

Não há correções a fazer  
no texto da Tese.

Oscar Ferreira de Lima

TÍTULO: Fios Supercondutores de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn Prepa-  
rados pelo Método "Sinterização na Fase  
Líquida do Cobre", com o uso de Nb-H.

Absair Teodoro de Rezende

Orientador: Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima

Este exemplar corresponde  
a redação final da Tese  
defendida pelo aluno  
e aprovada pela  
Comissão julgadora

Unicamp 01/02/85

Oscar Ferreira de Lima

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadu-  
al de Campinas, como parte dos pré-re-  
quisitos para a obtenção do grau de mes-  
tre em Física.

Fevereiro de 1985

ã minha esposa : Cleide

Aos meus pais : Antonio e Maria

Aos meus sogros: Mário e Maria

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Oscar Ferreira de Lima, pela orientação durante todo o trabalho de Tese.

Ao Dr. Daltro Garcia Pinatti, pelas facilidades criadas.

Ao Sr. Jorge Otubo em nome da Pirelli, onde realizei os trabalhos de conformação mecânica.

Ao Engenheiro Carlos Alfredo B. de Campos em nome do CT-UNICAMP, onde realizei as medidas de dureza.

A professora Cecília A. de Carvalho Zavaglia da Engenharia Mecânica-UNICAMP, pela discussão dos problemas de fraturas, e a Rita Helena B. Jacon, pela colaboração nos trabalhos de metalografia e S.E.M.

Ao CNPq e a CAPES, pelas bolsas de estudos.

A Fundação de Tecnologia Industrial-FII, pelo apoio financeiro, e aos seus pesquisadores:

Dr. Kurt Kaltembach, Dr. S. Gama e José C. Petoilho, pela colaboração nos trabalhos de Metalografia.

Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP

Ao Dr. Sérgio Moehleck por suas valiosas sugestões.

Aos colegas e técnicos do Grupo de Baixas Temperaturas, em particular ao colega José A. Pimenta Netto, pela colaboração nas medidas supercondutoras.

Aos colegas da hora do almoço no restaurante, pelo constante incentivo e apoio, fazendo menos árdua esta caminhada.

A Lori e a Ana Toma, pelo empenho e esmero no trabalho de datilografia.

## RESUMO

Nós preparamos sinterizados de Cu -30%Nb em peso utilizando o método de SINTERIZAÇÃO NA FASE LIQUIDA DO COBRE, introduzido em 1981 por O. F. de Lima. O método foi implementado pela substituição do pó de Nb, usado no método original, pelo pó de Nb-H. As vantagens dessa substituição são as seguintes:

- 1) O pó de Nb-H contém menos oxigênio adsorvido do que o pó de Nb.
- 2) O hidrogênio, liberado durante o tratamento térmico de sinterização, funciona por um lado como atmosfera redutora de oxigênio e por outro lado como elemento ativador da molhabilidade entre o cobre e o nióbio, favorecendo portanto a sinterização.
- 3) Economiza-se uma etapa de desidrogenação.

Com esse método obtivemos um material de alta densidade ( $8,2 \text{ g/cm}^3$ ) e boas propriedades mecânicas, o qual foi reduzido até fios bem finos sem nenhum tratamento térmico.

Para a obtenção de fios de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn nós seguimos dois caminhos: 1) através da difusão externa, depositando estanho nos fios de Cu - 30%Nb, 2) e da difusão interna, com o uso da liga Sn - 8,5%Cu em peso, que foi reduzida até barras de 3,5 mm de diâmetro. Essas barras juntamente com outras barras de Cu - 30%Nb foram fechadas em tubos de cobre (arranjos de 7 e de 61 barras) e deformadas mecanicamente por forjamento rotativo e trefilação. Durante a etapa de trefilação ocorreram problemas de fraturas, as quais foram analisadas e correlacio-

nadas com a microestrutura da liga Sn - 8,5%Cu.

Amostras dos fios de difusão externa (Sn depositado externamente) e de difusão interna (usando a liga Sn - 8,5 % Cu), depois de um rápido tratamento térmico (abaixo de 500°C) para a difusão do Sn, foram submetidas a uma temperatura de 700°C para propiciar a reação do Sn com o Nb e formar o Nb<sub>3</sub>Sn. Foram preparadas amostras com diversos tempos de reação e sua influência sobre os parâmetros críticos, T<sub>c</sub> e J<sub>c</sub>, e a resistividade normal (ρ<sub>N</sub>) foi analisada. Nossos melhores resultados de densidade de corrente crítica versus campo magnético aplicado (J<sub>c</sub> x H) são comparáveis com aqueles obtidos através do método do bronze, p. ex: J<sub>c</sub> (H = 7T) ≈ 6 x 10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> para o fio de difusão externa com 260 horas de reação.

## ABSTRACT

We prepared sintered samples of Cu-30wt%Nb using the new method "Sinterization in a Copper Liquid Phase" introduced in 1981 by O.F. de Lima. This method was improved here with the substitution of Nb powder, used in the original method, by Nb-H powder. The advantages are:

- 1) the oxygen content adsorbed in Nb-H powders is less than that of Nb powders.
- 2) The hydrogen released during the sintering heat treatment works as a reducing atmosphere and also as an activation agent for the wetting between liquid copper and niobium, thus favouring the sintering process.
- 3) Elimination of the dehydrating step.

In our work we obtained a high density material ( $8,2 \text{ g/cm}^3$ ) with good mechanical properties, which was reduced to fine-wire, without any heat treatment.

To prepare the Cu-Nb<sub>3</sub>Sn wire we followed two ways: 1) The external diffusion process, by tin plating the Cu-30wt%Nb wire; 2) the internal diffusion process, by using the Sn-8,5wt%Cu alloy, reduced to rods of 3,5 mm. These rods together with Cu-30wt%Nb rods were enclosed in a copper tube and vacuum sealed (arrays of 7 and 61 rods). Then the billet was reduced by swaging and drawing. During the drawing steps some wires were fractured. This problem is discussed in the text and correlated with the microstructure of the Sn-8,5wt%Cu alloy.

External and internal diffusion samples were first heat treated below  $500^{\circ}\text{C}$ , for tin diffusion, then at  $700^{\circ}\text{C}$  for the reaction between Nb and Sn, leading to the  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  phase. We prepared samples with several reaction times, and its influence upon the critical parameters  $T_c$  and  $J_c$ , and normal resistivity ( $\rho_N$ ), are analysed. Our best results for the overall critical current density vs. applied magnetic field are comparable with those obtained by the bronze method:  $J_c(H=7\text{T}) \approx 6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ , for the external diffusion wire with reaction time of 260 hours.

## ÍNDICE

I - BREVE REVISÃO DE ASSUNTOS BÁSICOS	1
I-1 - Supercondutividade	1
I-2 - Revisão dos Métodos de Preparação	7
II - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	13
II-1 - Preparação dos Pôs	16
II-1.1 - Pô de Hidreto de Nióbio	16
II-1.2 - Redução do Pô de Cobre	17
II-2 - Mistura e Compactação dos Pôs	18
II-3 - Fios de Cu-Nb e Sn-Cu	18
II-3.1 - Sinterização do Compacto	
Cu-30%(Nb-H) - 0,3%Al em Peso	18
II-3.2 - Fusão da Liga Sn - 8,5% Cu	
em Peso	25
II-3.3 - Deformação (1)	25
II-4 - Fios com Arranjos de 7 e 61 Barras	30
II-4.1 - Montagem dos Arranjos	30
II-4.2 - Deformação (2)	33
II-5 - Estanhagem dos fios Cu-Nb	36
II-6 - Fios de Cu-Nb <sub>3</sub> Sn	39
II-6.1 - Tratamento Térmico	39
II-6.2 - Metalografia	40
II-6.3 - Análise por Raios X	45
III - ANÁLISE DAS FRATURAS	54
IV - ANÁLISE DAS MEDIDAS SUPERCONDUTORAS	62
IV-1 - Método de Medidas de T <sub>c</sub> e ρ <sub>N</sub>	62

IV-2 - Método de Medidas de $J_c \times H$	67
IV-3 - Efeito do Tempo de Reação sobre $T_c$ , $\rho_N$ e $J_c$	72
IV.3.1 - $T_c \times t_{\text{reação}}$	72
IV.3.2 - $\rho_N \times t_{\text{reação}}$	80
IV.3.3 - $J_c \times t_{\text{reação}}$	82
IV-4 - Análise Comparativa dos Resultados	89
V - CONCLUSÃO	96

## I - BREVE REVISÃO DE ASSUNTOS BÁSICOS

### I-1 - Supercondutividade

O fenômeno supercondutividade [1] é caracterizado pela total ausência de resistência elétrica (não detectável) para temperaturas abaixo de um valor crítico,  $T_c$ . Outra característica importante de um material dito supercondutor, é o efeito Meissner [2], que é a capacidade de excluir completamente o campo magnético do seu interior, quando sujeito a um campo magnético externo.

A interação fundamental por trás deste fenômeno, segundo a teoria BCS [3], é a interação elétron-fônon - elétron. Os elétrons de condução, através desta interação, condensam em um estado de mais baixa energia e passam a responder por essas interessantes propriedades elétricas e magnéticas. A determinação da temperatura crítica de um elemento supercondutor envolve o conhecimento da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi,  $N(0)$ , e a interação elétron-fônon-elétron  $V$ ,

$$T_c = 1,14 \theta \exp \{-1/N(0)V\} \quad (I-1)$$

onde  $\theta$  é a temperatura de Debye do elemento. Esta expressão é válida para supercondutores de acoplamento fraco,  $N(0)V \ll 1$ , ou  $T_c \ll \theta$ . A teoria BCS foi estendida por McMillan [4] para o caso de supercondutores de acoplamento forte, com  $V$  grande, e uma expressão mais complexa para  $T_c$  é obtida.

O estado supercondutor pode ser destruído tanto

por ativação térmica ( $\sim kT_c$ ), quanto por energia magnética ( $\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$ ).  $H_c$  é o campo crítico, termodinâmico, o qual é função da temperatura,  $k$  a constante de Boltzmann e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética.

A fórmula empírica obtida da teoria de dois fluídos [5]

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad 0 < T < T_c \quad (I-2)$$

é uma boa aproximação (desvio  $< 4\%$ ) para o comportamento geral de  $H_c(T)$  calculado pela teoria BCS. Ainda pela teoria BCS:

$$H_c(0) = T_c (\gamma/0,17)^{1/2} \quad (I-3)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente do calor específico eletrônico ( $\text{erg/cm}^3 \cdot \text{K}^2$ ), que é proporcional a  $N(0)$ .

A teoria BCS permitiu a compreensão do fenômeno da supercondutividade em função de grandezas elementares ( $N(0)$ ,  $V$ , etc.). Por outro lado, o comportamento elétrico e magnético dos materiais supercondutores pode ser obtido através da teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau [6], a qual pode ser deduzida da teoria BCS [7]. Um parâmetro central na teoria de Ginzburg-Landau é o fator  $K$ , que está diretamente relacionado com o caminho livre médio dos elétrons no estado normal ou com a resistividade elétrica residual ( $\rho_0$ ) pela seguinte expressão [8]:

$$K = K_0 + 2,37 \times 10^6 \rho_0 \gamma^{1/2} \quad [\text{S.I.}] \quad (I-4)$$

onde  $K_0$  é o valor limite para o material puro ( $\rho_0 = 0$ ).

Os supercondutores são classificados em tipo I ( $K < \sqrt{2}/2$ ) e tipo II ( $K > \sqrt{2}/2$ ).

O supercondutor do tipo I apresenta uma curva de magnetização como a da figura I.1. O efeito Meissner é completo até o campo crítico  $H_c$ , quando o material passa para o estado normal. Espécimes puros (baixa resistividade residual) de muitos elementos exibem este comportamento, ex: Pb, Hg, Sn, etc. O campo crítico  $H_c$  desses elementos é geralmente muito baixo ( $< 1$  kG). A curva de magnetização de um supercondutor do tipo II, figura I.2, é marcada pela presença do efeito Meissner até o campo crítico  $H_{c1}$ . A partir de  $H_{c1}$  há penetração de fluxóides (unidades de fluxo magnético quantizado [9]), que vão preenchendo o interior do material até a transição para o estado normal  $H_{c2}$ . Entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  ocorre o chamado estado misto. As ligas, em geral com grande resistividade residual, podem apresentar este comportamento. O nióbio é o único elemento supercondutor do tipo II, mesmo na sua forma mais pura. Em particular os compostos de estrutura A15 [10] apresentam altos valores de  $H_{c2}$  ( $> 260$  kG,  $T = 4,2$  K), sendo por isso de grande interesse científico e tecnológico.

Quando uma corrente elétrica flui por um fio supercondutor do tipo II, no estado misto, os fluxóides sofrem a ação da força de Lorentz volumétrica,  $\vec{F}_L$ :

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B} \quad (I-5)$$

onde  $\vec{J}$  é a densidade de corrente e  $\vec{B}$  é o campo magnético

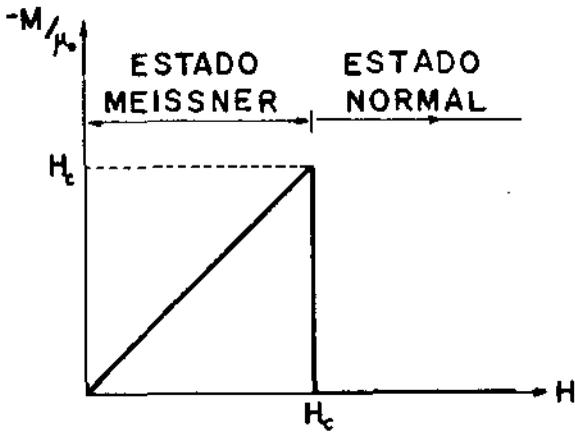


Fig. I.1

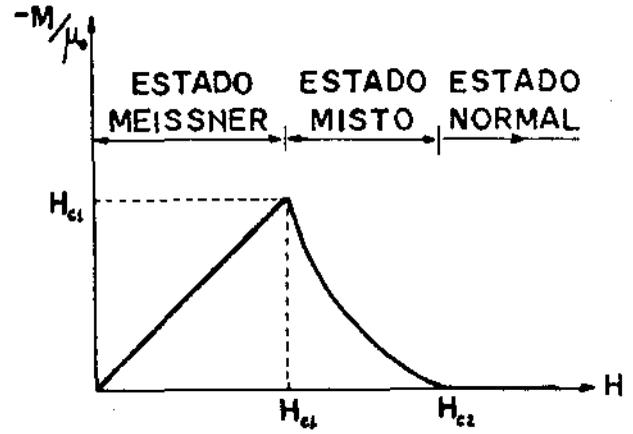


Fig. I.2

Curvas de Magnetização dos Supercondutores do tipo I (fig.I.1) e do tipo II (fig.I.2).

local no interior da amostra, em geral perpendicular a  $\vec{J}$ . Se os fluxões puderem se mover livremente com uma velocidade média  $\vec{V}$ , então surgirá um campo elétrico  $\vec{E} = \vec{V} \times \vec{B}$  e o fio apresentará resistência elétrica. A densidade de corrente crítica,  $\vec{J}_c$ , é definida como sendo aquela necessária para produzir uma voltagem detectável, estando associada com o início do movimento "viscoso" dos fluxões [11]. Se não houver obstáculo ao movimento dos fluxões então  $\vec{J}_c = 0$  para  $H > H_{c1}$ . Entretanto é possível aprisioná-los pela interação com os defeitos e inhomogeneidades presentes na microestrutura do material. Neste caso a força de aprisionamento ("pinning force") volumétrica sobre os fluxões pode ser expressa por

$$\vec{F}_p = \vec{J} \times \vec{B} \quad (\text{I-6})$$

contrabalançando exatamente a força de Lorentz. Por outro lado

o equilíbrio dessas forças produz uma distribuição metaestável dos fluxões por todo o supercondutor, estando por isso sujeitos a instabilidades. Esse equilíbrio interno de forças pode ser rompido, ocorrendo movimento localizado de fluxões, estimulado por flutuações térmicas espontâneas ("flux-creep") ou por ações externas (ex. variações bruscas do campo magnético ou da corrente aplicada, vibrações mecânicas). O movimento de fluxões é dissipativo, aumentando localmente a temperatura, o que causa mais movimento de fluxões devido à redução da força de aprisionamento no local ( $dF_p/dT < 0$ ). Se este processo não for interrompido, a temperatura aumentará rapidamente levando o supercondutor para o estado normal ("quenching"). Existem métodos de estabilização [12] que permitem interromper esse processo. Apresentamos a seguir os mais importantes.

A) Estabilização criostática. - Consiste em agregar ao fio supercondutor uma grande quantidade de metal normal de alta condutividade térmica e elétrica. Se um trecho do fio passa para o estado normal, a corrente será desviada para o substrato de metal normal até que cesse a instabilidade. O condutor (fio + substrato) será considerado completamente estável se a taxa de produção de calor (efeito Joule) for menor que o seu fluxo devido à refrigeração (banho de hélio líquido).

B) Estabilização intrínseca - é obtida pela distribuição do supercondutor em finos filamentos embutidos em uma matriz de metal normal (cobre ou alumínio). Com isso procura-se evitar que uma instabilidade em um dos filamentos propague para os outros filamentos. Existem dois critérios para

a estabilização intrínseca:

1) No critério adiabático, supõe-se que toda a energia dissipada durante uma instabilidade é absorvida pelo fio. A condição de que esta energia não produza uma variação apreciável de temperatura é obedecida quando o diâmetro do filamento,  $d$ , for menor que

$$d < J_c^{-1} [3CT_0/\mu_0]^{1/2} \quad (I-7)$$

onde  $C$  é o calor específico médio do fio e  $T_0 = J_c(dJ_c/dT)^{-1}$  tem a dimensão de temperatura (K). Para a maioria dos fios supercondutores (NbTi e Nb<sub>3</sub>Sn)  $d \sim 25 \mu\text{m}$ .

2) O critério dinâmico está baseado na condição de que a taxa de condução do calor para o exterior do fio seja maior que a taxa de produção no seu interior. Nesse caso o limite para o diâmetro do filamento é dado por

$$d < J_c^{-1} [6K_s T_0 (1 - \lambda)/\rho\gamma]^{1/2} \quad (I-8)$$

onde  $K_s$  é a condutividade térmica do material supercondutor e  $\lambda$  sua fração no fio,  $\rho$  é a resistividade do metal normal e  $T_0$  foi definido anteriormente.

A estabilização dos fios multifilamentares é efetiva apenas no caso dos filamentos estarem desacoplados eletricamente, o que é válido sob condições de corrente e campo estacionário. Em um fio multifilamentar, conduzindo corrente alternada ou sob a ação de um campo externo alternado, são induzidas correntes transversais na matriz normal, dissipando

do energia. Para desacoplar os filamentos usa-se torcer o fio axialmente ("twisting", [12]) ou aumentar a resistividade da matriz normal (p. ex: usando a liga Cu - Ni).

## I-2 - Revisão dos Métodos de Preparação

O composto intermetálico  $Nb_3Sn$  de estrutura cristalográfica A15 possui altos parâmetros críticos supercondutores para a sua fase pura;  $T_c = 18,3$  K e  $H_{c2} = 260$  kG ( $T = 4,2$  K) [13], mas sua aplicação na fabricação de fios supercondutores só foi possível com o aparecimento dos métodos de preparação. Esses métodos procuram contornar várias dificuldades técnicas, entre outras: (a) estabilização térmica e elétrica, pela distribuição do material supercondutor em finíssimos filamentos embebidos em uma matriz de cobre, (b) como a fase A15 é frágil e quebradiça não permitindo a redução, a reação entre o nióbio e o estanho é apenas realizada no fio final.

Entre os processos mais bem estabelecidos para a preparação de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  está o método do bronze, que foi empregado pela primeira vez por Kaufmann e Pickett [14]. Neste método barras de nióbio são extrudadas e trefiladas em uma matriz de bronze até um diâmetro em que esse fio é cortado em pequenos pedaços e reunidos na forma de um feixe, o qual é entubado para uma nova sequência de extrusão e trefilação. Essa operação de reempacotamento e deformação é repetida até se atingir a densidade de filamentos desejada. O fio final é então tratado por volta de  $700^{\circ}C$  para formar os filamentos de  $Nb_3Sn$  pela difusão e reação do esta

nho da matriz de bronze. O grande inconveniente deste método é a necessidade de seguidos tratamentos térmicos a cada 50% de redução em área devido ao endurecimento por trabalho mecânico, o que o torna muito dispendioso e demorado.

A necessidade de tecnologias alternativas levou ao aparecimento de novos métodos. Em 1973 Tsuei e colaboradores [15] deram início a uma nova técnica, chamada "in situ". Ela consiste no resfriamento do sistema Cu-Nb-Sn (ou Cu - Nb) a partir do estado líquido, resultando numa fina distribuição de precipitados de nióbio na matriz de Cu-Sn (ou Cu apenas) e seguida de deformação para alongação das partículas de nióbio. A fase  $Nb_3Sn$  é formada durante o tratamento térmico de reação (neste caso depois do fio estanhado externamente). O processo "in situ", ao contrário do método do bronze, produz filamentos descontínuos. Mesmo assim esses condutores são capazes de suportar correntes comparáveis às do método do bronze [16]. A grande vantagem desse método é a obtenção de alta densidade de filamentos sem a necessidade de seguidos reempacotamentos e a grande dificuldade é a obtenção de boa uniformidade dos precipitados de nióbio na matriz de Cu-Sn (ou Cu) às custas de elevadas taxas de resfriamento.

Um outro método, inspirado no "in situ", que parte dos pós de cobre e nióbio para se obter uma microestrutura de duas fases, depois de uma conveniente etapa de densificação, é o chamado de Metalurgia do Pó. A possibilidade de escolher o tamanho e a forma das partículas de nióbio, além de sua homogeneidade por todo o material, torna este método mais atraente que o método "in situ". Por outro lado há o risco de contaminação do pó de nióbio com oxigênio. Esse oxigênio, se difundi-

do para o interior do nióbio, mesmo a níveis inferiores a 0,1% em peso, já provoca o seu endurecimento [17] impedindo sua deformação durante o processamento dos fios. Duas alternativas têm sido empregadas para contornar o problema, diferindo no tipo de extrusão inicial. Na extrusão a frio uma mistura précompactada de pós de nióbio e cobre é extrudada a uma temperatura abaixo de  $300^{\circ}\text{C}$ . Como consequência, altíssimas pressões são necessárias ( $\sim 100 \text{ ton/cm}^2$ ). Essa técnica, introduzida por R. Flückinger [17] no M.I.T. em 1979, tem sido empregada com frequentes modificações [18]. Seu maior obstáculo tem sido a necessidade de usar pós de baixíssimo teor de oxigênio.

A extrusão a quente [ $950^{\circ}\text{C}$  a  $1050^{\circ}\text{C}$ ] só se tornou viável com a introdução de um elemento desoxidante, p.ex. Al, à mistura de pós de cobre e nióbio [19]. O alumínio, adicionado na concentração de 0,5 - 1,0% em peso, na temperatura de extrusão, reage com o oxigênio precipitando na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deixando com isso as partículas de nióbio livres de oxigênio e portanto dúcteis. Se a concentração de oxigênio for superior a 0,1% em peso, grande quantidade de partículas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é precipitada e isto pode provocar fraturas nos fios, devido a alta dureza destas partículas.

Em 1981, O.F. de Lima introduziu um método que é uma variante da metalurgia do pó - SINTERIZAÇÃO NA FASE LÍQUIDA DO COBRE [20]: Uma mistura de pós de Cu + Nb + 2% de Al é compactada e sinterizada a vácuo, a uma temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$ . Nessa temperatura as partículas de nióbio são banhadas pelo cobre líquido. O sinterizado, depois de fechado em tubo de cobre, é deformado até o fio final. O estanho é depositado externamente e com o tratamento térmico sofre difusão

e reação para formar o  $Nb_3Sn$ .

Uma boa revisão, destes e de outros métodos de preparação de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$ , é encontrada no trabalho de R. Roberge [21].

Nos métodos citados acima, quando o estanho é introduzido inicialmente no interior do sistema Cu-Nb dizemos que a DIFUSÃO É INTERNA (p.ex. na forma de bronze ou barras de ligas ricas em estanho). Caso o contrário, é feita uma deposição externa de estanho no fio final e a DIFUSÃO É EXTERNA. A difusão externa, embora não seja viável para grandes comprimentos, é muito empregada para pequenas amostras, em teste de laboratório.

A adequação dos métodos alternativos vem sendo tentada pelo uso da difusão interna e em particular pelo emprego de ligas de estanho com pequena concentração de cobre [18, 22, 23]. A justificativa do uso dessa liga de estanho é de que esta é mais dura que o metal puro e suas propriedades mecânicas mais próximas às do sistema Cu-Nb, o que é desejável para a deformação mecânica [24].

## REFERENCIAS - (CAPÍTULO I)

- [ 1 ] H. K. Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden Nos. 119b, 120b, 122b (1911).
- [ 2 ] W. Meissner and Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933).
- [ 3 ] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [ 4 ] W. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1969).
- [ 5 ] C. J. Gorter and H. B. G. Casimir, Physica 1 305 (1934).
- [ 6 ] V.L. Ginzburg and L. D. Landau, JETP URSS 20, 1064 (1950).
- [ 7 ] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, pag. 171 (W. A. Benjamin, Inc. New York 1966).
- [ 8 ] B. B. Goodman, IBM J. Res. Develop. 6, 62 (1962).
- [ 9 ] A. A. Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32, 1442 (Sov. Phys. - JETP, 1174 (1957)).
- [ 10 ] J. Muller, Rep. Prog. Phys. 43, 641 (1980).
- [ 11 ] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad, Phys. Rev. 131, 2468 (1963).
- [ 12 ] Superconducting Applications Group, Rutherford Lab., Chilton, Berks., J. Phys. D, 3(11) 19517 (1970).
- [ 13 ] Thomas Luhmann and David Dew Hughes (editors), Treatise on Material Science and Technology, Vol. 14: Metallurgy of Superconducting Materials, Academic Press (1979).

- [14] A. R. Kaufman and J. J. Pickett. Bull. Am. Phys. Soc. 15 (1970)
- [15] C. C. Tsuei, Science 180, 57 (1973)
- [16] J. P. Harbinson and J. Bevk. J. Appl. Phys. 48, 5180 (1970)
- [17] R. Flükinger, S. Foner, E. J. McNiff Jr. and B.B. Schwartz. Appl. Phys. Lett. 34 (11) 763 (1979).
- [18] S. Pourrahimi, C. L. H. Thieme, and S. Foner. Appl. Phys. Lett. 43 (11) (1983)
- [19] R. Borman, H. C. Freyhardt, H. Bergmann, Appl. Phys Lett. 35 (1979)
- [20] O. F. de Lima, Tese de doutoramento - UNICAMP
- [21] R. Roberge Alternative Fabrication Technologies for A 15 Multifilamentary Superconductors. Superconductor Material Science - Metallurgy, Fabrication and Application, Edited By S. Foner and B. Schwartz, P. 261 - Plenum Press.
- [22] J. D. Verhoeven, E. D. Gibson, C.V. Owen, J.E. Ostenson and D. K. Finnemore. Appl. Phys. Lett. 35, 270 (1979) .
- [23] H. Yamasaki and Y. Kimura, Criogenics. February (1982) .
- [24] Y. Koike, H. Shiraki, S. Murase, E. Susuki and M. Ichihara; Appl. Phys. Lett. 29, 384 (1976).

## II - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

### Introdução

Nós utilizamos o método "SINTERIZAÇÃO NA FASE LÍQUIDA DO COBRE" na preparação de sinterizados com composição Cu-30%Nb-0,3%Al a partir de uma mistura de pós de cobre, alumínio e hidreto de nióbio (Nb-H). O hidrogênio do Nb-H é liberado durante o tratamento térmico de sinterização, não sendo agregado ao sistema.

Em uma mistura de pós normalmente se encontram adsorvidos vários gases, entre outros o oxigênio que é bastante indesejável. Na sinterização, a formação de óxidos impede uma boa densificação do sinterizado. No nióbio, mesmo em pequenas concentrações, o oxigênio provoca o seu endurecimento impedindo sua elongação durante a deformação. A adição de alumínio é eficaz na redução do oxigênio dos pós de cobre e nióbio, mas por outro lado o seu óxido ( $Al_2O_3$ ) fica agregado ao sinterizado e pode prejudicar sua deformação mecânica. O hidrogênio é uma atmosfera normalmente redutora (com algumas exceções, p. ex: para o nióbio) e com a vantagem de que o produto ( $H_2O$ ) é facilmente eliminado por bombeamento (vácuo). Tendo em vista as vantagens da atmosfera de hidrogênio, entre outras discutidas na secção II-3.1, fizemos as seguintes modificações no método originalmente proposto:

- a) Substituição do pó de nióbio pelo pó de hidreto de nióbio.
- b) Menor adição de alumínio: 0,3% em peso é suficiente para reduzir até cerca de 8900  $\mu g/g$  de oxigênio no nióbio.
- c) Emprego de pós de cobre mais baratos [1].

Com o uso do Nb-H, o controle da densidade inicial

do sinterizado (menor porosidade) e da microdureza das partículas de Nb(mais dúcteis),foi possível obter um material com grande capacidade de deformação, reduzido de 38 mm de diâmetro até 0,25mm (R.A. =  $2,3 \times 10^4$ ) sem quebras e sem nenhum tratamento térmico intermediário.

Nós testamos 3 alternativas na preparação de fios de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn: duas de difusão interna (através da liga Sn - 8,5%Cu em peso) e uma de difusão externa.

Na difusão interna, barras de 3,5 mm de diâmetro da liga Sn - 8,5%Cu (abreviadamente Sn-Cu) e do sinterizado Cu-30% Nb-0,3%Al (Cu-Nb) foram fechados em tubos de cobre em dois diferentes arranjos hexagonais, de 7 e 61 barras, nas relações (Sn-Cu)/(Cu-Nb) iguais a 1/6 e 13/48, respectivamente. Esses arranjos apresentaram problemas mecânicos durante a deformação e apenas o de 7 barras foi reduzido até 0,45 mm.

Na difusão externa, amostras do fio Cu-Nb no diâmetro de 0,35 mm foram estanhadas por deposição eletrolítica.

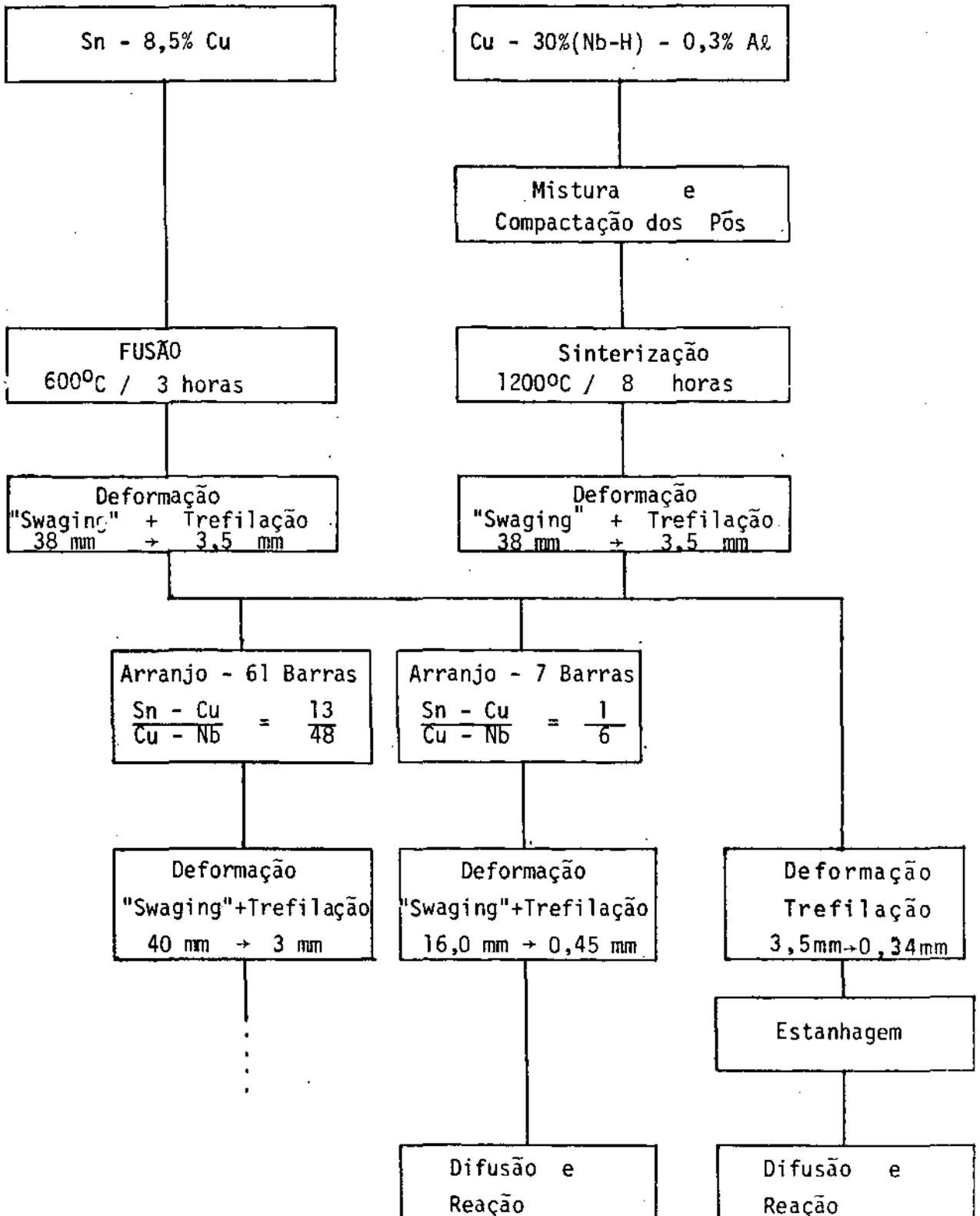
Pequenas amostras dos fios de difusão interna (7 barras) e de difusão externa, depois de sofrerem um tratamento térmico para a difusão do estanho foram submetidas a uma temperatura de 700°C. Nessa temperatura o estanho reage com o nióbio formando Nb<sub>3</sub>Sn. Nós retiramos grupos de amostras com diferentes tempos de reação para verificarmos a dependência dos parâmetros supercondutores críticos ( $T_c$  e  $J_c$ ) com o tempo de reação.

As várias etapas de preparação dos fios estão mostradas no fluxograma ao lado e neste capítulo faremos uma discussão dessas etapas.

FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DOS FIOS - Cu-Nb<sub>3</sub>Sn

COMPONENTES

- Pó de Nb-H - UNICAMP pureza - 99,9%
- Pó de Cu - tipo PAJ (metal Pó) pureza - 99,5%
- Pó de Al pureza - 99,8%
- Barras de Sn (CESBRA) pureza - 99,9%



## II-1 - Preparação dos Pôs

### II-1.1 - Pô de Hidreto de Nióbio

O nióbio e outros metais dos grupos VA, VB e VC formam uma série de hidretos intersticiais, nos quais os átomos de hidrogênio são acomodados dentro de uma rede cristalina expandida [2]. A absorção de hidrogênio por esses metais é um processo exotérmico, tal que a solubilidade é maior para temperaturas mais baixas, onde a taxa de reação entre os metais e o gás hidrogênio é menor. A velocidade de absorção de hidrogênio aumenta com a presença de defeitos estruturais (vacâncias, deslocamentos etc.) e com a limpeza da superfície da amostra. Os óxidos agem como barreira à penetração de hidrogênio.

O hidrogênio, mesmo em pequenas concentrações (Ex: Nb-H<sub>0,1</sub>), reduz severamente a ductilidade do metal e sua fragilidade aumenta com a concentração de hidrogênio ao ponto de ser facilmente moído para a preparação do pô [3].

Nós preparamos o hidreto de nióbio em pô a partir de folhas de nióbio (material refinado por feixe eletrônico - 99,9% de pureza) de 0,7 mm de espessura. Essas folhas passaram por dois tipos de limpezas: uma química, usando a solução de HNO<sub>3</sub> + HF + H<sub>2</sub>O na proporção 2:1:3 [4], para retirar impurezas superficiais tais como óxidos e partículas estranhas e uma limpeza física pela degaseificação a vácuo em alta temperatura (10<sup>-6</sup> torr, 1500°C, por 20 minutos) [5]. Em seguida, com a temperatura em torno de 900°C era introduzido o hidrogênio na câmara contendo as folhas de nióbio e a pres

são monitorada através de um manômetro de mercúrio. A temperatura era diminuída lentamente, mantendo a pressão em torno de 1 atm. e esperando saturar a entrada de hidrogênio até 300°C, quando cessa sua absorção.

O material assim hidrogenado foi moído em moinhos de bolas (feito todo ele de nióbio para evitar contaminação) e classificado em peneiras de precisão. Neste trabalho utilizamos os pós na faixa granulométrica entre 149 e 297 microns.

### II-1.2 - Redução do Pó de Cobre

O pó de cobre quando exposto a atmosfera ambiente oxida progressivamente passando de sua cor marron claro para um marron avermelhado. Nós montamos no laboratório um sistema simples e barato para desoxidar o cobre antes de misturá-lo com os outros componentes. Ele consiste na passagem de um fluxo do gás hidrogênio através de uma câmara contendo o pó a uma temperatura de aproximadamente 500°C. A reação de redução do óxido é a seguinte:



Nós podemos acompanhar o processo de redução observando o vapor de água que condensa na saída da câmara. O pó assim reduzido pode ser imediatamente utilizado com um mínimo de contaminação por oxigênio.

## II-2 - Mistura e Compactação dos Pó

Os pó de cobre, hidreto de nióbio e alumínio ( $149\mu\text{m} < \delta < 397\mu\text{m}$ ) foram misturados na concentração Cu - 30%(Nb-H) - 0,3%Al em peso, utilizando-se um tubo de quartzo com reentrâncias [6] que permite boa uniformidade na distribuição das partículas. Isto é um pré-requisito para a obtenção de amostras homogêneas. Essa mistura de pó era introduzida numa matriz de pistão duplo feita em aço-inox e então prensada com uma prensa hidráulica aplicando pressões de até  $5 \text{ ton/cm}^2$ . A densidade média dos compactos ficou em torno de  $6,0 \text{ g/cm}^3$ , que corresponde a 70% da densidade teórica ( $\rho_t = 8,8 \text{ g/cm}^3$ ) para amostras nesta composição.

## II-3 - Fios de Cu-Nb e Sn-Cu

### II-3.1 - Sinterização do Compacto Cu-30% (Nb-H) - 0,3%Al

As principais vantagens da utilização do hidreto de nióbio em pó no lugar do pó de nióbio são as seguintes:

1) O hidrogênio, liberado durante o tratamento térmico de sinterização, reduz o oxigênio adsorvido no pó de cobre e na atmosfera residual em volta da amostra.

2) Eliminação da etapa de desidrogenação necessária para produzir o pó de nióbio quando se usa o método "hidrogenação - moagem - desidrogenação".

3) O pó de Nb-H contém menos oxigênio do que o pó de Nb. Foram retiradas amostras desses pó numa mesma se-

quência de preparação, antes e depois da desidrogenação, e medidas as concentrações de oxigênio [7], encontrando-se o resultado a seguir:

Nb ... 1275  $\mu\text{g/g}$   
 Nb-H ... 760  $\mu\text{g/g}$

4) O hidrogênio funciona como elemento ativador da molhabilidade entre o cobre líquido e o nióbio [8]. A molhabilidade entre um líquido e uma superfície plana sólida é usualmente caracterizada pelo ângulo de contato ( $\theta$ ) [9], figura II.1, o qual está relacionado às tensões superficiais  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$  (interfaces - SV: sólido - vapor, SL sólido-líquido, LV líquido-vapor) pela relação de Young [10]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (\text{II-1})$$



Fig. II.1

O processo de densificação utilizando a técnica de sinterização na fase líquida é muito empregado na prepara

ção de materiais cerâmicos e ligas com metais refratários. O desenvolvimento tecnológico foi seguido com intensa pesquisa científica no sentido de entender esse processo.

Os primeiros estudos teóricos do mecanismo de sinterização [10] substituíam as forças individuais entre as partículas da fase sólida por uma pressão externa sobre toda a massa do compacto. A deficiência desse modelo está em não considerar as várias relações funcionais: da pressão com a quantidade de líquido, a molhabilidade, a distância entre as partículas etc. Uma abordagem diferente [11, 12] trata a densificação como função da força existente entre duas partículas sólidas, conectadas por uma ponte de líquido:

$$F = 2\pi\gamma_{LV}\cos\phi - \pi r^2\Delta P \quad (\text{II-2})$$

O primeiro termo é devido à tensão superficial atuando no perímetro  $2\pi r$  banhado pelo líquido e o segundo termo proveniente da pressão da capilaridade  $\Delta P$  no líquido. Os parâmetros  $\gamma_{LV}$  e  $\phi$  estão definidos na figura II.2.

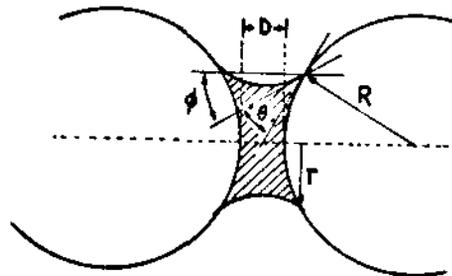


Fig. II.2 - Fase líquida molhando duas partículas esféricas da fase sólida.

A solução da eq. II-2 [12] leva à seguinte dependência de  $F$  com o ângulo de contato  $\theta$ : A força de sintetização diminui com o aumento do ângulo de contato e se torna repulsiva para  $\theta > 90^\circ$ .

Recentes estudos [8] mostraram que a atmosfera de hidrogênio reduz sensivelmente o ângulo de contato entre o cobre líquido e o nióbio, chegando a ser nulo para  $T = 1300^\circ\text{C}$ . Portanto, favorecendo a sinterização.

As características do diagrama de fase Cu-Nb [13] (Fig. II.3) mostram a conveniência de se utilizar a sinterização na fase líquida do cobre (acima de  $1090^\circ\text{C}$ ), na preparação de um material com uma microestrutura simples de duas fases. O diagrama de fase é um peritético simples e não apresenta nenhuma fase intermediária em todo o seu intervalo de composição. A solubidade máxima de um metal no outro é de aproximadamente 1,5% em peso na temperatura peritética ( $1090^\circ\text{C}$ ) e praticamente desprezível à temperatura ambiente.

Nós preparamos várias amostras sinterizadas (tabela I) utilizando forno indutivo (r.f.) e um sistema de alto vácuo. Os compactos (Cu-30% (Nb-H)-0,3%Al) eram colocados em cadinhos de grafite e estes enrolados em folhas de nióbio para blindar a radiação térmica e melhorar o acoplamento indutivo (Fig. II.5). Neste tratamento térmico pode se distinguir três etapas distintas: a primeira, de degaseificação dos póis que ocorre em temperaturas inferiores a  $300^\circ\text{C}$ , uma segunda etapa de degaseificação inicia-se com forte liberação de hidrogênio a partir de  $300^\circ\text{C}$ . O vácuo vai se recuperando progressivamente com a temperatura até atingir o ponto de fusão do cobre ( $1083^\circ\text{C}$ ), quando ocorre nova instabilidade na pressão. A

última etapa, de sinterização, é feita a  $1200^{\circ}\text{C}$  por um tempo que fixamos em 8 horas.

A Figura II.4 mostra a secção de uma amostra sinterizada na qual as partículas de nióbio aparecem distribuídas na matriz de cobre. Na tabela II.1 estão colocadas as medidas de densidade e microdureza de 3 amostras, das quais 2 ( $S_1$  e  $S_2$ ) foram utilizadas na confecção dos fios supercondutores de  $\text{Cu-Nb}_3\text{Sn}$ . A densidade média das 3 amostras foi  $8,2 \text{ g/cm}^3$ , 93% da densidade teórica ( $8,8 \text{ g/cm}^3$ ). A microdureza médias das partículas de Nb nas amostras  $S_1$  e  $S_2$  - foi  $130 \text{ kg/mm}^2$ , valor idêntico ao encontrado por R. Flükinger [14] nos pós de Nb preparados pelo método hidrogenação-moagem-desidrogenação. Isso é uma indicação de que as concentrações de oxigênio e hidrogênio no Nb foram baixas, não provocando o seu endurecimento. As partículas de Nb da amostra  $S_3$  estavam mais duras do que aquelas das amostras  $S_1$  e  $S_2$ , provavelmente devido uma maior concentração de oxigênio. A microdureza média na matriz de cobre foi de  $91 \text{ kg/mm}^2$ , menor do que a do Nb, porém de mesma ordem de grandeza. A microdureza HB-250 (teste geralmente destrutivo) para algumas amostras sinterizadas foi de  $40 \text{ Kg/mm}^2$ .

Tabela II.1

Amostras	Massas (g)	Densidade $\text{g/cm}^3$	Microdureza no Nb Vickers= $\text{Kg/mm}^2$	Microdureza no cobre Vickers= $\text{Kg/mm}^2$
$S_1$	306	8,2	125	87
$S_2$	281	8,2	134	90
$S_3$	350	8,2	156	95

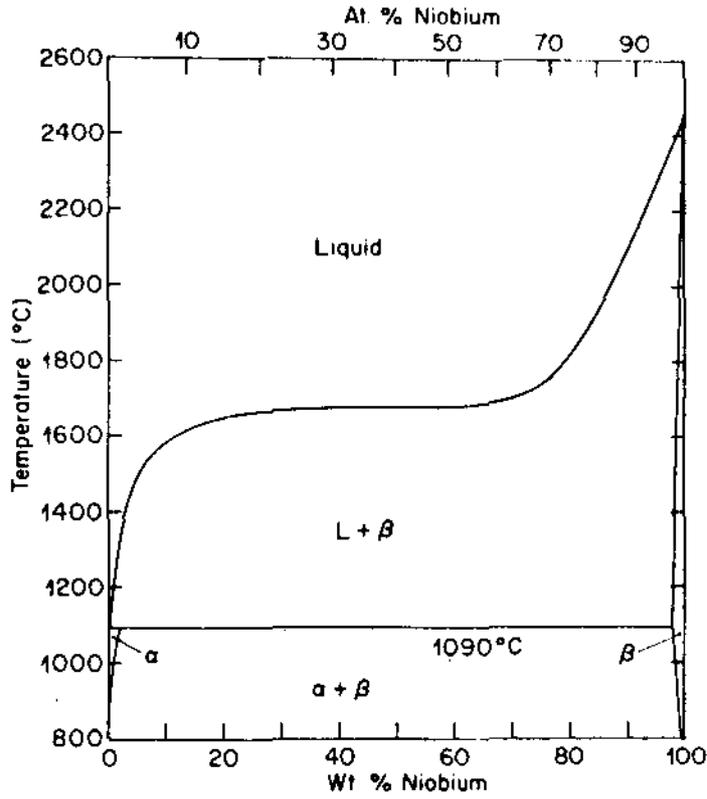


Fig. II.3 - Diagrama de fase Cu-Nb, segundo Allibert [13]



Escala:  200  $\mu\text{m}$

Fig. II.4 - Secção transversal da amostra Cu-30%Nb - 0,3%Al obtida por sinterização na fase líquida do cobre. As partículas de Nb aparecem distribuídas na matriz de Cu.

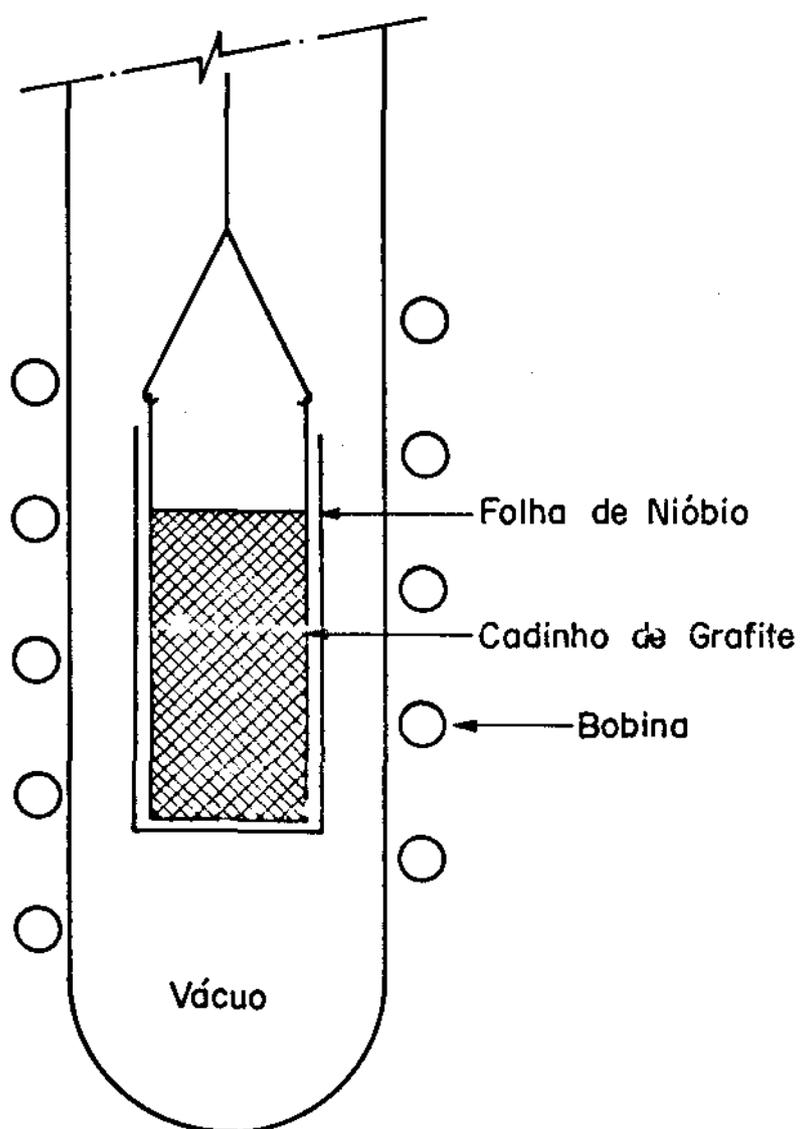


Fig. II.5 - Detalhe de montagem da amostra no forno de rádio frequência (r.f.)

### II-3.2 - Fusão da Liga Sn-8,5% Cu em Peso

Nós escolhemos a composição da liga Sn-8,5%Cu dentro da faixa normalmente citada pelos autores que utilizam difusão interna [Ref. 18,22 e 23 do Cap. I]. Essa composição no diagrama Cu-Sn (Fig. II.6) fica à esquerda de uma transformação eutética de composição 99,3% de Sn em peso. A primeira fase que aparece à esquerda dessa composição é a fase primária  $\eta$  (composto intermetálico  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) que precipita na matriz eutética rica em estanho.

A liga foi fundida e homogeneizada à vácuo ( $10^{-3}$  torr) por 3 horas na temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . A sua dureza em condições normais de resfriamento foi muito baixa ( $6,7 \text{ Kg/mm}^2$ ) comparada à do sinterizado de Cu-30%Nb -0,3%Al ( $40 \text{ kg/mm}^2$ ). Realizando um resfriamento rápido (imersão em banho a  $0^\circ\text{C}$ ) conseguimos elevá-la para  $15 \text{ kg/mm}^2$ . A Figura II.7 mostra uma secção dessa liga, com a fase  $\eta$  (dendritas escuras) distribuídas na matriz de estanho (cor clara).

### II-3.3 - Deformação (1)

Os sinterizados Cu-30%Nb -0,3%Al e a liga Sn - 8,5%Cu foram decapados no torno para retirar irregularidades e impurezas na superfície externa do material, depois fechados a vácuo ( $10^{-3}$  torr) em tubos de cobre OFHC ( $\phi_{\text{ext}} = 38 \text{ mm}$ ). No primeiro caso, o tubo de cobre foi fechado por feixe eletrônico (E.B.). No segundo caso, devido ao baixo ponto de fusão da liga Sn-Cu ( $230^\circ\text{C}$ ), empregamos a técnica de estrangulamento. Esta técnica consiste em bombear o interior

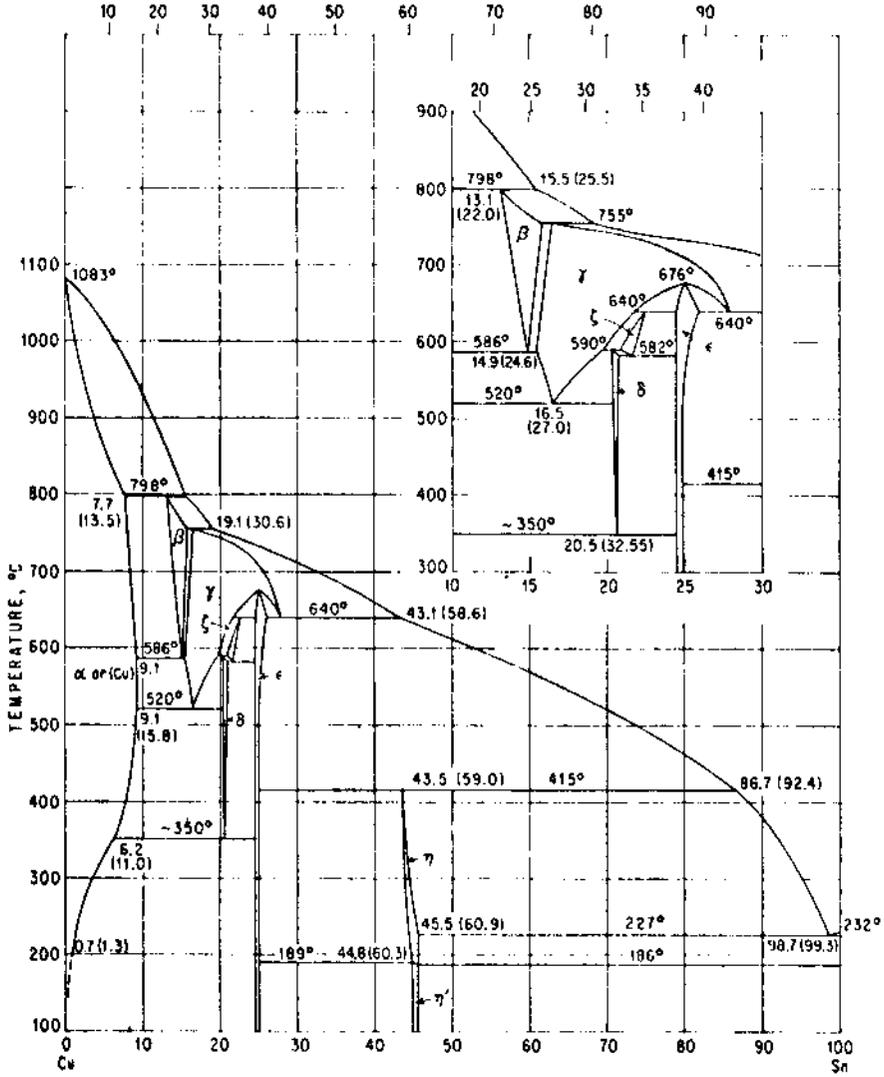
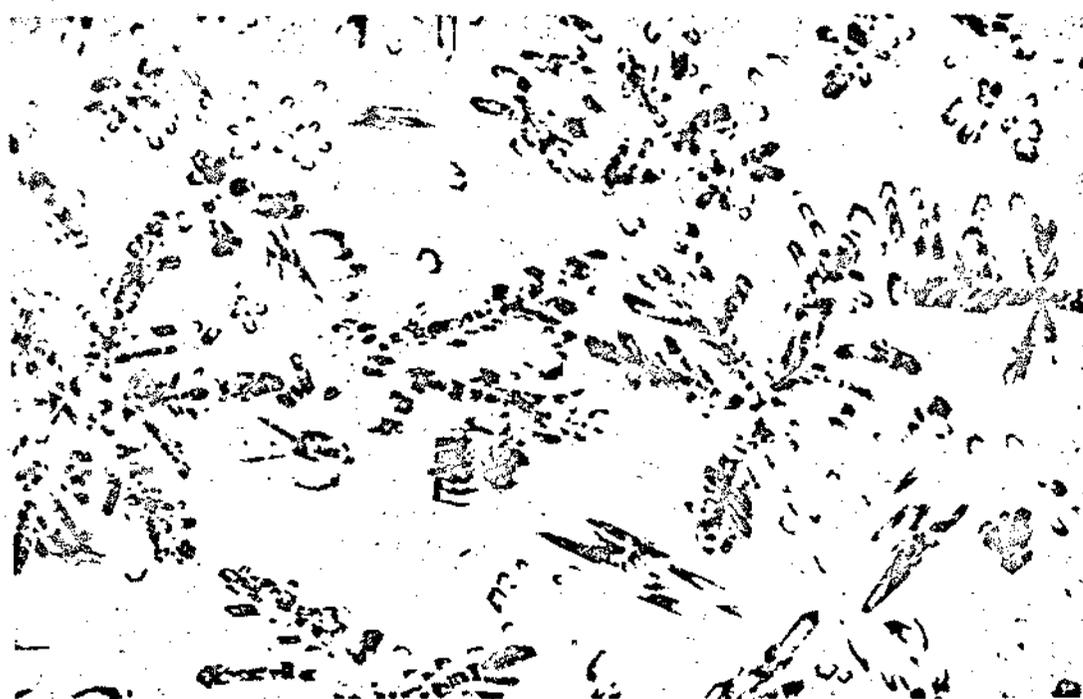


Fig. II.6 - Diagrama de fase Cu - Sn. (Hansen)



Escala:  50  $\mu\text{m}$

Fig. II.7 - Microestrutura da liga Sn-8,5%Cu, revelada pelo ataque Sn-m2 [15]. Fase  $\eta$  (cor escura) e matriz de Sn (cor clara).

de um recipiente através de um tubinho fino (de cobre), que é depois estrangulado, promovendo completa vedação.

A liga de Sn-Cu e o sinterizado de Cu-Nb (a partir deste ponto denotaremos Cu-30%Nb - 0,3%Al e Sn-8,5%Cu por Cu-Nb e Sn-Cu) foram deformados por forjamento rotativo ("Swaging") e trefilação até o diâmetro de 3,5 mm. A maior parte desse material (na forma de barras) foi utilizada na confecção dos arranjos hexagonais, discutidos na secção II-5, o restante foi trefilado até fios finos. A tabela II.2 mostra as etapas de redução e os parâmetros empregados na deformação:  $r(\%)$  - porcentagem de redução por passo;  $\alpha$  - ângulo do cone da fieira.

Tabela II.2

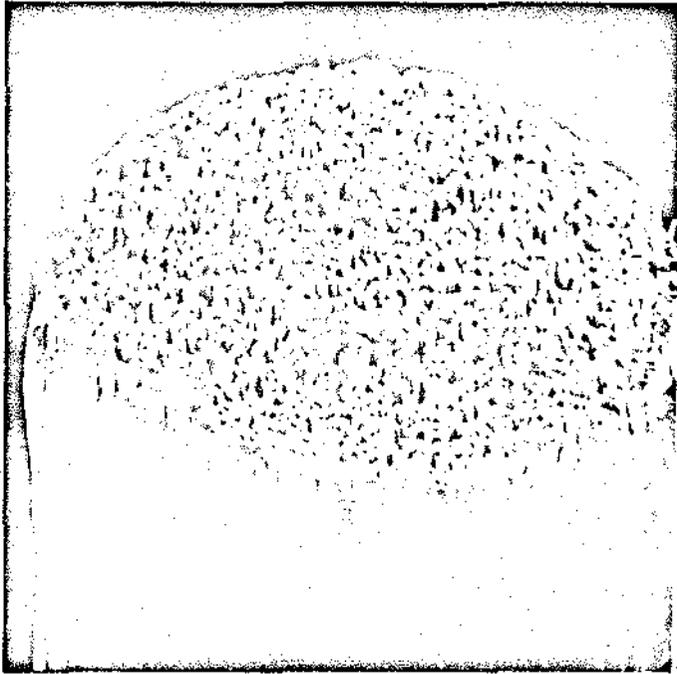
Material	"Swaging"	Trefilação	
		$\phi_{inicial} \rightarrow \phi_{final}$	$\phi_{inicial} \rightarrow \phi_{final}$
Sn - 8,5% Cu	38 mm $\rightarrow$ 4,7 mm	4,7 mm $\rightarrow$ 2 mm(*)	2 mm $\rightarrow$ 0,2 mm
Cu- 30%Nb-0,3Al	38 mm $\rightarrow$ 4,7 mm	4,7 mm $\rightarrow$ 0,25 mm	

(\*) Ocorreram fraturas no fio com esse diâmetro.

O sinterizado de Cu-Nb foi reduzido de 38 mm de diâmetro até 0,25 mm, sem quebras e sem nenhum tratamento térmico intermediário. Abaixo desse diâmetro ainda obtivemos pequenos pedaços de fio de 0,17 mm. Isso é uma indicação da grande capacidade de deformação desse material. O fator de re

dução em área total ( $A_0/A_f$ ) para o fio de 0,17 mm foi de  $5 \times 10^4$  e sua densidade de filamentos de nióbio (Fig. II.8) é cerca de  $1,4 \times 10^4 \text{ mm}^{-2}$ .

A liga de Sn-Cu foi reduzida de 48 mm para 2 mm, apresentando fraturas nesse diâmetro. A mudança da taxa de redução em área de 20% para 10% evitou o aparecimento de fraturas entre 2 e 0,2 mm. Isso está associado a uma baixa resistência à tração dessa liga.



Escala:  20 μm

Fig. II. 8 - Vista da ponta do fio de Cu-Nb ( $\phi = 0,17 \text{ mm}$ ).  
foi feito um leve ataque com uma solução  
de ácido nítrico para revelar os filamentos  
de Nb.

## II-4 - Fios c/ Arranjos de 7 a 61 Barras

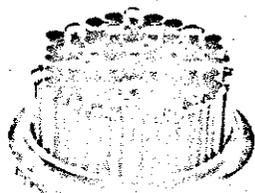
### II-4.1 - Montagem dos Arranjos

O empacotamento de barras em um arranjo hexagonal, cada barra cercada por outras seis, forma uma sequência crescente do número total de barras,  $A_n$ , até uma certa camada  $n$ , dada por

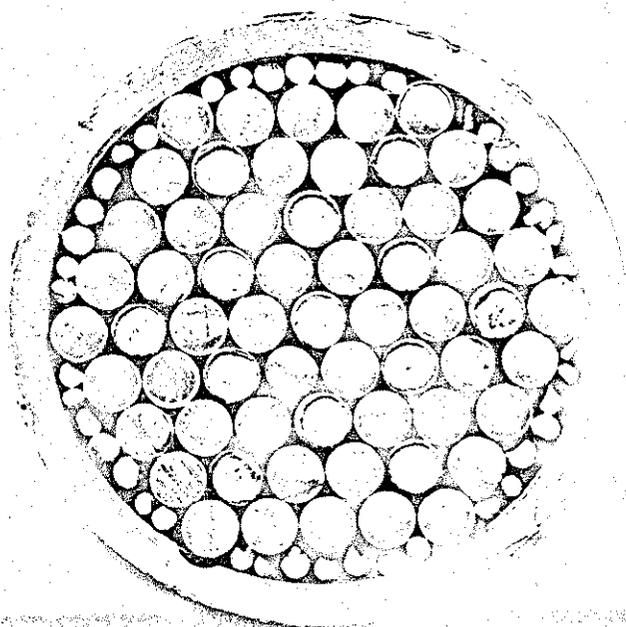
$$A_n = 3n(n - 1) + 1 \quad (\text{II.3})$$

Nós desenvolvemos para o arranjo de 61 barras ( $n = 5$ ) uma configuração bastante regular e simétrica ao escolher o número e as posições adequadas para os dois tipos de barras: 13 de Sn-Cu e 48 de Cu-Nb, figura II.9 (a e b). Um arranjo mais simples, de 7 barras ( $n = 2$ ), foi preparado devido a problemas de deformação com o arranjo de 61 barras. Ele consiste em uma barra de Sn-Cu no centro, mais seis barras de Cu-Nb em volta, figura II.10 (a e b). Os arranjos de 7 e 61 barras foram fechados a vácuo em tubos de cobre OFHC de diâmetros ( $\phi_{ext} - \phi_{int}$ ) 16 - 10,5 mm e 40 - 32 mm respectivamente, pela técnica de estrangulamento.

As concentrações de Nb e Sn foram levadas em consideração na confecção desses arranjos, colocando Sn em excesso à estequiometria do composto  $Nb_3Sn$  (29% Sn em peso). As barras de Cu-Nb e Sn-Cu usadas nesses arranjos possuíam a seguinte estequiometria (já incluído o cobre dos tubos): Cu - 22% Nb e Sn - 38% Cu. A tabela II.3 mostra as concentrações  $\frac{Sn}{Sn+Nb} \times 100\%$  calculadas na montagem dos arran-



(a)

Escala:  $\text{—|—}$  7 mm

(b)

Escala:  $\text{—|—}$  35 mm

Fig. II. 9a - Vista lateral do arranjo de 61 barras, sendo enfiado no tubo de cobre O.F.H.C.

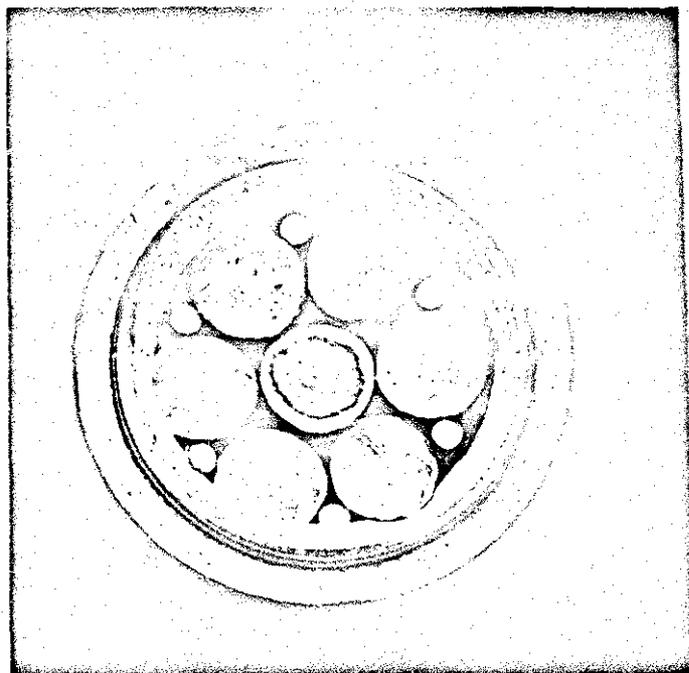
Fig. II. 9b - Vista de topo desse arranjo mostrando a distribuição das 61 barras: 13 barras de Sn-Cu (ponta clara atacada), 48 de Cu-Nb (ponta mais escura) e as barrinhas de Cu preenchendo o vazio entre o arranjo e o tubo.



(a)

Escala:

3,5 mm



(b)

Escala: 3,5 mm

Fig. II. 10a - Vista lateral do arranjo de 7 barras, sendo enfiado no tubo de cobre O.F.H.C.

Fig. II. 10b - Vista de topo desse arranjo, mostrando a distribuição das 7 barras: uma central de Sn-Cu mais 6 de Cu-Nb. Outras 6 barrinhas de Sn-Cu, entre o arranjo e o tubo de cobre, aparecem nessa figura.

jos, ambas superiores a 29% de Sn; e ainda a fração  $\frac{Cu}{Sn+Nb}$  (cobre/material supercondutor), maior no arranjo de 7 barras do que no arranjo de 61 barras.

Tabela III.3

Arranjo	$\frac{Sn}{Sn+Nb} \times 100\%$	$\frac{Cu}{Sn+Nb}$
7 barras	39 %	8,0
61 barras	41 %	5,0

#### II-4.2 - Deformação (2)

O arranjo de 61 barras foi forjado de 40 a 4,7 mm e em seguida trefilado até 3 mm; abaixo desse diâmetro o fio (em torno de 10 metros de comprimento) passou a fraturar em pequenos pedaços (20 - 30 cm). As fraturas possuíam formato cônico bem característico, sendo identificadas como do tipo cônica-central ("central burst"). A redução no ângulo do cone da fieira de  $20^{\circ}$  para  $10^{\circ}$  (mais favorável à prevenção desse tipo de fraturas, segundo Avitzur [16]) não contornou o problema. O arranjo de 7 barras (mais simples) foi reduzido de 16 mm até 2 mm, diâmetro no qual apareceram as primeiras fraturas cônicas. Na tentativa de eliminar o endurecimento por trabalho mecânico fizemos um tratamento térmico a  $350^{\circ}\text{C}$  por meia hora. Isso permitiu uma nova sequência de redução até 0,45 mm, quando voltaram a ocorrer os mesmos tipos de fraturas.

As fraturas podem ter causas mecânicas ou meta-

lúrgicas (veja Cap. III) e sua ocorrência impede a obtenção de fios de grande comprimento, mas não a sua caracterização em pequenas amostras. Na tabela II.4 estão as etapas e os parâmetros usados na deformação dos arranjos de 7 e 61 barras.

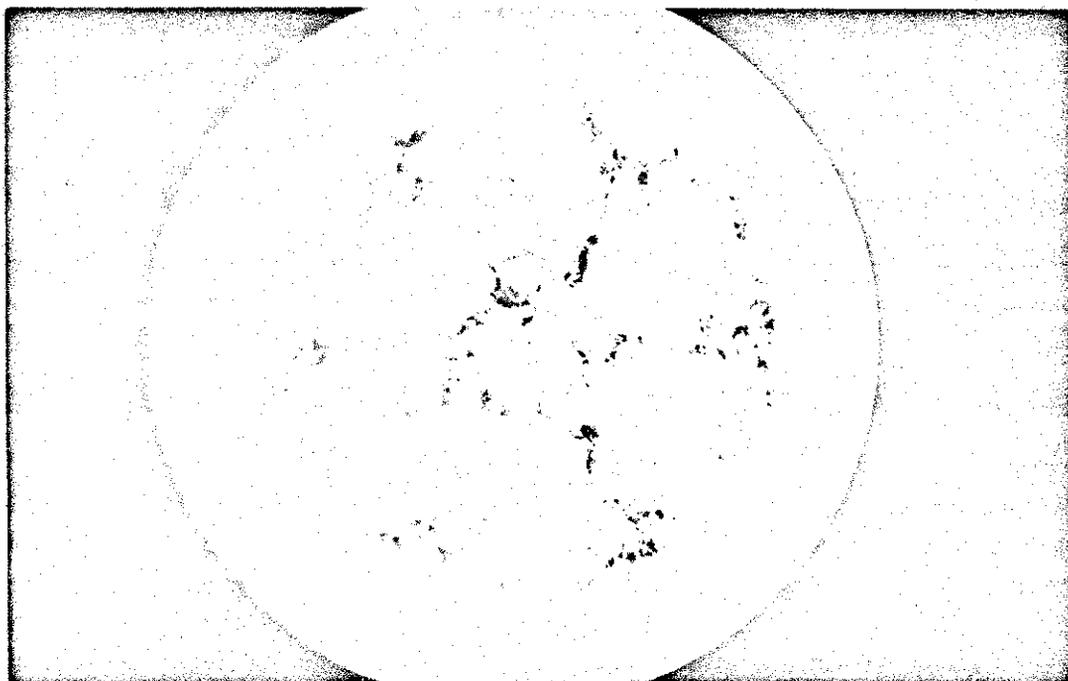
Tabela II.4

Material	Swaging	Trefilação	
		$r(\%) - 20\%$ $\phi_{\text{inicial}} \rightarrow \phi_{\text{final}}$	$r(\%) - 20\%$ , $\alpha - 20^\circ$ $\phi_{\text{inicial}} \rightarrow \phi_{\text{final}}$
61 barras	40mm $\rightarrow$ 4,7mm	4,7mm $\rightarrow$ 3mm (*)	3mm $\rightarrow$ (*)
7 barras	16,5mm $\rightarrow$ 4,7mm		4,7mm $\rightarrow$ 2mm (*) 2mm $\rightarrow$ 0,45mm(*)

(\*) - Ocorreram fraturas nesse diâmetro.

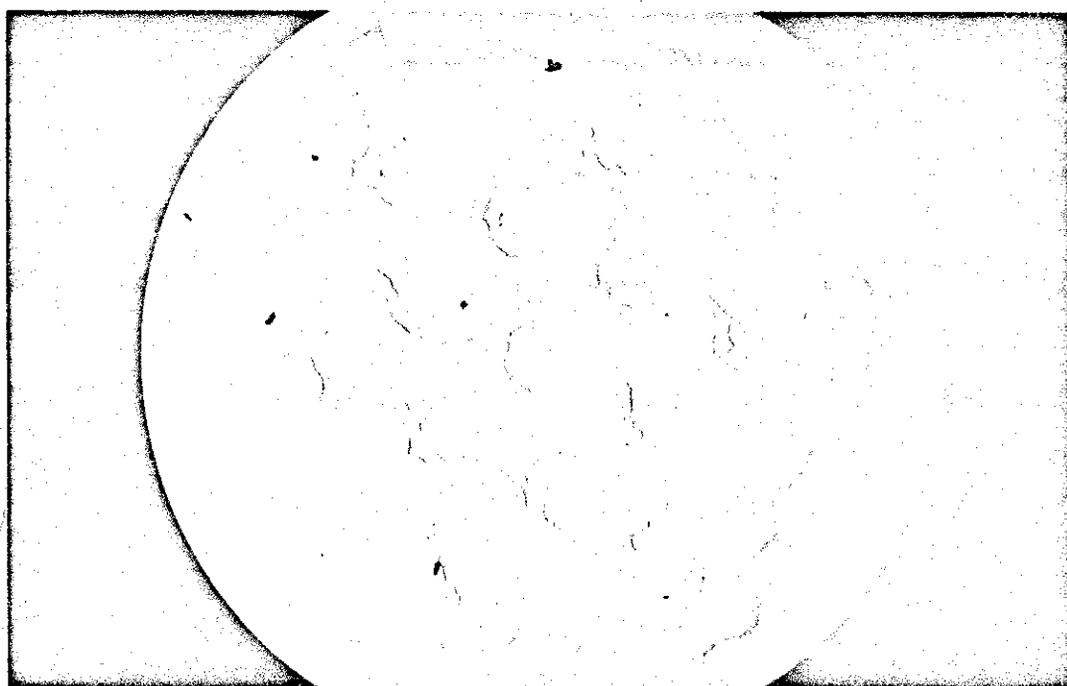
O fio com o arranjo de 7 barras,  $\phi = 0,45$  mm, teve um fator total de redução em área de  $1,5 \times 10^5$  e uma densidade de filamentos de Nióbio da ordem de  $10^5 \text{ mm}^{-2}$ . Esses parâmetros seriam ainda maiores no arranjo de 61 barras, se este fosse reduzido até um fio de mesmo diâmetro do arranjo anterior.

As figuras II.11 e II.12 mostram as secções transversais dos fios contendo os arranjos de 7 barras e 61 barras, respectivamente, e duas observações podem ser feitas imediatamente. A primeira, é um certo grau de deformação circunferencial introduzida pela componente tangencial do forjamento rotativo. No arranjo de 7 barras, as "barras" de Cu-Nb formam uma espécie de "pã de ventilador" com sentido anti-horário. No arranjo de 61 barras ocorre um maior achatamento das "barras" externas do



Escala: |—| 50  $\mu\text{m}$

Fig. II. 11 - Secção transversal do fio ( $\phi = 0,45$  mm) com arranjo de 7 barras.



Escala: |—| 200  $\mu\text{m}$

Fig. II. 12 - Secção transversal do fio ( $\phi = 2,1$  mm) com arranjo de 61 barras.

que aquelas internas. A segunda observação refere-se à forma da microestrutura dentro de cada "barra" de Sn-Cu. Em ambos os arranjos aparecem grandes precipitados, enquanto a microestrutura original era na forma de finas dendritas (Fig. II.7).. As figuras II.13 e II.14 mostram esses precipitados através de um ataque químico apropriado (Cu-m8, [15]) que dá um grande contraste entre a fase  $\eta$  (cor clara) e a matriz de estanho (cor escura). A causa provável da mudança na microestrutura é uma maior difusão (entre os átomos de Cu e Sn) ativada tanto por calor gerado por trabalho mecânico, quanto por acúmulo de defeitos (deslocamentos, vacâncias, etc.) durante o trabalho de deformação. Com exceção de um pequeno tratamento térmico no fio "arranjo de 7 barras" (já citado), nenhum outro foi feito nas etapas de deformação.

As medidas de microdureza nos fios finais revelaram uma grande diferença de dureza entre a fase  $\eta$ -320 Kg/mm<sup>2</sup> e a matriz de estanho - 15 Kg/mm<sup>2</sup>. A presença desses precipitados (mais duros) numa matriz de estanho mole funciona como obstáculos ao escoamento plástico do estanho. Esse sistema é bastante favorável ao aparecimento de trincas internas e conseqüentemente de fraturas (veja Cap. III).

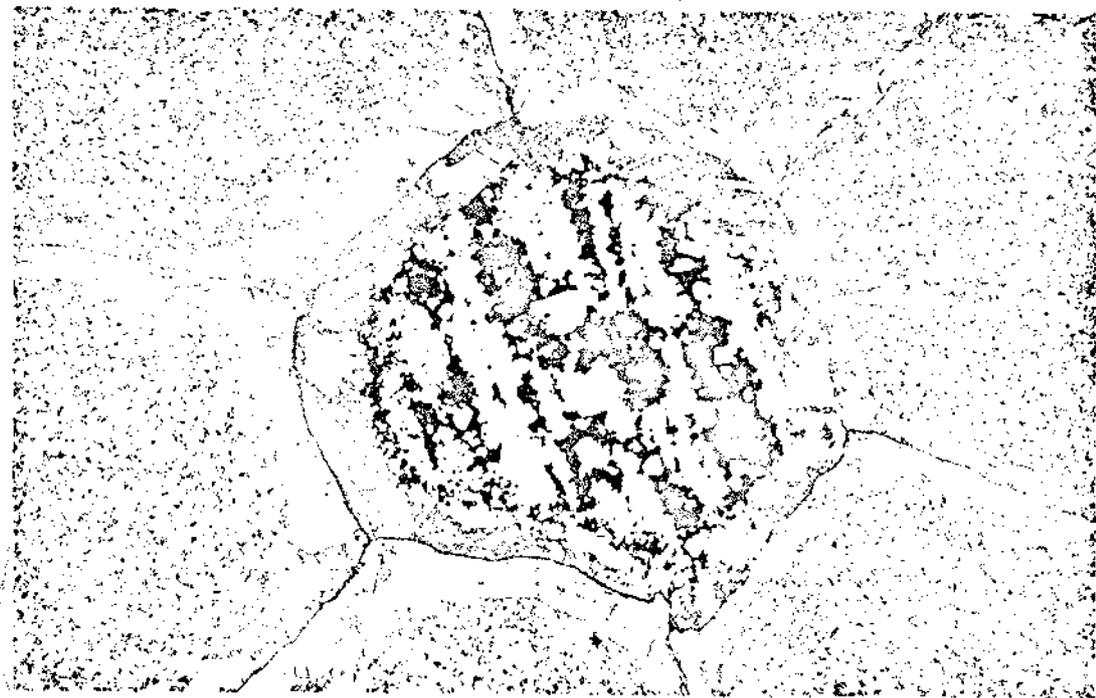
#### II-5 - Estanhagem dos Fios de Cu-Nb

Alguns testes de difusão de Sn em fios de Cu-Nb estanhado externamente resultaram na formação de gotas ("ball-up" [17]) de estanho durante o tratamento térmico. Uma parte do estanho líquido escorria para um determinado ponto do fio, deixando-o frágil naquele ponto, além da perda da estequiometria



Escala:  $\text{---|---}$  20  $\mu\text{m}$

Fig. II. 13 - Região central do fio "arranjo de 7 barras" ( $\phi = 0,45 \text{ mm}$ ) mostrando a microestrutura na "barra" central de Sn-Cu, depois do ataque químico "Cu - m8" [ 15 ].



Escala:  $\text{---|---}$  100  $\mu\text{m}$

Fig. II. 14 - Região central do fio "arranjo de 61 barras" - ( $\phi = 4 \text{ mm}$ ) mostrando a microestrutura da "barra" central de Sn - Cu, depois do ataque químico "Cu - m8".

ao longo do fio. Isso ocorria mais frequentemente para maiores quantidades de estanho depositado. A solução que nós encontramos para contornar o problema foi:

a) Depositar o Sn em duas etapas: É realizada uma primeira deposição de estanho seguida de um tratamento térmico de difusão. E novamente uma segunda deposição seguida de novo tratamento térmico.

b) Cada tratamento térmico era iniciado a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do estanho (difusão sólida) por um tempo relativamente longo (14 horas) e a temperatura era depois aumentada até 500°C segundo a sequência abaixo:

220°C/14 horas → 300°C/3 horas → 500°C/7 horas

Antes da estanhagem fizemos uma limpeza nos fios de Cu-Nb ( $\phi = 0,34$  mm) com ácido nítrico (20% vol.). O estanho foi depositado eletroliticamente usando uma solução de fluorborato de estanho (30% vol.). Dois parâmetros importantes para uma deposição uniforme e eficiente são: temperatura de solução, mantida a 45°C, e a densidade de corrente, fixada em 30 mA/cm<sup>2</sup>, valor suficientemente baixo para evitar a evolução de hidrogênio. O tempo total de deposição foi de 10 minutos e nestas condições a massa de estanho depositada por unidade de comprimento foi 1,0 mg/cm. O fio de Cu-22%-Nb (composição encontrada experimentalmente) possui uma densidade linear de massa de 8,0 mg/cm. Portanto a concentração de estanho  $\frac{\text{Sn}}{\text{Sn} + \text{Nb}} \times 100\%$  é de 36,2% e a relação cobre/supercondutor, Cu/(Sn+Nb), de 2,3.

## II -6 - Fios de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn

### II-6.1 - Tratamento Térmico

Os fios com o arranjo de 7 barras e os fios de Cu-Nb estanhados foram cortados em pequenas amostras de 3 cm de comprimento e fechados em tubinhos de quartzo com atmosfera de argônio. No tratamento térmico foi utilizado um forno com controlador automático de temperatura, no qual as amostras foram colocadas na posição horizontal.

O tratamento térmico dos fios à base de Cu+Nb+Sn compreende duas etapas; uma de difusão no qual o Sn difunde para a matriz de cobre formando um bronze; uma outra de reação, com o estanho deixando a matriz de bronze e reagindo com o Nb para formar o composto  $A15 Nb_3Sn$ . A difusão do estanho foi realizada por passos, seguindo uma sequência conveniente de tratamento. A sequência para os fios com o arranjo de 7 barras (difusão interna) foi:

$150^{\circ}C/2$  horas  $\rightarrow$   $200^{\circ}C/2$  horas  $\rightarrow$   $300^{\circ}C/6$  horas  $\rightarrow$   $500^{\circ}C/14$  horas.

Os fios de Cu-Nb, estanhados (difusão externa), tiveram duas sequências de tratamento (uma depois de cada deposição de Sn), com um tempo total para cada temperatura dado por:

$220^{\circ}C/28$  horas  $\rightarrow$   $300^{\circ}C/6$  horas  $\rightarrow$   $500^{\circ}C/14$  horas

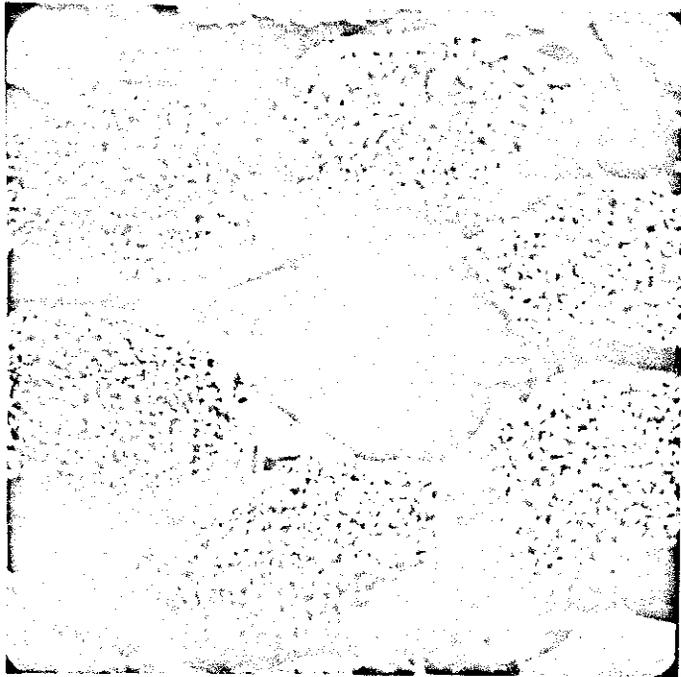
As amostras dos dois tipos de fios, depois de completada a difusão, foram submetidas à temperatura de  $700^{\circ}C$

para sofrer a reação. Foram retirados grupos de amostras com tempos de 10, 20, 50, 100, 170 e 260 horas de reação, para caracterização das propriedades supercondutoras.

## II-6.2 - Metalografia

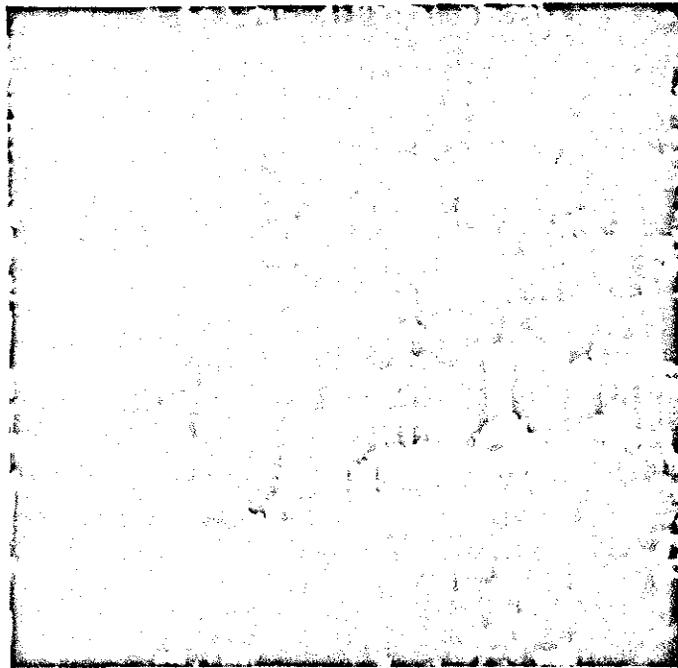
Uma amostra reagida do fio de difusão interna foi polida e atacada levemente nas pontas com uma solução de ácido nítrico para retirar a matriz de cobre. A figura II.15 mostra a ponta dessa amostra com 6 "ilhas" de filamentos, cada uma delas composta por milhares de filamentos de  $Nb_3Sn$  ( $\sim 3,5 \times 10^5 / \text{mm}^2$ ) sobressaindo em relação à matriz de cobre. No centro, onde existia a "barra" de Sn-Cu, ficou apenas um buraco deixado para trás pelo estanho. Isso ocorre devido a maior taxa de difusão do estanho no cobre do que no sentido contrário, o que faz precipitar um grande número de vacâncias do lado rico em estanho. Essas vacâncias se coalescem formando porosidades, as quais são chamadas de porosidade de Kirkendall [19]. No caso dos fios de difusão interna com uma liga rica em estanho, essa porosidade é interna, enquanto nos fios de difusão externa as porosidades normalmente aparecem na "casca" do fio.

Um detalhe bastante ampliado dos filamentos de Nb (ou  $Nb_3Sn$ ) num fio final é mostrado na figura II.16 onde seus contornos no plano do polimento revelam um maior achatamento lateral em uma direção do que em outra. Isso é explicado em um contexto mais geral, em que os metais de estrutura BCC (p. ex: Nb, V, Fe, etc.), quando deformados em uma matriz FCC (p. ex: Cu, Ag, etc.), desenvolvem uma textura  $\langle 110 \rangle$  durante o estágio inicial de redução. Posteriores reduções resultam em



Escala:  20  $\mu\text{m}$

Fig. II.15 - Ponta do fio - "arranjo de 7 barras" - (difusão interna) depois de um leve ataque com  $\text{HNO}_3$ . Aparecem 6 "ilhas" de filamentos e um buraco central deixado pelo Sn (da liga Sn-Cu) durante o tratamento térmico.



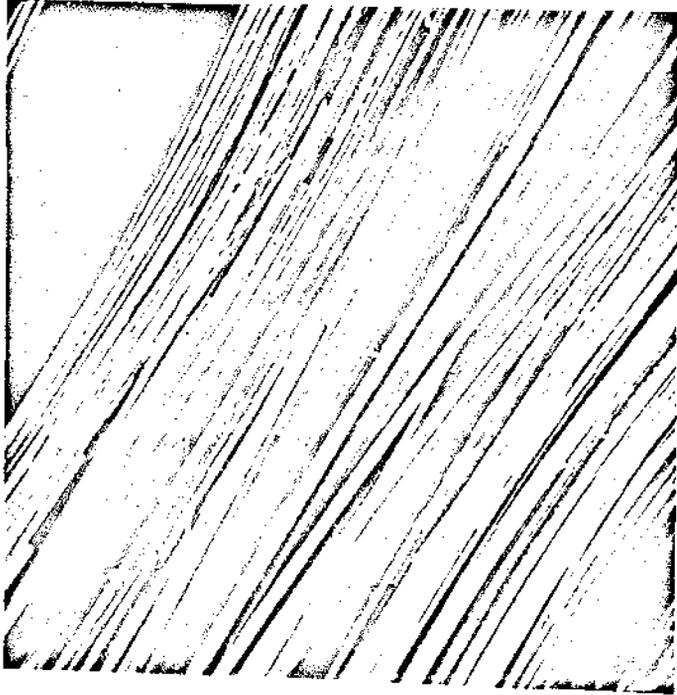
Escala:  5  $\mu\text{m}$

Fig. II.16 - Detalhe bem ampliado dos filamentos de Nb (ou  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) num fio final.

um modo de deformação plana, como consequência do fato de apenas duas das quatro direções de deslizamento permitirem um escoamento paralelo ao eixos dos filamentos [19]. Por isso os filamentos adquirem a forma de uma fita ("ribbon like shape").

Os filamentos de  $Nb_3Sn$  são em geral bastante frágeis e quebradiços e uma das funções da matriz de cobre é dar-lhes estabilidade mecânica, necessária para manusear e enrolar os fios. A figura II.17 é uma vista longitudinal dos filamentos de  $Nb_3Sn$  no fio de difusão externa, depois de um ataque (com  $HNO_3$ ) para retirar a matriz de cobre. Esses filamentos são bastante retilíneos, alcançando comprimentos da ordem de 20 a 30 mm. Uma medida útil, que permite avaliar a capacidade dos fios de  $Cu-Nb_3Sn$  de se curvar, é o raio de curvatura mínimo que estes suportam antes de quebrar. A tabela II.5 traz os raios de curvatura mínimos encontrados para os fios de difusão externa ( $t_{\text{reação}} = 10$  e 260 horas) e interna ( $t_{\text{reação}} = 10$  e 170 horas). Existe uma regra prática [20] que prescreve um raio de curvatura mínimo em torno de 60 vezes o diâmetro do fio, para relação matriz/(material supercondutor) > 2. Nossos fios suportaram raios de curvatura bem menores que o esperado por esta regra (cinco vezes menor). Os fios com maior tempo de reação tiveram um maior raio de curvatura mínimo, que é compreensível se levarmos em consideração que estes possuem uma fração maior de  $Nb_3Sn$  (tabela II.6).

Nós fizemos decoração por oxidação anódica em algumas amostras com o objetivo de observar as fases e a extensão com que aparecem nos fios reagidos para diferentes tempos de reação. A oxidação anódica consiste no crescimento de diferentes filmes de óxidos (cores diferentes) dependendo da fase



Escala:  25  $\mu$ m

Fig. II. 17 - Vista longitudinal dos filamentos de Nb<sub>3</sub>Sn revelados por um ataque químico (solução HNO<sub>3</sub>) a um fio de difusão externa ( $\phi = 0,34$  mm).

TABELA II.5

	$t_{\text{reação}}$	$r_{\text{min}}$ (esperado)	$r_{\text{min}}$ (medido)
DIFUSÃO EXTERNA	10 horas	20 mm	4,0 mm
$\phi = 0,34$ mm			
Cu/(Nb+Sn) = 2,3	260 horas	20 mm	6,3 mm
DIFUSÃO INTERNA	10 horas	27 mm	3,4 mm
$\phi = 0,45$ mm			
Cu/(Nb+Sn) = 8,0	170 horas	27 mm	6,4 mm

presente no substrato. Os óxidos são crescidos ao se estabelecer uma voltagem entre a amostra (anodo) e um outro eletrodo, através de uma solução eletrolítica adequada. Uma corrente circulará entre os eletrodos até que uma camada de óxidos (isolante) tenha sido formada sobre a amostra. O tempo gasto na oxidação anódica é indicado pela queda da corrente.

Antes da decoração, as amostras foram preparadas com um polimento metalográfico convencional. Foi utilizada a seguinte solução eletrolítica [21]: ácido fosfórico (100 ml) + ácido láctico (30 ml) + etanol (70 ml). Ao estabelecer uma voltagem de 37 Volts foram gastos 10 segundos para a queda da corrente.

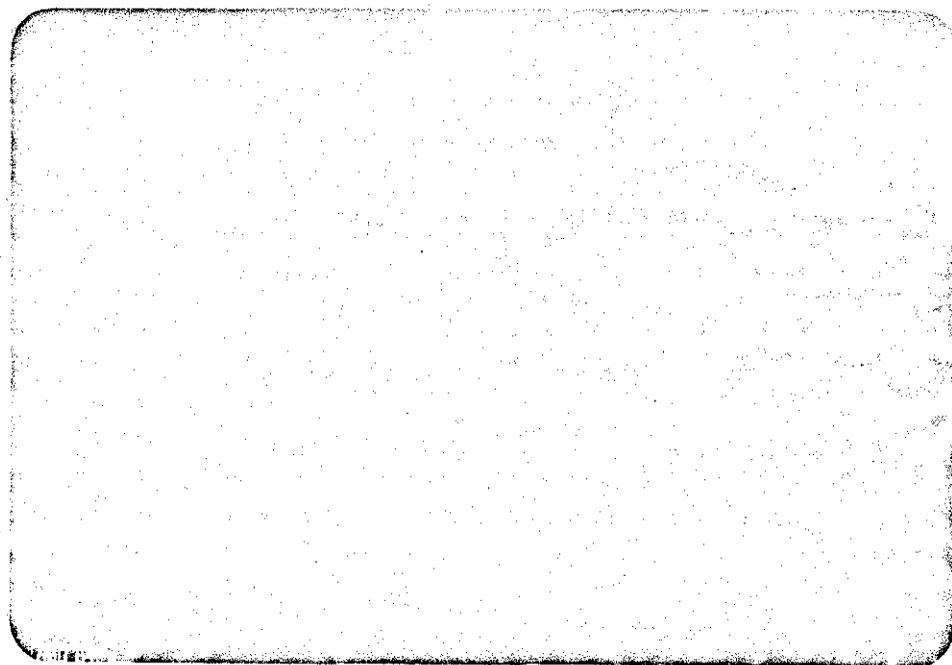
As amostras de fios de difusão externa, com tempos de reação de 10 horas e 260 horas, foram decoradas e através das diferentes cores podemos identificar as fases presentes: ao Nb corresponde um azul claro e ao  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  um azul escuro. No fio com 10 horas de reação (Fig. II.18) o Sn apenas começou a difundir para o seu interior, formando uma coroa amarela (matriz rica em Sn), enquanto o núcleo permanece sem Sn. Alguns filamentos nas

bordas do fio já estão parcialmente reagidos, o que é indicado pela presença de um contorno azul escuro em volta deles. Portanto esse tempo de reação é insuficiente para uma completa reação dos filamentos de Nb. No fio com 260 horas de reação (Fig. II.19), os filamentos apresentam uma cor azul escuro por toda a sua secção, indicando uma reação mais completa.

Nós realizamos também alguns testes de oxidação anódica em amostras de fios de difusão interna (arranjo de 7 barras) sem contudo obter uma decoração das fases do Nb. Ao estabelecer uma corrente entre os eletrodos, a matriz de cobre era rapidamente atacada danificando o polimento. Acreditamos que isso tenha ocorrido devido a relação cobre/(Material supercondutor) ser bastante elevada ( $R = 8$ ) para esses fios. Nesse caso a corrente passaria quase totalmente pela matriz de cobre, funcionando como uma espécie de ataque eletrolítico.

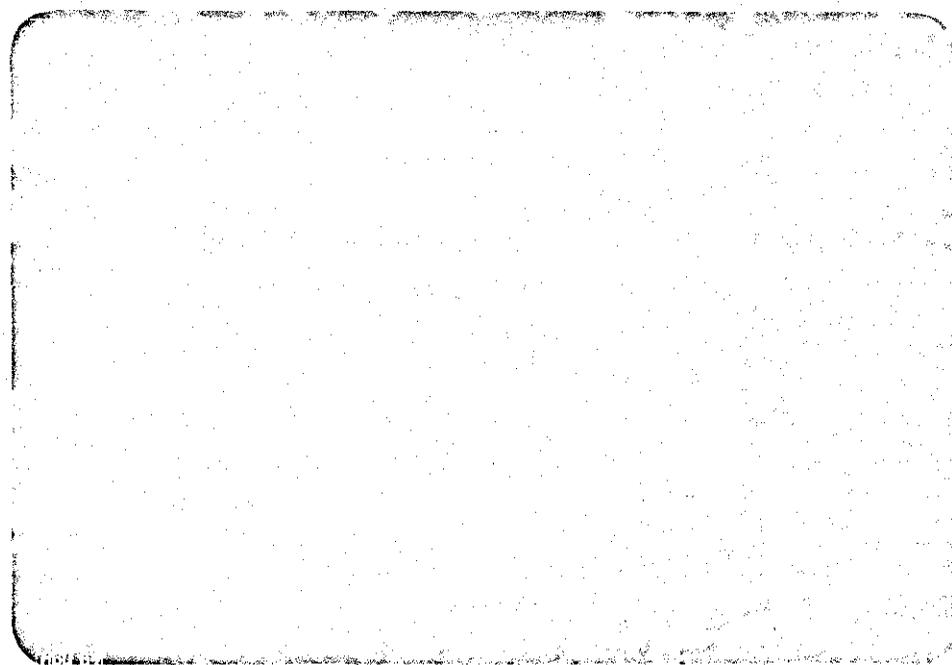
### II.6.3 - Análise por Raios X

Foram feitas varreduras com o difractômetro em amostras de fios de difusão externa e interna com tempos de reação de 10 e 260 horas. Para isso essas amostras foram atacadas com uma solução de ácido nítrico (50% vol.), a qual retira apenas a matriz de cobre. Os filamentos resultantes desse ataque foram moídos até a formação de pó bem finos. Além desses pó, foi também preparado um pó de Nb puro a partir do fio Cu-Nb ( $\phi = 0,35$  mm), sendo o seu espectro utilizado como padrão numa estimativa da concentração de nióbio nas amostras. Nós podemos observar nos espectros de raios X das amostras



Escala:  20  $\mu\text{m}$

Fig. II. 18 - Secção transversal de um fio ( $\phi = 0,45$  mm, dif. externa,  $t_r = 10$  horas) mostrando duas regiões: uma coroa amarela (matriz rica em Sn) com os filamentos de Nb começando a reagir e o núcleo central sem Sn.



Escala:  20  $\mu\text{m}$

Fig. II. 19 - Secção transversal de um fio ( $\phi = 0,45$  mm, dif. externa,  $t_r = 260$  horas) bastante homogênea, indicando uma reação mais completa dos filamentos de  $\text{- Nb}_3\text{S}_n$  - com cor azul escura.

de difusão externa, com 10 e 260 horas de reação (figura II.20), que os picos correspondentes ao nióbio puro (estrutura BCC) estão presentes. Em particular o pico correspondente ao plano (110) do nióbio, o mais intenso, aparece entre os picos (210) e (211) do composto  $Nb_3Sn$  (estrutura A15). Além do Nb e o  $Nb_3Sn$  não aparece nenhuma outra fase intermetálica. Nós estimamos a concentração de Nb sem reagir em torno de 90% para a amostra de 10 horas e 15% para a amostra de 260 horas. Nas amostras dos fios de difusão interna, os seus espectros (Figura II.21) mostram a presença do Nb apenas para o tempo de 10 horas, com uma concentração já relativamente baixa, por volta de 20%. Na amostra com o tempo de reação de 260 horas foi detectado apenas o  $Nb_3Sn$ . Portanto os fios de difusão interna propiciaram uma maior velocidade de reação. Isso parece estar relacionado com a geometria do arranjo de 7 barras, no qual a liga Sn-Cu promove uma maior difusão do estanho. Roberge [22] encontrou para um fio ( $\phi = 0,25$  mm) de difusão externa preparado pelo método "in situ", ser necessário pelo menos 24 horas a  $700^\circ C$  para uma completa penetração do estanho no fio. Embora não fique claro a quantidade de Nb efetivamente reagido, nós acreditamos que o tempo necessário para uma completa reação em fios de difusão externa ( $\phi \sim 0,3$  mm) deve ser bem superior a 24 horas.

Foram também medidos os parâmetros de rede da fase  $Nb_3Sn$  através dos espectros das amostras. Podemos notar, nos dois processos de difusão, que o parâmetro de rede aumentou com o tempo de reação (Tabela II.6), havendo um acréscimo de  $0,010 \text{ \AA}$  de 10 para 260 horas nos fios de difusão interna e de  $0,005 \text{ \AA}$  nos fios de difusão externa. Isto está em per

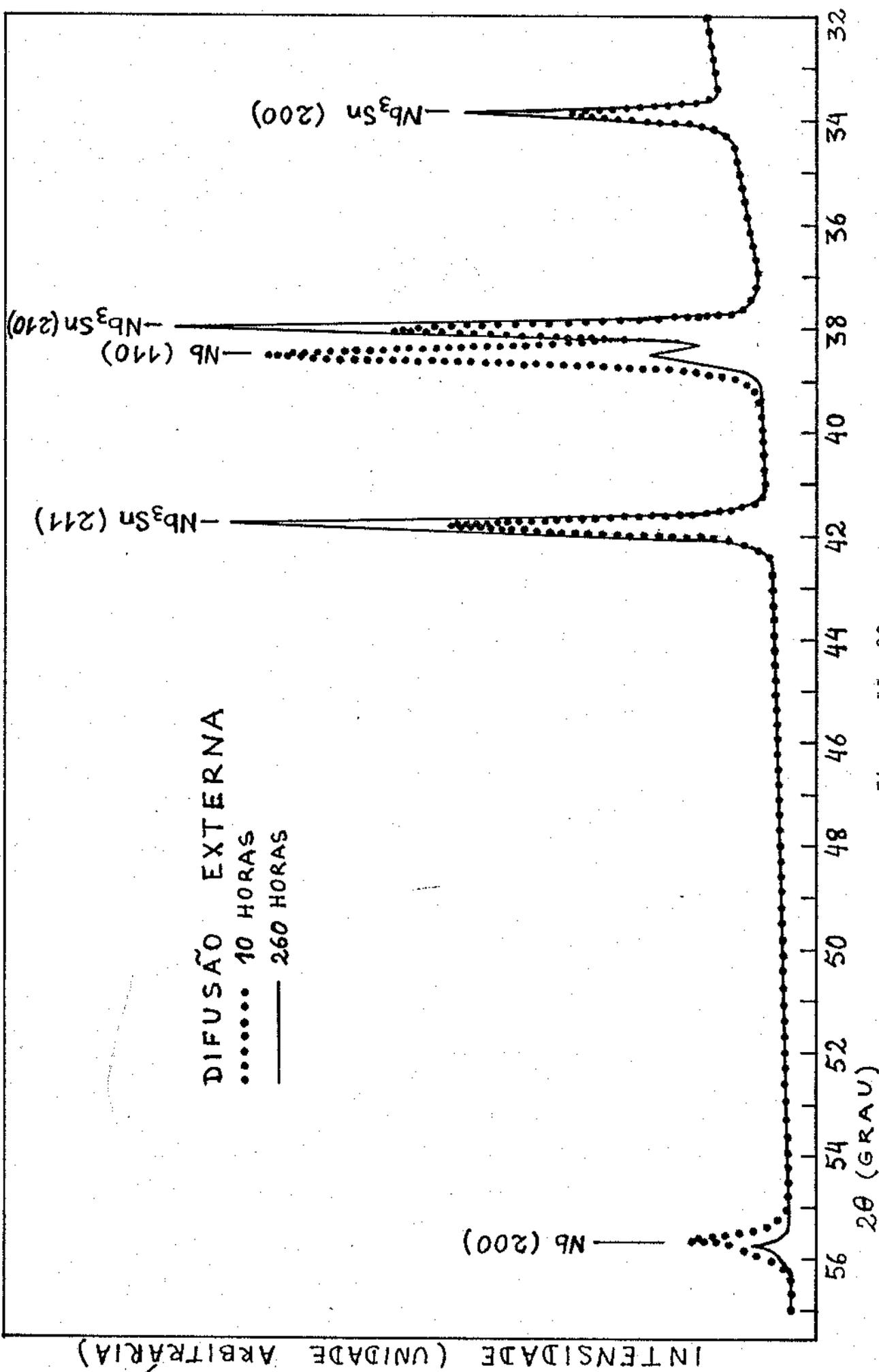


Figura II. 20

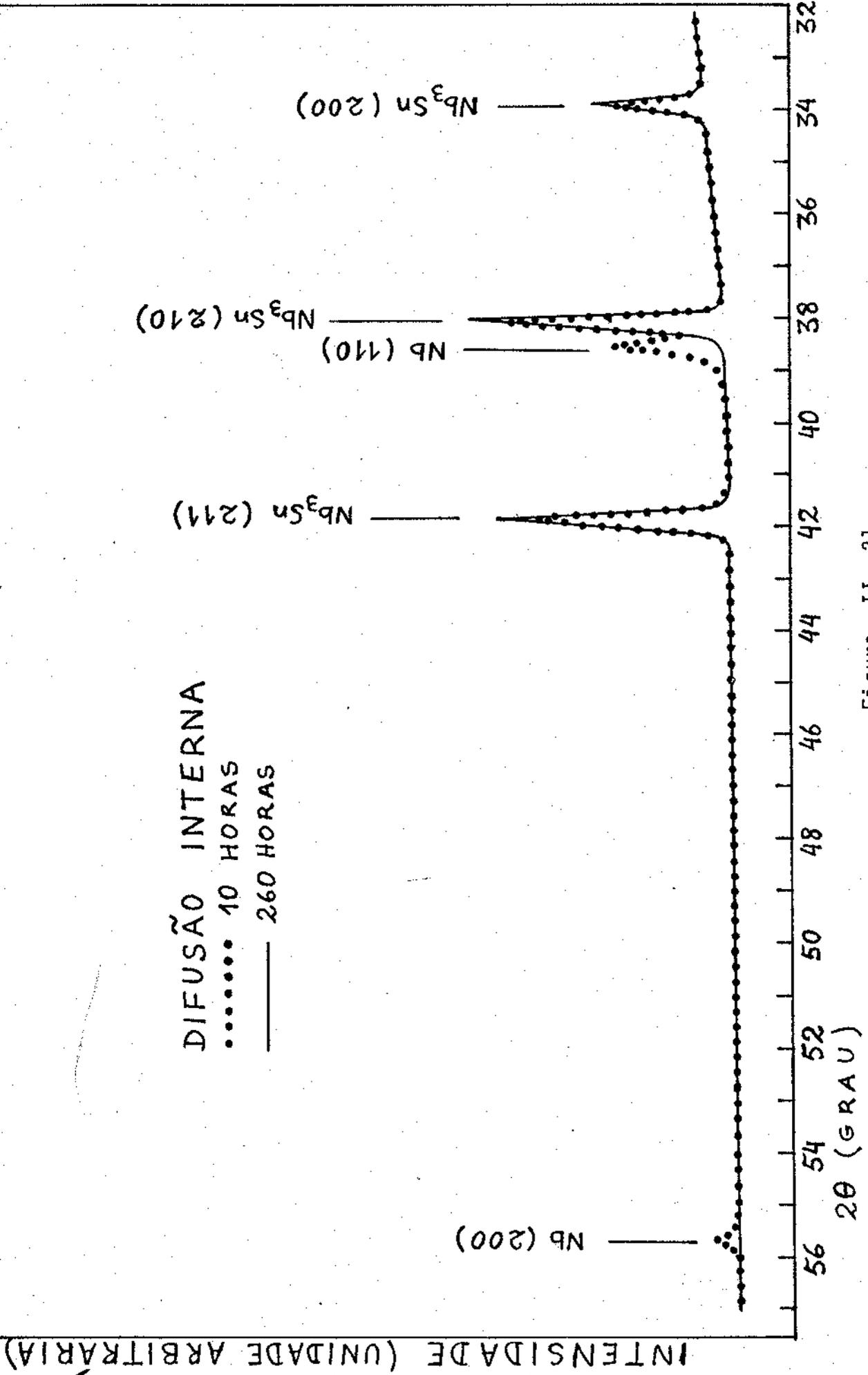


Figura II. 21

feito acordo com um fato bastante geral, válido para os compostos de estrutura A15 (fórmula geral  $A_3B$ ). O parâmetro de rede para esses compostos varia linearmente com a concentração atômica para composições abaixo da estequiometria dos átomos B (25% at.) [23]. No caso particular de  $Nb_3Sn$ , em que os átomos de Sn são maiores do que os de Nb, isso resulta num aumento do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Sn. Portanto um tempo maior de reação a  $700^\circ C$  nos nossos fios favoreceu um aumento da concentração de Sn em direção à composição estequiométrica. O parâmetro de rede do  $Nb_3Sn$ , para o tempo de reação de 260 horas, foi de  $5,280 \pm 0,007 \text{ \AA}$  nas amostras de difusão interna e de  $5,285 \pm 0,004 \text{ \AA}$  nas de difusão externa. O intervalo de homogeneidade da fase A15 pura do  $Nb_3Sn$  [24] está entre  $5,282$  e  $5,292 \text{ \AA}$ , sendo que o valor na estequiometria (25% at. Sn) é de  $5,289 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

Tabela II.6

Amostras	$t_{\text{reação}}$ (horas)	Concentração de Nb (% at.)	Parâmetro de rede ( $\text{\AA}$ )
Difusão Externa	10	- 90 %	$5,280 \pm 0,006 \text{ \AA}$
	260	- 15 %	$5,285 \pm 0,004 \text{ \AA}$
Difusão Interna	10	- 20 %	$5,270 \pm 0,007 \text{ \AA}$
	260	- 0 %	$5,280 \pm 0,007 \text{ \AA}$

REFERÊNCIAS - (CAPITULO II)

- [01] O pó de cobre utilizado foi comprado da Industria Metal Pó (São Paulo), e é cerca de 100 vezes mais barato que o pó PA, importado (ex. Merck).
- [02] T. Shober and H. Wenzl; Hidrogen in Metals (Vol. 2) , Ed. G. Alefeld and J. Völkl, Springer Verlag (1977)
- [03] A. Sieverts, H. Moritz, Z. Anorg. Allegem. Chem. 247 . 124 (1941)
- [04] C. J. Smithels - "Metals Reference Book" Vol. 1, p.358 London Butterworths (1967)
- [05] M. Strongin, C. Varmazis, and A. Joshi, Metallurgy of Niobium Surfaces. Treatise on Material Science, Vol. 14, p. 327. Editors T. Luhman and D. Dew-Hughes (1979) . Academic Press.
- [06] O. F. de Lima, Tese de Doutorado, IFGW - UNICAMP (1981)
- [07] Medidas realizadas por extração a vácuo, no Max-Planck-Institut Für Metallforschung - Alemanha
- [08] O. F. de Lima, M. Krehl and K. Schulze, J. Mat . Science 19 (1984)
- [09] Symposium on "Contact angle, wettability, and adhesion", edited. By Robert R. Gould, Ad. Chen. Ser. No. 43, Am. Chem. Soc. Washington (1964).

- [10] W. D. Kingery, J. Appl. Phys. 30 (1959) 301
- [11] V. Eremenko, Yu. V. Naidich, and I. A. Lavrinenko, Liquid Phase Sintering, Consultants Bureau, New York - London (1970).
- [12] R. B. Heady and J. W. Cahn, Met. Trans. 1 (1970) 185.
- [13] C. Allibert, J. Droile and E. Bournier, Compt. Rend. C. 268, 2277 (1969).
- [14] R. Flükinger, S. Foner, E. J. McNiff Jr., B. Schwartz, J. Adams, J. Forman, T. W. Eagar and R. M. Rose, IEEE Trans. on Magnetics MAG-15; 689 (1979).
- [15] G. Petzow. Metallographic Etching A.S.M. (1978).
- [16] B. Avitzur, "Metal Forming Process and Analysis", MacGraw-Hill (1968).
- [17] D. K. Finnemore, J. D. Verhoven, E. D. Gibson, and J. E. Ostenson, Filamentary A-15 Superconductors, p. 259. Editors: M. Suenaga and Alan F. Clark. Plenum Press.
- [18] A. Smigilskas and E. Kinkendall, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. 171 (130) (1974).
- [19] J. Bevk "Ultrafine Filamentary Composites" Ann. Rev. Mat. Science 13, 319 (1983).  
Editors R. A. Huggins, R. H. Berbe and D. A. Vermilyea.
- [20] T. Luhman and Technology, Vol. 14, p. 239 Academic Press (1979).
- [21] K. Tachikawa and S. Fukuda, Trans. Nat. Res. Inst. for Metals 9 (1), 39 (1967).

- [ 22 ] R. Roberge, Alternative Fabrication Technologies for Al5 Multifilamentary Superconductors. Superconductor Material Science - Metallurgy, Fabrication and Application, Edited by S. Foner and B. Schwartz, P. 261 - Plenum Press.
- [ 23 ] S. Moehlecke, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1978)
- [ 24 ] V. G. Kuznetsova, V. A. Kovaleva, and A. V. Beznosikova . "Physics and Metallurgy of Superconductors" Editors E. M. Savitskii and V. V. Baron, Consultants Bureau, New York - London (1970) .

### III - ANÁLISE DAS FRATURAS

A trefilação é um processo mecânico usado na fabricação de fios. Um fio de raio inicial  $R_0$  é puxado (tensão  $\sigma$ ) através de uma porção cônica de uma fieira. Enquanto passa através da fieira, o fio deforma plasticamente e diminui seu raio até  $R_f$  (Fig. III.1). O campo de velocidades dentro do fio é uniforme à esquerda ( $v_0$ ) e à direita ( $v_f$ ) da zona de deformação.

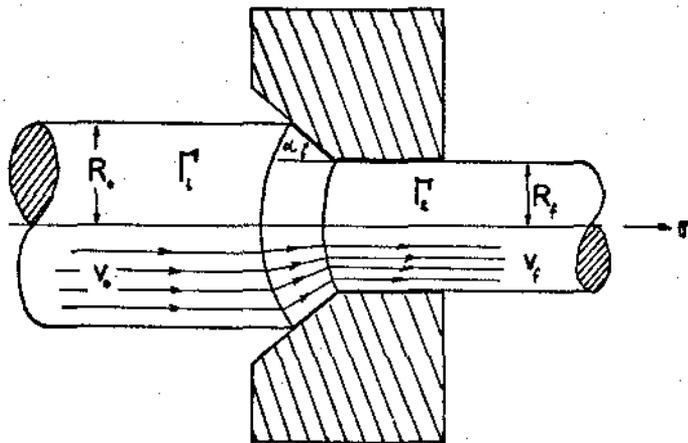


Fig. III.1 - Fieira e o fio

ção, delimitada pelas superfícies  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_2$ . Essas velocidades estão relacionadas, por conservação de volume, do seguinte modo:  $\frac{v_0}{v_f} = \frac{R_f^2}{R_0^2}$ .

As variáveis de trefilação mais importantes são:

- Redução em área ou em diâmetro ( $R_0/R_f$ ) por cada passo de trefilação.
- Ângulo do semi-cone da fieira, " $\alpha$ ".

- c) Coeficiente de atrito entre o fio e a fieira "m", que está diretamente relacionado com a lubrificação.
- d) As características do material: microestrutura, capacidade de endurecimento por deformação, etc.

As causas de uma fratura cônica central podem ser divididas em duas categorias: endógenas e exógenas. As causas endógenas cobrem os defeitos internos no material, os quais originam ou contribuem para esse tipo de fratura. Podem ser: (a) partículas de óxidos ou compostos intermetálicos no centro do fio, (b) macroporosidades originadas durante a preparação do material, (c) micropartículas de material refratário ou escória. Na categoria exógena, nós encontramos fatores tais como: (a) insuficiente lubrificação na fieira, (b) ângulo do semi-cone da fieira muito grande, (c) alta taxa de redução em cada passo de trefilação. Uma análise quantitativa da influência dos parâmetros de trefilação na produção de fraturas cônicas-centrais é feita em [1,2] por Avitzur. Os dois tipos de fatores podem estar presentes ao mesmo tempo durante um processo de trefilação. Wright e Chia [3,4] consideram a tensão normal média, também chamada de tensão hidrostática, na discussão desse tipo de fratura.

No mecanismo de fratura dúctil a tensão é importante se for de tração e além disto se vier acompanhada de deformação plástica. A tensão hidrostática pode ser compressiva em todos os pontos na zona de deformação para pequenos ângulos e altas taxas de redução. Infelizmente, a maioria das fieiras comerciais possuem geometria, com ângulo do cone e taxa de redução, que produzem tensão hidrostática de tração

ao longo do eixo central do fio. Ainda mais, esta tensão torna-se mais trativa à medida que aumentam o ângulo do cone da fieira e o atrito e diminui a taxa de redução. Dependendo da geometria da fieira, essa tensão hidrostática pode atingir um valor próximo ao "yield strenght" do material; nesse caso a chance de uma fratura é grande.

Uma fratura cônica-central é o resultado de uma extensiva deformação na presença de uma tensão hidrostática de tração. Essa fratura pode ser iniciada por um poro atingindo um tamanho crítico ou por pequenas partículas (óxidos, precipitados intermetálicos) sujeitas a uma excessiva tensão hidrostática. Essas partículas atuam como sítios de nucleação de microtrincas. Uma vez que estas microtrincas estão presentes, a fratura começa e propaga nas reduções subsequentes por tensão de cisalhamento. Essas fraturas iniciam-se no centro e propagam para fora formando um ângulo de  $45^{\circ}$  com eixo do fio (Fig.III.2a e Fig.III.2b). O material é "rasgado" internamente devido ao escoamento diferencial entre o centro e as bordas do fio. Antes de atingir a superfície externa, a fratura muda de direção, formando uma espécie de banda fraturada de cada lado do cone. A Figura III.3 mostra uma fratura cônica-central no fio "arranjo de 61 barras". A fratura quando vista ao longo de sua secção longitudinal forma uma espécie de "V". Nessa figura aparecem ainda, a liga Sn-Cu (cor clara) com os precipitados da fase intermetálica  $\eta$ , como também os filamentos de Nb na matriz de cobre. Nas figuras III.4 (a e b) temos uma vista do par de pontas do fio "arranjo de 7 barras" fraturado. Essa é também uma fratura cônica-central. Uma das pontas (Fig. III.4a) tem a parte central ("barra" Sn-Cu) mais profunda formando um

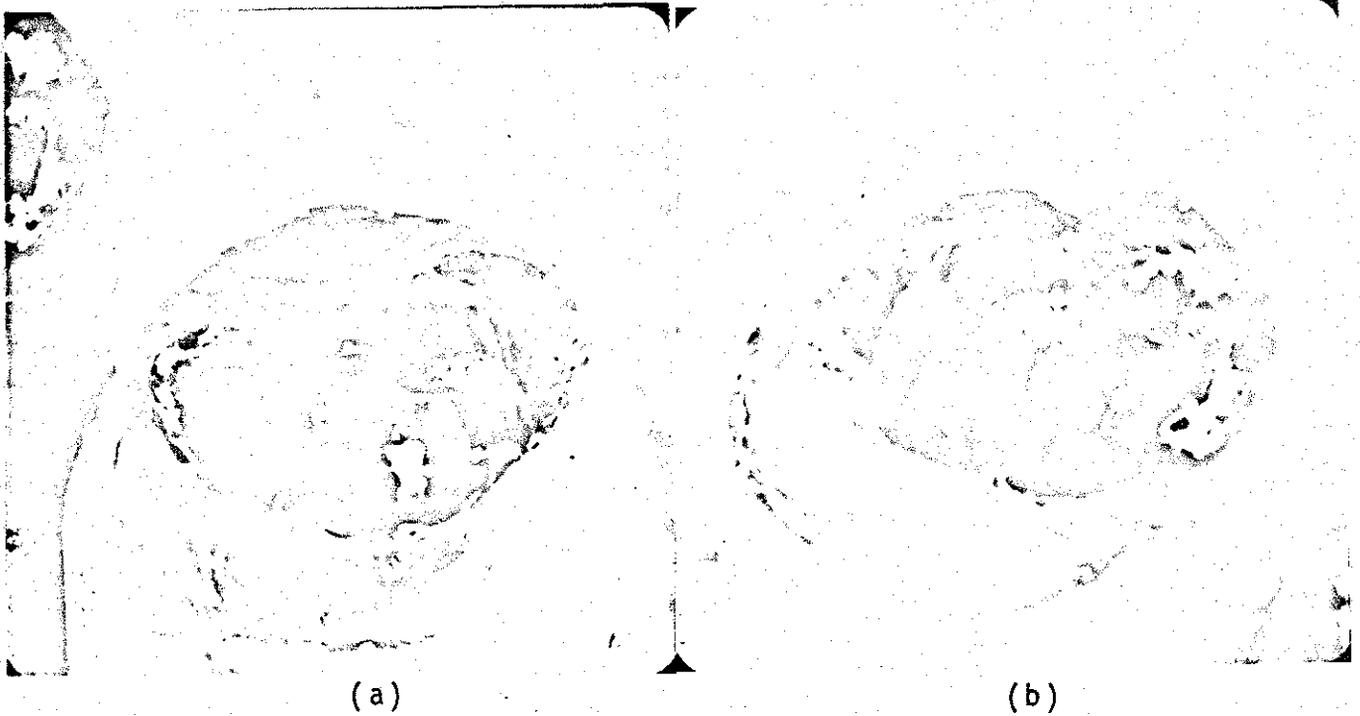


"copo", enquanto na outra (Fig. III.4b), a parte central se projeta para fora formando um "Cone". As "barras" de Cu-Nb fraturaram em um estágio posterior à fratura da "barra" de Sn-Cu, como em um teste de tração. Primeiro forma-se uma estreicção e em seguida uma fratura na parte central (Fig. III.5).

O fio contendo apenas a liga Sn-Cu apresentou inicialmente problemas de fratura por não suportar grande taxa de redução por passo de trefilação, sendo necessário diminuir  $r$  (%) de 20 para apenas 10%. A observação das pontas do fio (Fig. III.6) indica que a fratura foi do tipo dúctil com a presença de precipitados. Esses precipitados (fase  $\eta$ , Fig. II.7) não conseguem acomodar a grande deformação plástica da matriz de estanho (dúctil), em consequência dão origem a microcavidades que se unem e se propagam perpendicularmente à direção do fio. Em consequência disto, a fratura apresenta uma superfície ondulada ("dimple"). Na figura III.7 podemos ver essa superfície com várias microcavidades, em algumas destas estão presentes os precipitados que lhes deram origem.

## CONCLUSÃO

Apesar de termos usado uma geometria de feixes desfavorável (segundo o critério de Avitzur [2]), produzindo alguma tensão hidrostática no eixo do fio, o problema essencial foi criado pelo tipo de microestrutura presente na liga Sn-Cu (Sn - 8,5% Cu). Essa liga apresentou uma baixa resistência à tração e, ao ser introduzida na preparação de um fio composto (arranjos de 7 a 61 barras), que possui um campo de tensões mais complexo, desencadeou um processo de fraturas cônicas-centrais.



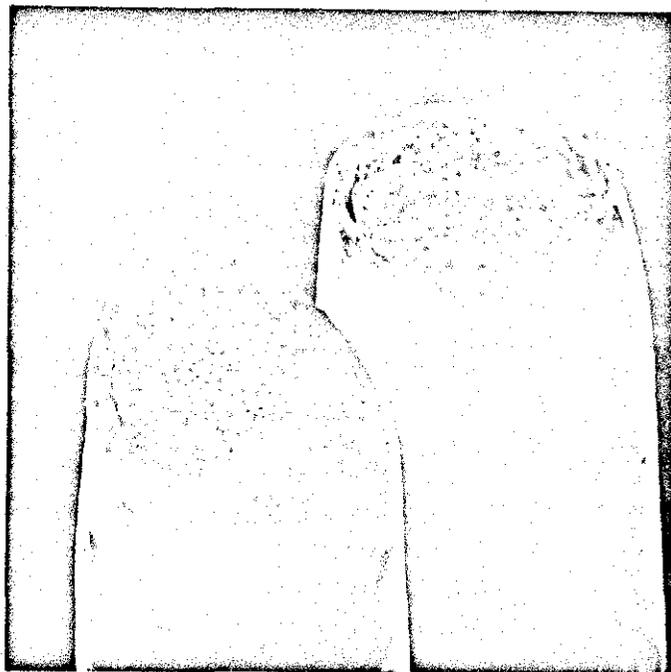
Escala:  $\text{—|—}$  100  $\mu\text{m}$

Fig. III.4 - Pontas do fio "arranjo de 7 barras" fraturado. A extremidade da "barra" de Sn-Cu aparece em um plano inferior ao das barras de Cu-Nb, formando um "copo" (a) e num plano superior formando "cone" (b)



Escala:  $\text{—|—}$  25  $\mu\text{m}$

Fig. III.5 - Uma das "barras" de Cu-Nb fraturada após uma forte estrição, com a região central ondulada.



Escala:  200  $\mu\text{m}$

Fig. III.6 - Par de pontas do fio, contendo a liga de Sn-Cu, fraturado.



Escala:  10  $\mu\text{m}$

Fig. III.7 - Detalhe da superfície fraturada fio (Sn-Cu). Aparecem as microcavidades, algumas ainda com os precipitados (fase  $\eta$ ) no seu interior

## REFERÊNCIAS - (CAPÍTULO III)

- [1] B. Avitzur, Metal Forming: Processes and Analysis.  
Mc Graw-Hill (1968)
- [2] B. Avitzur, Wire Journal, november (1974)
- [3] R. N. Wright, Conference Proceedings, 51 st  
Annual Convention, Atlanta-Georgia, october (1981)  
Wire Association International Inc.
- [4] E. H. Chia, Conference Proceedings, 51 st  
Annual Convention, Atlanta-Georgia, october (1981)  
Wire Association International Inc.

## IV - ANÁLISE DAS MEDIDAS SUPERCONDUTORAS

### IV-1 Método de Medidas de $T_c$ e $\rho_N$

As medidas de temperatura crítica ( $T_c$ ) e resistividade normal ( $\rho_N$ ) foram realizadas utilizando-se o método das "quatro pontas", que consiste de 4 contatos elétricos sobre cada amostra, sendo dois externos para passagem de corrente e dois internos para detectar voltagem. A figura IV.1 mostra o esquema do sistema utilizado nessas medidas. Os dois contatos externos foram conectados a uma ponte estabilizada de corrente (Keithley Instruments, modelo 225), por meio da qual fizemos passar através das amostras uma corrente de 10 mA. O sinal de voltagem detectado foi amplificado (nanovoltímetro da Keithley Instruments, modelo 140) e lançado no eixo Y de um registrador. Para acompanhar a variação de voltagem (consequentemente da resistividade) com a temperatura nós utilizamos como termômetro um resistor calibrado "carbon-glass". A voltagem produzida neste resistor por uma pequena corrente (10  $\mu$ A) era enviada ao eixo X do registrador mencionado.

Uma curva típica de uma transição supercondutora-normal e o critério convencional [1] adotado na determinação gráfica de  $T_c$  e  $\rho_N$  são mostrados na figura IV.2.  $\rho_N$  é a resistividade da amostra logo depois da transição ( $T \sim 20K$ ), variando muito pouco para pequenos intervalos de temperatura. Na curva  $\rho \times T$  (fig. IV.2),  $\rho_N$  corresponde à "altura" da transição, enquanto  $T_c$  é definido como a temperatura correspondente à metade da transição ( $\rho_N/2$ ). Outra informação importante é dada pela "largura" da transição, a qual está relacionada

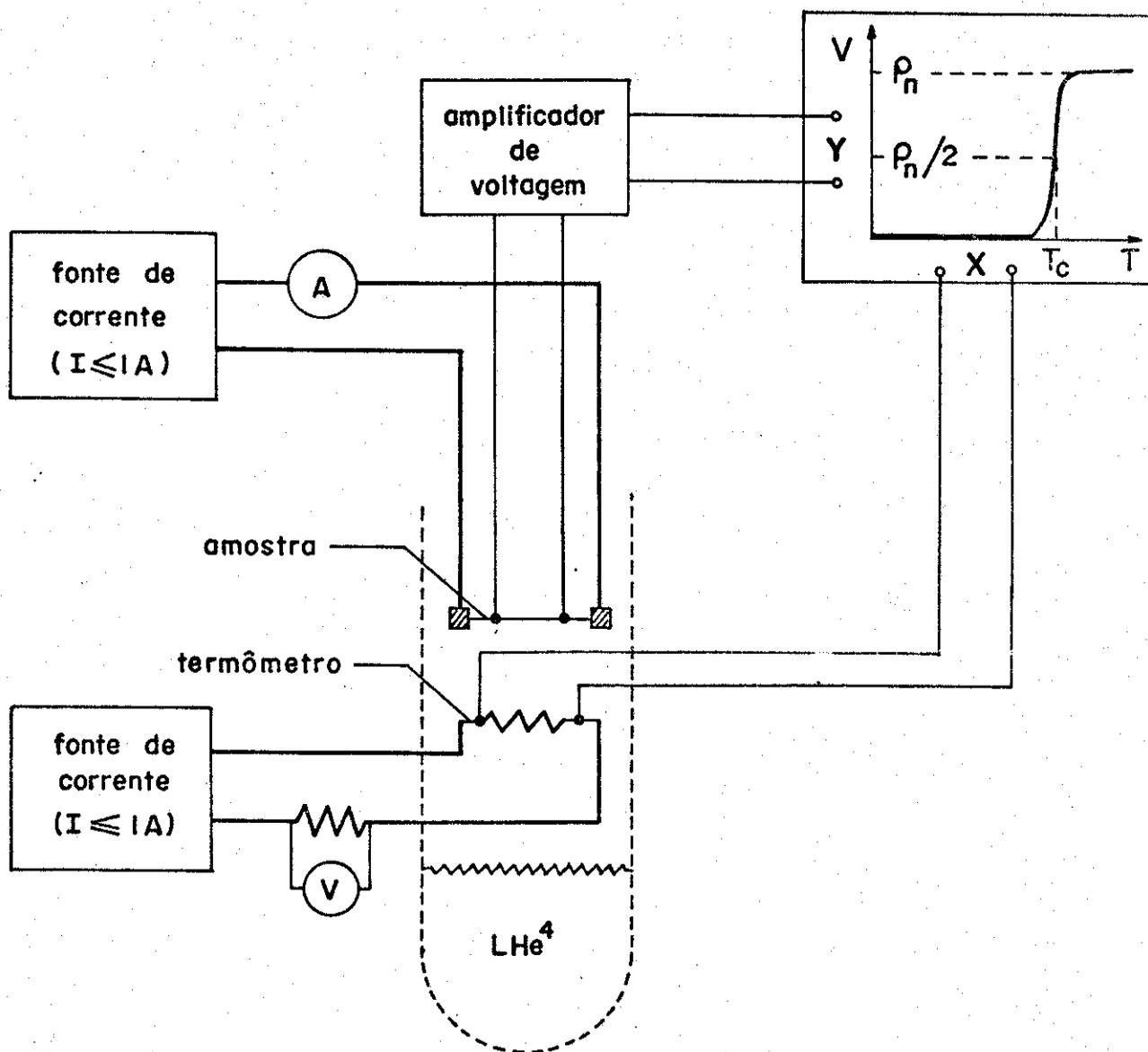


Fig. IV.1 - Sistema para medida da resistividade ( $\rho$ ) vs. temperatura ( $T$ ) e temperatura crítica ( $T_c$ )

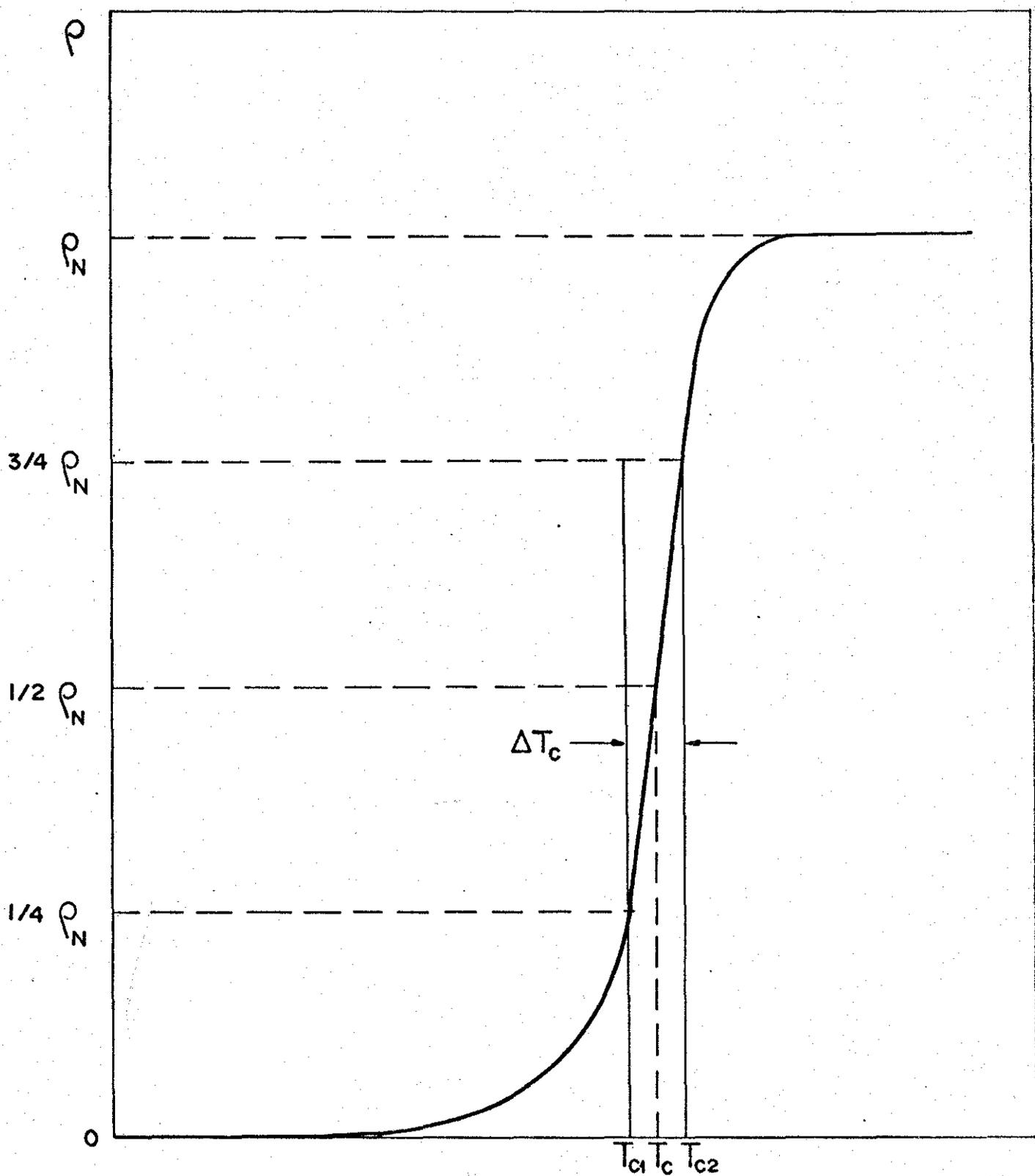


Fig. IV.2 - Gráfico típico da transição resistiva S  $\rightarrow$  N

com a homogeneidade da fase supercondutora [2], sendo definida por

$$\Delta T_c = T_{c2} - T_{c1} \quad (IV-1)$$

onde  $T_{c2} = T(3\rho_N/4)$  e  $T_{c1} = T(\rho_N/4)$ .

Construímos um suporte de amostras (Fig. IV.3), que consiste de um bloco de cobre OFHC de alta condutividade térmica, contendo 14 canais laterais onde são montadas as amostras e um furo central onde é colocado o medidor de temperatura (resistor "carbon-glass"). Para garantir um bom contato térmico as amostras devem estar bem ancoradas no bloco de cobre; para isso preenchíamos os canais, já contendo as amostras, com uma pasta consistindo de uma mistura de silicone mais 50% pó de cobre. O bloco de cobre foi isolado eletricamente por uma fina camada de verniz evitando com isso um curto circuito entre as amostras. Para variar a temperatura levantávamos ou descíamos o suporte de amostra através do gradiente natural de temperatura existente no criostato, ou então simplesmente aquecíamos o bloco de cobre por meio de uma resistência elétrica de manganin. Para se obter uma curva  $\rho \times T$  com pequena histerese térmica era necessário variar lentamente a temperatura do bloco.

Os valores de  $\rho_N$  foram calculados a partir da equação  $\rho = (A/l) \times (V/I)$ , onde  $V$  é a diferença de voltagem e  $I$  a corrente através da amostra;  $A$  é a área de sua secção transversal e  $l$  a distância entre os contatos de voltagem (20 mm). A precisão no cálculo de  $\rho_N$  foi estimado em 5%, sendo a medida da distância entre os contatos de voltagem a prin-

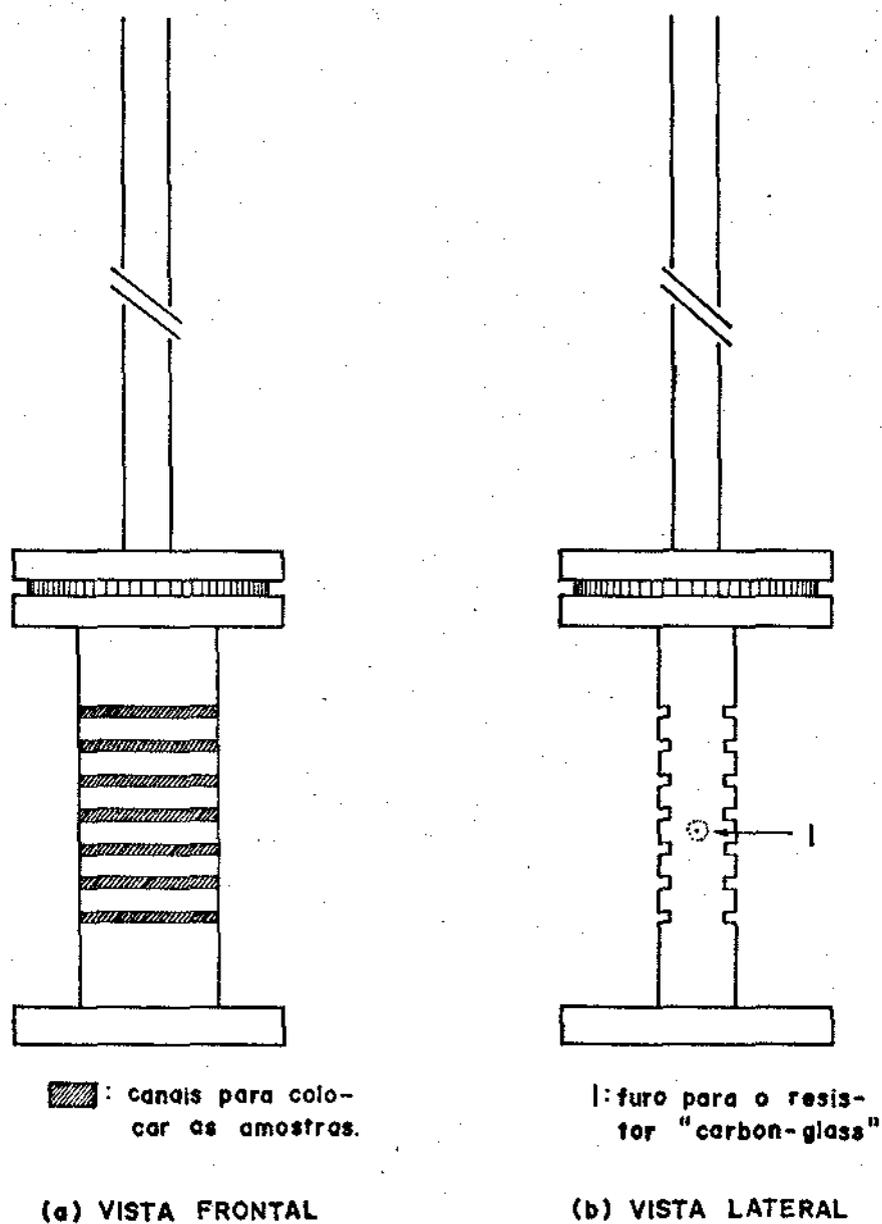


Fig. IV.3 - Suporte de amostras para medidas de temperatura crítica ( $T_c$ ) e resistividade ( $\rho$ ).

principal fonte de erro ( $\pm 1$  mm). A precisão na leitura de  $T_c$  foi condicionada por um lado pela amplificação utilizada ( $5 \times 10^{-4}$  volt/cm) e, por outro, pelo erro na medida de distâncias no papel milimetrado ( $\pm 0,5$  mm). A variação de temperatura correspondente a essa variação de voltagem (ou de resistência) na curva de calibração do resistor é cerca de 0,05 K (para temperaturas em torno de 17K).

#### IV.2 - Método de Medidas de $J_c \times H$

Foi utilizado também nas medidas de corrente elétrica ( $T_c$ ) o método das "quatro pontas", com a diferença de que neste caso se faz passar através da amostra uma corrente suficientemente alta para provocar a transição para o estado normal. A figura IV.4 mostra o esquema do sistema de medidas empregado, no qual a transição é acompanhada pela voltagem detectada sobre a amostra, sendo esta voltagem amplificada e levada ao eixo Y de um registrador (Philips PM 8120). No eixo X desse registrador é colocado um sinal de voltagem (dado pela resistência  $R_1$ ) que indica a corrente passando pela amostra. Essa corrente, no nosso caso, era produzida por uma fonte estabilizada (Tectrol, modelo TC-6-500) e sua abertura ( $I_{\text{máximo}} = 500$  A) controlada por um gerador de varredura. As correntes críticas foram medidas com as amostras sujeitas a um campo magnético externo perpendicular à direção da corrente, caso em que a força de Lorentz sobre os fluxões é máxima. Para produzir o campo magnético empregamos um magneto supercondutor de Nb-Ti (Oxford Instruments,  $H_{\text{máx}} = 7,5$  Tesla) acoplado a uma fonte de corrente estabilizada, cuja abertura era controlada por um gerador de varredura. A leitura do campo magnéti-

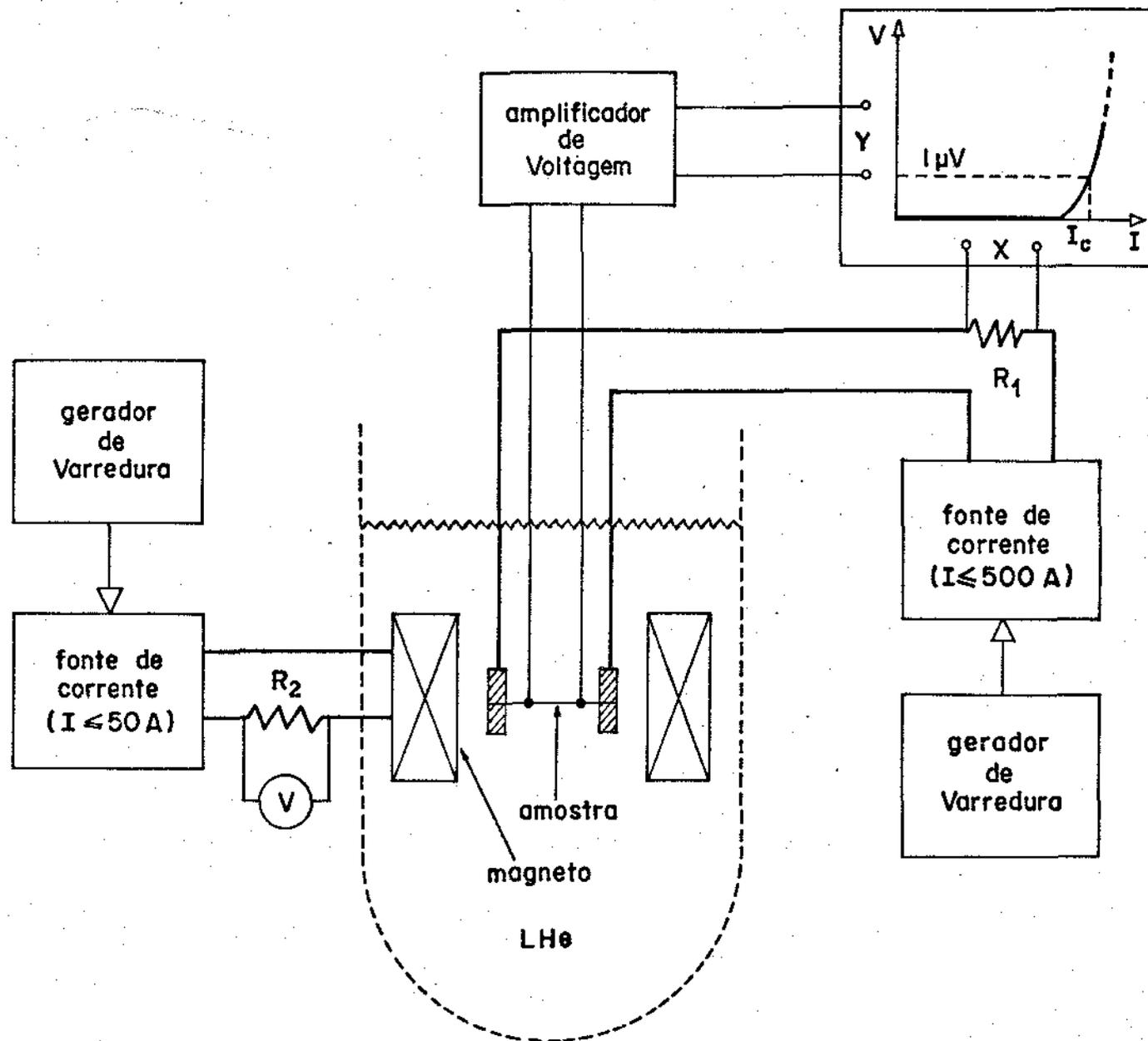


Fig. IV.4 - Sistema para medida da corrente crítica ( $I_c$ ).

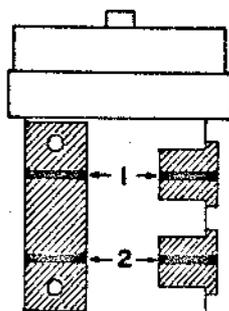
co era feita através de uma curva de calibração de  $H \times I$ , onde a corrente era fornecida pela voltagem sobre a resistência  $R_2$ .

Construímos um suporte de amostras que consiste de quatro placas de cobre (contatos de corrente) fixadas em um bloco de fibra de vidro (isolante), figura IV.5. As amostras são soldadas com estanho entre as placas de cobre de modo a ter um bom contato elétrico. A figura IV.6 mostra esse suporte de amostras com o sistema de recuperação de hélio e o magneto. A recuperação do hélio evaporado (gás ainda bastante frio) é feita pela mesma tubulação em que descem os cabos de corrente, os quais são automaticamente refrigerados.

As correntes críticas nas amostras de difusão interna foram determinadas a partir das curvas de voltagem versus corrente (Fig.IV.7) usando o critério de  $1\mu V$  [2] com os contatos de voltagem separados por 10 mm de distância. O cálculo da densidade de corrente crítica foi feito dividindo  $I_c$  pela área de secção transversal do fio, descontando a "casca" de cobre e o buraco central deixado pelo estanho. A área efetiva utilizada nesse cálculo foi  $5,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ , com as unidades de  $J_c$  dadas em  $A/\text{cm}^2$ .

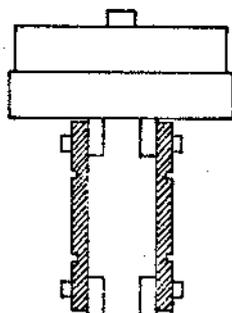
As amostras de difusão externa apresentaram baixa estabilização devida a alta resistividade de sua matriz de cobre; como consequência disto essas amostras sofriam transições bruscas acompanhadas de intensa dissipação de calor, chegando a fundir algumas amostras. Para protegê-las colocamos um fio de cobre ( $\phi = 0,5 \text{ mm}$ ) em paralelo ("shunt") de modo que durante a transição da corrente fosse desviada para o "shunt" sem o perigo de danificá-las. As curvas de voltagem versus cor

(a) VISTA FRONTAL

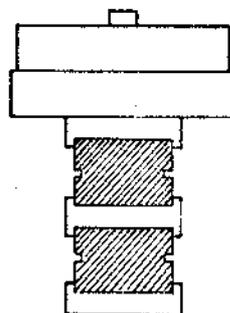


1 e 2 : canais onde  
são soldadas  
as amostras.

(b) VISTA LATERAL À ESQUERDA



(c) VISTA LATERAL À DIREITA



Escala 1 : 1

 Cobre

 Fibra de vidro

Fig. IV.5 - Detalhes do Suporte de amostras para corrente crítica.

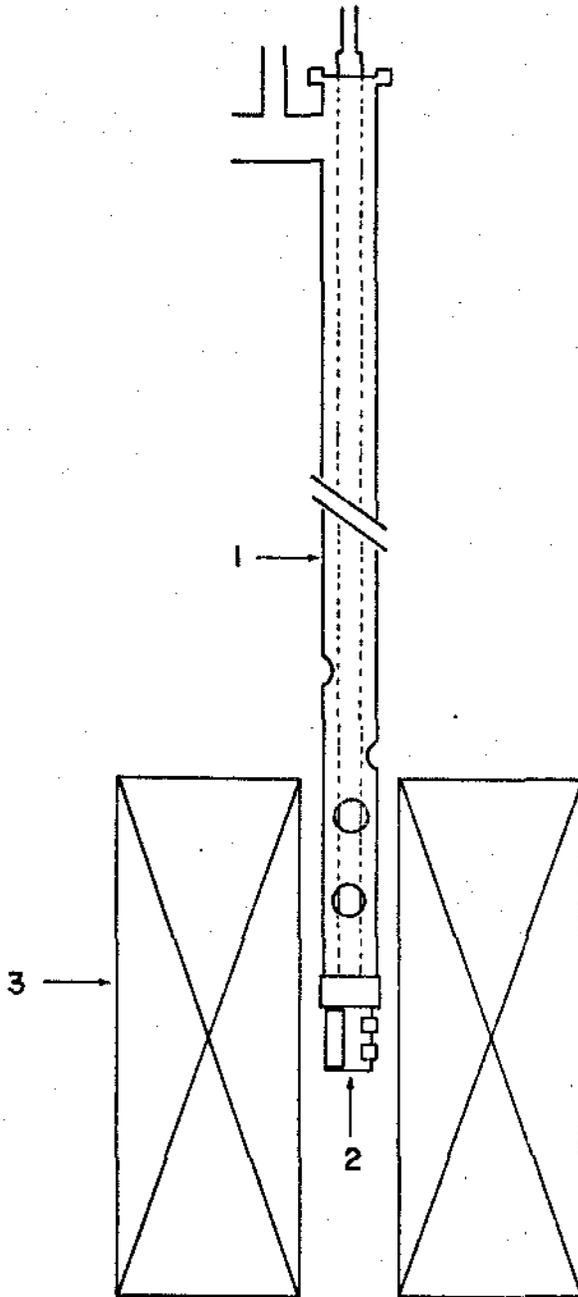


Fig. IV.6

- (1) Recuperação do hēlio
- (2) Suporte de amostras
- (3) Magneto

rente nesse caso (Fig. IV.8) mostraram uma transição superposta a uma "rampa" de voltagem. O critério de corrente crítica foi definido do seguinte modo: traçamos um novo eixo da- do pela rampa de voltagem e analogamente nesse eixo era mar- cado um ponto correspondente a variação de  $5\mu\text{V}$ . A corrente crítica  $I_c$  foi encontrada pela projeção da reta tangente a curva  $V \times I$ , passando pelo ponto correspondente a  $5\mu\text{V}$  no eix- o da "rampa", até a intersecção com o eixo de corrente. A densidade de corrente crítica foi calculada dividindo  $I_c$  pe- la área total da secção transversal do fio -  $9,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ .

O erro na determinação de  $J_c$  foi estimado em  $\pm 5\%$ , levando em conta o erro na medida da área da secção transver- sal dos fios ( $\Delta A/A \sim 0,04$ ) e ainda o erro na determinação do ponto gráfico  $V \times I$  correspondente a variação de voltagem de  $1\mu\text{V}$  (ou  $5\mu\text{V}$ ).

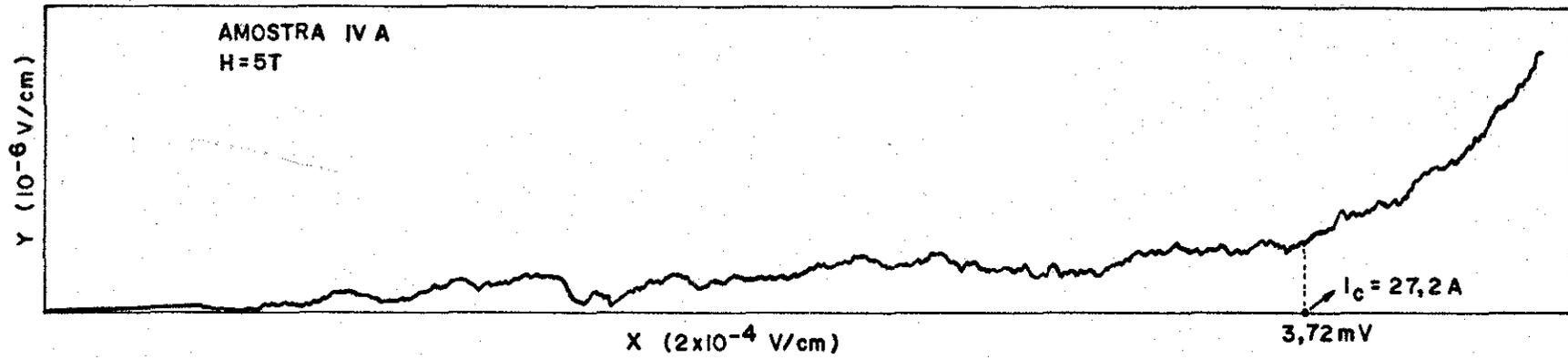
#### IV.3 - Efeito do Tempo de Reação sobre $T_c$ , $\rho_N$ e $J_c$

Apresentamos a seguir os valores medidos de  $T_c$ ,  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $\Delta T_c$  e  $\rho_N$  para as amostras dos fios de difusão in- terna (tabela IV-1) e externa (tabela IV-2). Os gráficos de  $T_c$  e  $\rho_N$  versus tempo de reação foram construídos a par- tirdas médias desses parâmetros para cada grupo de amostras com o mesmo tempo de reação.

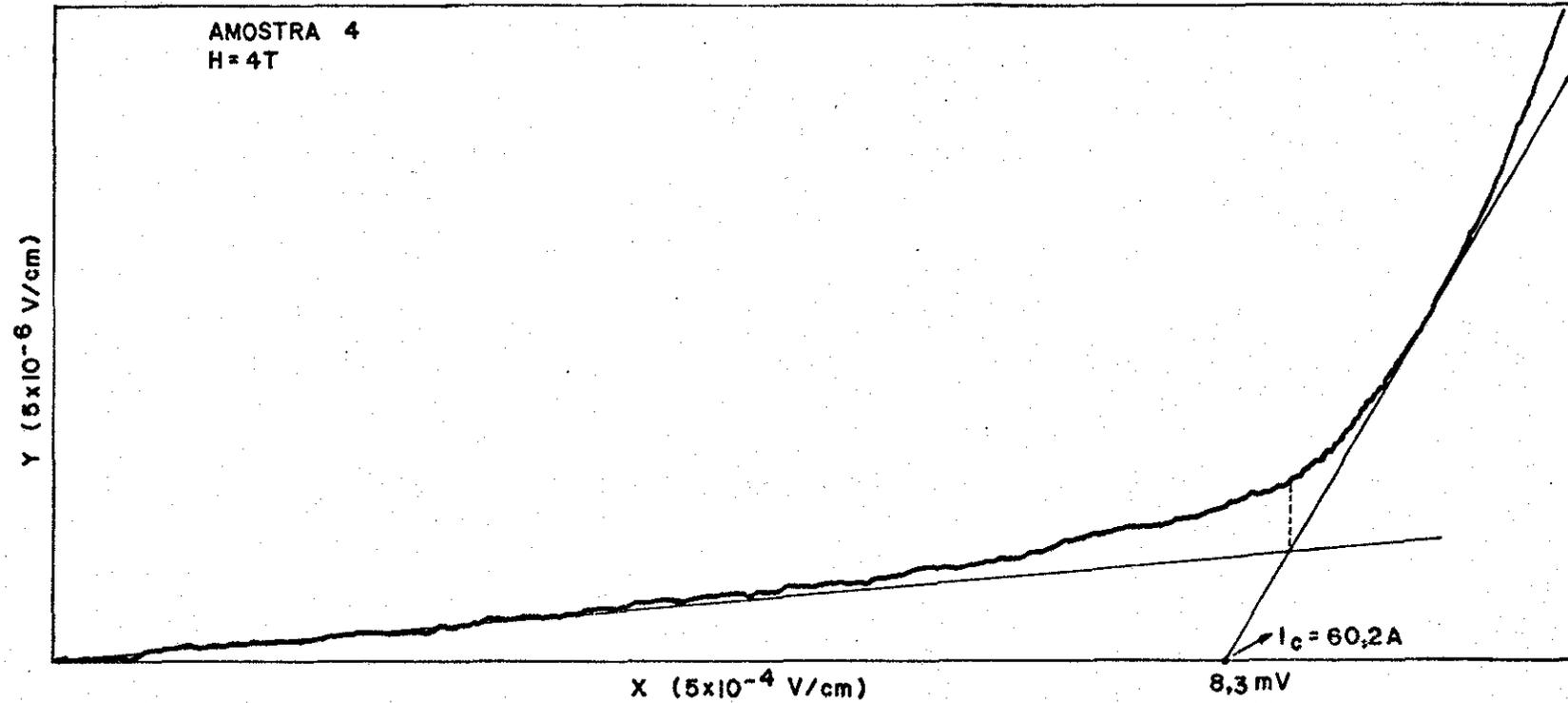
##### IV-3.1 - $T_c \times t_{\text{reação}}$

A temperatura crítica dos supercondutores de es- trutura  $A15$  ( $A_3B$ ) é fortemente dependente da ordem atômica, a

(Fig. IV.8)



(Fig. IV.7)



Curvas ilustrativas das medidas de  $J_c$ . Amostras de difusão interna (Fig.IV.7) e externa (Fig. IV.8 )

TABELA IV.1 - TEMPERATURA CRÍTICA E RESISTIVIDADE FIOS DE DIFUSÃO

INTERNA

Temperatura Crítica e Resistividade		$T_c$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$\Delta T$	$\rho_N$
Tempo de Reação	Rótulo das Amostras	(K)	(K)	(K)	(K)	( $10^{-6} \Omega \text{cm}$ )
10 Horas	IA	15,81	15,41	16,16	0,75	2,6
	IB	15,66	15,27	16,00	0,73	2,6
	IC	15,63	15,27	15,93	0,66	2,5
	média	15,70	15,32	16,02	0,71	2,6
20 Horas	IIA	15,93	15,34	16,50	1,16	3,0
	IIB	15,78	15,41	16,16	0,75	3,3
	IIC	15,55	15,00	16,00	1,00	2,7
	média	15,75	15,25	16,22	0,97	3,0
50 horas	IIIA	16,41	16,08	16,85	0,77	3,7
	IIIB	16,45	16,24	16,67	0,43	3,0
	IIIC	16,16	15,78	16,50	0,72	3,3
	média	16,34	16,03	16,67	0,64	3,3
100 Horas	IVA	16,41	16,12	16,67	0,55	3,5
	IVB	16,24	15,89	16,45	0,56	2,7
	IVC	16,24	15,93	16,58	0,65	3,2
	média	16,30	15,98	16,56	0,59	3,1
170 Horas	VA	16,41	15,93	16,85	0,92	2,8
	VB	16,41	16,16	16,76	0,60	2,8
	VC	16,50	16,28	16,81	0,53	4,9
	média	16,44	16,12	16,81	0,68	3,5
260 Horas	VIA	16,33	16,08	16,63	0,55	1,4

TABELA IV.2 - TEMPERATURA CRÍTICA E RESISTIVIDADE FIOS DE DIFUSÃO

EXTERNA

Temperatura Crítica Resistividade		$T_c$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$\Delta T$	$\rho_N$
Tempo de Reação	Rótulo das Amostras	(K)	(K)	(K)	(K)	( $10^{-6} \Omega \text{cm}$ )
10 Horas	"1"	16,54	16,33	16,76	0,43	2,1
	"2"	16,25	16,00	16,50	0,50	2,1
	média	16,40	16,16	16,63	0,47	2,1
20 Horas	3	16,63	16,41	16,85	0,44	4,3
	4	16,63	16,33	16,90	0,57	3,6
	média	16,63	16,37	16,88	0,51	4,0
50 Horas	5	16,85	16,58	17,03	0,45	7,0
	6	16,58	16,37	16,81	0,44	8,8
	média	16,72	16,48	16,92	0,45	7,9
100 Horas	7	16,90	16,76	17,03	0,31	9,0
	8	16,76	16,58	16,90	0,32	8,8
	9	16,72	16,54	16,94	0,40	9,0
	média	16,79	16,63	16,98	0,35	8,9
170 Horas	10	16,90	16,72	17,08	0,36	10,5
	11	16,85	16,67	17,08	0,41	9,3
	12	16,76	16,63	17,03	0,40	7,6
	média	16,84	16,67	17,03	0,39	9,1
260 Horas	13	16,76	16,67	16,90	0,23	9,3
	14	16,76	16,58	16,99	0,41	9,8
	15	16,85	16,72	16,94	0,22	9,2
	16	16,76	16,58	16,94	0,36	9,3
	média	16,78	16,63	16,94	0,31	9,4

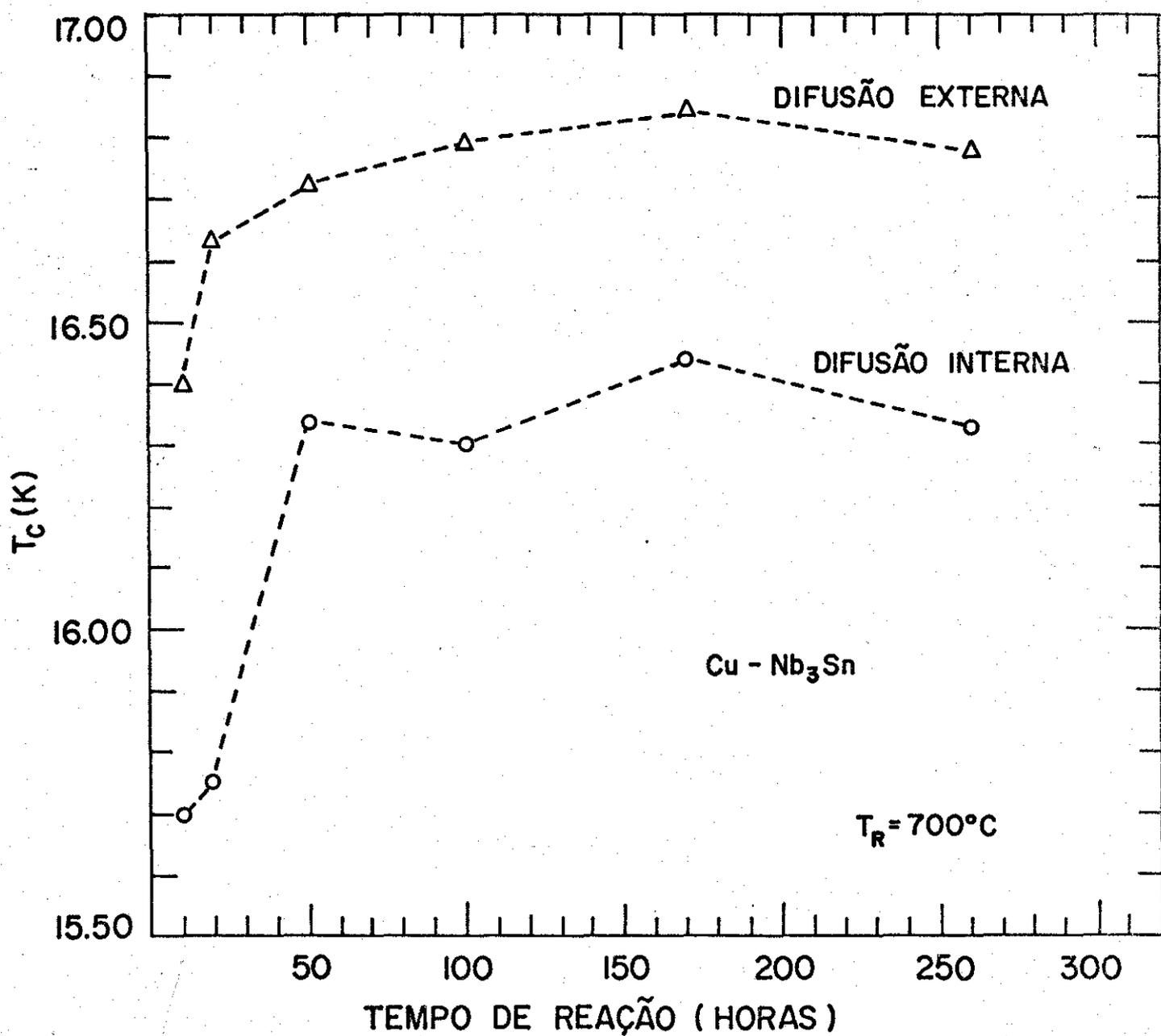


Fig. IV.9 - Temperatura crítica vs. tempo de reação.

qual é favorecida a medida que a composição se aproxima da estequiometria correta (25% at. de B) onde em geral ocorre um máximo em  $T_c$  [3]. O aumento de  $T_c$  mostrado na figura IV.9 é um reflexo dessa tendência a composição correta com o tempo de reação. Essa variação composicional é também indicada pela largura da transição  $\Delta T_c$ , sendo estreitada segundo Evettes [4] a medida que a composição se torna mais homogênea. Os valores de  $\Delta T_c$  medidos nas amostras de difusão interna e externa, tabelas IV-1 e IV-2, realmente mostram uma ligeira diminuição com o tempo de reação. Uma outra indicação da variação na composição é dada pelo aumento do parâmetro de rede da fase  $Nb_3Sn$ , tabela II-6, com o tempo de reação (de 10 para 260 horas), o que significa um aumento efetivo na concentração de Sn, segundo uma relação linear existente entre essa concentração e o parâmetro de rede [3]. Ainda na figura IV.9, a temperatura crítica aumenta com o tempo de reação atingindo um certo patamar em torno de 16,4K para os fios de difusão interna e em torno de 16,8K para os de difusão externa. Esses valores estão abaixo da temperatura crítica da fase  $Nb_3Sn$  pura, 18,3K, valor citado para o material obtido por fusão a arco e com tratamento térmico adequado. Essa diminuição de  $T_c$  para alguns fios supercondutores, em particular para os de  $Nb_3Sn$ , é bastante comum, sendo atribuída ao estado de pré-compressão a que estão sujeitos os filamentos [5]. A diferença entre os coeficientes de dilatação térmica da matriz de cobre e dos filamentos de  $Nb_3Sn$  faz com que estes sejam comprimidos pela matriz de cobre ao ser resfriado desde a temperatura de reação ( $700^\circ C$ ) até a temperatura em que são realizadas as medidas, no hélio líquido (4,2K). Uma comprovação desse efeito foi obtida [5] medindo também a temperatura crí

tica dos filamentos depois de retirar a matriz de cobre e fazer um rápido tratamento térmico. O valor encontrado foi praticamente o mesmo da fase pura do  $Nb_3Sn$  (~ 18K). No nosso caso, a diferença entre os patamares de 16,4K e 16,8K para os fios de difusão interna e externa pode ser explicada levando em consideração que os filamentos em cada um dos fios estão sujeitos a diferentes estados de pré-compressão devido a matriz de cobre.

No tratamento fenomenológico introduzido por Testardi [6] e Welch [7] é assumido que a degradação de  $T_c$ ,  $\Delta T_c$ , é proporcional ao quadrado da deformação dos filamentos,  $\epsilon_c$ ).

$$\Delta T_c = - A \epsilon_c^2 \quad (IV-2)$$

onde  $\Delta T_c = T_c(\text{com a matriz}) - T_c(\text{sem a matriz})$  e  $A$  é uma constante. A deformação longitudinal dos filamentos pela matriz de cobre pode ser expressa por [7]:

$$\epsilon_c = - (\Delta\alpha \Delta T) \cdot \left( \frac{R}{1 + R} \right) \quad (IV-3)$$

supondo que os dois materiais tenham aproximadamente o mesmo módulo de Young.  $\Delta\alpha$  é o coeficiente de expansão-térmica-diferencial,  $\Delta T$  é a diferença entre as temperaturas de reação e de medidas e  $R$  é a razão matriz/(material supercondutor). Substituindo a equação IV-3 em IV-2 obtemos a expressão para  $\Delta T_c$ ,

$$\Delta T_c = - A (\Delta\alpha \Delta T)^2 \left[ \frac{R}{1 + R} \right]^2 \quad (IV-4)$$

Essa dependência parabólica em  $T_c$  tem sido observada para fios de diferentes materiais supercondutores [ 8 ]. No nosso caso, os dois tipos de fios apresentam valores de  $R$  diferentes, sendo 2,3 para os fios de difusão externa e 8 para os de difusão interna. Supondo que a temperatura crítica intrínseca dos filamentos desses fios seja a mesma, hipótese razoável no caso de terem sido preparados sob as mesmas condições, e que  $R$  seja o principal fator contribuindo para uma diminuição da temperatura crítica, podemos estimar  $\Delta T_c$  nos dois casos,  $\Delta T_c^{int}$  e  $\Delta T_c^{ext}$ . Introduzindo os respectivos valores de  $R$  na equação (IV-4) e dividindo uma pela outra obtemos;

$$\frac{\Delta T_c^{int}}{\Delta T_c^{ext}} = 0,6 \quad (IV.5)$$

A diferença  $\Delta T_c^{int} - \Delta T_c^{ext}$  pode ser obtida da figura IV.9, sendo 0,45K uma boa aproximação:

$$\Delta T_c^{int} - \Delta T_c^{ext} = 0,45 \text{ K} \quad (IV.6)$$

Resolvendo simultaneamente as equações IV-5 e IV-6 obtemos:  $\Delta T_c^{int} = 1,13\text{K}$ ,  $\Delta T_c^{ext} = 0,68\text{K}$ . Portanto o  $T_c$  esperado para os filamentos sem a matriz seria de aproximadamente 17,5K. Este valor ainda é inferior ao da fase pura (18,3K), devido ao fato de que os filamentos, mesmo sem a matriz de cobre, ainda apresentam tensões residuais que degradam  $T_c$ . É necessário um rápido tratamento térmico para elevar o valor de  $T_c$  ao da fase pura [ 5 ].

IV-3.2 -  $\rho_N \times t_{\text{reação}}$ 

A resistividade normal é um parâmetro que afeta diretamente a estabilização e conseqüentemente a densidade de corrente crítica em uma amostra supercondutora. O valor de  $\rho_N$  medido é o resultado das contribuições das resistividades da matriz de cobre e dos filamentos de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . A resistividade do cobre puro em baixas temperaturas (4,2 K) é de  $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ , mas a adição de apenas 1% em peso de Sn faz sua resistividade aumentar para um valor acima de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  [9]; por outro lado, a resistividade de um espécimen puro de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  é maior que  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  [10]. Por isso as variações de  $\rho_N$  são devidas principalmente às variações do conteúdo de Sn na matriz de cobre. O gráfico de  $\rho_N$  em função do tempo de reação pode dar informações acerca da cinética de difusão e de reação. A difusão do estanho atua no sentido de "sujar" a matriz de cobre, enquanto o Nb reagindo com o estanho tende a "limpar" essa matriz, produzindo então variações no caminho livre médio dos elétrons e daí afetando a resistividade. A competição desses dois mecanismos pode ser observada no gráfico  $\rho_N \times t_{\text{reação}}$  (das amostras de difusão interna e externa), figura IV.10. No início, a difusão supera a reação e  $\rho_N$  cresce como o tempo de reação nos dois casos. Para amostras de difusão externa  $\rho_N$  continua crescendo mesmo para os maiores tempos de reação, indicando um processo de difusão em andamento, enquanto nas de difusão interna há uma queda sensível de  $\rho_N$  a partir de 170 horas, o que significa um predomínio do processo de reação sobre o de difusão.

Estimativas da concentração de Nb por raios X, nas

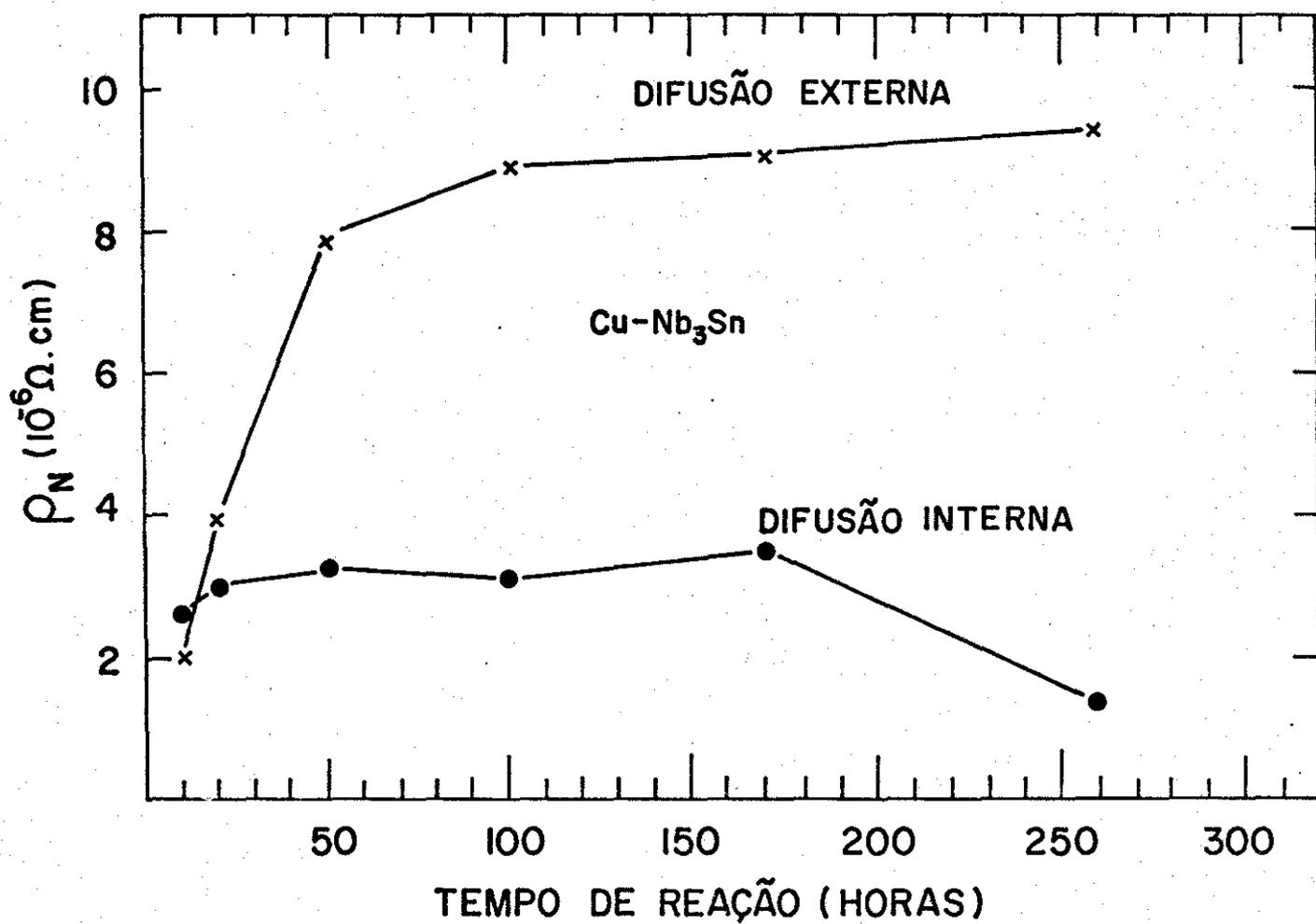


Fig. IV.10 - Resistividade normal ( $\rho_N$ ) vs. tempo de reação.

amostras de 260 horas, tabela II.6, mostraram que para as amostras de difusão externa ainda existia Nb (~15%) sem reagir, enquanto nas amostras de difusão interna não foi detectada a presença de Nb, indicando que este foi todo consumido durante a reação. Isso está de acordo com a análise da figura IV.10 feita acima. Outro fato que pode ser observado nesta figura é a diferença nos valores médios de resistividade nos dois tipos de amostras. Isso pode ser explicado pelo fato dos dois tipos de amostras terem sido preparados com diferentes valores para a relação cobre/(material superconductor): 8 vezes para as de difusão interna e 2,3 vezes para aquelas de difusão externa. Supondo uma mesma quantidade de estanho residual em ambos os tipos de amostra, o estanho fica mais diluído nas amostras com maior fração de cobre, logo apresentando menor resistividade. Uma das consequências da maior resistividade apresentada pelas amostras de difusão externa foi a falta de estabilização, afetando diretamente as medidas de  $J_c$  (secção IV.2).

#### IV-3.3 - $\frac{J_c \times t}{\text{reação}}$

Nas tabelas IV.3 (amostras de difusão interna) e IV.4 (amostras de difusão externa) apresentamos os valores de  $J_c$  medidos nas amostras colocadas perpendicularmente a um campo magnético aplicado. Nas medidas de  $J_c$  tivemos 3 amostras de difusão externa para cada tempo de reação, com exceção do tempo de 260 horas. Algumas amostras de difusão externa foram fundidas, devido a falta de estabilização, ao se medir  $I_c$  sem o uso do "shunt". Como consequência, tivemos apenas uma ou duas amostras para alguns tempos de reação. Os gráficos

TABELA IV.3 - DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA FIOS DE DIFUSÃO INTERNA

$J_c$ ( $10^4$ A/cm <sup>2</sup> )		Campo Magnético aplicado (Tesla)				
Tempo de Reação	Rótulo das Amostras	3T	4T	5T	6T	7T
10 Horas	IA	4,7	3,6	2,5	2,2	1,6
	IC	2,7	2,1	1,8	1,6	1,3
	média	3,7	2,9	2,2	1,9	1,5
20 Horas	IIA	4,6	3,0	2,5	1,9	1,5
	IIB	5,3	3,3	3,1	2,4	2,0
	média	5,0	3,2	2,8	2,2	1,8
50 Horas	IIIA	8,2	6,1	4,6	2,3	1,8
	IIIB	6,1	4,5	3,4	3,0	2,5
	média	7,2	5,3	4,0	2,7	2,2
100 Horas	IVA	9,5	5,9	4,6	3,7	2,7
	IVC	8,1	6,2	4,6	3,5	2,6
	média	8,8	6,1	4,6	3,6	2,7
170 Horas	VA	7,8	6,4	5,6	4,6	3,3
	VC	9,2	7,1	5,8	4,7	3,6
	média	8,5	6,8	5,7	4,7	3,5
260 Horas	VIA	7,2	6,3	5,3	4,5	3,8

TABELA IV.4 - DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA FIOS DE DIFUSÃO EXTERNA

$J_c$ ( $10^4$ A/cm <sup>2</sup> )		Campo Magnética Aplicado (Tesla)				
Tempo de Reação	Rotulo das Amostras	3T	4T	5T	6T	7T
10 Horas	"1"	6,5	5,5	4,6	3,2	2,6
20 Horas	"4"	8,5	6,3	4,9	3,5	2,7
50 Horas	"5"	9,1	6,9	5,4	3,8	3,0
100 Horas	7	8,8	5,9	4,6	3,1	2,7
	"9"	10,8	8,4	6,5	5,9	4,8
170 Horas	"11"	13,1	10,3	8,4	6,9	5,5
260 Horas	"13"		12,8	10,4	8,1	6,5
	15	12,2	11,4	9,1	7,4	6,1

de  $J_c$  foram construídos a partir dos valores médios, no caso das amostras de difusão interna e tomando os maiores valores de  $J_c$  (amostras com o número entre aspas na tabela IV.4) no caso das amostras de difusão externa.

Uma análise da densidade de corrente crítica em função do tempo de reação ( $J_c \times t_{\text{reação}}$ ), figuras IV.11 e IV.12, é bastante complexa quando se tem uma variação simultânea de vários parâmetros, tais como:  $T_c$ ,  $H_{c2}$ , quantidade da fase  $Nb_3Sn$  e o tamanho de seus grãos. Como vimos anteriormente, na secção IV.3.1,  $T_c$  aumenta com o tempo de reação atingindo um máximo, o mesmo devendo ocorrer com  $H_{c2}$  que depende explicitamente de  $T_c$ , sendo o  $H_{c2}(0)$  dado por [11]

$$H_{c2}(0) = 3,11 \times 10^3 \cdot \gamma \rho T_c \quad (\text{IV.7})$$

onde  $\rho$  é a resistividade normal do  $Nb_3Sn$ .

Acreditamos contudo que o aumento de  $J_c$  com o tempo de reação se deve principalmente à progressiva formação de  $Nb_3Sn$ , sendo portanto fortemente dependente da cinética da difusão do Sn e sua reação com o Nb. Para as amostras de difusão interna as medidas das concentrações de Nb residual (tabela II.6) indicam que a reação foi completada em um tempo relativamente curto, bem inferior a 260 horas; esse fato reflete num aumento de  $J_c$  em função do tempo de reação (Fig. IV.11) até um valor máximo (H entre 3 e 6 Tesla) e o decréscimo logo em seguida indica a presença preponderante de outros fatores a partir desse ponto. Para as amostras de difusão externa não foi observada nenhuma degradação de  $J_c$  em função do tempo de reação (Fig. IV.12), mesmo para baixos campos, estando de

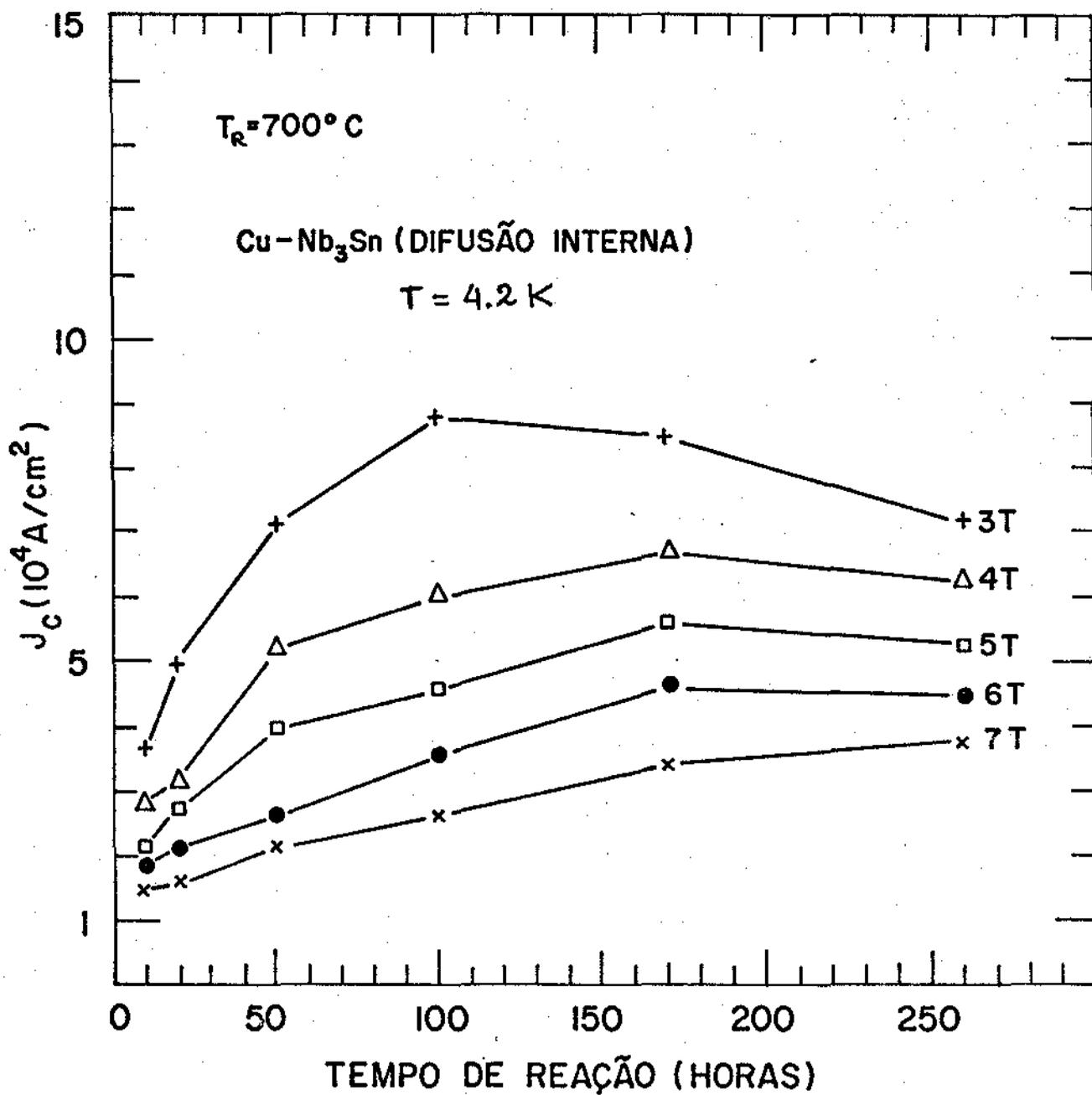


Fig. IV.11 - Densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) vs. tempo de reação.

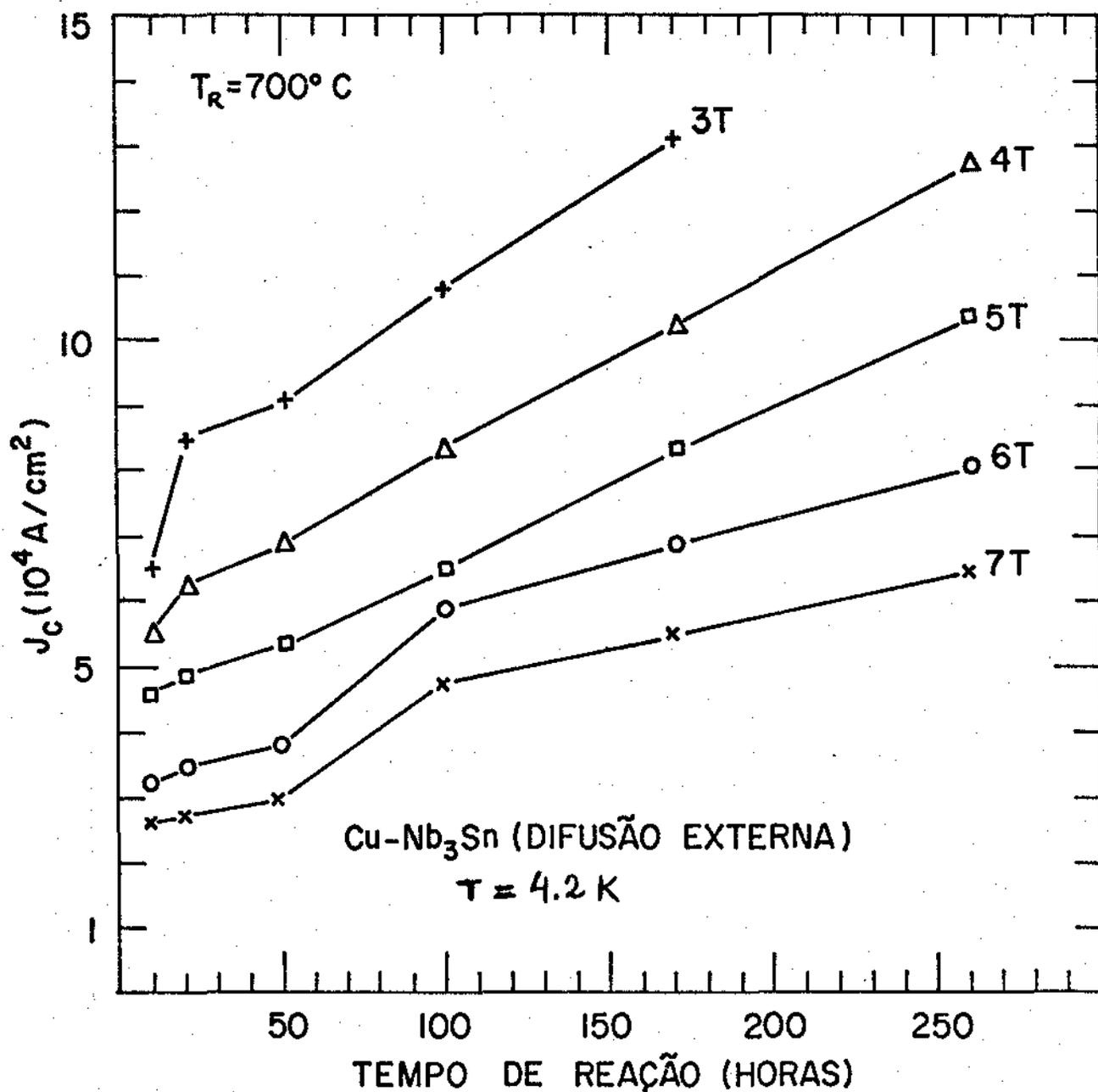


Fig. IV.12 - Densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) vs. tempo de reação.

acordo com o fato de haver Nb sem reagir mesmo para o tempo de reação de 260 horas.

A densidade de corrente crítica,  $J_c$ , é um parâmetro fortemente dependente da microestrutura inhomogênea dos materiais supercondutores, que causa o aprisionamento dos fluxões. Nos compostos A15 o principal mecanismo de aprisionamento é por contorno de grãos. Scalan [12] mostrou que, no caso dos fios de  $Nb_3Sn$ ,  $J_c$  aumenta com o inverso do tamanho dos grãos. Zerweck [13] demonstrou esta dependência com um modelo teórico para a interação dos fluxões com os contornos de grãos, baseado na redução do caminho livre médio dos elétrons devido ao espalhamento na região do contorno de grão.

Portanto um tratamento térmico prolongado que favoreça prioritariamente o crescimento dos grãos de  $Nb_3Sn$  produzirá um decréscimo da densidade de contornos de grãos por unidade de área, levando a uma diminuição na força total de aprisionamento dos fluxões, o que corresponde por sua vez a um decréscimo em  $J_c$ . Isto é o que acreditamos ter ocorrido com nossas amostras de difusão interna. Por outro lado, este efeito é mais visível para baixos campos ( $H < 5T$ , ver figura IV.11). Esta maior sensibilidade às variações em  $J_c$  na região de baixos campos é consistente com a teoria de Kramer [14]. Esta teoria prevê um máximo na força de aprisionamento em função do campo magnético reduzido ( $H/H_{c2}$ ), cuja magnitude tende a aumentar e a sua posição deslocar para a região de baixos campos à medida em que aumenta a intensidade dos centros de aprisionamentos.

#### IV.4 - Análise Comparativa dos Resultados

A forma usual de apresentar a performance de um fio supercondutor, visando aplicações em bobinas supercondutoras, é através de um gráfico de densidade de corrente crítica versus campo magnético aplicado. As figuras IV.13 e IV.14 mostram os gráficos de  $J_c \times H$  para as amostras de difusão interna e externa respectivamente, onde cada curva corresponde a um determinado tempo de reação. Podemos observar que, em ambos os casos, os valores de  $J_c$  (ao longo de uma curva) aumentam inicialmente com o tempo de reação. Nas amostras de difusão interna este aumento continua até 170 horas e no tempo seguinte de 270 horas há uma queda de  $J_c$ . Nas amostras de difusão externa não foi observada até 260 horas, o maior tempo de reação, nenhuma queda de  $J_c$ . A queda em  $J_c$  para as amostras de difusão interna foi correlacionada na secção IV.3.3 com o crescimento dos grãos nos filamentos de  $Nb_3Sn$ .

Na figura IV.15 colocamos em um mesmo gráfico várias curvas de  $J_c \times H$  de fios supercondutores de  $Cu - Nb_3Sn$ , duas das quais representam os nossos melhores resultados utilizando o método sinterização na fase líquida do cobre, juntamente com os resultados obtidos por outros autores usando outros métodos de preparação. Os nossos resultados estão representados por duas curvas de  $J_c \times H$ , sendo cada uma delas os melhores valores de  $J_c$  para as amostras de difusão interna (170 horas) e externa (260 horas) e os resultados dos outros autores incluem:

1) Sinterização na fase líquida do cobre : O.F. de Lima (UNICAMP) [15] . —●— Composição inicial  $Cu - 30\%Nb - 2\%Al$ .

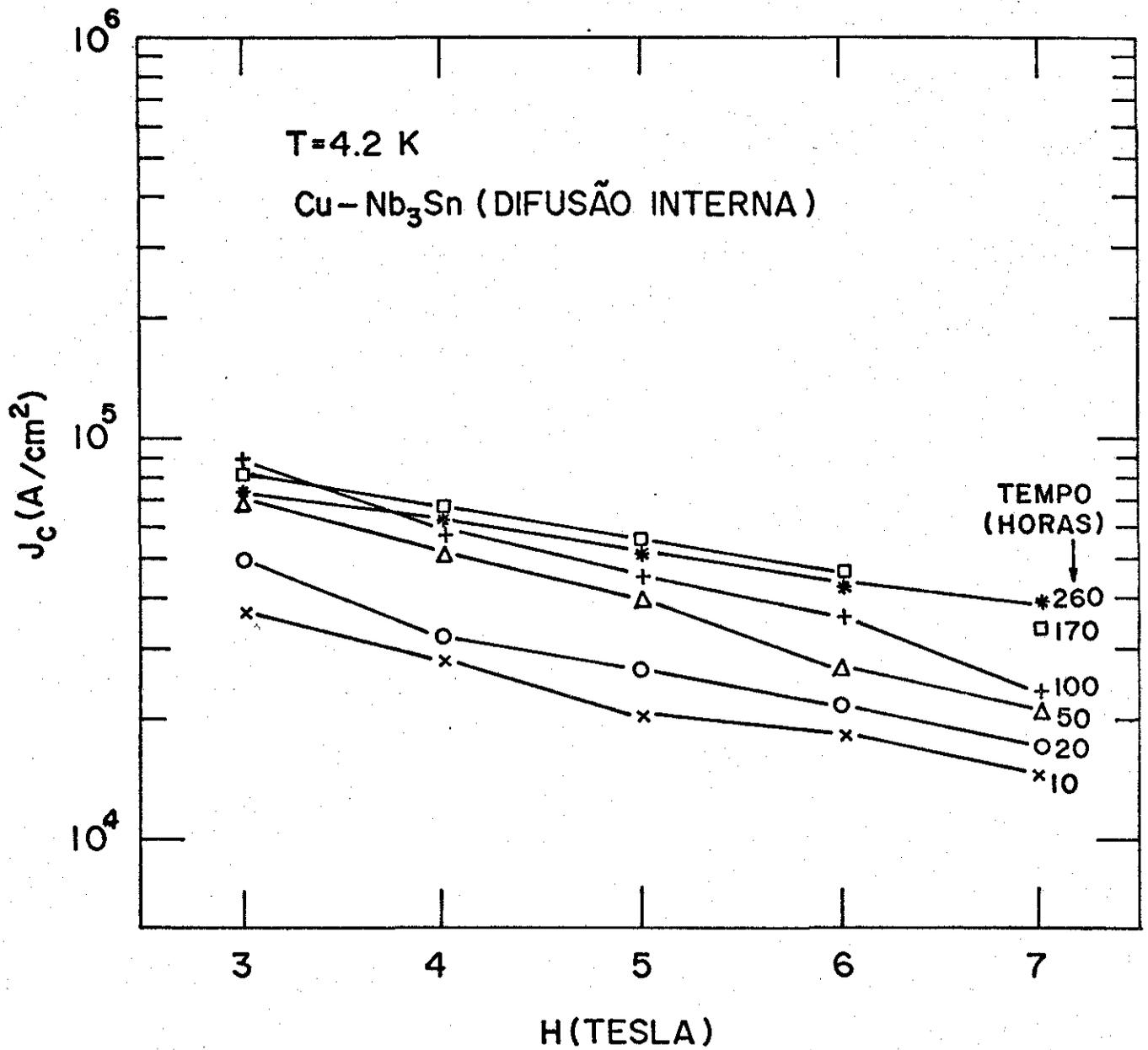


Fig. IV.13 - Densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) vs. campo magnético aplicado (H).

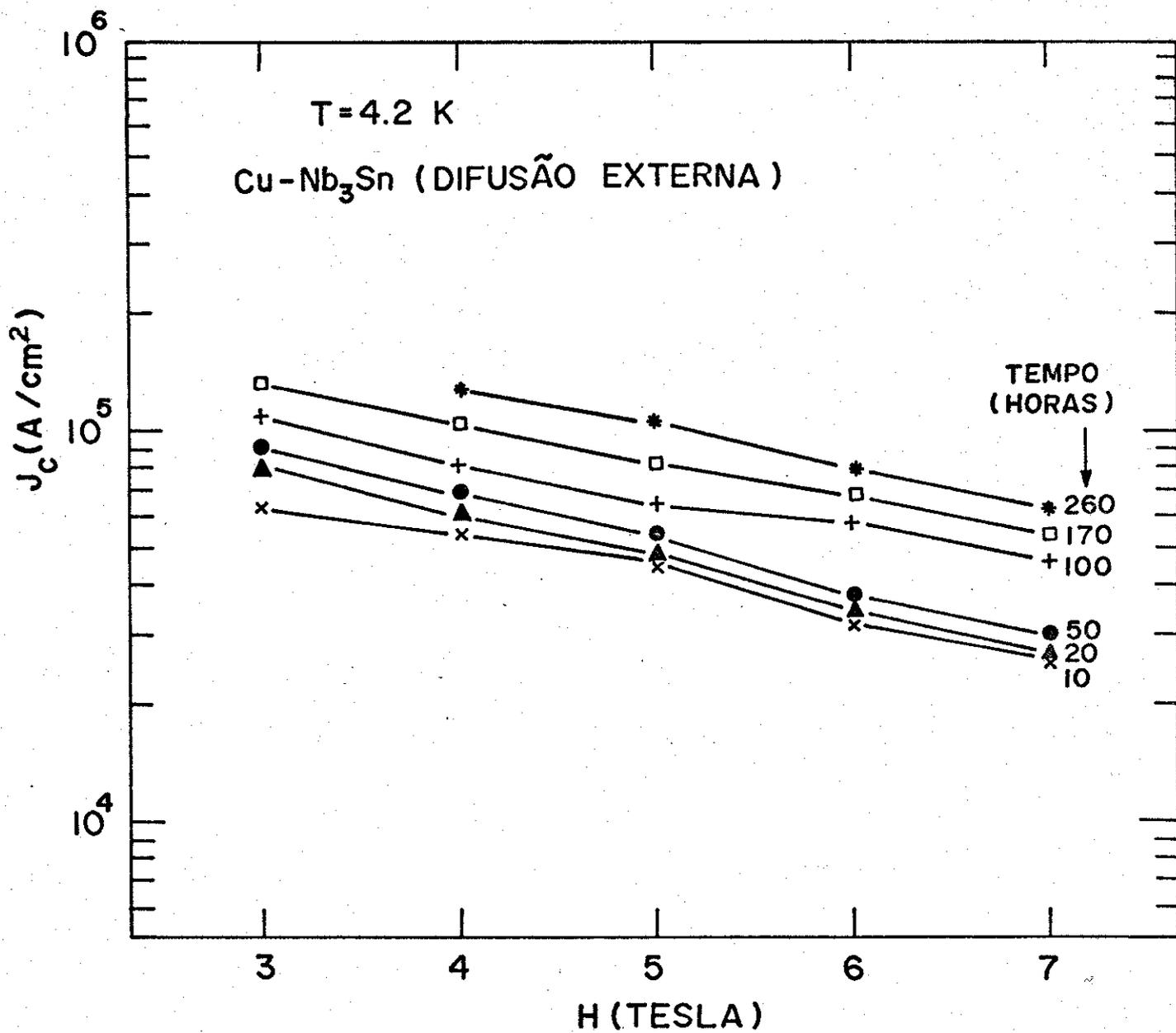


Fig. IV.14 - Densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) vs. campo magnético aplicado (H).

2) Método do bronze : Hillmann e outros (Vacuum-schmelze) [16] . — — — Composição inicial : bronze + 30%Nb.

3) Métodos da metalurgia do pó com extrusão a quente: Bormann e outros [17] . — — — Composição inicial: Cu - 30Nb - 2%Al.

4) Método "in situ" : Verhoeven e outros [18] .  
-- Δ -- Composição inicial:Cu-30%Nb.

Comparando os vários resultados neste gráfico podemos afirmar que conseguimos um avanço significativo no método de sinterização na fase líquida do cobre. Os valores de  $J_c$  das amostras de difusão interna e externa são maiores que aqueles obtidos por O. F. de Lima, no trabalho [15] em que ele introduz este novo método. E ainda, esses valores de  $J_c$  são comparáveis com os obtidos por Hillman [16] com o método do bronze, que é o método mais usado na produção de fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  em escala comercial. Os melhores resultados encontrados em publicações científicas foram aqueles obtidos por Bormann [17] com o método da metalurgia do pó extrusão a quente, e por Verhoven [18] com o método "in situ".

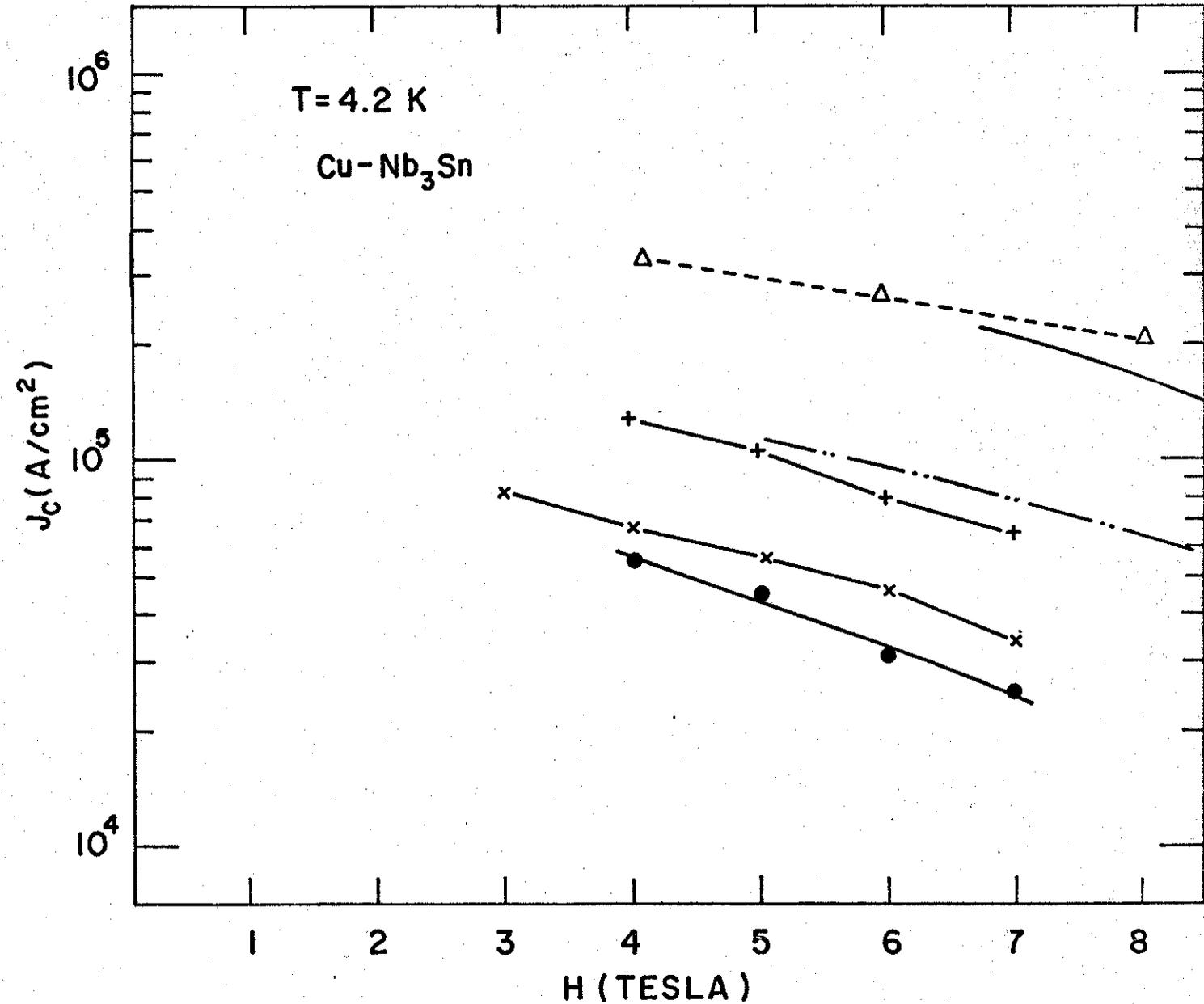


Fig. IV.15 - Densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) vs. campo magnético aplicado ( $H$ ).

Nossos resultados utilizando o método sinterização na fase líquida com uso do Nb - H :

—x— Amostras de difusão interna - 170 horas.

—+— Amostras de difusão externa - 260 horas.

Resultados de outros autores :

—●— O. F. de Lima - Método de Sinterização na fase líquida do cobre [15].

—...— H. Hillmann - Método do bronze [16].

— — — R. Bormann - Método de metalurgia do pó com estrusão a quente [17].

--Δ-- J. D. Verhoeven - Método "in situ" [18].

## REFERÊNCIAS - (CAPÍTULO IV)

- [1] A. F. Clark, J. W. Ekin, R. Radebaugh, and D. T. Read; IEEE Trans. Magn. MAG-15 (1) (1979).
- [2] A. F. Clark and J. W. Ekin; IEEE Trans. Magn. MAG-13 (38) (1977).
- [3] S. Moehlecke, Tese de Doutorado, IFGW - UNICAMP (1978).
- [4] J. E. Evettes; IEEE Trans. Magn. MAG-19 (3) (1983).
- [5] M. Suenaga, Filamentary Al5 Superconductors. Superconductor Material Science - Metallurgy, Fabrication and Application, Edited by S. Foner and B. Schwartz, p. 261 - Plenum Press.
- [6] L. R. Testardi, Physical Acoustics, Edited by W. P. Mason and R. N. Thurston, Academic Press, N.Y. vol. 10, p. 193 (1973).
- [7] D. O. Welch, Cryo. Eng. Vol. 26 (1980).
- [8] K. Aihara, D. O. Welch, M. Suenaga, and T.S. Luhman, Bull. Am. Phys. Soc. 24, 456 (1979).
- [9] S. F. Cogan, and R. M. Rose, CRYOGENICS June (1980).
- [10] D. W. Woodard, and G. D. Cody, Phys. Rev. 136 A166 (1964).
- [11] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strand, Phys. Rev. 139, 1163 (1965).
- [12] R. M. Scalan, W. A. Fietz, and E. F. Kock, J. Appl. Phys. 46, 2244 (1975).
- [13] G. Zerweck, J. Low Temp. Phys. 42, 1 (1981).

- [14] E. J. Kramer, J. Appl. Phys. 44, 1360 (1973).
- [15] O. F. de Lima, Tese de Doutorado, IFGW - UNICAMP (1981).
- [16] H. Hillmann, H. Kuckuck, E. Springer, H. J. Wisse, M. Wilhelm, K. Wohlleben, IEEE Trans. Mag. MAG-15 (1) 205 (197).
- [17] R. Bormann, H. C. Freyhardt and H. Bergmann, Appl. Phys. Lett. 35 (12) 944 (1979).
- [18] J. D. Verhoven, E. D. Gibson, F. C. Laabs, J. E. Oestenson, and D. K. Finnemore, IEEE Trans. Magn. MAG-19 (13), 563 (1983).

## IV - CONCLUSÃO

A preparação de fios supercondutores de  $\text{Cu-Nb}_3\text{Sn}$  com boas propriedades supercondutoras, em particular com altos valores de  $J_c$ , é o objetivo de vários métodos existentes atualmente. A introdução do Nb-H no método de sinterização na fase líquida do cobre, realizada neste trabalho, simplificou por um lado este método e por outro conferiu ao produto sinterizado de Cu-Nb ótimas propriedades mecânicas. Resta ainda o desafio de encontrar uma liga rica em Sn que ao ser associada ao sinterizado de Cu-Nb ainda forme um material com boas propriedades mecânicas. Ligas de Sn-Cu, ricas em Sn, têm sido largamente empregadas em vários métodos alternativos e nós detectamos a ocorrência sistemática de fraturas do tipo cônico-central ao usarmos a liga Sn-8,5%Cu em peso. Certas características tornam o uso destas ligas inconveniente: em primeiro lugar a presença da fase intermetálica  $\eta$ , dura, dispersa numa matriz de estanho mole. Durante as etapas de deformação estas partículas vão "rasgando" o material e provocando o aparecimento de trincas internas. Em segundo lugar, a baixa macrodureza destas ligas em relação a macrodureza do sistema Cu-Nb, o que significa uma discrepante diferença nas tensões de escoamento desses materiais. Recentemente num levantamento bibliográfico de ligas binárias a base de Sn, nós encontramos que o sistema Sn-Al é promissor, pois o seu diagrama de fase é um eutético simples, o que significa a ausência de fases intermetálicas. Visando a continuação do presente trabalho já preparamos a liga Sn-3%Al em peso e medidas de macrodureza indicam um valor cerca de 3 vezes maior que o

da liga Sn-8,5%Cu. Estão planejados testes mecânicos que visam preparar fios conjugados contendo essa liga e o sinterizado de Cu-30%Nb. Posteriormente, depois do tratamento térmico de reação, faremos estudos das propriedades supercondutoras no que diz respeito à influência do Al como aditivo no composto Nb<sub>3</sub>Sn.

A análise das propriedades supercondutoras dos fios de Cu-Nb<sub>3</sub>Sn neste trabalho nos mostrou o seguinte:

- 1) Uma expressiva degradação de  $T_c$ , devido a tensões compressivas da matriz, quando se usa uma relação cobre/(material supercondutor) elevada. Fazendo uma estimativa da degradação nós encontramos ~0,7 K para as amostras de difusão externa e ~ 1,1 K para aquelas de difusão interna.
- 2) Valores mais altos da resistividade normal das amostras de difusão externa indicam que a matriz de cobre dessas amostras está mais "suja" de Sn e isso afetou sua estabilização. Esse problema não se manifestou muito nas amostras de difusão interna por causa de sua elevada razão cobre/(material supercondutor). Uma medida para minimizar esse problema seria o uso de barreiras de difusão (ex: Ta) no caso das amostras de difusão interna.
- 3) A análise das medidas de densidade de corrente crítica em função do tempo de reação nos mostrou a ocorrência da degradação de  $J_c$  nas amostras de difusão interna a partir de aproximadamente 100 horas de reação. Esse tipo de degradação é normalmente causado pelo crescimento dos grãos, que reduz a força de aprisionamento e conseqüentemente  $J_c$ . Nas amostras de difusão externa não foi observada nenhuma degra-

dação de  $J_c$  até o tempo de 260 horas de reação. Medidas da concentração de Nb nessas amostras indicam que o aparecimento da degradação está condicionada à reação completa do Nb, pois com 260 horas de reação apenas as amostras de difusão externa ainda apresentavam nióbio sem reagir (~ 15%).

Comparando nossos resultados de  $J_c \times H$  com os obtidos por outros autores temos:

- a) Os valores de  $J_c \times H$  das amostras de difusão externa e interna são sensivelmente maiores que aqueles obtidos no trabalho que é introduzido o método de sinterização na fase líquida do cobre.
- b) Nosso melhor resultado, para as amostras de difusão externa (260 horas), está na mesma faixa dos melhores resultados obtidos com o método do bronze:  $J_c (H = 7T) \approx 10^5 \text{ A/cm}^2$ .