

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Ciências Aplicadas
ER012-D Trabalho de Graduação II



**Estudo do processo de Texturização em amostras do
Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Dopadas com o Compósito
 $(\text{YTa})_{0,5}\text{BaO}_3$.**

Aluna: Mariana Franco da Silva

RA: 103383

Orientador: Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo

Limeira, 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA PROF. DR. DANIEL JOSEPH
HOGAN DA FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS

Si38e Silva, Mariana Franco da
Estudo do processo de Texturização em amostras do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
Dopadas com o Compósito $(\text{YTa})_{0,5}\text{BaO}_3$ / Mariana Franco da Silva. - Limeira, SP:
[s.n.], 2014.
26 f.

Orientador: Ausdini Danilo Bortolozo.
Monografia (Graduação) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Ciências Aplicadas.

1. Engenharia de manufatura. 2. Condutores elétricos. 3. Compósitos.
I. Bortolozo, Ausdini Danilo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Ciências Aplicadas. III. Título.

Título em inglês: Texturing process studing in Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples
doped with composite $(\text{YTa})_{0,5}\text{BaO}_3$.

Keywords: - Manufaturing engineering;

- Eletronic conductors;

- Composite.

Titulação: Bacharel em Engenharia de Manufatura.

Banca Examinadora: Prof. Dr. Ausdini Danilo Bortolozo.
Prof. Dr. Wislei Riuper Osório.

Data da defesa: 19/11/2014.

Ficha de Aprovação

Autor: Mariana Franco da Silva

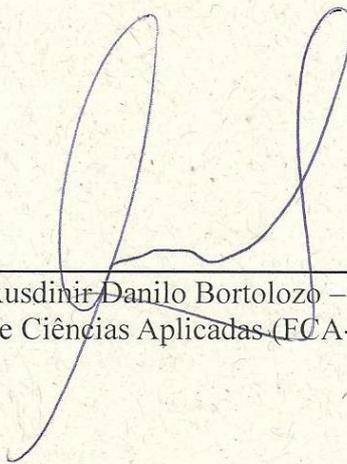
Título: Estudo do processo de texturização em amostras do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopadas com o composto $(\text{YTa})_{0,5}\text{BaO}_3$.

Natureza: Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Manufatura

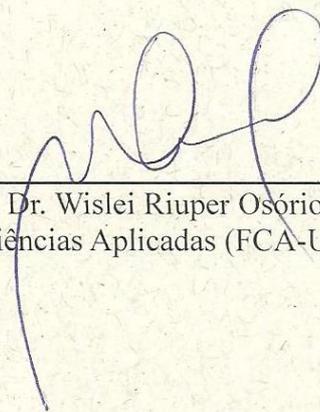
Instituição: Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas

Aprovado em: 19/11/2014

BANCA EXAMINADORA

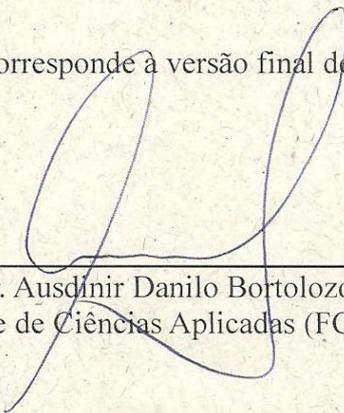


Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo – Orientador
Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA-UNICAMP)



Prof. Dr. Wislei Riuper Osório
Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA-UNICAMP)

Esse exemplar corresponde a versão final de monografia aprovada



Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo – Orientador
Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA-UNICAMP)

Sumário

Resumo	4
Abstract.....	4
1. Introdução	4
1.1 Histórico da Supercondutividade	4
1.2 Principais propriedades dos supercondutores	6
1.2.1 Supercondutores tipo I	7
1.2.2 Supercondutores tipo II	7
1.3 Aplicações dos Supercondutores	8
1.3.1 Fitas Supercondutoras	9
1.3.2 Cabos Supercondutores	10
2. Desenvolvimento.....	11
2.1 Processos de Texturização	11
2.2 Composto Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	11
3. Metodologia	13
4. Resultados e Discussões.....	14
4.1 Microestrutura	14
4.2 Caracterização Elétrica	19
4.3 Densidade de Corrente Crítica	23
5. Conclusão	25
6. Referências	25

Resumo

No presente trabalho são produzidas amostras do sistema supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) dopadas com diferentes proporções do composto $\text{Y}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{BaO}_3$ (YTaBa) a fim de analisar e comparar os respectivos comportamentos microestrutural e cristalográfico. Os resultados demonstraram uma diminuição da temperatura de transição peritética de 1020°C do composto Y123 puro para aproximadamente 940°C da amostra dopada com 2% em massa do composto YTaBa o que sugere que essa fase pode ser diluída na matriz supercondutora devido a uma propriedade termodinâmica mista entre a fase Y123 e fase perovskita YTaBa ou as propriedades coligativas que afetam o equilíbrio termodinâmico da fase Y123 e faz com que o comportamento da temperatura de transição peritética seja proporcional a fração molar de Ta.

Palavras chaves: Engenharia de Manufatura, Condutores eletrônicos, Composto.

Abstract

In this present work are produced samples of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) system doped with different proportions of the composite $\text{Y}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{BaO}_3$ (YTaBa) in order to analyze and compare their microstructural and crystallographic behavior. The results demonstrates a decrease in peritectic temperature, from 1020°C for pure Y123 to approximately 940°C for the sample doped with 2% weight of the composite YTaBa that suggests this phase can be diluted in the superconducting matrix due to a mixed thermodynamic property between the Y123 phase and YTaBa perovskite phase or colligative properties that affect Y123 phase thermodynamic equilibrium and causes the behavior of the peritectic temperature is proportional to the Ta molar fraction.

Key words: Manufacturing engineering, Eletronic conductors, Composite.

1. Introdução

1.1 Histórico da Supercondutividade

Todos os materiais, em condições normais, possuem resistência à passagem de corrente elétrica. Tal resistência é conhecida como resistividade elétrica e tem intensidade de acordo com a natureza da ligação química do material. Materiais cerâmicos e poliméricos possuem alta resistência à

passagem da corrente elétrica. Já os metais permitem a passagem da corrente elétrica com mais facilidade (CALLISTER, 2012)

A propriedade de condução elétrica nos metais é devido a presença de elétrons livres originários da ligação metálica, sendo que esses sofrem pouca atração por parte do núcleo dos átomos, podendo se movimentar mais facilmente pela rede cristalina, tornando os metais bons condutores de eletricidade. Porém quanto maior a temperatura, maior a agitação dos átomos e mais difícil se torna a passagem de corrente elétrica. Essa é a razão pela qual a resistência elétrica de um metal aumenta com a temperatura (DIAS, 1999).

Se a resistividade elétrica de um metal aumenta com o aumento da temperatura, então o contrário também poderia ser verdadeiro, ou seja, se a temperatura diminuir, a agitação dos átomos diminui, facilitando a passagem da corrente elétrica até o ponto em que a corrente pudesse se mover sem nenhuma resistência. Em 1911, o físico Heike Kamerlingh Onnes, em seu laboratório na Holanda, investigando as propriedades elétricas do mercúrio a temperaturas muito baixas, observou que a resistência elétrica de um tubo capilar de mercúrio desaparecia abruptamente abaixo de 4,2 K. Onnes acabara de descobrir um novo estado da matéria, que ele mesmo denominou de supercondutividade (ONNES, 1911).

A partir de então, o termo supercondutores vem sendo usado para denotar todos os materiais que perdem a resistência à passagem de corrente elétrica, abaixo de uma certa temperatura crítica, T_C . A partir da descoberta de Onnes, a supercondutividade foi procurada em vários materiais, principalmente nos metais que são bons condutores de eletricidade. Até 1986 a T_C recorde estava com a liga nióbio e germânio em 23,2 K (BRANÍCIO, 2001).

Em 1986, a supercondutividade foi anunciada por Alex Muller e George Bednorz no composto cerâmico $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, com uma T_C de 38 K. Tal descoberta foi surpreendente já que as cerâmicas não são boas condutoras de eletricidade. Porém esse fato despertou interesse de outros pesquisadores quanto à supercondutividade em outros materiais cerâmicos. Em 1987 os físicos americanos M. K. Wu. et al. descobriram o sistema composto por Y-Ba-Cu-O com T_C de 93 K, temperatura que está acima do nitrogênio líquido. O composto $Hg_{0,8}Tl_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,33}$ possui a atual temperatura crítica recorde

de 138 K. Esses últimos materiais foram classificados como supercondutores de alta temperatura e, devido a descoberta desses, a supercondutividade em compostos metálicos foi deixada de lado durante um longo período. Entretanto, em 2001 foi descoberta a supercondutividade no composto MgB_2 a 39 K, ou seja, 16 K maior que qualquer outro supercondutor metálico conhecido até então (DUBIEL, 2005).

Em 2008, um grupo de pesquisadores japoneses descobriu a existência de supercondutividade em camadas do composto ferro-arsênio com temperatura de transição de 26 K. Nos anos seguintes foram obtidos materiais do mesmo composto com temperaturas críticas de até 55 K e, em seguida, foi descoberto o primeiro composto supercondutor à base de Fe-As livre de oxigênio com uma T_C máxima em torno de 38 K, o que suscitou a busca de materiais intermetálicos com T_C 's cada vez mais altas (NORMAN, 2008 e GARITEZI, 2011)

1.2 Principais propriedades dos supercondutores

Além da característica em não oferecer resistência à passagem de corrente elétrica, os materiais supercondutores também não dissipam energia, ou seja, uma corrente elétrica contínua pode permanecer circulando por um tempo indefinido (BRANÍCIO, 2001).

A aplicação de um campo magnético externo ao material provoca uma redução da temperatura na qual a resistência se anula. Se o campo for suficientemente alto ocorrerá a supressão total do estado supercondutor e o material adquire um comportamento elétrico normal. Isso mostra a existência de um campo magnético crítico, H_C , em função da temperatura acima do qual o estado condutor é desestabilizado. Essa existência de um campo magnético crítico sugere que a supercondutividade e o magnetismo são fenômenos mutuamente excludentes (OSTERMANN E PUREUR, 2005).

Outra propriedade observada é que o estado supercondutor é destruído se a amostra for percorrida por uma corrente contínua superior a um certo valor crítico que depende das características de cada material. Nos supercondutores este valor máximo de corrente está relacionada ao campo magnético por ela mesmo induzido e é denominada densidade de corrente crítica, j_c (OSTERMANN E PUREUR, 2005).

Desde a descoberta de Onnes até 1933, em que não foram feitos muitos avanços significativos na área da supercondutividade, acreditava-se que o comportamento magnético de um condutor perfeito fosse válido para um supercondutor. Porém, em 1933, os alemães Karl Walther Meissner e Robert Ochsenfeld verificaram que as propriedades reais de um supercondutor não são equivalentes as de um condutor perfeito. Eles descobriram que a distribuição do campo magnético no interior de um supercondutor é nulo, pois as linhas de indução são expulsas espontaneamente do interior do material supercondutor, caracterizando diamagnetismo perfeito. Uma vez que o sistema se encontra abaixo da T_C , haverá expulsão do campo magnético, quer ele tenha sido aplicado antes ou depois do resfriamento. Esse fenômeno foi denominado efeito Meissner (COSTA E PAVÃO, 2012).

O efeito Meissner é observado em todos os supercondutores se o campo aplicado for suficientemente fraco, na ordem de 10^{-5} emu. No entanto, é observado dois tipos de comportamento frente a aplicação de outros campos magnéticos que permitem a classificação de dois tipos de supercondutores, explicados a seguir.

1.2.1 Supercondutores tipo I

Os supercondutores do tipo I são formados principalmente pelos metais e por algumas ligas que, em geral, são condutores de eletricidade à temperatura ambiente. Além disso, possuem temperatura crítica extremamente baixa, geralmente abaixo de 30 K (BRANÍCIO, 2001).

Essa classe de supercondutores apresenta uma transição bastante abrupta entre o estado normal e o estado supercondutor. No estado supercondutor apresenta de forma quase perfeita o efeito Meissner. Contudo, para campos externos superiores ao campo magnético crítico, H_C , o material perde as propriedades supercondutoras, transitando para o estado normal. O valor do campo magnético crítico depende da temperatura e é nulo quando o material se encontra à temperatura crítica (ARSÊNIO, 2012).

1.2.2 Supercondutores tipo II

Os supercondutores do tipo II são formados por ligas metálicas e outros compostos. As temperaturas críticas associadas a esse tipo de supercondutores em geral são mais altas que as dos supercondutores do tipo I,

como é o caso das cerâmicas baseadas em óxidos de cobre (BRANÍCIO, 2001).

Estes supercondutores não possuem uma transição abrupta entre os estados normal e supercondutor. Na fase de transição existe um estado misto, caracterizado por permitir a coexistência do estado supercondutor e do estado normal no material. Apresentam efeito Meissner, repelindo as linhas de fluxo magnético do seu interior até um determinado campo crítico H_{C1} . Acima desse campo crítico ocorre o fenômeno da penetração das linhas de fluxo no interior do material, provocando a coexistência dos estados normal e supercondutor, conhecido como estado misto ou estado de vórtices. Quanto mais elevado for o campo externo, maior a penetração de fluxo no material, até que, em um determinado campo H_{C2} , o material perde praticamente todas as propriedades supercondutoras, voltando ao estado normal (ARSÊNIO, 2012).

Pensando em todas as propriedades em conjunto, tem-se que a supercondutividade consiste em um estado da matéria que depende de três grandezas físicas: a densidade de corrente j , o campo magnético H e a temperatura T . A relação entre j , H e T designa-se por espaço de fases e representa os limites físicos da supercondutividade.

1.3 Aplicações dos Supercondutores

As propriedades de um determinado material supercondutor devem ser consideradas quando seu potencial é avaliado para utilização em aplicações tecnológicas. Os três parâmetros mais importantes a serem maximizados são a temperatura crítica (T_C), a indução magnética superior (H_{C2}), e a densidade de corrente crítica (j_C). Além desses, outros fatores adicionais também devem ser considerados como as propriedades mecânicas, a metalurgia e o custo (OSTERMANN E PUREUR, 2005).

A maioria das aplicações dos supercondutores se vale da resistividade nula, pois em alguns aparelhos elétricos pode significar eficiência máxima, como é o caso dos geradores de eletricidade e dos cabos de transmissão (BRANÍCIO, 2001).

Uma das forças motrizes da supercondutividade aplicada é em relação ao desenvolvimento de fios supercondutores capazes de conduzir altas correntes em altos campos magnéticos. Apesar dos esforços no desenvolvimento de

novos supercondutores, o NbTi é o mais importante para aplicações em médios campos e fabricado em escala industrial (RENOSTO E RIBEIRO, 2007).

A seguir serão tratados duas aplicações dos materiais supercondutores que também se valem da resistividade nula, bem como seu processamento e importância tecnológica.

1.3.1 Fitas Supercondutoras

As fitas supercondutoras vem sendo utilizadas em dispositivos de energia. Atualmente existem duas gerações de fitas supercondutoras com diferentes características entre elas, porém ambas podem ter isolamento elétrico ao longo da sua superfície.

As fitas da primeira geração (1G) são formadas por filamentos de BSCCO (Bismuto-Estrôncio-Cálcio-Cobre-Oxigênio) embebidos em uma matriz de prata, o que confere maior flexibilidade e robustez mecânica à fita. Porém, ainda existe um limite mínimo de raio de flexão (na ordem de dezenas de milímetros) até onde as propriedades supercondutoras da fita não se degradam. Comercialmente existem duas fases, a Bi-2212 e a Bi-2223, tendo como temperaturas críticas aproximadamente 90 K e 110 K, respectivamente (MUKOYAMA *et al*, 2006).

As fitas da segunda geração (2G), conhecidas como condutores revestidos a Y123 (Ítrio-Bário-Cobre-Oxigênio), são fitas constituídas à base de filmes finos depositados sobre substratos. Estas apresentam campos, temperaturas e densidades de corrente críticas superiores às fitas 1G, além de melhores propriedades mecânicas e, por isso, também são mais caras (MUKOYAMA *et al*, 2006).

MUKOYAMA *et al*. (2006) investigaram o uso de fitas de YBCO para produção de um cabo de supercondutor de alta temperatura. Foi verificado que a fita de YBCO é mecânicamente mais forte do que uma fita de BSCCO para suportar as tensões do processo de fabricação de cabos. A fita de YBCO também suportou o excesso de corrente de carga que pode ocorrer no caso de um curto-circuito acidental. Além disso, a corrente crítica e as perdas de corrente alternada foram medidas no supercondutor YBCO e verificado maior poder que pode não só ser mais viável que o supercondutor BSCCO, mas também mais eficaz em termos de custos e danos ao meio ambiente (MUKOYAMA *et al*, 2006).

1.3.2 Cabos Supercondutores

Os cabos supercondutores constituem uma alternativa aos cabos convencionais de transporte de energia pois, como apresentam melhor condutividade elétrica, as perdas por efeito Joule são reduzidas e as quedas de pressão ao longo do cabo são baixas. Além disso, podem transmitir até 10 vezes mais energia que os cabos tradicionais de cobre (ARSÊNIO, 2012).

Entretanto, algumas características ainda precisam ser analisadas em relação aos cabos supercondutores, tais como reduzir o custo de produção, melhorar a resistência à corrosão e obter uma maior tensão de ruptura, de forma a suportar elevados esforços mecânicos e térmicos (ARSÊNIO, 2012).

Aplicações comerciais e científicas de cabos supercondutores são dominadas pela liga nióbio titânio que foi o primeiro material a ser aplicado em larga escala com boa resistência e ductilidade, além de ser relativamente barato. Comercialmente, a aplicações dessa liga se vale das propriedades magnéticas, pois é usada na medicina em imagens de ressonância magnética. Outra liga que vem sendo aplicada como cabo supercondutor é a Nb_3Sn que, além de ser usada para imagens de ressonância magnética, também é usada em ressonância magnética nuclear (SCHULTZ, 2002).

Os cabos supercondutores são fabricados a partir dos fios ou fitas supercondutoras. Nos fios supercondutores, à medida que a corrente crítica por área de secção transversal está limitada pelas propriedades do material, a quantidade de corrente transportada é reduzida se o filamento estiver com um empescoamento local de diâmetro menor e a corrente pode ser transferida para filamentos adjacentes. Isso impõe um nível muito elevado de controle de qualidade sobre o processamento dos fios. O grau de uniformidade dos filamentos para composição de cabos supercondutores é refletida na nitidez da transição supercondutora com o aumento da corrente (LEE, 2002).

A proposta desse trabalho é analisar o sistema composto por Y-Ba-Cu-O, suas características e aplicações e também melhorar suas propriedades de transporte por meio do processo de texturização. Para isso, três amostras do composto YBCO foram produzidas e cada uma delas foi dopada com uma proporção diferente do composto $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ (YTaBa) a fim de comparar o comportamento microestrutural e cristalográfico entre elas, melhorando o

processo de texturização e verificando alterações na temperatura de transição peritética das amostras dopadas em relação ao Y123 puro.

2. Desenvolvimento

2.1 Processos de Texturização

Os materiais policristalinos são constituídos de pequenos cristais denominados grãos. Cada grão tem orientação cristalográfica diferente dos seus vizinhos e essas orientações podem estar distribuídas de forma aleatória ou concentrada ao redor de alguma orientação particular. Nesta última condição, o agregado policristalino apresenta *orientação preferencial* ou *textura* (PADILHA, 2005).

O processo de texturização é realizado para que os grãos atinjam uma orientação preferencial. No caso dos supercondutores, essa orientação preferencial permite que os grãos fiquem em um alinhamento correto para aumentar a densidade de corrente crítica (CHATEIGNER et al, 1991).

Segundo MURAKAMI (2000), para a aplicação industrial de muitos dos supercondutores, dois parâmetros importantes devem ser considerados e melhorados: a densidade de corrente crítica e tamanho do grão. Então, o processo de texturização nos supercondutores é útil, pois alinha os grãos em uma orientação preferencial permitindo que a corrente circule mais facilmente, aumentando a densidade de corrente crítica.

No ítem a seguir tem-se a descrição do composto supercondutor YBCO, como seus processos de fabricação e também as técnicas de texturização para tal material, considerando a importância da texturização nas propriedades de transporte.

2.2 Composto Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Desde a descoberta do composto YBaCuO com supercondutividade à uma temperatura de transição acima da temperatura de ebulição do Nitrogênio, um grande esforço tem sido feito para aplicar esse novo material. Infelizmente, muitas aplicações foram prejudicadas pela baixa densidade de corrente crítica (j_c) de tal composto e que ocorre devido à presença de ligações fracas entre os grãos em óxidos supercondutores. A presença de uma fase impura e de defeitos nos contornos de grão são responsáveis por esse fraco acoplamento entre os grãos. Para aumentar a j_c é necessário a fabricação de amostras com

grãos bem orientados e muitos ensaios estão sendo conduzidos a fim de orientar tais cristais, porém parece difícil eliminar as ligações fracas aplicando apenas os processos de sinterização convencionais (MURAKAMI *et al.*, 1989).

Para a preparação de um volume de amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ para aplicação, uma boa textura é essencial. A presença de contornos de grão de baixo e alto ângulos pode gerar efeitos prejudiciais na circulação das supercorrentes, principalmente em aplicações em grandes campos (KOBLSCHKA-VE NEVA *et al.*, 2003).

Segundo MURAKAMI *et al.* (1989), o uso do processo de solidificação é um possível meio para obtenção de estruturas bem texturizadas do composto YBCO e com boas propriedades supercondutoras.

A texturização à quente do sistema Y-Ba-Cu-O é considerada a melhor técnica para a preparação de um certo volume de supercondutor. As mais frequentes técnicas de texturização são os métodos de fabricação por *Quench and Melt Growth* (QMG) e *Powder Melting Process* (PMP). As técnicas diferem em relação aos precursores que servem como fonte para o sistema $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{L}(3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO})$, de onde o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado cresce. A escolha dos precursores influencia fortemente no mecanismo de crescimento e na microestrutura do produto resultante e, conseqüentemente, nas suas propriedades elétricas e magnéticas (PLESCH *et al.*, 2000)

A texturização do composto YBCO é um processo conhecido para a produção de amostras de massa monolítica, mas a fim de aumentar ainda mais o tamanho das pastilhas, é necessário um conhecimento detalhado do mecanismo de crescimento. Durante o processamento por fusão, partículas de Y_2BaCuO_5 (Y211) são formadas e, na a texturização, estas interagem com a frente de crescimento de YBCO, formando partículas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Y123) (KOBLSCHKA-VE NEVA *et al.*, 2003).

No estado de crescimento, o Y123 tem uma estrutura tetragonal e não é um composto supercondutor. Quando o oxigênio é incorporado à estrutura do Y123 por meio da texturização, este sofre uma transformação de fase e passa de uma estrutura tetragonal para uma estrutura ortorrômbica e se torna supercondutor. Infelizmente a taxa de difusão do oxigênio é baixa, ocasionando um longo tempo para oxigenar totalmente os cristais Y123 (MURAKAMI, 2000).

Muitos estudos tem sido feitos para melhorar a microestrutura desse material e conseqüentemente sua capacidade de transportar correntes elevadas. No entanto, em amostras policristalinas este valor reduz significativamente, devido ao fraco acoplamento entre grãos (*weak links*), logo torna-se imprescindível o controle microestrutural desse material. OLIVEIRA *et al.* (2005) demonstraram que a adição Ta₂O₅ diminui a temperatura de peritético do composto matriz Y123, porém a fase Ta₂O₅ não é solubilizada pela matriz fato esse que sugere uma propriedade de mistura (coligativa).

Os resultados obtidos por BORTOLOZO *et al.* (2004) revelaram que na dopagem de Ta no YBa₂Cu₃O_{7-δ} os íons Ta substituem os locais de ítrio em determinadas condições e isso resulta em uma queda na temperatura de transição peritética, o que sugere que o material dopado pode ser texturizado em temperaturas menores que a do Y123 puro.

3. Metodologia

Para a produção do composto supercondutor YBCO foi realizado processamento por metalurgia do pó a partir de óxido de ítrio (Y₂O₃), carbonato de bário (BaCO₃) e óxido de cobre (CuO). A reação química que ocorre partindo desses três compostos é:



As devidas proporções de cada um dos produtos que foram misturados até formar um pó homogêneo que foi colocado em uma matriz e compactado em uma prensa hidráulica com uma pressão de aproximadamente 220 KPa . Da matriz saiu uma pastilha (com diâmetro de 20 mm e altura, aproximadamente, 2 mm) que foi introduzida em um forno para realização do primeiro tratamento térmico denominado Calcinação que consiste em inserir a amostra em um forno de modo que a temperatura aumente 10°C/min até atingir a temperatura de 880°C, mantendo-se ali por 24 horas e depois a temperatura diminui 10°C/min até a temperatura ambiente. Com isso, a amostra libera uma quantidade de dióxido de carbono devido à reação química.

Após a Calcinação, a pastilha foi triturada até tornar-se pó, colocado na matriz e compactado novamente com pressão de aproximadamente 220 KPa,

formando outra pastilha com as mesmas dimensões da primeira que foi colocada no forno para o segundo tratamento térmico denominado Sinterização, que consistiu no aquecimento à uma taxa de 10°C/min até atingir a temperatura de 900°C, mantendo-se ali por 24 horas e posterior resfriamento à uma taxa de 10°C/min até a temperatura ambiente.

Após a Sinterização, a pastilha foi retirada do forno e, novamente, triturada. Em seguida, a amostra foi misturada com 2% em massa de $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ (YTaBa). Em seguida a amostra foi compactada e seguiu para a segunda Sinterização, com parâmetros similares aos da primeira Sinterização.

Por fim, a amostra passou pelo último tratamento térmico, denominado Texturização, que consiste no aquecimento da amostra com um fluxo de oxigênio. Com isso, a microestrutura se altera de tetragonal para ortorrômbica resultando em uma amostra com grãos bem orientados, permitindo que a amostra seja um supercondutor.

Além dessa amostra com 2% em massa de YTaBa, também foram feitas outras duas amostras seguindo o mesmo procedimento, porém com 3% e 4% em massa de YTaBa, respectivamente.

4. Resultados e Discussões

Como descrito anteriormente, todas as amostras foram dopadas, ou seja, receberam porcentagens em massa do composto $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$. Essa dopagem interfere no crescimento dos grãos, na densidade de corrente crítica (j_c) e também na temperatura crítica (T_c) em amostras policristalinas de Y123. Além disso, o composto YTaBa pode ser considerado efetivo como centros de aprisionamento de vórtices na textura do Y123 e esta dopagem diminui a temperatura de transformação peritética durante a texturização. Foram produzidas amostras com 2%, 3% e 4% em massa de YTaBa para comparar essa diminuição da temperatura de transformação peritética como uma função da mistura YTaBa e, conseqüentemente, melhorar o processo de texturização.

4.1 Microestrutura

A figura 1 mostra o difratograma da texturização da amostra com 2% em massa da fase YTaBa em que é possível observar todas as reflexões ($00l$). A

figura 2 mostra o grau de textura desta mesma amostra avaliado pela varredura ω em torno da reflexão de Bragg (005) na qual observa-se a excelente textura axial atingida pelo material após tratamento de texturização e também que a largura a meia altura é de aproximadamente 0.5° , ou seja, os contornos de alto ângulo não são superiores a 4° , o que é necessário para um supercondutor de alta performance.

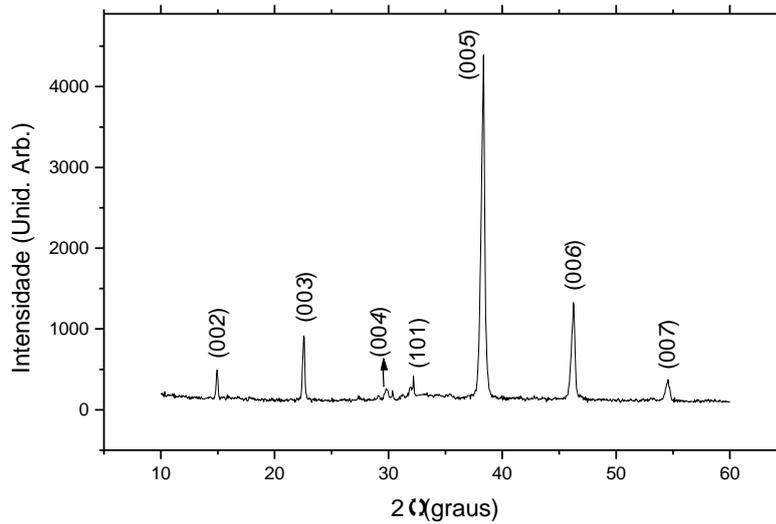


Figura 1: Difratoograma da amostra texturizada com 2% em massa da fase YTaBa, mostrando que o material está orientado na direção (001).

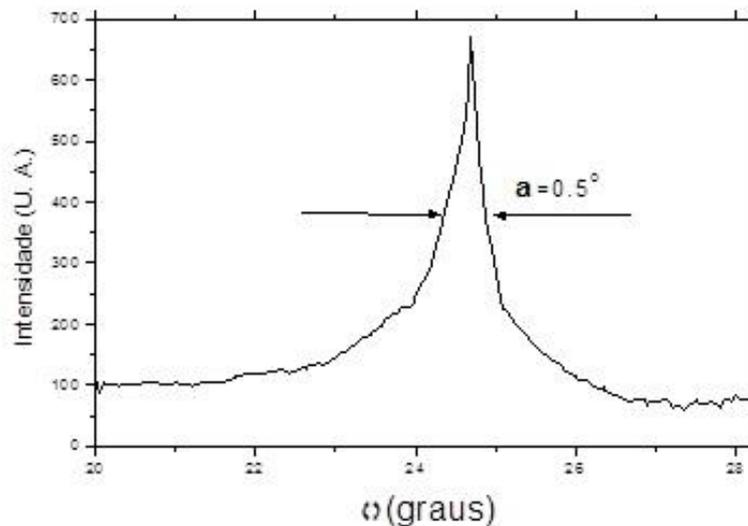


Figura 2: Varredura ω em torno da reflexão de Bragg (005), para amostra com 2% em massa da fase YTaBa de mistura.

A figura 3 mostra uma micrografia da amostra com 2% em massa da fase YTaBa em que pode-se observar a densificação atingida pelo material e também a fase YTaBa dentro da matriz de Y123 com distribuição homogênea na matriz supercondutora. Essa distribuição foi analisada mais cuidadosamente através de EDS, apenas com a fase supercondutora Y123 e a fase adicional $(Y,Ta)_{0,5}BaO_3$, com tamanho na ordem de décimo de micrômetros. Essa distribuição sugere que esta fase pode se comportar como centro de aprisionamento de vórtices que trata-se do fenômeno em que as linhas de força magnética ficam “presas” dentro do supercondutor do tipo II.

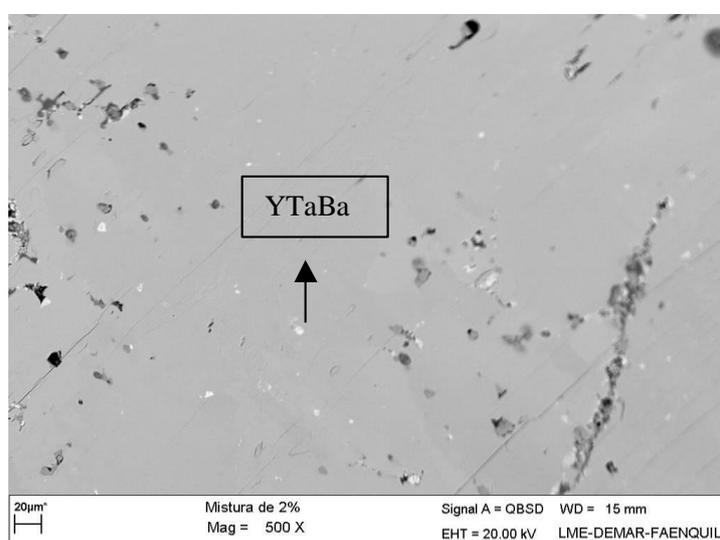


Figura 3: Micrografia da amostra com 2% em massa da fase YTaBa de mistura, mostrando boa distribuição da fase YTaBa.

A figura 4 mostra uma micrografia de uma amostra com 3% em massa da fase YTaBa. Também observa-se neste caso a distribuição homogênea da fase YTaBa pela matriz supercondutora. Entretanto, verifica-se maior quantidade de poros que na figura 3 e também o surgimento de pequena segregação de fase verde (Y_2BaCuO_5) que são os contrastes mais escuros na figura e que indica reação peritética incompleta. Isto ocorre porque com este nível de mistura a temperatura de transformação peritética é inferior a temperatura da amostra com 2% em massa de mistura.

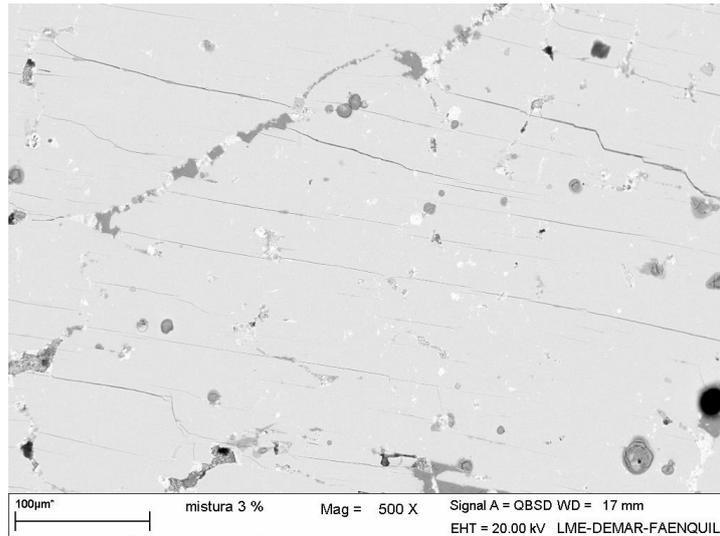


Figura 4: Micrografia de uma amostra com 3% em massa de mistura da fase YTaBa na fase supercondutora Y123.

Na figura 5 é mostrada a micrografia de uma amostra com 4% em massa de YTaBa. Nesta figura observa-se a segregação de “clusters” de YTaBa distribuída de maneira mais heterogênea. Esta segregação existe também nos contornos de grão e isso afeta nas propriedades de transporte do material supercondutor.

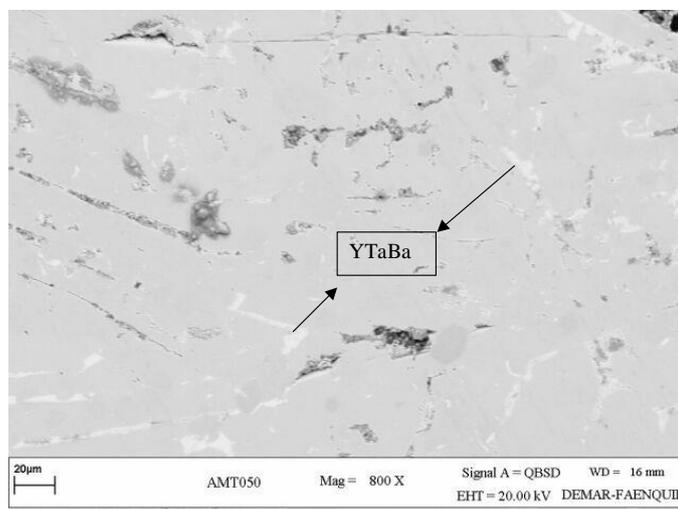


Figura 5: Micrografia da amostra com 4% em massa da fase YTaBa de mistura.

Os difratogramas das amostras de 2% e 3% em massa são semelhantes. Porém, o difratograma da amostra com 4% em peso apresenta grau de textura inferior, revelando o pico referente ao plano (103) bastante intenso como mostra a figura 6.

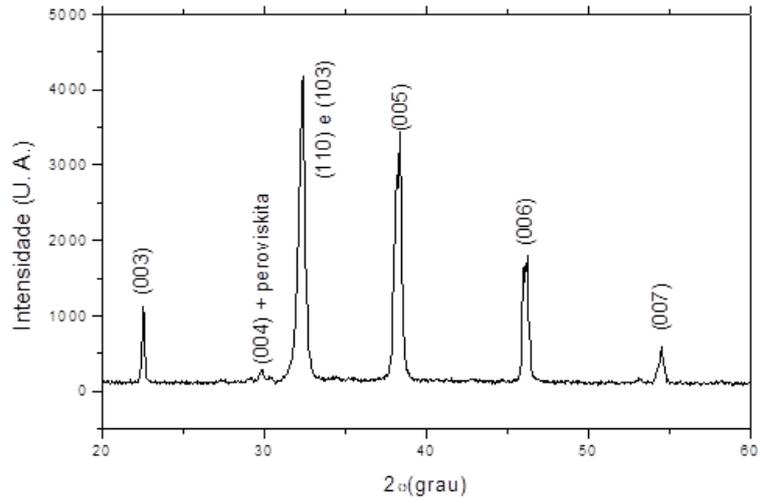


Figura 6 – Difratoograma da amostra com mistura de 4% em massa da fase YTaBa.

Para verificar o grau de textura biaxial das três amostras, foram construídas figuras de pólo, num aparelho da Rigaku® com goniômetro de textura no IPEN em São Paulo. Para esta construção o pólo foi fixado na posição do pico (103). Essa escolha foi feita pois os picos da família $(h0l)$ formam um ângulo de aproximadamente 45° com relação aos planos da família $(00l)$, que são os planos de interesse neste trabalho. Para a composição de mistura de 2% em massa da fase YTaBa a textura biaxial pode ser vista na figura 7(a) em que a varredura foi feita de 40° até 50° , com o centro fixado no plano (103) e cada intervalo corresponde ao valor de $1,25^\circ$. Assim, verifica-se que em 45° surgem lóbulos correspondentes aos planos da família $(00l)$ perfeitamente simétricos que revelam a excelente textura biaxial atingida nesta amostra. O resultado apresentado pela amostra com 3% em massa de mistura é semelhante ao exibido pela amostra de 2%. Entretanto, para a amostra com 4% em massa de mistura, cuja varredura foi feita entre 0° e 90° , observa-se outras contribuições que não são somente contribuições da família $(00l)$, conforme apresentado na figura 7(b). Estes resultados sugerem que a melhor mistura, tanto do ponto de vista cristalográfico, quanto do ponto de vista microestrutural, está próxima de 2% em massa de mistura da fase de estrutura perovskita (YTaBa) com a fase supercondutora Y123. Uma distribuição mais fina e homogênea da fase YTaBa distribuída na matriz supercondutora, pode proporcionar centros de

aprisionamento de vórtices mais efetivos, como no caso da amostra com 2% em peso de mistura.

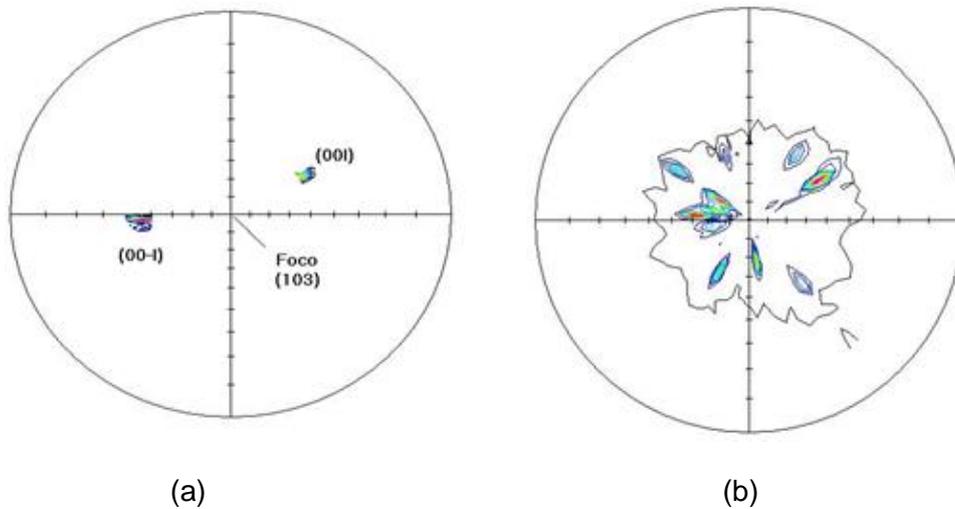


Figura 7: (a) Figura de pólo da amostra com 2% em massa de mistura, revelando excelente textura biaxial e (b) Figura de pólo da amostra com 4% em massa de mistura, mostrando uma textura mais pobre quando comparada a amostra de 2%.

4.2 Caracterização Elétrica

Com o objetivo de verificar a dependência das propriedades de transporte com o nível de mistura da fase de estrutura perovskita YTaBa, todas as amostras foram submetidas à caracterização elétrica, através do método convencional das quatro pontas, com a montagem dos contatos elétricos. A figura 8 mostra o comportamento resistivo de uma amostra com a mistura de 2% em peso da fase YTaBa com campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 1,0T$ e com campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 9T$. É bastante claro que a amostra suporta campos relativamente altos sem sofrer um aumento significativo na transição supercondutora. Isso indica que a segregação da fase YTaBa comporta-se como centros efetivos de aprisionamento de vórtices, como esperado.

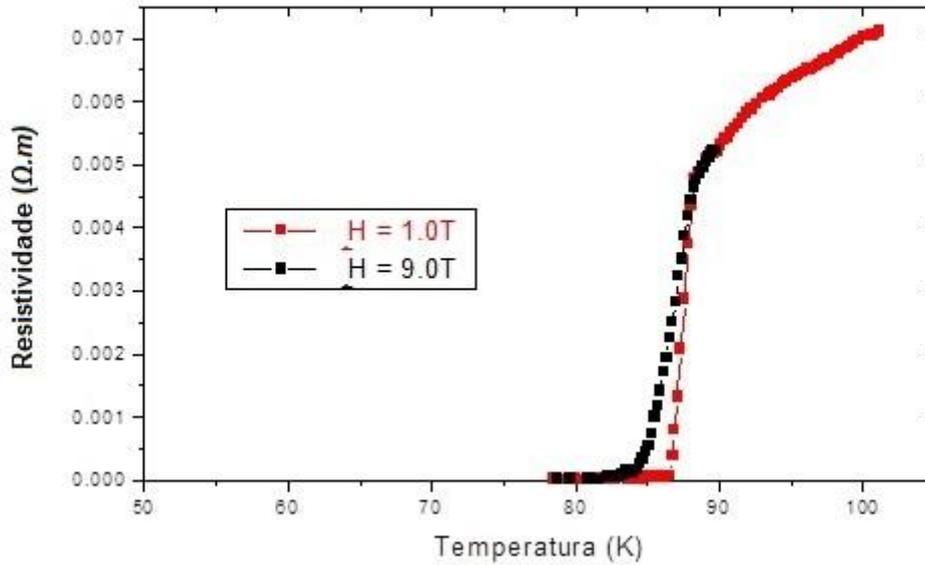


Figura 8: Dependência da resistência elétrica em função da temperatura e do campo magnético aplicado, para uma mistura de 2%.

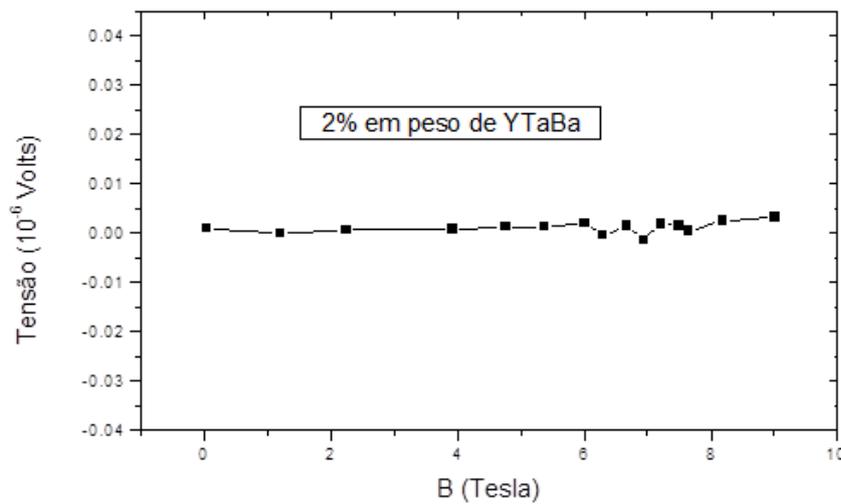


Figura 9: Dependência da tensão elétrica em função do campo magnético aplicado, mostrando o estado supercondutor dentro de todo o intervalo de campo magnético medido na temperatura de 77K.

A figura 9 comprova a eficiência da fase YTaBa como centro de aprisionamento de vórtices, pois observa-se que para campos aplicados dentro do intervalo compreendido entre 0 e 10 T, o material ainda exibe o comportamento supercondutor na temperatura de 77 K.

A figura 10 mostra uma medida da resistividade em função da temperatura sem campo magnético aplicado, para as direções de correntes paralelas e

perpendiculares ao plano “ab”, para uma amostra com 3% em massa de mistura. Neste caso, o comportamento resistivo é dependente da direção da corrente aplicada. Estes resultados são consistentes com as medidas de difração de raios X, e de figuras de pólo, que indicam forte orientação cristalográfica.

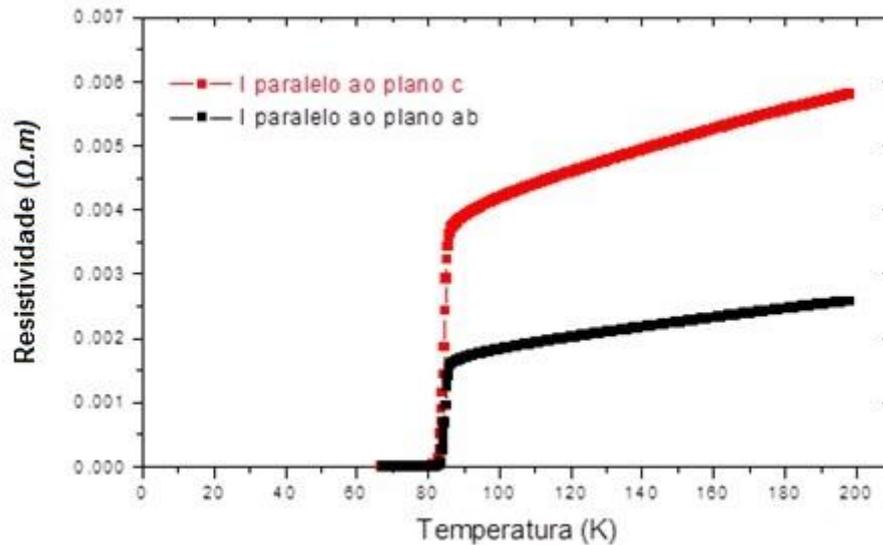


Figura 10: Dependência da resistividade com a direção da corrente elétrica aplicada para uma mistura de 3%, mostrando a anisotropia da amostra.

Embora o comportamento resistivo indique a excelente qualidade da amostra com 3% de mistura, o comportamento da tensão elétrica em função do campo magnético aplicado é inferior ao da amostra com 2% de mistura. Esta diferença pode ser atribuída à qualidade da microestrutura desta amostra, que é inferior à de 2%. Estes resultados observados na figura 11, que mostra a dependência da tensão elétrica com o campo aplicado, indicando que em campos da ordem de $\mu_0 H = 7.0$ T, existe uma dissipação que está associada com os movimentos dos vórtices.

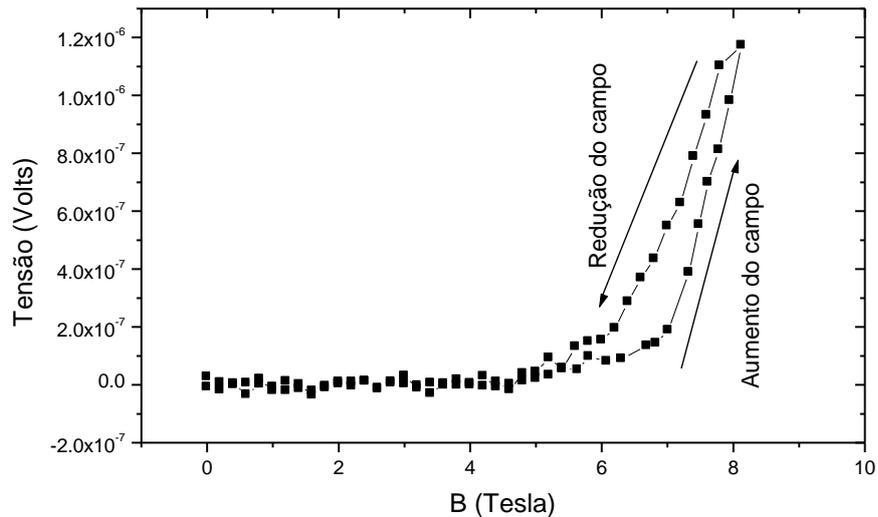


Figura 11 – Curva de histerese do campo magnético aplicado.

Embora a curva exiba um comportamento dissipativo acima de $\mu_0 H = 7.0T$, o valor de tensão é ainda inferior a 1V. Este valor é comumente usado como critério de corrente crítica em aplicações, pois a potência dissipada é inferior a microwatts. Além disso, a histerese é pequena e ocorre no sentido anti-horário, indicativo de vórtices Abrikosov, e, portanto ocorrem na região intragranular, indicando ausência de fraco acoplamento. Este resultado é mais uma forte evidência que a fase YTaBa é eficiente como centro de aprisionamento de vórtices.

Na figura 12, mostram-se as medidas do comportamento resistivo em função da temperatura e sem campo aplicado, para correntes paralelas e perpendiculares ao plano “ab”, para uma amostra com 4% em peso de mistura da fase YTaBa. Os resultados também indicam a texturização atingida pela amostra. Entretanto, a qualidade de transporte desta amostra é muito diferente das outras misturas (2% e 3%). Constata-se que a qualidade é inferior tanto na temperatura de transição supercondutora, quanto na largura de transição. Para a direção paralela ao plano ab a largura é de aproximadamente 3 K, enquanto para a direção perpendicular ela fica em torno de 7 K. Estes resultados são inferiores às outras misturas, o que indica qualidade bastante inferior tanto do ponto de vista microestrutural quanto cristalográfica desta amostra. Como citado anteriormente, na micrografia apresentada na figura 5 são observados

“clusters” da fase de estrutura perovskita YTaBa, tanto na região intragranular, quanto nos contornos de grão da fase Y123.

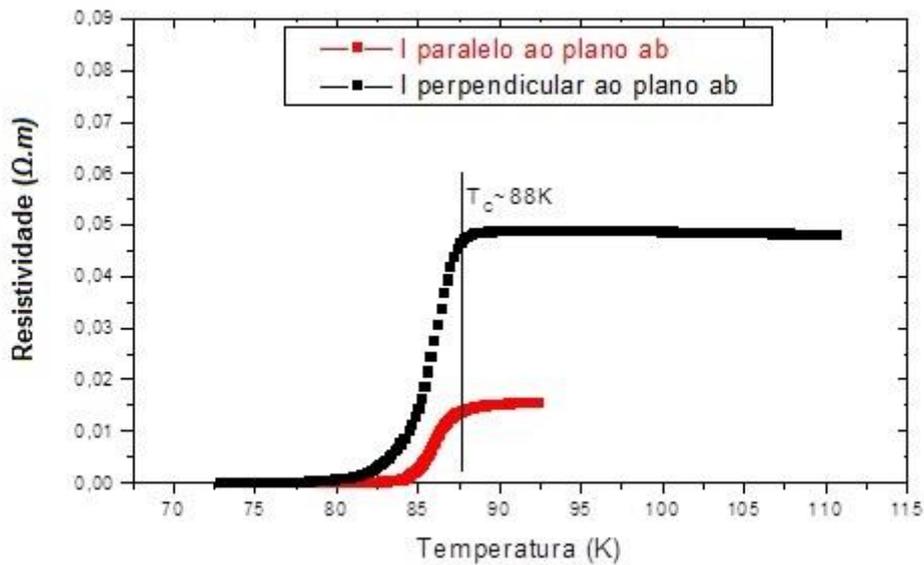


Figura 12: Resistividade em função da temperatura para correntes aplicadas em direções diferentes, revelando novamente a forte anisotropia do material numa amostra com 4% de mistura.

4.3 Densidade de Corrente Crítica

Agora será apresentado o resultado obtido para o valor da densidade de corrente crítica, utilizando o modelo de Bean para uma amostra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com a mistura de 2% em massa da fase de estrutura perovskita YTaBa. Estas medidas foram feitas no Instituto de Física da Unicamp, num equipamento PPMS (Properties Physical Measurements System) da Quantum Design.

Na figura 13 representa-se a curva de histerese magnética ($M \times H$) para a amostra com 2% de mistura.

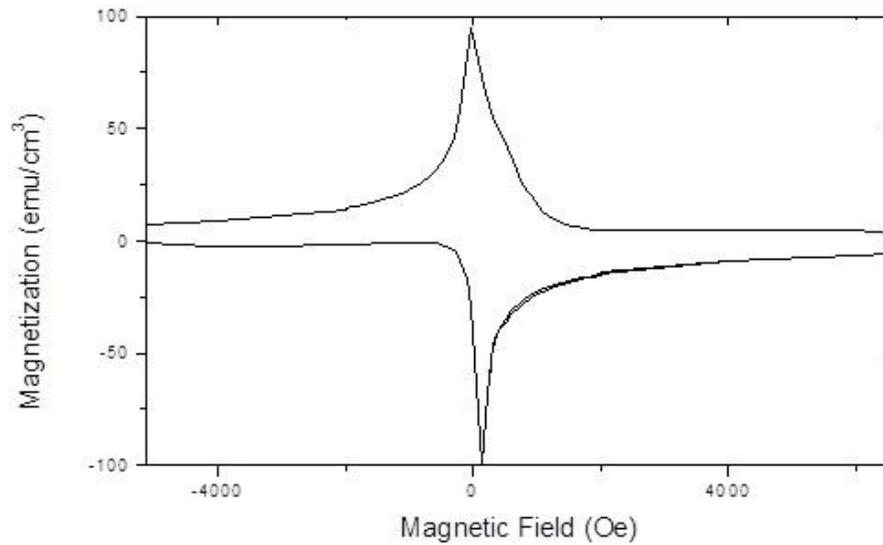


Figura 13 – Loop de Histerese Magnética para uma amostra texturizada com 2% de mistura de YTaBa.

Verifica-se pela curva que o valor de $\pm M$ é da ordem de 200 emu/cm^3 para campo nulo e como a espessura da amostra é de 0.02 cm pode-se aplicar a equação:

$$j_c = 20 \left(\frac{\pm M}{d} \right) = 20 \left(\frac{200}{0,02} \right) \sim 200000 \text{ A/cm}^2$$

Este valor em torno de $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ é bastante razoável, considerando os resultados apresentados na literatura para Y123 texturizado. Entretanto, como esta medida foi feita algumas semanas depois das medidas de transporte, estes valores podem ser ainda maiores. Levando-se em conta a degradação natural da fase Y123, ou instabilidade ambiental do material, tendo em vista que o material não recebeu nenhuma proteção, como por exemplo cobertura da superfície com resina epóxi. É importante destacar que estes valores excedem 10^4 A/cm^2 , para campos magnéticos superiores a 10000 Oe , os quais são comparáveis aos melhores valores de j_c intragranular apresentados na literatura. Estes valores tão altos confirmam que a fase YTaBa de estrutura perovskita, distribuída homoganeamente pela matriz supercondutora, funciona como excelente centro de aprisionamento de vórtices, além de diminuir significativamente a temperatura de transformação peritética da fase supercondutora Y123.

5. Conclusão

Neste trabalho foram verificadas as propriedades dos supercondutores e principais aplicações para os supercondutores de alta temperatura (tipo II). Também foi verificada a importância do processo de texturização para o composto supercondutor YBCO, além das características e aplicações deste composto.

Por meio da mistura das fases Y123 e YTaBa foi analisado o comportamento da temperatura de transição peritética com o objetivo de obter melhores resultados na texturização do YBCO. Foi verificado que a estrutura YTaBa, distribuída homogênea pela matriz Y123, funciona como centro de aprisionamento de vórtices.

Também houve uma diminuição da temperatura peritética com a adição de $(Y,Ta)_{0,5}BaO_3$ que pode estar relacionada a uma propriedade termodinâmica mista entre a fase Y123 e fase perovskita YTaBa ou as propriedades coligativas que afetam o equilíbrio termodinâmico da fase Y123 e faz com que o comportamento da temperatura de transição peritética seja proporcional a fração molar de Ta. Isso sugere que a fase YTaBa pode ser diluída na matriz de Y123 e pode influenciar no decréscimo da temperatura de transição peritética de 1020°C no Y123 puro para 940°C na matriz dopada (Y123 + 2% de YTaBa). Isso possibilita o processo de texturização com semente, sendo que o próprio Y123 seria utilizado como semente. Além disso, amostras texturizadas podem ser obtidas com menor tempo de processamento e sem alterar a temperatura de transição crítica, T_C .

6. Referências

ARSÉNIO, P. M. L. **Desenvolvimento e Análise de um Limitador de Corrente Indutivo Baseado em Fita Supercondutora Bi-2223**. Faculdade de Ciência e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. Dezembro de 2012.

BRANÍCIO, P. S. **Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB_2 : Uma Abordagem Didática**. Revista Brasileira de Ensino de Física. São Carlos. v 23. n 4. Dezembro de 2001.

BORTOLOZO, A.D; FERREIRA, B; SANTOS, C.A.M; NEVES, M.A; MACHADO, A.J.S. **Influence of the Ta doping on the peritectic transformation of YBaCuO superconductor.** 2004.

CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos, c2012. 817 p.

CHATEIGNER, D. GERMI, P. INGOLD, M. PERNET, M. **Texture analysis in YBaCuO superconductors.** Physica C: Superconductivity. Volumes 185-189, Part 4, 1991, Pages 2411-2412.

COSTA, M.B.S. PAVÃO, A.C. **Supercondutividade: um século de desafios e superação.** Revista Brasileira de Ensino de Física. Recife. v 34. n 2. 2012.

DIAS, Frederico Carvalho. **Supercondutividade – Um tema aberto.** Revista de Humanidades e Tecnologias. 1999.

DUBIEL, Adriano da Silva. **Propriedades Mecânicas de Junções Supercondutoras de YBCO.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2005.

GARITEZI, Thales Macedo. **Magnetismo e supercondutividade em novos compostos intermetálicos à base de FeAs.** Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. 2011.

KOBLISCHKA-VENEVA, A. KOBLISCHKA, M.R. SIMON, P. OGASAWARA, K. MURAKAMI, M. **Texture analysis of melt-textured YBCO superconductors.** Physica C: Superconductivity, Volumes 392-396, Part 1, Outubro de 2003.

LEE, Peter J. **Superconductor: Wires and Cables: Materials and processes.** The Applied Superconductivity Center, The University of Wisconsin-Madison. Setembro de 2002.

MUKOYAMA, S. YAGI, M. HIRANO, H. YAMADA, Y. IZUMI, T. SHIOHARA, Y. **Development of HTS power cable using YBCO coated conductor.** Physica C 445–448. 2006.

MURAKAMI, Masato. MORITA, Mitsuru. DOI, Kenji. MIYAMOTO, Katsuyoshi. **A New Process with the Promise of High J_c in Oxide Superconductors.** Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 28, No. 7, July, 1989, pp. 1189-1194.

MURAKAMI, Masato. **The Properties of Melt-Textured Superconductors.** Junho de 2000.

NORMAN, Michael R. **High-temperature superconductivity in the iron pnictides.** Materials Science Division of Argonne National Laboratory. 2008.

OLIVEIRA, C.J.V., BORTOLOZO, A.D., FERREIRA, B., SANTOS, C.A.M., MACHADO, A.J.S. **Effect of Ta₂O₅ addition on the texture of the Y123 superconductor.** 2005.

ONNES, H. K. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nos. 119, 120, 122. 1911.

OSTERMANN, Fernanda; PUREUR, Paulo. **Supercondutividade.** São Paulo, SP: Livraria da Física, 2005. 78p. (Temas atuais de física; v. 1).

PADILHA, Angelo Fernando. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura.** 3. ed. rev. e ampl. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. 232p

PLESCH, G. CIGAN, A. MANKA, J. BUCKULIAKOVA, A. HANIC, F. BUCHTA, S. ANDRZEJEWSKI, B. STANKOWSKI, J. **Magnetic Properties of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Melt Textured Samples Prepared by Powder Melting Process and Quench and Melt Growth Techniques.** Acta Physica Polonica A. Vol. 98. No. 4. 2000)

RENOSTO, Sergio Tuan; RIBEIRO, Livia de souza. **Estudo do Perfil de Difusão em Fios Supercondutores de Nb₂₀Ta-Ti/Cu.** Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos. Outubro de 2007.

SCHULTZ, J H. **Superconducting Wires and Cables: High-field Applications.** Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2002.

Wu, M. K.; Ashburn J. R. and Torg, C. J. **Superconductivity at 93 K in a New Mixed- Phase Y-B-Cu-O Compound System at Ambient Pressure.** Physical Review Letters, v. 58, p. 908-910, 1987.