

**38<sup>o</sup>**

**CONGRESSO BRASILEIRO  
DE CERÂMICA**

**2º ENCONTRO DE MINERADORES  
E CONSUMIDORES**

**VOL. II**

**ANAIS**

**IOC**

## SÍNTESE DE CERÂMICA SUPERCONDUTORA PELO PROCESSO DE SECAGEM COM FLUÍDO SUPERCRÍTICO

C. Carvalho<sup>1</sup>, A. Florentino<sup>3</sup>, E. Rubo<sup>2</sup>, D. L. Santos<sup>2</sup> e M. A. Aegerter<sup>1</sup>

1) Depto de Ciências - UNESP - Ilha Solteira

2) Depto Física - UNESP - Bauru

3) Depto de Física e Ciências dos Materiais - IFQSC - USP - SP - 13560-970 - São Carlos - Cx postal 369

### RESUMO

Neste trabalho, preparou-se pós cerâmicos por via úmida, a partir de uma mistura de nitratos com posterior secagem em condição supercrítica ( $\text{CO}_2$ ) com objetivo de obter o sistema  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (BSCCO). A caracterização elétrica e estrutural das pastilhas obtidas a partir do pó foram feitas usando as técnicas de resistência elétrica (método dos quatro pontos), densidade de corrente, microscopia eletrônica de varredura, análise de energia dispersiva e difração de raio - X. Os resultados estão comparados com os obtidos para as amostras preparadas por co-precipitação de oxalatos. O método de preparação influe na estrutura e na temperatura crítica de condução. O tempo requerido para a calcinação do material foi reduzido drasticamente. As medidas de densidade de corrente elétrica mostraram que os valores entre os dois métodos são comparáveis ( $50\text{A/cm}^2$  à 4 K).

## SYNTHESIS OF SUPERCONDUCTOR CERAMIC BY DRYING PROCESS SUPERCRITICAL FLUID

### ABSTRACT

In this work we prepared ceramic powders by a wet route using a mixture of nitrates and then dried in supercritical condition ( $\text{CO}_2$ ), in order to obtain the system  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (BSCCO) with characteristic critical temperature of 110K. The electrical and structural characterization of pellets fabricated using these powder has been done by measuring the electric resistance (four probe technique), critical transport current, scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) and x-ray diffractometry (XRD). The results are compared with those obtained for samples prepared by co-precipitation of oxalates. The analysis shows that exists an influence of the preparation method on the structure and the critical temperature. The time required for the material calcination decreased drastically. Measurements of critical transport current show that the values obtained for both methods are comparable ( $50\text{ A/cm}^2$  at 4K).

## INTRODUÇÃO

As pesquisas com materiais supercondutores de alta temperatura crítica tem aumentado sensivelmente desde a descoberta de Maeda [1]. Tal aumento se deve às inúmeras aplicações tecnológicas que esses materiais proporcionam [2, 3]

Vários métodos, tais como, reações em solução, precipitação de oxalatos, nitratos e reações de estado sólido tem sido utilizados na obtenção destes pós cerâmicos [3], preparados com proporções conhecidas que favorecem o aparecimento das fases supercondutoras de alta temperatura crítica [4, 5, 6].

Diferentes métodos tem mostrado que durante os processos de calcinação e sinterização pode se obter temperaturas de sinterização mais baixas, tempos de tratamento térmico reduzidos, contorno de grão com melhor definição, maior pureza das fases supercondutoras predominantes e densidades de correntes críticas mais elevadas.

Neste trabalho fazemos uma comparação entre pastilhas preparadas usando pós provenientes de dois métodos diferentes. Um obtido por co-precipitação de oxalato [6] e outro pela remoção do solvente de síntese por extração em condição supercrítica. Neste caso a interface líquido-vapor da composição é eliminada, removendo assim a tensão interfacial que causa o colapso da textura porosa que sempre ocorre nos processos convencionais de secagem [7]. Assim sendo, fez-se a caracterização estrutural deste material através da microscopia eletrônica de varredura SEM/EDX, difração de raios-X, resistência elétrica e medidas de densidade de transporte de corrente.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O pó de BSCCO com estequiometria (Bi, Pb): Sr: Ca: Cu = (1,6, 0,4); 2: 2: 3 foi preparado a partir de uma solução aquosa de ácido nítrico e nitrato de bismuto, chumbo, estrôncio, cálcio e cobre. Os nitratos de cada metal foram dissolvidos separadamente para se obter uma solução homogênea e depois feita a mistura final contendo todos os metais. Álcool polivinílico foi acrescido à solução que foi mantida num agitador magnético por 24 horas para aumentar a viscosidade da mesma. Após tal procedimento, obteve-se um gel que foi secado em condição supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> como agente extrator a uma pressão crítica de 60 atm e temperatura crítica de 250°C. O fluxo de CO<sub>2</sub> foi ajustado em 6 l/h e o tempo de extração fixado em 1 hora. Após a secagem, o material foi triturado num almofariz de ágata e submetido a vários estágios de calcinação intercalados por triturações.

Pastilhas com diâmetro de 20 mm e espessura de 1,0 mm foram feitas aplicando (temperatura ambiente) uma pressão uniaxial de aproximadamente 9 toneladas com uma prensa Schulz. As pastilhas foram então aquecidas num forno a uma taxa de 120°C/h e sinterizadas a uma temperatura de 840°C/100h seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente numa taxa de 300°C/hora. Um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss DSM 960) e um difratômetro (Rigaku RU 200-B) foram usados para a análise estrutural e química da pastilha. A resistência e a densidade de transporte de corrente elétrica foram medidas usando o método de quatro pontos (DC) num sistema computadorizado. Os contatos foram realizados em tinta prata (Degussa). O controle de temperatura foi feito através de um sensor criogênico (Lake Shore DT 470SD).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente definir-se-á como pastilha (A) aquela obtida pelo processo de secagem supercrítica e pastilha (B), obtida por co-precipitação de oxalatos [8]

A figura 1 mostra as curvas características de resistência em função da temperatura para as pastilhas (A) e (B) obtidas a partir da aplicação de uma corrente elétrica de 1 mA. Ambas as pastilhas foram sinterizadas a uma temperatura de aproximadamente 840°C durante 100 horas. A pastilha (A)

apresenta uma transição relativamente rápida onde  $T_{\text{onset}} \approx 82\text{K}$  e  $T_{\text{C(zero)}} \approx 60\text{K}$  enquanto que a pastilha (B) apresenta 115K e 92K respectivamente. A taxa de transição para as pastilhas foi da ordem de  $1 \text{ m}\Omega/\text{K}$ . Esse resultado mostra que o método utilizado pode ser otimizado no sentido de diminuir a taxa de transição supercondutora e o tempo de tratamento térmico.

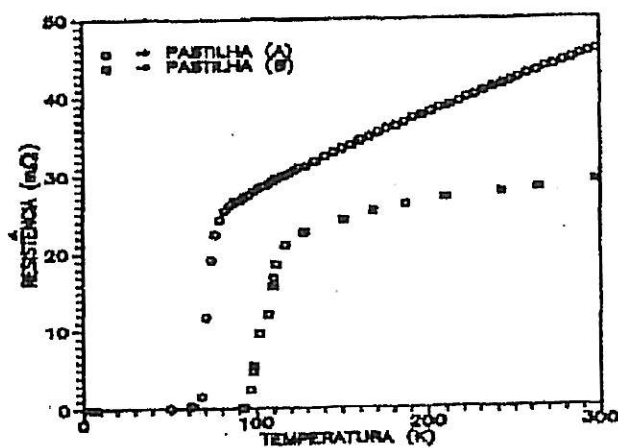


Figura 1. Curvas da resistência elétrica das pastilhas (A) e (B) mostrando o início da transição supercondutora à 82K e 115K respectivamente e o anulamento das resistências à 60K e 90K.

A figura 2A mostra as curvas de difração de raios-X das pastilha (A) após cada estágio de calcinação ( $500^{\circ}\text{C}$ - $800^{\circ}\text{C}$  durante  $\sim 10$  horas). Na curva (e) temos o espectro da pastilha depois de sinterizada a  $840^{\circ}\text{C}/100\text{h}$ . A figura 2B mostra algumas curvas de difração de raios-X da pastilha (B) depois de calcinada a  $600^{\circ}\text{C}/9\text{h}$ ,  $790^{\circ}\text{C}/25\text{h}$ ,  $840^{\circ}\text{C}/15\text{h}$  e a sinterização a  $840^{\circ}\text{C}/100\text{h}$  respectivamente. O segundo e o terceiro estágio foram repetidos várias vezes seguidos de trituração. A pastilha (A) tem um comportamento regular evoluindo gradativamente para a fase de cristalização, mostrando logo nos primeiros tratamentos a presença de fases supercondutoras de baixo  $T_c$  (2201) e (2212) e de alta temperatura crítica (2223) [9]. Outra diferença explícita nas curvas das pastilhas (A) e (B) é visível nos picos de  $4,5^{\circ}$  e  $5,5^{\circ}$  correspondentes as fases de alta e baixa  $T_c$  respectivamente. Os picos presentes no difratograma foram indexados usando os resultados de Tarascon et al [10].

Esses resultados apresentam certa coerência com os da resistência elétrica embora exista outras fases presentes no material que interferem na transição supercondutora diminuindo a temperatura crítica.

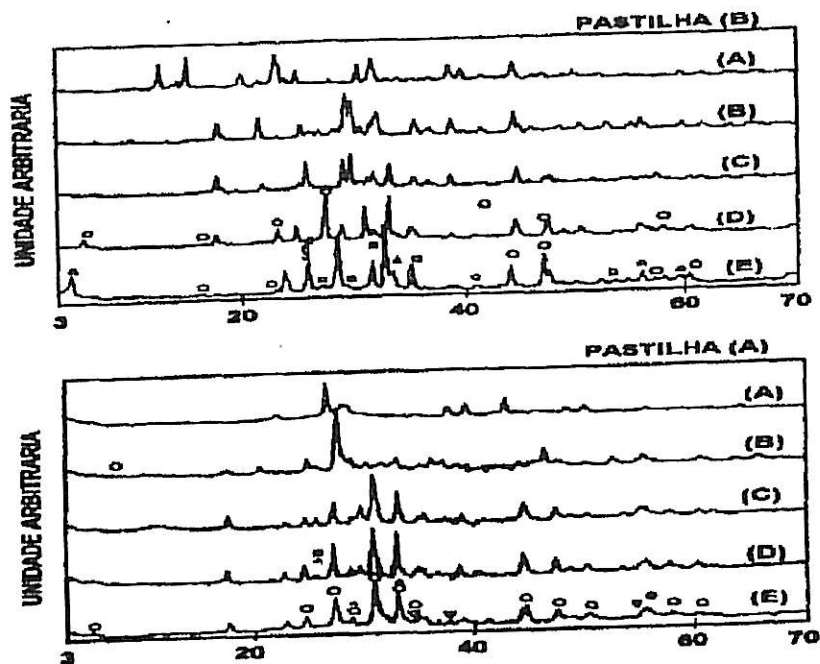
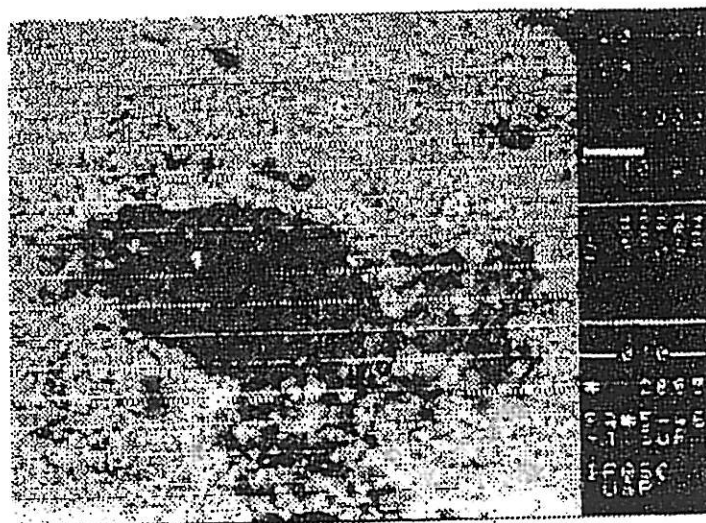


Figura 2. Difração de raios-X para alguns tratamentos térmicos do pó usado na fabricação da pastilha (A) e (B) - (A): estágios de calcinação: (a) 500°C/5h, (b) 790°C/9h, (c) 790°C/12h, (d) 840°C/15h e (e) é a sinterização à 840°C/100h - (B) Estágios de calcinação: (a) 600°C/9h, (b) 600°C/9h, (c) 790°C/25h, (d) 840°C/15h e (e) é a sinterização à 840°C/100h.

Uma análise global da superfície de ambas as pastilhas usando EDX, mostrou que existe mais de uma fase presente no material podendo ser a (2201), (2212) ou até mesmo (2223) no caso da pastilha (B) que apresentou um  $T_c$  mais elevado. Usando-se o recurso de retro espalhamento (BSE) observamos locais com alta porcentagem de estrôncio e cálcio (figura 3; pastilha (A)). A figura 4 mostra a estrutura de ambas as pastilhas.

Figura 3. Micrografia de retroespalhamento da pastilha (A) com regiões de material segregado. As regiões 1, 2 e 3 apresentam maior porcentagem de: Sr, Sr e Cu; Sr, Cu e Bi respectivamente.





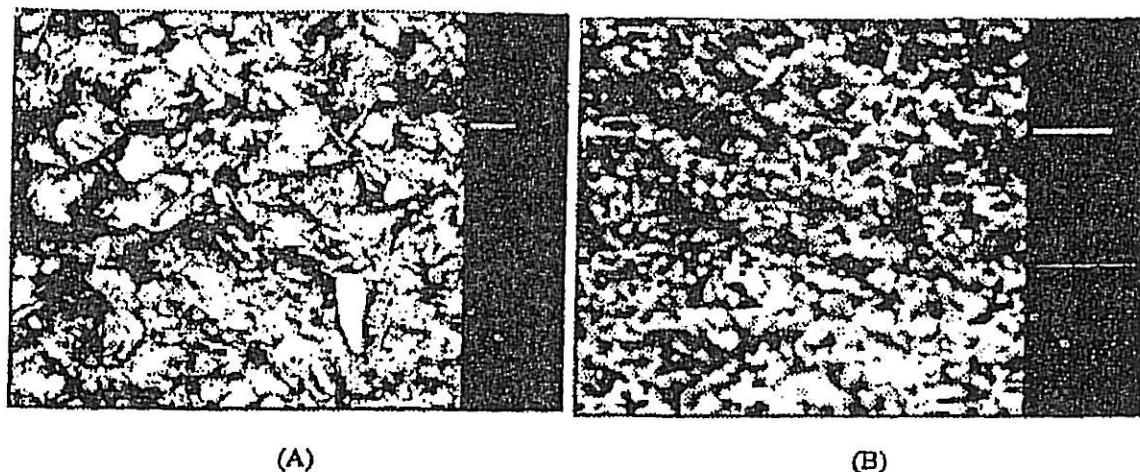


Figura 4. Micrografias das superfícies de ambas as pastilhas A (A) e B (B).

A estrutura da pastilha (A) (figura 4A) mostra uma inhomogeneidade do material e o aparecimento de placas, características dos sistemas BSCCO [11] muito pequenas, da ordem de  $1\mu\text{m}$  enquanto que na figura 4B (pastilha (B)) temos placas da ordem de  $20\mu\text{m}$ . A inhomogeneidade nesse material ainda está presente.

Como resultados das medidas de densidade de corrente elétrica obtivemos  $40\text{ A/cm}^2$  à  $5,5\text{K}$  para a pastilha (A) e  $50\text{ A/cm}^2$  à  $6,5\text{K}$ , valores similares aqueles apresentados na literatura [12, 6].

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o método de obtenção do pó cerâmico usando a técnica de secagem em condições supercríticas pode fornecer um supercondutor com características similares aquelas da literatura. Existem ainda alguns problemas tais como a presença de outras fases no material, que interferem tanto na temperatura de transição supercondutora como no transporte de corrente e ainda na segregação de material provocando inhomogeneidade. No entanto, o método produz grãos extremamente pequenos em relação ao outro método que é um indicio de que se pode obter correntes mais elevadas. Certamente o pó produzido por essa técnica poderá favorecer muito a fabricação de filmes espessos que transportem correntes da ordem de  $104\text{ A/cm}^2$ , implicando indiscutivelmente em aplicações altamente tecnológicas.

## Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos ao suporte dado pela FAPESP, CAPES e CNPq, a M. A. P. Silva, J. A. L. Rocha e M.S.G. Silva pelos trabalhos de microscopia eletrônica, difratometria de raios-X e desenhos respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- [1] - H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano - Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209
- [2] - V. D. Hunt - Superconductivity Sourcebook - 1989 John Wiley & Sons Inc.
- [3] - D. C. Larbaestier - MRS Bull. 8 (1992) 16

- [4] - K. Fukushima - Jpn Appl. Phys. 29 (1990) L2195
- [5] - H. Kitaguchi, J. Takada, K. Oda e Y. Miura - J. Mater. Res. - 7 (1990) 1397
- [6] - D. I. Santos, U. Balachandran, R. A. Gutschaw e R. B. Poeppel - J. Non Cryst. Solids 121 (1990) 448
- [7] - H. D. Gesser e P. C. Goswami - Chem. Rev. 89 (1989) 765
- [8] - C. L. Carvalho, D. I. Santos e M. A. Aegerter - Trabalho apresentado no 1992 Spring Meeting of the Materials Research Society - S. Francisco, CA., USA
- [9] - D. P. Mathei e R. L. Snyder - Powder Diffraction, 5 (1990) 8.
- [10] - J. M. Tarascon, Y. Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Giroud e D. M. Hwang - Phys. Rev. B, 37(1988) 9382.
- [11] - E. E. Hellstron - MRS Bull. 8(1992) 45
- [12] - C. P. Poole e T. Datta - Copper Oxide Superconductors, John Wiley & Sons, Inc, 1988.
- [13] - V. Z. Kresin e S. A Wolf - Fundamentals of Superconductivity, Plenum Press, New York, 1990.