

## Investigação sobre a decomposição e recristalização do supercondutor de alta temperatura Bi-2223

BISPO, E.R.<sup>I,III</sup>; POLASEK, A.<sup>I</sup>; NEVES, M.A.<sup>II</sup>; RIZZO, F.<sup>III</sup>

<sup>I</sup>CEPEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica  
Laboratório de Supercondutividade / Grupo ELETROBRÁS, Rio de Janeiro – RJ  
e-mail: [everton@cepel.br](mailto:everton@cepel.br), [polasek@cepel.br](mailto:polasek@cepel.br)

<sup>II</sup>UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Física, Laboratório de Materiais e Dispositivos Supercondutores, Seropédica – RJ  
e-mail: [mneves@ufrj.br](mailto:mneves@ufrj.br)

<sup>III</sup>PUC - Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro - RJ  
e-mail: [rizzo@dcm.puc-rio.br](mailto:rizzo@dcm.puc-rio.br)

---

### RESUMO

Tem ocorrido um grande progresso na fabricação de fitas supercondutoras de alta temperatura de Bi-2223/Ag em escala industrial, com objetivo de melhorar o transporte de altas correntes elétricas. A necessidade de produzir peças texturizadas (no formato de fitas ou maciças) com qualidade expressiva exige pesquisas voltadas para a obtenção desta fase a partir de material fundido. Neste artigo apresenta-se um estudo sobre rotas de tratamento térmico para processamento da fase Bi-2223/Ag que faz uso da decomposição de tal fase com posterior recristalização. Tais rotas podem levar a um aumento na densidade e a uma melhora na microestrutura do núcleo cerâmico em fitas de Bi-2223/Ag. Os resultados obtidos sugerem que o processamento por decomposição é significativamente dependente do equilíbrio entre o Bi-2223/Ag e a fase líquida e que novos ensaios são necessários para otimizar o processo de recristalização e a fração de Bi-2223/Ag no volume solidificado dos produtos.

**Palavras chaves:** Geração de peças maciças, Bi-2223/Ag, sinterização, decomposição, recristalização.

---

## Inquiry on the decomposition and recrystallization of high temperature superconductor Bi-2223

### ABSTRACT

Nowadays there is great progress in industrial scale production of high-temperature superconducting Bi-2223/Ag tapes, in order to improve high electrical current transport. The necessity to produce textured high-quality pieces (in tape or bulk formats) demands research directed to production of that phase from molten state. In this article we present a study on routes to Bi-2223/Ag processing that use decomposition followed by recrystallization of that phase. Such routes can lead to the increase of density and the improvement of the microstructure of the ceramic nucleus in Bi-2223/Ag tapes. The present results suggest that such decomposition procedure is highly dependent on the phase equilibrium Bi-2223/Ag + molten material and that new experiments are needed to optimize the recrystallization procedure and the Bi-2223/Ag solidified volume fraction in the products.

**Keywords:** Generation of massive pieces, Bi-2223/Ag, sintering, decomposition, recrystallization. 34601602

---

### 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o óxido supercondutor de alta temperatura crítica  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [“(Bi,Pb)-2223”] é empregado na produção, em escala industrial modesta, de fitas e de peças maciças (“*bulk*”) para condução elétrica. Esta fase supercondutora do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (“*BSCCO*”) é a que apresenta maior temperatura crítica ( $T_c$ ), a saber, 110K e necessita de dopagens com Pb para se formar majoritária. As demais fases,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (“Bi-2212”) e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_z$  (“Bi-2201”) apresentam usualmente,  $T_c$ 's valendo 85 K e 20 K, respectivamente, não necessitam de Pb para formarem-se majoritárias. A fase (Bi, Pb)-2223, como as

demais supercondutoras do sistema *BSCCO*, é altamente anisotrópica em relação a diversas propriedades físicas. Em especial, em relação ao transporte de corrente elétrica, é necessário que as referidas fitas e peças maciças apresentem textura e densidade elevadas, pois a “supercorrente” se estabelece nos planos de ligação Cu-O. Um processamento por fusão poderia aumentar a densidade e a textura deste material, melhorando seu desempenho no transporte de corrente elétrica. Entretanto, a estreita faixa de equilíbrio termodinâmico e a lenta cinética de formação da fase (Bi, Pb)-2223 dificultam a sua obtenção a partir de uma fase líquida.

No presente trabalho investiga-se o processamento por fusão da fase (Bi,Pb)-2223, seguida de resfriamento lento. São utilizados tratamentos térmicos envolvendo etapas isotérmicas (“patamares”), têmperas e controle da taxa de resfriamento. Estudos anteriores [1-7] mostraram a relevância destes parâmetros na obtenção das fases supercondutoras de alta temperatura no sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Os objetivos específicos buscados são: (1) Determinar as condições de temperatura e tempo que, em tratamento isotérmico, obtêm-se decomposição total da fase (Bi,Pb)-2223; (2) Nas condições dadas por (1), determinar o resultado obtido por solidificação deste material em condições próximas ao equilíbrio (resfriamento lento); (3) Adicionando Ag (prata metálica) ao material precursor, determinar os novos valores dos parâmetros investigados conforme em (1) e o respectivo produto (Bi,Pb)-2223/Ag, em analogia com (2).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Produção do Material Precursor e do Produto

O material precursor (aquele a ser fundido para em seguida ser recristalizado) foi obtido a partir de reagentes em pó, a saber, uma mistura de óxidos e carbonatos comerciais (Alfa Aesar, 99,99%) envolvendo os elementos deste material supercondutor, misturados em proporção Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 1,84:0,32:1,84:1,97:3. A mistura foi moída manualmente em almofariz de ágata e o pó obtido foi submetido a uma reação em estado sólido, com sinterização, entre 750-850 °C até que se formasse um alto teor da fase (Bi, Pb)-2223. Este material precursor foi caracterizado e submetido a rotas de tratamento que fizessem uso de fusão e recristalização.

O material precursor sinterizado foi, separadamente, moído manualmente em almofariz de ágata e encapsulado em cadinhos de prata. Estes cadinhos apresentavam dimensões internas de 3 mm de diâmetro e 3 mm de altura, sendo as dimensões externas medindo 6 mm de diâmetro e 8 mm de altura. Cada cadinho carregado com material precursor foi aquecido entre 860-900°C, com subsequente resfriamento lento, ou têmperas, compondo as rotas de tratamento especificadas adiante.

Após determinar condições de decomposição total da fase (Bi, Pb)-2223 e estudar o produto solidificado lentamente, adicionou-se Ag (prata metálica) ao material precursor na proporção de 15% em massa. Em seguida repetiram-se as buscas pelas condições de decomposição total da fase (Bi, Pb)-2223/Ag e o respectivo produto solidificado sob resfriamento lento.

### 2.2 Técnicas de Caracterização

As estruturas cristalinas foram determinadas através de difração de raios-X (DRX), usando um difratômetro PANANALITICAL, modelo X'PERT-PRO. A microestrutura em cada amostra foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), usando um MEV ZEISS, modelo EVO 40. O comportamento térmico foi avaliado usando 10 mg de material e as técnicas de análise térmica diferencial e termogravimetria simultâneas (DTA/TGA), usando um aparato da TA INSTRUMENTS, modelo DTA100. O comportamento supercondutor foi avaliado por medidas da susceptibilidade magnética no intervalo 150 K a 5 K, com campo magnético AC de frequência 500 Hz e amplitude de 10 Oe, usando um susceptômetro LAKESHORE.

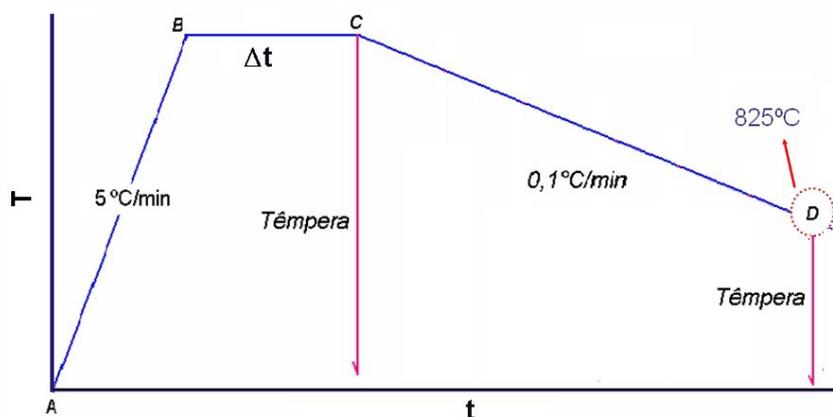
### 2.3 As rotas de tratamento

De modo geral, as rotas de tratamento envolviam três etapas consecutivas, representadas na Figura 1. Na primeira etapa (“E1”, ver segmento “AB” na Figura 1) se promovia aquecimento a partir da temperatura ambiente, com taxa de 5 °C/min, até uma dada temperatura pré-selecionada no intervalo 860-900 °C. A etapa consecutiva (“E2”, ver segmento “BC” na Figura 1) consistia em um processo isotérmico (“patamar”), com tempos variáveis a cada ensaio. A terceira etapa, ao término de cada “patamar”, se dava com duas opções: ou ocorria têmpera imediata (“E3-1”, seta vertical a partir do ponto “C” na Figura 1), para avaliar se a fase (Bi, Pb)-2223 havia se decomposto; ou (“E3-2”, segmento CD na Figura 1) seguia-se um resfriamento controlado, com taxa igual a 0,1°C/min até a temperatura de 825°C (ponto “D”), pois nesta temperatura sabe-se [1-4] que o material estará totalmente solidificado (neste caso através de processo

praticamente “quase-estático”, devido ao resfriamento lento). Também nesta temperatura o material já terá sofrido todas as mudanças cristalográficas desejadas.

Da etapa E3-1, por meio da caracterização de cada produto obtido em cada ensaio, alterava-se a temperatura e/ou o tempo do “patamar” do ensaio seguinte, visando maximizar a decomposição da fase (Bi, Pb)-2223.

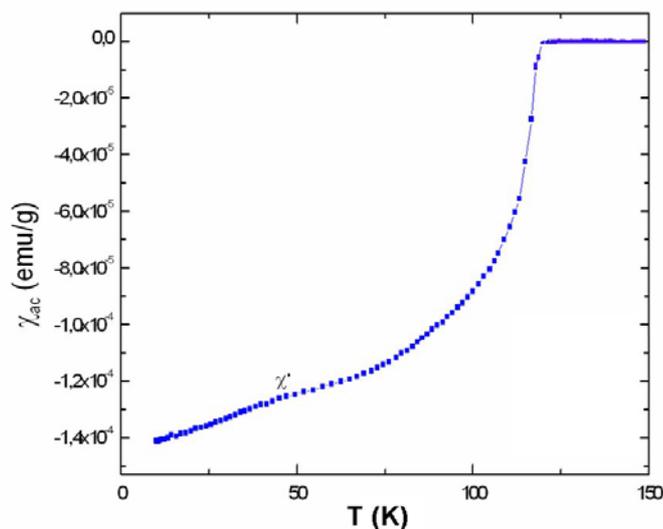
Conhecida a temperatura e tempo de “patamar” que favoreciam a decomposição da fase (Bi, Pb)-2223, passou-se a empregar a etapa E3-2, visando a re-cristalização daquela fase através do procedimento de resfriamento lento. Na Figura 1, a seta partindo do ponto “B” indica a etapa E3-2 que fornece tal material de referência. A mesma metodologia foi seguida após a adição de Ag.



**Figura 1:** Esquema demonstrativo da rota de tratamento, onde as setas verticais, destacadas, representam as têmperas.

### 3 RESULTADOS E COMENTÁRIOS

A Figura 2 apresenta a curva com a medida da susceptibilidade magnética do material precursor. A presença da transição em 110 K indica que a fase (Bi, Pb)-2223 está formada no material precursor e tem, de fato, comportamento supercondutor.



**Figura 2:** Curva com a susceptibilidade magnética do material precursor.

A figura 3 contém a curva DTA/TGA do material precursor. Este resultado sugere que a fusão da (Bi, Pb)-2223 inicia-se em, aproximadamente, 877°C. Esta fusão é uma decomposição peritética (formação de líquido e fases sólidas) [1-4]. O pico do sinal de decomposição se dá em 884°