

SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DO SISTEMA BiSrCaCuO

E.A.A.Rubio⁽¹⁾, D.I.dos Santos⁽¹⁾, C.L.Carvalho⁽²⁾ e M.A.Aegerter⁽³⁾

(1) Depto. de Física, UNESP, Bauru/SP

(2) Depto. de Ciências, UNESP, Ilha Solteira/SP

(3) DFCM, IFQSC/USP, São Carlos/SP

Neste artigo relatamos acerca da obtenção de pó pelo processo de coprecipitação de oxalatos, para produção de amostras cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica, do sistema BSCCO. O pó precursor foi caracterizado quanto ao tamanho de partícula, composição e propriedades térmicas. Quanto à sinterização das amostras, um processo alternativo com aplicação simultânea de corrente elétrica foi testado. A caracterização das amostras foi feita por difração de raio x, MEV e medida de resistividade elétrica.

SINTERIZATION OF SUPERCONDUCTOR CERAMIC SAMPLES OF THE
BSCCO SYSTEM

In this paper we report the powder obtention by chemical route to high T_c superconductor ceramic samples of the BSCCO system. The oxalate powder obtained from precipitation was characterized as to the particle size, the composition and the thermal properties. The samples were submitted to an alternative sinterization process in wich an electrical current is applied simultaneously. The x-ray diffraction, MEV and electrical resistivity measurements were also performed to characterize the pellets.

INTRODUÇÃO

As três fases cerâmicas supercondutoras mais conhecidas do composto de Bi podem ser representadas pela série $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n=1,2,3$). Estas fases são comumente chamadas de 2201, 2212 e 2223, com temperaturas críticas (T_c) de aproximadamente 20, 80 e 110K, respectivamente. Amostras cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica de fase única não são obtidas facilmente devido ao aparecimento de fases espúrias tais como CuO e $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$. A formação da fase de alta T_c (2223) se mostra criticamente dependente das condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera), da presença de dopantes como Pb e da estequiometria do pó precursor, quando este é obtido por método químico.

Muitas tentativas têm sido feitas no sentido de maximizar a fração de volume da fase de T_c (2223) através da manipulação das condições do processamento cerâmico, tais como: (i) composições iniciais com ligeiro excesso de Ca e Cu [1], (ii) adição de óxido ou nitrato de Pb [2], (iii) tratamento térmico prolongado com temperatura próxima da temperatura de aparecimento da fase líquida [3,4,5], e (iv) pressão parcial de oxigênio durante o tratamento térmico [6,7,8].

No presente trabalho utilizamos o método químico de coprecipitação de oxalatos para a obtenção do pó precursor, devido a boa homogeneização dos pós obtidos por tal processo. Incluímos o nitrato de Pb na composição na tentativa de estabilizar a fase 2223 e aplicamos um processo alternativo de sinterização com o uso de corrente elétrica [9] simultaneamente à ação da temperatura, na tentativa de induzir alguma alteração estrutural ou nas propriedades elétricas que indicasse um possível favorecimento da fase 2223 em relação às outras fases.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O pó cerâmico precursor das amostras supercondutoras de alta temperatura crítica (80 e 110K) do sistema Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:O foi obtido pelo método de coprecipitação de oxalatos. Os cálculos estequiométricos iniciais foram feitos com base na composição molar 1.6:0.4:2:2:3. Trabalhamos com uma solução de nitratos de bismuto, chumbo, estrôncio, cálcio e cobre e a precipitação dos íons se deu na forma de oxalatos, através da adição de ácido oxálico em solução. Após a filtração do pó precipitado, o líquido resultante foi analisado por ICP (Induced Coupled Plasma) e o material filtrado submetido à difração de raio X (Rigaku Rotaflex RU 200b, CuK) e à microscopia eletrônica de varredura (Zeiss DMS 960), no qual, através de EDX (Energy Dispersed X-Ray) e utilizando padrões de cada elemento, determinamos a composição básica dos cristais de oxalatos filtrados. Foram feitas análises de picnometria com hélio (Micromeritics 1305), de sedigrafia (Micromeritics 5100) e análise térmica diferencial e termogravimétrica (Perkin-Elmer).

Após o processo de calcinação (três ciclos de 790°C por 16h), o pó foi pastilhado (diâmetro = 13mm e espessura = 2mm) através de prensagem uniaxial e os corpos cerâmicos sinterizados em ar a 840°C por 100 e 20 horas. Além do processo normal de sinterização do material pela ação da temperatura, testamos, nesse sistema cerâmico, um processo alternativo de sinterização utilizado por M.A.A. Monteiro et al. [9] que aplica, simultaneamente à ação da temperatura, uma corrente elétrica (100 a 200mA), utilizando fios de prata prensados juntamente com a amostra conforme as configurações abaixo:

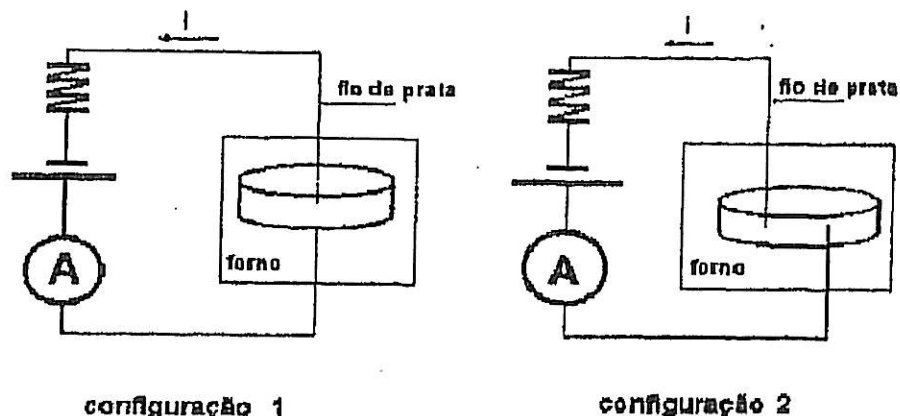


Figura 1: Esquemas para sinterização com corrente elétrica

CARACTERIZAÇÃO DO PÓ PRECURSOR

Da análise de ICP do líquido filtrado após a precipitação, observamos que parte dos sais ainda permaneceram dissolvidos, principalmente o nitrato de estrôncio (~20% em peso) e de cálcio (~15% em peso). Apesar da homogeneização da solução de nitratos, não é possível conseguir alta eficiência de precipitação de todos os íons, visto que trabalhamos com várias espécies químicas e que cada uma tem seu coeficiente de solubilidade e um PH ideal para precipitação. Para atingir a estequiometria desejada (1.6:0.4:2:2:3) alteramos a proporção dos sais de cada elemento de maneira a compensar as perdas detectadas. O pó precursor, analisado por sedigrafia e MEV, apresenta uma grande maioria de partículas com dimensões abaixo de 1µm e outras com dimensões de algumas unidades de µm. Através de análise de EDX e de difração de raio X pudemos afirmar que as duas formas de precipitação encontradas (pirâmides e aglomerados) constituem dois tipos de compostos: os aglomerados ricos em oxalato de cobre e as pirâmides que são formadas de compostos de Bi, Pb, Sr e Ca (oxalatos mistos).

Na figura 2 mostramos as curvas de DTA e TGA realizados com taxa de aquecimento de 20°C/min em fluxo de ar igual a 150ml/min. Observando as curvas notamos que os oxalatos são decompostos na faixa de 250-450°C, faixa onde aparecem os picos exotérmicos do DTA. A perda de massa é em torno de 20% e se dá, principalmente, até 500°C. Próximo de 800 e 900°C surgem picos endotérmicos que atribuímos à formação de fases ainda não perfeitamente identificadas.

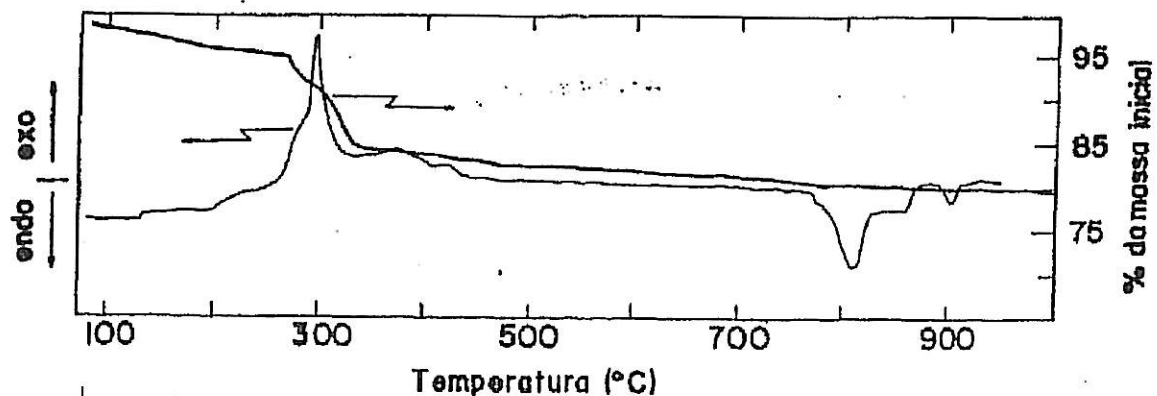


Figura 2: Análises térmicas diferencial e gravimétrica do pó precursor

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As pastilhas foram classificadas conforme os seguintes tratamentos térmicos: a) grupo A : 840°C por 100h, b) grupo B: 840°C por 100h com aplicação de corrente elétrica segundo a configuração 1, c) grupo C: 840°C por 100h e d) grupo D: 840°C por 100h com aplicação de corrente elétrica segundo a configuração 2. Sendo que os pares A,B e C,D foram tratados simultaneamente e que todos os tratamentos foram realizados em ar. A aplicação da corrente se iniciou juntamente com o patamar de temperatura e se prolongou durante as 100 horas.

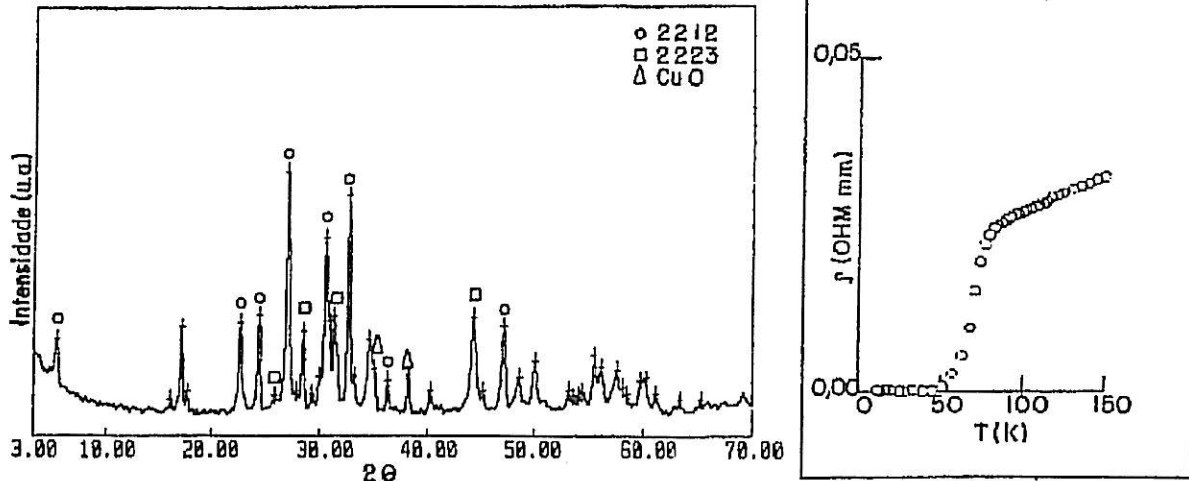


Figura 3: Difratograma e medida de resistividade elétrica em função da temperatura (técnica das 4 pontas) de amostra do grupo A

Através de difração de raio X e de medida da resistividade em função da temperatura (figura 3) observamos uma grande semelhança entre as amostras em geral (seja 20 ou 100 horas de tratamento), principalmente no que se refere à presença dominante da fase 2212.

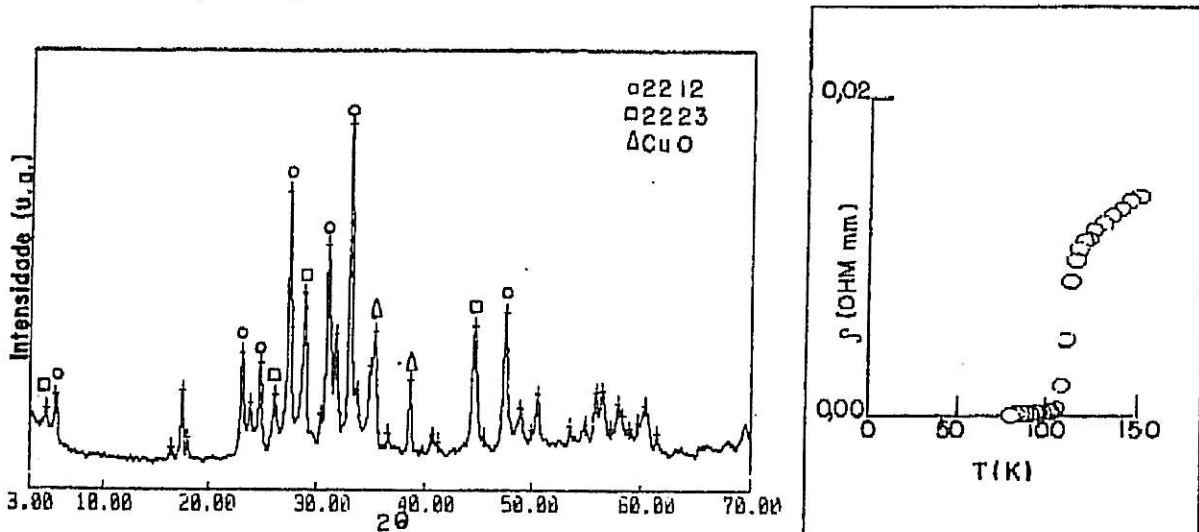


Figura 4: Difratograma e medida de resistividade elétrica em função da temperatura (técnica das 4 pontas) de amostra do grupo E

Observando amostra do grupo D ao microscópio eletrônico de varredura encontramos uma superfície tipicamente mais contínua, apresentando grãos maiores e mais interligados em relação às demais amostras (figura 5).

Apesar da microscopia indicar uma alteração na superfície das pastilhas sinterizadas conforme configuração 2, por 100 horas, basicamente

não detectamos alterações significativas mediante as outras técnicas. No caso da aplicação de corrente elétrica, conforme configuração 2, observou-se que o sistema atinge estabilidade, apresentando uma corrente constante no circuito mostrado na figura 1, em menos de 15 horas. Pode-se interpretar tal comportamento como indicativo de que a amostra já tenha atingido um equilíbrio termodinâmico (ou químico) a partir do qual não se modificará significativamente com o decorrer do tempo de tratamento térmico.

Podemos acrescentar que amostras produzidas a partir do mesmo pó e sinterizadas a 840°C por 100 h, sem aplicação de corrente, porém em forno com controlador de temperatura diferente daquele utilizado anteriormente (grupo E), apresentaram a fase 2223 como indicam as figuras 4 e 6, demonstrando que essa fase tem um mecanismo de formação bastante sutil e cujo aparecimento depende fortemente das condições de sinterização.

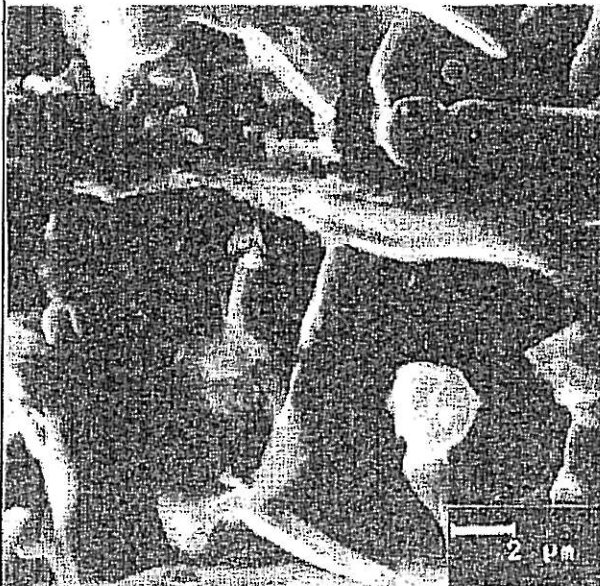


Figura 6: Micrografia de amostra do grupo E

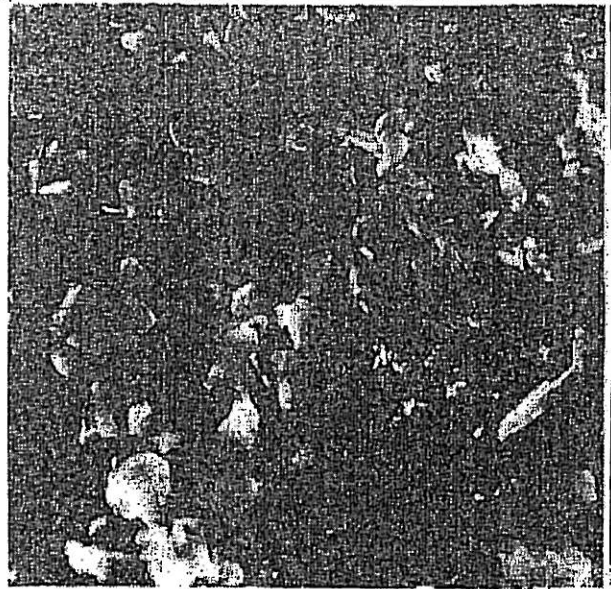


Figura 5: Micrografias da superfície de amostras dos grupos C e D

Concluindo podemos dizer que a aplicação de corrente elétrica segundo as configurações 1 e 2, ou seja, a presença de um campo magnético (configuração 1) ou de um campo elétrico (configuração 2) durante a sinterização, não afetou o comportamento dessas amostras, pelo menos, no tempo e proporção em que foram utilizados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Eng. Marcelo A. P. da Silva, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, ao Grupo de Materiais do IFQSC (USP-São Carlos) onde este trabalho vem sendo realizado, ao Grupo de Cristalografia da mesma instituição, ao Instituto de Química (USP-São Paulo) pelas análises de ICP, ao Instituto de Química (UNESP-Araraquara) pelo DTA/TGA e o apoio financeiro da FAPESP, CNPq e PICD/CAPES.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri, "Superconductivity of $\text{Bi}_{0.25-y}\text{Sr}_{0.25-y}\text{Ca}_2\text{Cu}_{0.50x}$ ($y=0.1, 0.125, 0.15$)", Jpn. J. Appl. Phys. 27, L542-544 (1988).
- [2] S.A. Sunshine, T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, R.J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R.M. Fleming, S.H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J.J. Krajewski, S. M. Zahurak, J.V. Waszczak, J.H. Marshall, P. Marsh, L.W. Rupp, Jr. and W.F. Peck, "Structure and Physical Properties of Single Crystals of the 84K Superconductor $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ", Phys. Rev. B 38, 893-896 (1988).
- [3] H. Nobumasa, K. Shimizu, Y. Kitano and T. Kawai, "High Tc Phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys. 27, L846-848 (1988).
- [4] Y. Oka, N. Yamamoto, H. Kitaguchi, K. Oda, J. Takada, "Crystallization Behaviour and Partially Melted States in Bi-Sr-Ca-Cu-O", Jpn. J. Appl. Phys. 28, L213-216 (1989).
- [5] A. Asthana, P.D. Han, L. Chang and D.A. Payne, "Development of the High Tc Phase by Recrystallization of Melt-Quenched Bi-Ca-Sr-Cu Oxides", Mat. Lett. 8, 286-291 (1989).
- [6] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, "Preparation of High Tc Phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1476-1479 (1988).
- [7] P. Strobel, W. Korczak, J.L. Hodeau and J.L. Tholence, "Effect of Oxygen Partial Pressure on Superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.9}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_x$ and Synthesis of Single Crystals of Undoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", Physica C 161, 155-166 (1989).
- [8] W. Gao, S.C. Li, D.A. Rudman, G.J. Yurek and J.B. Vander Sande, "Synthesis of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu Oxide/Silver Superconducting Microcomposites by Oxidation of Metallic Precursors", Physica C 161, 71-75 (1989).
- [9] M.A.A. Moteiro, J.A. Cruz, C.A.M. Santos, A.J.S. Machado, K. Strecker e F. Vernilli, "Investigação da Sinterização do BaTiO_3 a Partir de Diversos Precursores com Corrente Elétrica e sem Corrente Elétrica", Anais do 10º CBECIMAT 248-251 (1992).

Das Original lässt leider keine bessere
Reproduktionsqualität zu!

Mit freundlichem Gruß

TIB/UB Hannover

Due to bad print quality of the
publication,
it's not possible to provide a better
duplication!

Best regards

TIB/UB Hannover

Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica
1984 - Brasília - DF

380

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

2º ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES



VOL. II

ANAIIS

UB/TIB Hannover 89
115 961 046



CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA