu  
Sn  
Cu  
Sn  
Cu  
Sn  
Cu  
Sn

onde a massa de Cu foi dividida nos quatro locais marcados acima. Usou-se essa disposição do Sn e do Cu para que fosse obtida uma melhor homogeneidade do Cu na liga fundida.

4) Prensou-se esse "sanduíche".

5) Colocou-se esse prensado num cadinho de grafite e colocou-se esse cadinho no mesmo forno utilizado na hidrogenação do Cu.

6) Fez-se vácuo de  $10^{-2}$  torr no forno.



7) O forno foi aquecido a 650°C e mantido nessa temperatura por 60 minutos.

8) Deixou-se o forno esfriar e retirou-se o cadinho com a liga de Sn7%Cu fundida.

O forno utilizado é o esquematizado na figura II 8, que foi projetado visando-se a utilização em alto vácuo, uma melhor distribuição de suas saídas e refrigeração superior com água (para não derreter o O'ring). Esse forno é composto de um tubo de aço inox aquecido por resistências embutidas em cimento refratário e tem um tubo interno de cobre cuja função é homogeneizar a temperatura na câmara de amostras. Com esse forno pôde-se hidrogenar o pó de Cu, fundir as ligas e fazer testes de tratamento térmico dos fios produzidos.

As ligas retiradas do cadinho de grafite tinham suas superfícies irregulares e sujas devido às impurezas que são eliminadas do Cu e do Sn e que, apesar da hidrogenação do Cu e da alta pureza do Sn, não podem ser eliminadas totalmente antes da fusão. Por isso essas ligas foram usinadas onde retirou-se cerca de 2 mm da superfície de cada "billet" de SnCu.

Com a liga pronta e usinada, fez-se a extrusão para se obter o diâmetro final de 7,9 mm. Para essa extrusão foi utilizada uma prensa hidráulica de 100 toneladas e uma matriz de extrusão que foi feita especialmente para esse fim. Essa matriz (figura II 9), confeccionada em março/87, foi feita de aço especial ED-3 da Eletrometal e possui uma "cabeça de trefilação" (figura II.10) modular que pode ser trocada por outras com outros diâmetros finais de extrusão. Essa idéia de "matriz modular" mostrou-se muito prática pois com ela pode-se fazer extrusões para qualquer diâmetro final e não um específico e conseqüentemente imutável.

Para determinar a homogeneidade das ligas produzidas, foi feita análise química, de raio-X e metalográfica das amostras. A análise química revelou que a liga estava com homogeneidade de cobre de aproximadamente 97% na direção radial e longitudinal, após deformação (cerca de 6 amostras foram analisadas). A

análise por difração de raios-X forneceu informações qualitativas a respeito dos elementos constituintes da liga posto que o equipamento utilizado não tinha condições de fornecer uma análise quantitativa precisa. A análise metalográfica revelou a presença de no mínimo duas fases (foto II.3) após ataque químico durante aproximadamente 15 segundos com uma solução de 5ml de HCl + 2g de FeCl + 30ml de H<sub>2</sub>O + 60 ml de álcool absoluto. No diagrama de fase do sistema binário Sn-Cu (figura II.11) pode-se encontrar que da temperatura de fusão utilizada até a temperatura ambiente há a formação de fase  $\eta$  (eta) e beta-Sn em 415°C e abaixo de 186°C ocorre a transformação para fase  $\eta'$  (eta linha) e beta-Sn. As fases que podem ser vistas na foto II.3 seriam beta-Sn (matriz) e fase eta linha (pontos escuros menores). A medida de microdureza realizada na liga forneceu como resultado uma dureza média de 12,65 kg/mm<sup>2</sup> que é um valor confirmado por Nagata et al (NAG81).

A temperatura de fusão de 650°C escolhida foi baseada no diagrama de fase Sn-Cu (figura II.11) visando-se uma temperatura que garantisse que a liga estivesse na fase líquida após a homogeneização e que a difusão do pó de Cu (fase sólida) na matriz de Sn (fase líquida) fosse favorecida.

Fazendo-se um cálculo de massas baseado na programação de obtenção do fio, notou-se que a massa de liga necessária para cada fio é de 800 g, que é equivalente a cerca de 215 cm de liga com o diâmetro de 7,9 mm.

#### II.3.4. PREPARAÇÃO DO MONOFILAMENTO DE Nb+Sn7%pCu.

Como pode ser vista nas figuras II.5 e II.6, e na seção II.3 começou-se a descrever, o monofilamento foi preparado fazendo-se o embutimento da liga de Sn7%pCu de 7,9 mm de diâmetro dentro do tubo de nióbio de diâmetro externo de 28 mm e furo central de 8 mm.

Antes desse embutimento as barras de nióbio sofreram uma decapagem para limpeza de suas paredes utilizando o procedi-

mento padrão com 2 HNO<sub>3</sub> + 2 HF + 1 H<sub>2</sub>O por aproximadamente 3 minutos seguido de lavagem com água e acetona.

Após o embutimento, as barras de Nb + 7%Pcu foram deformadas por forjamento rotativo - "swage" (apêndice A) até o diâmetro de 8 mm. Essa "swage" é de marca Fenn Manufacturing, Co., modelo 5F, e é de propriedade da Pirelli Fios e Cabos Elétricos S/A. Os martelos são em conjuntos de 4 em cada passo e foram feitas reduções em área de aproximadamente 15% em cada passo, iniciando-se em 26 mm de diâmetro, com um total de 15 passos (15 trocas de martelos).

Nesse forjamento as barras foram perdendo SnCu de suas pontas, o que já era esperado pois o SnCu é muito mais dútil que o Nb. Por essa razão só foi utilizado 2/3 do comprimento final em 4,0 mm de diâmetro.

Após o forjamento rotativo, a deformação foi feita de 8,0 mm até 4,0 mm utilizando-se uma trefila monobloco marca Spama modelo T2 de propriedade da Eletrometal Metais Especiais em Sumaré-SP. A redução em área entre cada passo foi de 8%, levando a um total de 15 passos de trefilação (apêndice A). Esse valor de redução foi escolhido como o mais viável levando-se em conta a literatura existente sobre o assunto (HILB1 e VAC87). Como lubrificante na trefilação, foi utilizado sabão especial, que é o procedimento normal na produção de arames da Eletrometal.

Durante a etapa de trefilação, que era a mais crucial, o monofilamento se comportou extremamente bem frente ao total de redução de 49 vezes em área desde 26 mm até 4 mm. Já durante o processo de forjamento rotativo se garantiu o perfeito acoplamento entre o nióbio e a liga Sn7%Pcu visando melhorar as propriedades de difusão e formação do Nb<sub>3</sub>Sn durante o tratamento térmico.

A foto II.4 mostra a metalografia de uma parte das barras após a deformação. O material brilhante com contorno escuro é SnCu e o beje que contorna o SnCu é o nióbio. Pode-se notar que o filamento de SnCu central não tem forma redonda perfeita, como o material inicial. Essa alteração foi devida à "swage" utilizada que tinha os martelos irregulares pois são usados para deformar qualquer tipo de material e em quaisquer condições. O que aconte-

ce é que as matrizes perdem a retifica de suas superfícies e induzem deformações irregulares no material.

Fazendo-se um cálculo rápido de comprimentos, foi visto na seção II.3.1 que o comprimento final do monofilamento foi de 6,4 m, dos quais foram utilizados aproximadamente 4 metros. Para o primeiro embutimento necessitou-se de 7 barras de 2 metros cada, o que dá um total de  $(2 \times 7)/4 = 3,5 \rightarrow 4$  barras de Nb+Sn7%pCu de 130 mm para fazer o fio final.

### II.3.5. PRIMEIRO EMBUTIMENTO.

Nesse estágio, os monofilamentos de Nb+Sn7%pCu foram endireitados e cortados em comprimentos de 2 m, tomando-se o cuidado de excluir as pontas, e decapados com  $2 \text{ HF} + 2 \text{ HNO}_3 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ . Essas barras foram embutidas em número de 7 em um tubo de cobre DFHC de diâmetro externo de 15 mm e espessura de parede de 1mm, também decapado para eliminar a oxidação superficial.

Esse conjunto foi deformado por trefilação até o diâmetro final de 4,0 mm, visando o segundo embutimento. Na trefilação de 15 mm até 8,0 mm utilizou-se uma trefila monobloco marca Spama modelo T1, e de 8 mm até 4 mm utilizou-se a já mencionada T2. Ambas as trefilas são de propriedade da Eletrometal Metais Especiais em Sumaré-SP, sendo que a T1 é utilizada em produção e a T2 em pesquisa. Como antes, foi utilizado sabão especial como lubrificante na fieira visando não alterar o processo de produção da empresa citada acima.

A redução em área entre cada passo foi de 8%, levando a um total de 30 passos de trefilação. O comprimento final calculado do material deformado seria:

$$(\pi/4)(15)^2 \text{ ----- } 2000$$

$$(\pi/4)(4)^2 \text{ ----- } L_{\text{final}}$$

$$L_{\text{final}} = 28 \text{ m}$$

que está bem próximo do obtido experimentalmente e foi suficiente para o 2º embutimento (onde se necessitou de  $6 \times 2 \text{ m} = 12 \text{ m}$ ) mesmo após desfazer-se de 1/3 do material total, cortando-se as duas pontas, onde a deformação induziu distorções na morfologia do fio.

A foto II.5 mostra a metalografia do primeiro embutimento onde se pode ver os sete núcleos de Sn7%Cu envoltos por Nb e o cobre envolvendo todo o compósito Nb+SnCu.

Pelos cálculos da seção II.3.1 encontra-se que a deformação em área foi de 518,2 do diâmetro de Nb+7%Cu desde 28 mm até 1,23 mm.

#### II.3.6. FIO FINAL COM 42 FILAMENTOS.

Nessa etapa, os materiais provenientes do primeiro embutimento foram endireitados e cortados em comprimentos de 2000 mm, tomando-se o cuidado de extrair as pontas novamente, e decapados com o ácido já citado.

Essas barras foram embutidas em número de 6 em tubo de cobre idêntico ao anterior, juntamente com uma barra central de cobre OFHC de 3,7 mm de diâmetro. Esse tubo e essa barra de cobre também foram decapados para eliminar a oxidação superficial.

Esse conjunto foi deformado por trefilação até diâmetro de 1,67 mm. Na trefilação de 15 mm até 8 mm utilizou-se a trefila T1 e de 8,0 mm até 1,67 mm utilizou-se a trefila T2, ambas mencionadas anteriormente. Novamente foi utilizado sabão especial como lubrificante durante todo o processo. A redução em área entre cada passo foi de 8% levando a um total de aproximadamente 50 passos de trefilação.

O motivo de ter-se parado a trefilação em 1,67 mm de diâmetro foi que o material começou a romper muito. Isso levou a uma diminuição substancial no comprimento do fio. As explicações para terem ocorrido esses rompimentos são:

1) O tubo de cobre utilizado não foi o ideal pois tinha a parede muito fina, o que levou, após a grande redução feita, a uma espessura de parede de aproximadamente apenas 0,2 mm no diâmetro de fio de 1,67 mm, pois:

$$130,15 \text{ ----- } 43,98 \\ (\pi/4)(1,67)^2 \text{ --- } A_{\text{tubo Cu}} \qquad A_{\text{tubo Cu}} = 0,943 \text{ mm}^2$$

$$(\pi/4)(D_e^2 - D_i^2) = A_{\text{tubo Cu}} = 0,943 \text{ mm}^2$$

mas  $D_e = 1,67 \text{ mm}$  e então  $D_i = 1,26 \text{ mm}$

e, finalmente,  $e_{\text{tubo Cu}} = (D_e - D_i)/2 = 0,2 \text{ mm}$

Essa parede é realmente muito fina para sustentar os sete filamentos internos ao compósito e o que se notou foi que a parede de cobre se deformava preferencialmente aos filamentos e se rompia antes deles pois a tensão (carga por unidade de área) no cobre era muito maior que no restante do material.

2) O acoplamento interno entre os filamentos não foi perfeito devido ao tipo do processo de deformação. A trefilação é um processo de estiramento com deformação devida à tensão radial no material (apêndice A). Isso levou a um alongamento preferencial no sentido longitudinal ao fio fazendo com que os filamentos e o cobre não ficassem perfeitamente "unidos" após a deformação. Essa explicação se tornou evidente quando, ao se manusear o fio de 1,67 mm, pôde-se sentir que os filamentos internos estavam soltos e "estalavam" ao menor dobramento do fio. Esse problema pode ser totalmente evitado ao se fazer o início da deformação, primeiros 2 ou 3 passos, através do forjamento rotativo, que é uma deformação exclusivamente radial ao fio e que acopla perfeitamente todos os materiais do compósito.

Devido a esses fatores, as potências elevadas das máquinas de produção da Eletrometal era um entrave à continuação da deformação até 1,0 mm de diâmetro.

Nesse ponto achou-se melhor alterar o plano de trabalho a ser realizado no Electrotechnical Laboratory (ETL), Tsukuba, Japão e em vez de somente se fazer as medidas de caracterização supercondutora do fio, se fazer a deformação final do fio, os tratamentos térmicos e, então, as medidas supercondutoras. Essa solução era ideal posto que o ETL possui um banco reto para trefilação de fios acionado por motor de corrente contínua, o que possibilitou o controle da velocidade de trefilação.

Com isso foi possível se deformar o fio de 1,67 mm até 1,0 mm de diâmetro. A redução em área entre cada passo foi de 5% (visando diminuir o esforço do fio) levando a um total de aproximadamente 12 passos de trefilação. O lubrificante utilizado foi molikote misturado com óleo para trefilação, o que se mostrou muito conveniente ao processo.

Como resultado, se obteve amostras de somente 3 metros de comprimento, que era o comprimento do banco reto de trefilação do ETL. Para o presente trabalho, essas amostras foram suficientes para demonstrar a validade do processo e foi possível se completar a fabricação fazendo-se os tratamentos térmicos e as medidas experimentais.

Após as perdas no processo, o comprimento total de fio final foi de aproximadamente 60 metros.

A foto II.6 mostra a metalografia do fio final com o diâmetro de 1,0 mm onde se pode ver os 42 núcleos de Sn7% $\mu$ Cu envolvidos por Nb e o cobre no centro e envolvendo todo o compósito. Nessa foto pode-se ver que os filamentos de SnCu não têm forma bem definida, que foi devido basicamente a dois fatores: o problema das matrizes da "swage" utilizada estarem com superfícies irregulares (já mencionado) e ao embutimento de perfis redondos fazendo com que houvesse uma deformação preferencial do material visando preencher os espaços vazios internos ao compósito.

Para eliminar esse problema, deve-se utilizar "swages" bem calibradas e com matrizes mais bem cuidadas e sempre utilizar perfis hexagonais juntamente com "fillers" de cobre para aumentar o fator de empacotamento e fazer com que todo o material tenha quase a mesma deformação, obtendo-se, no final da deformação,

aproximadamente a distribuição e forma dos materiais como quando foram embutidos no tubo de cobre.

Pelos cálculos da seção II 3.1 pode-se encontrar que a deformação total em área foi de  $8,5 \times 10^4$  do diâmetro de Nb+Sn7%Cu desde 28 mm até 95,9 micrometros (fio final).

#### II.4. TRATAMENTO TÉRMICO PARA FORMAÇÃO DE Nb<sub>3</sub>Sn NO FIO.

Após a produção do compósito final Cu-Nb-SnCu de 1 mm de diâmetro e com 42 filamentos de SnCu, foi necessário fazer-se o trabalho de otimização dos tratamentos térmicos para formação do composto intermetálico A-15 de Nb<sub>3</sub>Sn.

Antes de descrever o procedimento utilizado, é conveniente entender o processo de reação envolvido no método da difusão sólido-líquido e tornar claro como o Nb<sub>3</sub>Sn é formado com a utilização da liga SnCu rica em Sn. Também é importante a elucidação do mecanismo de aumento da formação do Nb<sub>3</sub>Sn pelo Cu na liga SnCu.

##### II.4.1. O MECANISMO DE DIFUSÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE FORMAÇÃO DE Nb<sub>3</sub>Sn VIA NbSn<sub>2</sub> E Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

De acordo com o diagrama de fase Nb-Sn (figura II 12), três fases (compostos) intermetálicas, NbSn<sub>2</sub>, Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e Nb<sub>3</sub>Sn, são possíveis. É bem estabelecido que a fase Nb<sub>3</sub>Sn é formada pela reação entre Nb e Sn somente em altas temperaturas (SHU69, LEV64 e CHA70) e uma camada de fase simples de Nb<sub>3</sub>Sn pode ser formada somente pela reação do compósito Nb/bronze à temperaturas de 700°C ou menor (SUE75 e KAU71). Esse diagrama de fase foi primeiramente proposto por Charlesworth, J.P. et al (CHA70) e confirmado, posteriormente, por Kaltenbach, K., Gama, S. e Padilha, A.F. (KALB4). Esses pesquisadores utilizaram bronze com diferentes



concentrações de Sn nos pares de difusão e determinaram que quando não havia Sn líquido presente em excesso, todas as fases de equilíbrio podiam ser observadas, em certos intervalos distintos de temperatura. Durante os tratamentos térmicos, a fase  $NbSn_2$  era a primeira a ser formada, devido ao contato direto do Nb e o Sn líquido. Por razões de cinética, as camadas de fases ricas em Nb ( $Nb_3Sn$  e  $Nb_6Sn_5$ ) foram formadas muito lentamente até que a fase Sn líquido fosse totalmente consumida.

Com o intuito de entender a formação do intermetálico A-15 de  $Nb_3Sn$ , H. Yamasaki e Y. Kimura (YAMB2) utilizaram fios produzidos pela Sumitomo Electric Industries. Os fios foram produzidos inserindo-se a liga Sn-12%at Cu dentro de um tubo de Nb envolvido por um tubo de cobre OFHC. O conjunto foi trefilado até fio fino e o núcleo de SnCu terminou com 50 micrometros de diâmetro. Os fios compósitos produzidos foram então cortados em comprimentos de 15 cm, encapsulados em tubo de quartzo a vácuo de  $10^{-3}$  Pa e tratados térmicamente a  $690^{\circ}C$ . Foi realizada microanálise de raio-X (XMA) para obter o perfil composicional das camadas de difusão formadas na interface do Nb com a liga SnCu, e as fases intermediárias foram identificadas. Depois da microanálise de raio-X, as amostras foram coloridas pela técnica de oxidação anódica para distinguir as fases intermetálicas de Nb-Sn. As espessuras das camadas de difusão foram medidas com um microscópio óptico.

As camadas de difusão formadas entre Nb e o núcleo de Sn-7%at Cu analisadas por XMA são mostradas na figura II.13. Pode ser visto que para a reação a  $690^{\circ}C$  o composto intermetálico rico em Sn,  $NbSn_2$ , foi formado em primeiro lugar e, após, transformado em  $Nb_6Sn_5$  e, finalmente, em  $Nb_3Sn$  depois de 50 a 100 horas de tratamento térmico. É notado que as concentrações de Cu nesses compostos intermetálicos são muito baixas.

A figura II.14 mostra os fios compósitos que foram tratados térmicamente a  $690^{\circ}C$  por 10, 55 e 100 horas. Os vazios de Kirkendall podem ser vistos no núcleo de SnCu formados pela difusão do Sn através do Nb.

Na figura II 15 pode-se ver as espessuras das camadas dessas fases intermetálicas medidas com um microscópio ótico. Pode-se também ver claramente as mudanças durante a reação e a transformação da fase rica em Sn,  $NbSn_2$ , inicialmente formada para a fase  $Nb_3Sn$  via a fase intermediária  $Nb_6Sn_5$ . Como um resultado foi formada uma camada grossa de  $Nb_3Sn$  ( $>20 \mu m$ ) de um núcleo fino de SnCu rico em Sn.

Os valores de temperatura crítica  $T_c$  foram medidos pela transição resistiva e foi obtido o valor médio de 17,4 K para as amostras tratadas por 55 horas e 17,7 K para amostras tratadas por 100 horas.

Visando elucidar o efeito do aumento da formação de  $Nb_3Sn$  à medida que o Sn da liga SnCu fosse consumido, a reação de difusão entre Nb e ligas de SnCu com várias concentrações de Cu foi estudada (YAMB2 e YAMB2b). Depois da identificação de fases por XMA das camadas de difusão, as amostras foram coloridas por oxidação anódica e as espessuras das camadas de difusão foram medidas com um microscópio ótico. Os resultados para várias concentrações de Cu (0, 10, 20, ..., 70%at) no núcleo de SnCu e em várias temperaturas são mostrados na figura II.18. As fases intermetálicas formadas para as várias concentrações de Cu e em várias temperaturas são resumidas na figura II.19. Pode ser visto claramente que o  $NbSn_2$  é formado em baixas temperaturas e para baixo conteúdo de Cu, isto é, alto conteúdo de Sn; o  $Nb_3Sn$  se forma em temperaturas mais altas e para baixo conteúdo de Sn; e o  $Nb_6Sn_5$  ocorre em condições intermediárias.

O comportamento mostrado nas figuras II.18 e II.19 elucidada em parte o fenômeno mostrado nas figuras II.12 e II.14. Isto é, a fase  $NbSn_2$  foi formada inicialmente pela reação entre o Nb e a liga Sn7%Cu consumindo o Sn desta liga; sem mais Sn para ocorrer essa reação inicial, a fase  $NbSn_2$  se transforma para  $Nb_6Sn_5$  e finalmente para  $Nb_3Sn$  no decorrer do tratamento térmico (figura II 16). Como é esperado por esse mecanismo, a transformação para  $Nb_3Sn$  não foi completa quando os fios compósitos com núcleos internos de SnCu grandes foram usados, porque o aumento das camadas de  $NbSn_2$  e  $Nb_6Sn_5$  dificultava a migração do Sn e este último não

era totalmente consumido (figura II.17). A utilização de um núcleo interno de SnCu fino (diâmetro  $< 50 \mu\text{m}$ ) envolto por Nb torna possível esse método de difusão sólido-líquido usando uma liga SnCu rica em Sn. O diâmetro de núcleo utilizado no presente trabalho foi bem abaixo desse valor, da ordem de  $27 \mu\text{m}$ .

Os supercondutores multifilamentares de Nb<sub>3</sub>Sn produzidos por esse método têm uma alta razão volumétrica de Nb<sub>3</sub>Sn e, portanto, altas densidades de corrente crítica totais.

#### II.4.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS DO FIO DE 42 FILAMENTOS.

Um dos pontos principais na produção de fios supercondutores de Nb<sub>3</sub>Sn é a otimização dos tratamentos térmicos visando obter as melhores características supercondutoras no fio. Em particular, aplicação imediata desses fios será na construção de magnetos. Nessas aplicações é essencial que o fio produzido tenha altas densidades de corrente crítica  $J_c$ , ou seja, tenha boas propriedades de transporte de corrente no Nb<sub>3</sub>Sn. Um outro ponto importante é que o fio tenha temperatura crítica bem conhecida.

Essas características podem ser otimizadas através de seqüências de tratamentos térmicos bem escolhidas que façam com que a camada de Nb<sub>3</sub>Sn formada seja aumentada mas com tamanho de grão médio de Nb<sub>3</sub>Sn pequeno dentro da camada.

Na verdade, durante a reação de difusão existem dois processos competindo um com o outro:

- 1) O aumento da espessura de camada de Nb<sub>3</sub>Sn tende a aumentar a corrente crítica devido ao aumento da seção transversal.
- 2) O crescimento dos grãos dentro da camada de Nb<sub>3</sub>Sn tende a reduzir a densidade de corrente devido à diminuição da densidade de sítios de aprisionamentos (contornos de grãos).

A situação pode ser descrita pelos diagramas da figura II 20.

O tempo de reação para a corrente máxima depende da escolha da temperatura do tratamento e varia com o campo magnético aplicado.

De acordo com o que foi exposto nas seções II.4.1 e II.4.2, os melhores diâmetros de núcleos de SnCu são aqueles abaixo de 50 micra pois ocorre a transformação total de fases para Nb<sub>3</sub>Sn em tempos de tratamento inferiores a 100 horas e temperaturas em torno de 690°C. Esse é o caso do presente trabalho pois o diâmetro dos núcleos de SnCu foram calculados para ficar abaixo desse valor, cerca de 27 micra.

Com base na literatura existente sobre o assunto (OKUBO, YAMB2, YAMB2a, VAC87) escolheu-se, em princípio, trabalhar na faixa de 680 a 720°C por tempos de tratamento que variavam de 30 a 150 horas. Posto que o diâmetro do filamento de SnCu era muito menor que os encontrados nessa literatura, resolveu-se utilizar temperatura ainda menores pois já foi mencionado que não é necessário temperaturas altas com filamentos pequenos e ainda que em temperaturas mais baixas ocorre um crescimento maior da camada de Nb<sub>3</sub>Sn mantendo pequeno o tamanho médio dos grãos. Por fim, as seqüências de tratamento térmico foram:

- a) 640°C por 30, 50, 75 e 100 h
- b) 660°C por 30, 50, 100 e 150 h
- c) 680°C por 30, 50 e 75 h
- d) 700°C por 30, 50, 75 e 100 h
- e) 720°C por 30, 50, 75 e 100 h.

Esses tratamentos térmicos foram realizados no Electro-technical Laboratory - ETL, Tsukuba, Japão. No caso de 680°C pode-se notar a falta da amostra em 100 h por terem ocorrido problemas no sistema de tratamento e por não ter havido tempo hábil para realizar novo tratamento durante a estadia no laboratório citado.

Nos casos acima não foram realizadas pré-reação para a difusão simples do Sn na matriz de Nb. Vários pesquisadores (ZEISS, DIEBS) revelaram que essa difusão simples do Sn sem ocorrer a reação faz com que muito mais composto  $Nb_3Sn$  seja formado, com granulometria mais fina e conseqüentemente maiores forças de aprisionamento dos vórtices e maiores correntes críticas. Com base nesses trabalhos, resolveu-se fazer mais alguns tratamentos térmicos visando completar o processo de otimização do fio:

- a) 350°C/100 h + 700°C/70 h
- b) 350°C/50 h + 550°C/50 h + 700°C/70 h
- c) 550°C/100 h + 700°C/70 h

Os estágios nas temperaturas de 350°C e 550°C visam a uma difusão preferencial do Sn no Nb (ocorre pouca reação para  $Nb_3Sn$ ) e o estágio em 700°C/70 h será o responsável pela maior parte do processo de reação. Esse último estágio foi escolhido com base nos dados de  $J_c$  e  $I_c$  obtidos nos tratamentos citados anteriormente. Esses dados experimentais serão descritos no próximo capítulo.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Para os tratamentos térmicos sem pré-reação foram seguidos os seguintes passos:

1) As amostras foram cortadas em comprimentos de 15 cm e limpas da oxidação superficial do cobre. As extremidades das amostras foram amassadas com um alicate visando evitar a perda de Sn durante o tratamento térmico.

2) As amostras cortadas foram encapsuladas em tubos de quartzo sobre vácuo menor que  $10^{-3}$  Pa sempre aos pares e separadas por tubos de cerâmica (onde as amostras foram inseridas) visando não alterar as propriedades de cada amostra

3) Para cada temperatura, foram colocadas 4 cápsulas de quartzo em um forno tubular de alumina horizontal e aberto, aquecido por elementos resistivos. O controle da temperatura foi feita utilizando um controlador PID digital marca Chino com precisão de  $\pm 2\%$ . A região de homogeneidade do forno foi levantada antes de se começar os tratamentos e foi obtida uma região de 5 cm (2,5 cm do centro do forno). Essa região foi suficiente para se obter amostras curtas que seriam utilizadas para medidas de  $J_c$ ,  $T_c$ , resistividade residual e microscopia eletrônica.

4) Durante o tratamento, foi fixada a temperatura e para cada tempo requerido foi extraída uma cápsula de quartzo com as amostras. Essas cápsulas retiradas do forno foram identificadas escrevendo-se no quartzo a temperatura e o tempo de tratamento.

5) Após se fazer todas as sequências de tratamento térmico, as amostras foram retiradas dos tubos de quartzo e preparadas para as medidas experimentais.

No caso das amostras com pré-reação visando a difusão simples do Sn, após cortar e encapsular as amostras seguindo o exposto nos itens 1 e 2 acima, foi seguido o procedimento:

1) Foram colocadas duas cápsulas de amostras dentro do forno tubular e foi fixada a temperatura em  $350^{\circ}\text{C}$ .

2) Foram retiradas as cápsulas em tempos de 50h e 100h.

3) O forno foi fixado na temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  e foram colocadas a cápsula retirada com  $350^{\circ}\text{C}/50$  h e uma nova cápsula. Estas foram retiradas com tempos de 50 h e 100 h, respectivamente

4) O forno foi fixado na temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$  e as três cápsulas com amostras foram tratadas por 70 horas.

5) As amostras foram retiradas dos tubos de quartzo e preparadas para as medidas experimentais

Com isso foram obtidas todas as amostras necessárias para se fazer a otimização do fio de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  do presente trabalho.

## 11.5. CONCLUSÃO.

No presente capítulo foi detalhada toda a sistemática de produção de fios supercondutores e, em especial, de fios de  $Nb_3Sn$  produzidos pelo método da difusão sólido-líquido. Foram levantadas as dependências da concentração de Sn no núcleo de SnCu, do tamanho desse núcleo e dos processos de tratamento térmico.

Foram vistos também todos os cálculos de produção do fio e a preparação dos materiais Sn, Cu, Sn7%pCu e Nb utilizados. Foram descritos os embutimentos, deformações mecânicas até a obtenção do fio final de 1mm de diâmetro e os problemas que surgiram com relação à morfologia final do fio e às máquinas disponíveis para serem utilizadas. Foi mencionado que todos os cálculos de produção preveram com razoável exatidão as deformações e dimensões finais do fio.

Um ponto importante foi o entendimento da formação do  $Nb_3Sn$  via  $Nb_4Sn_5$  e  $Nb_5Sn_6$  durante o tratamento térmico.

A otimização do fio foi feita definindo-se sequências de tratamentos térmicos com e sem pré-reação do Sn. Todos os procedimentos de tratamento térmico das amostras também foram descritos.

Com isso produziu-se o fio e foram feitas as reações para formação do  $Nb_3Sn$  procurando-se ter o controle de todas as variáveis envolvidas no processo.

## II.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (CHA70) - Charlesworth, J.P., Macphail, I., Madsen, P.E., "Experimental Work on the Niobium-tin Constitution Diagram and Related Studies", J. Materials Science, 5, 580 (1970).
- (DIE85) - Dietderich, D.R. et al, "The critical current density and microstructural state of an internal tin multifilamentary superconducting wire", IEEE Transactions on Magnetics, MAG-21, nº 2, (1985)
- (HIL81) - Hillmann, H., "Fabrication technology of superconducting material", Superconductor Materials Science, edited by Forner, S and Schwartz, B., Plenum publishing corp., chapter 5, pp. 275 (1981).
- (KAL84) - Kaltenbach, K., Gama, S. e Padilha, A.F., "Recent Investigations in the Binary and Ternary Systems Nb-Ti, Nb-Ti-Al and Nb-Sn", Status Seminar - Niobium Technology of the Brazilian-German Cooperation on Special Metals, Fundação de Tecnologia Industrial, 11-15 march (1984).
- (KAU71) - Kaufmann, A.R., Pickett, J.J., Bull. Am. Phys. Soc., 15 (1970) 838, J. Appl. Phys., 42, 58 (1971)
- (LEV64) - Levinstein, H.J., Bueler, E., Trans of the Metallurgical Society of AIME, 230, 1314 (1964).
- (NAG81) - Nagata, M., Okuda, S., Kawashima, K., Yokota, M., Ohkura, K., Watanabe, M., Kimura, Y., Umeda, M., Yamasaki, H. and Akiyama, Y., "The fabrication and properties of multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn superconductors by the solid-liquid diffusion method", Adv Cryog Eng Mat., 28, (1981)
- (OKU80) - Okuda, S., Nagata, M., Yokota, M., Watanabe, M., Kimura, Y., ICMC on A-15 superconductors (BNL), May 28, 29 (1980).



(SHU69) - Shunk, F.A., "Constitution of binary alloys", 2nd Supplement ed. by McGraw-Hill Inc., New York, 203 (1969).

(SUE75) - Suenaga, M., Sampson, W.B., Klamut, C.J., IEEE Trans. on Magnetics, MAG-11, 231 (1975).

(SUE85) - Suenaga, M., "Optimization of Nb<sub>3</sub>Sn", IEEE Trans. Magn., MAG-21, pp. 1122 (1985).

(VAC87) - Vacuumsschmelze GMBH, Hanau, Catálogo de fios supercondutores de Nb<sub>3</sub>Sn VACRYFLUX NS e VACRYFLUX HNST feitos pelo método do bronze, cat. SLO21, maio/87.

(YAMB2) - Yamasaki, H. and Kimura, Y., "Fabrication of Nb<sub>3</sub>Sn Superconductors by the solid-liquid diffusion method using Sn rich CuSn alloy", Cryogenics, Feb, pp. 89 (1982).

(YAMB2a) - Yamasaki, H., Umeda, M., Watanabe, M. and Kimura, Y., "Critical current densities of the multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn superconductors produced by the solid-liquid diffusion method", J. Appl. Phys., 53, 7479 (1982).

(YAMB2b) - Yamasaki, H., Kimura, Y., Watanabe, M. and Umeda, M., "Multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn by the solid-liquid diffusion method - the mechanism and the superconducting properties", Proceedings of the International Cryogenic Materials Conference, Kobe, Japan, ICMC, Butterworths, 11-14 may (1982).

(ZEI85) - Zeitlin, B. A., Ozeryansk, G. M., and Hemachalam, K., "An overview of the IBC internal tin Nb<sub>3</sub>Sn conductor", IEEE Trans. Magn., MAG-21, 293 (1985)

TABELA II.1. Resumo das características do fio multifilamentar de Nb<sub>3</sub>Sn com 42 filamentos.

Diâmetro do fio	1 mm
Número de filamentos	42
Diâmetro médio dos filamentos	27 µm
Razão Cu:Nb:SnCu	19.9:11.5:1
Razão Cu:SC	9.26:1
Taxa de deformação total	$8.5 \times 10^4$
Tratamentos térmicos	640°C-720°C por 30-150 horas

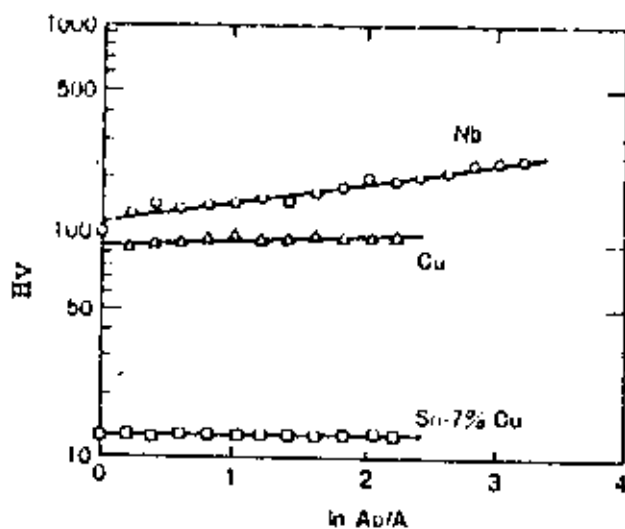


FIGURA II.1. Mudança na dureza com a redução em área pelo trabalho a frio.

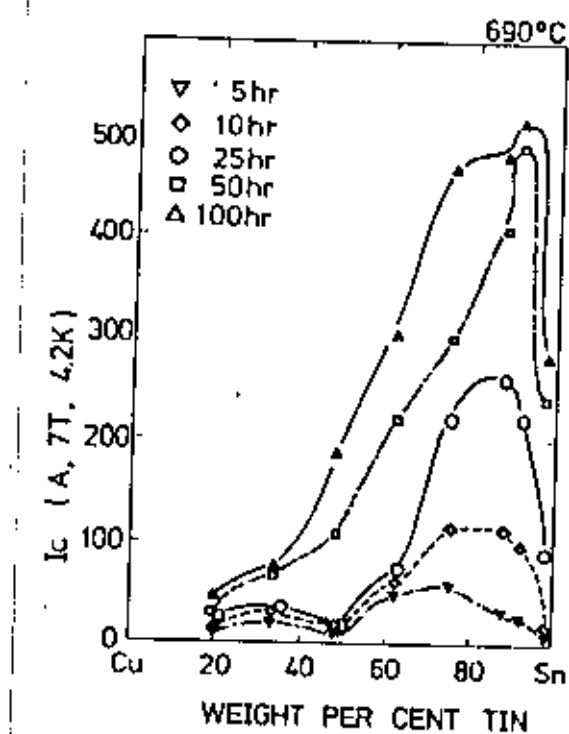


FIGURA II.2. Dependência da corrente crítica com a concentração de Sn no núcleo de SnCu.

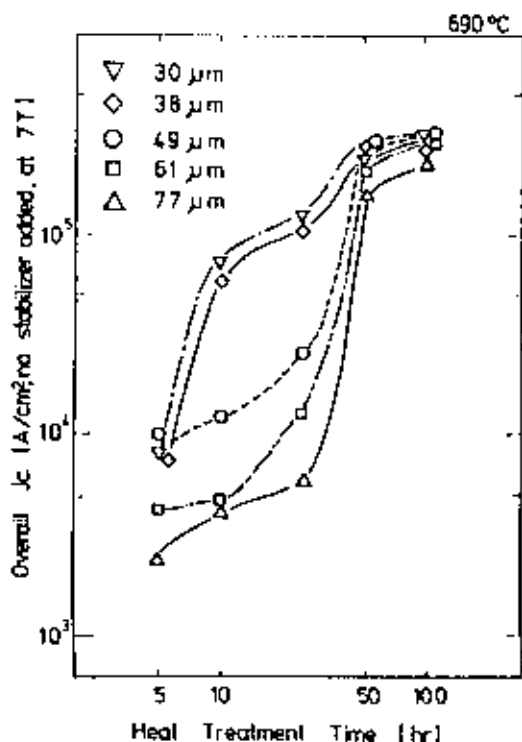


FIGURA II.3. Densidade de corrente crítica total versus tempo de reação para amostras com vários diâmetros de núcleos de SnCu.

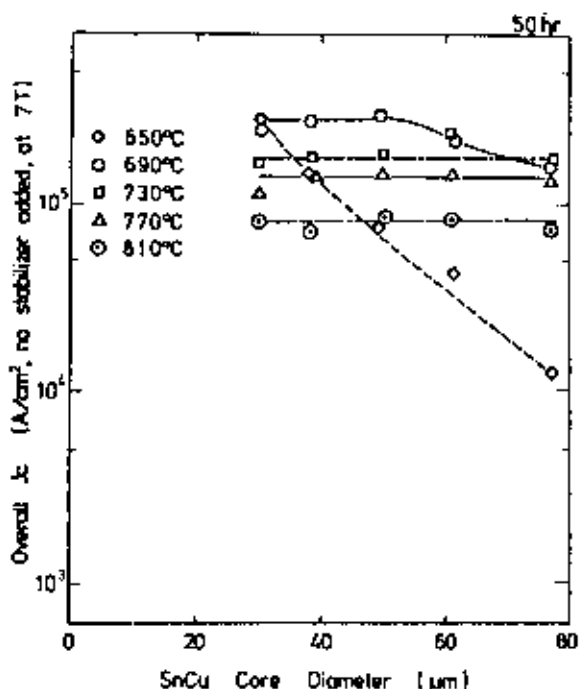
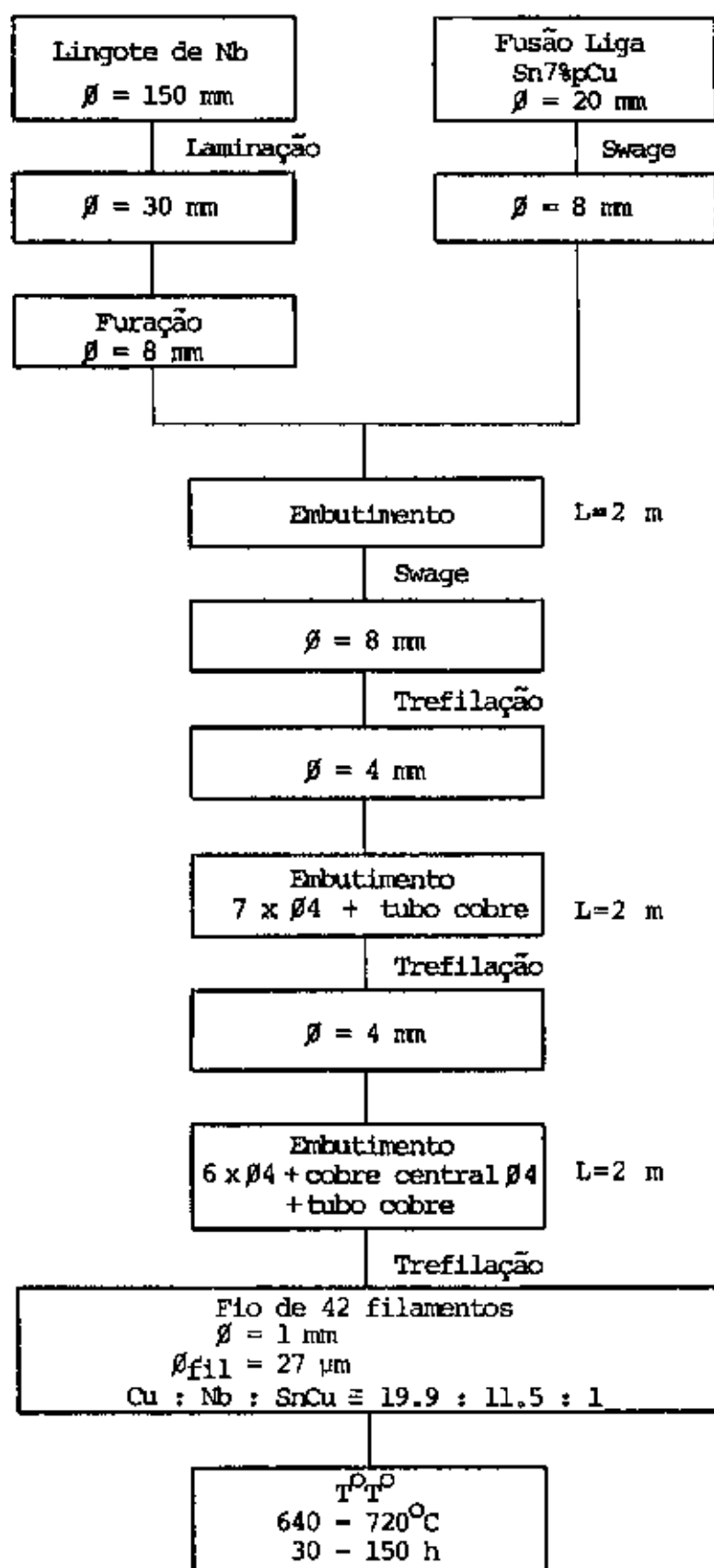


FIGURA II.4. Densidade de corrente crítica total versus o diâmetro do núcleo de SnCu para amostras tratadas a várias temperaturas.

FIG. II.5 - PRODUÇÃO DO FIO DE  $Nb_3Sn$ 

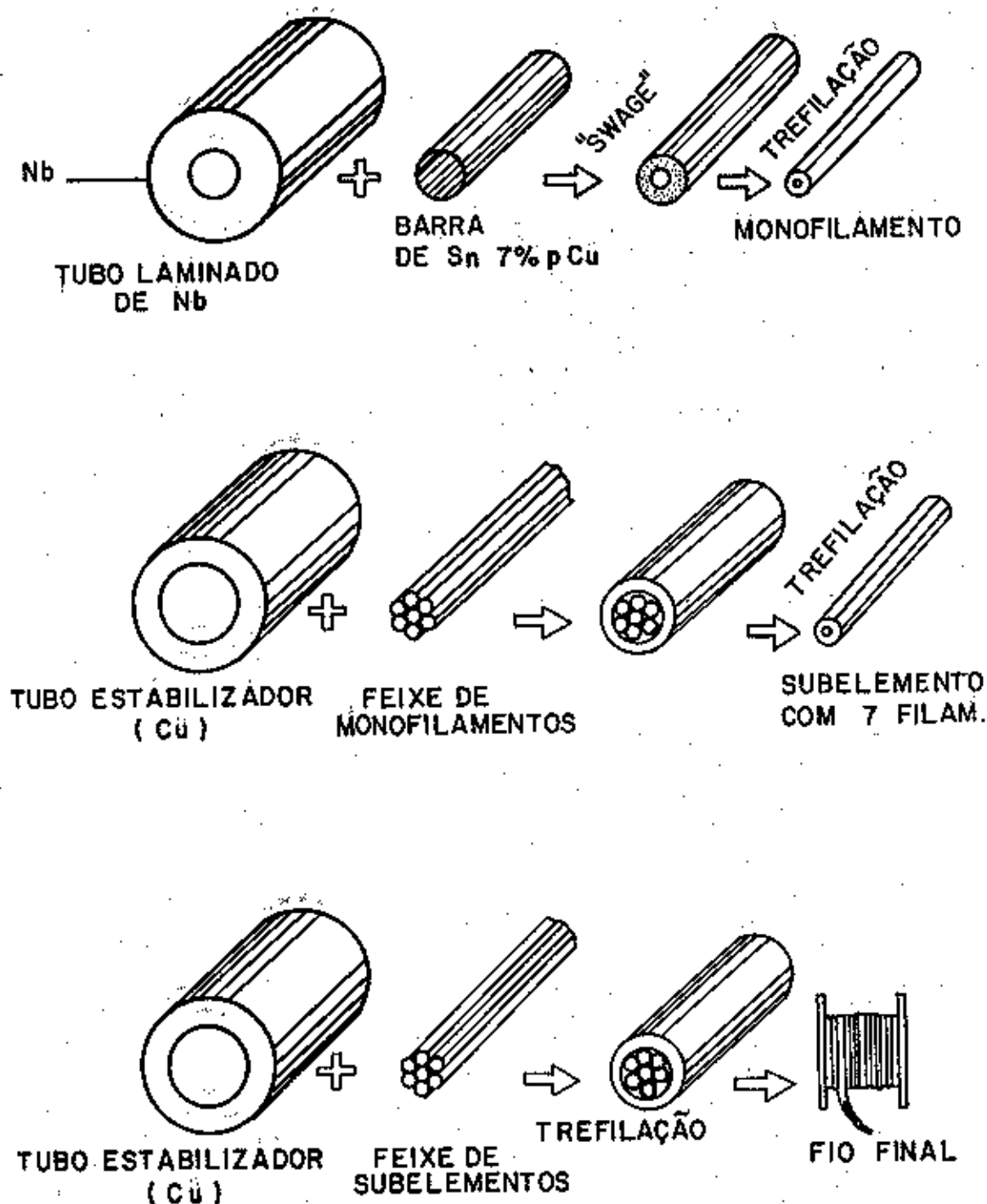
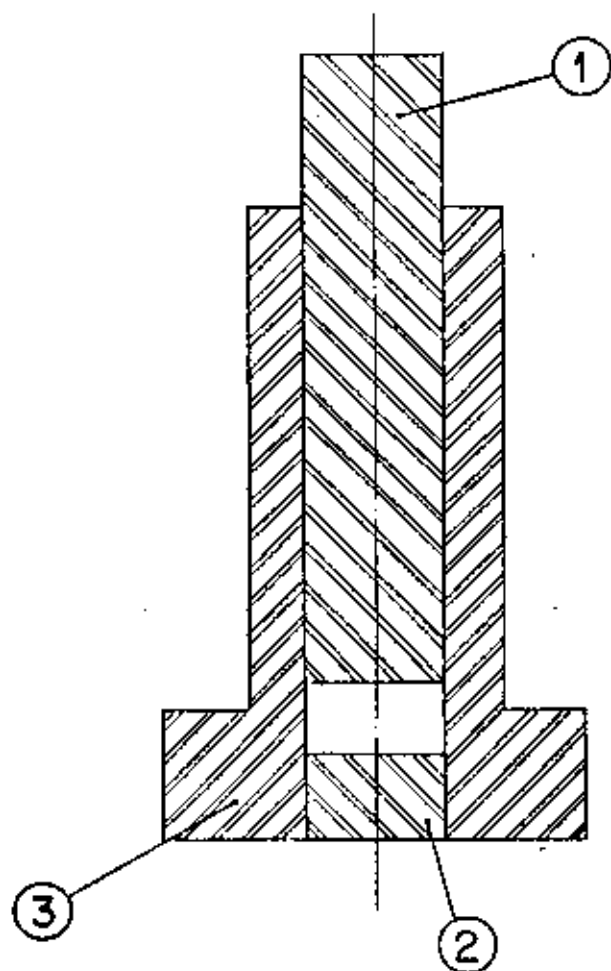


FIG. II. 6: PROCEDIMENTOS DO MÉTODO DE DIFUSÃO SÓLIDO-LÍQUIDO



3	01	BARRA REDONDA $\phi$ 79 x 116	ACO CARBONO	ED-3
2	01	" " $\phi$ 29 x 19	" "	"
1	01	" " $\phi$ 29 x 116	" "	"
POS.	QUANT.	DESCRIÇÃO	MATERIAL	OBS.
DES.	DATA	NOME	FTI DIVISÃO DE MATERIAIS REFRATÁRIOS	Tolerância não Especificada
VERIF.				Acabamento
APROV.				REV.
ESCALA	MATRIZ DE Prensagem DE Sn 7% Cu			N.º
1:1				

papel técnico Romitec

FIGURA II.7

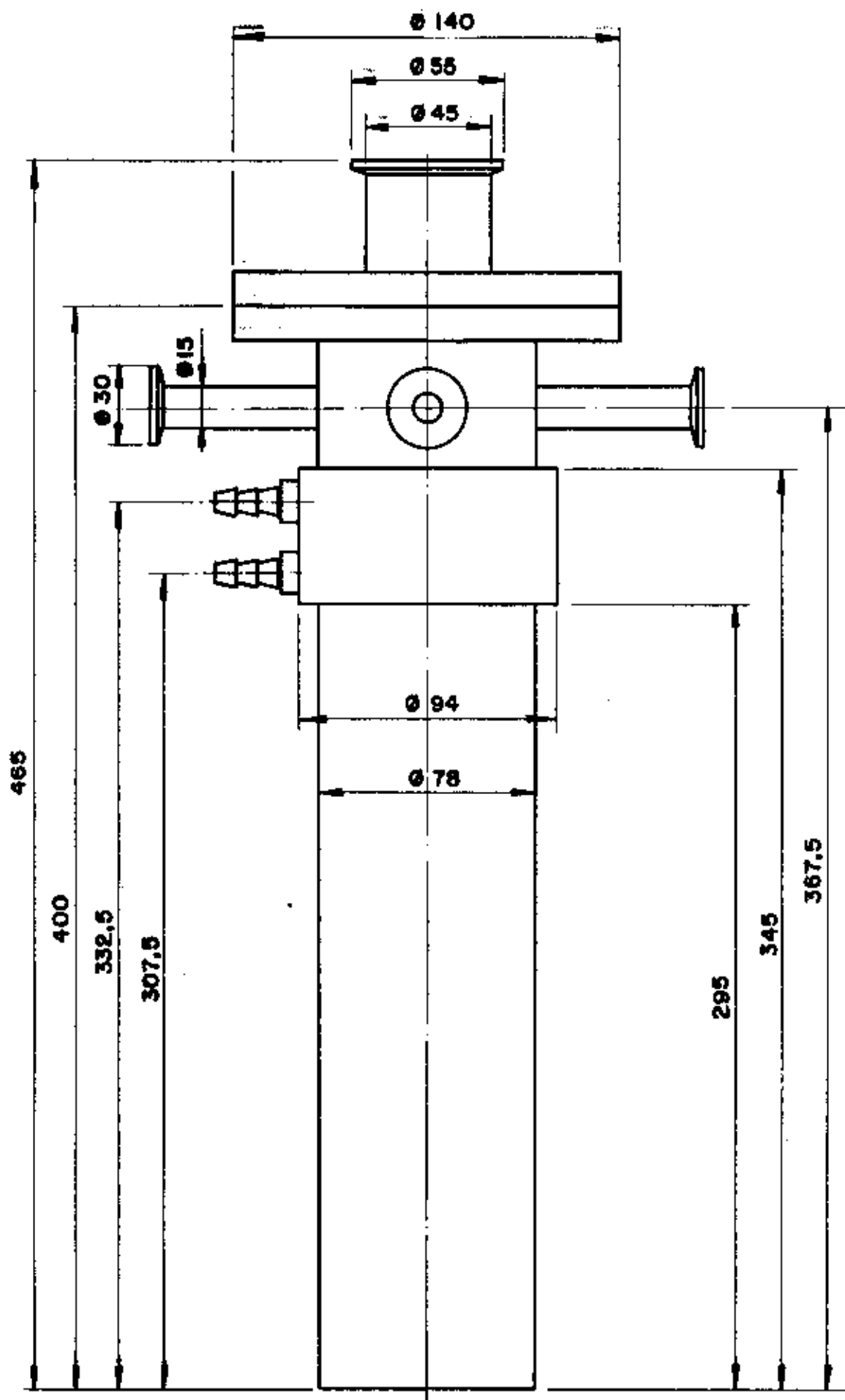


FIG. II .8 = FORNO PARA FUSÃO DE LIGAS SnCu E TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS.



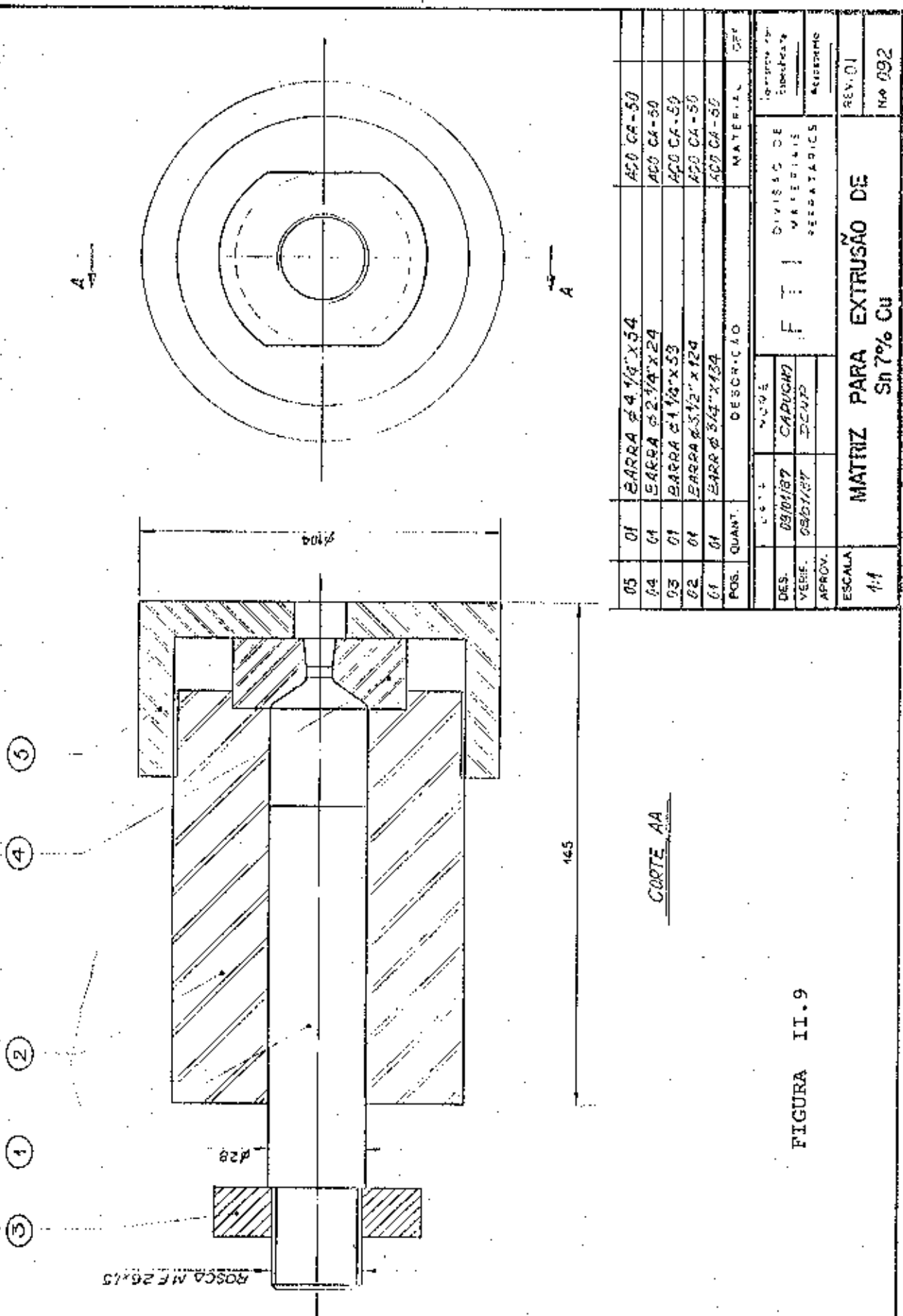
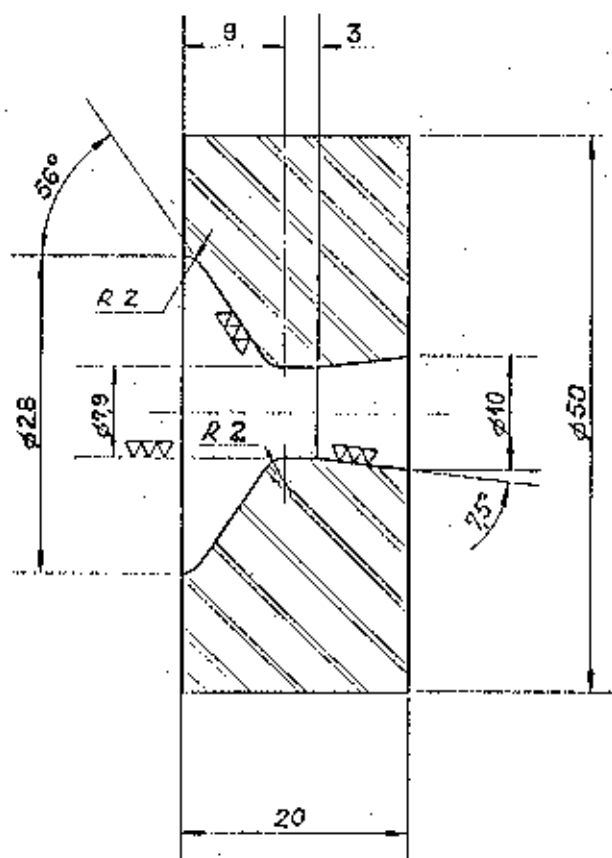


FIGURA II.9



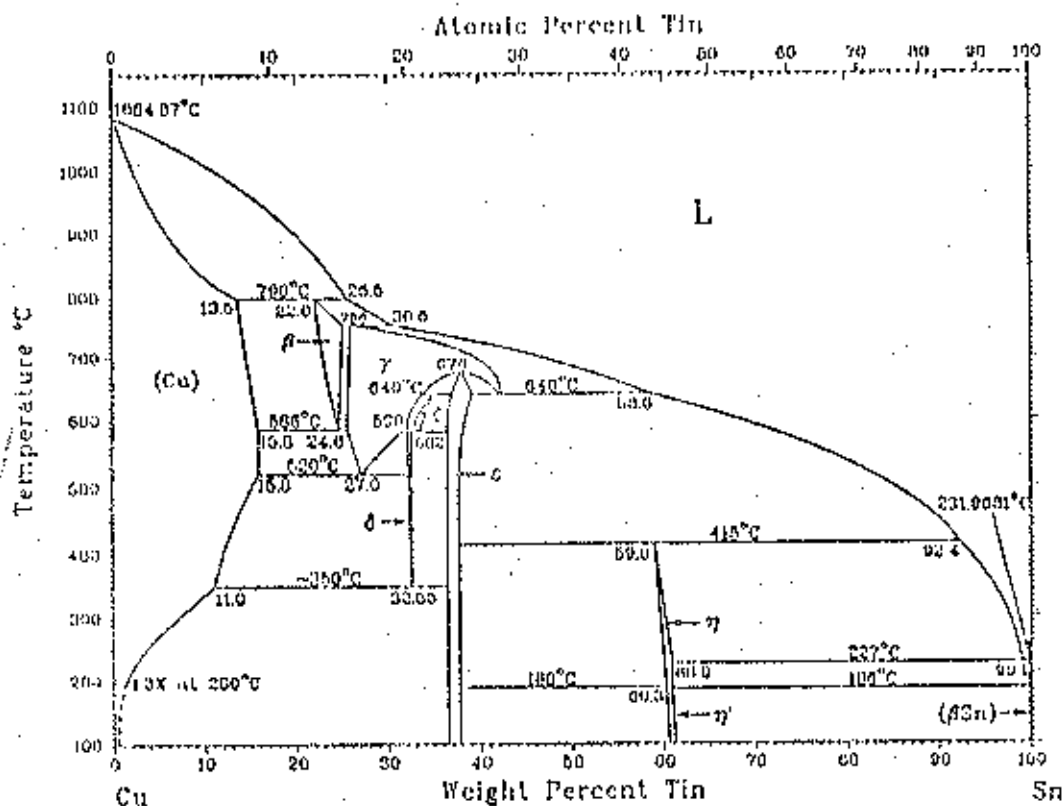
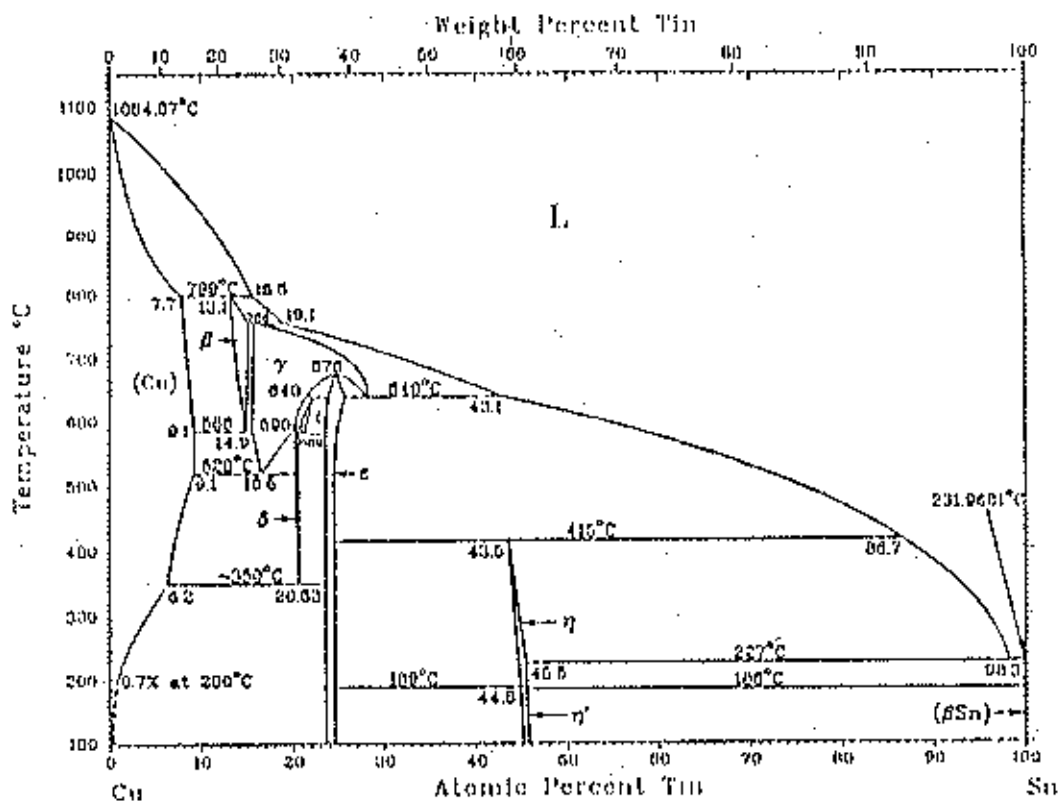
POS.	QUANT.	DESCRIÇÃO	MATERIAL	OBS.
04	01	BARRA $\phi$ 2 1/4" X 24	ACO CA-50	
DES.	DATA	TIPO	FTI DIVISÃO DE MATERIAIS REFRATÁRIOS	* tolerância não superior a $\pm 0,1$ Acabamento 
VERIF.	07/01/87	CAPUCHO		
APROV.	08/01/87	DCNP		
ESCALA	MATRIZ PARA EXTRUSÃO DE Sn 7% Cu			REV. E13
2:1				N.º 032/04

papel técnico Romitec

FIGURA II.10

FIGURA II.11

## Cu-Sn Phase Diagram



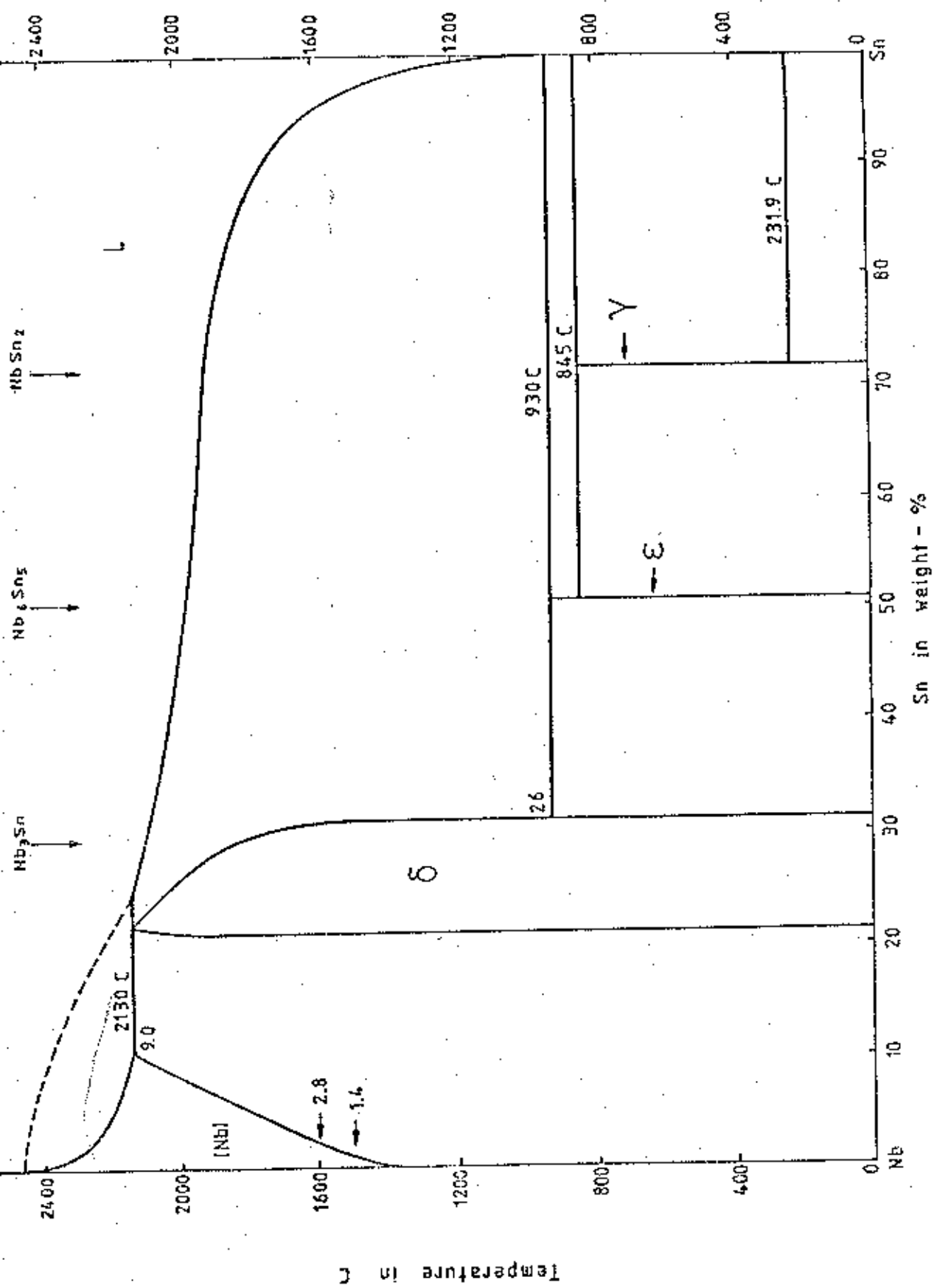


FIG. II.12 - THE PHASE DIAGRAM Nb - Sn

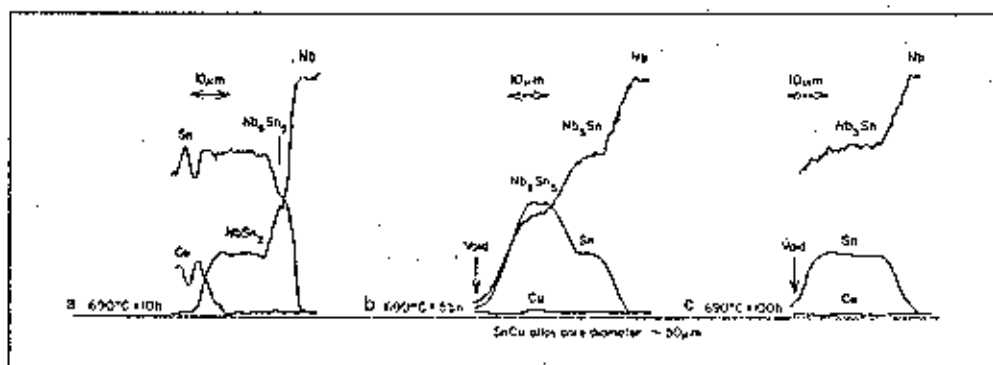
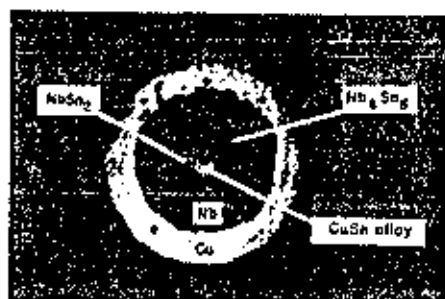
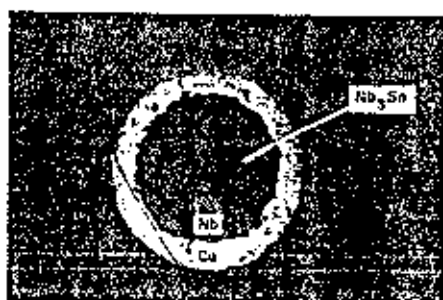


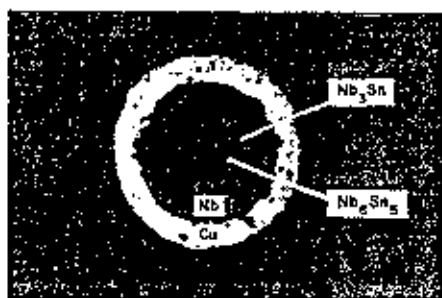
FIGURA 11.13. Análise de XMA das camadas de difusão formadas pela reação entre Nb (sólido) e o núcleo de Sn-12%atCu (liquido). (a) 690°C por 10 horas; (b) 690°C por 55 horas e (c) 690°C por 100 horas.



a



c



b

FIGURA 11.14. Seção transversal de fios compósitos que foram tratados termicamente a 690°C oxidados anodicamente para distinguir as fases intermetálicas. (a) para 10 horas; (b) para 55 horas e (c) para 100 horas.

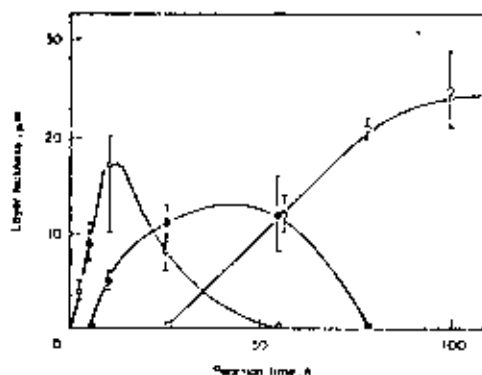


FIGURA II.15. Mudanças nas camadas de difusão formadas pela reação entre Nb (sólido) e Sn-12%atCu (líquido). Formação de  $Nb_3Sn$  via  $NbSn_2$  e  $Nb_6Sn_5$ .  $\Delta$ ,  $NbSn_2$ ;  $\bullet$ ,  $Nb_6Sn_5$ ;  $\circ$ ,  $Nb_3Sn$

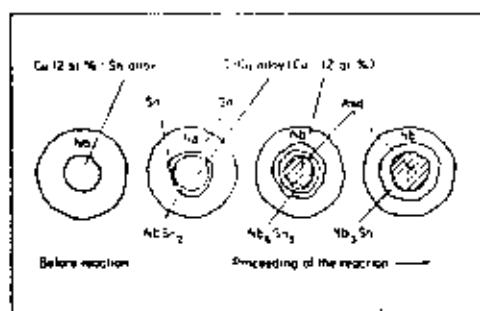


FIGURA II.16. Reação de difusão entre Nb (sólido) e Sn-12%atCu (líquido) - Formação de  $Nb_3Sn$  via  $NbSn_2$  e  $Nb_6Sn_5$

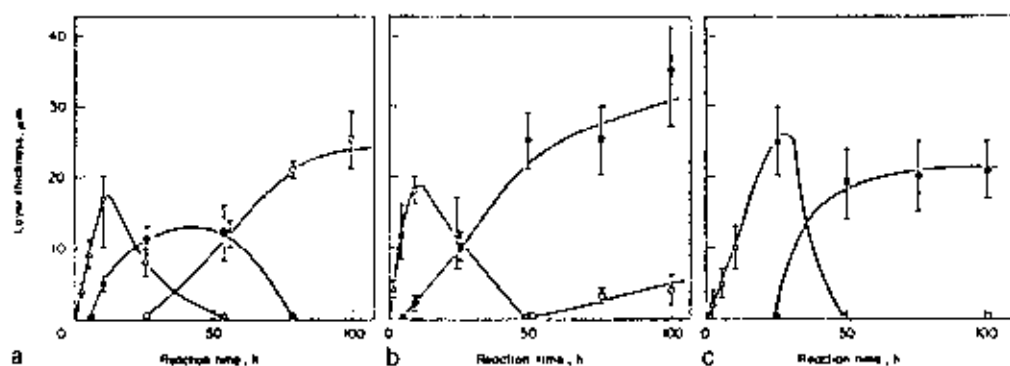


FIGURA II.17. Efeito do tamanho do núcleo de SnCu no processo de reação. Diâmetros dos núcleos de SnCu: (a) 50 microns; (b) 90 microns; (c) 130 microns.  $\Delta$ ,  $NbSn_2$ ;  $\bullet$ ,  $Nb_6Sn_5$ ;  $\circ$ ,  $Nb_3Sn$ . Reação a  $690^\circ C$ .

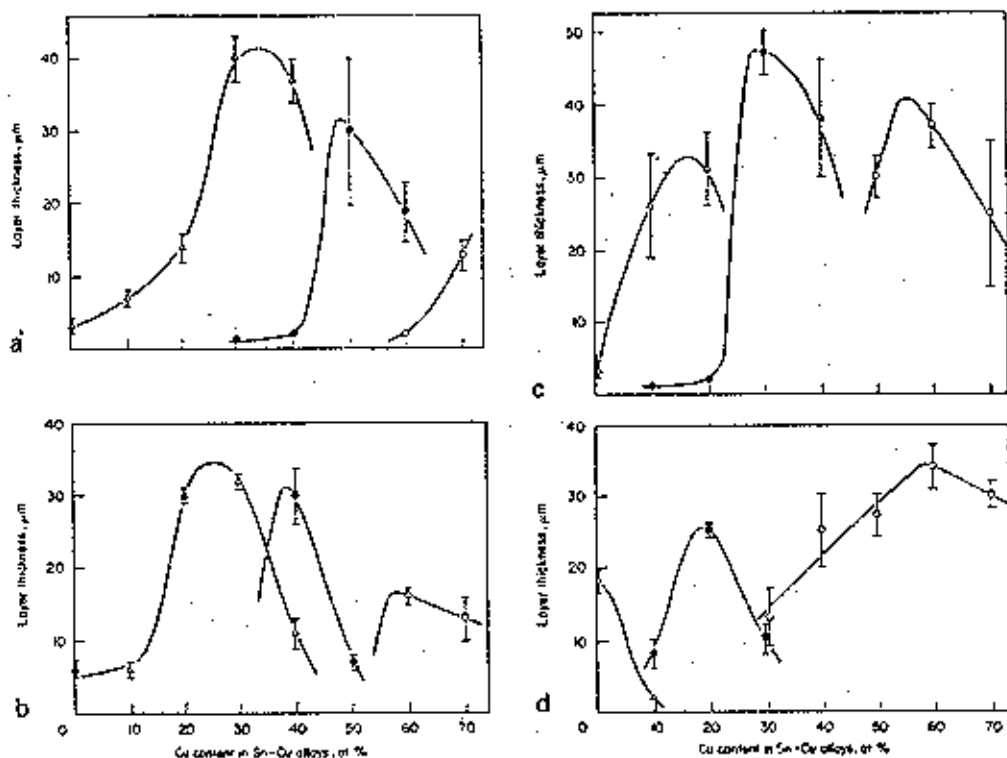


FIGURA 11.18. Espessura das camadas das fases intermetálicas formadas pela reação de difusão entre Nb e liga SnCu de vários conteúdos de Cu. (a) 690°C por 24 h; (b) 700°C por 24 h; (c) 750°C por 24 h; (d) 800°C por 24 h.  $\Delta$ ,  $\text{NbSn}_2$ ;  $\bullet$ ,  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$ ;  $\circ$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

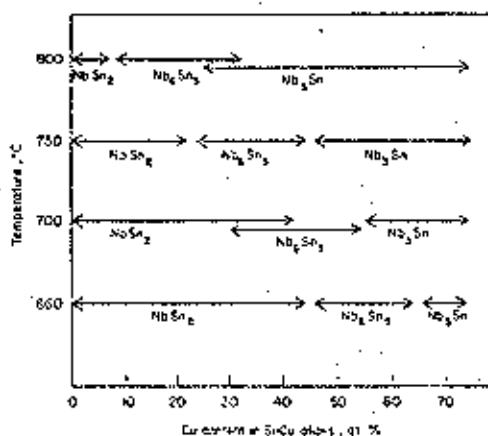


FIGURA 11.19. Fases intermetálicas formadas pela reação de difusão entre Nb e ligas SnCu com tempo de reação de 24 horas.

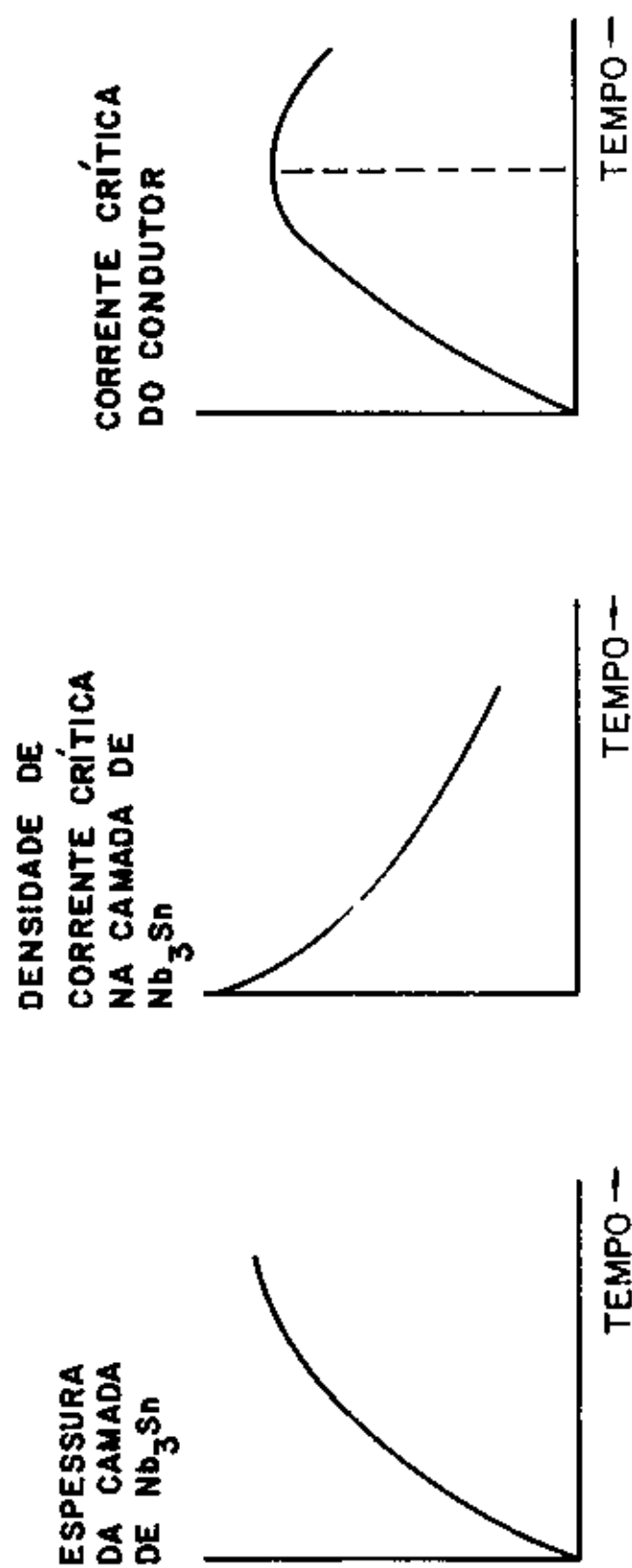


FIG. II.20: COMPORTAMENTO DA CORRENTE CRÍTICA COM O TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO NUMA MESMA TEMPERATURA.



FOTO 11.1. Nióbio  
com 150 mm de  
diâmetro produzido  
por EB.

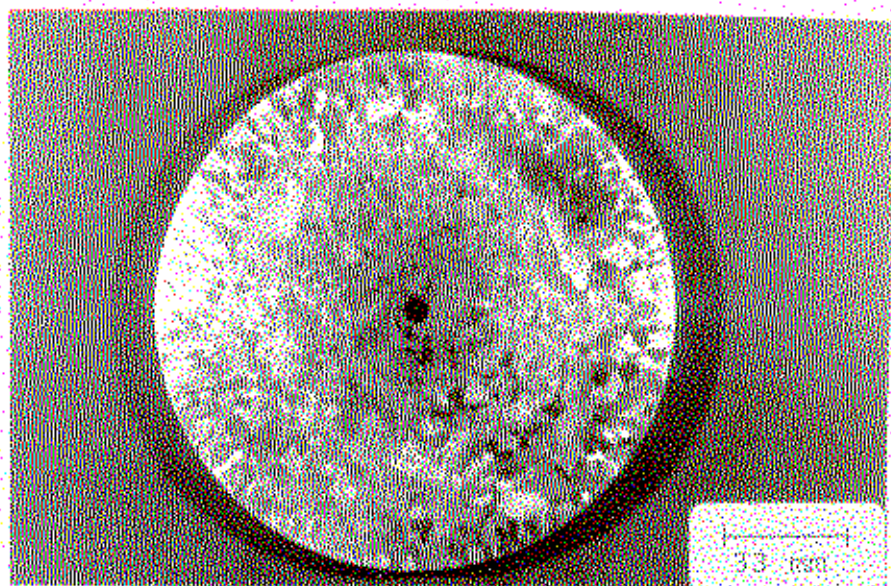
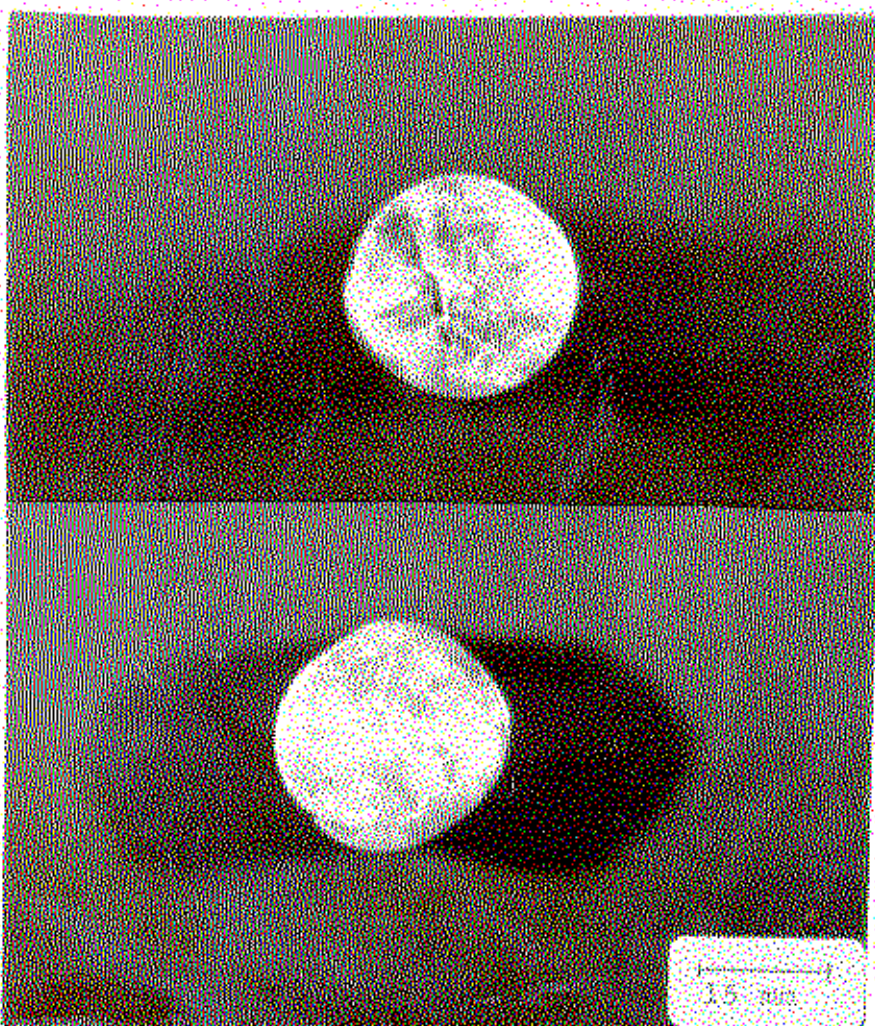


FOTO 11.2. Barras de  
Nb com 28 mm de  
diâmetro antes e  
depois do tratamento  
térmico a 1300°C.





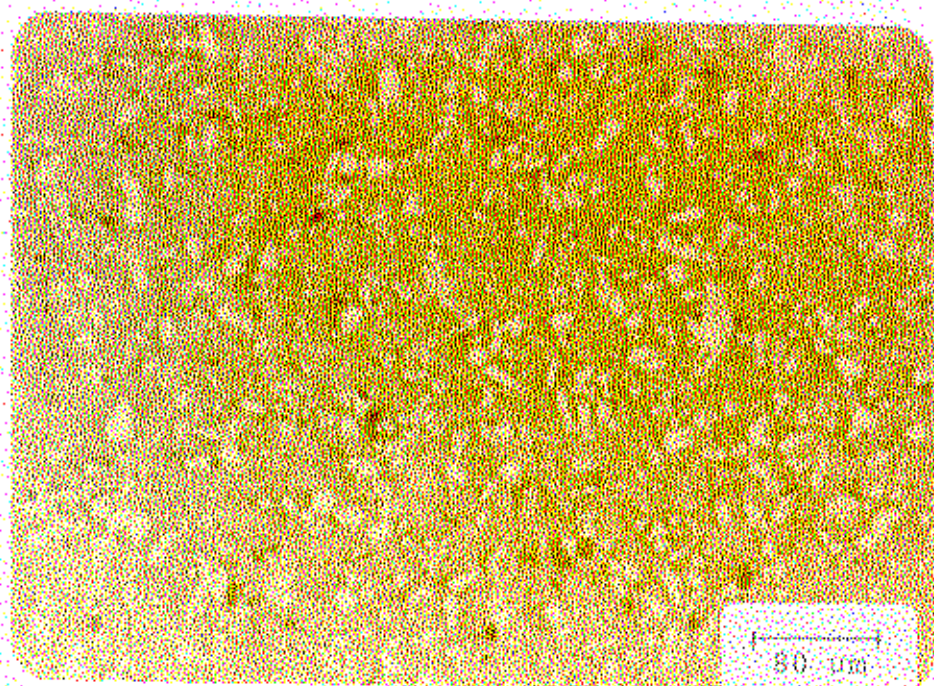


FOTO II.3: Liga Sn7%Cu após ataque químico

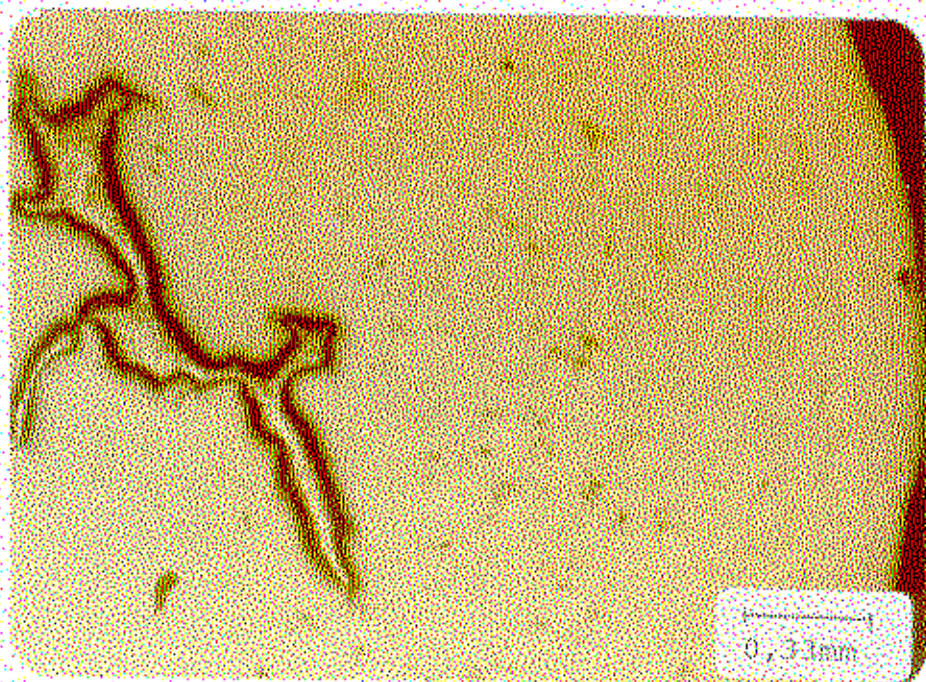


FOTO II.4: Monofilamento de Nb + Sn7%Cu  
 Região brilhante = Sn7%Cu  
 Região externa = Nb



Região Central

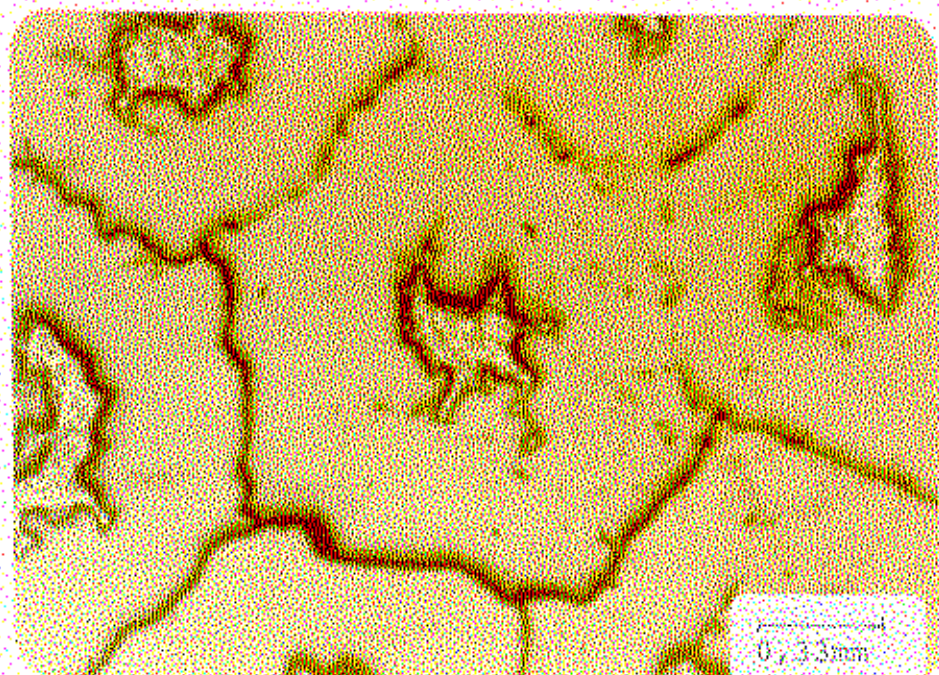


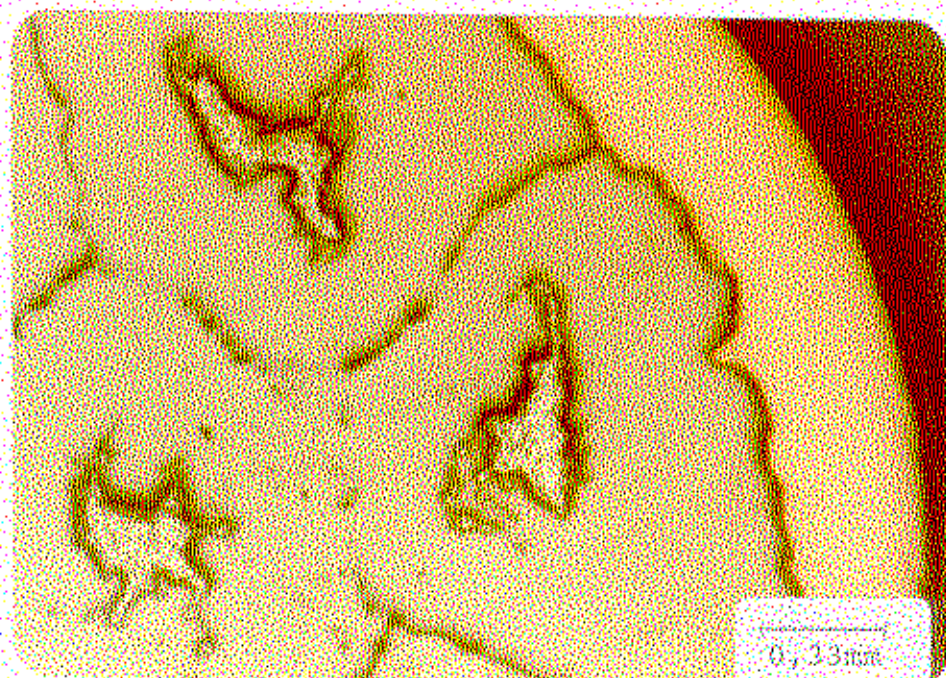
FOTO 11.5 Primeiro embutimento (2 filamentos)

Região cinza = Nb

Região brilhante = Sn7%NbCu

Região alaranjada = Cu

Região Externa





Vista Total

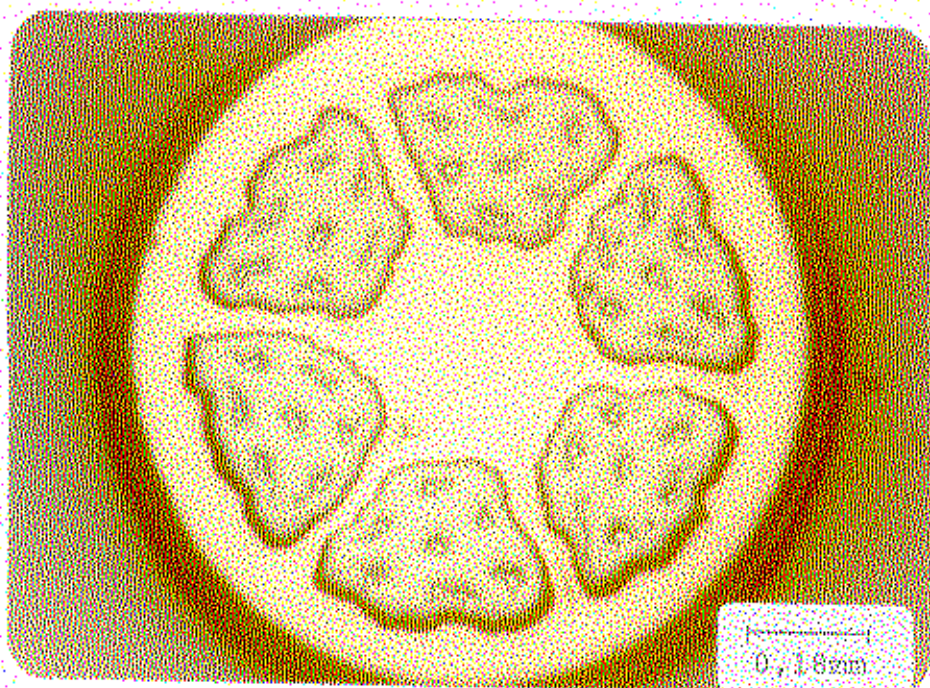


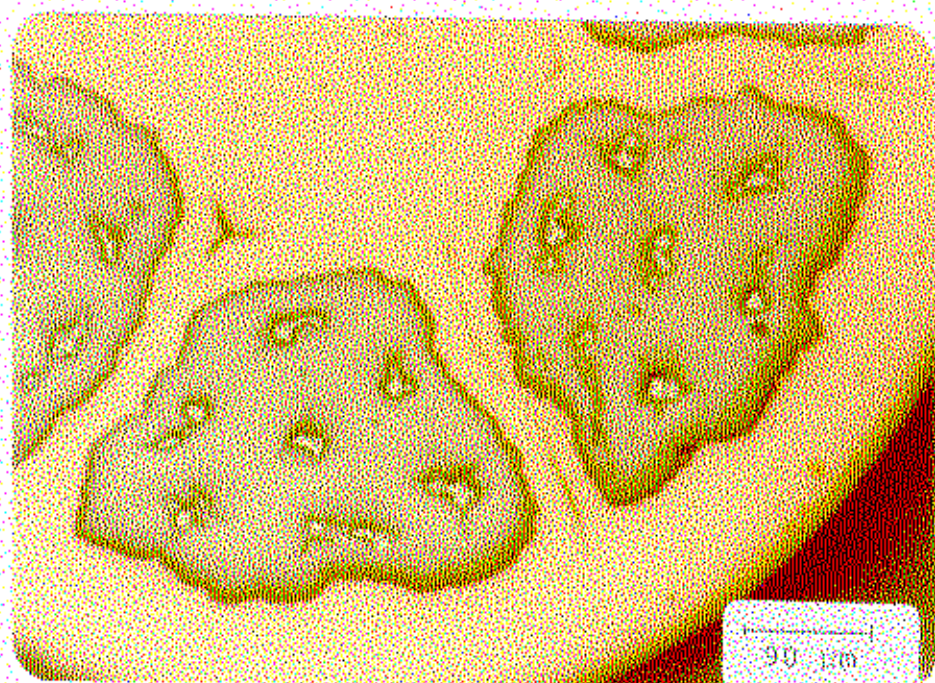
FOTO II.6. Fio final (42 filamentos).

Região cinza = Nb

Região brilhante = Sn7%Cu

Região alaranjada = Cu.

Vista Ampliada



## CAPÍTULO III - MEDIDAS EXPERIMENTAIS.

Para a caracterização do fio foram feitos os tratamentos térmicos mencionados no capítulo anterior e, após, foram feitas medidas experimentais de:

1. Temperatura crítica  $T_c$
2. Resistividade residual ( em 20 K)
3. Resistividade em temperatura ambiente
4. Corrente crítica x campo magnético aplicado ( $I_c \times H$ )
5. Microscopia eletrônica de varredura (determinação de espessura de camadas)
6. Microscopia eletrônica de transmissão (determinação de tamanho de grãos de  $Nb_3Sn$ )

Com estas medidas foi possível ter-se uma visão completa de todo o processo de otimização e, em particular, com as medidas do item 6, ter-se uma visão do comportamento das Teorias de Aprisionamento Coletivo dos vórtices supercondutores frente aos materiais reais.

### III.1. Medidas de Temperatura Crítica.

Estas medidas experimentais visam determinar não só  $T_c$ , obviamente, mas também a qualidade da estrutura de  $Nb_3Sn$  formada pois é bem conhecido que a transição resistiva do estado supercondutor para o estado normal é tão melhor definida e com variação de  $T_c$  pequena quanto mais homogênea for a estrutura de grãos quanto à granulometria, ou seja, quando a camada de  $Nb_3Sn$  é composta de grãos com tamanhos muito próximos uns dos outros, a

transição do estado supercondutor para o estado normal tem largura pequena.

Estas medidas foram feitas usando o sistema de  $T_c$  do Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física "Gleb Wataghin". O método utilizado foi o chamado "método de 4 pontas" no qual quatro fios são conectados na amostra, dois dos quais são para transportar a corrente elétrica de teste e os outros dois são para a leitura do sinal de voltagem gerado na amostra durante a transição supercondutor-normal. Estes contatos de voltagem são soldados afastados dos de corrente visando fornecer a voltagem sobre uma região com distribuição uniforme de corrente. A corrente escolhida para passar nas amostras, e gerar a transição, foi 800 mA pois foi uma corrente que melhorou a sensibilidade do sistema. A identificação das temperaturas foi efetuada mediante a leitura de um termopar de Au-Fe.

Na figura III.1a pode ser visto o suporte de amostra utilizado nas medidas de  $T_c$ . Esse suporte consiste basicamente de um bloco de cobre eletrolítico, para homogeneização da temperatura, onde as amostras são presas e ligadas em série umas às outras e à fonte de corrente. O termopar de Au-Fe estava fixada no meio do bloco de Cu. O esquema elétrico-eletrônico da medida de  $T_c$  está esquematizado na figura III.1b onde pode-se notar que a voltagem gerada na amostra é amplificada por um nanovoltmetro antes de ser enviada para o registrador X-Y. A temperatura da amostra é obtida enviando, diretamente ao registrador, a diferença de potencial gerada entre a junção que está junto da amostra e a junção que está em um banho de água + gelo (0°C).

Durante a medida experimental, a temperatura da amostra foi variada levantando-se e abaixando-se o suporte de amostras. A largura da transição supercondutor-normal foi encontrada utilizando o método padrão de 10% e 90% da altura da transição. Estes dois pontos definem a região mais linear da "subida" da transição e eliminam os problemas de curvatura do início e do final da mesma.

Na figura III.2 podem ser vistos os valores de  $T_c$  como função dos tempos de reação e das temperaturas de tratamento tér-

mico para todas as amostras produzidas. Nota-se que as temperaturas estão na faixa compreendida entre 17 e 18.5 Kelvins, o que já era esperado para fios multifilamentares de Nb<sub>3</sub>Sn.

Para determinação da resistividade das amostras em baixas temperaturas, usou-se a mesma montagem no suporte de amostras e a mesma curva de transição, medindo-se a voltagem que aparece na amostra em 20 Kelvins (que é logo após a transição). Esta voltagem e a corrente de 800 mA foram utilizadas na obtenção da resistividade através da expressão:

$$\rho = \frac{V A}{I l} \quad (\text{III.1})$$

onde  $A$  é a área transversal do fio ( $A = 7.85 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) e  $l$  é a distância entre os contatos de voltagem ( $l = 1 \text{ cm}$ ).

Quanto à resistividade a temperatura ambiente, novamente foi utilizada a mesma montagem acima e com a mesma corrente passando pelas amostras.

Na tabela III.1 encontram-se listados os dados experimentais de  $T_c$ , delta  $T_c$  (largura da transição supercondutor-normal na medida de  $T_c$ ), resistividade normal, resistividade a temperatura ambiente e RRR (resistividade a temperatura ambiente dividida pela resistividade normal a 20 Kelvins) das amostras tratadas sem pré-reação. Na tabela III.2 encontram-se listados os mesmos parâmetros mas para as amostras tratadas com pré-reação.

### III.2. Medidas de Corrente Crítica versus Campo Magnético.

Como foi dito no capítulo I, as medidas de corrente crítica são experimentos fundamentais na identificação das amostras tratadas quanto à capacidade de transporte de corrente. Com estes dados experimentais pode-se dimensionar magnetos com exatidão e segurança fazendo com que haja uma economia substancial de tempo e recursos.



A comparação das curvas de  $I_c \times B$  de todas as amostras tratadas resultam em informações importantes a respeito da otimização dos tratamentos térmicos efetuados.

As medidas foram efetuadas no Electrotechnical Laboratory, Tsukuba, Japão utilizando um sistema Intermagnetics General Corporation-IGC de campo magnético máximo de 15 Teslas. Foram utilizadas duas fontes de corrente que forneciam um total de 1000 Ampères e o campo magnético foi variado de 6 a 15 Teslas. As amostras medidas tinham 5 cm de comprimento e foram cortadas da parte central das amostras retiradas dos tubos de quartzo utilizados no processo de tratamento térmico. Para as medidas foi necessário fazer um suporte para amostras curtas que possibilitasse a medida de pelo menos 6 amostras simultâneas visando agilizar o processo e economizar o hélio que seria invariavelmente perdido com trocas constantes das amostras. Este suporte de amostras está esquematizado na figura III.3. A fiação de cobre foi calculada para suportar pelo menos a corrente de 1000 A (+ 20% de segurança) e foi colocada exposta diretamente ao gás hélio para que houvesse uma troca de calor mais eficiente.

O esquema elétrico-eletrônico utilizado para as medidas de  $J_c \times B$  está esquematizado na figura III.4 onde pode-se notar que as amostras foram colocadas perpendicularmente ao campo magnético aplicado. Nesta configuração a força de Lorentz é máxima e, como  $J_c$  é diretamente relacionada ao movimento dos vórtices (processo dissipativo), esta situação é a mais exigente para se testar o desempenho de um fio supercondutor. Foram utilizados dois geradores de varredura ("sweep") ligados a duas fontes de corrente, sendo uma para o carregamento do magneto e outra para a variação da corrente nas amostras. Para amplificar o sinal da transição foi utilizado um nanovoltímetro. Uma resistência calibrada ("shunt") foi colocada em série com as amostras para a geração de uma voltagem na passagem da corrente de teste. Esta voltagem gerada era enviada ao canal X do registrador gráfico.

Os valores de corrente crítica das amostras foram obtidos através do critério de  $1 \mu V$ , ou seja, a corrente crítica de uma determinada amostra é aquela que gera uma diferença de poten-



cial de 1  $\mu$ V entre os terminais de voltagem soldados na amostra.

Na tabela III.3 encontram-se listados os valores obtidos de  $I_c \times B$  para as amostras sem e com pré-reação. Nas figuras de III.5 a III.9 podem ser vistos os comportamentos de  $I_c \times B$  das amostras tratadas a 640°C, 660°C, 680°C, 700°C e 720°C, respectivamente. A figura III.10 descreve os comportamentos das amostras tratadas com temperaturas intermediárias para pré-reação. Nota-se que, por exemplo em altos campos, a corrente crítica aumenta à medida que o tempo de tratamento cresce para uma mesma temperatura de reação. No caso da temperatura de 680°C o que pode-se notar é que a amostra tratada com 75 horas tem correntes críticas muito baixas. A explicação para isso é que, sem dúvida, ocorreu algum problema no tratamento dessa amostra e ela degradou. Já que as duas amostras que estava na cápsula de quartzo demonstraram os mesmos valores para  $I_c \times B$ , esse problema deve ter sido no encapsulamento da amostra, no controlador de temperatura do forno ou mesmo no próprio forno de tratamento. Poder-se-á ver nas próximas secções que essa amostra tem comportamento anormal quando comparada com os resultados experimentais das outras amostras tratadas.

Nas figuras de III.11 a III.15 podem ser vistos os comportamentos de  $J_c$  na camada de  $Nb_3Sn$  versus campo magnético para todas as amostras tratadas. A área da camada de  $Nb_3Sn$  foi calculada através de micrografias de microscópio eletrônico de varredura e será discutida na próxima secção. Das figuras nota-se que os valores de  $J_c$  mais elevados aparecem quando há tratamento térmico em temperaturas mais baixas e tempos mais longos. À medida que a temperatura é aumentada os valores de  $J_c$  mais elevados aparecem em tempos de tratamento menores. A explicação para isso é que em temperaturas mais altas há um crescimento acentuado dos grãos de  $Nb_3Sn$  fazendo com que a densidade de centros de aprisionamento diminua. Na tabela III.4 encontram-se listados esses valores de  $J_c$  na camada de  $Nb_3Sn$  para todas as amostras.

Na figura III.16 podem ser vistos os comportamentos de  $J_c$  na camada de  $Nb_3Sn$  versus o tempo de tratamento térmico para todas as temperaturas e em campo magnético de 10 Teslas. Esco-

lheu-se esse campo magnético por ser um ponto intermediário no intervalo de campo magnético de interesse e por ser fácil encontrar-se dados na literatura sobre o comportamento de fios de Nb<sub>3</sub>Sn nesse campo magnético. Nota-se, nessa figura, que, com exceção das amostras tratadas a 640°C e 680°C, todas as outras amostras têm valores de J<sub>c</sub> no Nb<sub>3</sub>Sn estabilizados para tempos de tratamento térmico acima de 50 horas. Para as amostras tratadas a 680°C, não há modo de se saber o comportamento total das amostras pois a tratada por 75 horas está degradada. Pode-se notar que os valores em 30 e 50 horas não são muito diferentes, sugerindo uma estabilização. Para as amostras tratadas em 640°C, existem variações substanciais em todos os tempos de tratamento e os valores de J<sub>c</sub> para esta temperatura são bem mais elevados que aqueles para temperaturas mais altas. Como será visto nas próximas seções, esse comportamento de J<sub>c</sub> é explicado pelo tamanho pequeno dos grãos de Nb<sub>3</sub>Sn nessa temperatura de 640°C, o que aumenta a densidade de grãos na camada supercondutora e, portanto, aumenta a força de aprisionamento dos vórtices supercondutores.

O comportamento de J<sub>c</sub> total excluindo-se a área de Cu versus o tempo de tratamento térmico para as várias temperaturas e em campo magnético de 10 Teslas pode ser visto na figura III.17.

### III.3. Medidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Os valores de I<sub>c</sub> são valores totais para o condutor e não servem para uma compreensão completa e detalhada do que está ocorrendo no Nb<sub>3</sub>Sn. Para se resolver esse problema, o ideal é determinar as camadas de Nb<sub>3</sub>Sn e medir suas áreas a fim de obter a região por onde realmente passa a corrente I<sub>c</sub>.

Um dos modos utilizados para a determinação das fases na seção transversal do fio foi através de oxidação anódica utilizando um eletrólito de: ácido fosfórico (100cm<sup>3</sup>) + ácido láctico (30 cm<sup>3</sup>) + etanol (70 cm<sup>3</sup>). A voltagem utilizada foi 37 V e o

tempo variando de 5 a 20 segundos. Para essa solução, os óxidos depositados teriam diferentes colorações para cada fase:  $\alpha$ -Nb seria azul,  $Nb_3Sn$  seria lilás a marron-avermelhado,  $Nb_6Sn_5$  e  $NbSn_2$  apresentariam tons próximos de laranja e  $\alpha$ -Cu seria amarelo claro. Portanto, as fases podem ser identificadas sem ambiguidade.

Esse método revelou-se não satisfatório para determinação das fases nas presentes amostras pois não houve grandes distinções de cores devido às pequenas dimensões das camadas. Isso gerou imprecisões nas medidas e resolveu-se utilizar outro método.

Nesse outro método para a determinação da área de  $Nb_3Sn$  e o crescimento da espessura dessa camada em cada tratamento térmico, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca ISI modelo 1008 no Electrotechnical Laboratory, Japão. Foram tentadas micrografias de amostras polidas mas, devido ao próprio polimento, as fases foram mascaradas e não foi possível identificá-las inequivocamente.

As melhores micrografias foram obtidas através da superfície fraturada das amostras após terem sido mergulhadas em nitrogênio líquido. Esta condição fez com que os metais do composto (fio) ficassem com menor resistência à fratura possibilitando que eles fossem rompidos facilmente e revelando todas as camadas de materiais. Essa ruptura foi realizada através da utilização de dois alicates e tracionando-se, manualmente, as pontas de cada amostra.

A foto III.1 é uma micrografia da superfície fraturada do fio de  $Nb_3Sn$  com diâmetro de 1 mm e 42 filamentos de Nb-SnCu após um tratamento térmico a  $660^{\circ}C$  por 30 horas. A foto III.2 é uma ampliação de uma das regiões com 7 filamentos para a mesma amostra tratada a  $660^{\circ}C$  por 30 horas. A foto III.3 é uma micrografia de um filamento de  $Nb_3Sn$  após tratamento térmico a  $660^{\circ}C$  por 100 horas. Nela podem ser observados o "vazio de Kirkendall" central formado pela difusão do Sn através do Nb, a região de grãos maiores correspondente às fases ricas em Sn ( $Nb_6Sn_5$  e  $NbSn_2$ ), a região de  $Nb_3Sn$  com grãos finos e a região externa ao

filamento referente ao Nb. A foto III.4 é uma micrografia de outro filamento reagido na amostra tratada a 660°C por 100 horas. A foto III.5 é uma micrografia de um filamento da amostra tratada a 700°C por 75 horas. A foto III.6 é uma micrografia de um filamento de Nb<sub>3</sub>Sn da amostra que foi submetida a um tratamento térmico a 720°C por 100 horas.

Pode-se notar que, evidentemente, à partir do centro do filamento até a região referente ao Nb puro, o diagrama de fase Nb-Sn é totalmente varrido e pode-se encontrar todas as fases desse diagrama ao longo da região de difusão-reação.

Após a obtenção das micrografias para todas as amostras, os contornos que limitavam as camadas de Nb<sub>3</sub>Sn em cada foto foram traçados e as áreas internas a esses contornos foram medidas com a utilização de um planímetro de marca Koizume. Essas áreas foram encontradas para um mínimo de seis fotos para cada tratamento e foi efetuada a média dos valores obtidos. Com isso, fez-se possível a obtenção das áreas, de acordo com o tratamento térmico, que estão listadas na tabela III.5 juntamente com o desvio das medidas. Na figura III.18 pode-se acompanhar a formação da camada de Nb<sub>3</sub>Sn para cada tratamento. Observa-se, também, que a quantidade de Nb<sub>3</sub>Sn aumenta com o tempo de tratamento e que a camada se forma mais rapidamente para temperaturas de tratamento mais altas.

Estas áreas de Nb<sub>3</sub>Sn foram utilizadas para se obter a densidade de corrente crítica J<sub>c</sub> na camada de Nb<sub>3</sub>Sn para cada uma das amostras tratadas. Estas correntes críticas são aquelas que descrevem com mais detalhe o comportamento dos grãos frente à passagem de corrente, isto é, descrevem melhor o mecanismo de aprisionamento dos vórtices pelos grãos de Nb<sub>3</sub>Sn. Por isso, estas correntes críticas na camada A-15 foram utilizadas na aplicação das teorias de aprisionamento coletivo dos vórtices supercondutores que serão discutidas no próximo capítulo.

### III.4. Medidas em Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

Como foi mencionado anteriormente, a corrente crítica que um supercondutor consegue conduzir é diretamente ligada à força de aprisionamento (força de Lorentz máxima) que os centros de aprisionamento induzem na rede de linhas de fluxo magnético. Os centros de aprisionamento de vórtices que atuam com mais intensidade no  $Nb_3Sn$  são os grãos que compõe a camada deste composto A-15. Quanto menor o tamanho do grão maior a corrente crítica, pois maior será a densidade de grãos.

Visando obter as melhores correntes críticas possíveis no fio de  $Nb_3Sn$  é necessário otimizar o processo de tratamento térmico de reação do Nb com o Sn para se obter a menor granulometria possível. Para uma caracterização completa das amostras foi necessário determinar-se a estrutura de grão de  $Nb_3Sn$  para cada temperatura e tempo de tratamento térmico. Com isso pode-se encontrar o comportamento do crescimento dos grãos frente a cada uma das condições de otimização.

Esta granulometria foi determinada através da medida de tamanho de grãos em micrografias tiradas em Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) para amostras colocadas longitudinalmente em discos de aço inoxidável de diâmetro externo 3mm e interno de 2 mm, como mostrado na figura III.19. As amostras foram soldadas a ponto nos discos de aço e afinadas por dois métodos:

1. Por jato eletrolítico duplo com eletrólito de 2% HF + 5%  $H_2SO_4$  + 93% metanol utilizando voltagem de 120 V e temperatura ambiente;
2. Por eletrólise com eletrólito de 75%  $HNO_3$  + 25% HF utilizando voltagem de 4 V e temperatura ambiente.

Em ambos os casos conseguiu-se boa transparência nas regiões de interesse. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi de 200 kV, modelo JEM-200C, do Departamento de Metalurgia Nuclear, IPEN-CNEN/SP.

Após a preparação das amostras nos discos de aço inox, elas foram colocadas na câmara do microscópio eletrônico, uma a uma, e preparou-se o sistema para se iniciar a seção de fotos. Como a ampliação necessária para a obtenção dos contornos de grãos era muito grande (da ordem de 100000 vezes) e perdia-se a noção da região da amostra em que se estava durante o decorrer do trabalho, utilizou-se uma técnica de determinação da região através do padrão de difração do material. Essa técnica consistia em obter o padrão de difração da região onde se estava e determinar se era uma região de grãos finos ( $Nb_3Sn$ ) ou de grãos grossos (Nb). O padrão de difração do Nb está representado na foto III.7 e mostra uma estrutura característica de monocristais. Isso acontecia devido aos grãos de Nb serem muito maiores que o feixe do microscópio eletrônico e o padrão de difração se tornava o padrão de um grão de Nb. A foto III.8 representa o padrão de difração da região de  $Nb_3Sn$ , que tem grão com diâmetro muito menor que o diâmetro do feixe do microscópio eletrônico fazendo com que muitos grãos contribuam para a difração e formando uma figura de difração circular.

Essa diferença no tamanho dos grãos do Nb e do  $Nb_3Sn$  pode ser observada na foto III.9 que representa a interface entre as duas regiões. Essa foto mostra claramente a abrupta passagem de uma região de Nb puro para outra que contém Sn,  $Nb_3Sn$ , mas rica em Nb.

Os tamanhos médios dos grãos em cada micrografia foram determinados através da técnica de linha-teste onde são determinados os números de intersecções dos contornos de grãos com uma linha de comprimento conhecido traçada em um papel transparente. Esse método de intersecção é rápido e pode ser empregado independentemente da forma do grão. Em ligas monofásicas, que é o caso, o diâmetro médio dos grãos pode ser obtido por

$$D_G = \frac{L_T}{P_1 \cdot M}$$

onde  $D_G$  = diâmetro médio do grão,  $l_l$  = comprimento da linha-teste,  $M$  = aumento,  $P_l$  = número de intersecções com contornos de grão

O método usual para essa determinação é utilizar um círculo de comprimento conhecido aplicado na amostra. Na determinação de  $D_G$ , recomenda-se a seleção de um círculo e de um aumento que resulte em média em mais de seis intersecções por aplicação do círculo. A contagem deve ser feita considerando uma intersecção quando a linha-teste tangenciar o contorno do grão e  $1/2$  para pontos triplos

Para cada foto foi realizada da ordem de 6 medidas de intersecções e determinada a média dessas medidas. Para cada tratamento térmico foram escolhidas 3 fotos e feita a média dos valores de intersecções obtidos em cada foto. Com isso foi obtida uma amostragem que representava os tamanhos de grãos de cada tratamento térmico. A precisão das medidas foi encontrada através das equações estatísticas de desvio padrão em relação ao valor médio

A foto III.10 é uma micrografia dos grãos de  $Nb_3Sn$  após um tratamento térmico a  $660^{\circ}C$  por 100 horas. Para essa amostra encontrou-se tamanho médio de grão em torno de  $766 \text{ \AA}$ . A foto III.11 é uma micrografia após um tratamento térmico a  $660^{\circ}C$  por 50 horas e encontrou-se tamanho médio de grão da ordem de  $650 \text{ \AA}$ . A foto III.12 é uma micrografia após o tratamento a  $680^{\circ}C$  por 30 horas e encontrou-se  $819 \text{ \AA}$  como tamanho médio de grão.

Em todas as fotos pode-se observar que os tamanhos dos grãos variam em muito em torno do valor médio. Isso representa uma "flutuação estatística" que contribui para a dispersão da energia de interação entre os vórtices supercondutores e os centros de aprisionamento desses vórtices. No caso do  $Nb_3Sn$  esses centros de aprisionamento são os contornos dos grãos. No próximo capítulo será discutido a importância dessa dispersão no aumento da força de aprisionamento dos vórtices e conseqüentemente no aumento da corrente crítica que o supercondutor consegue suportar

Na tabela III é encontram-se listados os tamanhos de grãos médios obtidos para cada uma das amostras analisadas. O

desvio listado significa o desvio padrão médio de cada medida efetuada nas fotos em relação ao valor médio obtido. Na figura III.20 pode-se ver o comportamento do tamanho dos grãos de  $Nb_3Sn$  para cada temperatura e tempo de tratamento térmico. Algumas observações podem ser levantadas nesse ponto:

1. Para um mesmo tempo de tratamento térmico, o tamanho médio dos grãos de  $Nb_3Sn$  aumenta à medida que a temperatura de tratamento é aumentada.

2. Levando-se em consideração os desvios das medidas, nota-se que para uma mesma temperatura o tamanho médio dos grãos de  $Nb_3Sn$  aumenta com o tempo de tratamento. As exceções a essa regra são as amostras tratadas a  $700^{\circ}C$  que, apesar dos desvios, apresentam comportamento inverso.

Estas observações eram esperadas, pois são comportamentos normais do tratamento de otimização de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  e foram discutidas no primeiro capítulo do presente trabalho.



### III.5. CONCLUSÃO.

No presente capítulo foi feita a exposição das medidas experimentais realizadas nas amostras tratadas à diferentes temperaturas e tempos.

Foram mostradas as medidas de temperatura crítica das amostras e notou-se que elas estavam entre 17 e 18.5 Kelvins.

Foram mostradas as medidas de corrente crítica versus campo magnético para todas as amostras e verificou-se os seus comportamentos de acordo com as condições de tratamento térmico.

Foram mostrados os valores da densidade de corrente crítica na camada de  $Nb_3Sn$  versus o campo magnético, da densidade de corrente crítica no  $Nb_3Sn$  versus tempo de tratamento e da densidade de corrente crítica total sem o Cu estabilizador versus tempo de tratamento.

Com essas medidas experimentais pôde-se encontrar que a otimização dos tratamentos térmicos depende muito da temperatura de tratamento e, fixada essa temperatura, depende do tempo de tratamento. Viu-se que, tanto do ponto de vista da corrente crítica  $I_c$  quanto da densidade de corrente crítica no  $Nb_3Sn$ , um dos melhores tratamentos térmicos foi o efetuado a  $640^\circ C$  por 75 horas. Essa baixa temperatura é devida ao pequeno tamanho dos núcleos de  $SnCu$  no fio produzido e significa uma grande economia de energia e tempo na produção dos fios supercondutores. O que é importante salientar é que todos os tratamentos térmicos resultaram em amostras com correntes críticas elevadas, que mostra que todas as amostras estavam otimizadas. A explicação reside no fato que os filamentos de  $SnCu$  eram muito pequenos, facilitando a difusão do estanho e a reação com o nióbio praticamente a qualquer temperatura e com qualquer um dos tempos de tratamento utilizados no presente trabalho.

A determinação das áreas das camadas de  $Nb_3Sn$  para encontrar-se a densidade de corrente crítica foi realizada através de micrografias de microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde as áreas foram encontradas por planimetria.

Os tamanhos dos grãos de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  para cada um dos tratamentos térmicos foram encontrados através de micrografias de microscópio eletrônico de transmissão (MET) nas quais foi aplicada a técnica de linha-teste para a determinação do tamanho médio dos grãos. Encontrou-se que, para cada amostra analisada, há uma dispersão elevada dos tamanhos dos grãos em relação ao valor médio obtido.

TABELA III.1 - Temperatura crítica e resistividades para as amostras tratadas.

AMOSTRA	T <sub>c</sub> (K)	ΔT <sub>c</sub> (K)	ρ <sub>D</sub> (μΩ.cm) <sup>300K</sup>	ρ <sub>D</sub> (μΩ.cm) <sup>300K</sup>	RRR	
640	30h	18.42	0.89	0.100	3.82	38.2
	50h	17.22	0.09	0.107	3.70	34.6
	75h	17.17	0.21	0.146	4.04	27.7
	100h	17.89	0.24	0.236	3.82	16.2
660	30h	17.74	0.36	0.245	3.93	16.1
	50h	17.08	0.32	0.099	3.82	38.4
	100h	17.28	0.21	0.154	3.60	23.4
	150h	17.43	0.15	0.242	5.16	21.3
680	30h	17.86	0.30	0.287	4.60	16.0
	50h	17.32	0.22	0.198	4.04	20.4
	75h	17.65	0.17	0.156	3.93	25.2
700	30h	17.64	0.26	0.192	4.71	24.5
	50h	18.05	0.68	0.255	4.94	19.4
	75h	17.42	0.41	0.330	3.70	11.2
	100h	17.20	0.15	0.649	4.49	6.9
720	30h	17.56	0.21	0.212	4.38	20.7
	50h	17.89	0.17	0.172	4.04	23.5
	75h	17.21	0.33	0.243	4.04	16.6
	100h	17.33	0.25	0.310	4.49	14.5

TABELA III.2 - Temperatura critica e resistividades para as amostras tratadas com pre-reação.

AMOSTRA	T <sub>c</sub> (K)	ΔT <sub>c</sub> (K)	ρ <sub>n</sub> (μΩ.cm)	ρ <sub>300</sub> (μΩ.cm)	RRR
#1	17.09	0.22	0.265	3.09	11.7
#2	17.63	0.13	0.282	3.11	11.0
#3	17.46	0.34	0.279	2.81	10.1

#1 350°C/100h + 700°C/70h  
 #2 350°C/50h + 550°C/50h + 700°C/70h  
 #3 550°C/100h + 700°C/70h

TABELA III.3 - Corrente crítica versus densidade de campo magnético aplicado.

AMOSTRA	I <sub>c</sub> (A)							
	15 T	14 T	12 T	10 T	8 T	7 T	6 T	
640	30h	36	50	80	125	175	215	---
	50h	44	62	100	155	225	280	---
	75h	109	140	230	340	485	---	---
	100h	102	136	220	330	470	---	---
660	30h	62	84	120	220	305	365	433
	50h	86	114	180	270	390	475	---
	100h	85	114	180	260	385	500	---
	150h	93	122	186	290	395	438	---
680	30h	84	114	184	280	425	445	---
	50h	91	122	200	290	435	500	---
	75h	61	80	122	180	240	---	---
	100h	---	---	---	---	---	---	---
700	30h	80	114	184	270	390	418	500
	50h	67	90	136	205	280	313	368
	75h	66	90	148	210	300	330	393
	100h	73	100	156	223	310	388	470
720	30h	59	80	126	180	255	---	---
	50h	65	92	144	200	310	350	423
	75h	70	92	148	205	305	340	393
	100h	67	92	148	---	290	330	363

ELA III.1 - Temperatura crítica e resistividades para as amostras tratadas.  
(Resistividade medida sem decapagem do Cu)

AMOSTRA	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$\rho_n$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_{300}$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	RRR
30h	18.42	0.89	0.100	3.82	38.2
50h	17.22	0.09	0.107	3.70	34.6
75h	17.17	0.21	0.146	4.04	27.7
100h	17.89	0.24	0.236	3.82	16.2
30h	17.74	0.36	0.245	3.93	16.1
50h	17.08	0.32	0.099	3.82	38.4
100h	17.28	0.21	0.154	3.60	23.4
150h	17.43	0.15	0.242	5.16	21.3
30h	17.86	0.30	0.287	4.60	16.0
50h	17.32	0.22	0.198	4.04	20.4
75h	17.65	0.17	0.156	3.93	25.2
30h	17.64	0.26	0.192	4.71	24.5
50h	18.05	0.68	0.255	4.94	19.4
75h	17.42	0.41	0.330	3.70	11.2
100h	17.20	0.15	0.649	4.49	6.9
30h	17.56	0.21	0.212	4.38	20.7
50h	17.89	0.17	0.172	4.04	23.5
75h	17.21	0.33	0.243	4.04	16.6
100h	17.93	0.25	0.310	4.49	14.5

TABELA III.2 - Temperatura crítica e resistividades para as amostras tratadas com pré-reação.  
(Resistividade medida sem decapagem do Cu)

AMOSTRA	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$\rho_n$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_{300}$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	RRR
#1	17.09	0.22	0.265	3.09	11.7
#2	17.63	0.13	0.282	3.11	11.0
#3	17.46	0.34	0.279	2.81	10.1

#1 350<sup>o</sup>C/100h + 700<sup>o</sup>C/70h  
 #2 350<sup>o</sup>C/50h + 550<sup>o</sup>C/50h + 700<sup>o</sup>C/70h  
 #3 550<sup>o</sup>C/100h + 700<sup>o</sup>C/70h

TABELA III.3a - Corrente crítica versus densidade de campo magnético aplicado.

AMOSTRA		I <sub>c</sub> (A)						
		15 T	14 T	12 T	10 T	8 T	7 T	6 T
640	30h	36	50	80	125	175	215	--
	50h	44	62	100	155	225	280	--
	75h	109	140	230	340	485	--	--
	100h	102	136	220	330	470	--	--
660	30h	62	84	120	220	305	365	433
	50h	86	114	190	270	390	475	--
	100h	85	114	180	260	385	500	--
	150h	93	122	184	290	395	438	--
680	30h	84	114	184	280	425	445	--
	50h	91	122	200	290	435	500	--
	75h	61	80	122	180	240	--	--
	100h	--	--	--	--	--	--	--
700	30h	80	114	184	270	390	418	500
	50h	67	90	134	205	280	313	360
	75h	66	90	148	210	300	330	393
	100h	73	100	156	223	310	388	470
720	30h	59	80	126	180	255	--	--
	50h	65	92	144	200	310	350	423
	75h	70	92	148	205	305	340	393
	100h	67	92	148	--	290	333	363

TABELA III.3b - Densidade de corrente crítica total (com Cu) versus densidade de campo magnético aplicado.  
(visando cálculo de magnetos supercondutores)

AMOSTRA		J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) total						
		15 T	14 T	12 T	10 T	8 T	7 T	6 T
640	30h	46	64	102	159	223	274	--
	50h	56	79	127	197	280	357	--
	75h	139	178	293	433	618	--	--
	100h	130	173	280	420	598	--	--
660	30h	79	107	153	280	388	465	531
	50h	109	145	229	344	497	605	--
	100h	108	148	229	331	490	637	--
	150h	110	155	237	369	503	558	--
680	30h	107	145	234	357	541	567	--
	50h	116	158	255	369	554	637	--
	75h	78	102	155	229	366	--	--
	100h	--	--	--	--	--	--	--
700	30h	102	148	234	340	497	532	637
	50h	85	115	173	261	357	399	469
	75h	84	115	188	267	382	420	500
	100h	93	127	199	284	395	494	598
720	30h	75	102	160	229	325	--	--
	50h	83	117	183	255	395	446	539
	75h	89	117	186	261	388	433	500
	100h	85	117	188	--	369	424	462



ABIA 11T.4 Densidade de corrente crítica  $J_c$  da camada de Nb<sub>3</sub>Sn versus densidade de campo magnético  $H_c$  aplicada.

AMOSTRA		$J_c$ (A/cm <sup>2</sup> ) na camada de Nb <sub>3</sub> Sn						
		15T	14T	12T	10T	BT	7T	6T
640	30h	--	--	--	--	--	--	--
	50h	3.44E+05	4.84E+05	7.81E+05	1.21E+06	1.76E+06	2.19E+06	--
	75h	5.45E+05	7.00E+05	1.15E+06	1.70E+06	2.43E+06	--	--
	100h	3.10E+05	4.13E+05	6.69E+05	1.00E+06	1.43E+06	--	--
660	30h	4.63E+05	6.27E+05	9.96E+05	1.64E+06	2.28E+06	2.72E+06	3.23E+06
	50h	3.00E+05	3.97E+05	6.27E+05	9.40E+05	1.36E+06	1.66E+06	--
	100h	2.90E+05	3.90E+05	6.14E+05	8.90E+05	1.31E+06	1.70E+06	--
	150h	3.14E+05	4.12E+05	6.28E+05	9.80E+05	1.33E+06	1.50E+06	--
680	30h	3.29E+05	4.47E+05	7.22E+05	1.10E+06	1.70E+06	1.75E+06	--
	50h	3.20E+05	4.30E+05	7.00E+05	1.02E+06	1.53E+06	1.76E+06	--
	75h	2.49E+05	3.27E+05	4.98E+05	7.35E+05	9.80E+05	--	--
	100h	--	--	--	--	--	--	--
700	30h	2.60E+05	3.70E+05	5.96E+05	8.74E+05	1.26E+06	1.36E+06	1.62E+06
	50h	2.10E+05	2.83E+05	4.30E+05	6.45E+05	8.80E+05	9.80E+05	1.16E+06
	75h	2.04E+05	2.79E+05	4.50E+05	6.50E+05	9.29E+05	1.02E+06	1.22E+06
	100h	2.10E+05	2.88E+05	4.50E+05	6.43E+05	8.93E+05	1.12E+06	1.35E+06
720	30h	2.12E+05	2.88E+05	4.53E+05	6.48E+05	9.17E+05	--	--
	50h	2.04E+05	2.88E+05	4.51E+05	6.27E+05	9.72E+05	1.10E+06	1.33E+06
	75h	2.07E+05	2.71E+05	4.37E+05	6.05E+05	9.00E+05	1.00E+06	1.16E+06
	100h	1.83E+05	2.51E+05	4.04E+05	--	7.92E+05	9.10E+05	9.92E+05

TABELA III.5 - Area de  $Nb_3Sn$  encontrada por planimetria.

AMOSTRA	Area de $Nb_3Sn$ ( $cm^2$ )	Desvio ( $cm^2$ )
640	30h	--
	50h	$1.28E-04$
	75h	$2.00E-04$
	100h	$3.29E-04$
660	30h	$1.34E-04$
	50h	$2.07E-04$
	100h	$2.93E-04$
	150h	$2.96E-04$
680	30h	$2.55E-04$
	50h	$2.84E-04$
	75h	$2.45E-04$
700	30h	$3.09E-04$
	50h	$3.18E-04$
	75h	$3.23E-04$
	100h	$3.47E-04$
720	30h	$2.78E-04$
	50h	$3.19E-04$
	75h	$3.39E-04$
	100h	$3.66E-04$

TABELA III.6 - Tamanho medio dos graos de Nb<sub>3</sub>Sn para cada tratamento termico efetuado.

AMOSTRA		Tamanho medio dos graos (Å)	Desvio (Å)
640	30h	510	23
	50h	486	68
	75h	532	14
	100h	683	57
660	30h	626	96
	50h	650	30
	100h	766	27
	150h	646	59
680	30h	819	134
	50h	676	72
	75h	690	73
700	30h	938	19
	75h	650	145
720	30h	778	--

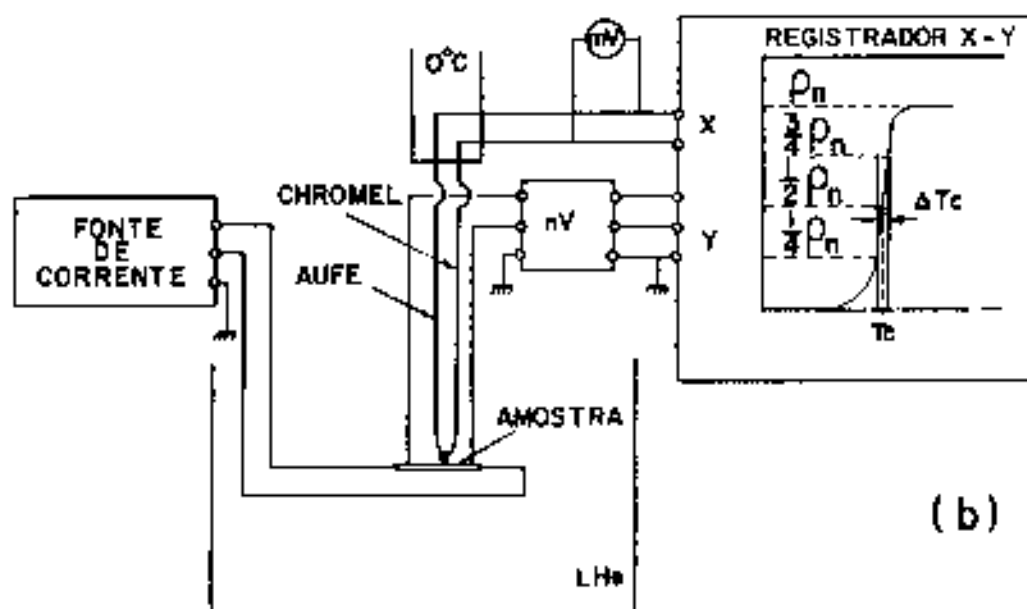
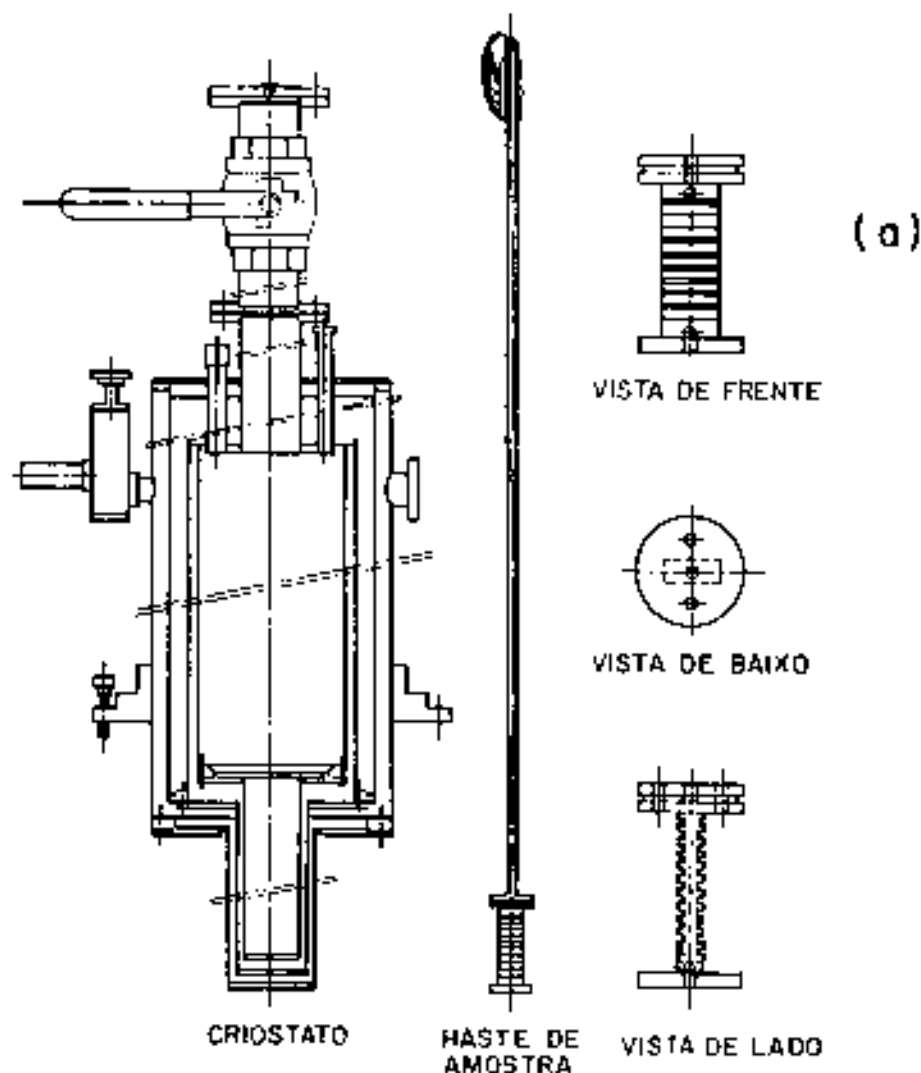
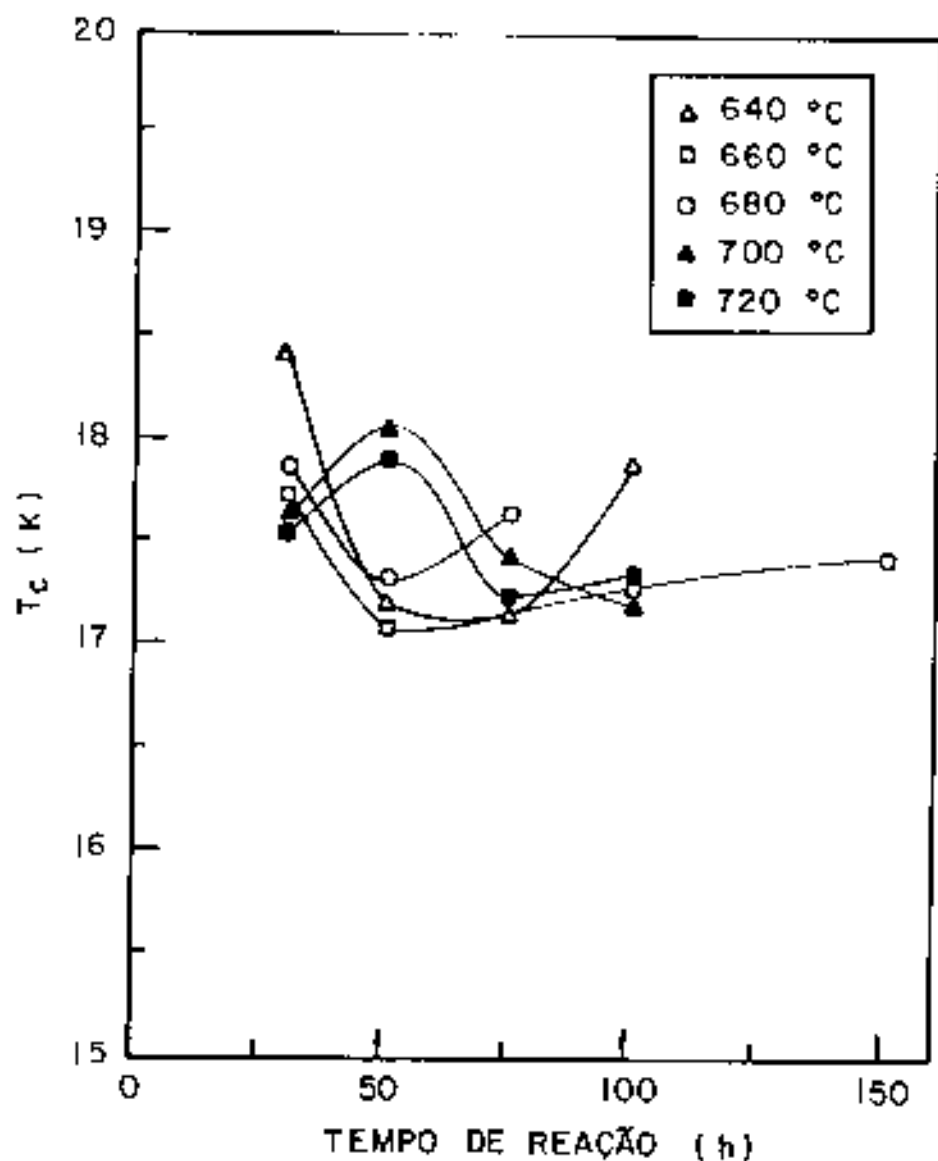


FIG.III.1.(a) CRIOSTATO E SUPORTE DE AMOSTRA PARA MEDIDAS DE  $T_c$ .(b) ESQUEMA ELÉTRICO-ELETRÔNICO PARA  $T_c$ .



**FIG. III. 2 :  $T_c$  VERSUS TEMPO DE REAÇÃO PARA AS DIVERSAS TEMPERATURAS DE TRATAMENTO.**

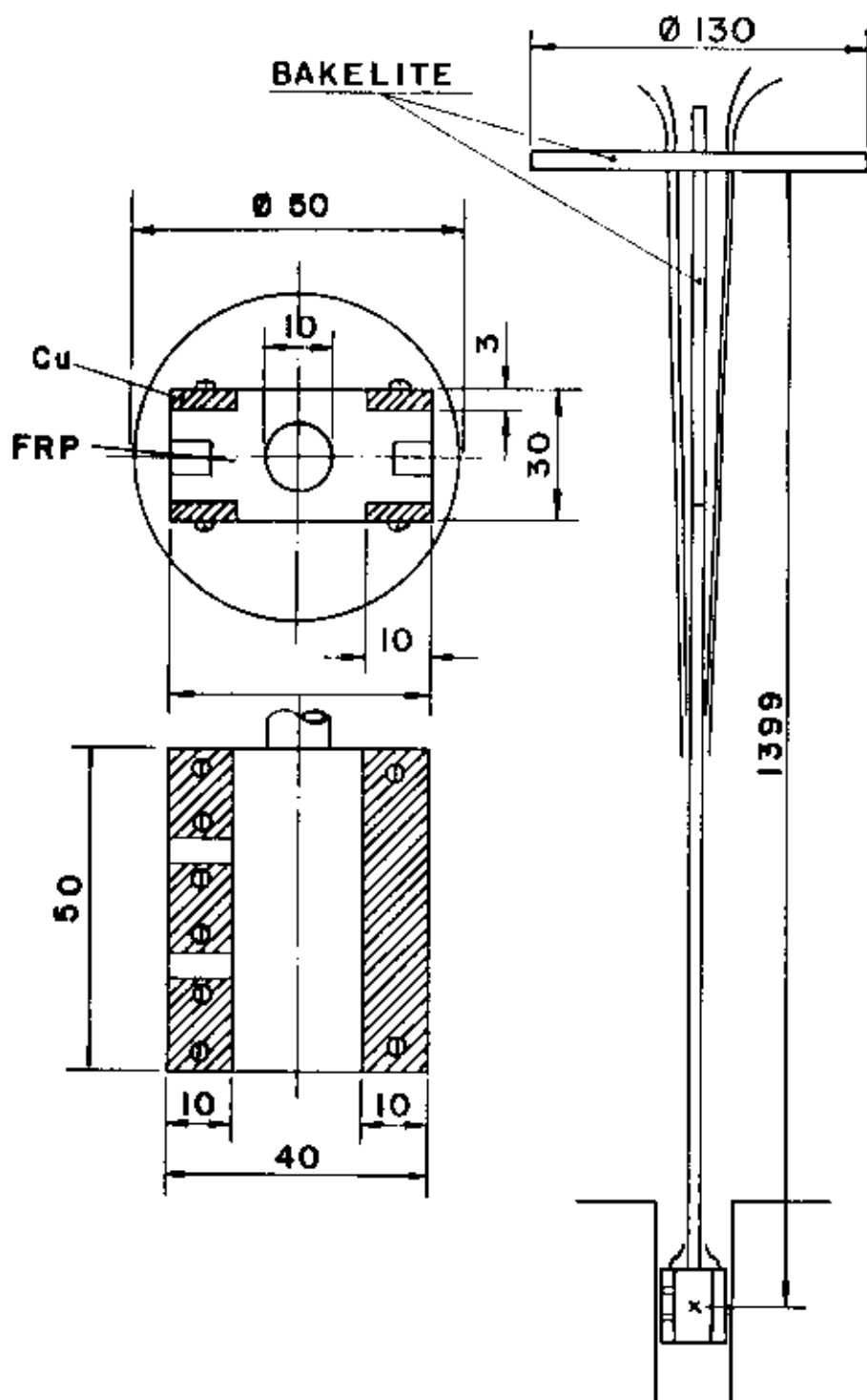


FIG. III. 3 : SUPORTE DE AMOSTRAS PARA MEDIDAS DE  $J_c \times B$

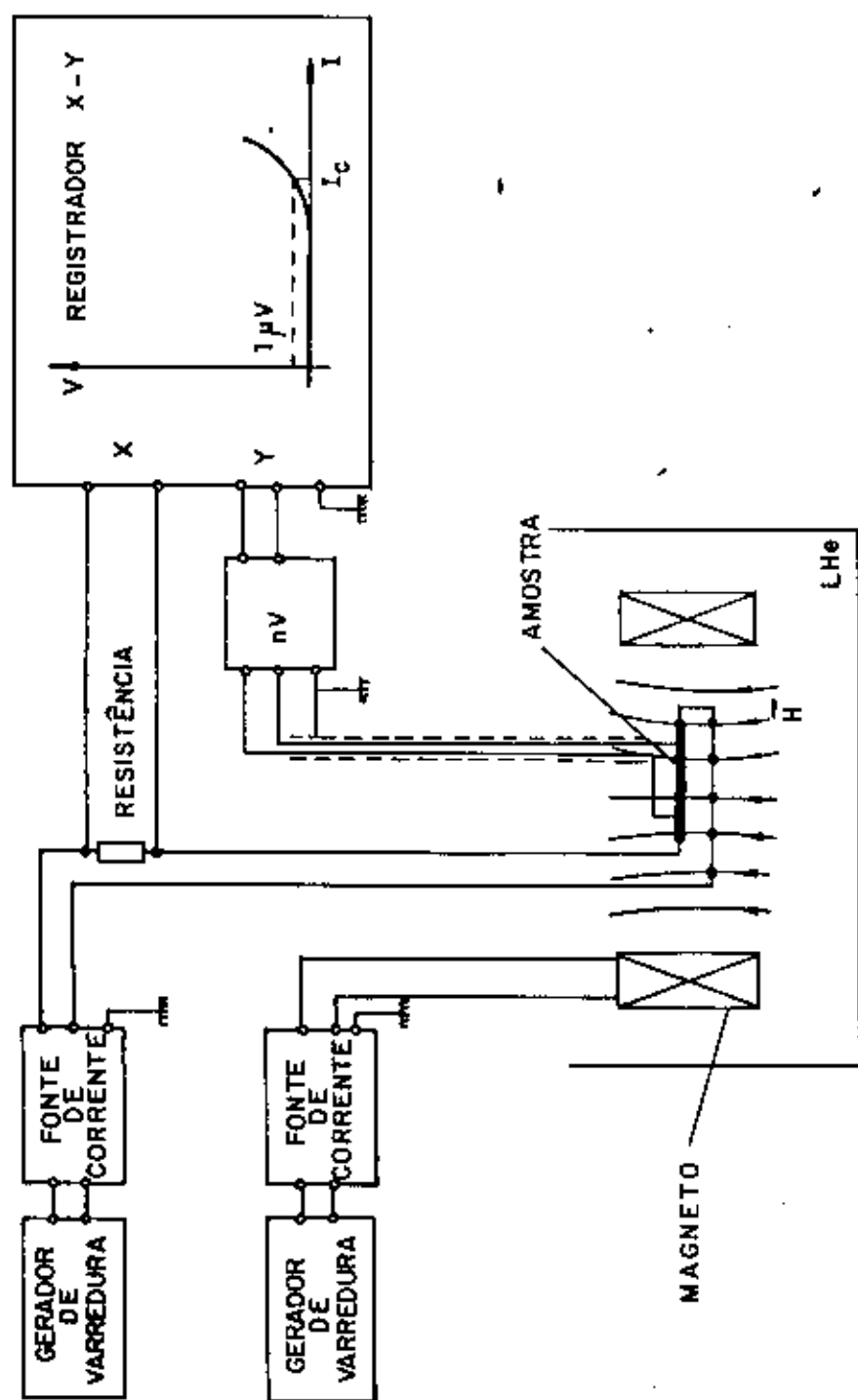
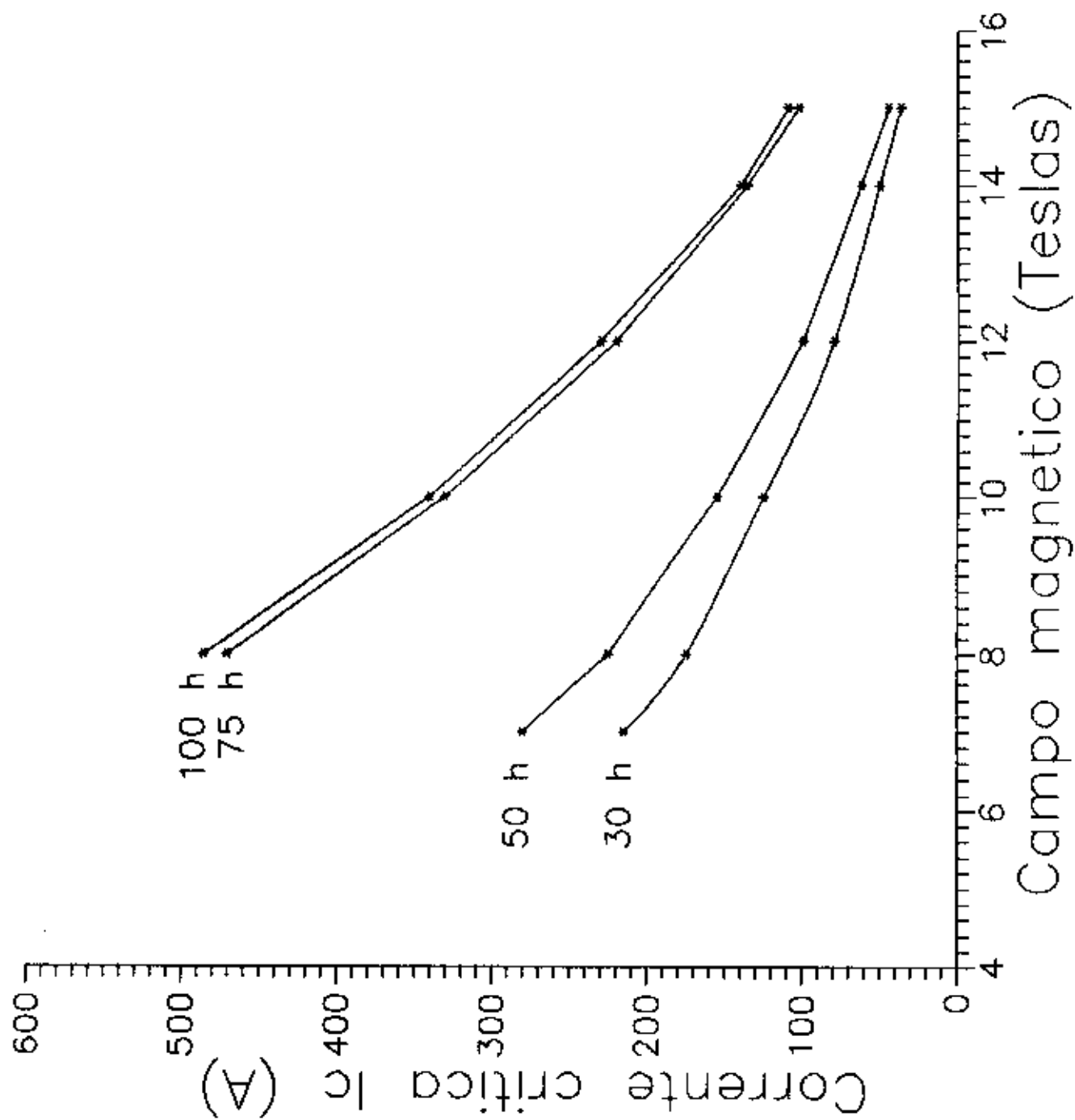
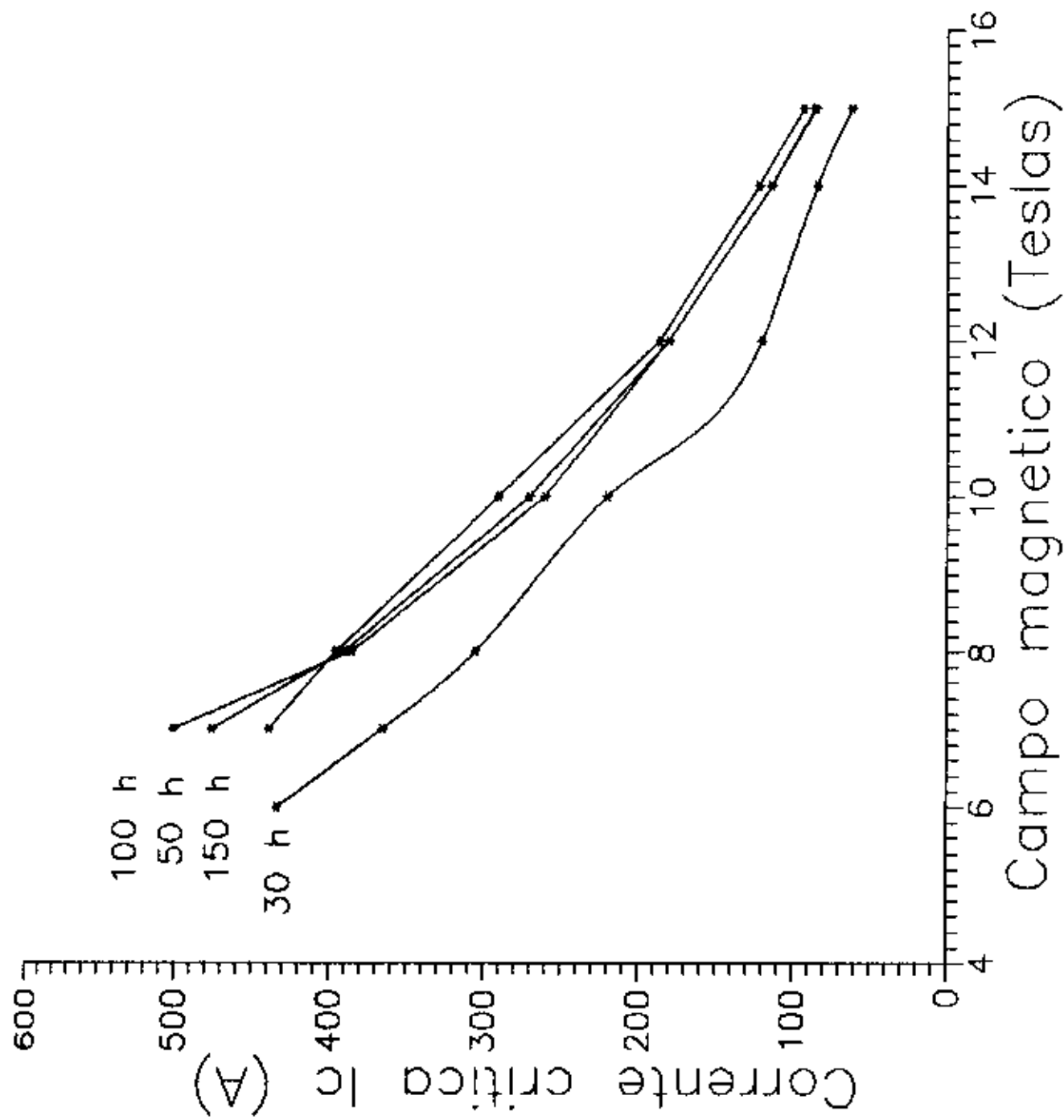
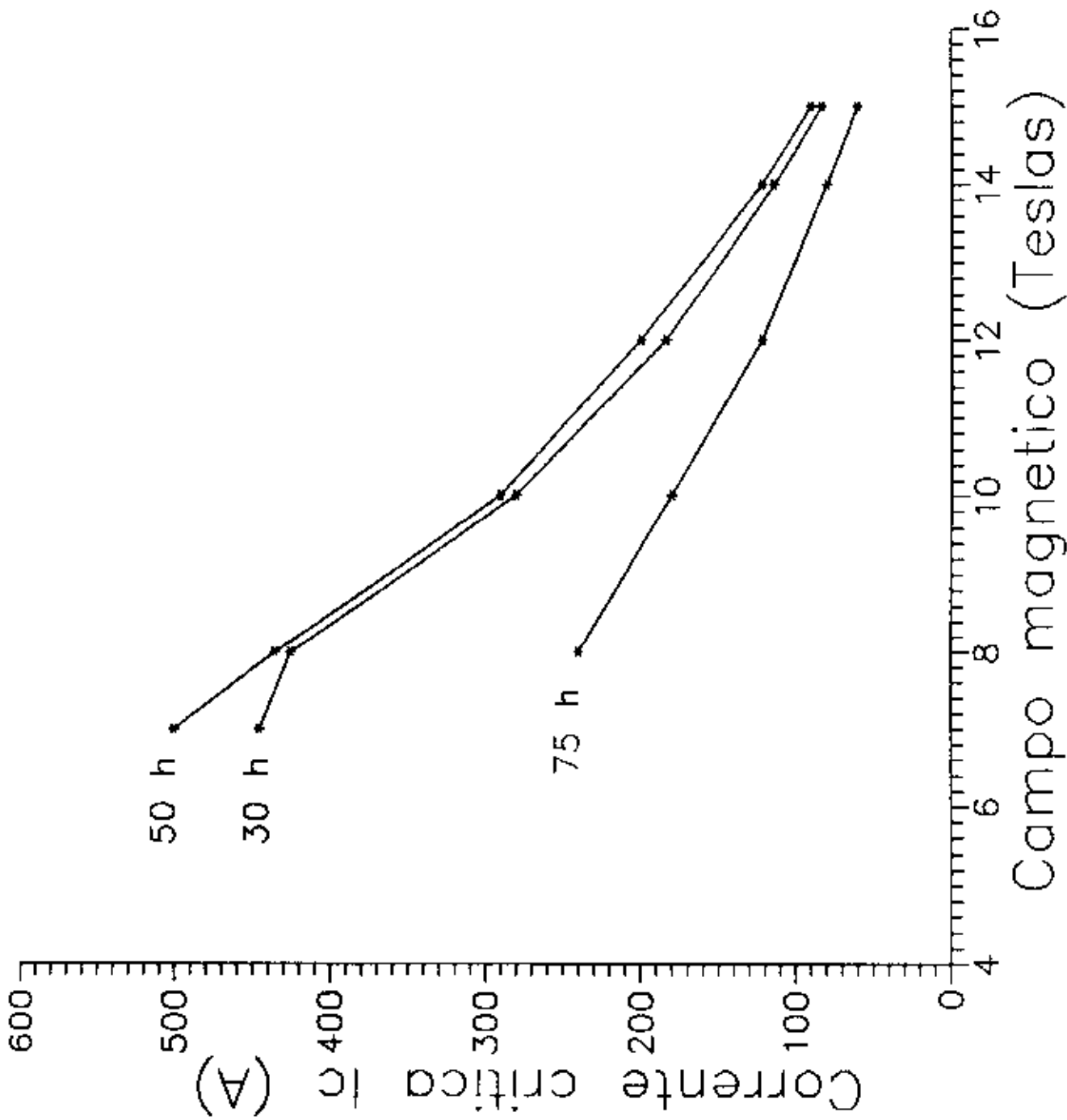


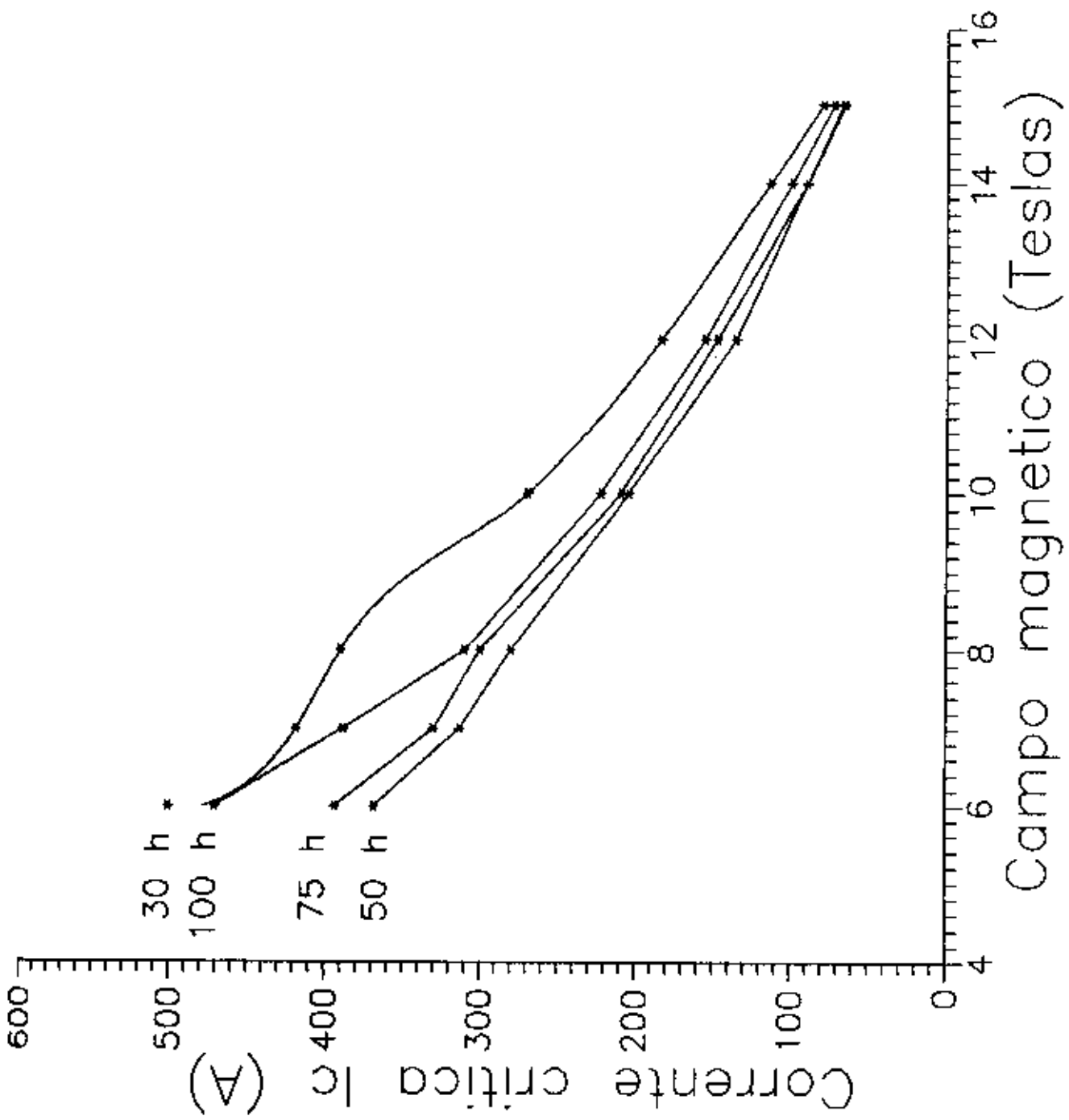
FIG. III. 4 - ESQUEMA ELÉTRICO-ELETRÔNICO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE  $I_c \times B$

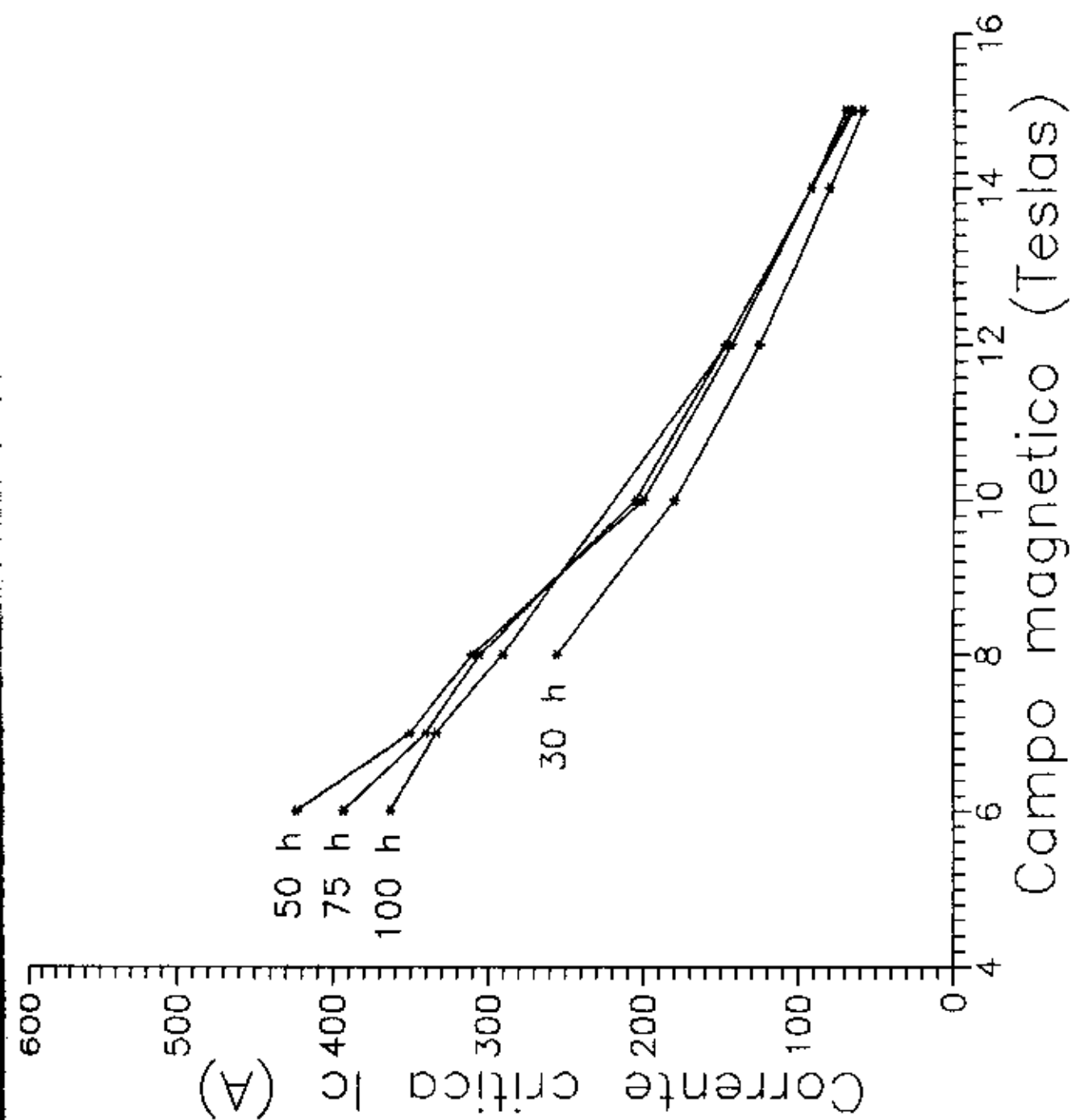
Gráfico III.5 -  $I_c$  x B para trat. termico em 640 C

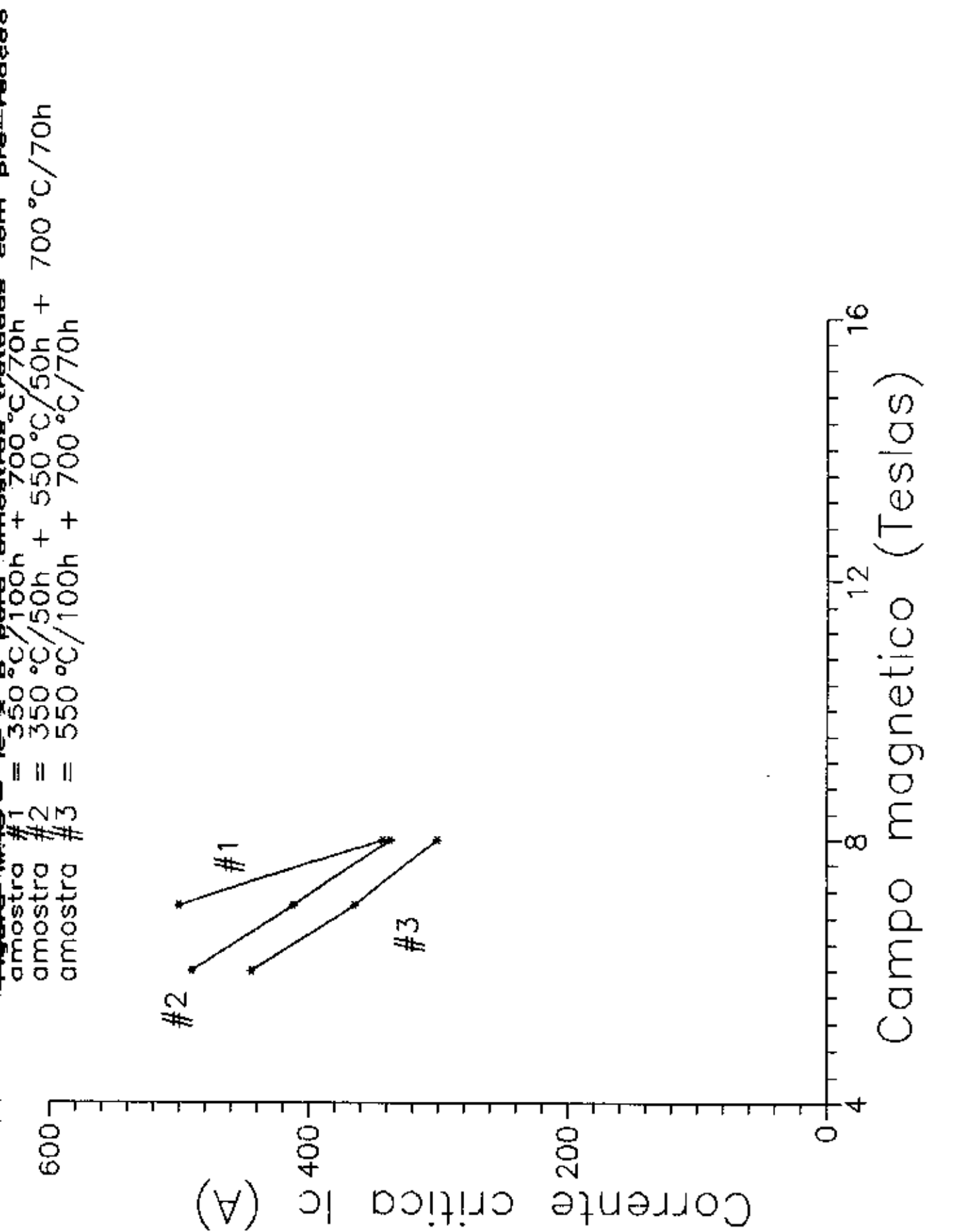


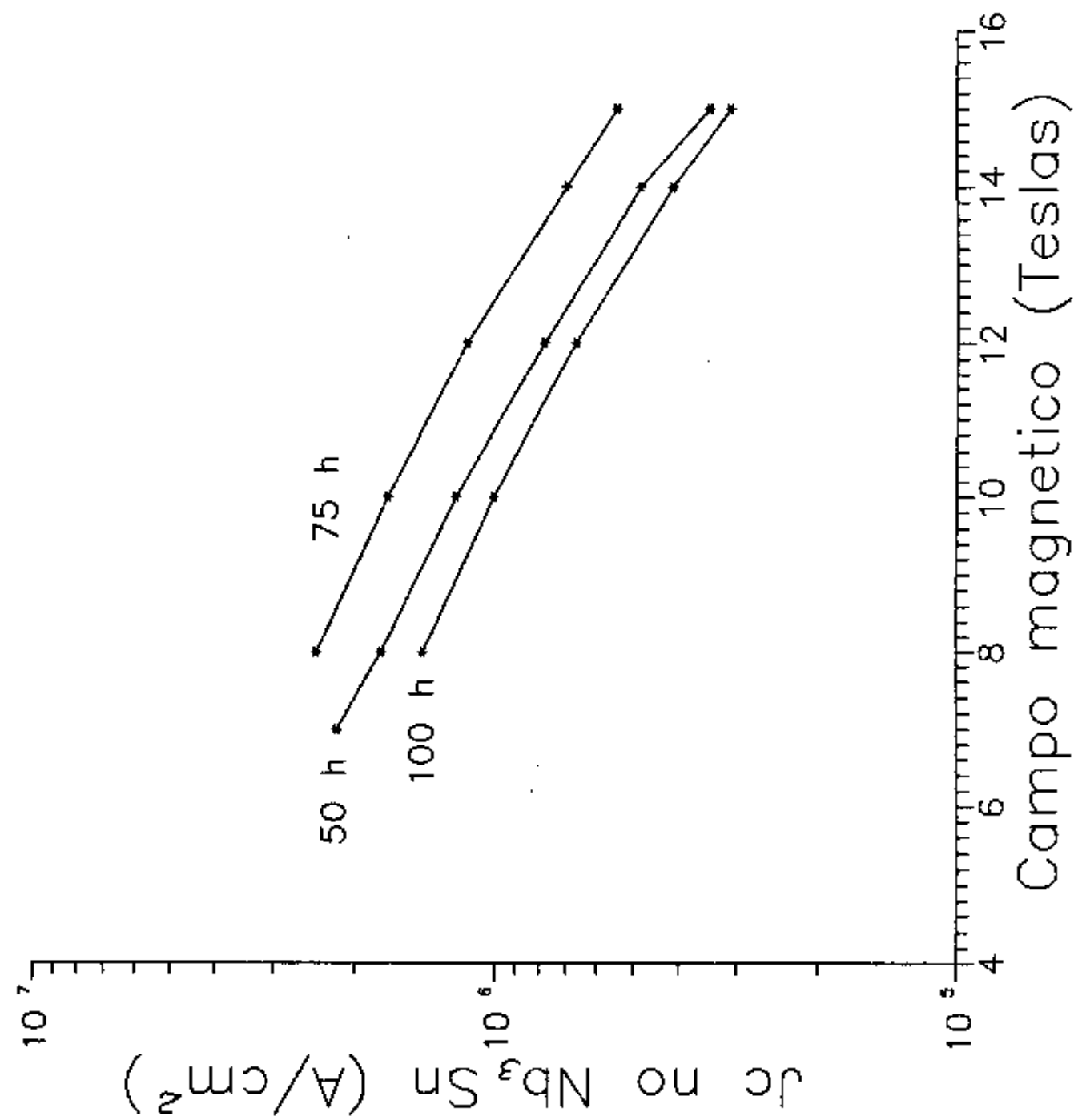




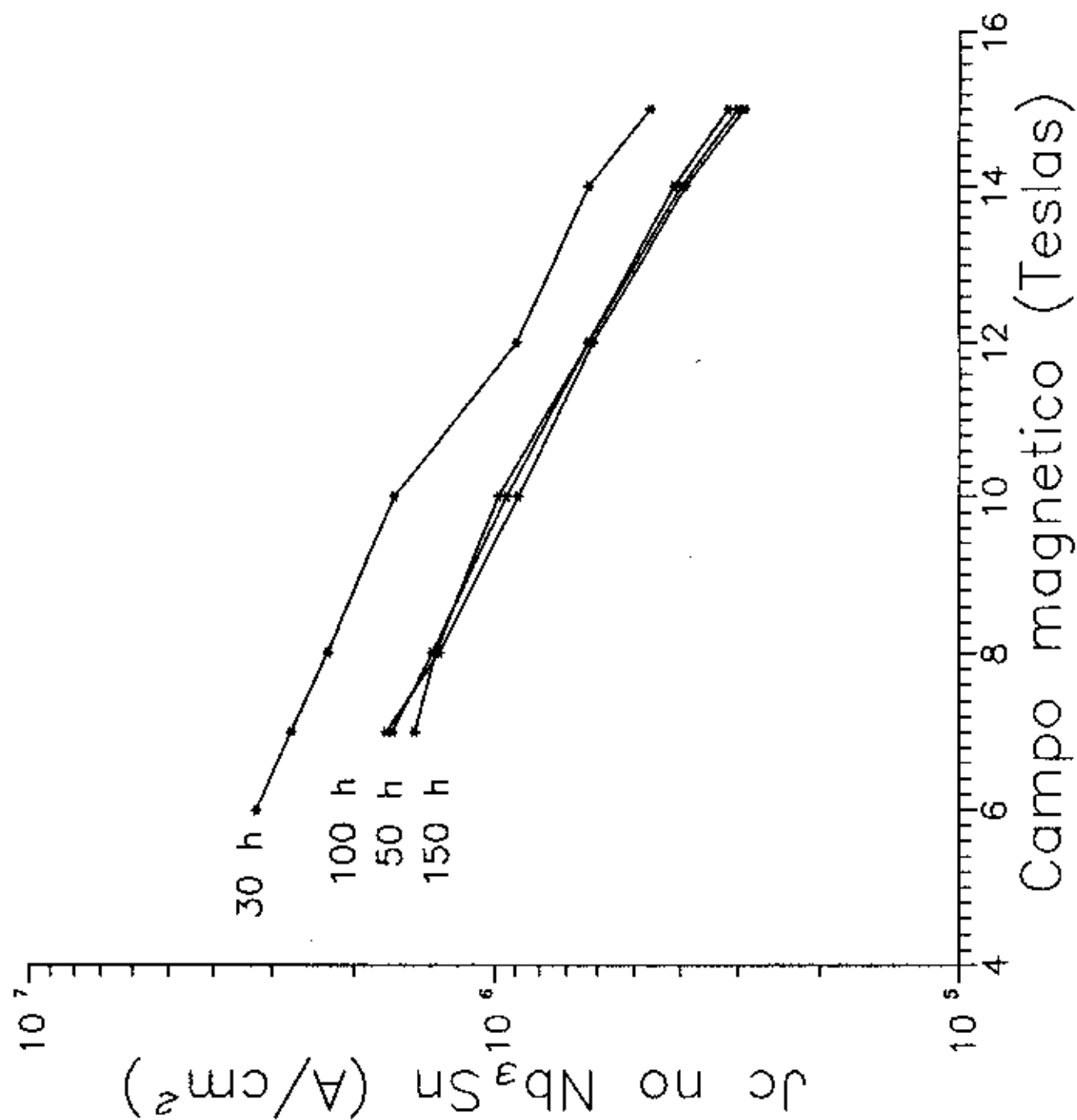




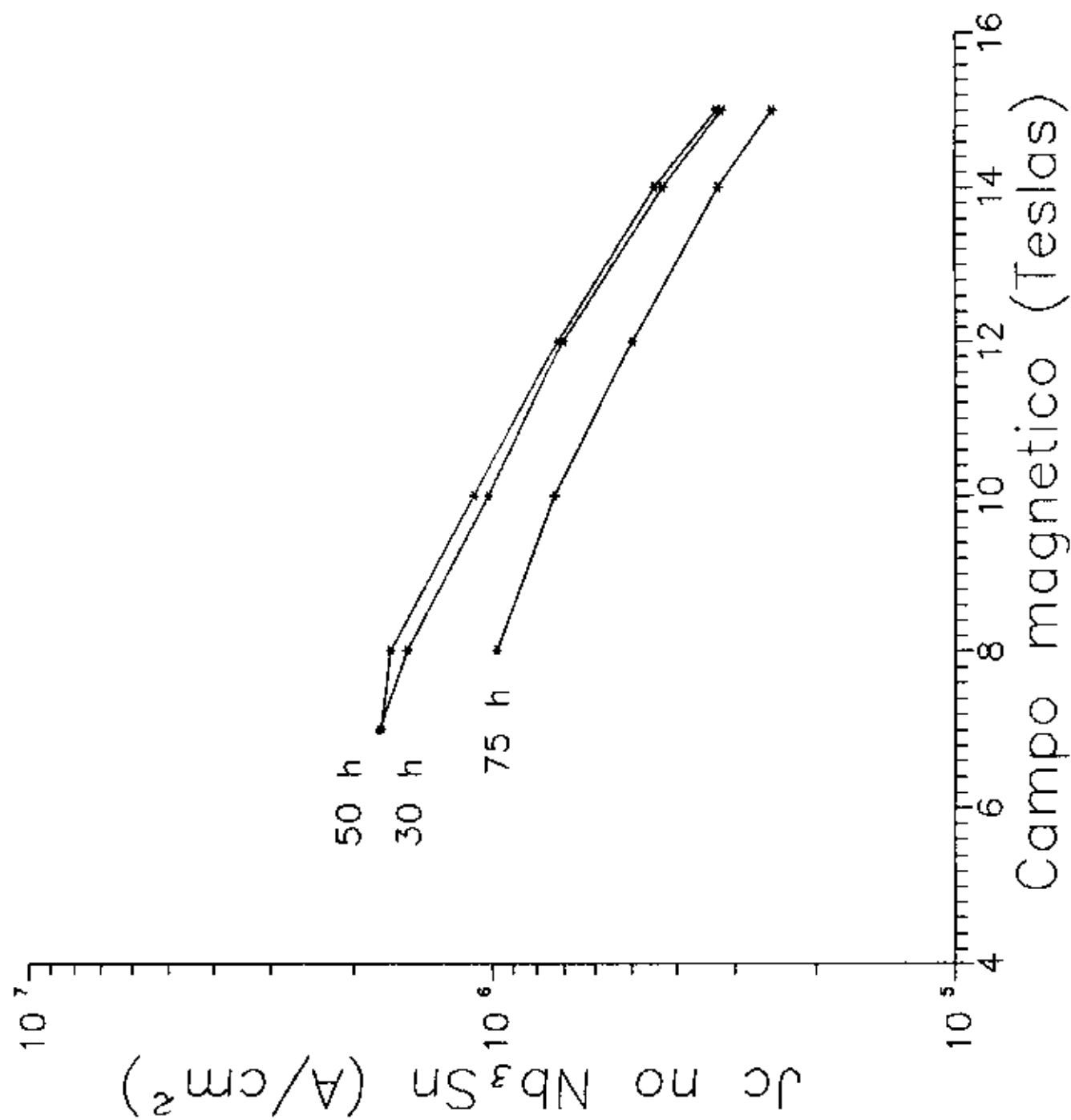




para tratamento termico a 660°C.

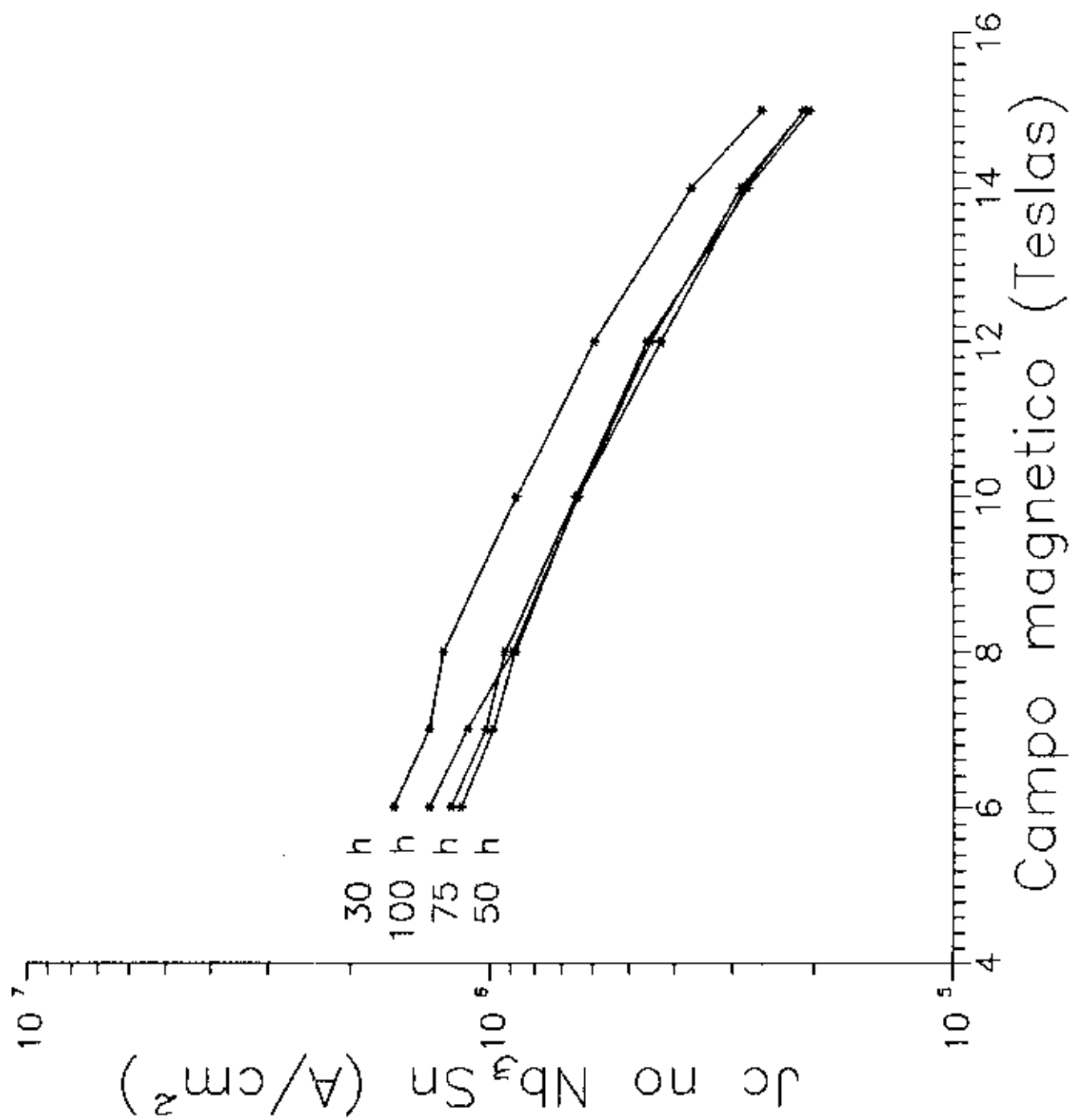


para tratamento termico a 680 °C.

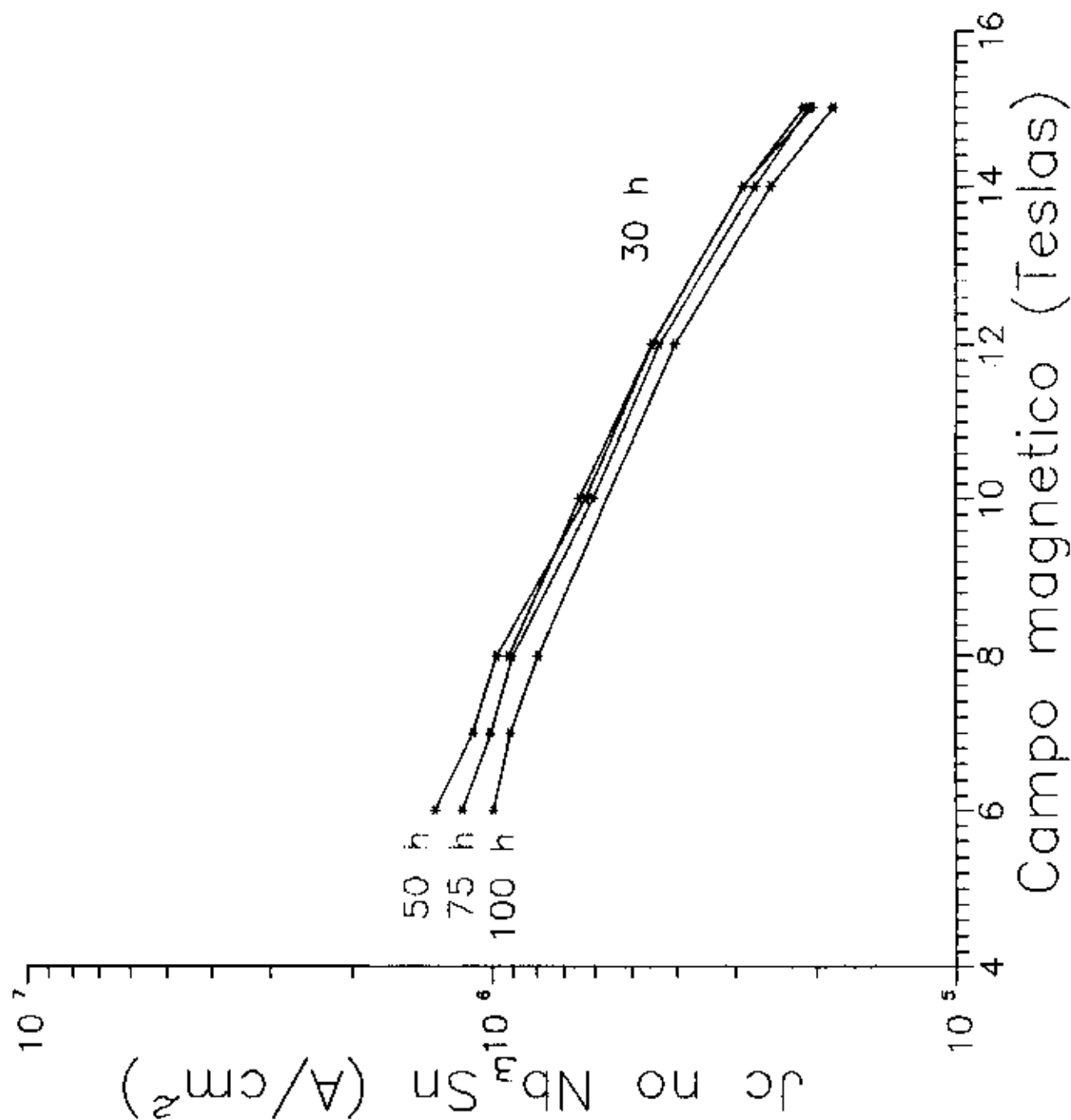


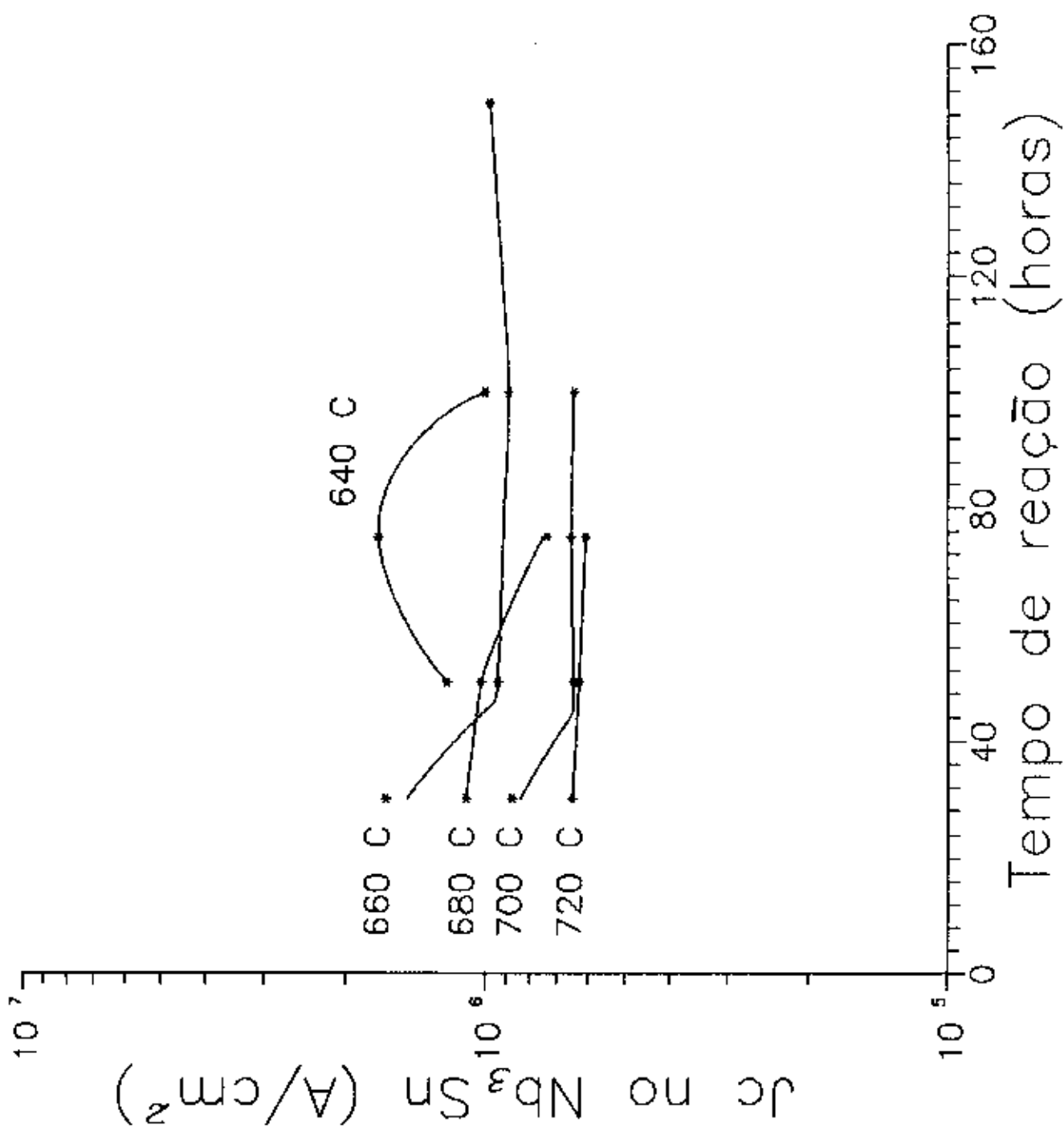


para tratamento termico a 700°C.



para tratamiento termico a 720°C.





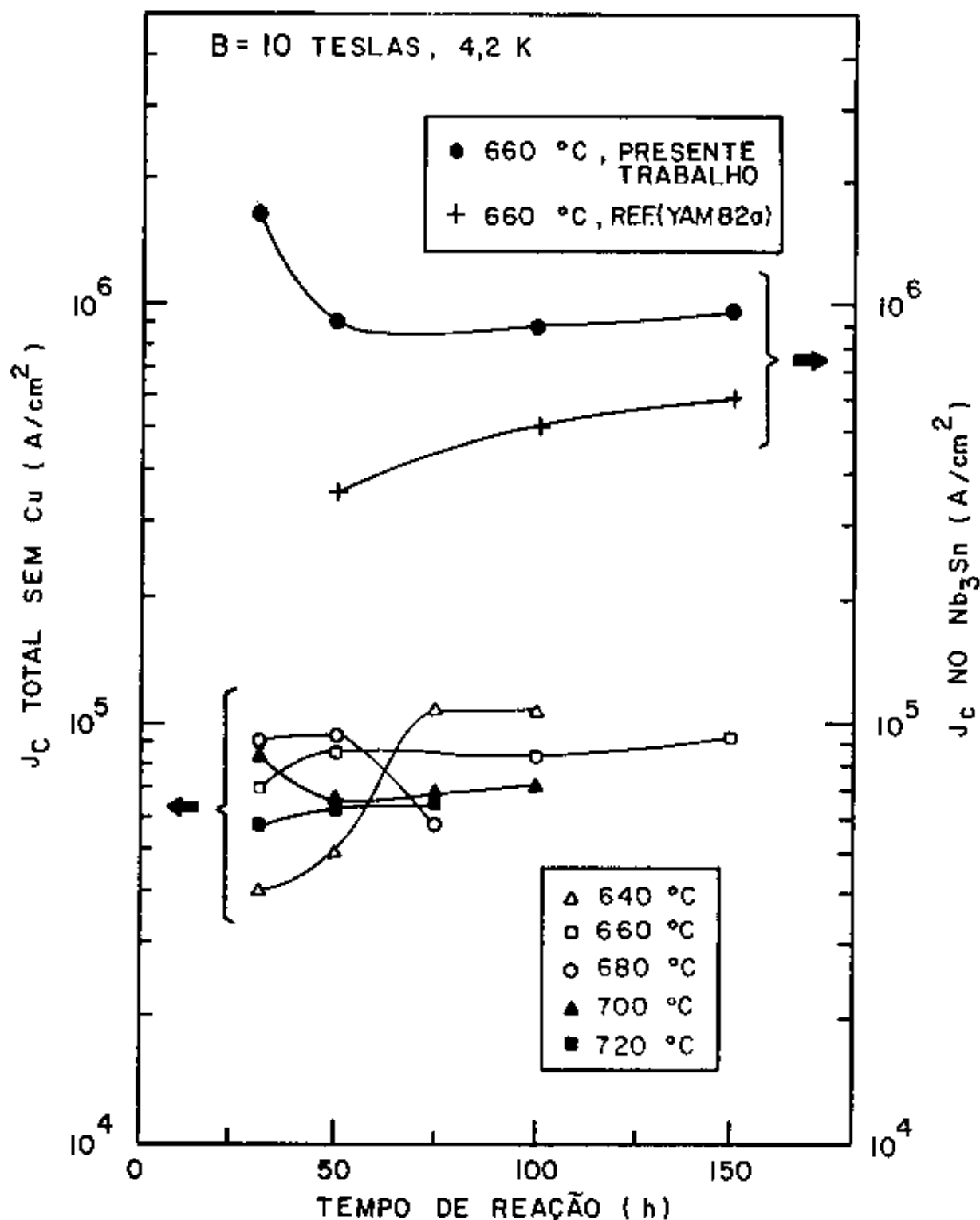


FIG. III. 17:  $J_c$  TOTAL Cu VERSUS TEMPO DE REAÇÃO PARA AS DIVERSAS TEMPERATURAS DE TRATAMENTO

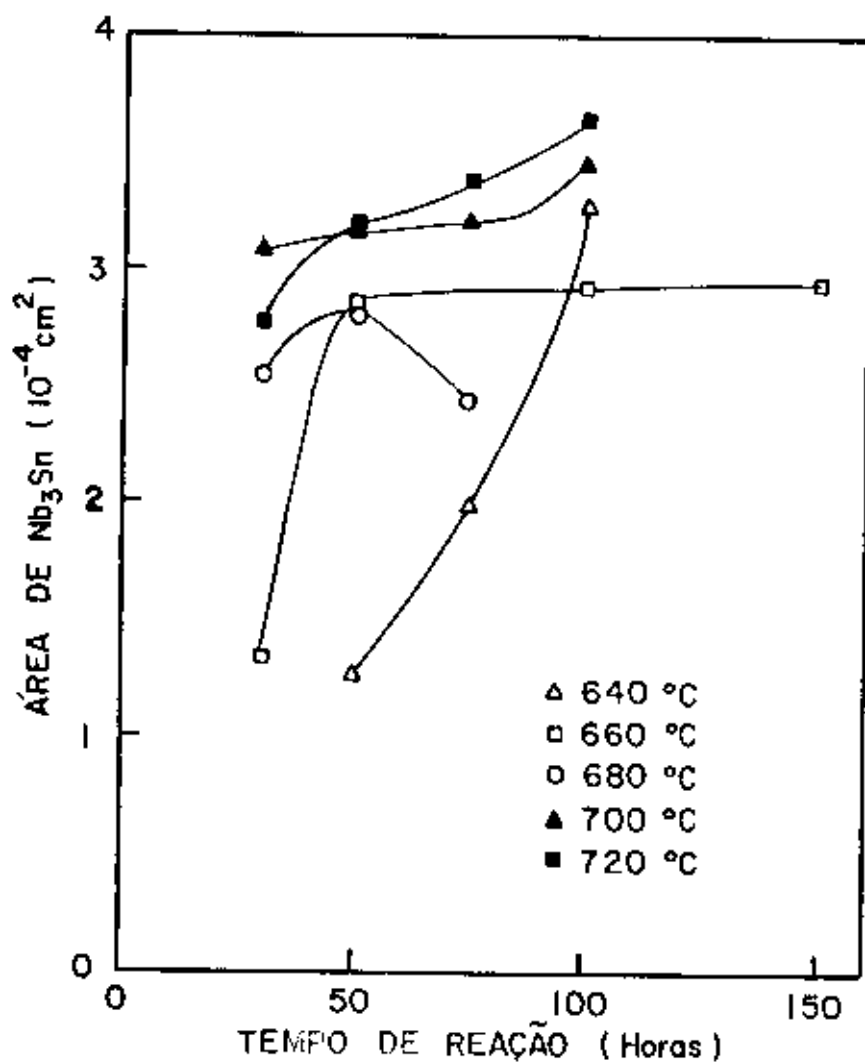


FIG. III.18 - ÁREA DE  $Nb_3Sn$  x TEMPO DE REAÇÃO PARA AS VÁRIAS TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO

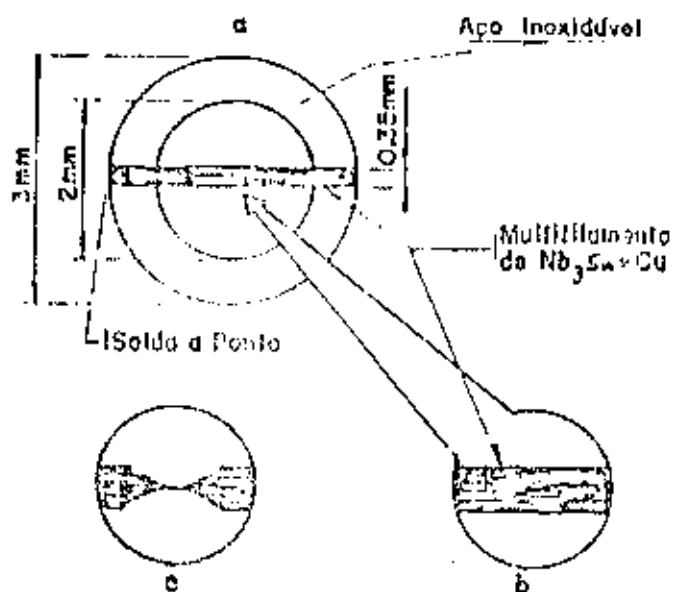
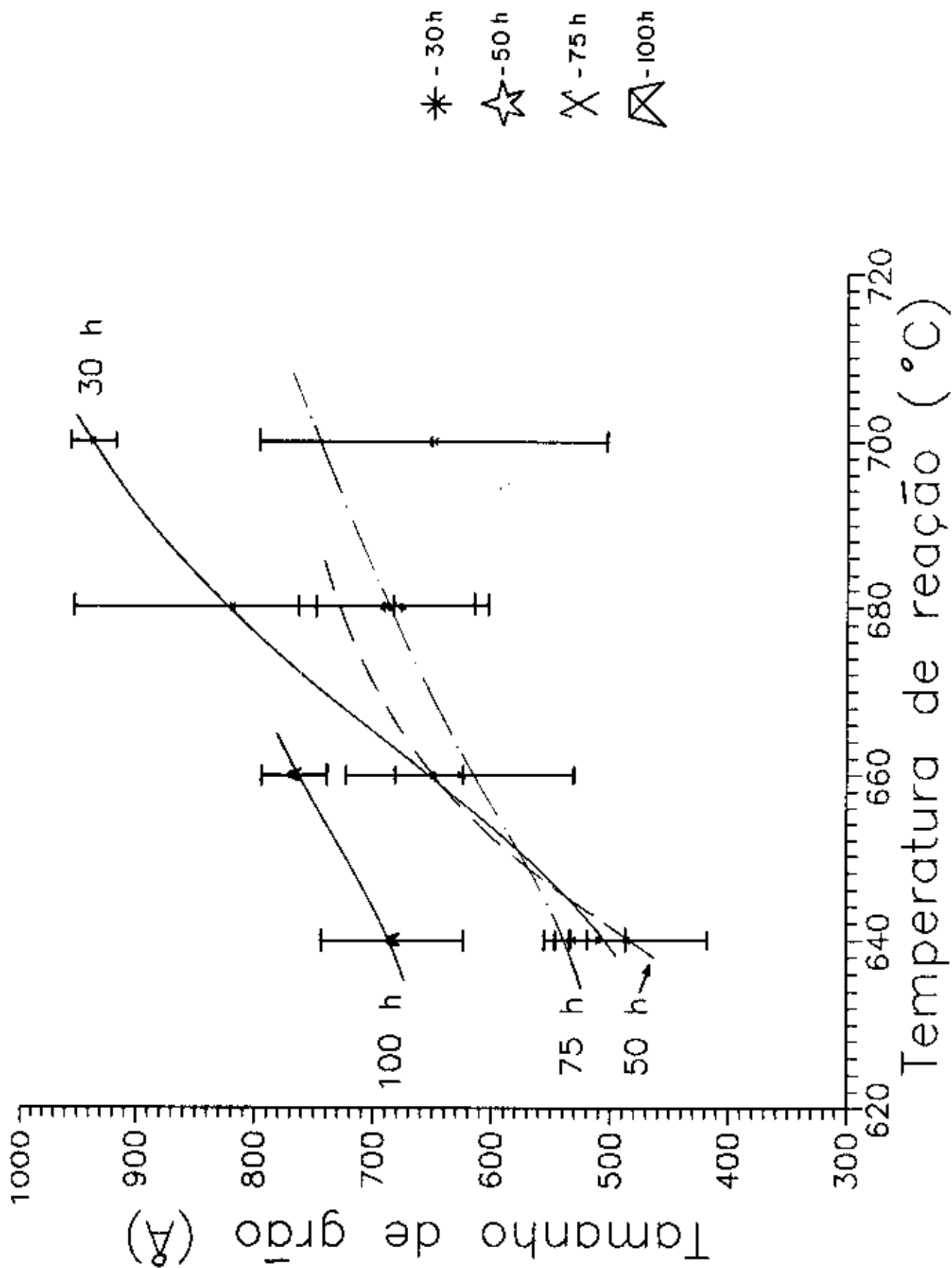


FIGURA III.19. (a) Suporte de amostra com multifilamento soldado a ponto (b) Detalhe do multifilamento com o revestimento de cobre parcialmente removido. (c) Detalhe do multifilamento após processo de afinamento.



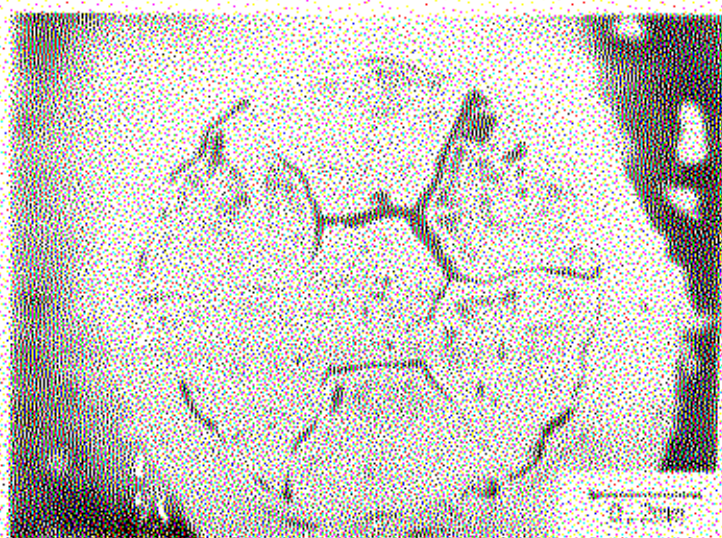


FOTO III 1. Superfície fraturada do fio com tratamento térmico a  $660^{\circ}\text{C}$  por 30 horas.

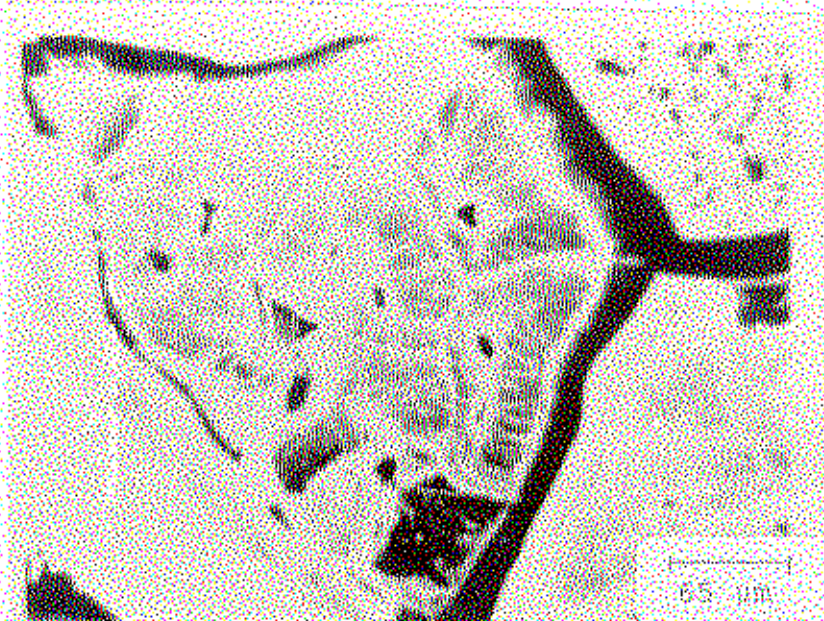


FOTO III 2. Superfície fraturada do fio com tratamento térmico a  $660^{\circ}\text{C}$  por 30 horas.



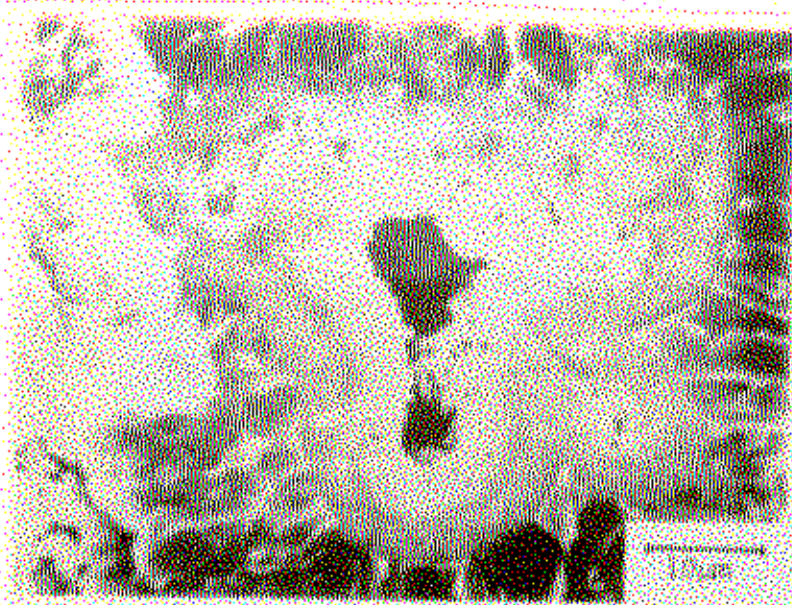


FOTO III.3 Micrografia de um filamento de  $Nb_3Sn$  após tratamento térmico a  $660^{\circ}C$  por 100 horas.



FOTO III.4 Micrografia de um filamento de  $Nb_3Sn$  após tratamento térmico a  $660^{\circ}C$  por 100 horas.



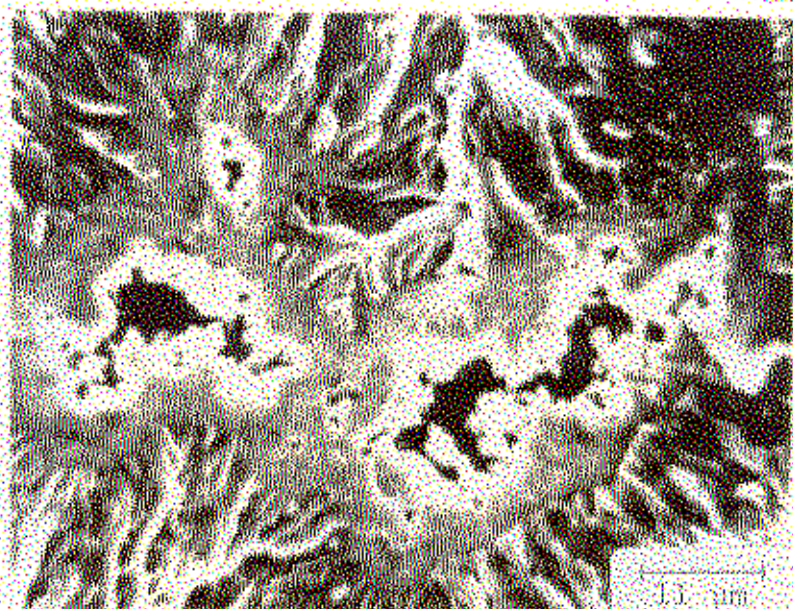


FOTO III.5. Micrografia de filamento na amostra tratada a 700°C por 75 horas.

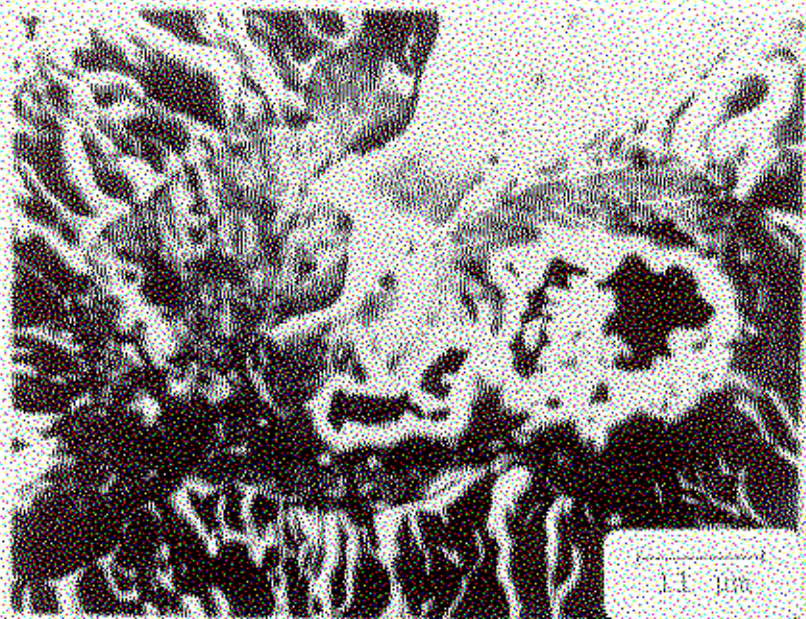


FOTO III.6. Micrografia de filamento da amostra tratada a 720°C por 100 horas.



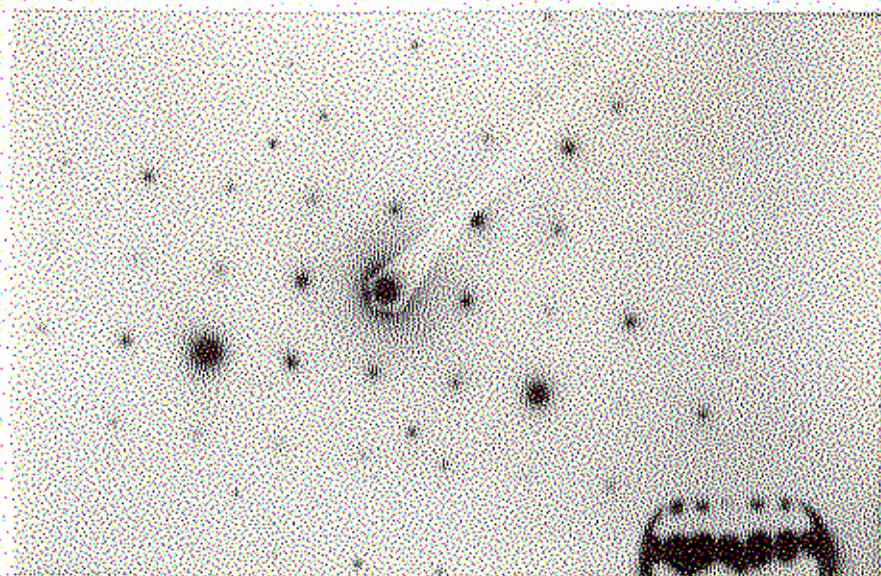
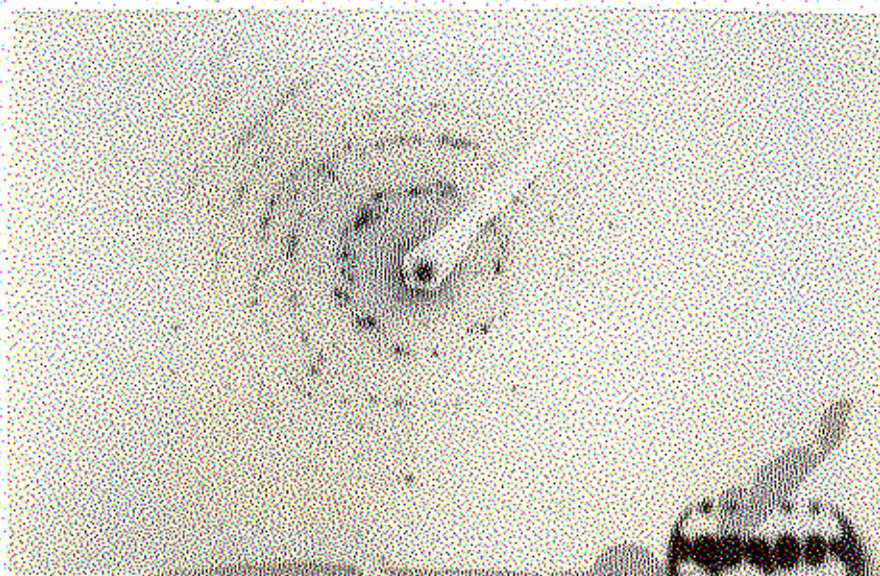


FOTO III.7 Padrão de difração do Nb

FOTO III.8 Padrão de difração do Nb<sub>3</sub>Sn



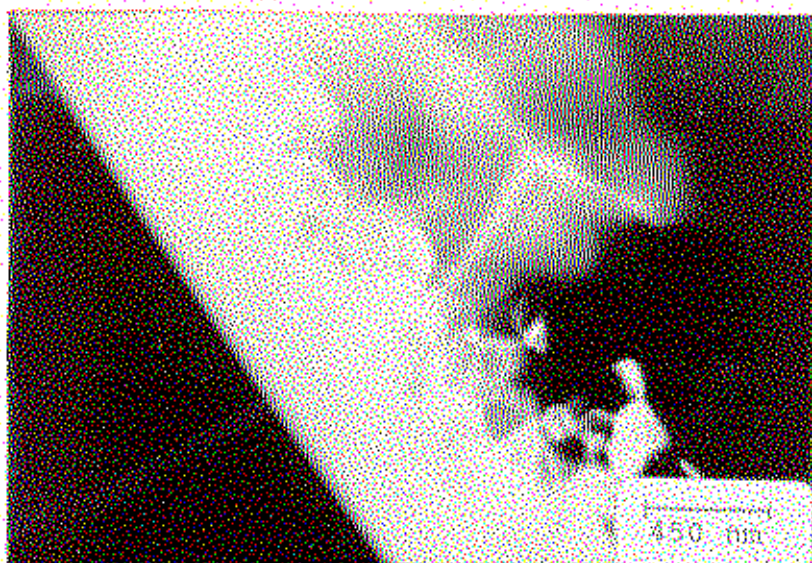


FOTO III.9 Interface de grãos de Nb e de Nb<sub>5</sub>Sn

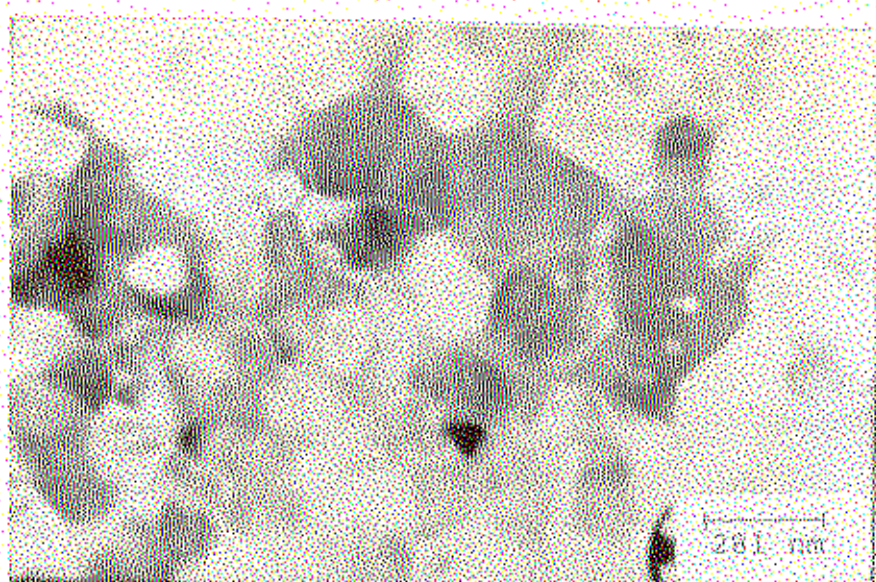


FOTO III.10 Micrografia de grãos de Nb<sub>5</sub>Sn para a amostra tratada a 660°C por 100 horas



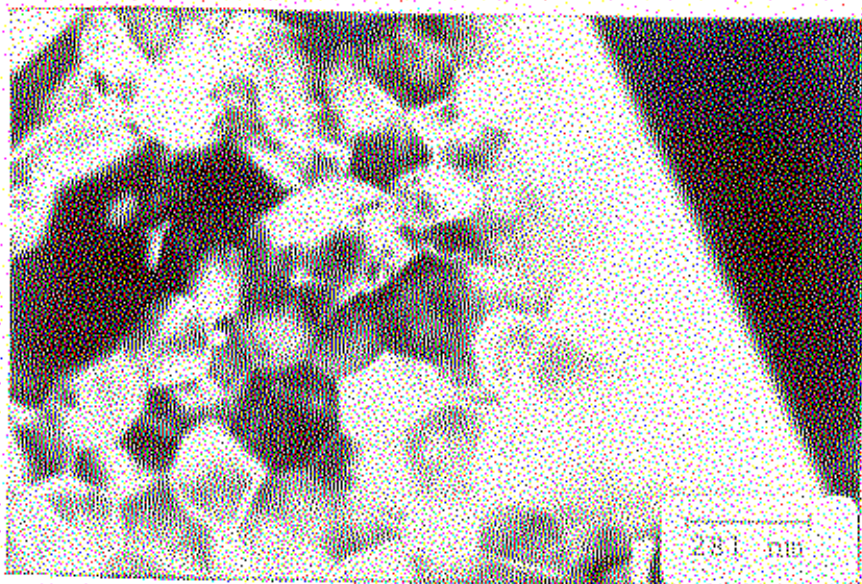


FOTO III.11. Micrografia dos grãos de  $Nb_3Sn$  para a amostra tratada a  $640^{\circ}C$  por 50 horas.

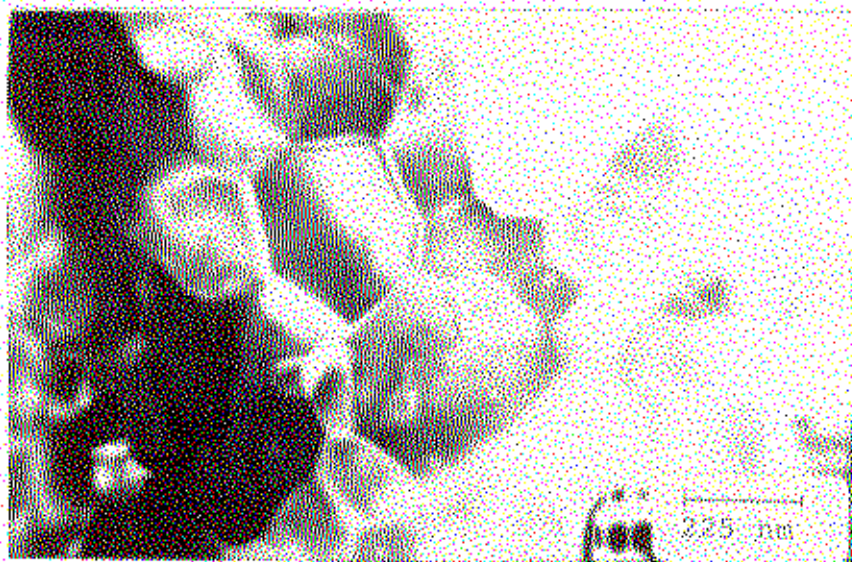


FOTO III.12. Micrografia de contornos de grãos para a amostra tratada a  $680^{\circ}C$  por 30 horas.

## CAPÍTULO IV - ANÁLISE DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS UTILIZANDO AS TEORIAS DE APRISIONAMENTO COLETIVO DOS VÓRTEICES.

Em todos os métodos de produção de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  a obtenção do composto A-15 é feita através de tratamentos térmicos após o fio estar terminado. Neste estágio ocorre a difusão do Sn e, posteriormente, a reação do Nb com o Sn formando o composto a temperaturas em torno de  $700^{\circ}C$ .

A otimização dos tratamentos térmicos é um dos pontos fundamentais para o bom desempenho do fio. Uma tentativa para diminuir o grande trabalho experimental que decorre dessa otimização (que foi mostrado no capítulo anterior) é a utilização das teorias de aprisionamento coletivo de Larkin-Ovchinnikov e de Brandt para analisar os resultados experimentais.

Com o uso dessas teorias pode-se tentar determinar a relação entre os dados experimentais de  $J_c$  e tamanho dos grãos de  $Nb_3Sn$  e os parâmetros vindos das teorias. Ver-se-á que, com base nos dados experimentais de  $J_c$ , pode-se encontrar um "volume de coerência" que pode ser associado com o volume dos grãos de  $Nb_3Sn$ . Esta teoria se mostrará muito poderosa no sentido de descrever o comportamento experimental das amostras tratadas em diferentes condições de tratamentos térmicos. Um dos pontos fundamentais desta análise é a determinação das relações existentes entre os parâmetros experimentais e os teóricos, como mencionado, visando agilizar a otimização da produção dos fios de  $Nb_3Sn$ .

## IV.1. TEORIA DE APRISIONAMENTO COLETIVO DAS LINHAS DE FLUXO.

### IV.1.1. FUNDAMENTOS DE REDE DE LINHAS DE FLUXO E APRISIONAMENTO.

Os supercondutores tipo II em suficientemente forte campo magnético ficam no estado misto com uma rede de linhas de fluxo magnético (vórtices) (Figuras IV.1 e IV.2). O campo crítico nesse estado é determinado pela força de aprisionamento, isto é, pela interação da rede de linhas de fluxo com as inhomogeneidades (defeitos) do material.

Um supercondutor perfeito, sem defeitos em sua estrutura, não suporta qualquer corrente crítica, pois sob a ação da força  $\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B}$  há o movimento do vórtice e portanto variação de fluxo que gera, pela Lei de Lenz,

$$E = \frac{d\phi}{dt} \quad (IV.1)$$

isto é, aparece um campo elétrico  $\vec{E}$  que juntamente com a corrente  $\vec{J}$  dissipa a energia  $\vec{J} \cdot \vec{E}$ .

O único modo de passar uma corrente elétrica no supercondutor é criando defeitos no material visando aprisionar o movimento dos vórtices. Esses defeitos podem ser células de discordâncias criados na laminação ou trefilação (caso do NbTi), contornos de grãos (caso do Nb<sub>3</sub>Sn) ou precipitados de material não supercondutor dentro da matriz supercondutora.

## IV.1.2 TEORIA DE LARKIN-OVCHINNIKOV

Larkin e Ovchinnikov (LAR79) estabeleceram um limite de aplicação da teoria de elasticidade para a rede de vórtices. Levando em consideração as interações fundamentais entre as inhomogeneidades e a rede de vórtices, o efeito pico ("peak effect") ocorre para os aprisionamentos fracos, ou seja, a força de aprisionamento  $\vec{F}_1 = \vec{J} \times \vec{B}$  depende fracamente do campo magnético num intervalo grande de campo, mas perto de  $H_{c2}$  apresenta um máximo muito alto e estreito. Já para os aprisionamentos fortes, existe a dependência em todo o intervalo de campo, apresentando um largo máximo em campos fortes entre 0,3 e 0,5  $H_{c2}$ .

Para um material supercondutor sem defeitos haveria, em princípio, uma rede de vórtices perfeita. No entanto, na presença das inhomogeneidades, esta ordem de longo alcance desaparece. Assim, a presença dos defeitos no material, além de aprisionar os vórtices, causa o aparecimento de regiões de ordem de curto alcance.

Para encontrar uma média da força de aprisionamento é essencial que na presença de centros de aprisionamento não haja ordem de longo alcance na rede de vórtices. Em um certo volume  $V_c$  há uma ordem de curto alcance onde os vórtices são arranjados periodicamente. Com o aumento da distância essa periodicidade é perturbada.

Quando há uma corrente elétrica abaixo do valor crítico passando no material, cada um dos volumes  $V_c$  se desloca independentemente frente à força de Lorentz para uma distância menor que  $\xi$ , tal que a força de aprisionamento que surge compensa a força de Lorentz já que dentro do volume a rede é quase regular e os centros de aprisionamento são randomicamente distribuídos.

A máxima força de aprisionamento atuando sobre o volume  $V_c$  é igual a  $fN^{1/2}$ , onde  $f$  é a força de interação de um centro individual com a rede e  $N$  é o número de centros de aprisionamento no volume  $V_c$ . Em uma densidade de fluxo magnético  $B$  da ordem do valor crítico  $B_{c2}$ , cada centro interage com a rede com uma força da ordem de  $f$ . Pode-se notar, também, que  $N = n \cdot V_c$ , onde  $n$  é a densidade dos centros de aprisionamento.



A densidade de corrente crítica  $\vec{J}$  é expressa através da força de aprisionamento atuando sobre um volume unitário. A força máxima por unidade de volume é dada por:

$$F_p = \vec{B} \cdot \vec{J} = \frac{fN^{1/2}}{V_c} = f \left( \frac{n}{V_c} \right)^{1/2} = \frac{fn}{(nV_c)^{1/2}} \quad (IV.2)$$

A ordem de magnitude desse volume  $V_c$  pode ser encontrada por simples considerações de energia. A energia de interação de um centro de aprisionamento com a rede de fluxo é igual a  $fa$ , onde  $a$  é o parâmetro da rede de linhas de fluxo. O sinal dessa energia é determinada pela posição do centro de aprisionamento na rede de vórtices. Entretanto, para inhomogeneidades distribuídas aleatoriamente, a energia de interação por unidade de volume  $V_c$  é igual a  $faN^{1/2}$ . Os contornos do volume são deslocados de uma distância da ordem de  $a$ , que cria um aumento na energia elástica.

A variação da energia total por unidade de volume  $\delta F$  devido às inhomogeneidades é dada pelo uso dos cálculos da rede elástica que dá a energia elástica armazenada pela rede por unidade de volume como sendo:

$$W = \frac{1}{2} C_L (\epsilon_1 + \epsilon_2)^2 + \frac{1}{2} C_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2) + \frac{1}{2} C_{66} \epsilon_6^2 \quad (IV.3)$$

onde  $\epsilon_i$  são as deformações da rede,

$C_{44}$  é o módulo de deflexão em relação ao eixo  $z$ , mantendo a secção transversal no plano  $xy$  constante,

$C_{66}$  é o módulo de cisalhamento no plano  $xy$ ,

$C_L = C_{11} - C_{66}$  onde  $C_{11}$  é o módulo de compressão.

Para muitas aplicações a rede de linhas de fluxo é incompressível ( $C_{11} \approx \infty$ ) e  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$ . Com isso obtém-se a expressão final:

$$\delta F = C_{66} \left( \frac{a}{R_c} \right)^2 + C_{44} \left( \frac{a}{L_c} \right)^2 - \frac{faN^{1/2}}{V_c} \quad (IV.4)$$

onde  $R_c$  e  $L_c$  são os comprimentos transversal e longitudinal da região  $V_c$  em que há a ordem de curto alcance,  $C_{66}$  e  $C_{44}$  são os módulos de elasticidade da rede de fluxo que serão discutidos posteriormente.

Substituindo  $N = n \cdot V_c$  e  $V_c = L_c \cdot R_c^2$  na equação acima tem-se

$$\delta F = C_{66} \left( \frac{a}{R_c} \right)^2 + C_{44} \left( \frac{a}{L_c} \right)^2 - \frac{f a n^{1/2}}{R_c L_c^{1/2}} \quad (\text{IV.5})$$

Derivando essa equação com relação a  $R_c$  e  $L_c$  encontra-se o valor mínimo de  $\delta F$  com relação a esses parâmetros, expressões para  $R_c$ , para  $L_c$  e, conseqüentemente, para  $V_c$ . Essas derivações resultam em:

$$\frac{d(\delta F)}{dL_c} = \frac{1}{2} \frac{f a n^{1/2}}{R_c L_c^{3/2}} - \frac{2 C_{44} a^2}{L_c^3} = 0$$

$$R_c = \frac{1}{4} \frac{f n^{1/2} L_c^{3/2}}{C_{44} a} \quad (\text{IV.6})$$

$$\frac{d(\delta F)}{dR_c} = - \frac{2 C_{66} a^2}{R_c^3} + \frac{f a n^{1/2}}{R_c^2 L_c^{1/2}} = 0$$

$$R_c = \frac{2 C_{66} L_c^{1/2}}{f^2 n} \quad (\text{IV.7})$$

Igualando (IV.6) e (IV.7) obtém-se:

$$L_c = \frac{8 C_{66} C_{44} a^2}{n f^2} \quad (\text{IV.8})$$

Substituindo esse valor de  $L_c$  na equação (IV.7) ou na (IV.6) encontra-se:

$$R_c = \frac{32^{1/2} C_{66}^{3/2} C_{44}^{1/2} a^2}{n f^2} \quad (\text{IV.9})$$

E o "volume de coerência"  $V_c$  será dado por:

$$V_c = L_c R_c^2 = \frac{256 a^6 C_{44}^2 C_{66}^4}{n^3 f^6} \quad (IV.10)$$

Substituindo  $V_c$  na equação (IV.2) tem-se:

$$F_p = BJ = \frac{n^2 f^4}{16 a^3 C_{44} C_{66}^2} \quad (IV.11)$$

Esse "volume de coerência"  $V_c$  pode ser identificado como o volume efetivo de aprisionamento que é visto pelas linhas de fluxo. No supercondutor de NbTi esse volume de coerência é definido pelas paredes das células de discordâncias e pelos precipitados de Ti-alpha ou outra impureza. Já no Nb<sub>3</sub>Sn, que é o caso de interesse no presente trabalho, esse  $V_c$  pode ser relacionado ao tamanho de grão que mais efeito tem na captura das linhas de fluxo, ou então ao tamanho médio desses grãos.

#### IV.1.3 TEORIA DE BRANDT

Brandt em seu artigo (BRAND) procurou fazer um apanhado geral sobre a teoria de aprisionamento coletivo de Larkin-Ovchinnikov melhorando e calculando novos parâmetros. Os seus comentários sobre a teoria de aprisionamento coletivo (TAC) são resumidos por:

1. Dentro de um "volume de coerência"  $V_c$  ou volume de correlação movendo-se coerentemente (quase rígido) contendo  $n_p V_c$  centros de aprisionamento ( $n_p$  = densidade volumétrica de centros de aprisionamento), as forças de aprisionamento elementares  $\vec{f}_i$  são estatisticamente independentes quando as posições dos centros são não relacionadas. Aqui  $\vec{f}_i$  é a força que o  $i$ -ésimo centro de aprisionamento exerce na rede de linhas de fluxo neste dado instante. A força total média sobre um conjunto de tais sistemas nesse volume  $V_c$  desaparece. A flutuação estatística (raiz quadrada média) dessa força não desaparece e será interpretada como a

força de aprisionamento total em  $V_c$ . A força de aprisionamento volumétrica é então obtida pela divisão dessa flutuação por  $V_c$ :

$$F_p = JcB = (n_p V_c \langle \vec{f}_i^2 \rangle_{\text{"pins"}})^{1/2} / V_c = (W/V_c)^{1/2} \quad (\text{IV } 12)$$

onde

$$W = n_p \langle \vec{f}_i^2 \rangle_{\text{"pins"}} \cdot \langle (\vec{f}(\vec{r}))^2 \rangle_{\text{volume}} = n_p f_p^2$$

Pode-se notar os diferentes tipos de médias: sobre os "pins" (centros de aprisionamento), o volume (quando as  $\vec{f}_i$  são mudadas por uma função contínua) e sobre o conjunto. Desde que a média sobre o conjunto de centros de aprisionamento está sempre implicada, ela não é escrita explicitamente

2. O volume de coerência  $V_c$  (ou seu diâmetro  $2R_c$  e seu comprimento ao longo das linhas de fluxo  $2L_c$ ) é estimado da função de autocorrelação  $g(\vec{r})$  do campo de deslocamento  $\vec{u}(\vec{r})$  das linhas de fluxo causado pelos centros de aprisionamento.  $V_c$  é definido como a região dentro da qual  $|\vec{u}(\vec{r})|$  é menor que o alcance  $r_p$  das forças de aprisionamento,

$$g(\vec{r}) = \langle |\vec{u}(\vec{r}) - \vec{u}(0)|^2 \rangle_{\text{conjunto}} \langle r_p^2 \quad (\text{IV } 13)$$

É uma particularidade dessa teoria que o alcance  $r_p$  seja usado. Para centros de aprisionamento pontuais,  $r_p$  é o diâmetro do centro ou o diâmetro do núcleo da linha de fluxo (da ordem do comprimento de coerência  $\xi$ ) por maior que seja. O comprimento  $R_c$  ( $=R_3, R_2$ ) e  $L_c$  ( $=L_3, L_1$ ), e  $g(\vec{r})$  dependem da dimensionalidade do problema. A forma de  $V_c$  resultante da condição (IV.13) é um elipsóide  $(4\pi/3)R_3^2 L_3$  quando  $D=3$ , círculo  $\pi R_2^2$  quando  $D=2$  (usada quando o aprisionamento no material é tão fraco que as linhas de fluxo não se curvam apreciavelmente e pode-se desprezar a terceira dimensão), ou o comprimento  $2L_1$  quando  $D=1$  (aprisionamento de linhas de fluxo isoladas e de linhas de discordâncias em cristais). Define-se  $R_3, R_2, L_3$ , e  $L_1$  por:

$$D = 3 \quad : \quad g = g_3(r_2, z), \quad g_3(R_3, 0) = g_3(0, L_3) = r_p^2$$

$$D = 2 \quad : \quad g = g_2(r_2) \quad , \quad g_2(R_2) = r_p^2 \quad (IV 14)$$

$$D = 1 \quad : \quad g = g_1(z) \quad , \quad g_1(L_1) = r_p^2$$

3. No limite de aprisionamento fraco,  $W$  e  $g(\vec{r})$  podem ser calculados. Nesse limite as forças  $\vec{f}_i$  são não correlacionadas e, calculando  $g(\vec{r})$  dado pelas equações IV 14 acima, pode-se observar que  $g(\vec{r})$  é proporcional a  $W$ .

Brandt, a partir da expressão geral para a função auto-correlação encontrada de IV.13:

$$g(\vec{r}) = W \int \frac{d^3k}{8\pi^3} \frac{1 - \cos \vec{k} \cdot \vec{r}}{iC_{66}k^2 + C_{44}(k) k^2 + \alpha^2} \quad (IV.15)$$

encontrou as expressões para as variáveis em cada dimensão utilizando  $g(\vec{r}) \sim r_p^2$  e as condições (IV 14) e, conseqüentemente, as expressões para o volume  $V_c$  e para a força de aprisionamento  $J_c B$ :

$$D = 3 \quad : \quad R_3 = (r_p^2 8\pi C_{44}^{1/2} C_{66}^{3/2}) / W$$

$$L_3 = \left( \frac{C_{44}}{C_{66}} \right)^{1/2} R_3 \quad (IV 16)$$

$$F_p = J_c B = \frac{(\sqrt{3/2} / 32\pi^2) W^2}{r_p^3 C_{44} C_{66}^2} = \frac{3.88 \times 10^3 W^2}{C_{44} C_{66}^2 r_p^3}$$

$$D = 2 \quad : \quad R_2 = r_p \left[ \frac{C_{66}}{W \ln(2/aR_2)} \right]^{1/2}$$

$$F_p = J_c B = \frac{W}{r_p d C_{66}} \left[ \frac{\ln(2/aR_2)}{8} \right]^{1/2} \quad (IV 17)$$

onde  $a = \left( \frac{\alpha}{C_{66}} \right)^{1/2}$ ;  $\alpha$  = parâmetro de Labush

$$D = 1 : L_1 = 2 r_p C_{44} (\tilde{\alpha}/Wn)^{1/2}$$

$$F_p = JcB = (Wn)^{2/3} \frac{l^{1/9}}{2^{8/9} r_p^{4/9} C_{44}^{1/3}} \quad (IV.18)$$

$$\tilde{\alpha} = \left( \frac{\alpha}{C_{44}} \right)^{1/2} ; \quad \begin{array}{l} n = \text{densidade de LF} \\ l/\sqrt{n} = \text{espaçamento das LF} \\ l = \text{comprimento aproximadamente} \\ \text{igual a } n^{-1/2}/2\pi \end{array}$$

As potências de  $n_p$ ,  $f_p$  e a constante elástica efetiva  $C$  no resultado geral são (válido para  $D = 1, 2$  e  $3$ ):

$$F_p = JcB \quad (n_p f_p^2)^{2/(4-D)} C^{-D/(4-D)}$$

e seguem dos argumentos muito gerais de escalonamento (HIL77) se supõe-se que a combinação  $W = n_p f_p^2$  é válida.

As expressões obtidas para 3 dimensões também podem ser encontradas usando o procedimento da seção IV.1.2. A energia de interação por unidade de volume do "volume de coerência"  $V_c$  com a rede de vórtices é dada por:

$$\frac{f_p r_p (n_p V_c)^{1/2}}{V_c} = \frac{n_p^{1/2} f_p r_p}{V_c^{1/2}} \quad (IV.19)$$

onde  $r_p$  é o comprimento de correlação descrito acima.

A variação da energia da rede devido à variação elástica que o centro de aprisionamento induz é dada pela equação (IV.19) acima junto com a equação anteriormente vista:

$$\delta F = \frac{1}{2} C_L (\epsilon_1 + \epsilon_2)^2 + \frac{1}{2} C_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2) + \frac{1}{2} C_{66} \epsilon_6^2 \quad (IV.20)$$

Usando isso, obtém-se para a variação da energia a expressão:

$$\delta F = C_{66} \left( \frac{r_p}{R_3} \right)^2 + C_{44} \left( \frac{r_p}{L_3} \right)^2 - \frac{(n_p f_p^2)^{1/2} n_p}{(4\pi/3 R_3^2 L_3)^{1/2}} \quad (IV.20)$$

onde foi usado o volume  $V_3 = \frac{4}{3} \pi R_3^2 L_3$ .

A energia é minimizada como foi feito em (IV.1.2) e encontra-se as expressões:

$$L_3 = \frac{8 (4\pi/3) C_{66} C_{44} r_p^2}{n_p f_p^2} \quad (\text{IV.21})$$

$$R_3 = \frac{(32)^{1/2} (4\pi/3) C_{66}^{3/2} C_{44}^{1/2} r_p^2}{n_p f_p^2} \quad (\text{IV.22})$$

$$V_c = \frac{(16)^2 (4\pi/3)^4 C_{66}^4 C_{44}^2 r_p^6}{(n_p f_p^2)^3} \quad (\text{IV.23})$$

$$F_p = JcB = \frac{(n_p f_p^2)^2}{16 (4\pi/3)^2 C_{66}^2 C_{44} r_p^3} \quad (\text{IV.24})$$

$$= \frac{3.88 \times 10^{-3} W^2}{C_{66}^2 C_{44} r_p^3}$$

Combinando essas expressões pode-se, também, encontrar outras expressões úteis:

$$R_3 = \left( \frac{2 C_{66} r_p}{F_p} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.25})$$

$$L_3 = \left( \frac{4 C_{44} r_p}{F_p} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.26})$$

Quanto às constantes elásticas, Labush (LAB67 e LAB69) as obteve baseando-se na teoria de Ginzburg-Landau, válida em temperaturas próximas da temperatura crítica  $T_c$ . Utilizando as distorções na rede de linhas de fluxo provenientes das interações com os centros de aprisionamento, ele encontrou, com  $b = B/Rc_2$ :

$$C_{44} = H \cdot B = \frac{B^2}{\mu_0} = \frac{Bc_2^2 b^2}{\mu_0} \quad (\text{IV.27})$$

$$C_{66} = \frac{Bc_2^2 b}{8\mu_0 \kappa_{GL}^2} \quad b < 0.5 \quad (IV.28)$$

$$C_{66} = \frac{0.13 Bc_2^2 (1-b)^2}{\mu_0 \kappa_{GL}^2} \quad b > 0.5 \quad (IV.29)$$

As figuras (IV.3) para  $C_{44}$  e (IV.4) para  $C_{66}$  e  $C_{66}$  foram feitas para  $Nb_3Sn$  com  $Bc_2 = 21.5$  Teslas e  $\kappa_{GL} = 15$ , que são valores de significado real para esse tipo de material.

Devido ao limite  $T = T_c$  das constantes elásticas acima, elas têm sido rederivadas da teoria microscópica de Gor'kov (válida para temperaturas arbitrárias). As modificações do resultado de G-L são negligenciavelmente pequenas em baixas temperaturas para todas as constantes elásticas.

Brandt (BRAB6) encontrou as constantes elásticas  $C_{66}$ ,  $C_{44}$  e  $C_{11}$  nos intervalos  $0,707 < \kappa_{GL} < \infty$  e  $(2\kappa^2)^{-1} < b < 1$  como sendo.

$$C_{66}(k) = \frac{Bc_2^2}{\mu_0} \frac{b(1-b)^2}{8\kappa_{GL}^2} \left(1 - \frac{1}{2\kappa_{GL}^2}\right) (1 - 0.58b + 0.29b^2) \quad (IV.30)$$

$$C_{11}(k) = \frac{Bc_2^2}{\mu_0} \left(1 - \frac{1}{2\kappa_{GL}^2}\right) b^2 \left[(1+k^2\lambda^2)^{-1} (1+k^2\xi^2)^{-1} + C_{66}\right] \quad (IV.31)$$

$$C_{44}(k) = \frac{Bc_2^2}{\mu_0} \left\{ b^2 + \frac{b(1-b)^2}{2\kappa_{GL}^2} \right\} \left[ (1+k^2\lambda'^2)^{-1} + k_B^{-2} \lambda'^{-2} \right] \quad (IV.32)$$

onde  $\lambda = (1-b)^{-1/2}$ ;  $k_B = (2b)^{1/2}/\xi$ ;  $\kappa_{GL} = \frac{\lambda}{\xi}$ ;  $\xi = (2-2b)^{-1/2}$ .

No limite de  $k = 0$ , essas expressões tendem aos valores encontrados por Labush.

Para altos  $\kappa_{GL}$  os termos com  $1/\kappa_{GL}^2$  podem ser negligenciados. O termo com o comprimento de coerência efetivo  $\xi'$  é importante só muito perto de  $Bc_2$ . Para muitas aplicações, como já foi dito anteriormente, a rede de linhas de fluxo é incompressível ( $C_{11} \approx \infty$ ), não líquida, desde que  $C_{66}$  é finita. A "liberta-



ção" completa, ou seja, o ponto onde as linhas de fluxo ficam completamente livres para se "entortarem" ocorre na superfície da Zona de Brillouin onde  $k = k_B$  e  $C_{44}$  fica com o valor:

$$C_{44} = \frac{Bc_2^2}{\mu_0} \frac{b(1-b)}{\kappa_{GL}^2} \quad (IV.39)$$

que é o valor originalmente obtido por Larkin-Ovchinnikov (LAR74). As contribuições de outros valores de  $k$  e o "amolecimento" de  $C_{11}$  não serão considerados nessa primeira aproximação.

Brandt (BRAB6a) calculou o comprimento de correlação  $r_p$  e encontrou  $r_p = 0.195 a_0$ , onde  $a_0 = 1.07 (\phi_0/B)^{1/2}$  é o parâmetro da rede de linhas de fluxo. Larkin e Ovchinnikov (LAR74) mostraram que a teoria do aprisionamento coletivo também explica o "efeito pico" em  $J_c$  perto de  $H_{c2}$  devido à dispersão em  $C_{44}$ .

Essas constantes elásticas foram encontradas com cálculos microscópicos fundamentais e dão um valor da constante  $C_{66}$  que é válido para  $(2\kappa_{GL}^2)^{-1} < b < 1$  e não é necessária a constante  $C_{66}$  de Labush.

Nas figuras (IV.5) e (IV.6) podem ser vistos os comportamentos das constantes elásticas  $C_{44}$  e  $C_{66}$ , respectivamente, para o  $Nb_3Sn$  com parâmetro de Ginzburg-Landau  $\kappa_{GL} = 15$  e  $Bc_2 = 21.5$  Teslas, que, como foi dito, é um exemplo bastante ilustrativo.

## IV 2. APLICAÇÕES DA TEORIA DE LARKIN-OVCHINNIKOV-BRANDT (TEORIA LOB) ÀS AMOSTRAS DO PRESENTE TRABALHO.

Nesse ponto procurou-se encontrar o comportamento das teorias das seções precedentes frente às amostras do presente trabalho, tratadas a diferentes temperaturas e tempos.

Para isso foi necessário se conhecer alguns parâmetros básicos das amostras tais como:  $KGL$ ,  $B_{c2}$  e tamanho de grão. O último item foi obtido, como mencionado, através de microscopia eletrônica de transmissão. Os outros dois itens serão mencionados logo abaixo.

O procedimento utilizado para o estudo dos parâmetros teóricos das amostras foi o seguinte:

1. A partir da curva de densidade de corrente crítica no  $Nb_3Sn$  versus  $B$ , encontra-se um ponto no qual se aplicará a teoria LOB. Posto que esta é válida para toda a curva, pode-se escolher o ponto em que a força de aprisionamento  $F_p = J_c B$  é máxima. Esse ponto de máximo, bem como  $B_{c2}$ , são obtidos através das leis de escalonamento de Kramer onde se determina uma equação que descreve toda a curva  $F_p \times B$ .

2. Encontra-se o parâmetro de Ginzburg-Landau a partir de extrapolação dos valores encontrados na literatura (LAR85),

3. Conhecida  $F_p$  máxima, o valor do parâmetro reduzido  $b = B/B_{c2}$  onde ela ocorre e o parâmetro de Ginzburg-Landau, pode-se encontrar os valores de  $C_{66}$ ,  $C_{44}$ ,  $a_0$  e de  $r_p$  para esse ponto em particular,

4. Encontra-se os valores de  $R_c$ ,  $L_c$  e do volume de coerência  $V_c$  (em 3 dimensões),

5. Pode-se relacionar  $V_c$  com o volume  $V_g$  do grão de  $Nb_3Sn$ . Como no caso tridimensional o volume  $V_c$  é um elipsóide, a correlação é na realidade entre  $R_c$  e  $R_g$ , ou seja, as linhas de fluxo ficam aprisionadas pelo contorno do grão (contorno  $R_c$ ) e se "enturtam"

na direção de  $L_c$

Essa aplicação da teoria LDB foi feita, a partir das curvas  $J_c \times B$ , com o auxílio do programa de computador IV.1 anexo, onde também pode-se ver um exemplo de tela de saída gerada por esse programa.

Os comportamentos de  $J_c$  no  $Nb_3Sn$  versus  $B$  para todas as amostras podem ser vistos nas figuras III.11 a III.15 e os tamanhos dos grãos podem ser vistos na tabela III.6 ou IV.5.

Para as aplicações das teorias de aprisionamento coletivo é necessário saber-se a densidade de campo magnético crítico superior  $H_{c2}$  e o valor de  $B$  para o qual a força de aprisionamento é máxima. Para isso, foi conveniente utilizar as Leis de Escalonamento de Kramer-Ekin (KRA73, EK180 e ROD89).

Estas Leis sugerem que a densidade de corrente crítica  $J_c$  e a densidade de campo magnético descrevem uma função da forma:

$$J_c^{1/q} B^{(1-p)/q} = a + cB \quad (IV.34)$$

ou seja,  $J_c$  e  $B$ , quando ponderados pelos expoentes acima descrevem uma reta com coeficientes  $a$  e  $c$ . Os expoentes  $p$  e  $q$  são ajustados de modo que se obtenha a melhor reta IV.34 para os dados experimentais de interesse.

Ajustando os dados experimentais do presente trabalho de acordo com a equação IV.34 acima, foram obtidos os valores de  $p$ ,  $q$ ,  $a$ ,  $c$  e do coeficiente de reta  $r$  listados nas tabelas IV.1 a IV.4. Esses ajustes foram feitos tomando-se o cuidado de limitar fisicamente a densidade de campo magnético crítico superior  $H_{c2}$  ao valor de 23.5 Teslas. Este valor máximo de  $H_{c2}$  foi extraído da literatura existente sobre o assunto.

Os parâmetros de Ginzburg-Landau para cada amostra foram obtidos da figura IV.7 da referência (LAR85). Esses valores de  $\kappa_{GL}$  foram encontrados baseando-se na definição usual como  $\kappa_{GL} = H_{c2} / 2H_c$  onde  $H_{c2}$  é dado pelo escalonamento de Kramer-Ekin. O fato de que essa equação é escrita em termos de parâme-

trou, facilmente mensuráveis e calculáveis é naturalmente atrativo para o cálculo do parâmetro de Ginzburg-Landau. Suenaga e Welch (SUE80) e Verhoeven et al (VER83) analisaram dados de monofilamentos e em fios produzidos pelo método "in-situ" sobre estes termos. Suas conclusões foram mistas por um lado a linearização da função de aprisionamento é encontrada, enquanto que por outro lado os valores de  $\kappa$ -GL calculados são da ordem de 10 (um fator 1.5 a 2 vezes menor que o obtido baseando-se em  $\gamma_v$  (RODB9))

Os resultados finais das aplicações da teoria de aprisionamento coletivo dos vórtices são mostrados nas tabelas IV.1, IV.2 e IV.3 para as amostras tratadas a 640°C e 660°C, 680°C e 700°C, e 720°C, respectivamente. Para as amostras tratadas com pré-reação, os resultados estão mostrados na tabela IV.4. Esses resultados foram encontrados no ponto de  $F_{pmax}$ , que foi encontrada maximizando  $F_p = JcB$

### IV.3. ANÁLISE DE RESULTADOS.

Alguns comentários podem ser feitos:

1. Os valores de  $L_c$  e  $W$  são obtidos utilizando os menores valores de  $C_{44}$  (rede de linhas de fluxo completamente livres) que são  $10^3$  vezes menores que os obtidos por Labush e  $C_{44}$  tende a zero quando  $b$  tende a um (figura IV.5)

2. A aplicação da teoria de aprisionamento coletivo mostra que existem dois fatores de grãos que devem ser controlados para aumentar  $F_p$ : tamanho de grão e flutuação estatística.  $R_c$  é relacionado diretamente a  $n_p f_p^2$  e a diminuição do tamanho de grão é necessária para aumentar  $J_c$ . O aumento da flutuação estatística é diretamente relacionada à diminuição do comprimento de correlação  $R_c$ . Em compostos supercondutores de  $Nb_3Sn$  não se tem, até o momento, uma técnica para controlar a flutuação.

No capítulo anterior foi visto que as amostras tratadas tinham tamanhos dos grãos variando em muito em torno do valor médio. Isso representa uma "flutuação estatística" que contribui

para a dispersão da energia de interação entre os vórtices supercondutores e os centros de aprisionamento. Como foi visto no presente capítulo, essa dispersão têm grande importância no aumento da força de aprisionamento dos vórtices e conseqüentemente no aumento da corrente crítica que o supercondutor consegue suportar.

A figura IV.8 mostra a força de aprisionamento máxima  $F_p$  versus tamanho de grão para todas as amostras tratadas. Pode-se notar o comportamento de diminuição de  $F_p$  máxima com o aumento do tamanho do grão, como era esperado. Como exceção a essa regra pode-se encontrar a amostra tratada a  $660^{\circ}\text{C}$  por 100 horas e as amostras tratadas a  $700^{\circ}\text{C}$ . Em ambos os casos a explicação reside no fato de terem havido poucas fotos úteis para o cálculo do tamanho de grão médio para essas amostras, e o valor encontrado pode não estar totalmente correto e sim ser um valor aproximado. O ponto referente à amostra tratada a  $640^{\circ}\text{C}$  por 30 horas não é representativo por ter sido calculado utilizando-se a densidade de corrente crítica total sem o Cu estabilizador, onde o correto, para comparação com os outros dados, seria a utilização da densidade de corrente crítica no  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

As linhas dos desvios experimentais das medidas foram obtidas achando-se o desvio padrão médio dos valores medidos nas fotos de microscopia eletrônica de transmissão e se encontram listados na tabela IV.5.

A figura IV.9 mostra  $F_p$  versus  $V_g$  (volume do grão de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , supondo grão esférico) para as amostras tratadas. O comportamento é similar ao da figura IV.8.

A figura IV.10 mostra  $F_p$  versus  $V_c$  (volume de coerência) calculado à partir da teoria de aprisionamento coletivo. Nota-se que os dados podem ser relacionados numa mesma curva. Em geral,  $V_c$  aumenta quando  $F_p$  diminui pois  $F_p = (W/V_c)^{1/2}$ , de acordo com a teoria exposta. Essa figura mostra claramente o quão poderosa é a Teoria de Aprisionamento Coletivo dos Vórtices (TAC) para reproduzir o comportamento dos dados experimentais. Todas as amostras, qualquer que seja o tratamento térmico, estão representadas pela mesma curva  $F_p \propto (1/V_c)^{1/2}$ , que é uma expressão que vem da teoria. Por outro lado,  $V_c$  contém toda a influência das constantes elásticas, fator  $\kappa$  de Ginzburg-Landau, campo cri-

tico, etc, mostrando que o efeito de aprisionamento tem uma complexa dependência de fatores geométricos e propriedades básicas.

A figura IV.11 mostra o comportamento do Raio do volume de coerência ( $R_c$ ) em relação ao Raio do grão de  $Nb_3Sn$  ( $R_g$ ). Nesta figura pode-se notar que, para uma mesma temperatura de tratamento térmico e dentro dos desvios experimentais,  $R_c$  diminui quando  $R_g$  aumenta e há uma estreita ligação entre esses dois parâmetros. Um ponto importante é que todas as amostras têm valores de  $R_g$  muito próximos dos valores de  $R_c$ , ou seja, as amostras estão ao redor da reta  $R_c = R_g$ .

Como foi visto anteriormente, quando há o aprisionamento das linhas de fluxo pelos centros de aprisionamento, o volume efetivo "visto" por essas linhas é o volume de coerência e tem a forma de um elipsóide. Como essas linhas de fluxo estão livres para se entortarem, o que ocorre, quando o elipsóide está com o eixo maior paralelo às linhas de fluxo, é que elas ficam presas na superfície do volume de coerência na região circular desse volume (com raio  $R_c$ ) e não tocam a ponta do elipsóide (com raio  $L_c$ ). Logo, de acordo com a teoria, o material estará otimizado quando o raio do grão ( $R_g$ ) atingir o seu valor máximo, que é igual ao raio do volume de coerência ( $R_c$ ).

Isso demonstra que todos os tratamentos térmicos realizados resultaram em amostras muito próximas da condição de otimização, isto é, resultaram em amostras com forças de aprisionamento elevadas e, conseqüentemente, com densidades de corrente crítica também elevadas. Esse comportamento pode ser explicado pelo pequeno tamanho dos filamentos de  $SnCu$  utilizados que fez com que todo o estanho contido nestes filamentos difundisse através do nióbio e reagisse formando a maior quantidade de  $Nb_3Sn$  possível para cada tratamento térmico. Outro fator que auxiliou em muito a difusão do estanho foi a irregularidade da forma dos filamentos, que fez com que o estanho contido em cada "braço" dos filamentos difundisse mais facilmente.

A figura IV.12 mostra  $F_{pmax}$  versus  $R_c/R_g$ . Esta curva é conveniente pois pode-se encontrar o comportamento da força de aprisionamento máxima frente a uma variável que, como foi visto na figura IV.11, permanece próxima à unidade. Pode-se notar que,

levando-se em conta os desvios das medidas listados na tabela IV.6, todas as amostras realmente estão muito próximas à reta  $R_c/R_g = 1$  e afirmam o que foi exposto acima.

Com isso foram analisados os dados obtidos da aplicação da Teoria de Aprisionamento Coletivo dos Vórtices e foi feita a comparação com os dados experimentais.

#### IV.4. CONCLUSÃO.

No presente capítulo foi feita uma introdução à teoria de aprisionamento coletivo dos vórtices supercondutores pelos centros de aprisionamento. Foi visto que, no caso do  $Nb_3Sn$ , os centros de aprisionamento mais efetivos são os contornos dos grãos formados durante os tratamentos térmicos. Foram deduzidos os comprimentos de coerência  $R_c$  e  $L_c$ , usando-se os cálculos da rede elástica, e reproduziu-se os resultados de Larkin-Ovchinnikov e Brandt, que também usou a função de auto-correlação  $g(\vec{r})$  do campo de deslocamento  $\vec{u}(\vec{r})$  das linhas de fluxo.

Com essas expressões e com as novas constantes elásticas  $C_{44}$  e  $C_{66}$  de Brandt, foi feito um estudo detalhado das amostras de  $Nb_3Sn$  produzidas no presente trabalho e tratadas a diferentes temperaturas e tempos. A boa concordância dos cálculos teóricos com os dados experimentais revelou que a teoria concorda e reproduz esses dados experimentais independentemente do tratamento térmico realizado.

Concluiu-se, também, que os comprimentos de correlação  $R_c$  das amostras tratadas estavam muito próximos dos valores do raio do grão de  $Nb_3Sn$  das amostras. Posto que, como visto, o aumento da força de aprisionamento e, conseqüentemente, o aumento de  $J_c$  se dá quando o tamanho do grão atinge o diâmetro do volume de coerência, a conclusão é que as amostras estavam otimizadas qualquer que fosse o tratamento térmico realizado. Isso foi devido ao pequeno tamanho dos filamentos e à irregularidade da forma dos filamentos após a deformação mecânica.



## IV.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

(BRA77) - Brandt, E.H., "Order parameter and magnetic field of the distorted vortex lattice and their application to flux pinning in type II superconductors. I. Parallel flux lines.", Journal of Low Temperature Physics, 28, 3/4, 291 (1977).

(BRA77a) - Brandt, E.H., "Elastic energy of the vortex state in type II superconductors. I. High inductions.", Journal of Low Temperature Physics, 26, 5/6, 739 (1977).

(BRA77b) - Brandt, E.H., "Elastic energy of the vortex state in type II superconductors. II. Low inductions.", Journal of Low Temperature Physics, 26, 5/6, 735 (1977).

(BRA83) - Brandt, E.H., "Computer simulation of flux pinning in type II superconductors.", Physical Review Letters, 50, 20, 1599 (1983).

(BRA83a) - Brandt, E.H., "Computer simulation of flux pinning in type II superconductor. I. Two dimensional simulation", Journal of Low Temperature Physics, 53, 1/2, 41 (1983).

(BRA83b) - Brandt, E.H., "Computer simulation of flux pinning in type II superconductor. II. Random point pins.", Journal of Low Temperature Physics, 53, 1/2, 71 (1983).

(BRA85) - Brandt, E.H., "Theory of collective pinning.", Proc of the Int. Symposium on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors, Fukuoka, Japan, 11-14 November (1985)

(BRA86) - Brandt, E.H., "Elastic and plastic properties of the flux-line lattice in type-II superconductors.", Physical Review B, 34, 9, 6514 (1986).

(BRAB6a) - Brandt, E.H., "Range and strength of pins collectively interacting with the flux-line lattice in type-II superconductors.", Physical Review Letters, 57, 11 (1986).

(EKI80) - Ekin, J.W., Cryogenics, 20, 611 (1980).

(HIL77) - Hilzinger, H.R., Phil. Mag., 36, 225 (1977).

(HIL81) - Hillmann, H., "Fabrication technology of superconducting material", Superconductor Materials Science, Ed. by Simon Foner and Brian B. Schwartz, Chapter 5, pp. 275 (1981).

(KRA73) - Kramer, E.J., "Scaling laws for flux pinning in hard superconductors", J. Appl. Phys., 44, 1360-1370 (1973).

(LAB67) - Labush, R., "Elastische konstanten des flussfadengitters in supraleitern zweiter art", Phys. Status Solidi, 19, 715-719 (1967).

(LAB69) - Labush, R., "Elastic constants of the fluxoid lattice near the upper critical field", Phys. Status Solidi, 32, 439-441 (1969).

(LAR70) - Larkin, A.I., "Effect of inhomogeneities on the structure of the mixed state of superconductors", Soviet Physics JETP, 31, 4 (1970).

(LAR74) - Larkin, A.I. and Ovchinnikov, Yu. N., "Electrodynamics of inhomogeneous type II superconductors", Sov. Phys. JETP, 38, 4 (1974).

(LAR78) - Larkin, A.I. and Ovchinnikov, Yu. N., "Peak effect in the dependence of the critical current of a superconductor on the magnetic field", JETP Lett., 22, 5 (1978).

- (LAR79) - Larkin, A.I. and Ovchinnikov, Yu. N., "Pinning in type II superconductors", Journal of Low Temperature Physics, 34, 3/4, 409 (1979).
- (LAR85) - Larbalestier, D.C. et al, "Flux pinning in Nb-Ti and Nb<sub>3</sub>Sn composites", Proc. of the Int. Symposium on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors, Fukuoka, Japan, 11-14 November (1985).
- (ROD89) - Rodrigues Junior, D., "Análise de fios supercondutores de Nb<sub>3</sub>Sn através da Teoria de Aprisionamento Coletivo", Exame de Qualificação de Mestrado apresentado no Inst. Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Abril (1989).
- (MUR85) - Murase, S. et al, "Properties and performance of the multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn with Ti addition processed by the Nb tube method", IEEE Trans. on Magnetics, MAG-21, 2, 316 (1985).
- (SCA75) - Scanlan, R.M. et al, "Flux pinning centers in superconducting Nb<sub>3</sub>Sn", J. Appl. Physics, 46, 5 (1975).
- (SUE80) - Suenaga, M. and Welch, D.O., "Filamentary A-15 superconductors", Ed. M. Suenaga and A.F. Clark, Plenum Press, pp. 131 (1980).
- (SUE85) - Suenaga, M., "Optimization of Nb<sub>3</sub>Sn", IEEE Trans. on Magnetics, MAG-21, 2, 1122 (1985).
- (VER83) - Verhoeven, J.D., Sue, J.J., Gibson, E.D., Ostenson, J.E., Finnemore, D.K., Acta Metal., 31, 1233 (1983).
- (ZER81) - Zerwek, G., "On pinning of superconducting flux lines by grain boundaries", Journal of Low Temperature Physics, 42, 1/2 (1981).

TABELA IV.1 - Aplicação da Teoria de Aprisionamento Coletivo  
para as amostras tratadas em temperaturas de 640°C e 660°C.

	640°C/30 h	640°C/50 h	640°C/75 h	640°C/100h	660°C/30 h	660°C/50 h	660°C/100h	660°C/150h
	0.95	0.22	0.93	0.77	0.99	0.26	0.36	1.00
	2.59	1.05	2.40	1.89	2.72	1.08	1.86	1.99
	11.70	1449.47	21.24	53.21	12.55	1789.91	77.40	31.74
	-0.50	-78.09	-0.91	-2.48	-0.53	-92.95	-3.29	-1.47
	-0.99961	-0.99965	-0.99990	-1.00000	-0.99760	-0.99996	-0.99806	-0.99904
APPA GL	18.7	11.9	18.5	15.9	18.7	12.9	18.7	16.1
$c_2$	23.5	18.6	23.4	21.5	23.5	19.3	23.5	21.6
$\rho_{max}$ (N/m <sup>3</sup> )	4.92E+09	1.73E+11	2.00E+11	1.19E+11	1.92E+11	1.27E+11	1.30E+11	1.06E+11
(Fp max)	0.27	0.17	0.28	0.29	0.27	0.19	0.16	0.33
$\rho_{44}$ (N/m <sup>2</sup> )	2.47E+05	2.77E+05	2.55E+05	2.98E+05	2.46E+05	2.79E+05	1.71E+05	3.20E+05
$\rho_{66}$ (N/m <sup>2</sup> )	1.95E+04	2.59E+04	1.98E+04	2.26E+04	1.95E+04	2.52E+04	1.63E+04	2.23E+04
$\rho$ (Å)	3.7	5.2	3.7	3.7	3.7	4.8	4.8	3.5
$\rho$ (Å)	1719.1	395.6	268.9	377.2	275.1	438.2	347.3	382.6
$\rho$ (Å)	8648.7	1829.3	1366.5	1936.1	1381.9	2063.1	1589.0	2050.7
$\rho$ (Å <sup>3</sup> )	1.07E+11	1.20E+09	4.14E+08	1.15E+09	4.38E+08	1.66E+09	8.03E+08	1.26E+09
$\rho$ (Å/cm <sup>2</sup> )	7.80E+04	5.37E+06	3.06E+06	1.91E+06	3.07E+06	3.39E+06	3.40E+06	1.46E+06
$\rho$ (Å) = tamanho médio do grão	510	486	532	683	626	650	766	646
$\rho$ (Å <sup>3</sup> )	6.95E+07	6.01E+07	7.88E+07	1.67E+08	1.28E+08	1.44E+08	2.35E+08	1.41E+08
$\rho$ / $\rho_g$	1541.4	20.0	5.2	6.9	3.4	11.5	3.4	8.9
$\rho$ / $\rho_g$	6.74	1.63	1.01	1.10	0.88	1.35	0.91	1.18

Os valores para a amostra 640°C/30 horas foram obtidos através de Jc total sem Cu versus B.

TABELA IV.2 - Aplicação da Teoria de Aprisionamento Coletivo para as amostras tratadas em 680°C e 700°C.

	680°C/30 h	680°C/50 h	680°C/75 h	700°C/30 h	700°C/50 h	700°C/75 h	700°C/100h
	1.00	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	0.26
	2.37	2.53	1.99	1.83	2.11	1.98	1.00
	19.39	17.04	24.71	42.09	22.40	28.27	2554.08
	-0.86	-0.73	-1.12	-2.07	-1.00	-1.33	-132.97
	-0.99753	-0.99960	-0.99980	-0.99898	-0.99962	-0.99940	-0.99866
PA GL	17.4	18.6	16.7	14.4	17.1	15.7	12.8
	22.6	23.5	22.0	20.4	22.3	21.3	19.2
max (N/m <sup>3</sup> )	1.28E+11	1.24E+11	7.91E+10	9.84E+10	7.04E+10	7.36E+10	8.36E+10
(Fp max)	0.30	0.28	0.33	0.35	0.32	0.34	0.21
M (N/m <sup>2</sup> )	2.79E+05	2.53E+05	3.09E+05	3.65E+05	2.96E+05	3.28E+05	2.94E+05
6 (N/m <sup>2</sup> )	2.09E+04	1.96E+04	2.15E+04	2.45E+04	2.12E+04	2.28E+04	2.60E+04
(Å)	3.6	3.7	3.4	3.5	3.5	3.5	4.7
(Å)	342.7	340.1	432.4	415.8	457.6	464.9	539.7
(Å)	1771.0	1725.0	2317.4	2271.4	2421.6	2494.5	2568.7
(Å <sup>3</sup> )	8.71E+08	8.36E+08	1.81E+09	1.65E+09	2.12E+09	2.26E+09	3.13E+09
(A/cm <sup>2</sup> )	1.92E+06	1.91E+06	1.07E+06	1.37E+06	9.80E+05	1.03E+06	2.11E+06
g (Å) = tamanho médio do grão	819	676	690	938		650	
(Å <sup>3</sup> )	2.88E+08	1.62E+08	1.72E+08	4.32E+08		1.44E+08	
t / Vg	3.0	5.2	10.6	3.8		15.7	
t / Rg	0.84	1.01	1.25	0.89		1.43	

TABELA IV.3 - Aplicação da Teoria de Aprisionamento Coletivo para as amostras tratadas em 720°C.

	720°C/30 h	720°C/50 h	720°C/75 h	720°C/100h
P	0.43	0.86	1.00	1.00
q	1.00	2.35	2.38	1.45
A	1464.98	19.50	16.56	85.99
C	-79.09	-0.83	-0.71	-4.53
r	-0.99986	-0.99861	-0.99932	-0.99974
KAPPA GL	11.8	18.6	18.6	12.5
Bc <sub>2</sub>	18.5	23.5	23.5	19.0
Fp max (N/m <sup>3</sup> )	7.71E+10	7.87E+10	7.08E+10	6.32E+10
b (Fp max)	0.30	0.27	0.30	0.41
C44 (N/m <sup>2</sup> )	4.09E+05	2.47E+05	2.63E+05	4.44E+05
C66 (N/m <sup>2</sup> )	3.04E+04	1.96E+04	1.97E+04	2.66E+04
r <sub>p</sub> (Å)	4.0	3.7	3.5	3.4
Rc (Å)	558.0	430.0	444.0	531.2
Lc (Å)	2897.0	2162.3	2292.1	3070.5
Vc (Å <sup>3</sup> )	3.78E+09	1.67E+09	1.89E+09	3.63E+09
Jc (A/cm <sup>2</sup> )	1.38E+06	1.25E+06	1.02E+06	8.15E+05
Dg (Å) = tamanho médio do grão	778			
Vg (Å <sup>3</sup> )	2.47E+08			
Vc / Vg	15.3			
Rc / Rg	1.43			

TABELA IV.4 - Aplicação da Teoria de Aprisionamento Coletivo para as amostras com pré-reação no tratamento térmico.

	Amostra #1	Amostra #2	Amostra #3
p	0.15	0.98	0.49
q	1.06	1.21	1.82
A	1952.04	307.94	64.64
C	-83.66	-22.62	-2.93
r	-0.99942	-0.99999	-1.00001
KAPPA GL	10.5	5.1	16.7
Bc <sub>2</sub>	23.3	13.6	22.1
Fp max (N/m <sup>3</sup> )	1.03E+10	9.67E+09	8.96E+09
b (Fp max)	0.12	0.45	0.21
C44 (N/m <sup>2</sup> )	1.38E+05	1.40E+06	2.32E+05
C66 (N/m <sup>2</sup> )	1.41E+04	7.59E+04	2.03E+04
r <sub>p</sub> (Å)	5.5	3.8	4.3
Rc (Å)	1224.1	2435.9	1397.7
Lc (Å)	5421.4	14812.5	6682.3
Vc (Å <sup>3</sup> )	3.40E+10	3.68E+11	5.47E+10
Jc (A/cm <sup>2</sup> )	3.56E+05	1.59E+05	1.91E+05
Dg (Å) = tamanho médio do grão			
Vg (Å <sup>3</sup> )			
Vc / Vg			
Rc / Rg			

Amostra:

#1 350°C/100 h + 700°C/70 h  
 #2 350°C/50 h + 550°C/50 h + 700°C/70 h  
 #3 550°C/100 h + 700°C/70 h

Esses valores teóricos foram encontrados utilizando a densidade de corrente crítica total excluindo-se a área de Cu estabilizador.

TABELA IV.5 - Tamanho médio dos grãos de Nb Sn, volume do grão (esférico), volume de coerência, Rc, Rg, Rc/Rg e desvios das medidas experimentais.

AMOSTRA	Tamanho médio dos grãos (Å)	Desvio (Å)	Volume do grão Vg (Å <sup>3</sup> )	Desvio de Vg (Å <sup>3</sup> )	Volume de coerência (Å <sup>3</sup> )	Rc (Å)	Rg (Å)	Desvio de Rg (Å)	Rc/Rg	Desvio de Rc/Rg
640	30h	510	6.95E+07	1.88E+07	1.07E+11	1719.1	255	12	6.74	0.608
	50h	486	6.01E+07	15.05E+07	1.20E+09	395.6	243	34	1.63	0.456
	75h	532	7.88E+07	11.24E+07	4.14E+08	268.9	266	7	1.01	0.053
	100h	603	1.67E+08	18.35E+07	1.15E+09	377.2	342	29	1.10	0.184
660	30h	626	1.28E+08	1.18E+08	4.38E+08	275.1	313	48	0.88	0.270
	50h	650	1.44E+08	13.98E+07	1.66E+09	438.2	325	15	1.35	0.124
	100h	766	2.35E+08	14.98E+07	8.03E+08	347.3	383	14	0.91	0.064
	150h	646	1.41E+08	17.74E+07	1.26E+09	382.6	323	30	1.18	0.216
680	30h	819	2.88E+08	12.82E+08	8.71E+08	342.7	410	67	0.84	0.274
	50h	676	1.62E+08	11.03E+08	8.36E+08	340.1	338	36	1.01	0.214
	75h	690	1.72E+08	11.09E+08	1.81E+09	432.4	345	37	1.25	0.265
700	30h	938	4.32E+08	15.25E+07	1.65E+09	415.8	469	10	0.89	0.036
	75h	650	1.44E+08	11.92E+08	2.26E+09	464.9	325	73	1.43	0.638
720	30h	778	--	2.47E+08	--	3.78E+09	558.0	389	--	--



```

DIM B(30),V(30)
5 CLS
10 LOCATE 2,1
PRINT " QUE TIPO DE DADOS VOCE TEM : ";PRINT:PRINT
PRINT TAB(15);1;TAB(20);" FORCA DE PINNING (N/M3) X CAMPO MAGNETICO "
PRINT :PRINT TAB(15);2;TAB(20);" CORRENTE CRITICA X CAMPO MAGNETICO "
PRINT:PRINT TAB(15);3;TAB(20);" DENSIDADE DE CORRENTE (A/MM2) X CAMPO MAGNETICO "
PRINT:PRINT TAB(15);4;TAB(20);" COEFICIENTES DE KRAMER PARA JG "
PRINT:PRINT TAB(15);5;TAB(20);" COEFICIENTES DE KRAMER PARA IC "
PRINT:PRINT TAB(15);6;TAB(20);" VALORES ABSOLUTOS PARA FPMAX (N/M3);BC2 E KAPPA "
PRINT:PRINT TAB(15);7;TAB(20);" TERMINO DA EXECUAO "
PRINT:INPUT " OPAO : ";L
CLOSE
IF L=2 OR L=3 THEN GOSUB 110
IF L=5 OR L=2 THEN INPUT " QUAL A AREA PARA O CALCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE (EM
REM ENTRADA DA AREA
IF L=5 OR L=2 THEN INPUT #1,AR
ON L GOTO 20,30,40,80,80,90,100
20 PRINT:PRINT:PRINT" 1) CALCULE FPMAX (N/M3),BC2 E KAPPA. "
PRINT " 2) EXECUTE A OPCAO 8. "
FOR K=1 TO 14000
NEXT K
GOTO 5
30 REM
40 GOSUB 150
A=AMEL: B=CMEL: P=PMEL: Q=QMEL:R=RMEL
50 BC2=-A/B
BCMAX=-A*P/(B*(Q+P))
FPMAX=(A+B*BCMAX)^Q*BCMAX^P*1E6
IF L=2 OR L=5 THEN FPMAX=FPMAX/AR
60 INPUT " CALCULO AUTOMATICO DE KAPPA DE G-L (S/N) ";Z$:IF Z$="N" THEN INPUT " QUA
KAPPA=-13.625+1.375*BC2
70 GOSUB 140
GOTO 5
80 REM
PRINT:PRINT:PRINT" NA REGRA DE ESCALONAMENTO DE KRAMER TEMOS      1/Q      (1-P)/Q"
PRINT TAB(46);                " JG      H
PRINT:PRINT:INPUT" QUAL O VALOR DE P : ";P
INPUT " QUAL O VALOR DE Q : ";Q
INPUT " QUAL O VALOR DE A : ";A
INPUT " QUAL O VALOR DE B : ";B
GOTO 50
90 REM
PRINT:PRINT
INPUT " QUAL O VALOR DE FPMAX (N/M3) : ";FPMAX
INPUT " QUAL O VALOR DE BC EM FPMAX : ";BCMAX
INPUT " QUAL O VALOR DE BC2 : ";BC2
GOTO 60
100 REM
IF L=2 OR L=3 THEN CLOSE #1
END
110 REM
PRINT:PRINT
INPUT " VOCE TEM UM ARQUIVO COM OS DADOS (S/N) ";X$:IF X$ <> "N" THEN 120 ELSE GOSU
120 INPUT" QUAL O NOME DO ARQUIVO DE DADOS ";A$
OPEN A$ FOR INPUT AS #1
INPUT #1,n
FOR I=1 TO N
INPUT #1.B(I)

```

```
INPUT #1,V(1)
NEXT I
RETURN
```

166

```
140 REM
BMAXR=BCMAX/BC2
C44=(BC2^2/(4*3.1416*1E-7))*BMAXR*(1-BMAXR)/KAPPA^2
C66=(BC2^2/(4*3.1416*1E-7))*BMAXR*(1-BMAXR)^2/B/KAPPA^2*(1-1/(2*KAPPA^2))*(1-0.58*B
A0=1.07*SQR(2E-15/BCMAX)
RP=0.195*A0
RC=SQR(2*C66*RP/FPMAX)
RC=RC*1E10 'EM ANGSTROMS
LC=SQR(4*C44*RP/FPMAX)
LC=LC*1E10 'EM ANGSTROMS
VC=4*3.1416/3*LC*RC^2 'EM ANGSTROMS^3
INPUT " DENOMINACAO PARA AMOSTRA : ",P$
```

```
CLS
LOCATE 2,1
PRINT P$:PRINT:PRINT
PRINT " P = ":P
PRINT " Q = ":Q
PRINT " A = ":A
PRINT " C = ":C
PRINT " R = ":R
PRINT " KAPPA = ":KAPPA
PRINT " BC2 = ":BC2:PRINT
PRINT " FPMAX = ":FPMAX:" N/M3"
PRINT " BC EM FPMAX = ":BCMAX:" EM U.C.M."
PRINT " C44 = ":C44:" N/M2"
PRINT " C66 = ":C66:" N/M2"
PRINT " RP = ":RP*1E9:" NM"
PRINT:PRINT:PRINT " RC = ":RC:" ANGSTROMS "
PRINT " LC = ":LC:" ANGSTROMS "
PRINT " VC = ":VC:" ANGSTROMS^3 "
PRINT:PRINT TAB(70);"CONT ":INPUT C$
```

```
RETURN
150 REM
SX=0:SXX=0
CLS
LOCATE 1,1
FOR I=1 TO N
SX=SX+B(I)
SXX=SXX+B(I)*B(I)
NEXT I
PRINT " ROTINA PARA CALCULO DOS PARAMETROS DE ESCALONAMENTO DE KRAMER ":PRINT:PRINT
160 PRINT TAB(40);"1/Q (1-P)/Q":PRINT TAB(38);"JC * B = A + C * B"
PRINT:PRINT:INPUT " INTERVALO PARA P -- MIN,MAX,STEP -- 0,0,0 PARA STANDARD ":PMIN
IF PMIN=0 AND PMAX=0 AND PST=0 THEN PMIN=0.1:PMAX=1.0:PST=0.01
INPUT " INTERVALO PARA Q -- MIN,MAX,STEP -- 0,0,0 PARA STANDARD ":QMIN,QMAX,QST
IF QMIN=0 AND QMAX=0 AND QST=0 THEN QMIN=1.0:QMAX=3.0:QST=0.01
PRINT:PRINT " PMIN,PMAX,PST,QMIN,QMAX,QST = ":PMIN:PMAX:PST:QMIN:QMAX:QST
print:print:INPUT " LIMITE SUPERIOR DE BC2 = ":LBC2:PRINT
TIMED$=TIME$
RMEL=0
FOR P=PMIN TO PMAX STEP PST
print " P = ":P
FOR Q=QMIN TO QMAX STEP QST
SY=0:SYV=0:SKY=0
FOR I=1 TO N
Y=V(I)^(1/Q)*B(I)^((1-P)/Q)
SY=SY+Y
SKY=SKY+Y*B(I)
SYV=SYV+Y*Y
NEXT I
D=N*SXX-SX*SX
A=(SXX*SY-SX*SKY)/D
```

```

G=(N*SXY-SX*SY)/D
R=(N*SXY-SX*SY)/SOR((N*SXX-SX*SX)*(N*SY-SY*SY))
IF ABS(R)>ABS(RMEL) AND (-B/C)<= 1 BC2 THEN RMEL=R:AMEL=B:CMEL=C:QMEL=Q:PMEL=P
NEXT Q
NEXT P
PRINT:PRINT " INICIO DE CALCULO = ",TIMED$
PRINT:PRINT " FIM DE CALCULO = ",TIME$
'D=N*SXXMEL-SXMEL*SXMEL
'AMEL=(SXXMEL*SYMEL-SXMEL*SXYMEL)/D
'CMEL=(N*SXYMEL-SXMEL*SYMEL)/D
PRINT:PRINT:PRINT " P,Q,A,C,R = ":PMEL,QMEL:AMEL:CMEL,RMEL
PRINT:INPUT " OUTRO INTERVALO COM OS MESMOS DADOS (S/N) ":B$
IF B$="S" THEN GOTO 180 ELSE RETURN

```

```

300 REM
PRINT:PRINT:PRINT " NUMERO DE DADOS = ".
INPUT N
PRINT:PRINT:PRINT " ENTRADA DOS VALORES DE B E DOS VALORES DE IC OU JC "
PRINT
FOR I=1 TO N
PRINT " B (" .I:") = ".
INPUT B(I)
PRINT " IC OU JC (" .I:") = ".
INPUT V(I)
PRINT
NEXT I
RETURN

```

EXEMPLO DE TELA DE SAIDA - AMOSTRA 660 C/30 horas

7:36:09p

```

P          *   .99
Q          *   2.72
A          *  12.55004
C          *  -1.534137
R          *  -1.9978017
KAPPA     *  18.68188
BC2       *  23.48591

```

```

FPMAX     *  1.9223E+11  N/M3
BC EM FPMAX = 6.2898  EM U.C.M.
C44       *  246257.2  N/M2
C68       *  19513.2  N/M2
RP        *  3.726547  NM

```

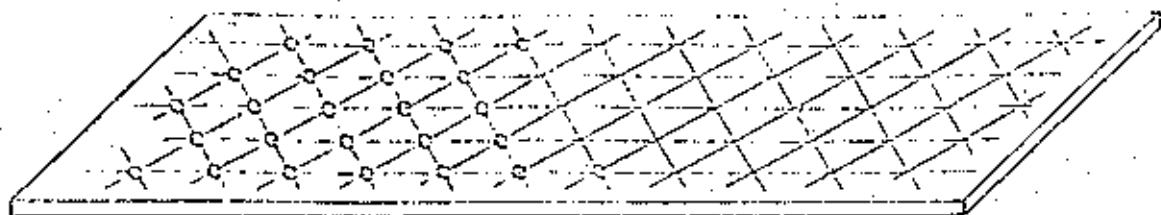
```

RG        *  275.0565  ANGSTROMS
LG        *  1381.87  ANGSTROMS
VC        *  4.379259E+08  ANGSTROMS^3

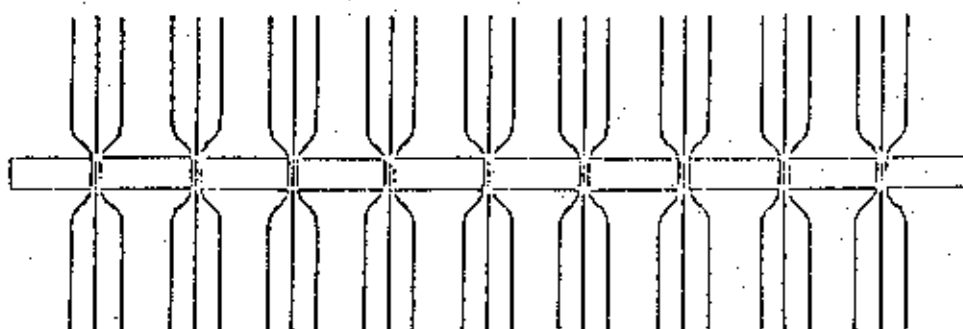
```

CONT ?

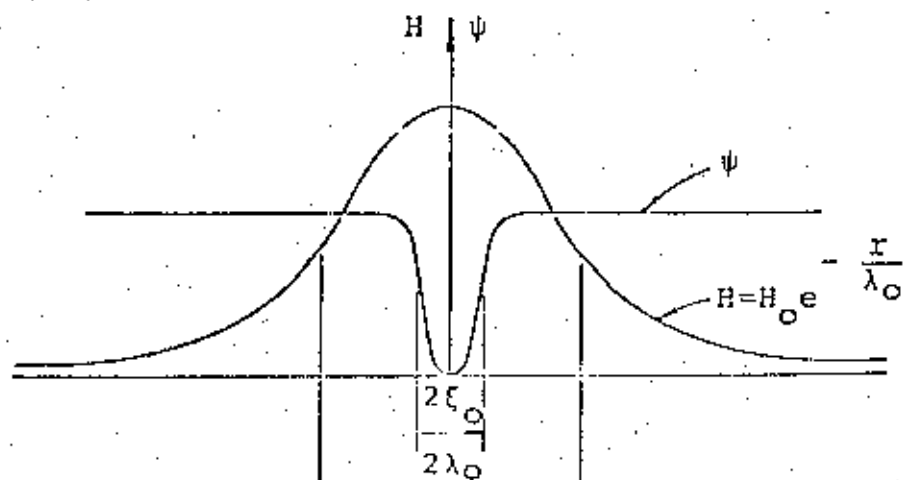
a) Rede triangular de vórtice



b) Linhas de fluxo magnético



c) Estrutura do vórtice



$$\beta_0 = \int_0^{\infty} H_0 e^{-r/\lambda_0} dr = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G.cm}^2$$

d) Foto dos vórtices

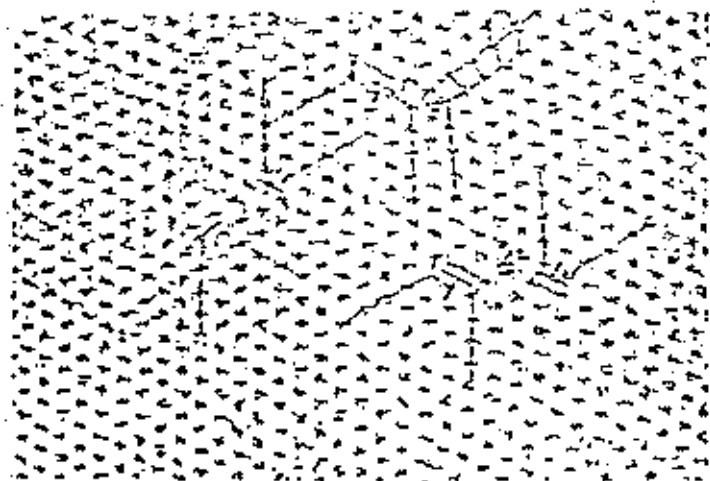


FIGURA IV-2: Rede de Linhas de Fluxo (RLF)

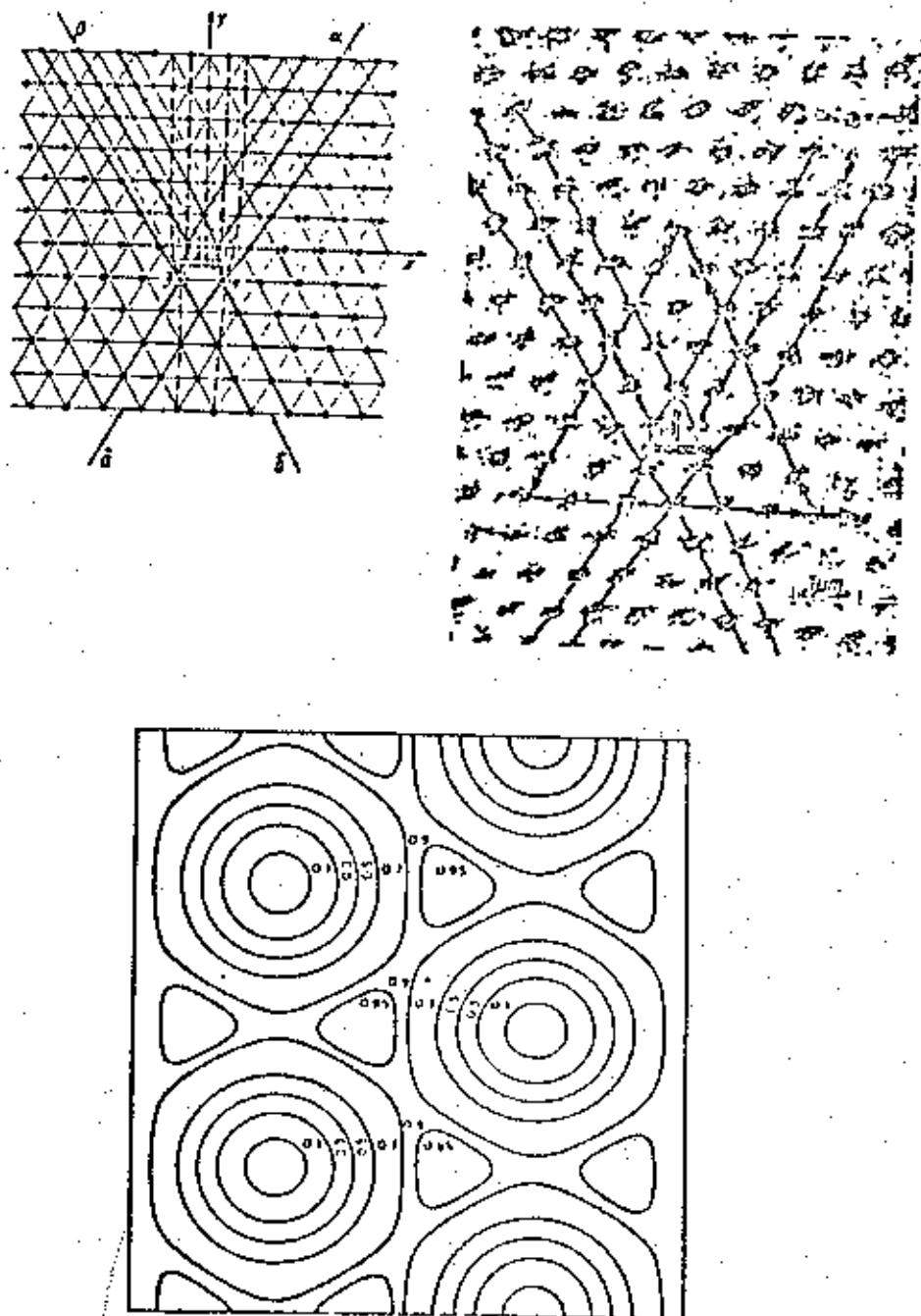
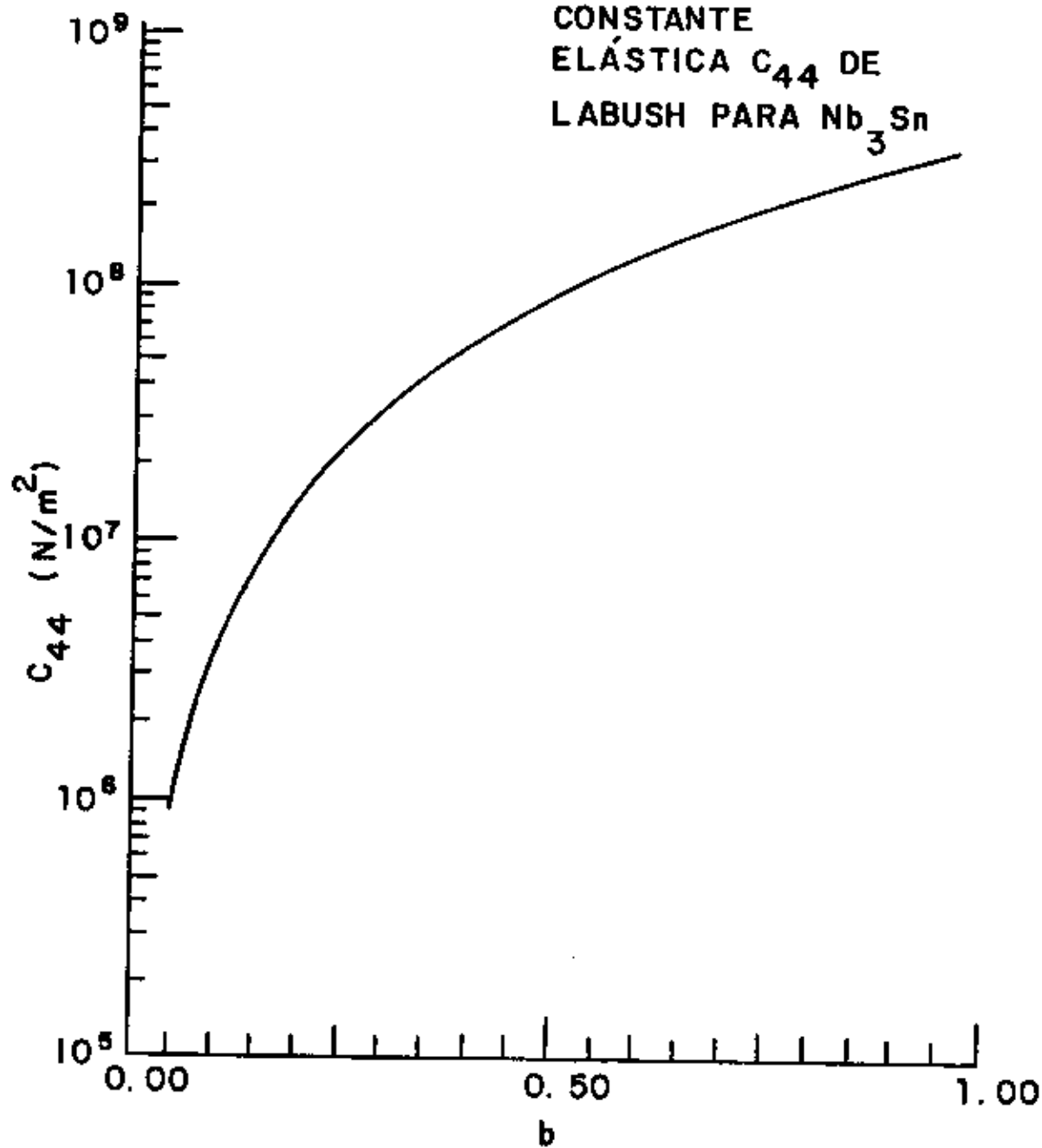
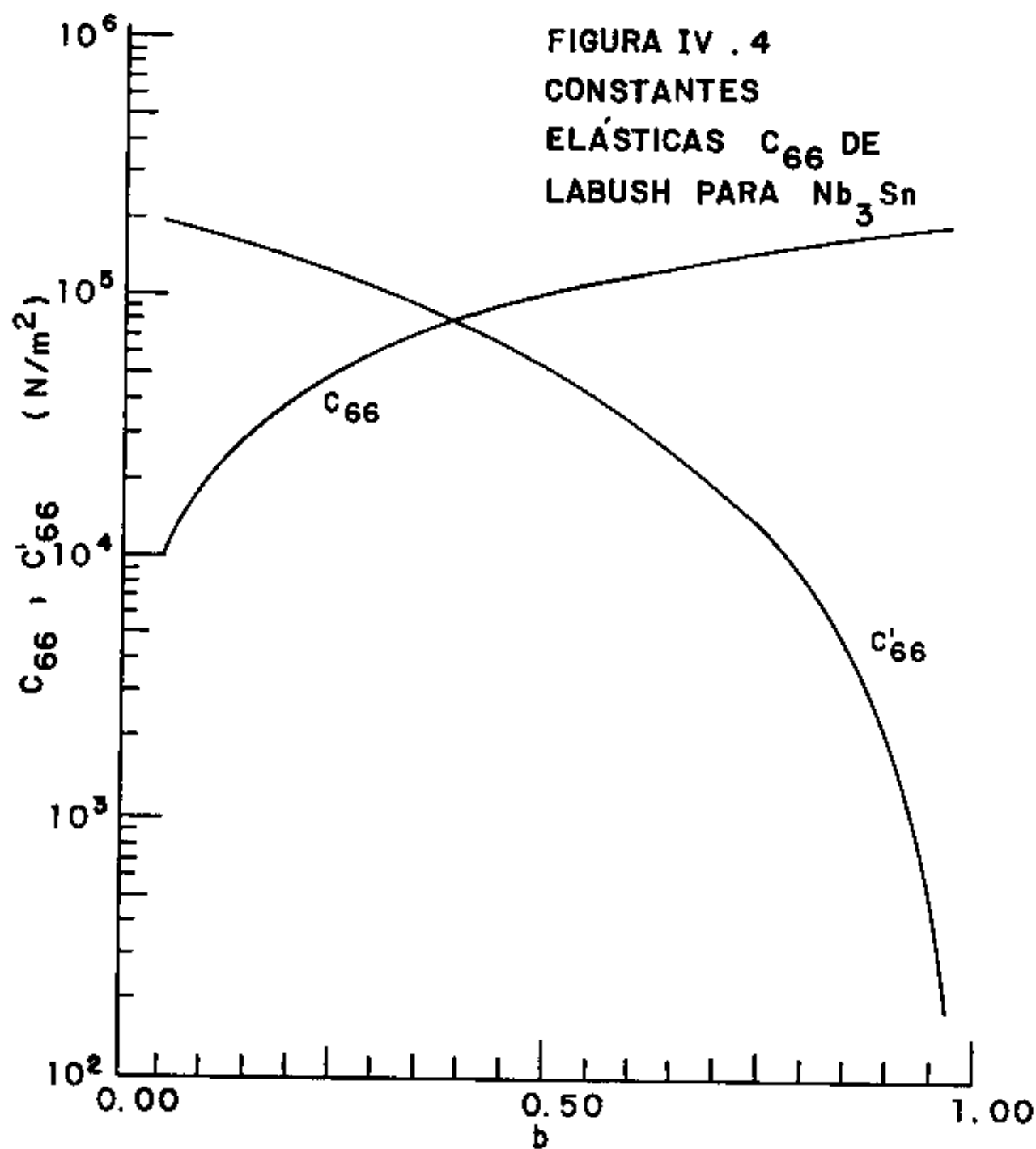
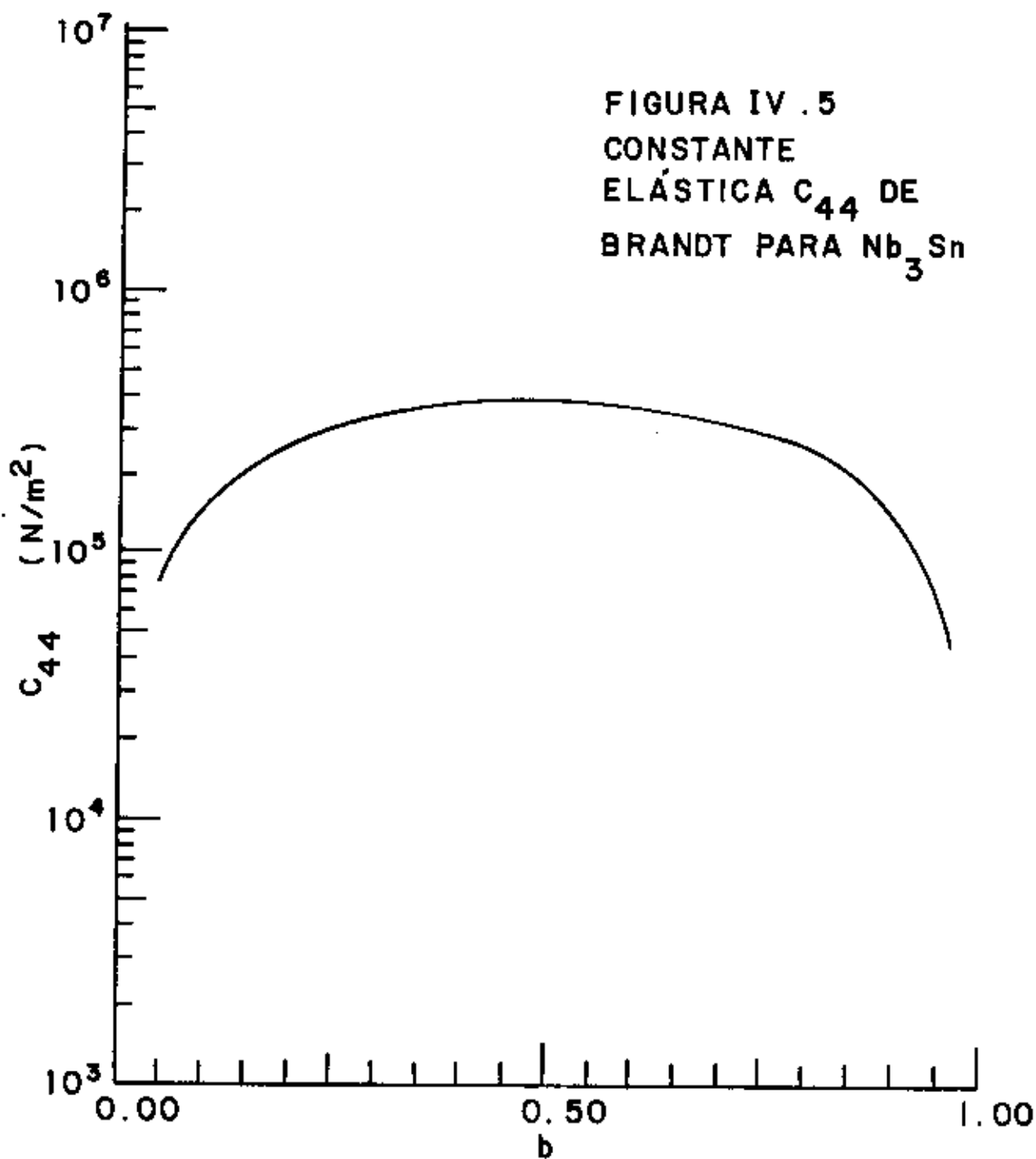


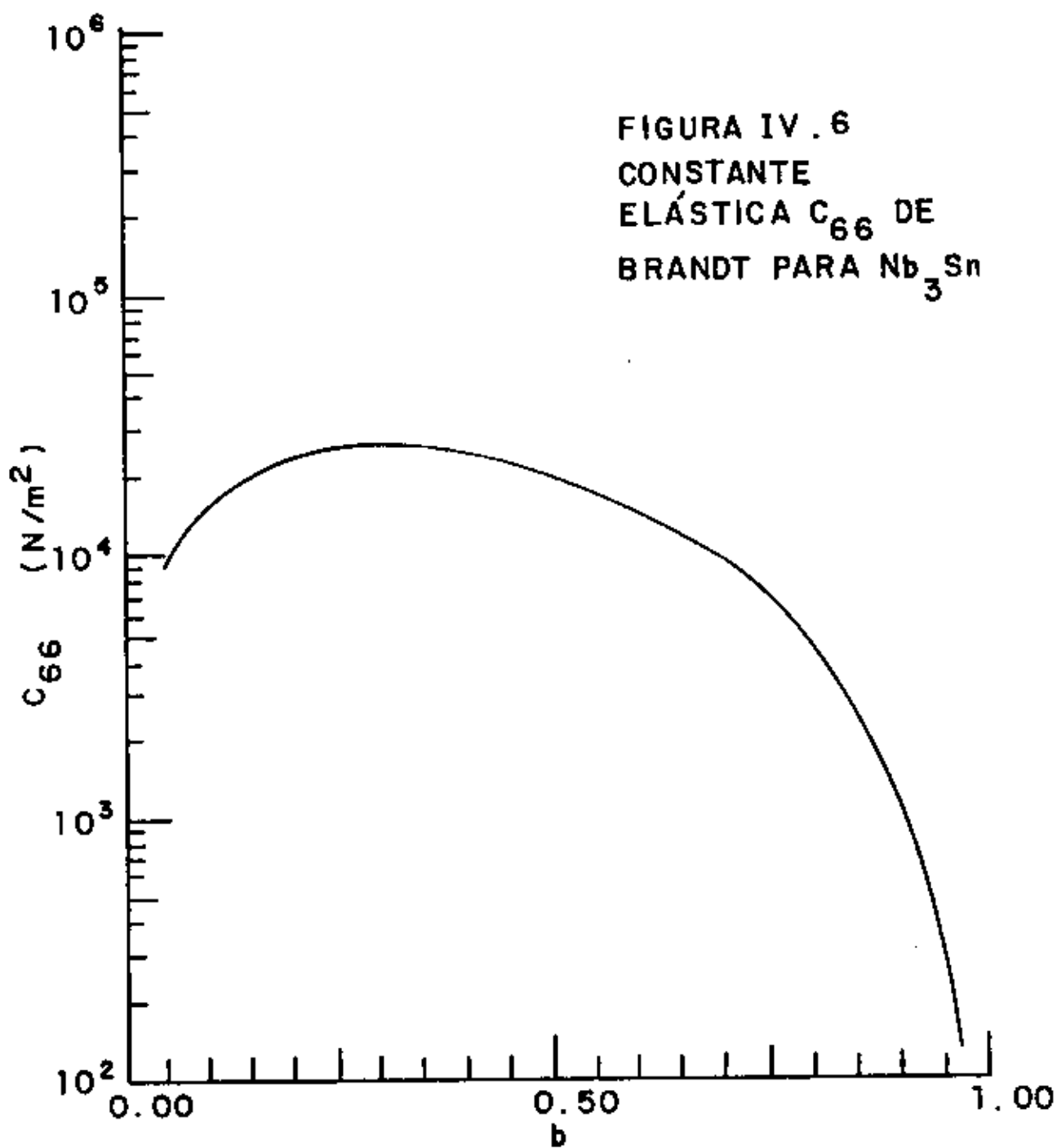
FIGURA IV . 3  
CONSTANTE  
ELÁSTICA  $C_{44}$  DE  
LABUSH PARA  $Nb_3Sn$











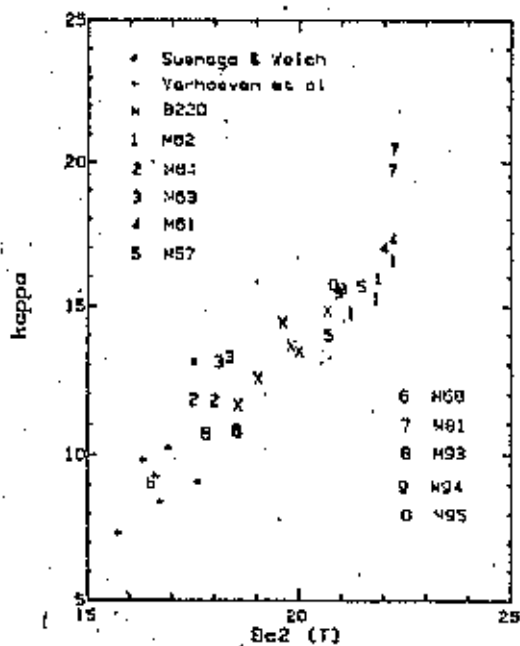


FIGURA IV.7. Parâmetros de Ginzburg-Landau para vários condutores multifilamentares de  $Nb_3Sn$  puros e com dopagem de Ti versus  $B_{c2}$ .

Figura IV.8 - Força de aprisionamento máxima versus tamanho dos grãos de Nb<sub>3</sub>Sn.

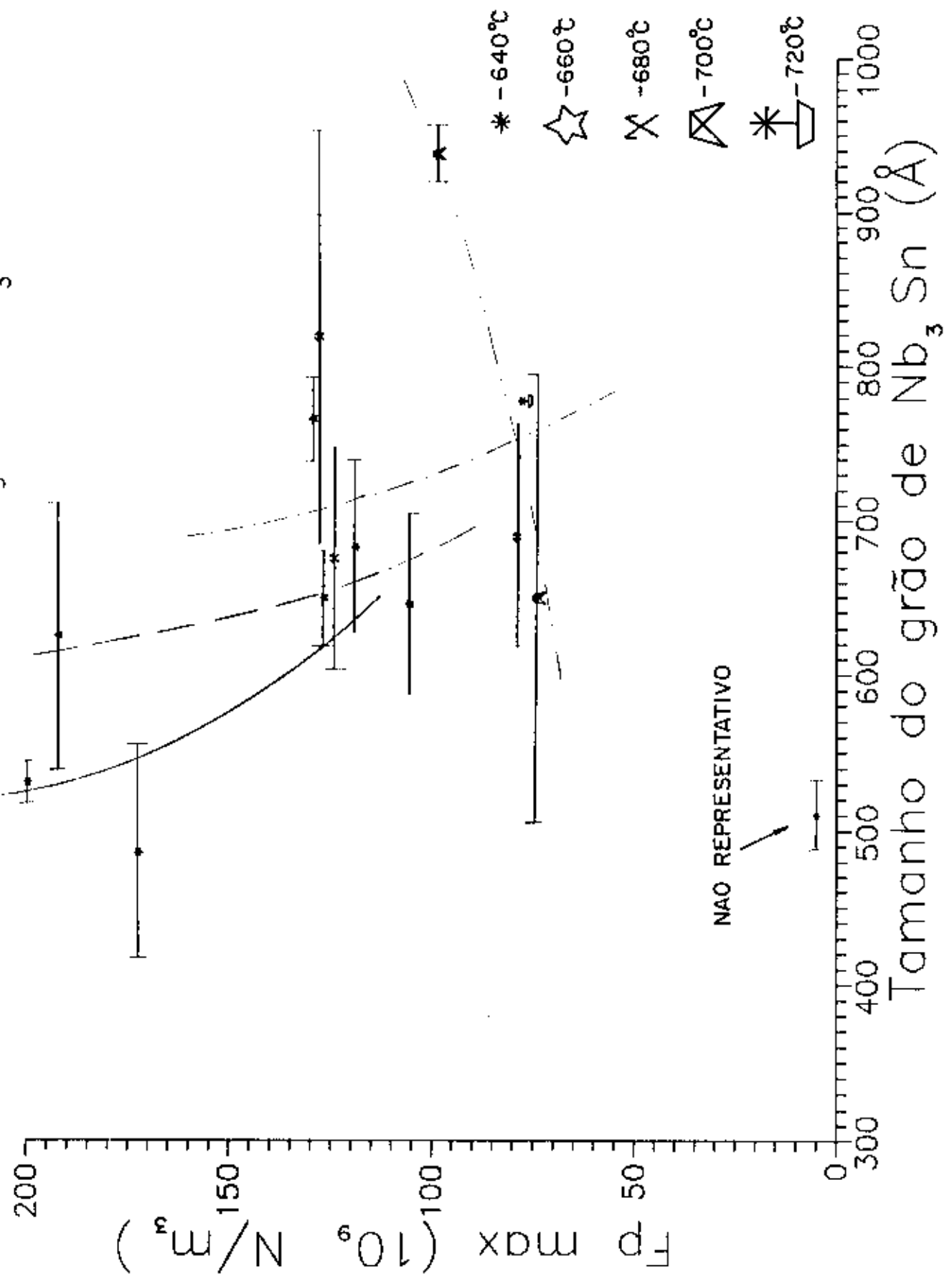


Figura IV.9 - Força de aprisionamento máxima versus volume dos grãos para todas as amostras tratadas.

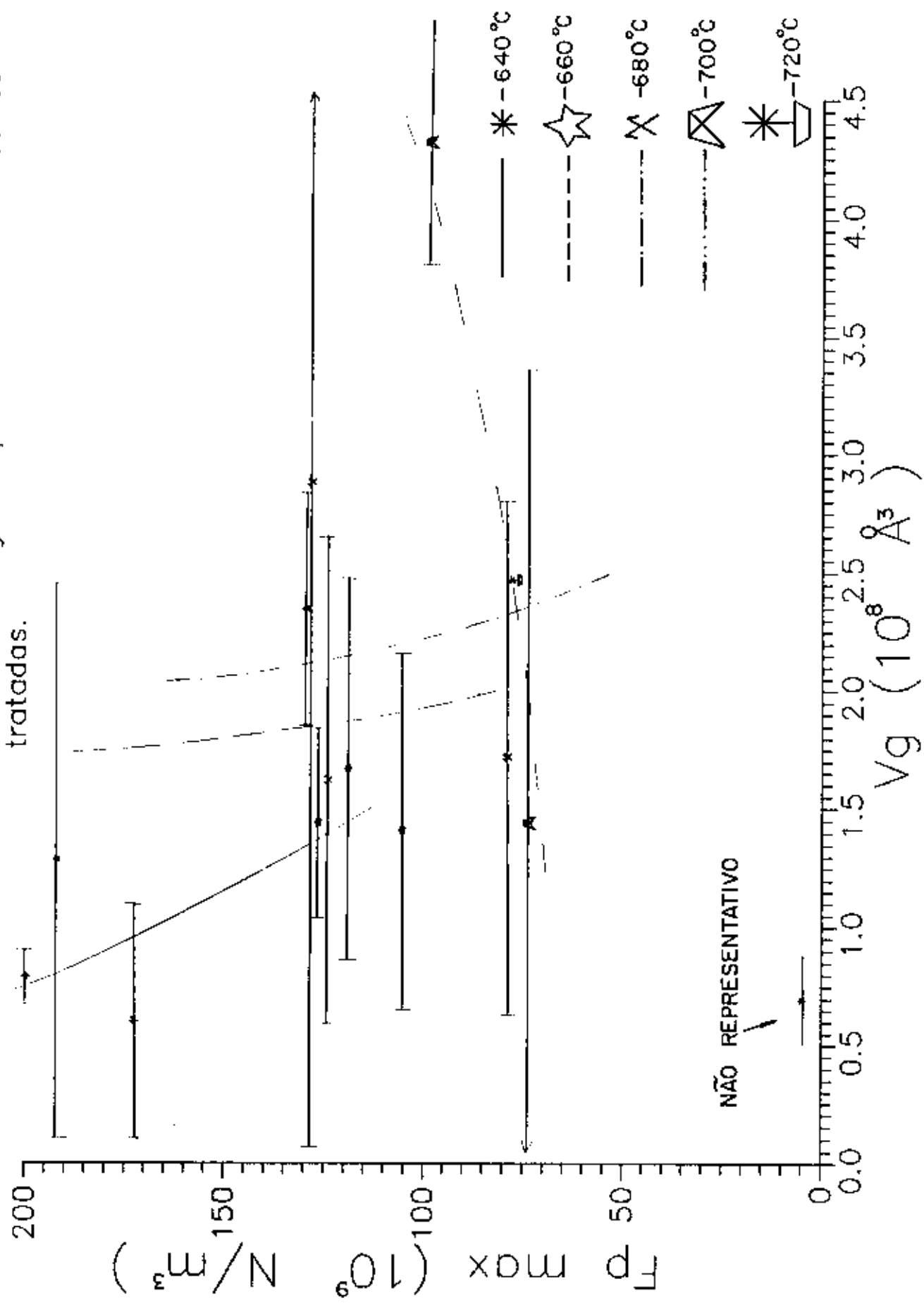


Figura M.10 - Força de aprisionamento máxima versus volume de coerência para todas as amostras tratadas.

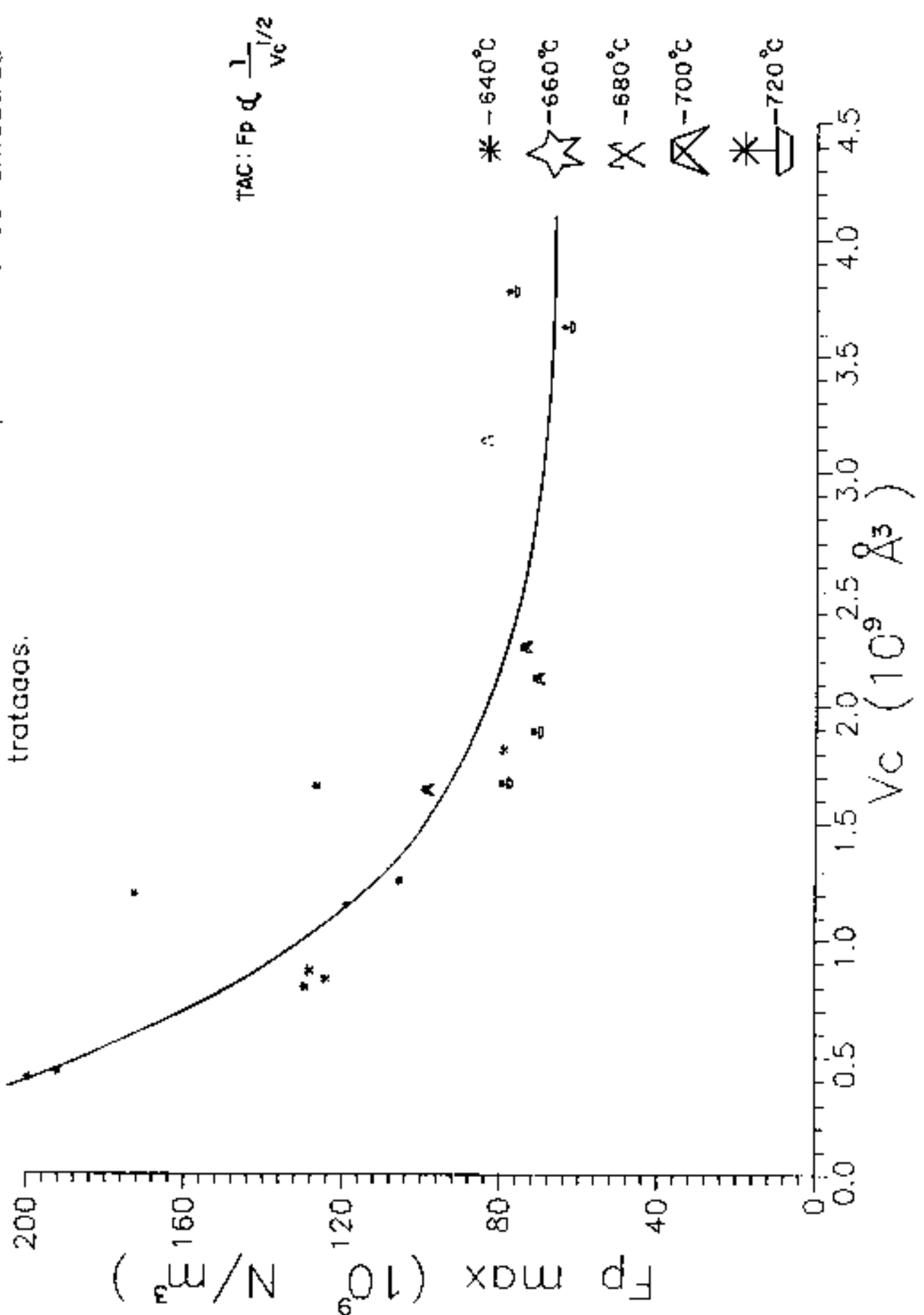


Figura IV.11 - Raio do volume de coerência ( $R_c$ ) versus Raio do grão ( $R_g$ ) para todas as amostras tratadas.

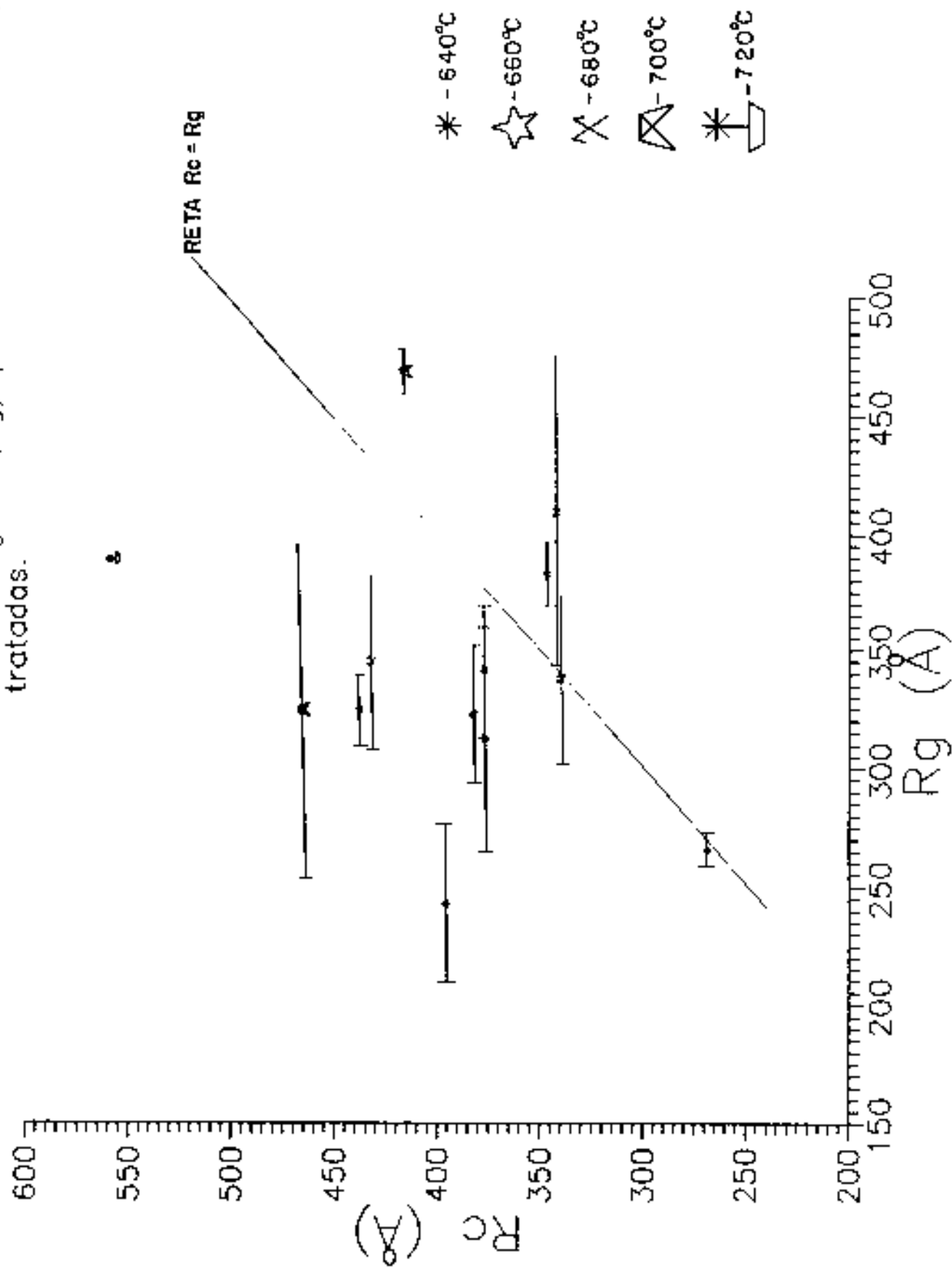
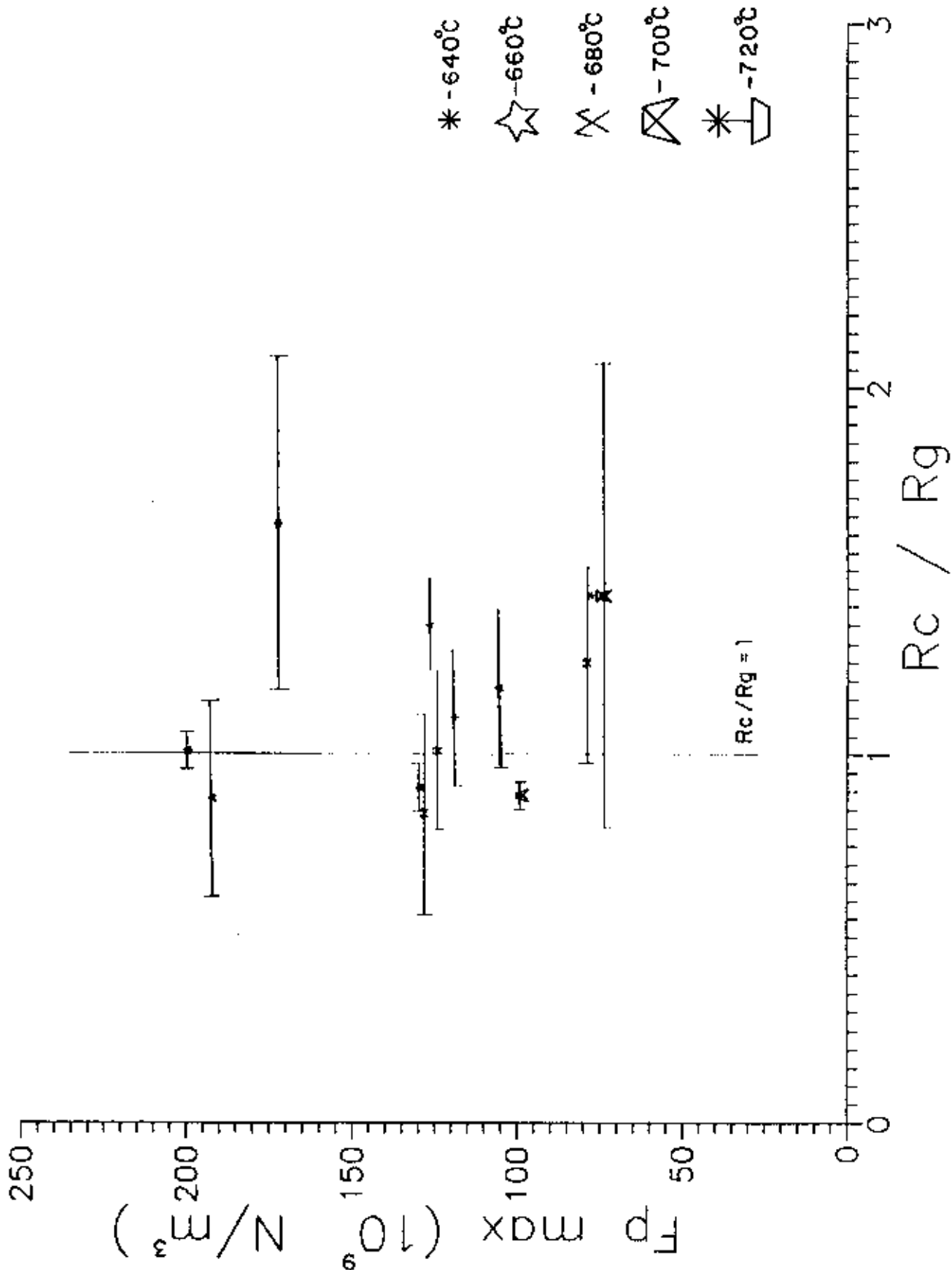


Figura IV.12 - Força de aprisionamento máxima versus Rc/Rg para todas as amostras tratadas.



## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho foram listados os principais métodos de produção de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$ . Esses métodos são os mais variados possíveis e muitos deles geram resultados satisfatórios do ponto de vista tecnológico. Dos métodos comercialmente utilizados, destaca-se o método do bronze que possibilita altos valores de correntes críticas e boa reprodutibilidade. O inconveniente desse método é a necessidade de tratamentos térmicos intermediários de recristalização do bronze visando aliviar as tensões internas e possibilitar a deformação mecânica do material.

Um outro método de interesse listado foi o método da difusão sólido-líquido onde, como os materiais envolvidos no processo estão na forma pura, não são necessários tratamentos térmicos intermediários na produção do fio. Esse método resulta nas mais altas correntes críticas e em características supercondutoras reprodutíveis na produção industrial do fio de  $Nb_3Sn$ .

Por esses motivos, esse método da difusão sólido-líquido foi escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho de otimização de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  visando a produção para utilização em aplicações associadas.

O fio produzido com condições bem controladas tinha 1 mm de diâmetro externo, 42 filamentos com diâmetro médio de 27  $\mu m$  e razão Cu-Nb:SnCu 19,9:11 5:1. O fio final apresentou filamentos sem forma perfeita devido a problemas na etapa de deformação mecânica por forjamento rotativo.

A taxa de deformação total dos filamentos de Nb+SnCu foi de  $8.5 \times 10^4$ .

Após todo o processo de deformação mecânica do fio, foi realizado o trabalho de otimização dos tratamentos térmicos visando obter as melhores correntes críticas possíveis no supercon-



dutor. Esses tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular de alumina e em amostras encapsuladas em tubos de quartzo à vácuo. As temperaturas e tempos de reação utilizados foram 640 a 720°C por 30 a 150 horas. Foram analisadas amostras tratadas com pré-reação a 350°C e a 550°C.

As amostras tratadas foram caracterizadas quanto a temperatura crítica, resistividade normal (20 Kelvins), resistividade à temperatura ambiente, corrente crítica, área de Nb<sub>3</sub>Sn formada na reação e tamanho de grão de Nb<sub>3</sub>Sn. Foram alcançadas densidades de corrente crítica da ordem de  $1.8 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> em 10 Teslas e 4.2 Kelvins e da ordem de  $5 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> em 15 Teslas e 4.2 Kelvins. Esses valores são muito elevados e possibilitam aplicações com campos magnéticos mais intensos utilizando magnetos de menor volume.

Essas altas correntes críticas foram causadas pelos tamanhos de filamentos pequenos (27 µm), que auxiliaram a completa difusão do Sn contido, e pelas baixas temperaturas e curtos tempos de tratamento térmico, que fizeram com que os grãos não crescessem em demasia. Esse crescimento dos grãos diminuiria a força de aprisionamento e a densidade de corrente crítica.

Os grãos de Nb<sub>3</sub>Sn medidos por microscopia eletrônica de transmissão apresentaram valores entre 460 Å e 1000 Å. Esses valores estão coerentes com a literatura internacional.

Foram detalhadas as teorias Larkin-Ovchinnikov-Brandt (LOB) de aprisionamento coletivo de vórtices supercondutores e foram calculados os comprimentos de coerência R<sub>c</sub> e L<sub>c</sub>. A aplicação das teorias às amostras do presente trabalho demonstrou que a teoria concorda e reproduz com perfeição os dados experimentais e pode ser usada para analisar outros materiais tais como cerâmicas supercondutoras, outros A-15 e ligas metálicas.

Com a utilização da teoria, foi determinado que as amostras tratadas estavam otimizadas para todos os tratamentos térmicos utilizados no presente trabalho.

A conclusão desse trabalho levou a uma definição das etapas necessárias à produção piloto e industrial de fios supercondutores e em especial, de fios de Nb<sub>3</sub>Sn. Nesse último caso,

foram determinadas todas as condições essenciais à otimização e à obtenção de fios que apresentem altos valores de  $J_c$ , boa reprodutibilidade de lotes de fios com mesmas características e baixo custo de produção. Os fios produzidos pelo método da difusão sólido-líquido e seguindo as etapas descritas nesse trabalho são aqueles que geram maiores interesses comerciais e tecnológicos.

Na fabricação de fios supercondutores visando o enrolamento de magnetos, devem ser levados em consideração alguns pontos:

- Relação entre a área de supercondutor e a área total
- $J_c$  total ( $I_c/A_{total}$ ) que o fio consegue transportar
- Comprimento de fio necessária para enrolar um magneto
- Diâmetro máximo de filamento que ainda possibilita a reação total para  $Nb_3Sn$
- Custos envolvidos na produção do fio e do magneto
- Treinamento técnico de fabricação do fio e do magneto

Em anexo (figura V.1) está um esboço inicial da programação de produção que será utilizada na Fundação de Tecnologia Industrial para a produção piloto de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$ . Um dos tipos de fios a serem produzidos terá 342 filamentos, forma redonda com 1 mm de diâmetro e filamento de  $SnCu$  com  $8.7 \mu m$  de diâmetro. Outro tipo terá 1140 filamentos, forma redonda com 1 mm de diâmetro e filamento de  $5 \mu m$  de diâmetro. A tecnologia necessária à fabricação desses fios foi desenvolvida no presente trabalho.

Nesse ponto é conveniente propor alguns trabalhos futuros a serem feitos, visando completar e ampliar esse trabalho:

1. A adição de terceiros elementos, como Ti ou Ta, na matriz de Nb e/ou na liga de  $SnCu$  aumenta os valores de  $J_c$  e  $B_{c2}$  fazendo com que os fios tenham melhor desempenho nas aplicações que necessitam de altos campos magnéticos. A dopagem de Ti no método da difusão sólido-líquido é um trabalho inédito e é de extrema importância ser realizado

2. A dispersão da energia de interação dos vórtices supercondutores com os centros de aprisionamento tem grande importância no aumento da força de aprisionamento e da densidade de corrente crítica. No caso do  $Nb_3Sn$  esses centros de aprisionamento são os contornos de grãos e é de vital importância a determinação das composições de elementos nos contornos desses grãos visando determinar as suas influências na energia de interação vórtice-grão.

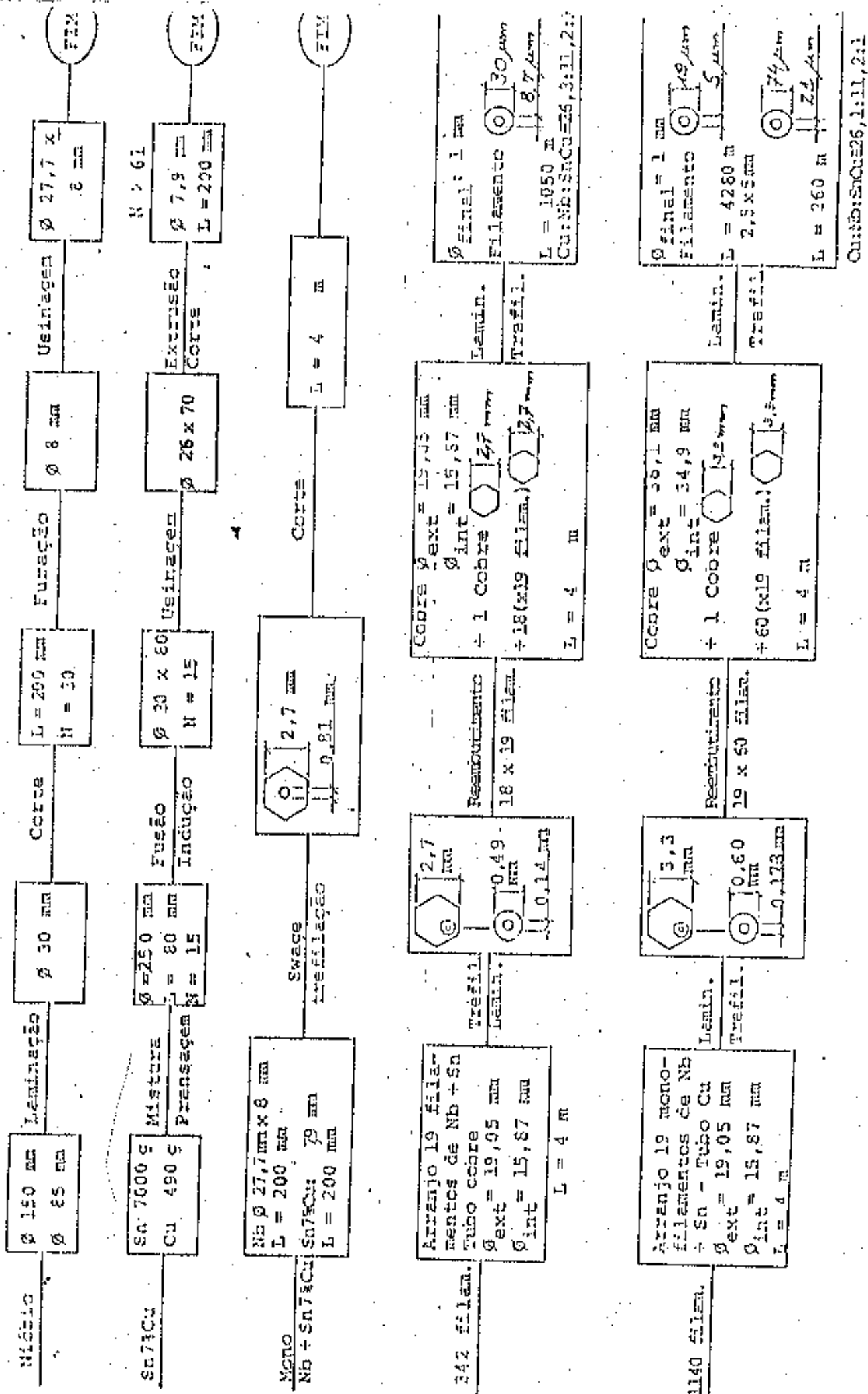
3. O exposto no trabalho 2 acima também é de crucial importância para os fios produzidos com dopagem de terceiros elementos (Ti). Um trabalho interessante a ser feito é a determinação das concentrações de elementos nos contornos dos grãos visando determinar o mecanismo de difusão e reação na presença de Ti e suas influências na energia de interação.

4. Ainda há muitas contradições na literatura sobre a reação de difusão do  $Nb + SnCu$ . Um trabalho de Iniciação Científica interessante seria reproduzir os dados da formação do  $Nb_3Sn$  no decorrer do tempo de tratamento térmico.

5. Para agilizar o procedimento de caracterização supercondutora de grandes lotes de amostras é conveniente automatizar os sistemas de temperatura crítica e corrente crítica utilizando um microcomputador padrão IBM/PC visando montar um Sistema de Aquisição Automática de Dados. Esse trabalho envolve conhecimentos na área de eletrônica (interfaces), computação (computador e programas) e física (medidas supercondutoras propriamente ditas).

6. Devido aos vazios de Kirkendall que se formam dentro do material após o tratamento térmico, um trabalho de interesse é determinar o comportamento mecânico do  $Nb_3Sn$  sob altas tensões e qual o tipo de influência que esses vazios têm sobre esse comportamento. Essa é a configuração que ocorre no enrolamento de um magneto quando sujeito às tensões geradas pelo campo magnético.

FIG. V.1 - PROGRAMAÇÃO DE PRODUÇÃO DO CASO DE Nb,Sn



## APÊNDICE A - PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO MECÂNICA

### A.1. FORJAMENTO

#### A.1.1. A OPERAÇÃO E O EQUIPAMENTO

O forjamento de um metal consiste em deformá-lo por martelamento ou prensagem. É possivelmente a mais antiga operação de conformação mecânica, praticada pelos ferreiros com martelos e bigornas. Normalmente é realizado a quente, mas, recentemente, tem sido executado também a frio.

Matrizes são as peças, usualmente de aço ferramenta, que entram em contato com o metal durante o forjamento. Comumente se classifica a operação em pauta em forjamento em matrizes abertas e em matrizes fechadas; no caso do forjamento em matrizes abertas, a restrição ao movimento lateral do metal sendo comprimido é pequena, e as matrizes têm geometria bastante simples, como ilustrado na Fig. A.1.1.

No forjamento em matrizes fechadas, o metal deve adotar a forma esculpida previamente nas duas matrizes, havendo fortes restrições ao livre espalhamento do material. A Fig. A.1.2 mostra uma operação deste tipo.

O forjamento em matrizes abertas é usado normalmente quando o número de peças a produzir é relativamente pequeno e o tamanho destas peças é grande (eixos de turbinas e de navios, grandes virabrequins e anéis, etc.). A Fig. A.1.3 ilustra o forjamento de anéis; a peça é aquecida e colocada em um mandril, como mostrado; a seguir, a matriz superior comprime uma parte do anel, ocorrendo uma diminuição na espessura e conseqüente aumento do comprimento desta parte, o que causa um acréscimo no diâmetro do anel. Após esta compressão, a matriz superior é levantada e a peça girada um pouco, forjando-se uma região adjacente à já processada. Esta operação é repetida até que todo o anel tenha sido forjado.

A Fig. A.1.4 ilustra o estiramento de uma parte de uma barra, que é uma operação comumente realizada com matrizes abertas. A primeira etapa do processo fornece a peça mostrada na Fig. A.1.4b; a operação é realizada com matrizes de largura  $b$  não muito grande e através de sucessivas compressões e avanços da barra (Fig. A.1.4c, d, e). As ondulações na superfície da peça são devidas à pequena largura  $b$ . A Fig. A.1.4f mostra o aspecto da peça quando se repetem as operações já discutidas após um giro de  $90^\circ$  da barra. Finalmente, alisam-se as faces forjadas, trocando-se as matrizes por outras de maior largura  $b$ , a peça obtida está mostrada na Fig. A.1.4g.

O forjamento em matrizes fechadas não é feito de uma só vez; usinam-se diversas cavidades em matrizes, e a peça vai sendo sucessivamente forjada nestas cavidades, chegando gradualmente até sua forma final. A Fig. A.1.5 ilustra um exemplo deste caso. A Fig. A.1.6 mostra dois exemplos de matrizes para forjamento em

matrizes fechadas; comumente, usam-se várias cavidades na mesma matriz, que recebem o nome de impressões; aquelas utilizadas nas etapas iniciais do forjamento são as impressões preparadoras, e as que fornecem a forma final da peça são as acabadoras. Estas operações de usinagem são difíceis e caras; assim, só se justifica o emprego deste tipo de operação na fabricação de grande número de peças.

Um problema a ser considerado no processo de forjamento em matrizes fechadas é a formação de rebarba, constituída pelo excesso de material que penetra entre as matrizes durante a operação, como mostrado na Fig. A.1.7. Uma vez pronta a peça, é necessária uma operação de rebarbamento para a retirada deste excesso de metal. As matrizes podem ser dotadas de "calhas", como ilustrado na Fig. A.1.8, para evitar que a rebarba seja muito extensa.

Deve-se notar a extrema importância da boa seleção e tratamento térmico do material a ser usado nas matrizes de forjamento. O assunto foge ao escopo do presente texto e não será aqui abordado.

O estudo de forjamento em matrizes fechadas é complexo e eminentemente empírico, como ocorre no projeto das matrizes.

Os equipamentos universalmente usados no forjamento são os martelos e as prensas. Nos martelos, a energia necessária para executar uma operação é fornecida por uma massa que cai livremente ou impulsionada de uma certa altura; esta massa está na faixa de 200 a 3.500 kg, caindo de alturas de 1 m a 3,5 m. Os métodos mais comuns de levantamento destas massas são através de fricção em tábuas (Fig. A.1.9) ou através de ar comprimido. Fabricam-se peças de até 50 kg neste tipo de máquinas. Nos martelos pneumáticos ("power hammers"), a massa que cai é impulsionada por ar comprimido. A capacidade de forjamento deste equipamento é muito superior ao caso dos martelos de queda livre; seu controle é mais fácil, mas exige-se uma bigorna com uma grande massa. A Fig. A.1.10 mostra um martelo a ar comprimido.

As prensas utilizadas no forjamento podem ter acionamento mecânico ou hidráulico. As prensas mecânicas são acionadas por excêntricos, e têm capacidade máxima de aplicação de carga de 100 a 8 000 ton. Seu curso é usualmente limitado. As prensas hidráulicas são acionadas por pistões hidráulicos e podem ter grande curso; são fabricadas com capacidade de aplicação de carga de 300 a 50.000 ton., e são consideravelmente mais caras que as prensas mecânicas.

Além dos martelos e prensas, outros equipamentos de forja também são empregados, para fins mais específicos. Discutir-se-ão aqui brevemente alguns destes equipamentos, a título de ilustração.

Uma máquina bastante empregada no forjamento de barras é a recalçadora ("upsetter" ou "header"). A Fig. A.1.11 mostra um esquema das partes principais deste equipamento, cujo funcionamento é descrito a seguir. Inicialmente, coloca-se uma barra, de comprimento adequado, na posição 1 da matriz estacionária; o mecanismo articulado é acionado, deslocando-se na direção da seta e fechando a matriz móvel sobre a estacionária, a barra fica, então, presa na posição 1. As ferramentas

recalcadoras movem-se na direção da seta, recalcando a cabeça da barra. A seguir, as matrizes e ferramentas voltam à posição original, permitindo ao operador passar a barra da posição 1 para a 2; repete-se o ciclo até que a peça esteja pronta. A Fig. A.1.12 mostra um exemplo de uma peça fabricada em 4 etapas através deste método. Para maior clareza, a matriz móvel não é mostrada, e as ferramentas recalcadoras estão desenhadas no final da sua operação de compressão.

Uma outra operação interessante é o forjamento rotativo ("rotary swaging"), que pode ser realizado a quente ou a frio; entre outras aplicações, é largamente empregado no apontamento preliminar de barras, tubos e arames que sofrerão trefilação. A Fig. A.1.13 ilustra o princípio de funcionamento da máquina: tem-se uma gaiola de rolos fixa, dentro da qual gira, a alta velocidade, um porta-matrizes. Esta peça tem um eixo, onde duas matrizes podem mover-se radialmente; quando em contato com os rolos (posição fechada), as matrizes encostam-se uma na outra, formando um canal cônico perpendicular ao plano do papel. O giro do porta-matrizes permite que as matrizes penetrem entre dois rolos, abrindo-as (posição aberta). Tem-se, assim, uma sucessão de golpes sobre uma barra colocada entre as matrizes, e que vai tendo sua seção reduzida ao ser alimentada em direção à parte de menor diâmetro do furo cônico.

Recentemente têm sido construídos martelos que desenvolvem altas energias ("High Energy Rate Forging—HERF"), onde um pistão é acelerado por gases sob alta pressão, movimentando consigo uma matriz de forjamento.

## A 1.2. DEFEITOS EM FORJAMENTO

### a) Falta de redução

Esse defeito consiste em uma penetração incompleta do forjamento, ocorrendo quando são usados golpes de martelo rápidos e leves, de modo que a estrutura do material não seja modificada no interior da peça (permanecem restos da estrutura dendrítica de fusão). Essa diferença de estrutura no interior e na superfície vai acarretar em diferentes propriedades mecânicas. A penetração incompleta do forjamento pode ser facilmente detetada através de micrografia de uma seção transversal da peça.

O forjamento em prensa geralmente elimina esse problema.

### b) Trincas

As trincas nas peças forjadas podem ter diversas causas e diversas formas de se manifestarem:

- 1 Superfície — As trincas desse tipo se originam como consequência de um excessivo trabalho de periferia a temperaturas de trabalho demasiadamente baixas. Também podem ser produzidas devido ao material haver adquirido certa fragilidade a quente por efeito de atmosfera inadequada no forno durante

seu aquecimento (por exemplo atmosferas ricas em enxofre)

2 Nas\_rebarbas - (figura A.1.14c) - Essas trincas aparecem nas  
Pe

ças forjadas em matriz em regiões de grande redução, ocorren-  
do preferencialmente nas rebarbas. Essas trincas penetram no  
interior das peças quando se efetua a rebarbação. Esse tipo  
de defeito é mais frequente quando mais alto for o grau de  
redução nas rebarbas em relação à espessura original ou quan-  
to mais impuro for o aço. Pode-se diminuir esse problema au-  
mentando-se a espessura da rebarba, evitando-se as deforma-  
ções excessivas, e também utilizando-se aços de boa qualida-  
de.

3 Internas - Esse tipo de trinca é menos frequente, originam-se  
no interior do material como consequência de tensões de tra-  
ção tangenciais secundárias ao se efetuar grandes recalques.  
Essas tensões podem alcançar valores que podem provocar o  
aparecimento de trincas em vários pontos (figura A.1.14d).  
Para se evitar o aparecimento desse defeito deve-se reduzir o  
grau de recalque  $-S_0/S_1-$  (relação entre a espessura inicial  
e final da peça) por etapa ou fazer o recalque em matriz fe-  
chada. Trincas internas ocorrem menos em forjamento em ma-  
triz fechada porque tensões de compressão laterais desenvol-  
vem-se por reações das paredes da matriz. Matrizes abertas em  
forma de cunha (pequena) facilitam o fluxo do material nas  
superfícies de contato, diminuindo o atrito de modo a reduzir  
o encorpamento da peça na metade da altura e diminuir a for-  
mação de trincas internas.

c) Gota\_fria (figura A.1.14e)

Durante o processo de forjamento em matriz, ocorrem  
às vezes descontinuidade no material que se denominam "Gotas  
Frias". Esse tipo de defeito se origina quando duas superfícies  
do metal dobram-se uma contra a outra sem chegar a soldar. As  
possíveis causas da origem desses defeitos são:

- os fluxos anormais do material quente dentro das ma-  
trizes durante o forjamento;
- as incrustações das rebarbas sobre as peças com con-  
sequências de dobras acidentais;
- a colocação inadequada do material na matriz;
- a distribuição incorreta de massas de material em  
pré-forjamento.

d) Incrustação\_de\_óxidos

A camada de óxidos formada durante o aquecimento de  
peça pode desprender-se antes do forjamento em matriz, porém em  
certas ocasiões, pode ficar incrustada na peça e ao ser retirada



com a rebarbação, deixam a peça com vazios, de onde os óxidos foram retirados.

### e) Descarbonetação e queima

Esses defeitos são originados no aquecimento do metal e devem ser evitados. Descarbonetação é a perda de carbono que o aço sofre em uma superfície com consequência de um aquecimento inadequado. A profundidade que pode alcançar esse fenômeno depende da atmosfera do forno, do tipo do material e do tempo de permanência.

A queima ocorre quando o aquecimento alcança temperaturas próximas ao ponto de fusão de modo a provocar uma alteração permanente do aço, devido à penetração intercrystalina de gases oxidantes do metal e que dão origem a películas de óxidos entre os limites de grão, ou compostos resultantes de fusões incipientes de alguns dos constituintes de menor ponto de fusão.

Uma forma de combater esse tipo de defeitos é efetuar o aquecimento dos materiais a serem forjados por meios mais adequados, como por exemplo empregando-se fornos de indução

## A.2. EXTRUSÃO.

### A 2.1. Introdução

A extrusão é um processo através do qual é reduzida a secção transversal de um corpo metálico, através das aplicações de altas tensões de compressão. O corpo metálico, geralmente de forma cilíndrica, é forçado a escoar através do orifício de uma ferramenta. Dessa maneira é possível obter-se barras, fios, tubos e produtos de secções irregulares.

Como as reduções de secções adotadas normalmente nesse processo são consideráveis, requer-se altas tensões de compressão, portanto a maioria dos produtos é extrudada a quente, embora seja possível também o processamento dos metais por extrusão a frio. Esse último processo é adotado geralmente para a fabricação de produtos de pequeno comprimento.

A extrusão pode ser empregada como uma operação primária, ou de desbaste ou como uma operação secundária, ou de acabamento.

Quando o processo é efetuado a quente, a estrutura do metal se encontra recristalizada, portanto é possível submeter esse material a intensas deformações a frio posteriores, como por exemplo submeter uma barra extrudada ao processo de trefilação a frio.

O processo de extrusão é bastante utilizado para a obtenção de barras e perfis de metais não ferrosos, concorrendo com o processo de laminação apresentando algumas vantagens, apesar da limitação do comprimento do produto obtido. A extrusão nesse caso permite a obtenção de um produto estrutural e dimensionalmente mais homogêneo, devido a manutenção de temperaturas de trabalho mais constantes e permite também a obtenção de um produto com me-

nor oxidação superficial, devido ao pouco contato do tarugo com o meio ambiente durante o processamento.

Para os aços o processo de extrusão a quente tem emprego limitado em face das condições adversas de trabalho caracterizadas por elevadas pressões e temperaturas.

A extrusão apresenta algumas desvantagens com relação ao processo de laminação, podendo-se citar o maior custo para aquisição do equipamento, limitação do comprimento do produto obtido, menor velocidade de trabalho e maior desuniformidade no final do processo.

O processo de extrusão (a quente) pode ser classificado como um processo contínuo, quase-estacionário, de compressão indireta e destinado a fabricação de perfis diversos e, em particular, de tubos e barras redondas. É dito de compressão indireta porque são as paredes internas da ferramenta que provocam, devido a reação à pressão do punção, a ação de compressão sobre o tarugo, deformando-o.

A figura A.2.1 apresenta as etapas do processo de extrusão mais comum (direta, à quente):

- A.2.1.a) o tarugo aquecido é colocado no recipiente;
- A.2.1.b) é iniciada a extrusão;
- A.2.1.c) é terminada a extrusão;
- A.2.1.d) a ferramenta é retirada;
- A.2.1.e) o punção volta à posição inicial e o resíduo do tarugo é cortado.

Existem vários critérios de classificação dos processos de extrusão, entre os quais pode-se mencionar:

- a) Classificação quanto à temperatura de trabalho: a quente ou a frio.
- b) Classificação quanto ao movimento do metal em relação ao movimento do punção: direta ou inversa.
- c) Classificação quanto à posição da prensa: vertical ou horizontal.
- d) Classificação quanto ao tipo de equipamento utilizado: prensa hidráulica, ou mecânica.
- e) Classificação quanto ao método de aplicação da carga: extrusão convencional, extrusão por impacto e extrusão hidrostática.

## A.2.2. Extrusão a Frio

### a. Descrição do processo

A extrusão a frio é utilizada para confeccionar peças de comprimento limitado. Como material inicial são utilizadas peças maciças ou ocas, como por exemplo, recortes de barras, tubos e chapas, e também peças já pré-deformadas por forjamento

ou estampagem.

A extrusão a frio se divide em: extrusão direta, inversa, combinada, transversal e por impacto.

Na extrusão direta (figura A.2.2) o metal escoá no mesmo sentido do movimento de punção, gerando corpos maciços ou ocos, com simetria axial. A ferramenta de extrusão é composta basicamente pelo punção, matriz e extrator. Para a obtenção de corpos ocos utiliza-se no lugar do extrator um mandril, ao redor do qual o material escoá.

Na extrusão inversa o material escoá em oposição ao movimento do punção (figura A.2.3). Esse processo é utilizado para fazer perfurações em peças, sem remover material.

No caso da extrusão combinada (figura A.2.4) o material escoá no sentido e em oposição ao movimento do punção. É um processo utilizado para produzir peças com rebordos e rebaixos.

Na extrusão transversal (figura A.2.5) o material é forçado a escoar predominantemente na direção transversal do movimento do punção.

Na maioria das vezes os processos de extrusão a frio já mencionados são utilizados em combinação com outros processos de conformação a frio tais como recalque e corte. Pode-se citar como exemplo a fabricação de parafusos em recalçadores horizontais (figura A.2.6). Inicialmente é extrudado o corpo e a seguir é recalçada a cabeça do parafuso.

A extrusão por impacto é um processo utilizado para a fabricação de peças ocas de comprimento e espessura de parede pequenas, como por exemplo tubos de pasta de dente. Para a conformação coloca-se sobre a matriz um disco metálico, cujo volume é igual ao volume do tubo que se deseja obter. A operação de deformação ocorre em um só golpe da máquina, à velocidade elevada.

Existem dois tipos de extrusão por impacto: direta (em processo Hooker) (figura A.2.7) e inversa (figura A.2.8)

A extrusão por impacto é usada principalmente para não ferrosos dúteis como chumbo, estanho, zinco e alumínio.

#### b) Comparação entre extrusão a frio e usinagem

O processo de extrusão a frio concorre com outros processos de conformação tais como forjamento seguido por usinagem oferecendo algumas vantagens, entre as quais pode-se citar:

1. A perda do material é mínima quando a peça é extrudada a frio (5 - 10%), enquanto que para uma peça semelhante usinada essa quantia de material perdido pode subir para até 80%

2. O tempo de produção de uma peça por extrusão a frio é comumente cerca de 10 vezes menor do que é de uma peça semelhante usinada.

3. A extrusão a frio aumenta a resistência do metal, devido ao encruamento. Além disso as fibras (fibração mecânica) acompanham o contorno da peça formada, o que não acontece com a peça usinada.

4. Os produtos extrudados a frio apresentam bom acabamento superficial e estreitas tolerâncias dimensionais.

#### c) Materiais para Extrusão a Frio

Para a extrusão a frio podem ser utilizados todos os materiais que apresentem alta plasticidade, ou seja, que suportam altos graus de deformação a frio, sem se romper.

Como materiais comumente extrudados a frio pode-se citar os metais não ferrosos como o alumínio, o cobre, o chumbo, e suas ligas.

O aço também pode ser extrudado a frio. O que vai limitar esse processo são as elevadas tensões a que são submetidas as ferramentas, chegando em alguns casos a  $260 \text{ kgf/mm}^2$  ( $1400 \text{ N/mm}^2$ ).

Os aços para trabalho a frio, utilizados na construção das ferramentas de extrusão, devem possuir as seguintes características: alta resistência à abrasão, elevada tenacidade, alta resistência ao choque e grande estabilidade dimensional.

Os aços extrudáveis a frio são aqueles que possuem, no estado recozido, baixo limite de escoamento e elevado alongamento.

#### d) Lubrificação na Extrusão a Frio

A utilização de um lubrificante adequado no processo de extrusão a frio, além de diminuir as forças de compressão a que são submetidas as ferramentas, conseqüentemente diminuindo o seu desgaste, também confere um bom acabamento superficial ao produto.

Não é possível a utilização de lubrificantes comuns na extrusão a frio, pois, a película desse tipo de lubrificantes é facilmente expulsa da região de trabalho devido às altas pressões envolvidas, havendo novamente o contato entre as superfícies ativas.

Utiliza-se portanto, além dos lubrificantes convencionais, como óleos ou graxas, aditivos resistentes a altas pressões, como por exemplo cloretos, sulfetos e fosfetos.

Outra alternativa é a utilização de lubrificantes sólidos, como por exemplo bissulfeto de molibdênio.

#### e) Limitações da Extrusão a Frio

A principal limitação do processo de extrusão a frio refere-se a alta força requerida para a conformação, que requer o uso de grandes prensas, mesmo para metais pouco resistentes.

Outro fator limitante é o próprio material para a extrusão, pois nem todos os metais são extrudáveis a frio. Também foi mencionado que as ferramentas para extrusão a frio também são fatores limitantes. Além dos materiais especiais requeridos para a fabricação das ferramentas, os desenhos complicados de algumas ferramentas colaboram para encarecer o processo.

Mesmo utilizando-se materiais especiais, ocorre desgastes das ferramentas. O desgaste determina a quantidade de pe-

cas possíveis de extrudar com essas ferramentas, sem que o produto saia das tolerâncias permitidas.

A extrusão a frio é um processo caro, portanto de produção em massa. Quanto maior for a sua produção, mais econômica será a sua utilização.

### A.3. TREFILAÇÃO.

#### A.3.1. Introdução

No processo de trefilação o fio metálico é tracionado, passando através de uma ferramenta oca denominada fieira, onde sofre deformação plástica. Em consequência dessa deformação, o diâmetro do fio é reduzido e seu comprimento é aumentado (figura A.3.1).

A finalidade do processo de trefilação é a obtenção de fios de dimensões, acabamento superficial e propriedades mecânicas controladas.

Comumente a fieira tem o furo com perfil típico como os ilustrados na figura A.3.2. Nesses perfis, simplificada, pode-se distinguir três partes cônicas e uma cilíndrica.

A primeira parte cônica é a denominada cone de entrada, que direciona o fio e a segunda é chamada cone de trabalho onde o metal é deformado.

Na parte cilíndrica ocorre o ajuste do diâmetro do fio e a terceira parte cônica é o cone de saída, cuja finalidade é facilitar a saída do fio.

Para cada material há um perfil adequado de fieira, no que diz respeito ao ângulo de entrada, ângulo de trabalho, ângulo de saída e comprimento da parte cilíndrica.

O denominado ângulo da fieira, que é o ângulo do cone de trabalho, comumente tem valores compreendidos entre 5 a 25%.

O comprimento da parte cilíndrica varia de zero a dois diâmetros.

As fieiras para trefilar fios grossos e médios (até 1,4mm de diâmetro) são feitas de metal duro com a composição típica de 95% de carboneto de tungstênio e 5% de cobalto e para os fios finos são feitas de diamante.

Após trefilar um grande comprimento de fio as fieiras sofrem desgaste. Tanto as fieiras de metal duro quanto as de diamante podem ser recalibradas e repolidas para serem usadas na trefilação de fios de diâmetro maiores.

A vida de uma fieira, trabalhando com um determinado diâmetro, é determinada pelo comprimento de fio trefilado sem que a fieira seja recalibrada.

Três parâmetros são comumente utilizados para indicar a variação dimensional do fio no processo de trefilação: alongamento ( $\lambda$ ) indica o aumento percentual que ocorre no fio ao passar pela fieira. A redução de área ( $\beta$ ), representa a diminuição percentual de área que o fio sofre ao ser trefilado. A redução de diâmetro ( $\delta$ ) representa a diminuição percentual do diâmetro do

fio ao passar pela fieira. Na figura A.3.3 observam-se exemplos desses parâmetros.

Geralmente, para determinação de reduções de área, velocidades e esforços de trefilação, trabalha-se com as seguintes relações entre os parâmetros de variação dimensional:

$$\lambda = \frac{100 \beta}{100 \beta}, \quad \beta = \frac{100 \lambda}{100 \lambda}, \quad \delta = 100 \left(1 - \frac{\sqrt{\beta}}{\lambda}\right)$$

Na trefilação de metais não-ferrosos, as reduções de secção por passe ( $\beta$ ) são geralmente de 10 a 50%, com 10 a 25% para os mais espessos. Para a obtenção de uma determinada redução de área, são obtidas melhores propriedades mecânicas se forem realizadas várias reduções parciais em vez de uma única redução, mesmo que o material suporte a redução total de área, em um único passe.

Quase todos os metais não-ferrosos são trefilados a frio, sofrendo portanto variações nas suas propriedades mecânicas, devido ao encruamento do fio, sendo aumentados os seus limites de escoamento e resistência a tração e diminuído o seu alongamento. Nas condições em que se deseja uma grande variação de secção é necessário fazer o recozimento do metal numa determinada etapa do processo, quando o metal atingir um grau de encruamento demasiadamente elevado. Assim, o fio volta a ter a ductilidade necessária para o prosseguimento das reduções.

O recozimento pode ser feito, por longo tempo a temperatura mais baixa ou por tempo menor a altas temperaturas. No primeiro caso, os fornos utilizados geralmente são do tipo poço, no qual é introduzido o carretel. No segundo caso, muitas vezes utiliza-se um forno túnel acoplado com a máquina de trefilar, de modo que o fio faz percurso contínuo, passando pelo forno e prosseguido com o processo de redução.

O atrito entre a fieira e o fio é um fator de extrema importância no processo de trefilação, sendo portanto necessário o uso de um lubrificante.

As velocidades de trefilação variam de 0,5 a 40 m/s, dependendo da máquina, do diâmetro do fio e do material trefilado. Para os fios finos e capilares pode-se atingir altas velocidades de trefilação, porém com o aumento da velocidade aparecem vários problemas: diminui a eficiência do lubrificante, há dificuldade de dissipação do calor produzido, aumenta o desgaste das fieiras.

Para dar início ao processo de trefilação é necessário fazer o apontamento do fio. Esse apontamento pode ser feito mecânica ou eletroliticamente. Para os fios grossos o apontamento pode ser feito em máquinas industriais com um dos princípios de funcionamento seguintes:

- (a) dois tambores cônicos e calibrados que giram em sentido inverso, afinam a extremidade do fio até o diâmetro desejado;
- (b) afinamento da extremidade do fio por estampagem;

- (c) método do recozimento e alongamento: o fio é colocado entre contatos, por onde passa uma corrente: a extremidade é recozida; os contatos são separados provocando a ruptura do fio que é da forma cônica (fratura taça-cone).

Para os fios mais finos, com diâmetro abaixo de 0,400mm, o processo de afinamento usado é o eletrolítico.

Na trefilação de cobre, antes de se iniciar o processo, deve-se retirar da barra o óxido superficial formado nas operações anteriores de conformação (laminação ou extrusão a quente), para que a vida das fieiras não seja reduzida.

A retirada do óxido de cobre pode ser feita por dois processos: mecânico ou químico.

O primeiro processo, chamado rebarbação, consiste em passar a barra de cobre por uma ferramenta, semelhante a uma fieira invertida, com ângulo de 5 a 6° em relação ao eixo de avanço da barra, provocando a retirada de pequena camada de material da superfície.

O processo de decapagem é constituído por três etapas:

- (a) imersão em ácido sulfúrico, que ataca o óxido de cobre, formando sais solúveis de sulfato de cobre;
- (b) lavagem com jatos de água fria para retirar o excesso de ácido e sais solúveis;
- (c) neutralização da superfície por imersão em solução de tartarato de potássio.

O primeiro processo, embora mais caro, é o que confere melhor acabamento superficial ao fio, porém, quando se deseja um ótimo acabamento superficial, como para os fios capilares de cobre, utilizam-se barras que sofreram decapagem seguida por rebarbação.

### A.3.2. Defeitos em Trefilação

Um controle visual do fio, especialmente se for de cobre ou outro metal dútil, pode muitas vezes revelar a causa da ruptura do fio ou de qualquer outro defeito no mesmo. Para se observar o fio deve-se embuti-lo no local da ruptura e examiná-lo num microscópio ótico.

Para melhor controle de qualidade do fio é importante verificar se o defeito se reproduz ou não, a intervalos regulares ao longo de todo o fio.

A seguir será feita uma listagem dos principais tipos de defeitos e de ruptura do fio:

- (a) Quando um fio de cobre se rompe porque a resistência a tração foi ultrapassada, as extremidades rompidas apresentam uma forma irregular e se percebe um estrangulamento perto da ruptura (Fig. A 3 4a)

Esse defeito provavelmente se deve a uma das seguintes causas: pouca lubrificação, lubrificante sujo, sujeita no fio, alongamento excessivo por fieira.

- (b) A resistência a ruptura do metal é reduzida pelas partículas de ferro alojadas no metal laminado, podendo ocorrer ruptura (Fig. A 3.4b). Para eliminar esse defeito deve-se melhorar o processo de laminação.
- (c) As gretas reduzem a resistência a ruptura do material, podendo levar a ruptura do fio (Fig. A 3.4c). Para solucionar esse problema é preciso melhorar o processo de laminação e evitar choques térmicos no fio.
- (d) Quando a redução é demasiadamente grande e a parte cilíndrica é muito curta, o fio pode entrar nessa zona, sob um determinado ângulo (Fig. A.3.4d), resultando em uma deformação desproporcional em um dos lados do fio. Esse defeito pode não causar ruptura imediata do fio, se o diâmetro for grande, porém vai provocá-la alguns passos depois. A ruptura propriamente dita terá o aspecto da Fig A 3.4e. Uma evidência desse tipo de defeito é o aparecimento de irregularidades superficiais no fio chamadas "patas de corvo" (Fig. A.3.4d). Essas irregularidades podem aparecer também quando uma partícula do metal trefilado se aloja na entrada da fieira, deteriorando o perfil do canal (Fig. A.3.4f). Outra possibilidade do aparecimento desse defeito é a presença de inclusões, tais como partículas de ferro, no cobre. Porém, nesse caso as "patas de corvo" aparecem somente próximas à região onde se encontra alojadas a inclusão (Fig. A.3.4g). Pode-se distinguir entre o aparecimento dessas irregularidades devido a inclusões e devido as outras duas causas, pois no primeiro caso não há repetição dos defeitos a intervalos regulares e nos outros casos essa repetição ocorre.
- (e) Uma redução insuficiente em uma fieira com excessivo ângulo de trabalho provoca uma deformação não homogênea. Ocorre a ruptura do fio, quanto este passa por uma fieira de menor diâmetro (Fig. A.3.4h). A ruptura é do tipo "taça e cone", sendo que o vértice do cone sempre indica a direção do alongamento (Fig. A.3.4i).
- (f) O fio trefilado apresenta-se ondulado. Esse defeito provavelmente é causado por partículas metálicas acumuladas na entrada da fieira (Fig. A.3.4j) devido a: forma incorreta da entrada do canal



(longa e estreita), polimento incorreto, presença excessiva de resíduos metálicos no lubrificante ou uma combinação dos motivos anteriores. Um controle visual do fio ligeiramente ondulado acusará a presença de ranhuras, que não são contínuas; interrompem-se as vezes e reaparecem depois de um certo intervalo. A figura A.3 4h mostra um fio de cobre ondulado.

Na tabela A.3.1 estão listados os eventuais defeitos em trefilação e seus efeitos sobre o produto final e sobre a fieira.

### A.3.3. Análise das Variáveis de Influência na Trefilação

é difícil analisar o processo de trefilação de fios devido ao grande número de variáveis de influência e da dificuldade em se isolar seus efeitos.

As principais dificuldades experimentais para verificar o comportamento do metal durante a trefilação residem principalmente nas pequenas seções dos fios (no caso de fios finos e capilares) e nas elevadas velocidades de trabalho.

As pequenas dimensões dos fios apresentam dificuldades na aplicação das técnicas convencionais de ensaios mecânicos para determinação da resistência mecânica e ductilidade do fio, ensaios metalográficos, para exames da macroestrutura em seções transversais e longitudinais e verificações metrológicas, para medições de diâmetro e ovalizações do fio. Além disso, as pequenas dimensões dos fios impedem a observação dos modos de escoamento pelo método visual de traçados de riscos em seções longitudinais, como pode ser feito nos produtos extrudados.

As altas velocidades de trefilação provocam alterações no comportamento do metal, e a observação dessas alterações é muito difícil.

O objetivo básico da análise dos fatores de influência no processo de trefilação é encontrar as melhores condições de trabalho onde se deve obter:

- fios com qualidades mecânicas e metalúrgicas adequadas aos usos específicos;
- alta velocidade de trefilação, para se obter elevada produtividade;
- forças de trefilação baixas para se utilizar máquinas de menor porte, e portanto de menor custo, e para poupar energia.

Foram identificadas as variações de influência no processo de trefilação e classificadas em quatro grupos: variáveis de matéria prima, variáveis de materiais auxiliares, variáveis de processamento e variáveis de produto final. Na tabela A.3.2 está representada essa classificação.

## A.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (DIE81) - Dieter, G.E., Metalurgia Mecânica, 2ª edição, Rio de Janeiro, Guanabara Dois (1981).
- (AVI68) - Avitzur, B., Metal Forming - Processes and Analysis, McGraw-Hill (1968).
- (THO65) - Thomsen, E.G., Yang, Ch. T. and Kobayashi, S., Plastic Deformation in Metal Processing, The Macmillan Company (1965).
- (ROW77) - Rowe, G.W., Principles of Industrial Metalworking Processes. Edward Arnold, Londres (1977).
- (HEL83) - Helman, H. e Cetlin, P.R., Fundamentos da Conformação Mecânica de Metais, Guanabara Dois (1983).
- (BRE82) - Bresciani Filho, E., Zavaglia, C.A.C., Nery, F.A.C. e Botton, S.T., Conformação Plástica dos Metais, FEC - UNICAMP (1982).

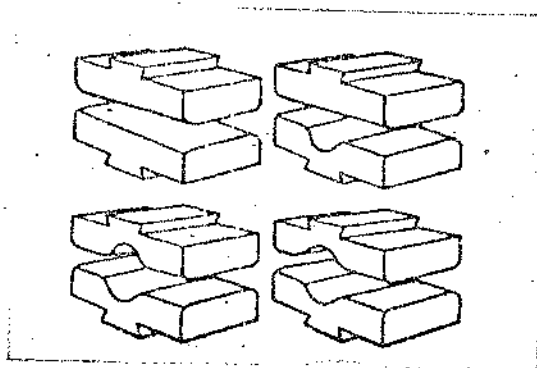


FIGURA A.1.1

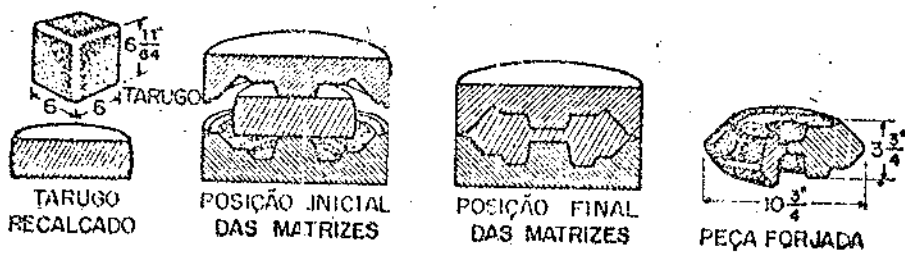


FIGURA A.1.2

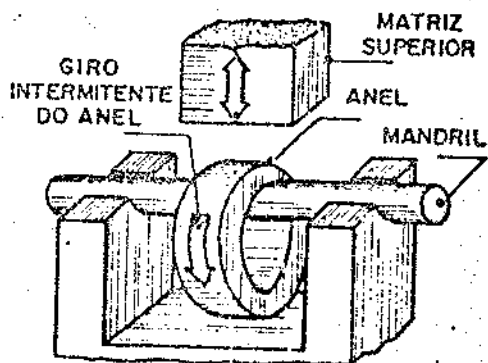


FIGURA A.1.3

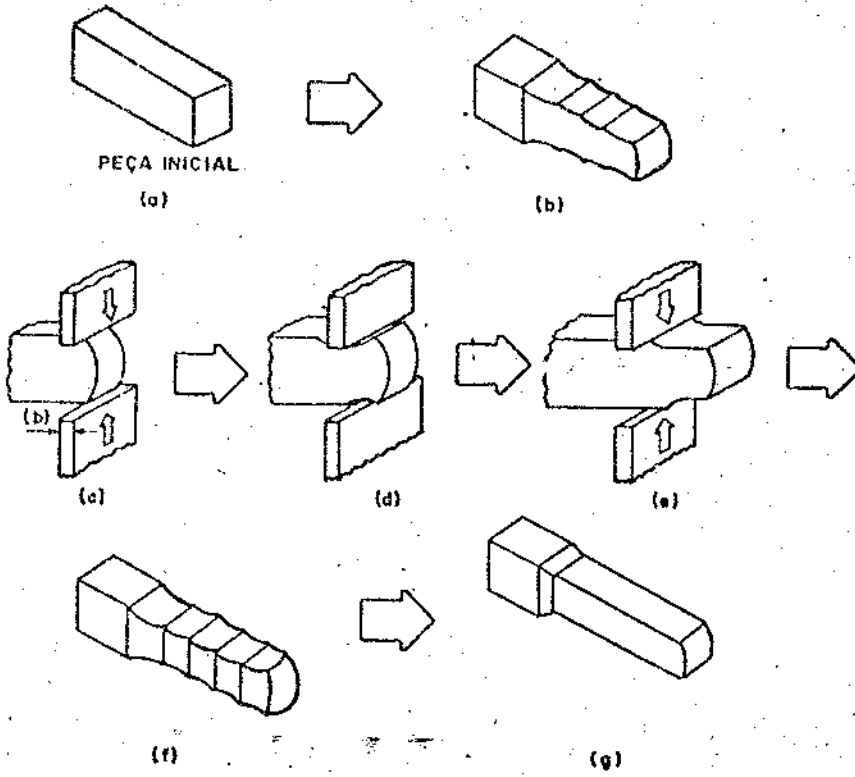


FIGURA A.1.4

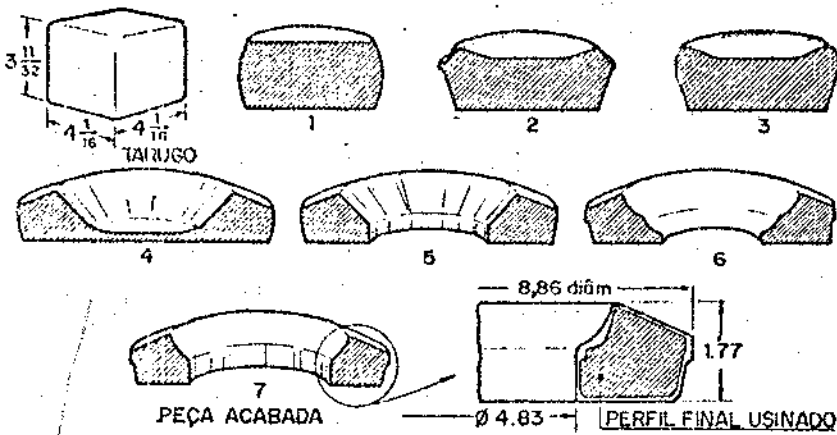


FIGURA A.1.5

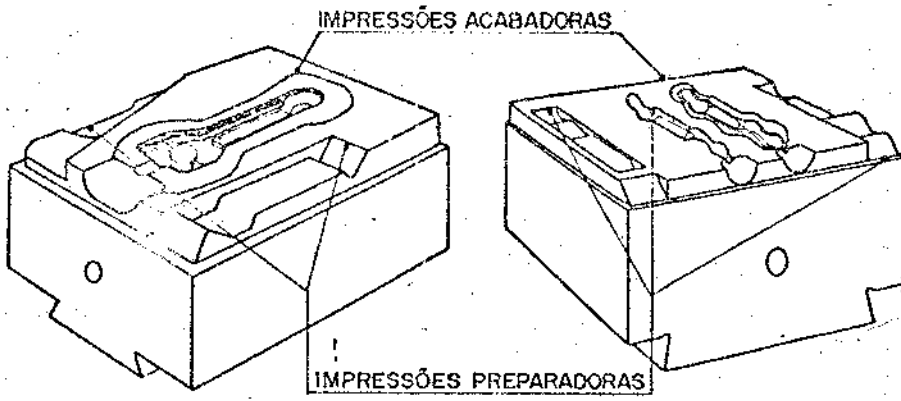


FIGURA A.1.6

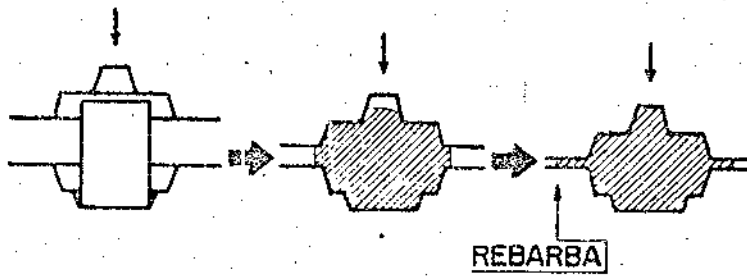


FIGURA A.1.7

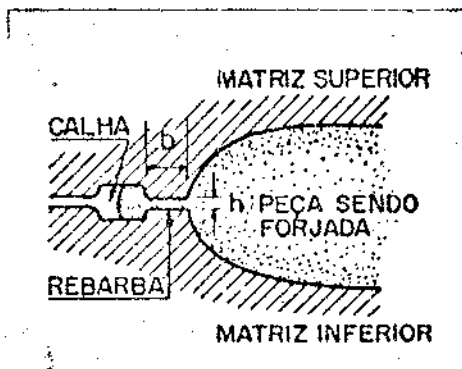


FIGURA A.1.8

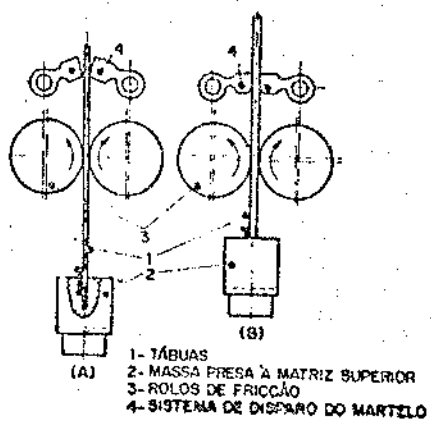


FIGURA A.1.9

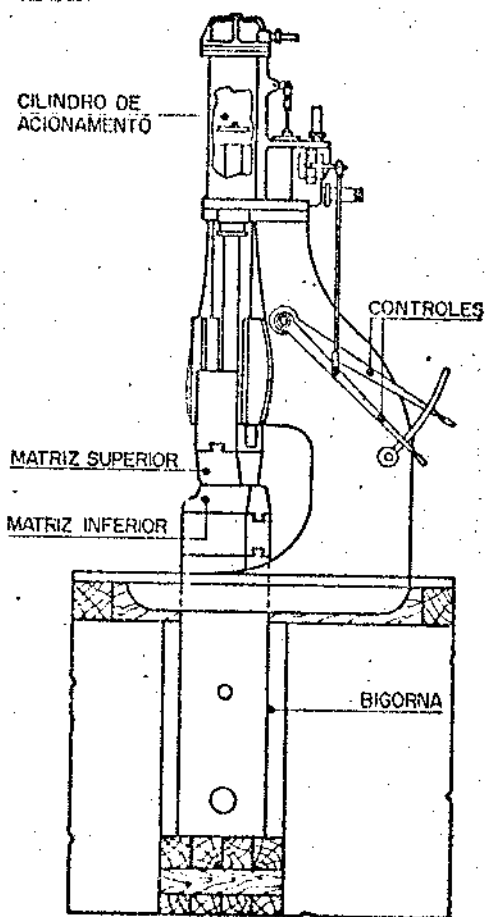


FIGURA A.1.10

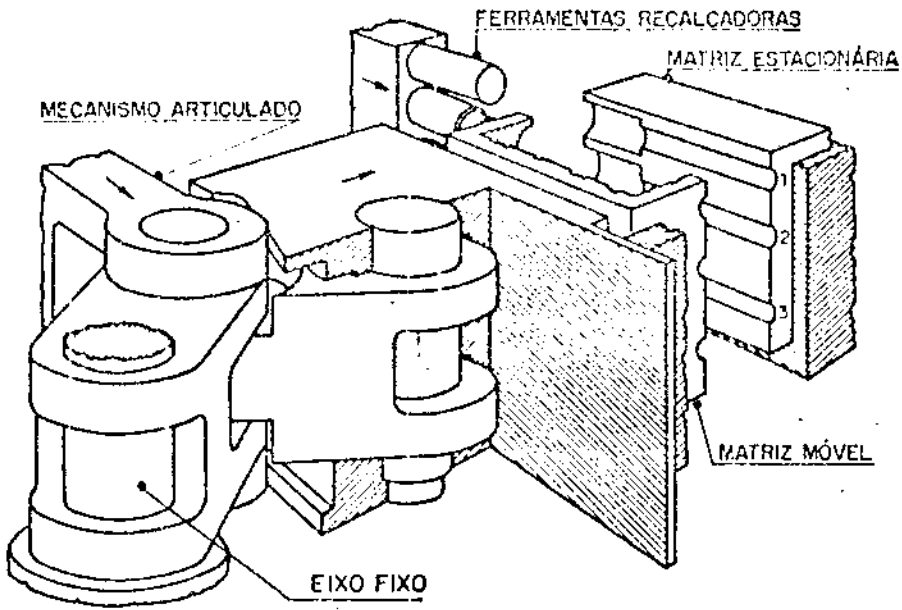


FIGURA A.1.11

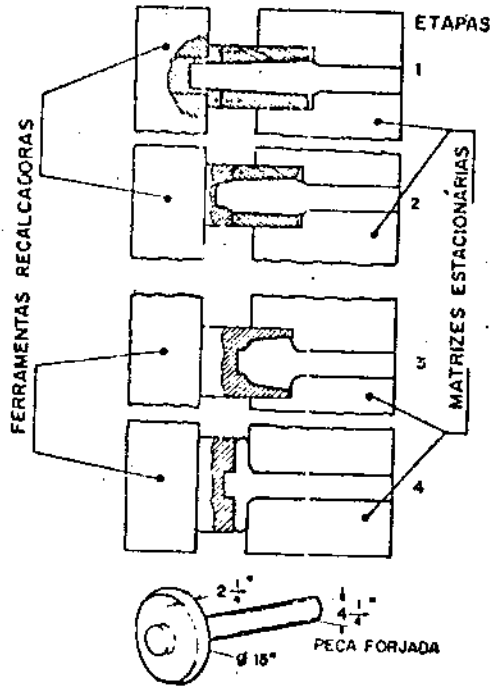


FIGURA A.1.12

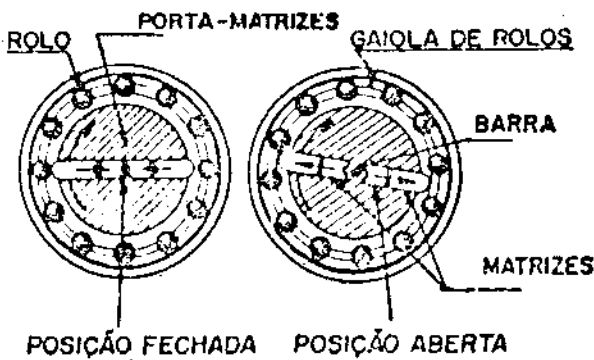
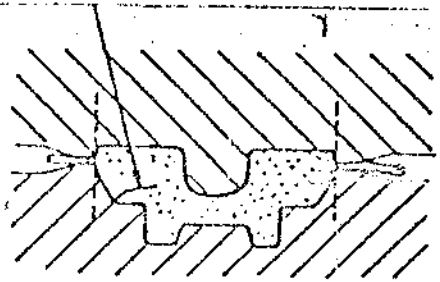
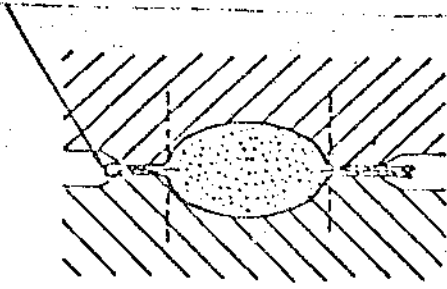


FIGURA A.1.13

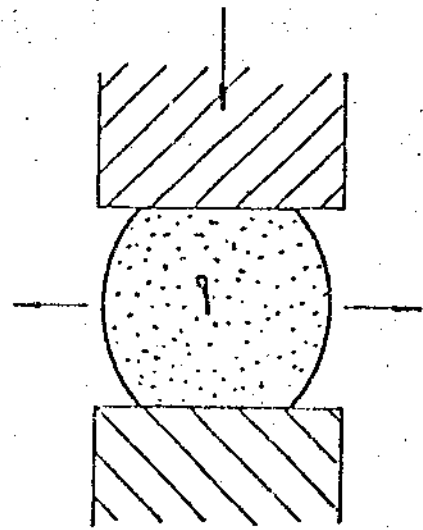
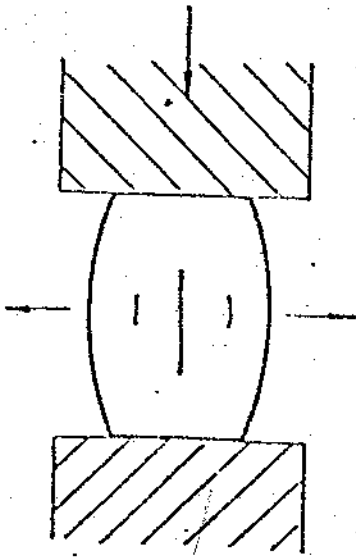
trinca na rebarba

gota fria



(a)

(b)



(c)

FIGURA A.1.14



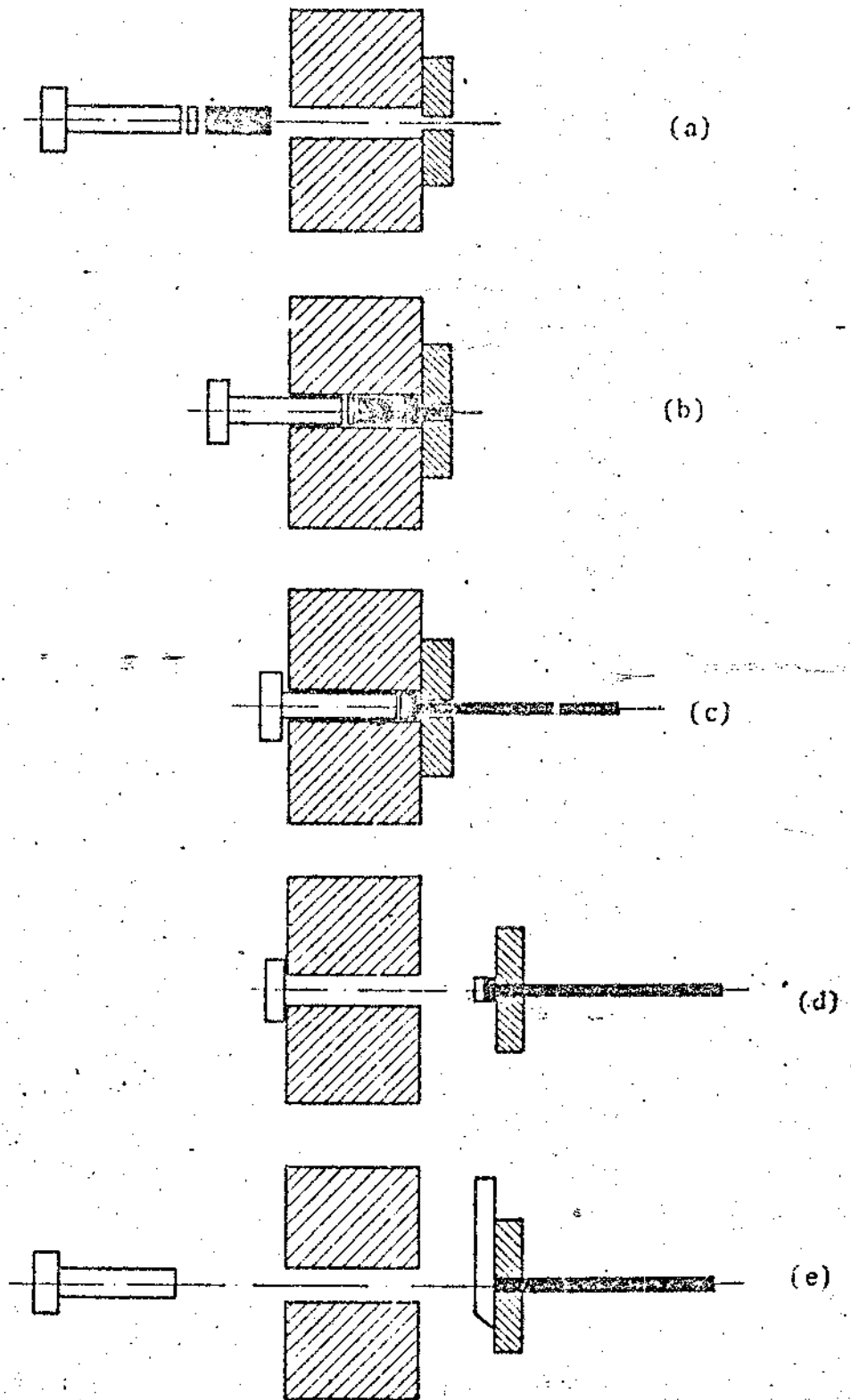
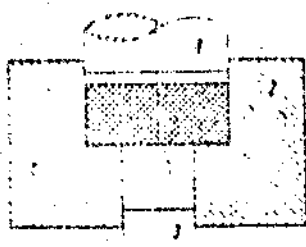
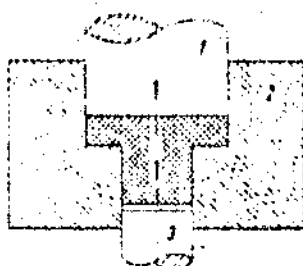


Figura 3.1 - Etapas do processo de extrusão direta, a quente:  
 A.2.1 a) o tarugo aquecido é colocado no recipiente;  
 b) é iniciada a extrusão;  
 c) termina a extrusão;  
 d) a ferramenta é retirada;  
 e) o punção volta à posição inicial e o resíduo é cortado.



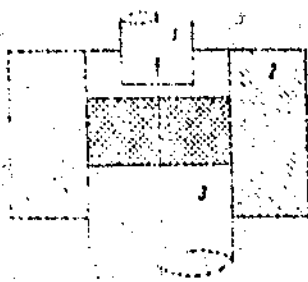
(a)



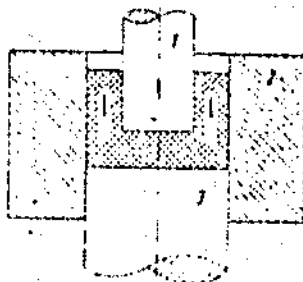
(b)

- 1 - punção
- 2 - matriz
- 3 - extrator

FIG.A.2.2 - Extrusão direta ( a frio ): a) antes da conformação, b) durante a conformação ( \* )



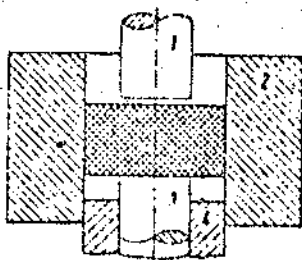
(a)



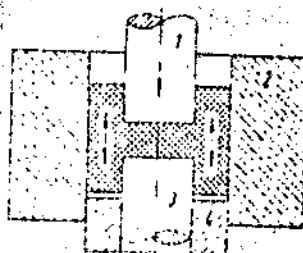
(b)

- 1 - punção
- 2 - matriz
- 3 - extrator

FIG.A.2.3 - Extrusão inversa ( a frio ): a) antes da conformação, b) durante a conformação ( \* )



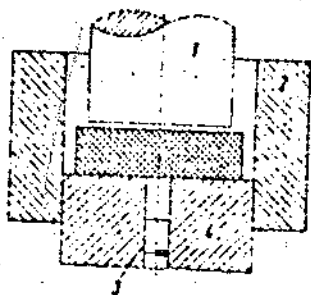
(a)



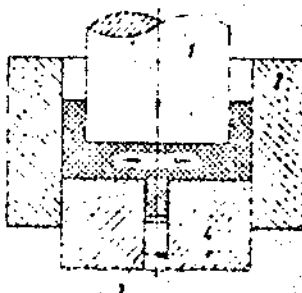
(b)

- 1 - punção
- 2 - matriz
- 3 - extrator
- 4 - contra-punção

FIG.A.2.4 - Extrusão combinada ( a frio ): a) antes da conformação, b) durante a conformação ( \* )



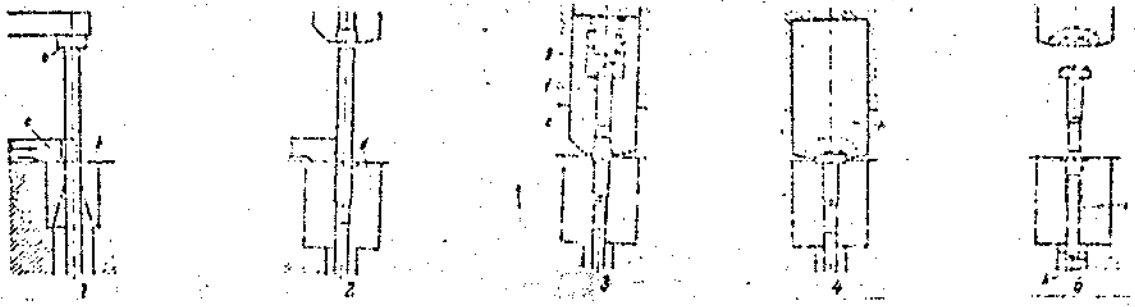
(a)



(b)

- 1 - punção
- 2 - matriz
- 3 - extrator
- 4 - contra-punção

FIG.A.2.5 - Extrusão transversal ( a frio ): a) antes da conformação, b) durante a conformação ( \* )



1- Introdução do material e corte; 2- extrusão do corpo; 3- pré-recalque da cabeça ; 4- recalque final; 5- expulsão . a) topo, b) matriz de corte , c) ferramenta de corte, d) matriz de extrusão, e) pré-recalcador, f) êmbolo expulso, g) perno expulso, h) matriz de recalque , i) expulso, j) perno expulso.

FIG.A.2.6- Processo combinado de extrusão e recalque de parafusos ( Baseado em BILLIGMANN, p. 213 ).

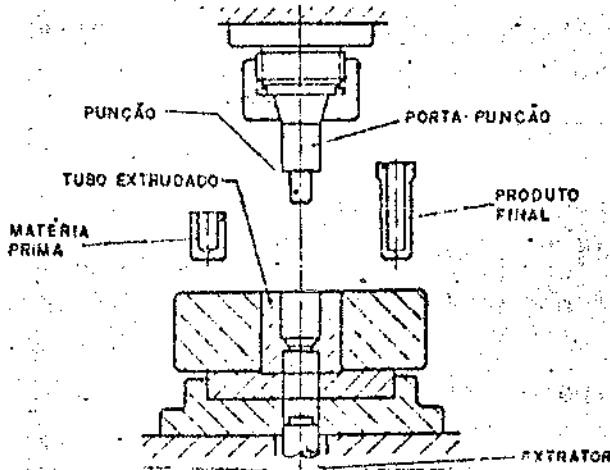


FIG.A.2.7- Extrusão por impacto ( direta ) ( Segundo SCHULER, p. 81 ).

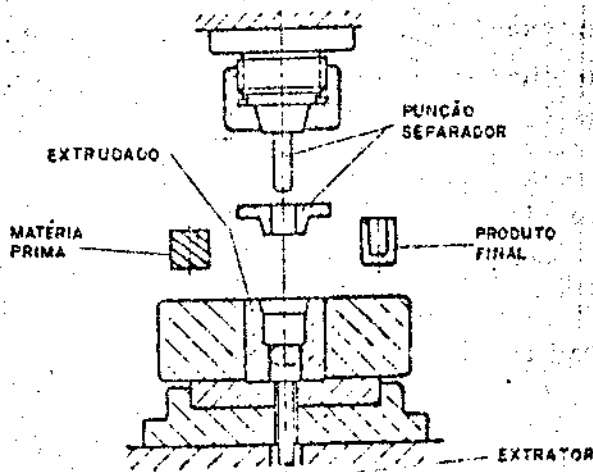


FIG.A.2.8- Extrusão por impacto ( inversa ) ( Segundo SCHULER , p.91 ).

TABELA A.3.1

Defeitos em Trefilação (*)		
<u>Imperfeição da Fieira</u>	<u>Efeito sobre o Fio</u>	
Diâmetro incorreto	Diâmetro incorreto	
Ovalização	Ovalização	
Polimento defeituoso	Superfície rugosa	
Ângulos agudos	Superfície rugosa	
Anéis de estiramento e/ou marcas de estiramento	Superfície rugosa. Arranhamento do fio. O diâmetro pode não ser uniforme. O fio pode romper-se	
Diamante mal fixado na fieira	Diamante irregular. O fio pode romper-se	
Perfil incorreto; por exemplo: zona de redução oblíqua	Deformação desproporcional do fio, podendo ocorrer ruptura quando o fio volta a trefilar com menor diâmetro.	
Saída do fio da fieira em hélice	Fio ondulado	
Parte cilíndrica muito curta	O diâmetro do fio trefilado é maior que o da fieira	
Parte cilíndrica muito curta e ângulo de entrada muito grande	O fio pode atravessar o canal sob um determinado ângulo, produzindo uma deformação assimétrica (patas de corvo)	
Parte cilíndrica demasiadamente longa	O diâmetro do fio é menor que o da fieira e a tensão do fio pode produzir ruptura por excessivo "esalhamento".	
Ângulo de redução muito grande	Sobretensão do fio. O diâmetro do fio trefilado é menor que o da fieira; rupturas "taça e cone".	
Zona de redução longa e estreita com impurezas no lubrificante (a entrada pode estar bloqueada por impurezas)	Fio ondulado e arranhado	
<u>Defeito da Trefilação</u>	<u>Efeito sobre o Fio</u>	<u>Efeito sobre a Fieira</u>
Colocação errada do fio no cone de entrada, apoiando-se somente em um dos lados	Perde o bom acabamento superficial em um dos lados	Sofre desgaste localizado, perdendo o espelhamento
O fio não desenrola suavemente da bobina de alimentação	Mal acabamento, rupturas	Riscos
Ranuras no cone	Mal acabamento, rupturas	Riscos
Insuficiente conteúdo graxo do lubrificante	Rugosidade ou ruptura	Fieira demasiadamente seca, desgaste excessivo; pequenas ou grandes gretas.
Excesso de graxa	Ruptura por aderência do fio aos passes de cone	Não influi
Na trefilação múltipla, alongamento excessivo	Menor diâmetro por sobretensão do fio	Risco de excessivo desgaste ou ruptura
Na trefilação múltipla, alongamento insuficiente	Ruptura "taça e cone"	Desgaste excessivo

(\*) Baseado em PAPARONI, p. 62

## Identificação das Variáveis do Processo de Trefilação

## V A R I Á V E I S

DA MATÉRIA PRIMA	DOS MATERIAIS AUXILIARES	DO PROCESSAMENTO	DO PRODUTO FINAL
<p>Natureza do material (composição química, condições de fabricação, estrutura metalográfica).</p> <p>Forma do material (diâmetro, ovalização, regularidade do diâmetro, rugosidade superficial, defeitos internos e superficiais).</p> <p>Propriedade do material (propriedades mecânicas, propriedades elétricas, propriedades eletroquímicas).</p>	<p>Natureza do lubrificante refrigerante (tipo de lubrificante, composição química).</p> <p>Propriedades do lubrificante - refrigerante (viscosidade, temperatura de trabalho, basicidade e conteúdo graxo).</p> <p>Material da ferramenta.</p>	<p>Redução da seção.</p> <p>Programa de redução.</p> <p>Desgaste da fiação.</p> <p>Condições de atrito.</p> <p>Sistema de lubrificação.</p> <p>Temperatura de trabalho na fiação.</p> <p>Velocidade de trefilação.</p> <p>Esforço e potência de trefilação.</p>	<p>Natureza do material (condições de redução, estrutura metalográfica).</p> <p>Forma do material (diâmetro, ovalização, regularidade do diâmetro, rugosidade superficial, defeitos internos e superficiais).</p> <p>Propriedades do material (propriedades mecânicas e elétricas).</p>

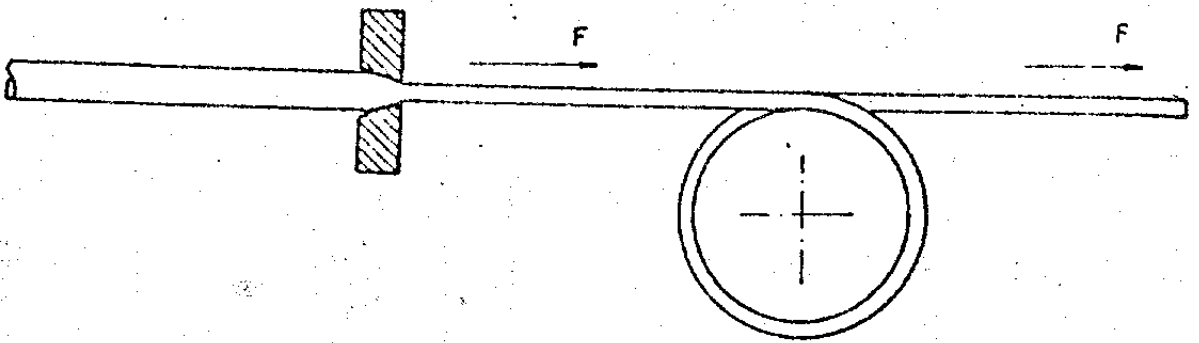
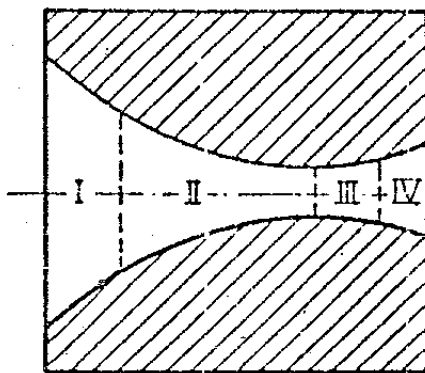
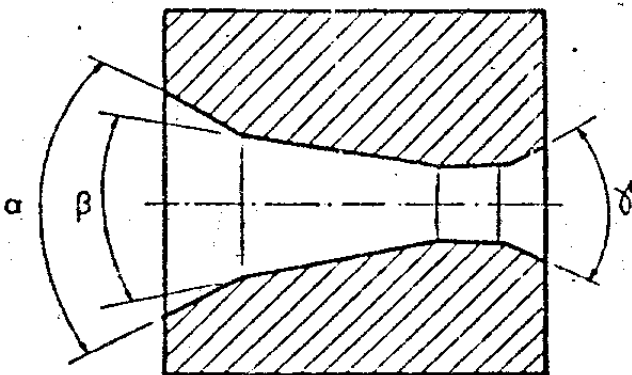


FIG.A.3.1 - Esquema simplificado do processo de trefilação.



Perfil curvo

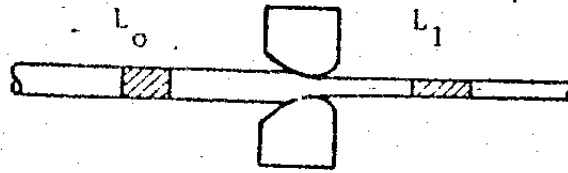
- I - Cone de entrada
- II - Cone de trabalho
- III - Zona Cilíndrica ou Cilíndro de calibração
- IV - Cone de saída



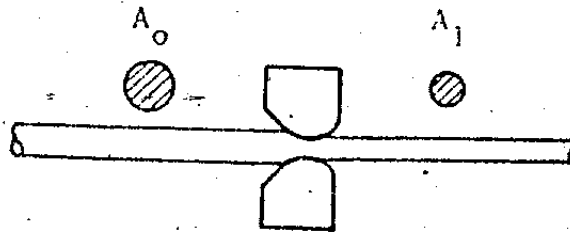
Perfil cônico aproximado

- $\beta$  - Ângulo de trabalho
- $\alpha$  - Ângulo de entrada
- $\gamma$  - Ângulo de saída

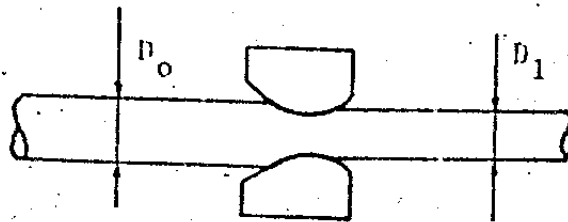
FIG.A.3.2- Perfis típicos de uma fieira



A - Alongamento:  $\lambda = \left( \frac{(L_1 - L_0)}{L_0} \right) 100$

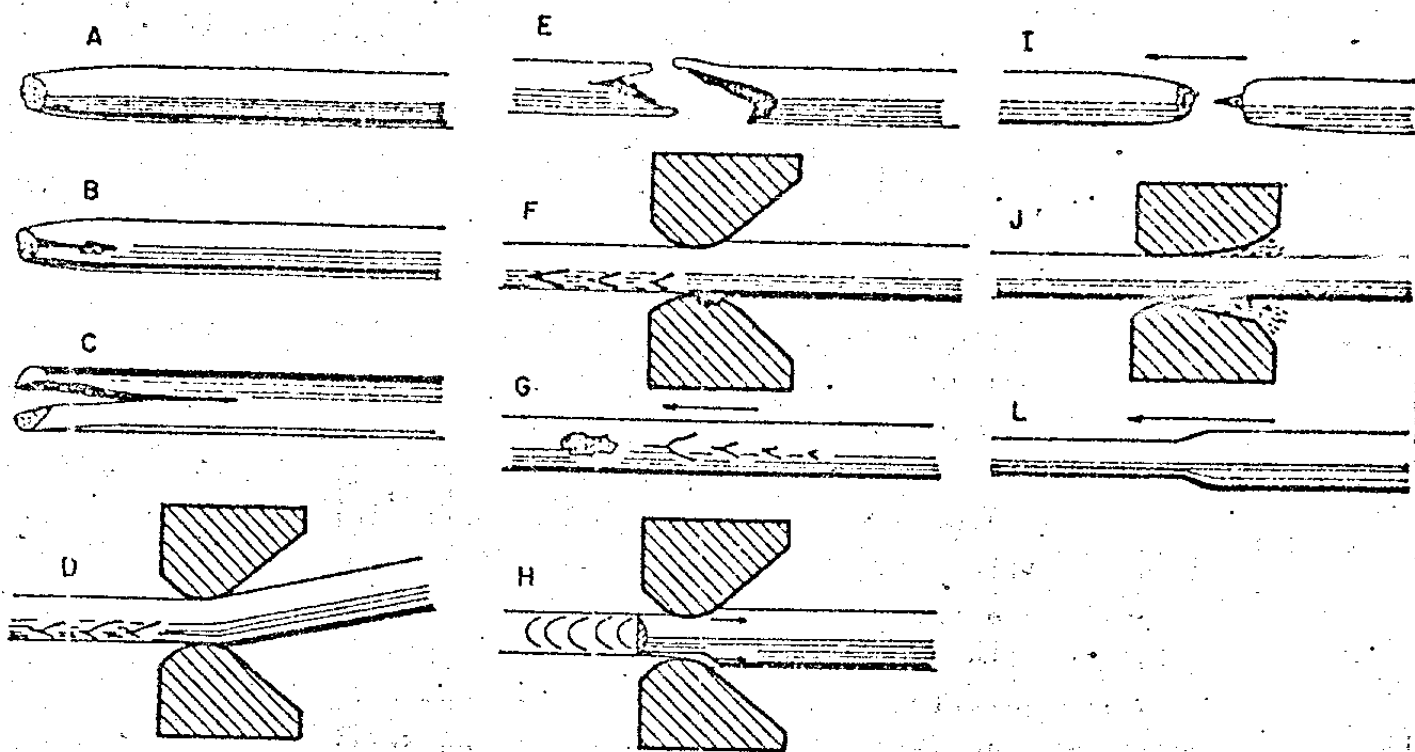


B - Redução de área:  $\epsilon = \left( \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \right) 100$



C - Redução de diâmetro:  $\delta = \left( \frac{(D_0 - D_1)}{D_0} \right) 100$

FIG.A.3.3 - Parâmetros comumente utilizados para indicar a variação dimensional em trefilação.



- A - Ruptura (esforço maior que resist.mec.)  
 B - Ruptura (inclusão)  
 C - Ruptura (fissura)  
 D - Def. "patas de corvo" (fio entrando na fieira sob ângulo)  
 E - Ruptura ("patas de corvo")  
 F - Def. "patas de corvo" (inclusão na fieira)  
 G - Def. "patas de corvo" (inclusão)  
 H - Fio maior que diâm. da fieira  
 I - Ruptura (devido a def.H.).  
 J - Partículas acumuladas na entrada  
 L - Fio ondulado (devido a def.J.).

FIG.A.3.4 . Defeitos em trefilação ( Baseado no catálogo da PHILIPS, " Fieiras de Diamante " ).



## APÊNDICE B - ENCRUAMENTO E RECOZIMENTO

### B.1. ENCRUAMENTO DO CRISTAL

Um cristal metálico sofre um processo de endurecimento quando deformado plasticamente; esse fenômeno de endurecimento por deformação plástica, que é denominado encruamento, pode ser representado numa curva tensão de cisalhamento vs deformação tangencial (decompostos no plano e na direção de deslizamento) onde se observa a elevação da tensão com o aumento da deformação. A inclinação da curva define a taxa de encruamento, isto é, estabelece o aumento de tensão para uma dada variação de deformação, num dado setor da curva.

A curva representativa do fenômeno de deformação plástica, e do encruamento decorrente, tem sido tradicionalmente uma parábola; para muitos problemas da conformação plástica dos metais a hipótese do comportamento parabólico na relação entre tensão e deformação é adotada, como são também admitidas outros tipos de curvas mais simplificadas. Entretanto analisando cada tipo de estrutura cristalina dos metais, verifica-se que a forma da curva é mais complexa sendo impossível caracterizar todo o comportamento de um metal.

O fenômeno de encruamento para um metal é influenciado por diversos fatores, como:

- estrutura cristalina do metal;
- natureza química do metal;
- pureza do metal;
- orientação do cristal metálico;
- temperatura no processo de deformação;
- forma e dimensão do cristal metálico;
- condições superficiais do cristal metálico.

Os cristais de estrutura cfc podem revelar três estágios na curva tensão-deformação referida. O primeiro estágio é representado por um encruamento linear de pequena inclinação, e segundo apresenta uma inclinação acentuada e o terceiro uma acentuada atenuação da inclinação. Contudo a inclinação e a extensão desses estágios dependem dos fatores de influência mencionados, particularmente as impurezas (natureza, quantidade e forma de distribuição), a orientação do cristal e a temperatura no processo de deformação. Os cristais de estrutura ccc apresentam uma gradual diminuição da declividade da curva ao longo do processo de deformação e os cristais de estrutura bc apresentam uma pequena inclinação da curva ao longo desse processo. Essas curvas representadas numa figura (Fig. B.1) permitem comparar o comportamento dos três tipos de estrutura.

### B.2. MUDANÇAS DE PROPRIEDADES COM O ENCRUAMENTO

Algumas propriedades dos metais são alteradas pelo encruamento. O encruamento é obtido, nos produtos metálicos, atra-

vés de processos de conformação plástica realizados com um trabalho a frio; o trabalho a frio é realizado a uma temperatura, comumente a ambiente, que não pode ultrapassar a temperatura de recristalização (ver item B.3), ou seja, a uma temperatura que deve ser bem inferior à temperatura de fusão do metal. Por exemplo, para se realizar trabalho a frio nos metais tungstênio, ferro e chumbo deve-se adotar temperaturas máximas de operação correspondentes a 500°C, 250°C e menor do que 0°C, respectivamente.

As propriedades mecânicas são alteradas pelo trabalho a frio; num ensaio de tração, por exemplo, verifica-se que um metal mais encruado apresenta maiores limites de escoamento e de resistência, maior dureza e menor alongamento e extricção, ou seja, a medida que a resistência se eleva pelo encruamento a ductilidade decresce (Fig. B.2). Num aço doce, por exemplo, o limite de escoamento pode passar de 17 a 100 kgf/mm.

As propriedades físicas como densidade e condutibilidade elétrica - são alteradas diminuindo os seus níveis com o aumento do encruamento; o contrário acontece com a expansão térmica.

No trabalho a frio, através de processos de conformação plástica, como laminação e trefilação, a maior parte da energia dispendida (cerca de 90%) é dissipada em calor e a parte restante é retida no reticulado, contribuindo para a elevação do nível de energia interna (Fig. B.3). A energia armazenada pelo cristal deformado pode se dar nas formas de vacâncias, de maclas e de falhas de empilhamento; contudo a maior parte dessa energia está relacionada a geração e interação de discordâncias; o número de discordâncias se eleva consideravelmente com a elevação da intensidade de deformação plástica, ou seja, aumenta a densidade de discordâncias no corpo metálico.

A microestrutura se altera com o trabalho a frio; os grãos deformados se tornam alongados e adquirem uma orientação cristalográfica preferencial de acordo com a direção do processo de conformação; essa microestrutura alterada pela deformação plástica, e por tratamentos térmicos posteriores, é denominada textura.

A resistência à corrosão do metal deformado plasticamente a frio também é alterada; a energia interna acumulada pelo encruamento eleva a reatividade química do metal reduzindo sua resistência a corrosão. Além disso, para alguns materiais metálicos pode ocorrer o aparecimento do fenômeno de corrosão sob tensão na forma de corrosão sazonal, como no caso de alguns latões em presença de meios químicos corrosivos (compostos de amônio, ou de mercúrio, em presença de umidade).

### B.3. RECRISTALIZAÇÃO

A temperatura que define o limite superior para o trabalho a frio não pode ser expressa com exatidão pois depende, além da composição química do material metálico, da intensidade e velocidade de deformação decorrente; de uma maneira aproximada pode-se afirmar que essa temperatura é inferior à metade da tem-

peratura de fusão do metal.

A energia interna acumulada pela deformação plástica depende, também da natureza do metal considerado, e da temperatura de trabalho além de outros fatores estruturais e operacionais. As seguintes considerações podem ser feitas sobre a energia de deformação acumulada;

- (1) a energia livre de um metal na condição deformada é maior do que na recozida; a diferença é aproximadamente igual à energia de deformação acumulada, pois a entropia do metal se eleva com a deformação plástica, contudo o efeito é bem maior na energia interna; a equação clássica da termodinâmica.

$$F = E - TS$$

onde: F = energia livre

E = energia interna ou acumulada pela deformação plástica.

S = aumento de entropia com a deformação plástica

T = temperatura absoluta

pode ser reduzida a:

$$F = E$$

- (2) como a energia livre na condição é maior do que na recozida; o metal pode amolecer espontaneamente; contudo o metal não retorna à condição inicial não encruada, isto é, amolecida, através de uma simples reação; as reações são de natureza complexa, consistem no movimento de átomos ou vacâncias e são sensíveis ao nível de temperatura; o aquecimento do metal acelera o processo de retorno à condição inicial encruada.

O tratamento térmico que conduz o metal encruado à condição inicial é o recozimento que consiste num aquecimento a uma determinada temperatura durante um certo tempo. No processo de alívio da energia interna pode-se distinguir três estágios: recuperação, recristalização e crescimento dos grãos (Fig. B.4).

A recuperação é o primeiro estágio do processo de recozimento onde as propriedades mecânicas modificadas pelo trabalho a fio tendem a retornar a seus valores iniciais; a microestrutura que se apresenta com os grãos deformados de forma alongada, ou seja, não sofre alteração aparente. Contudo mesmo as diferentes propriedades físicas não se alteram com a mesma intensidade e velocidade, podendo ocorrer alterações significativas somente durante o estágio seguinte de recristalização. Associado ao fenômeno de recuperação está os fenômenos de movimentação de discordância por mecanismos de escorregamento e de salto que podem conduzir a eliminação parcial das discordâncias presentes (pelo encontro de discordâncias de sinais opostos); além desses fenômenos, outro que pode estar presente é o da poligonização. Na recuperação a

energia interna acumulada é reduzida em pequena parte e as tensões mecânicas internas são aliviadas substancialmente.

A recristalização é um fenômeno diferente da recuperação: num tratamento isotérmico o processo de recuperação ocorre de forma a ser intenso no início e a seguir, gradativamente, perder velocidade; no processo de recristalização, o início é lento, a seguir a velocidade de reação aumenta para, no fim, voltar a ser lenta (Fig. B.5). As propriedades mecânicas e físicas retornam aos seus valores iniciais pois a microestrutura sofre modificações essenciais; são nucleados cristais novos, e isentos de deformação, que gradativamente absorvem os vizinhos deformados. A energia interna acumulada pela deformação plástica é aliviada e a textura encruada, apresentada pelo metal, é eliminada.

O terceiro estágio do recozimento, que segue o estágio de recristalização, é denominado crescimento do grão; o crescimento do grão ocorre com a continuação do processo de recozimento e consiste num aumento gradativo do tamanho dos grãos às custas dos grãos vizinhos já cristalizados.

O fenômeno de recuperação está presente nos tratamentos térmicos para alívio de tensões internas; o crescimento de grão, comumente é um estágio evitado; e a recristalização é um fenômeno fundamental nos processos de trabalho a quente e nos tratamentos térmicos para reconstituir a estrutura deformada, com vistas a permitir o prosseguimento de aplicação de processos de conformação a frio ou a conferir propriedades mecânicas específicas ao produto conformado plasticamente. Em face da importância do fenômeno de recristalização, convém analisar a influência de fatores diversos no processo:

#### a) Influência do tempo e da temperatura

A representação do fenômeno de recristalização pode ser feita verificando a proporção de estrutura recristalizada em função do tempo para uma determinada temperatura, isto é, para a condição de tratamento isotérmico (Fig. B.5). A análise das curvas traçadas para diversos níveis de temperatura permite observar que: quanto maior a temperatura menor é o tempo necessário para completar a recristalização. O fenômeno é caracterizado tipicamente por processos de nucleação e crescimento de grãos recristalizados a partir de grãos deformados e pode ser expresso, para muitos metais, na forma das equações:

$$\frac{1}{T} = K \log_{10} \frac{1}{t} + C \quad \text{ou} \quad \frac{1}{t} = A e^{-K'/T}, \quad K' = Q_r/R$$

onde:

T = temperatura absoluta de recristalização (K)

t = tempo necessário para recristalizar (total ou parcialmente) à temperatura T(h)

K, C, A, K = constantes

$Q_r$  = energia de ativação para recristalização (constante empírica)(cal/mol).

R = constante (2 cal/mol.°K)

A partir do conhecimento do fenômeno é possível definir a temperatura de recristalização: é a temperatura  $T$  necessária para que um determinado metal, com um certo grau de encruamento, se recristalize completamente com o tempo de tratamento de recozimento de 1 hora. Essa é uma definição de referência pois em muitos processamentos são utilizados tempos bem menores adotando temperaturas de trabalho maiores.

Com o valor da energia de ativação encontrado para os metais é relativamente elevado (da ordem de dezena de milhares de cal/mol), a temperatura de recristalização tem praticamente um valor mínimo, denominado temperatura crítica de recristalização, abaixo do qual não se observa o fenômeno. Em decorrência pode-se definir também um tempo crítico abaixo do qual não se completa a recristalização para um dado nível de temperatura e de encruamento prévio.

#### b) Influência do grau de encruamento

Para um grau maior de encruamento, prévio ao tratamento de recozimento, menores podem ser o tempo e a temperatura de recristalização. A elevação da intensidade de deformação plástica conduz a um aumento da energia de ativação para a recristalização. Por outro lado verifica-se a existência de um grau de encruamento crítico, abaixo do qual não se nota o aparecimento do fenômeno de recristalização.

#### c) Influência da natureza do metal

A presença de pequenos teores de impurezas num metal pode elevar consideravelmente a sua temperatura de recristalização; por outro lado, os metais de elevada pureza possuem relativamente, baixas temperaturas de recristalização. A influência se dá pela formação de sólidos e pela interação entre os átomos de soluto com os contornos dos grãos; e a movimentação dos contornos, que ocorre com a formação e crescimento dos núcleos de recristalização, é dificultada pela presença desses átomos. O efeito é muito mais pronunciado para os baixos teores do elemento soluto do que para os teores mais elevados; e a influência é diferente para diversos elementos. Os elementos de liga que entram em solução atuam da mesma forma; e os elementos que formam segundas fases, na forma de inclusão ou partículas dispersas, também inibem o crescimento do grão.

### B.4. MUDANÇAS DE PROPRIEDADES COM A RECRISTALIZAÇÃO

As propriedades do metal recristalizado são dependentes do tamanho de grão recristalizado. O tamanho do grão se define assim que termina o processo de nucleação e crescimento de grãos na recristalização, e inicia o processo de crescimento do grão já recristalizados às custas de vizinhos também já recristalizados.

O tamanho do grão recristalizado é dependente de todo o processo de recristalização e dos processos anteriores, ou seja, é função da natureza do metal (ou da liga metálica), do tamanho

de grão antes do encruamento e do grau de encruamento, além do tempo e da temperatura de recristalização.

No caso particular de conformação plástica de chapas de aço por estampagem profunda o controle do tamanho de grão de chapa laminada a frio e recozida é muito importante. Se o tamanho de grão for muito grande (nº ASTM 5) pode surgir na peça estampada uma rugosidade superficial denominada comumente "casca de laranja" o aparecimento dessa rugosidade está associada à natureza anisotrópica da deformação plástica do cristal que se acentua para grãos maiores; a peça estampada com essa rugosidade apenas apresenta problemas de aparência sem reflexo na sua resistência mecânica. Se o tamanho de grão for muito pequeno (nº ASTM 10) a ductilidade se reduz e surge a possibilidade de rupturas na peça durante a estampagem.

De qualquer forma, entretanto, as propriedades mecânicas dependem do tamanho de grão e o tratamento de recozimento, associado a processos de conformação plástica, é uma maneira usual de controle dessas propriedades dos materiais metálicos.

Em relação ao metal previamente encruado, o recozimento de recristalização provoca uma redução da resistência mecânica (limite de escoamento e limite de resistência a tração) e um aumento da ductilidade (alongamento e estrição) (Fig. B.6). As propriedades físicas que são afetadas pelo encruamento também são modificadas pela recristalização se bem que no sentido contrário.

#### B.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

(DIE81) - Dieter, G.E., Metalurgia Mecânica, 2ª edição, Rio de Janeiro, Guanabara Dois (1981).

(THO65) - Thomsen, E.G., Yang, Ch. T. and Kobayashi, S., Plastic Deformation in Metal Processing, The Macmillan Company (1965).

(HEL83) - Helman, H. e Cetlin, P.R., Fundamentos da Conformação Mecânica de Metais, Guanabara Dois (1983).

(BRE82) - Bresciani Filho, E., Zavaglia, C.A.C., Nery, F.A.C. e Botton, S.T., Conformação Plástica dos Metais, FEC - UNICAMP (1982).

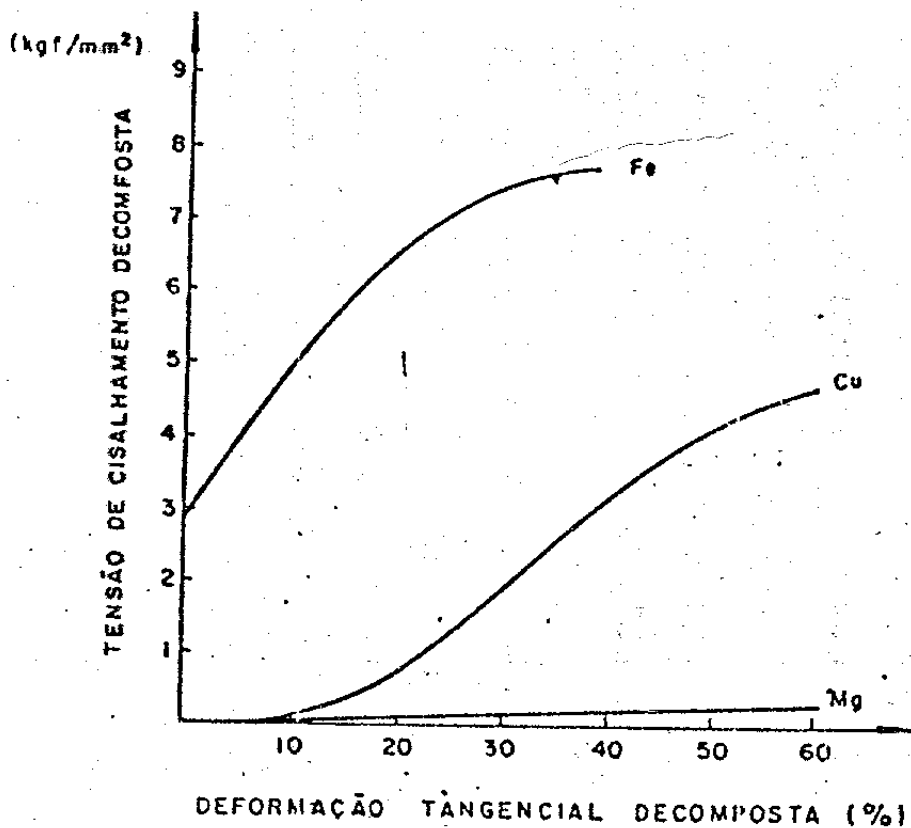


FIG.B.1. - Curva de tensão (de cisalhamento decomposta) - deformação (tangencial ou de cisalhamento decomposta) para metais dos sistemas ccc (Fe), cfc (Cu) e hc (Mg)

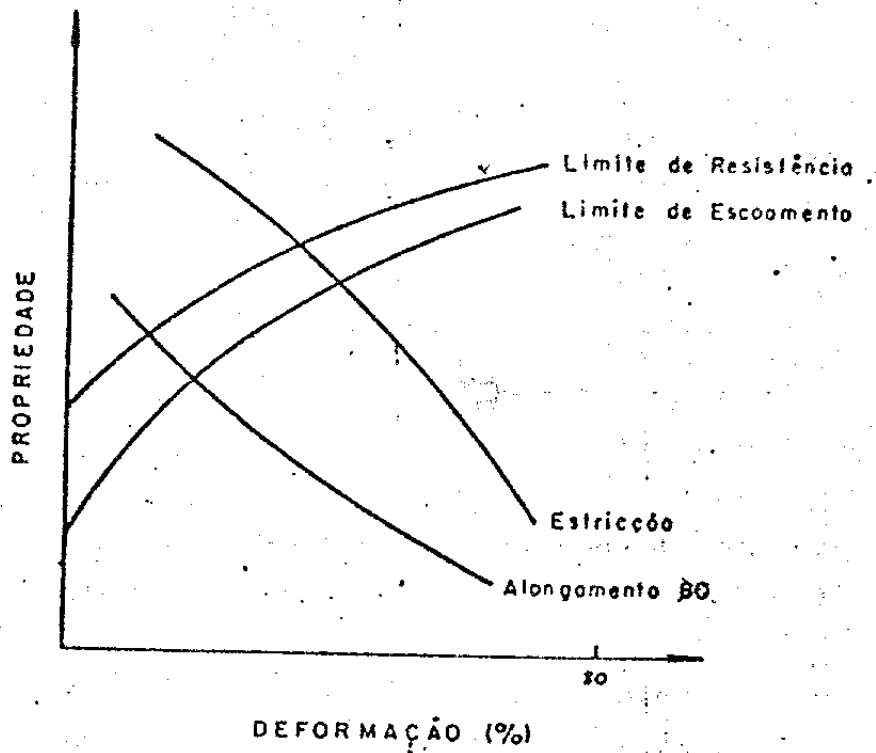


FIG. B.2 - Alteração das propriedades mecânicas com o aumento da deformação plástica, caracterizando o encruamento (curvas ilustrativas de tendências).

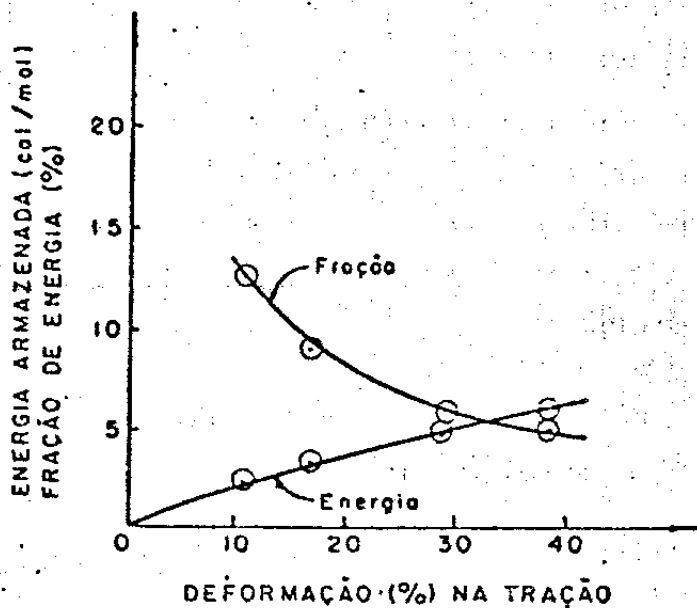


FIG. B.3 - Energia armazenada na deformação (a frio) e fração de energia total de deformação, para cobre puro



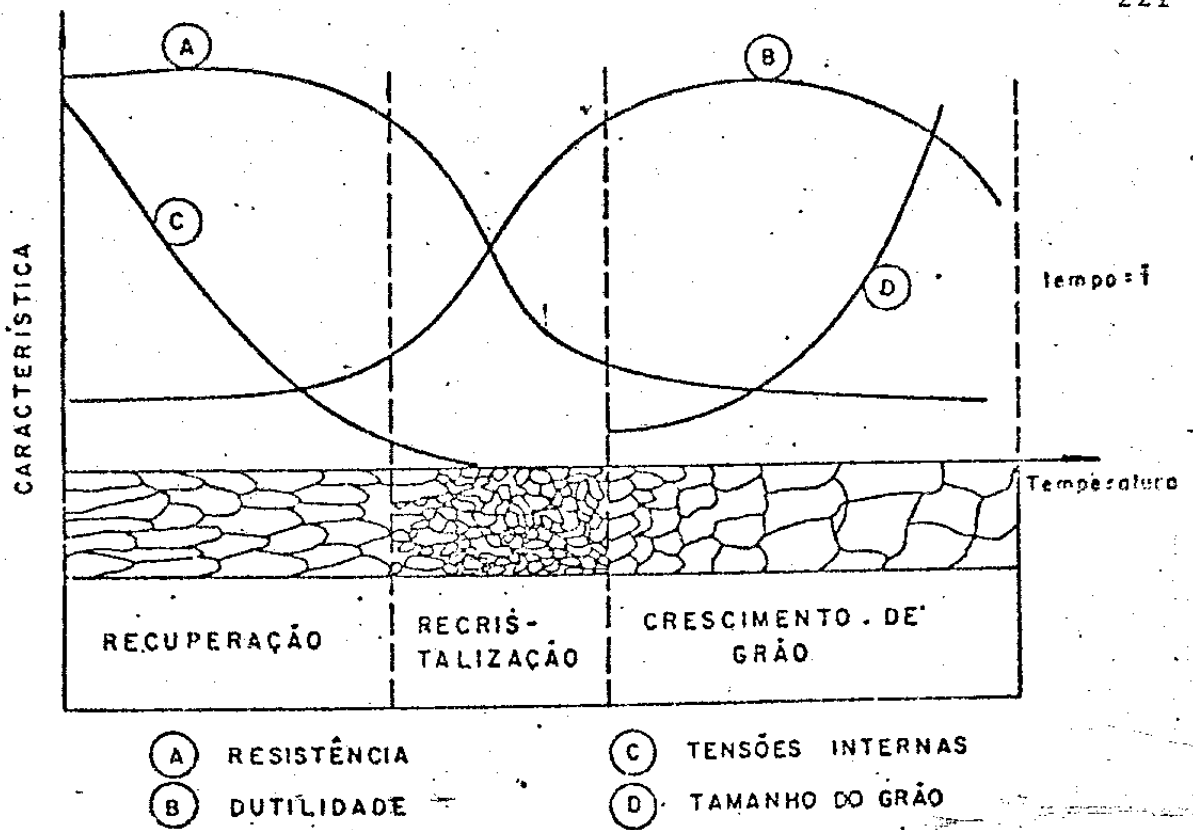


FIG. B.4 - Modificações estruturais e das propriedades mecânicas na recuperação, recristalização e crescimento do grão (curvas ilustrativas das tendências).

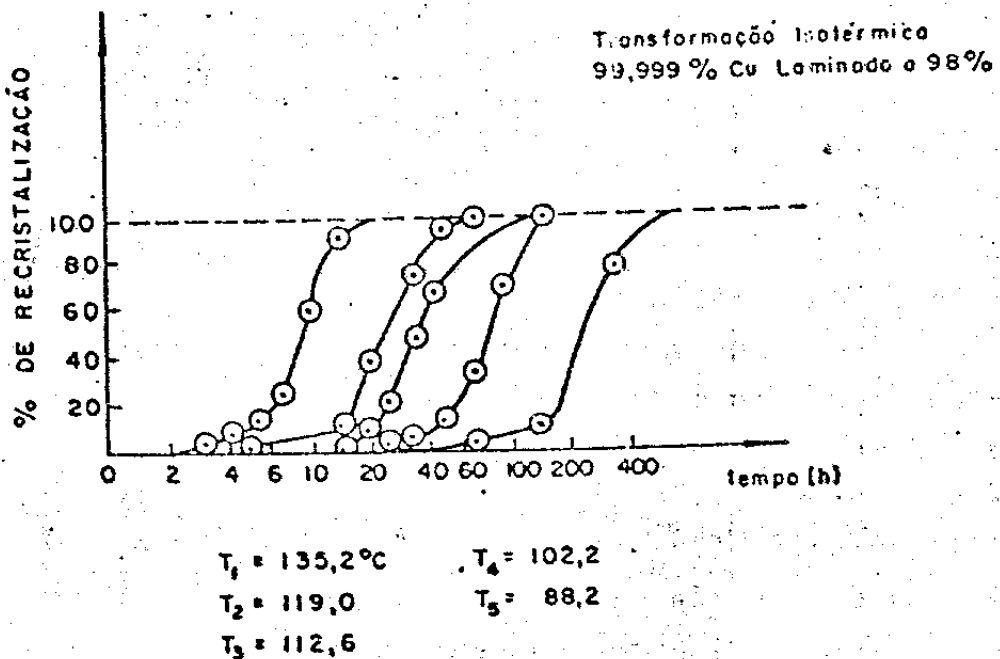


FIG. B.5 - Transformações isotérmicas na recristalização

## CURVAS DE RECOZIMENTO

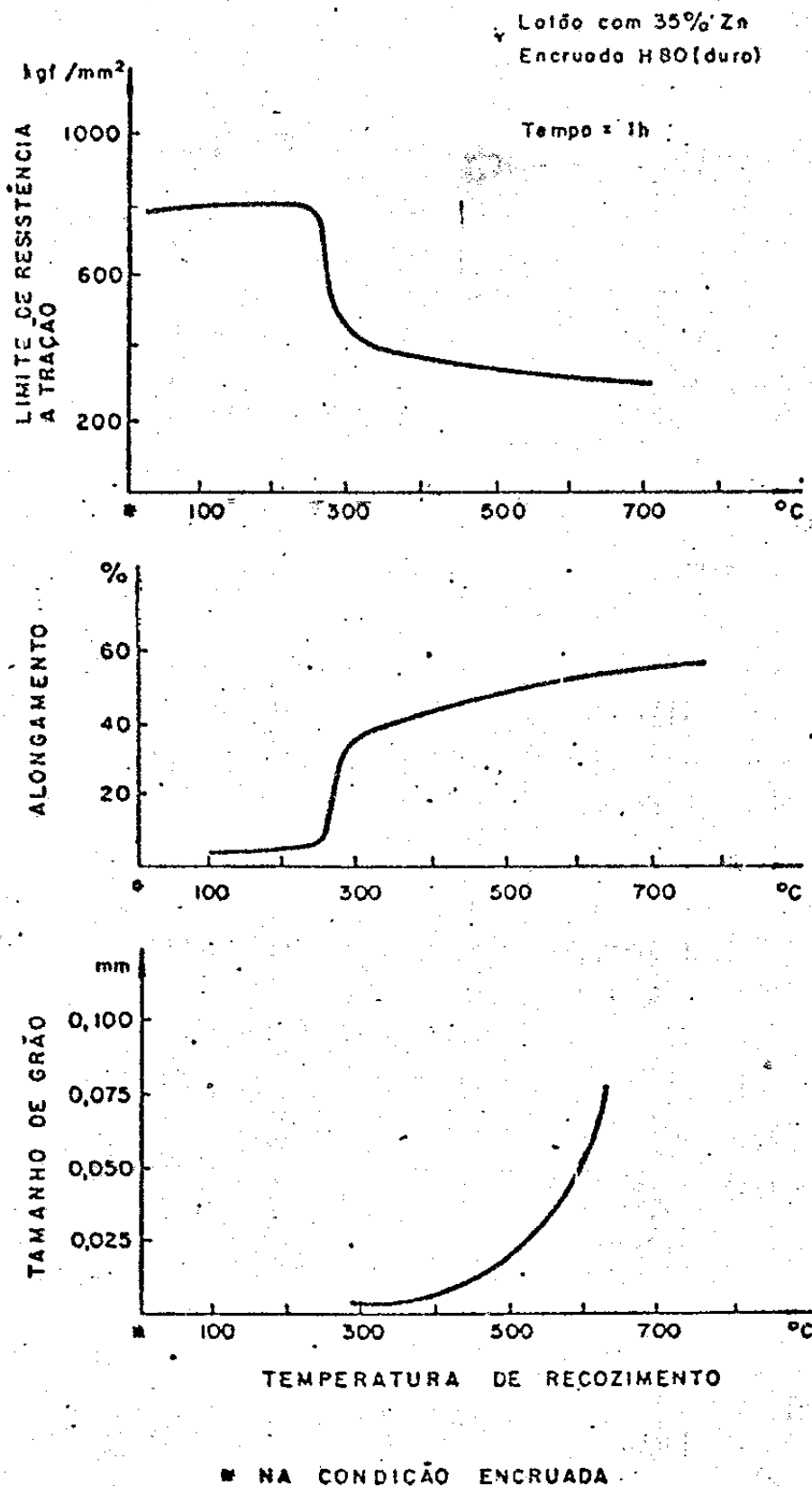


FIG. B.6 - Curvas de recozimento para o latão com 35% Zn, na forma de arame reduzido em 53%