

"FIOS SUPERCONDUTORES MULTIFILAMENTARES
DE Nb_3Sn "

Oscar Ferreira de Lima

Orientador: Prof. Dr. Dalton Garcia Pinatti

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de "Doutor em Ciências".

dezembro/1981

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Daltro Garcia Pinatti, orientador desta tese.

Agradeço aos Dr. Günter Zerweck, Dr. Sergio Moehlecke, José C. Petoilho, Alberto de S. Brito, Carlos A. Baldan e Carlos R. Dainesi, pela colaboração e por muitas discussões valiosas.

Agradeço a todos os colegas e técnicos do Laboratório de Baixas Temperaturas da Unicamp.

Agradeço ao Instituto de Física da Unicamp.

Agradeço ao Projeto Nióbio - FTI - MIC e ao ITIT - MITI (Japão) pela oportunidade e completo suporte econômico para uma visita de 3 meses junto ao grupo de Baixas Temperaturas do Electrotechnical Laboratory (Japão), onde realizei a maioria das medidas supercondutoras desta tese. Meus agradecimentos ao Dr. Y. Akiyama e toda a sua equipe, especialmente o Sr. T. Hirasawa.

Agradeço a FAPESP pela bolsa que me concedeu no 1º ano do programa de doutoramento.

Várias outras pessoas, laboratórios e entidades, colaboraram em pontos específicos do nosso trabalho e serão citadas nas referências da tese. A todas elas meus agradecimentos.

Agradeço a Ana e Lori pelo grande empenho e esmero no trabalho de datilografia.

Finalmente, o meu reconhecimento a minha esposa, Odete, pela sua inestimável e constante colaboração.

RESUMO

Desenvolvemos um novo método de preparação para fios multifilamentares de Cu-Nb₃Sn, baseado na metalurgia do pó. Obtivemos fios de Cu-x%Nb-2%Al (x = 10, 30) que foram estanhados e aquecidos a vácuo havendo a difusão do Sn (T < 500°C) e sua reação (T = 700°C) com o Nb formando Nb₃Sn. Os fios apresentaram densidades de microfilamentos da ordem de 4×10^4 microf./mm².

As propriedades supercondutoras (T_c, J_c x H), mecânicas (τ x ε) e resistividade elétrica (ρ) para os fios de Cu-Nb-Al foram as normalmente esperadas.

Os fios de Nb₃Sn tiveram alto T_c ~ 17,9K, próximo do valor para a fase Al5 pura (18,3K). As curvas J_c x H ficaram ~ 4 vezes abaixo dos resultados típicos da literatura, para fios preparados por outros métodos. As causas foram: (1) baixo fator de redução em área (A₀/A ~ 10³) de nossos fios; (2) reação incompleta dos microfilamentos de Nb por falta de Sn. Estimamos que usando A₀/A ~ 10⁴ e havendo a reação total poderemos obter J_c ~ 7 vezes maiores que os valores atuais.

O fio de Nb₃Sn ficou bem rígido, devido a baixa relação matriz/supercondutor ~ 0.7. Este desvio da composição inicial (matriz/sup. ~ 2,3) ocorreu porque a matriz de cobre deformou mais rapidamente que as partículas de Nb em seu interior.

Neste trabalho obtivemos pela primeira vez a evidência experimental de que J_c aumenta com a diminuição do tamanho inicial das partículas de Nb. Mostramos que isto ocorre porque é favorecida uma distribuição mais uniforme e interconectada dos microfilamentos e também uma maior estabilização intrínseca do fio.

ABSTRACT

We developed a new method to prepare multifilamentar wires of Cu-Nb₃Sn wich is based on powder metallurgy.

First we made wires of Cu-xwt%Nb-2wt%Al (x = 10, 30) and then were tinned and heat treated for Sn diffusion ($T \leq 500^{\circ}\text{C}$) and reaction ($T = 700^{\circ}\text{C}$), leading to the Nb₃Sn Al₅ phase. Final wires showed microfilament density $\sim 4 \times 10^4$ microf./mm².

The superconducting properties (T_c , $J_c \times H$), mechanical properties ($\tau \times \epsilon$) and electrical resistivity (ρ) for Cu-Nb-Al wires were as normally expected.

Nb₃Sn wires showed high T_c values $\sim 17,9\text{K}$, very near that for the pure Al₅ phase (18,3K). However J_c values were ~ 4 times lower than typical published results for wires prepared by other methods. We interpret the causes to be (1) the low areal reduction factor ($A_0/A \sim 10^3$) of our wires; (2) incomplete reaction of Nb microfilaments due to an insufficient quantity of Sn atoms. Using $A_0/A \sim 10^4$ and having a complete reaction we could predict J_c values ~ 7 times above these present values.

Our Nb₃Sn wires were more rigid than expected because the very low ratio matrix/superconductor ~ 0.7 . This values deviated from the initial composition (matrix/sup. ~ 2.3), the reason being the greater deformation rate for the Cu matrix.

Here we present for the first time experimental evidence that J_c increases when decreases the initial Nb particle size. We interpret that finer particle size favours a more uniform and interconected arrangement of microfilaments, and also improves the intrinsic stabilization of the wire against flux jumps.

INDICE

INTRODUÇÃO	1
I. - REVISÃO DE ASSUNTOS BÁSICOS	3
I.1 - Compostos A $\overline{15}$	3
I.2 - Parâmetros Supercondutores	7
REFERÊNCIAS (Cap. I)	21
II. - FIOS MULTIFILAMENTARES DE Nb ₃ Sn	24
II.1 - Método do bronze	24
II.2 - Método "in situ"	26
II.3 - Método de metalurgia do pó (M/P)	30
REFERÊNCIAS (Cap. II)	38
III. - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	41
III.1 - Fluxograma de preparação	41
III.2 - Metalografia	52
REFERÊNCIAS (Cap. III)	69
IV. - RESULTADOS	71
IV.1 - Método de medida de T _c e ρ	71
IV.2 - Método de medida de J _c x H	76
IV.3 - Resultados e Discussão	80
REFERÊNCIAS (Cap. IV)	109
V. - CONCLUSÃO	111
REFERÊNCIAS (Cap. V)	115
APÊNDICE 1 : Homogeneidade em misturas binárias de pós	116
REFERÊNCIAS (Apêndice 1)	125

INTRODUÇÃO

Passaram-se aproximadamente 50 anos entre a descoberta da supercondutividade (K. Onnes, 1911) e o início efetivo de suas aplicações práticas. Isto somente foi possível após 1960 com a obtenção dos primeiros fios supercondutores de ligas, como o Nb-Zr e Nb-Ti (Cline, 1964), e compostos, como o Nb₃Sn (Levi, 1960; Kunzler, 1961) e V₃Ga (Tachikawa, 1967), capazes de suportar altas densidades de corrente elétrica ($10^4 \sim 10^5$ A/cm²), mesmo sob a ação de elevados campos magnéticos (~ 100kG).

Atualmente já é uma realidade o uso dos fios supercondutores em aplicações que requerem o transporte de altas correntes (ex: linhas de transmissão) ou a geração de altos campos (magnetos). Contudo é clara a necessidade de se desenvolver novos métodos de preparação dos fios, ou aprimorar os já existentes, a fim de melhorar suas características e baixar o custo de produção que ainda são bastante elevados, principalmente nos fios de compostos.

Neste trabalho introduzimos um novo método de preparação para fios multifilamentares de Nb₃Sn, baseado na metalurgia do pó (Capítulo III e Apêndice I). As amostras obtidas foram caracterizadas (Capítulo IV) pela medida das propriedades supercondutoras (T_c , $J_c \times H$), mecânicas ($\tau \times \epsilon$) e pela análise metalográfica. Discutimos principalmente a influência da microestrutura nas propriedades supercondutoras e mecânicas (Capítulo IV e V).

Os Capítulos I e II são revisões breves de assuntos pertinentes ao nosso trabalho de pesquisa. No Capítulo I

tratamos das propriedades supercondutoras básicas, dos compostos A15, e da estabilização de fios supercondutores. No Capítulo II tratamos dos métodos mais relevantes usados na preparação de fios multifilamentares de Nb_3Sn .

Duas observações:

- (1) - O símbolo "%" que aparece nas fórmulas das ligas ou misturas de pós (ex: Cu-30%Nb-2%Al) significa "percentagem em peso" do elemento indicado em seguida. Quando aparece "% at." significa "percentagem atômica".
- (2) - A denominação "fios de Nb_3Sn " é uma simplificação terminológica usada unânime por todos os pesquisadores. Na realidade o fio supercondutor sempre contém outros materiais (ex: Cu, Cu-Sn, Nb, Nb_6Sn_5 , $NbSn_2$, etc.), alguns desejáveis e outros indesejáveis. O Nb_3Sn é o material supercondutor que interessa no fio, daí a simplificação terminológica.

I - REVISÃO DE ASSUNTOS BÁSICOS

A revisão que segue tratará de assuntos que são relevantes do ponto de vista de um trabalho experimental em sua supercondutividade. Será feita uma exposição sobre os compostos A15 (I.1) e sobre os parâmetros mais importantes na caracterização de materiais e fios supercondutores (I.2).

I.1 - Compostos A15

O Nb_3Sn é um composto A15 /1, 2/. Esta nomenclatura é usada para classificar a série de compostos de estrutura cúbica do tipo do Cr_3Si , usualmente generalizados pela fórmula estequiométrica A_3B (figura I.1). Sua célula unitária possui 6 átomos "A" nas posições relativas $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ e 2 átomos "B" em $(0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Assim cada átomo "A" possui 14 vizinhos próximos (CN14) e cada átomo "B" possui 12 (CN12).

Uma maneira interessante de visualizar a ordem atômica de estrutura A15 consiste em perceber que os átomos "B" formam uma sub-rede cúbica de corpo centrado, com os átomos "A" localizados nas faces do cubo formando três famílias de cadeias lineares e ortogonais.

Nos compostos A15 conhecidos os átomos "A" são sempre metais de transição dos grupos IVA, VA e VIA (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Os átomos "B" são principalmente dos grupos IIIB e IVB (Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Tl, Pb) e os metais preciosos Os, Ir, Pt e Au.

A supercondutividade em compostos A15 foi obser-

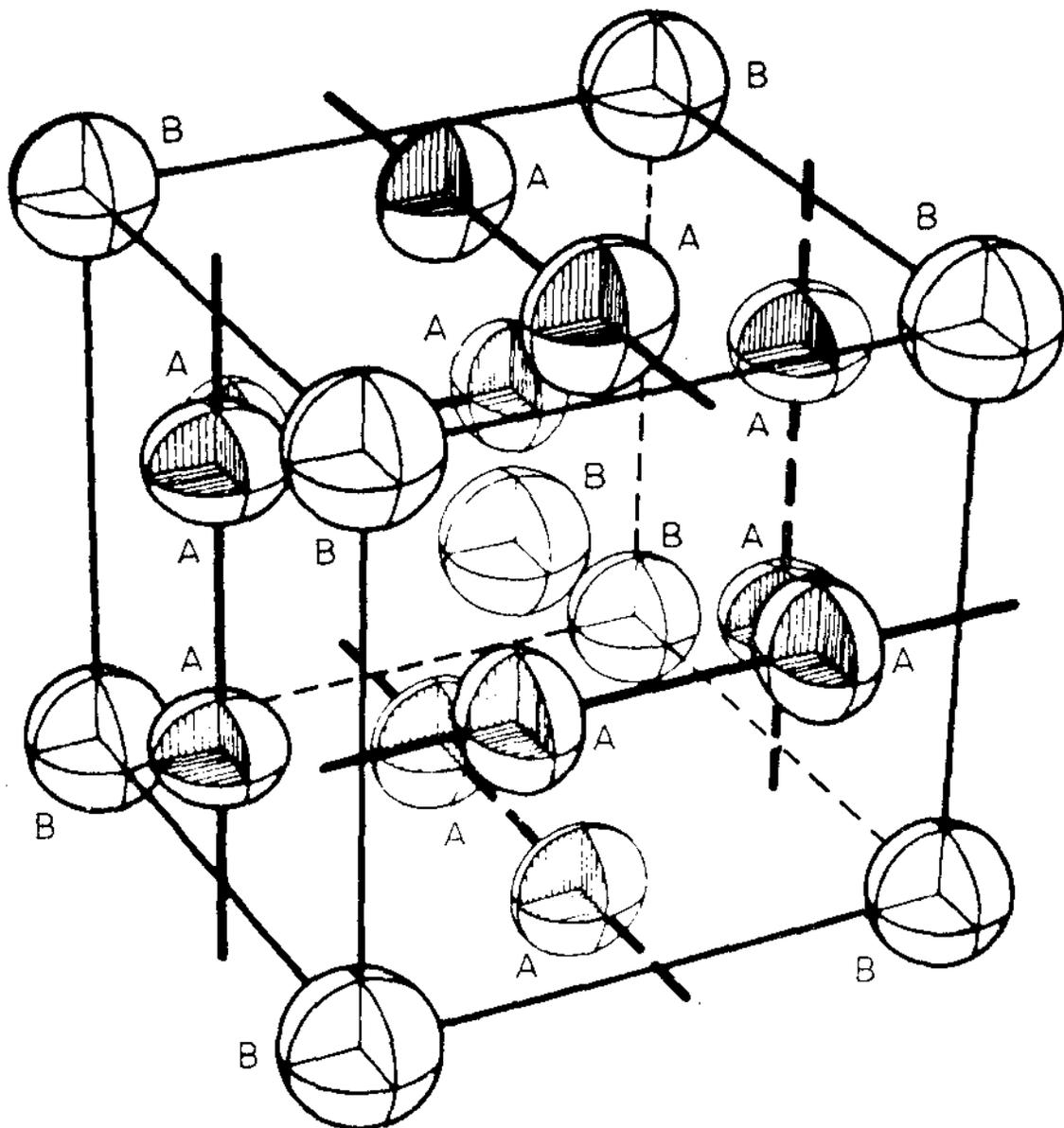


Figura 1.1 - Estrutura A₁₅ (A₃B)

vada pela primeira vez em 1953 quando Hardy e Hulm /3/ mediram uma temperatura crítica (T_c) de 17,1 K para o composto V_3Si . No ano seguinte foi descoberto por Mathias e seus colaboradores /4/ o composto Nb_3Sn com $T_c = 18,05$ K, posteriormente aumentado para 18,3 K /5/ que é o valor normalmente tabelado para a fase pura. O último avanço em T_c ocorreu em 1973 quando Gavalier /6/ observou $T_c \sim 23$ K para filmes de Nb_3Ge . É notável que as temperaturas críticas mais elevadas nos últimos 27 anos tenha ocorrido sempre em compostos A15. Dos 69 compostos atualmente conhecidos pelo menos 53 são supercondutores, sendo que 15 destes apresentam $T_c > 10$ K /1/.

Os compostos A15 pertencem a classe dos supercondutores tipo II, cuja principal característica é a existência do estado misto /7/. Quando um campo magnético aplicado a amostra, H , está entre os valores críticos H_{c1} e H_{c2} . Nesta região de campo magnético há a nucleação de linhas de fluxo quantizadas (fluxóides) ($\phi_0 \approx 2 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2$) na superfície do material. Estas linhas possuem núcleo normal e com o aumento de H vão gradualmente preenchendo todo o volume do material. Desta maneira a fração de fase supercondutora vai decrescendo até ocorrer a transição total para o estado normal no campo crítico superior H_{c2} .

Todos os compostos supercondutores de estrutura A15 apresentam altos valores para H_{c2} (> 230 kG em $T = 4,2$ K) /2/: Para o Nb_3Sn , $H_{c2}(T = 4,2 \text{ K}) = 260$ kG; para o $Nb_3(Al_{0,7}Ge_{0,3})$, $H_{c2}(T = 4,2 \text{ K}) = 410$ kG (maior valor observado em composto A15). Este fato aliado aos altos valores de T_c produz uma grande região de fase supercondutora num plano $H \times T$. Por isto estes materiais são muito atrativos, tanto do ponto de vista cientí

fico quanto tecnológico.

Uma dificuldade com os compostos A15 é a grande dependência de suas propriedades supercondutoras com a ordem atômica e a homogeneidade da fase estequiométrica A_3B . Apesar dos efeitos da estrutura cristalina serem ainda pouco entendidos e existem indicações /1/ de que o decréscimo da ordem atômica causa um decréscimo da densidade de estados eletrônicos na superfície de Fermi $N(0)$, o que leva a uma redução em T_c . O efeito da composição sobre T_c não dá para ser separado sem ambiguidades pois o parâmetro de ordem atômica é máximo ($S = 1$) se for atingida a proporção atômica correta A_3B , e decresce ao se afastar da estequiometria. Assim, a síntese de alguns compostos A15 menos estáveis requer métodos experimentais sofisticados.

Os métodos mais utilizados na síntese dos compostos A15 são:

- (1) - Deposição química de vapor (CVD),
- (2) - Deposição física de vapor (PVD),
- (3) - Difusão com interface líquida,
- (4) - Difusão sólida (método do bronze).

Nos dois primeiros (CVD, PVD) ocorrem velocidades de resfriamento ("quenching") altíssimas, sob condições de controle muito rigorosas. Os dois últimos métodos (difusão) são mais simples, apesar de permitirem a obtenção apenas dos compostos mais estáveis (ex: Nb_3Sn e V_3Ga).

Os compostos A15 mais atrativos para aplicações práticas são Nb_3Sn , V_3Ga , V_3Si , Nb_3Al , Nb_3Ga e Nb_3Ge , listados pela ordem decrescente de estabilidade da fase A15. Uma das principais aplicações práticas é a fabricação de fios su

percondutores com capacidade para suportar altíssimas densidades de corrente ($\sim 10^5 - 10^7 \text{ A/cm}^2$) sem nenhuma dissipação. O primeiro sucesso com os fios supercondutores ocorreu em 1961 quando Kunzler e seus colegas /8/ obtiveram os primeiros fios de Nb_3Sn com capacidade para suportar uma densidade de corrente crítica (J_c) da ordem de 10^5 A/cm^2 , sob a ação de um campo transversal de 80 kG.

I.2 - Parâmetros Supercondutores

O desenvolvimento da supercondutividade aplicada tem sido intenso nos últimos anos /9/. A maioria dos trabalhos se restringe a caracterização experimental de materiais ou dispositivos. Em alguns casos análises fenomenológicas são utilizadas e raramente é feita uma conexão com resultados básicos das teorias microscópicas /10/. O maior obstáculo parece ser a complexidade dos materiais (ex: ligas, compostos intermetálicos) e dispositivos (ex: junções, fios, magnetos) que constituem o campo das aplicações práticas.

As propriedades supercondutoras podem ser classificadas em primárias, secundárias e terciárias /11/. Usaremos a seguir esta classificação com o único objetivo de ordenar as propriedades de acordo com a influência crescente da estrutura do material.

I.2.1 - Propriedades Primárias

São aquelas relacionadas com as interações básicas: elétron-elétron e elétron-fônon. Nesta categoria estão a temperatura crítica, T_c , e o campo crítico termodinâmico em $T = 0\text{K}$,

$H_c(0)$. Pela teoria BCS /12/:

$$H_c(0) = T_c (\gamma/0.17)^{1/2} \quad (I.1)$$

e

$$kT_c = 1,14 h\omega \exp(-1/N(0)V) \quad (I.2)$$

onde γ é o coeficiente de calor específico eletrônico ($\text{erg/cm}^3\text{K}^2$), k é a constante de Boltzmann e $h\omega$ representa a energia média dos fônons além da qual não há mais interação atrativa entre os elétrons que constituem os pares de Cooper. Levando em conta que $h\omega \sim \frac{3}{4} k\theta_D$ /13/, onde θ_D é a temperatura de Debye, a equação 2 pode ser escrita na forma que é mais comum entre os experimentalistas:

$$T_c = 0,85\theta_D \exp(-1/N(0)V) \quad (I.3)$$

$N(0)$ é a densidade de estados eletrônicos na superfície de Fermi e V é o potencial atrativo, constante, postulado pela teoria BCS.

O campo crítico termodinâmico para $T > 0$ também é uma propriedade primária e a teoria BCS demonstra razoável concordância (desvio $< 4\%$) com a fórmula empírica, usada já em 1934 pela teoria dos dois fluidos /14/:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{1/2}; \quad 0 < T < T_c \quad (I.4)$$

As expressões acima para T_c são válidas apenas para o caso de supercondutores de acoplamento fraco: $N(0)V \ll 1$, ou $T_c \ll \theta_D$. A teoria para supercondutores de acoplamento forte leva em conta uma dependência espaço-temporal mais detalhada para a interação elétron-elétron (via fônons), de maneira que

a dependência explícita com o espectro de fônons aparece na equação do "gap" de energia, $\Delta(\omega)$ (Eliashberg, 1960 /15/). A primeira solução prática para T_c , a partir das equações de Eliashberg, foi apresentada em 1968 por McMillan /16/ :

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1,45} \exp \left[- \frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right] \quad (1.5)$$

onde $\lambda < 1,5$ é a constante de interação elétron-fônon e μ^* descreve a repulsão Coulombiana entre os elétrons, de modo que $N(0)V = \lambda - \mu^*$.

Recentemente Allen e Dynes (1975) /17/ estenderam a equação de McMillan para $\lambda > 1,5$:

$$T_c = \frac{f_1 f_2 \omega_{1og}}{1,2} \exp \left[- \frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right] \quad (1.6)$$

onde ω_{1og} é uma média conveniente das frequências de fônons, sobre a função espectral elétron-fônon $\alpha^2 F(\omega)$:

$$\omega_{1og} = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d(\ln \omega) \alpha^2 F(\omega) \ln \omega \right) \quad (1.7)$$

onde $F(\omega)$ é a função densidade de estado dos fônons e α^2 é uma medida média da interação elétron-fônon.

f_1 e f_2 são os fatores de correção (~ 1) que permitem levar em conta acoplamentos mais fortes (f_1) e maiores detalhes na forma do espectro de fônons (f_2).

Os parâmetros λ , μ^* e a função espectral dos fônons; $\alpha^2 F(\omega)$, são obtidos normalmente de experimentos com espalhamento de nêutrons /18/, espectroscopia de tunelamento com

junções normal-isolante-supercondutor /19/, e com o calor específico da rede /20/. Este último é particularmente sensível aos fônons de baixa energia /1/. O coeficiente de calor específico eletrônico permite determinar a densidade de estados eletrônicos na superfície de Fermi, pois $N(0)$ é proporcional a γ .

Pequenas variações em T_c e H_c podem ocorrer devido a impurezas ou tensões elásticas existentes na amostra. Entretanto este efeito é pequeno e surge por causa das alterações no espectro de fônons e na densidade de estados eletrônicos. Em geral um decréscimo no caminho livre médio dos elétrons produz apenas um pequeno decréscimo em T_c . Para $\ell \sim \xi_0$ obtêm-se $\Delta T_c / T_c (\ell \rightarrow \infty) \sim - 0,01$ /21/.

1.2.2 - Propriedades Secundárias

São aquelas que dependem sensivelmente do caminho livre médio dos elétrons normais, ℓ . O comprimento de coerência $\xi \propto \ell^{1/2}$, a profundidade de penetração $\lambda \propto \ell^{-1/2}$ e consequentemente o parâmetro de Ginzburg-Landau /22/ $K = \lambda/\xi \propto \ell^{-1}$, estão nesta categoria.

A formulação de Gor'kov /23/ para a teoria BCS, em $T \sim T_c$, permite calcular no limite impuro ($\ell \ll \xi_0$):

$$K = 0,715 \lambda_L(0) / \ell \quad (1.8)$$

onde ξ_0 é o comprimento de coerência para $T = 0$ e $\lambda_L(0)$ é a profundidade de penetração de London /24/ em $T = 0$.

Levando-se em conta que a resistividade residual, ρ_0 , está relacionada com o inverso de ℓ o fator K pode

também ter a seguinte expressão /25/:

$$K = K_0 + 2,37 \times 10^6 \rho_0 \gamma^{1/2} \quad [SI] \quad (I.9)$$

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

O fator K é importante para a compreensão das propriedades supercondutoras dos materiais. Para $K < 0,419$ temos os supercondutores do tipo I, com uma abrupta transição resistiva e magnética, quando o campo aplicado atinge o valor do campo crítico termodinâmico, H_c . Para $0,419 < K < 0,707$ temos também supercondutores do tipo I, com o volume do material passando para o estado normal em $H = H_{c1}$; porém neste caso, uma camada superficial continua supercondutora até o campo crítico $H_{c3} > H_c$. Para $K > 0,707$ temos os supercondutores do tipo II, com uma larga transição magnética entre H_{c1} e H_{c2} (estado misto). Nestes também, mesmo após a transição em H_{c2} , a supercondutividade superficial ainda continua até o campo crítico $H_{c3} \sim 1,7 H_{c2}$ /26/.

Os campos críticos H_{c1} , H_{c2} e H_{c3} dependem explicitamente do parâmetro K , portanto são também propriedades secundárias.

Para $K \gg 1$ /7/ temos:

$$H_{c1} = (H_c / \sqrt{2} K) (\ln K + 0,08) \quad (I.10)$$

$$H_{c2} = \sqrt{2} K H_c \quad (I.11)$$

Para $T \approx 0$ e $K \gg 1$ pode-se também obter /27/:

$$H_{c2}(0) = 3,11 \times 10^3 \gamma \rho_0 T_c \quad (I.12)$$

As expressões apresentadas acima para H_{c2} não le

vam em conta o efeito de limitação paramagnética, devido a influência do spin dos elétrons. Este efeito deve ser incluído /28/ para os supercondutores de alto campo crítico.

As propriedades secundárias são reversíveis, de equilíbrio. Elas dependem dos defeitos presentes no material apenas pela variação homogênea do caminho livre médio dos elétrons.

1.2.3 - Propriedades Terciárias

São aquelas irreversíveis, de não-equilíbrio, dependentes principalmente da natureza inhomogênea dos defeitos (ex: deslocamentos, precipitados) presentes na rede cristalina do material.

A influência dos defeitos pode ser resumida em dois mecanismos genéricos:

- a) Nucleação de regiões normais na superfície do material supercondutor;
- b) Inibição do movimento dos contornos de fase supercondutor-normal (S-N) através do volume do material.

Nos supercondutores do tipo I os campos de "super-esfriamento" ($H_{sc} < H_c$) e "super-aquecimento" ($H_{sh} > H_c$) são efeitos da nucleação heterogênea. Os defeitos do volume por sua vez oferecem resistência ao movimento dos contornos de fase S-N no estado intermediário, afetando assim a histerese magnética /11/.

Nos supercondutores do tipo II os defeitos da superfície determinam a nucleação e penetração dos fluxões

("flux lines") para os campos $H \geq H_{c1}$ /29/. A distribuição do campo interno, \vec{B} , depende da interação recíproca entre os fluxóides e destes com os defeitos existentes na rede cristalina do material. Desta maneira, a "dinâmica dos fluxóides" afeta a histerese magnética, as perdas em regime A.C., e a densidade de corrente crítica nos supercondutores do tipo II (ver figura I.2).

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 :

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B} \quad (I.13)$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente e \vec{B} é o campo magnético local no interior da amostra, em geral perpendicular a \vec{J} . Se os fluxóides puderem se mover livremente com uma velocidade média \vec{V} então sugerirá um campo elétrico induzido $\vec{E} = \vec{V} \times \vec{B}$ 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 (ex: 1µV) num certo comprimento do fio (ex: 1 cm), estando associada com o início do movimento "viscoso" dos fluxóides /10/. Se não houver nenhum obstáculo ao movimento dos fluxóides 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, \vec{F}_p , pode ser expressa de uma forma geral:

$$\vec{F}_p = -\vec{J}_c \times \vec{B} \quad (I.14)$$

Muitas expressões empíricas já foram propostas

para relacionar diretamente \vec{F}_p com \vec{B} . O modelo de estado crítico /30,31/ introduziu a hipótese de que para cada valor de J_c deve corresponder um gradiente crítico de \vec{B} resultante da distribuição dos fluxóides. Apesar de muito útil este modelo necessita de uma generalização, para se adequar melhor aos resultados experimentais /32, 33/. Um melhor caminho tem sido o das teorias para as interações elementares entre os fluxóides e os vários tipos de defeitos presentes no material /34, 35/.

A interação fluxóide-defeito pode em geral ser decomposta em uma parte de longo alcance devido aos campos de tensões elásticas, e outra parte de curto alcance, devido a variações locais na estrutura eletrônica e no espectro de fônons no núcleo do defeito. As maiores dificuldades com as teorias de aprisionamento surgem na soma de todas as interações elementares para a obtenção da força média resultante, \vec{F}_p . Esta última é a grandeza que pode ser testada experimentalmente.

As amostras supercondutoras que apresentam grande densidade de centros de aprisionamento e portanto altos valores para J_c são em geral impuras e muito dependentes da sua "história metalúrgica". Desse modo é praticamente impossível prever o valor de J_c para materiais práticos, com base nas teorias de aprisionamento.

A inter-relação das propriedades terciárias com os modelos teóricos mais relevantes, e a importância fundamental das interações com os fluxóides, está esquematizada na figura I.2: Este assunto merece maior atenção dos físicos, pois é neste nível que se situam os maiores problemas teóricos dos materiais de uso prático.

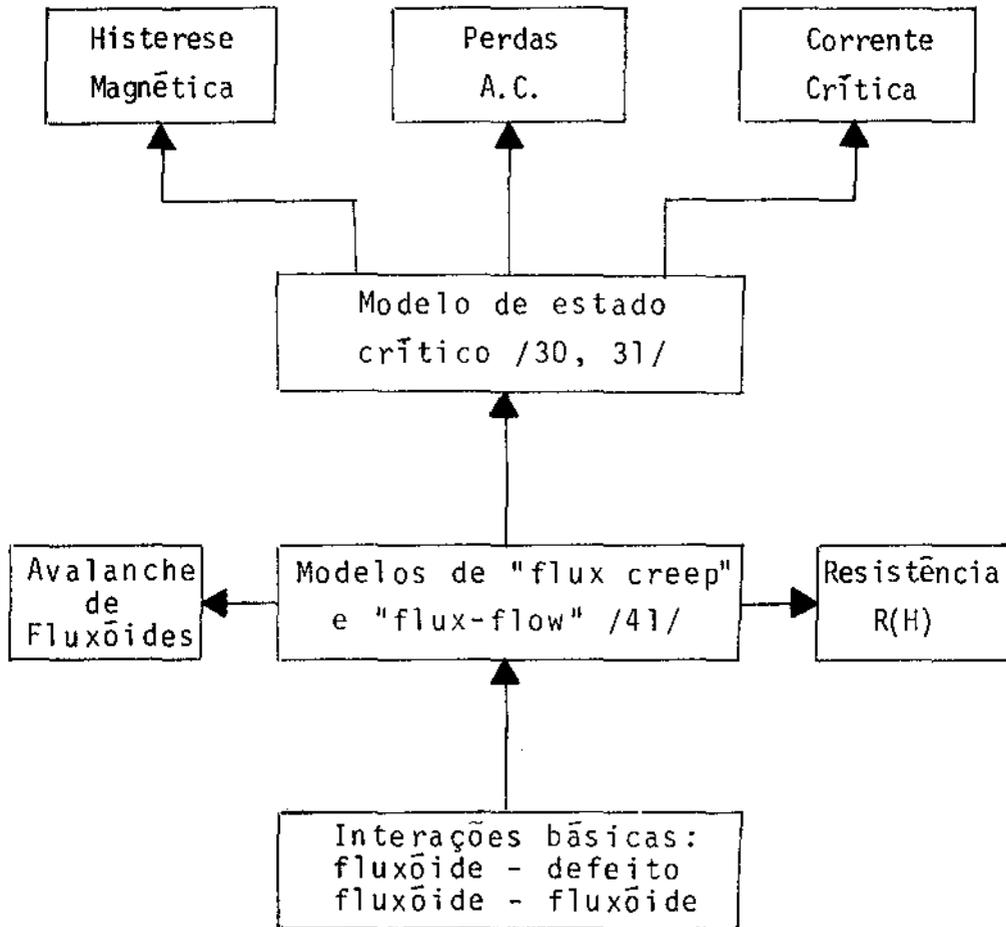


FIGURA I.2 - Representação esquemática da inter-relação entre as propriedades supercondutoras terciárias e os modelos teóricos mais relevantes.

I.2.4 - Estabilização /2, 36, 37/

A ocorrência de instabilidades nos supercondutores do tipo II é uma consequência inevitável do "estado crítico" dos fluxóides. Eles estão sempre numa situação metaestável, onde a força de aprisionamento, \vec{F}_p , contrabalança exatamente a força de Lorentz, \vec{F}_L . Este equilíbrio pode ser rompido, ocorrendo movimento localizado dos fluxóides, estimulado por flutuações térmicas espontâneas ("flux-creep") ou por ações externas (ex: brusca mudança do campo magnético ou da corrente aplicada, vibrações mecânicas). O movimento dos fluxóides é dissipativo aumentando localmente a temperatura, o que causa mais movimento de fluxóides devido a redução da força de aprisionamento no local ($dF_p/dT < 0$). Se este processo não for interrompido pode rapidamente culminar com a transição de todo o material para o estado normal ("quenching"). Para resolver este problema alguns métodos de estabilização já foram desenvolvidos:

A) Estabilização Criostática (ou térmica)

Este método consiste em anexar em torno do fio supercondutor uma grande quantidade de metal normal de alta condutividade elétrica e térmica (ex: cobre/supercondutor = 10 ~ 100). Se um trecho de fio passar para o estado normal, de alta resistência elétrica, a corrente desvia-se para o substrato de metal normal, em paralelo, até que cesse a instabilidade no trecho, voltando a corrente integralmente para o fio. O critério para a estabilização criostática vem dado por /36, 38/:

$$\alpha = \frac{\rho I_c^2}{AhP(T - T_f)} \quad (I.15)$$

onde α é um parâmetro adimensional, ρ [Ωcm] é a resistividade do substrato, A [cm^2] é a sua seção transversal, h [$\text{W}/\text{cm}^2\text{K}$] é o coeficiente de transferência de calor entre o substrato e o Hélio líquido, p [cm] é o perímetro externo do substrato, T_f [K] é a temperatura do Hélio líquido, T [K] é a temperatura de equilíbrio no supercondutor e I_c [A] é a corrente elétrica aplicada. O condutor (fio + substrato) é completamente estável se $\alpha < 1$. Esta condição estabelece que o calor liberado no substrato ($\rho I_c^2/A$) deve ser menor ou igual ao fluxo de calor da superfície do condutor para o exterior ($hP(T - T_f)$).

B) Estabilização Intrínseca (ou interna)

Um fio intrinsecamente estável contém em seu interior um grande número de filamentos supercondutores bem finos ($< 20\mu\text{m}$), distribuídos numa matriz de metal normal (razão matriz/supercondutor = 2 - 3). O fio multifilamentar minimiza a energia dissipada na ocorrência de instabilidades. Por exemplo /37/, um único filamento de raio $a \sim 0,01\text{cm}$ com $J_c \sim 3 \times 10^5 \text{A}/\text{cm}^2$ armazena uma energia magnética de densidade Q_M :

$$Q_M = \left(\frac{2\pi}{3 \times 10^9} \right) J_c^2 a^2 \quad (\text{I.16})$$

$$Q_M \sim 2 \times 10^{-2} \left[\text{Joule}/\text{cm}^3 \right]$$

Se o mesmo material, com a mesma densidade de corrente J_c , for subdividido em filamentos de $a \sim 0,001\text{cm}$, a densidade de energia Q_M será reduzida por um fator 10^2 . Supondo que haja a dissipação repentina de toda energia em forma de calor teremos um acréscimo de temperatura ~ 30 vezes maior para o filamento

de a $\sim 0,01\text{cm}$, considerando que a variação da entalpia com a temperatura seja $\Delta H/\Delta T \sim 3,4$ [Joule/K cm^3], típica para muitos metais e ligas /37/.

Na estabilização intrínseca procura-se evitar o aumento local da temperatura devido ao calor liberado nas instabilidades. Isto pode ser obtido aumentando-se a capacidade térmica do fio (critério adiabático) ou permitindo que a taxa de condução do calor para o exterior (Hélio líquido) seja maior que sua taxa de produção no interior (critério dinâmico).

B.1 - Critério Adiabático

O valor máximo para a densidade de corrente, J_m , ($J_m \leq J_c$), deve satisfazer a condição /37/:

$$J_m \leq \frac{3 \times 10^9}{4\pi} \frac{c}{d^2} \left| \frac{dJ_c}{dT} \right|^{-1} \quad (I.17)$$

onde c [Joule/K cm^3] é o calor específico médio (matriz-supercondutor) por unidade de volume e d é a espessura do filamento supercondutor. Portanto, é desejável o uso de materiais de alto calor específico capazes de absorver grandes quantidades de calor produzindo pequenos acréscimos na temperatura.

B.2 - Critério Dinâmico

O valor máximo para J_m , ($J_m \leq J_c$), deve satisfazer a condição /37, 39/:

$$J_m \leq \frac{8}{d^2} \left(\frac{k_s}{\rho} \right) \left(\frac{1 - \lambda_s}{\lambda_s} \right) \left| \frac{dJ}{dT} \right|^{-1} \quad (I.18)$$

onde k_s [Joule/cm K] é a condutividade térmica do material

supercondutor e λ_s sua fração no fio. ρ é a resistividade do metal normal da matriz. Portanto, o critério adiabático é favorecido usando-se um material supercondutor de maior condutividade térmica e uma matriz de metal normal de baixa resistividade (ex: cobre, $\rho \sim 10^{-8} \Omega\text{cm}$).

Os critérios de estabilização intrínseca consideram independentes os filamentos do fio multifilamentar. Isto é correto quando o fio transporta corrente contínua ou quando está sob a ação de um campo magnético externo constante. Entretanto, os filamentos ficam eletricamente acoplados quando o fio transporta corrente alternada ou sob a ação de um campo externo alternado /37/. Neste caso são induzidas correntes transversais na matriz normal, dissipando energia. Efetivamente os filamentos se comportam como uma unidade simples de diâmetro $\gg d$, reduzindo muito a faixa de estabilidade /40/. Para desacoplar os filamentos usa-se:

a) Torcer o fio (axialmente) fazendo com que os filamentos adquiram a configuração helical de "passo" $l \ll l_c$ /37/:

$$l_c = \left[\frac{2 \times 10^8 \rho \lambda J_c d}{\dot{H}} \right]^{1/2} \left[\frac{\omega}{\omega + d} \right]^{1/2} \quad (I.19)$$

onde l_c [cm] é o "passo" crítico que permite toda a corrente de um filamento passar para o seu vizinho cruzando a matriz normal; ρ [Ωcm] é a resistividade da matriz; J_c [A/cm^2] é a densidade de corrente crítica no filamento supercondutor; d [cm] é o diâmetro do filamento; $\dot{H} = dH/dt$ [Oe/s] é a taxa de variação temporal do campo externo; ω [cm] é a distância média entre os filamentos; λ é um fator de espaço geométrico relacio-

nado com a fração de material supercondutor ($\lambda \sim d/(\omega + d)$). Para valores de \dot{H} entre 10 e 10^3 Oe/s, l_c varia entre 1000 e 10 cm /37/.

b) Introduzir material de alta resistividade (ex: Cu-Ni) na matriz, para obter isolamento elétrico entre os filamentos. Este método tem a desvantagem de diminuir a condução do calor, com respeito a uma matriz de cobre puro.

Os critérios de estabilização aqui discutidos têm um valor principalmente analítico, envolvendo várias abstrações. Na prática vários destes critérios são satisfeitos simultaneamente num mesmo fio supercondutor.

REFERÊNCIAS (CAPÍTULO I)

- / 1/ J. Muller, Rep. Prog. Phys. 43, 641 (1980) - Revisão
- > / 2/ Thomas Luhman and David Dew-Hughes (editors), Treatise on Materials Science and Technology, Vol.14: Metallurgy of Superconducting Materials, Academic Press (1979) - Revisão.
- / 3/ G.F. Hardy and J.K. Hulm, Phys. Rev. 87, 884 (1953).
- / 4/ B.T. Mathias, T.H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit, Phys. Rev. 95, 1435 (1954).
- / 5/ J.J. Hanak, K. Strater, and R.W. Cullen, RCA Rev. 25, 342 (1964).
- / 6/ J.R. Gavaler, Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973).
- / 7/ A.A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP 5, 1174 (1957).
- / 8/ J.E. Kunzler, E. Buehler, F.S.L. Hsu, and J.H. Wernick, Phys. Rev. Lett. 6, 89 (1961).
- / 9/ IEEÉ Trans. Magn. MAG-11 (1975), MAG-13 (1977), MAG-15 (1979), MAG-17 (1981) - "Applied Superconductivity Conference" (Proceedings).
- /10/ R.D. Parks (editor), Superconductivity (2 Vol.), Marcel Dekker Inc., New York (1969) - Excelente tratado.
- /11/ J.D. Livingston and H.W. Schadler, Prog. Mater. Sci. 12, 183 (1964).
- /12/ J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- /13/ P. Morel, J. Phys. Chem. Solids 10, 277 (1959).
- /14/ C.J. Gorter and H.B.G. Casimir, Physica 1, 305 (1934).

- /15/ G.M. Eliashberg, Soviet Physics JEPT 11, 696 (1960).
- /16/ W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- /17/ P.B. Allen and R.C. Dynes, Phys. Rev. B 12, 905 (1975).
- /18/ B.P. Schweiss, B. Renker, E. Schneider and Reichart, Superconductivity in d- and f- Band Metals, ed. D.H. Douglass, Plenum - New York (1976).
- /19/ E.L. Wolf, Rep. Prog. Phys. 41, 1439 (1978).
- /20/ A. Junod, Solid St. Commun 33, 55 (1980).
- /21/ E.A. Lynton, Superconductivity, ch. XII, Chapman and Hall Ltd., London (1969 - third edition).
- /22/ V.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20, 1064 (1950).
- /23/ L.P. Gor'kov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 34, 735 (1958); 36, 1918 (1959); Soviet Phys. JETP 7, 505 (1958); 9, 1364 (1959).
- /24/ F. London and H. London, Proc. Roy. Soc. A 149, 71 (1935), Physica 2, 341 (1935).
- /25/ B.B. Goodman, IBM J. Res. Develop. 6, 62 (1962).
- > /26/ P.G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York (1966).
- /27/ Y.B. Kim, C.F. Hempstead, and A.R. Strnd, Phys. Rev. 139 1163 (1965).
- /28/ N.R. Werthamer, E. Helfand and P.C. Hohenberg, Phys. Rev. 147, 295 (1966).
- /29/ A.S. Brito, G. Zerweck and O.F. de Lima, J. Low Temp. Phys. 36 (1-2), 33 (1979).

- /30/ C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8, 250 (1962).
- /31/ H. London, Phys. Lett. 6, 162 (1963).
- /32/ O.F. de Lima, G. Zerweck, A.S. Brito, J. Low Temp. Phys. 32 (5-6), 717 (1978).
- /33/ Comunicação particular com F. Irie (1981).
- /34/ A.M. Campbell and J.E. Evetts, Adv. Phys. 21, 199 (1972).
- /35/ H. Ullmaier, Springer Tracts in Modern Physics 76, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975).
- /36/ V.A. Al'tov, V.B. Zenkevich, M.G. Kremlev, and V.V. Sychev, "Stabilization of Superconducting Magnetic Systems, the International Cryogenics Monograph Series, Plenum Press, New York (1977).
- /37/ Superconducting Applications Group, Rutherford Lab., Chilton, Berks., J. Phys. D, 3 (11), 1517 (1970).
- /38/ Z.J.J. Stekly and J.L. Zar, IEEE Trans. NS-12, 367 (1965).
- /39/ P.F. Chester, Rep. Prog. Phys. XXX(II), 561 (1967).
- /40/ M.N. Wilson, IEEE Trans. Magn. MAG-13(1), 440 (1977).
- /41/ P.W. Anderson and Y.B. Kim, Rev. Mod. Phys. 36, 39 (1964).

II - FIOS MULTIFILAMENTARES DE Nb₃Sn

O diagrama de fase do sistema Nb-Sn /1/ é re produzido na figura II.1. A fase A15 aparece em ~ 2130⁰C, com ~ 10 at%Sn. Abaixo de ~ 1800⁰C a faixa de homogeneidade se es tende desde ~ 18 at% a ~ 26 at%Sn, incluindo portanto a compo sição estequiométrica (Nb-25 at%Sn). Para concentrações de Sn mais elevadas (> 26 at%) e em temperaturas abaixo de 930⁰C os compostos intermetálicos Nb₆Sn₅, de T_c = 2,07K, e NbSn₂, de T_c = 2,68, podem aparecer. Independentemente do método empregado para obter o Nb₃Sn é importante evitar a formação destes com postos, pois degradam as propriedades supercondutoras finais (T_c, H_{c2}, J_c). Isto pode ser conseguido não excedendo ~26 at%Sn ou então realizando um rápido resfriamento da amostra inicial mente em T > 930⁰C.

O primeiro método empregado para se obter fios e fitas de Nb₃Sn /2,3/ consiste em submeter o Nb ao contato di reto com o Sn líquido (difusão com interface líquida). Neste caso sã são obtidos bons resultados se o tratamento térmico de reação for em T > 930⁰C. Outro inconveniente é que a alta con centração de Sn em contato com a superfície de Nb produz cama das porosas de Nb₃Sn.

II.1 - Método do Bronze (Difusão Sólida)

Em 1970 Kaufmann e Pickett /4/ apresentaram um método para a obtenção do Nb₃Sn baseado na difusão sólida do Sn, inserindo barras de Nb no interior de um cilindro de bronze (Cu-13 %Sn). Este processo permitiu o uso de uma tempe

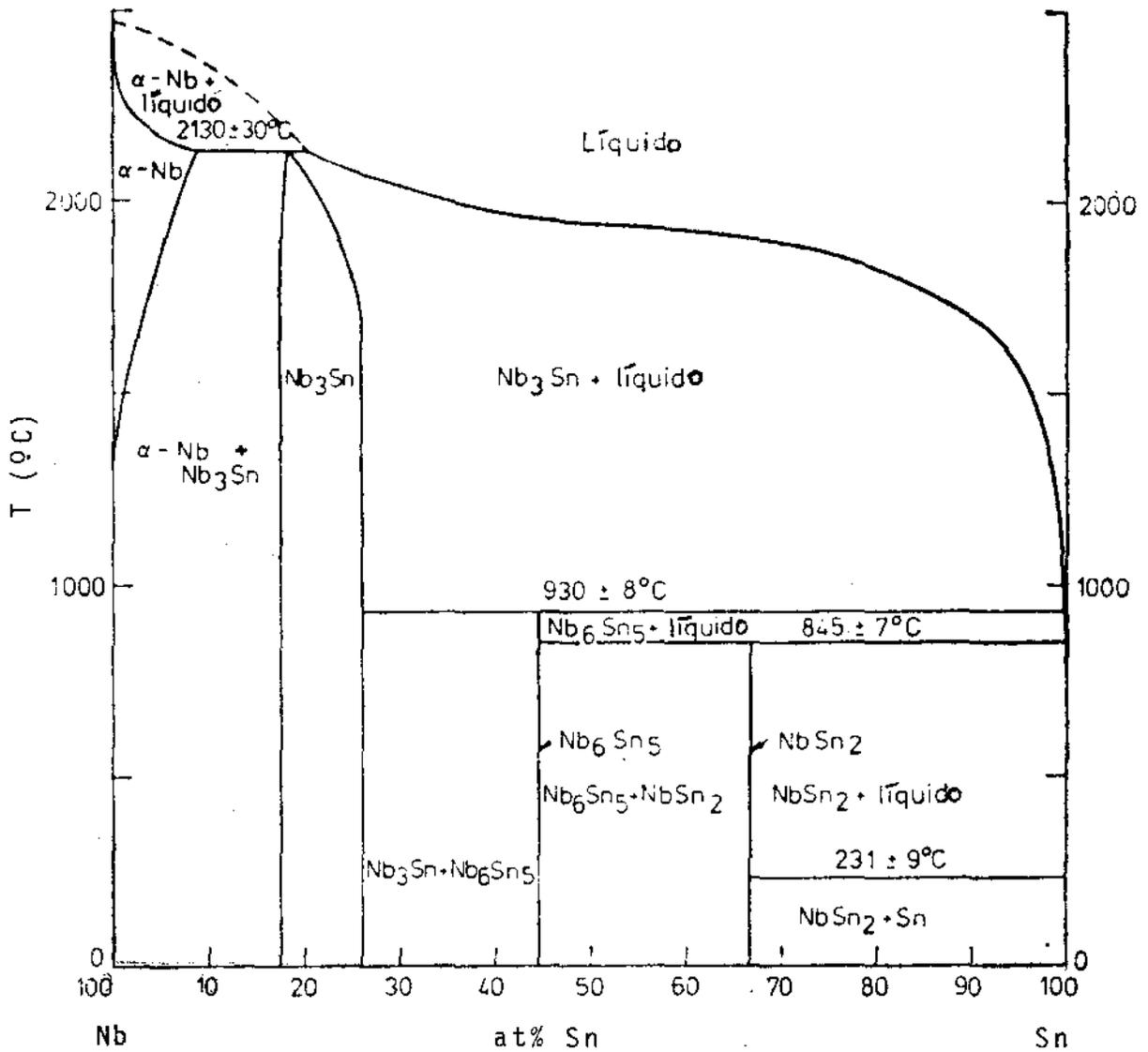


Figura II.1 - Diagrama de fase do sistema Nb-Sn /1/

ratura de reação mais baixa ($\sim 700^{\circ}\text{C}$) e tornou viável a produção comercial de grandes comprimentos dos fios multifilamentares de Nb_3Sn /5/.

A primeira coluna da Tabela II.1 apresenta as etapas típicas do método do bronze. Vários passos são requeridos para se obter fios com altas densidades de microfilamentos (ex: $\sim 10^4$ fil/mm²). Como a matriz de bronze endurece rapidamente quando submetida ao trabalho de deformação, torna-se necessário a realização de tratamentos térmicos para recuperação da ductilidade a cada 30 - 50% de redução em área /6/.

Apesar do grande avanço conseguido com o método do bronze a utilização prática dos fios de Nb_3Sn ainda é muito restrita, devido aos altos custos decorrentes deste complicado método. Ultimamente /5/ tem havido crescentes esforços para o desenvolvimento de métodos mais simples visando uma redução do número de etapas e a obtenção de fios com melhores propriedades supercondutoras e mecânicas.

II.2 - Método "in situ"

Em 1973, Tsuei /7/ observou que após o rápido resfriamento de uma mistura líquida de $\text{Cu}_{93}\text{Nb}_5\text{Sn}_2$ resultava uma amostra contendo precipitados de Nb, de forma dendrítica, distribuídos aleatoriamente no volume. Após laminação e trefilação obteve um fio com uma estrutura de microfilamentos, devido à alongação das partículas iniciais de Nb. O Nb_3Sn foi obtido realizando o tratamento térmico entre 500° - 900°C para várias amostras.

O método "in situ" evoluiu bastante nos últimos

Tabela II.1 - COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DO FIO DE Nb₃Sn

MÉTODO DO BRONZE (geral)	MÉTODO "IN SITU" (geral)	MÉTODO M/P (geral)	MÉTODO M/P (Na UNICAMP)
Lingote de bronze + bastões de Nb.	Pós ou fios de Cu + Nb.	Pós de Cu + Nb (+Al).	Pós de Cu + Nb + Al.
↓	↓	↓	↓
Perfuração dos lingotes de bronze e inserção dos bastões de Nb.	Fusão da mistura Cu + Nb (T ≥ 1800°C) seguida de um rápido resfriamento.	Prensagem da mistura, seguida de extrusão aquecida ou a frio.	Prensagem da mistura, seguida de fusão até a fase líquida do cobre (~1200°C)
↓	↓	↓	↓
Redução até fio fino. Vários tratamentos térmicos são necessários (Ex. depois de cada 50% de redução em área).	Redução até fio fino por laminação e trefilação. Nenhum tratamento térmico.	Redução até fio fino por laminação e trefilação. Nenhum tratamento térmico.	Redução até fio fino. É necessário um tratamento de recristalização.
↓	↓	↓	↓
Um feixe de pedaços do fio é novamente deformado dentro de um tubo de cobre (mais tratamento térmico). Este passo deve ser repetido o nº de vezes necessário para alcançar a densidade de microfios desejada.	Estanhagem do fio, por eletrodeposição ou imersão num banho líquido de Sn.	Estanhagem do fio, por eletrodeposição ou imersão num banho líquido de Sn.	Estanhagem do fio, por eletrodeposição ou imersão num banho líquido de Sn.
↓	↓	↓	↓
Tratamento térmico para difusão e reação.	Tratamento térmico para difusão e reação.	Tratamento térmico para difusão e reação.	Tratamento térmico para difusão e reação.
↓	↓	↓	↓
Fio comercial de Nb ₃ Sn até ~10 ⁴ microfios/mm ² .	Fio de Nb ₃ Sn em escala de laboratório (>10 ⁴ microfio/mm ²).	Fio de Nb ₃ Sn em escala de laboratório (~10 ⁷ microfio/mm ²)	Fio de Nb ₃ Sn em escala de laboratório

anos /5/. A segunda coluna da Tabela II.1 apresenta a sequência típica utilizada. A amostra inicial contém geralmente apenas Cu-Nb e somente no fio final é feita a deposição externa do Sn e realizado o tratamento térmico para a difusão e reação ($T = 700^{\circ}\text{C}$).

O diagrama de fase do sistema Cu-Nb não é ainda conclusivo. Na Figura II.2 apresentamos os resultados de duas principais referências /8,9/. É geralmente aceito que o diagrama de Allibert e outros /8/ é o mais preciso. Os diagramas indicam que a solubilidade dos elementos é completa no estado líquido ($> 1800^{\circ}\text{C}$), e desprezível para temperaturas mais baixas, não havendo a formação de nenhuma fase intermediária. Assim, quando a mistura líquida é resfriada o Nb solidifica primeiro, seguido da solidificação da matriz Cu. A estrutura dos precipitados de Nb (forma, tamanho, uniformidade) é influenciada principalmente pela concentração, velocidade de resfriamento, gradientes de temperatura e o tipo de cadinho utilizado na fusão.

Várias técnicas têm sido utilizadas para a preparação da amostra inicial de Cu-Nb:

a) Cadinho refrigerado /10,11,12/

A mistura de Cu-Nb é fundida em temperaturas entre $1800 - 1850^{\circ}\text{C}$ em cadinho de grafite. Depois é lançada dentro de um cadinho de cobre refrigerado a água.

b) Solidificação Contínua /13/

Um cadinho de grafite, contendo a mistura de Cu-Nb, move verticalmente, para baixo, no eixo de uma bobina no forno de r.f. Durante o movimento uma parte do Cu-Nb vai sendo fundida ($\sim 1800^{\circ}\text{C}$) enquanto outra vai se solidificando.

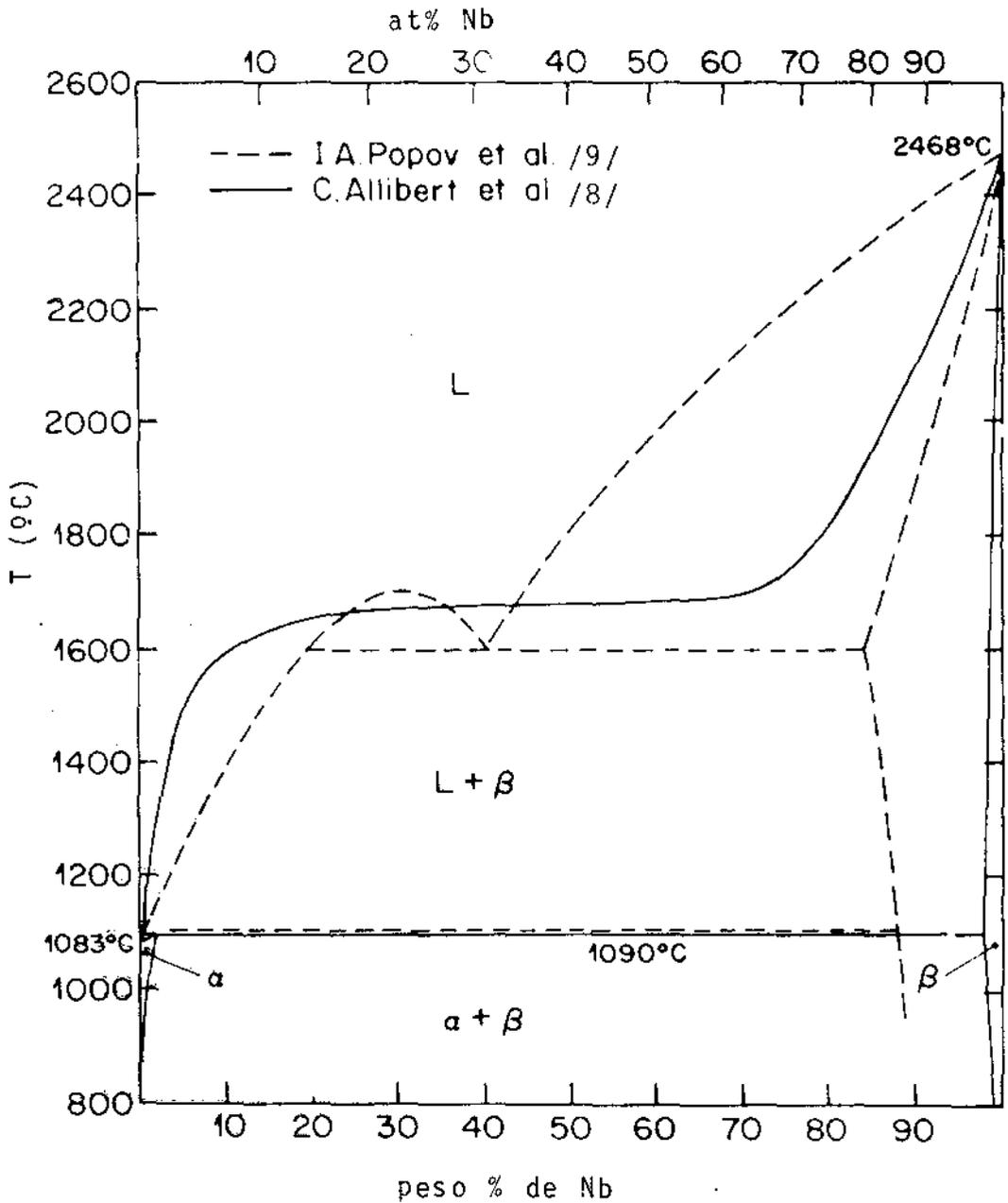


Figura II.2 - Diagrama de fase do sistema Cu-Nb /8,9/

Os gradientes de temperatura são de $\sim 400^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. As dentritas de Nb crescem na direção do fluxo de calor havendo uma solidificação direcional.

c) Amostra Levitada /14/

Pequenas amostras de Cu-Nb são fundidas ($\sim 1800^{\circ}\text{C}$) no interior da bobina de indução (r.f.). Esta é enrolada na forma de um cone invertido, para que a amostra levite em seu interior devido ao gradiente do campo magnético. No final, o forno r.f. é desligado e a amostra cai dentro de um cadinho de cobre refrigerado a água.

d) Fusão a Arco com Eletrodo Consumível /15,16/

O eletrodo consumível consiste num arranjo coaxial de Cu-Nb. A corrente e voltagem do arco são proporcionais ao tamanho da amostra que se deseja fundir.

Para se obter precipitados pequenos ($< 10\mu\text{m}$) e uniformemente distribuídos na amostra necessita-se de altas velocidades de resfriamento ($> 2 \times 10^{30}\text{C/s}$) /17/. Esta é uma das limitações do método "in situ" para a preparação de grandes amostras. Contudo, recentemente /16/ foi demonstrado a possibilidade de se obter amostras de até 10 cm de diâmetro por 46 cm de comprimento, utilizando uma engenhosa montagem de fusão a arco, com eletrodos consumíveis de Cu-Nb.

II.3 - Método de Metalurgia do Pó (M/P)

Um artigo de G. Wassermann (1973) /18/, sobre os mecanismos de deformação de sistemas compostos, inspirou o uso de técnicas de metalurgia de pó para a obtenção de

fios de Cu-Nb, Cu-Nb₃Sn e Cu-V₃Ga. A coluna 3 da Tabela II.1 apresenta as etapas típicas para o Cu-Nb₃Sn. A mistura inicial de pós é prensada, extrudada (a quente /20/ ou a frio /22/), laminada e trefilada até o fio final. Depois o fio é estanhado e reagido (T ~ 700°C) como no método "in situ". Duas variantes do método M/P tem sido utilizadas, diferindo somente na etapa de extrusão do compacto inicial:

a) Extrusão a quente /20, 21/

A mistura de pós é compactada e pré-aquecida em ~ 1000°C por ~ 2 horas sendo em seguida extrudada em ~1050°C, abaixo da fase líquida do cobre.

b) Extrusão a frio /22/

A mistura de pós é inicialmente compactada (~ 10 ton/cm²) dentro de um tubo de maior dureza que o cobre (ex. /6/: ligas Cu-0,2%Zr, Cu-1,8%Be). O tubo é selado e extrudado a frio (T < 100°C) usando altas pressões (~ 100 ton/cm²).

A contaminação com oxigênio, mesmo em baixas concentrações (ex: 0,099% /19/), reduz severamente a ductilidade das partículas de Nb, impedindo sua elongação durante a deformação da amostra. Para resolver este problema duas saídas foram encontradas:

- (1) - Adição de uma pequena quantidade (≤ 2%) de pó de alumínio na mistura inicial de Cu-Nb. O Al tem uma energia de ligação com o oxigênio maior que a do Nb. Assim, ao aquecer o compacto, entre 950°C e 1050°C, precipitados de Al₂O₃ são formados /21/, deixando as partículas de Nb praticamente livres de oxigênio;

(2) - extrusão a frio do compacto inicial de Cu-Nb, usando-se pó de Nb produzido pelo método de hidrogenação - moagem - desidrogenação (ver Capítulo III). Este tipo de pó foi demonstrado /19/ ter as melhores características, devido a sua baixa microdureza ($H_v \sim 100 \text{ kg/mm}^2$).

O método de metalurgia do pó oferece algumas vantagens com respeito ao método "in situ":

- (1) - Total liberdade na composição inicial da amostra, sem compromissos com o diagrama de fase do sistema Cu-Nb;
- (2) - mais apropriado para a obtenção de grandes amostras com características uniformes em toda sua extensão;
- (3) - permite altíssima densidade final de microfilamentos ($\sim 10^7 \text{ fil/mm}^2$) devido a liberdade na escolha do tamanho das partículas iniciais do pó de Nb e no diâmetro inicial da amostra. Este último é que determina o máximo fator de redução em área (A/A_0), com respeito a área transversal especificada para o fio final.

A Tabela II.1 procura listar as etapas representativas de cada método de preparação, permitindo uma análise comparativa. Os métodos "in situ" e M/P oferecem uma grande economia com respeito ao método do bronze, porque permitem a obtenção de fios com elevada densidade de microfilamentos a partir de uma única amostra inicial e sem tratamentos térmicos intermediários. A etapa do tratamento térmico para difusão e reação do Sn é a mesma em todos os métodos, de maneira que toda a experiência já adquirida com a difusão sólida no método do bronze /5/ é aproveitada nos novos métodos.

A Figura II.3 é um esquema simplificado indicando que no método do bronze parte-se de um cilindro contendo bastões de Nb em seu interior e após todo o trabalho de deformação chega-se ao fio final contendo um grande número de microfíamentos contínuos. Nos métodos "in situ" e M/P parte-se de um cilindro contendo uma distribuição uniforme de partículas de Nb e chega-se ao fio final contendo grande número de microfíamentos descontínuos.

A primeira vista parece estranho que fios com os microfíamentos supercondutores descontínuos possam conduzir altas correntes. Entretanto vários resultados da literatura /5/ demonstram propriedades comparáveis e em muitos casos superiores às do fio convencional do método do bronze. Na Figura II.4 apresentamos alguns resultados da literatura para a curva característica $J_c \times H$ de fios obtidos por diferentes métodos (ver legenda na Figura II.4).

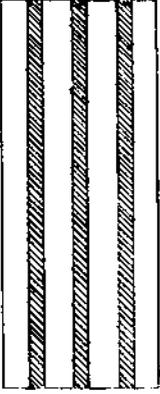
A identificação dos mecanismos envolvidos na corrente supercondutora dos fios descontínuos é ainda um assunto em discussão. Existem dois efeitos mais importantes:

a) Efeito de Proximidade /23/

Consiste numa "ponte" supercondutora que pode ser induzida entre os filamentos supercondutores quando estão muito próximos, porém separados por um material condutor normal (ex: Cu).

A amplitude de probabilidade, $F = \langle \psi_{\uparrow} \psi_{\downarrow} \rangle$, para encontrar um par de Cooper a uma distância $|x|$ da fronteira S-N tem a seguinte forma assintótica, para uma material N puro ($\epsilon_N \ll \ell_N \rightarrow \infty$):

Método do
bronze



Métodos "in situ" e
metalurgia de pó

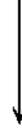


Figura II.3

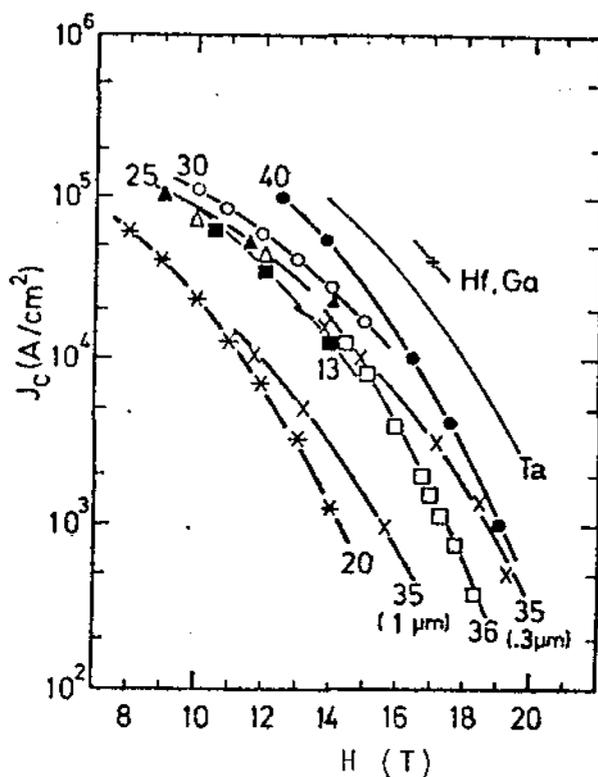


Figura II.4 - $J_c \times H$ ($T = 4,2 \text{ K}$) para fios de $\text{Cu-Nb}_3\text{Sn}$ produzidos por vários métodos. Os números junto a cada curva indicam a percentagem em peso do Nb.

Método do bronze: Δ Airco/30/, \blacktriangle Vaccum-schmelze/31/;

Método "in situ": \blacksquare Cadinho refrigerado/29/, \square Amostra levitada/14/, \times Solidificação contínua/13/, $*$ Arco com eletrodo consumível/11/;

Método de metalurgia do pó: \circ Extrusão a quente/32/ ,
 \bullet Extrusão a frio/22/ .

$$F = \phi(x) \exp(-k|x|) \quad , \quad |x| \gg K^{-1} \quad (II.1)$$

onde $\phi(x)$ é uma função que varia lentamente com x e K^{-1} a distância característica de "vazamento":

$$K^{-1} = hv_F/2\pi kT \quad (II.2)$$

com v_F = velocidade de Fermi dos elétrons no metal N. Em geral $K^{-1} \sim 0,1\mu\text{m}$ /23/.

Se o metal N está no limite impuro ($\xi_N > \ell_N$), que é o caso geral das ligas, o "vazamento" dos pares de Cooper é controlado por um processo de difusão. A forma assintótica apresentada na equação II.1 ainda vale, mas agora a distância característica de "vazamento" será dada por ξ_N :

$$\xi_N = (hv_F \ell_N / 6\pi kT)^{1/2} \quad (II.3)$$

onde ℓ_N é o caminho livre médio dos elétrons e ξ_N o comprimento de coerência no material N. Em geral $\xi_N < 0,1\mu\text{m}$ (ex. para o cobre $\xi_N < 0,087\mu\text{m}$ /24/).

b) Percolação /25, 26/

A teoria de percolação /26/ trata do problema de calcular a condutividade de uma malha imensa de resistores interconectados. Retirando-se resistores desta malha, aleatoriamente, chega-se a um ponto que a condutividade cessa e a probabilidade de percolação é nula. No caso de amostras onde tem-se partículas ou filamentos de uma fase distribuídos em uma matriz de outra fase (ex. fios supercondutores descontínuos) existe uma fração de volume crítico e invariante /25/, correspondente ao ponto de probabilidade nula. Por exemplo, a fração de volume crítico para um arranjo tridimensional heterogêneo é

calculado em $\sim 15\%$ /27/.

Existem resultados experimentais /28, 29/ que in
dicam grande influência do efeito de proximidade para amostras
contendo uma pequena fração de material supercondutor ($< 15\%$).
Para frações mais elevadas a percolação é o efeito dominante
devido ao contato físico direto entre os microfilamentos supercon
dutores. Provavelmente os dois efeitos sempre ocorram simul
taneamente, em maior ou menor grau, dependendo da composição.

REFERÊNCIAS (CAPÍTULO II)

- / 1/ J.P. Charlesworth, I. Macphail and P.E. Madsen, J. Mat. Sci. 5, 580 (1970).
- / 2/ J.E. Kunzler, E. Buchler, F.S.L. Hen and J.H. Wernick, Phys. Rev. Lett, 6 , 89 (1961).
- / 3/ E. Saur and J.P. Wurm, Naturwissenschaften 49, 127 (1962).
- / 4/ A.R. Kaufmann and J.J. Pickett, Bull. Am. Phys. Soc. 15, 833 (1970).
- / 5/ IEEE Trans. Magn. MAG-11(2) (1975), MAG-13(1)(1977), MAG-15(1)(1979), MAG-17(1)(1981); nestes volumes da Conferência Bienal de Supercondutividade Aplicada (A.P.S.) aparecem vários artigos sobre a produção de fios supercondutores multifilamentares.
- / 6/ R. Flükiger, IEEE Trans. Magn. MAG-16(5), 1236 (1980).
- / 7/ C.C. Tsuei, Science 180, 57 (1973).
- / 8/ C. Allibert, J. Droile and E. Bounier, Compt. Rend. C 268, 2277 (1969).
- / 9/ I.A. Popov and N.V. Shirjaeva, Russ. J. Inorg. Chem. 6, 1184 (1961).
- /10/ J. Bevk, F. Habbal, C.J. Lobb and J.P. Harbison, Appl. Phys. Lett. 35(1), 93 (1979).
- /11/ J.D. Verhoeven, D.K. Finnemore, E.D. Gibson, J.E. Ostenson and L.F. Goodrich, Appl. Phys. Lett. 33, 101 (1978).
- /12/ R. Roberge, S. Foner, E.J. MacNiff, Jr. B.B. Schwartz and J.D. Fihey, Appl. Phys. Lett. 34(1), 111 (1979).

- /13/ J.L. Fihey, M. Neff, R. Roberge, M.C. Flemings, S. Foner and B.B. Schwartz, Appl. Phys. Lett, 35, 715 (1979).
- /14/ J.P. Harbison and J.Bevek, J. Appl. Phys. 49(12) 6031 (1978).
- /15/ J.D. Verhoeven, F.A. Schmidt, E.D. Gibson, J.E. Ostenson and D.K. Finnemore, Appl. Phys. Lett. 35(7) 555 (1979).
- /16/ J.D. Verhoeven, F.A. Schmidt, E.D. Gibson, J.J. Sue, J.E. Ostenson and D.K. Finnemore, IEEE Trans. Magn. MAG-17(1), 251 (1981).
- /17/ J.L. Fihey, P. Nguyen-Duy and R.Roberge, J. Mat. Sci 11, 2307 (1976).
- /18/ G. Wassermann, Z. Metallk. 64, 844 (1973).
- /19/ R. Flükiger, S. Foner, E.J. McNiff, Jr. and B.B.Schwartz, Appl. Phys. Lett. 34(11), 763 (1979).
- /20/ L.Schultz, H.C. Freyhardt, R. Bormann and B.L. Mordike, Proc. LT 14, vol 2, North Holland, Amsterdam (1975).
- /21/ R.Bormann; H.C.Freyhardt and H.Bergmann, Appl. Phys. Lett. 35(12), 944 (1979).
- /22/ R.Flükiger, S.Foner, E.J.MacNiff, Jr., B.B. Schwartz, J.Adams, S.Forman, T.W. Eagar and R.M. Rose, IEEE Trans. Magn. MAG-15(1), 689 (1979).
- /23/ G.Deutscher and P.G. de Gennes, Superconductivity, Vol. 2, editor: Parks, p. 1005 (1969).
- /24/ L. Schultz and R. Bormann, J. Appl. Phys. 50(1), 418 (1979).
- /25/ A. Davidson and M.Tinkhan, Phys. Rev. B, 13(8), 3261 (1976).

- /26/ V.K.S. Shante and S. Kirkpatrick, Adv. Phys. 20, 325
(1971) - Review.
- /27/ R. Zallen and H. Sher, Phys. Rev. B 4, 4471 (1971)
- /28/ R. Roberge, J.L. Fihey and Brian B. Schwartz, LT 15,
Int. Conf. on Low Temp. Phys., Grenoble-France
(August-1978).
- /29/ R.Roberge and J.L. Fihey, J. Appl. Phys. 48(3), 1327
(1977).
- /30/ E. Adam, E.Gregory and F.T. Ormond, IEEE Trans. Magn.
MAG-13 (1), 319 (1977)
- /31/ H. Hillmann, H.Kuckuc, E.Springer, H.J. Weisse, M.Wilhelm
and K.Wohleben, IEEE Trans. Magn. MAG-15(1), 205 (1979).
- /32/ R. Bormann, L. Schultz and H. C.Freyhardt, Appl. Phys. Lett.
32, 79 (1978).

III - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

III.1 - Fluxograma de Preparação

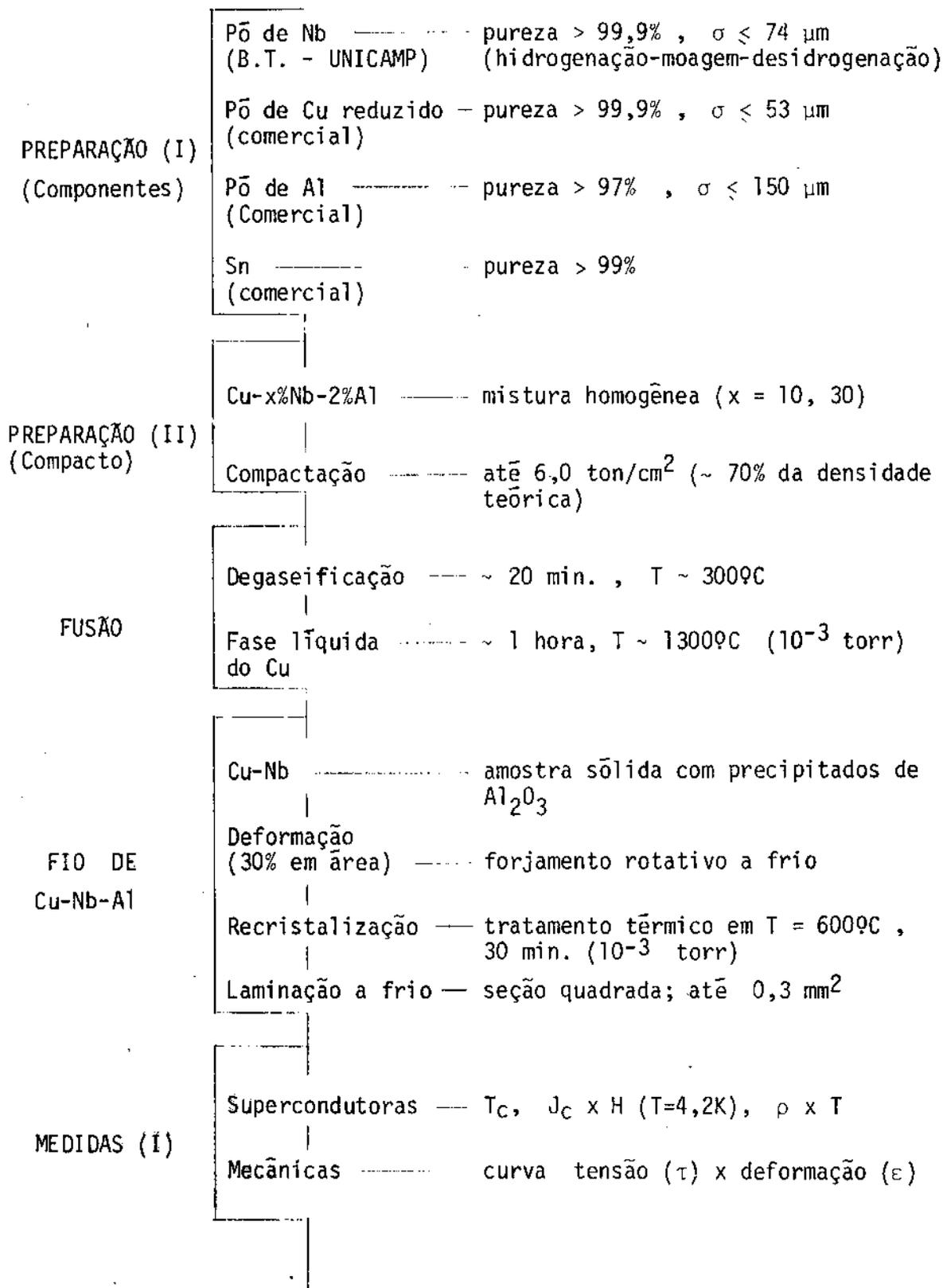
Desenvolvemos um método de preparação de fios de Cu-Nb₃Sn, inspirado no método de metalurgia de pó a quente / 1 /. Partimos de uma mistura de pós, prensada, de Cu-Nb-Al, que foi aquecida a vácuo até a fase líquida do cobre (T = 1250 ± 50°C) e depois resfriada. Após 30% de deformação em área e um tratamento de recristalização as amostras foram laminadas até fios de seção transversal 0,6 x 0,6 mm². Em seguida pequenas amostras foram estanhadas e submetidas ao tratamento térmico para difusão e reação do Sn, formando o composto Nb₃Sn.

Todas as etapas do método estão indicadas no Quadro III.1: Fluxograma de Preparação das Amostras. A seguir daremos comentários mais detalhados de cada etapa do método.

a) Preparação I (Componentes)

Todo o pó de Nb que utilizamos foi produzido em nosso laboratório / 2 /, usando o método de hidrogenação-moagem-desidrogenação / 3 /. O Nb absorve hidrogênio até concentrações bem elevadas (H/Nb ~ 100%), quando é submetido a uma pressão de H₂ da ordem de 1 atm. e T ≈ 300°C / 3,4 /. A velocidade de absorção é uma função do trabalho mecânico realizado no material, dos tratamentos térmicos, da pureza do hidrogênio, e, muito em particular, das condições da superfície do material. Os hidretos que se formam são mais frágeis e menos densos que o metal puro. Desta forma a rede cristalina do Nb é tensionada e surgem trincas que se propagam por

QUADRO III.1 : FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS



(cont.)

QUADRO III.1 (cont.)

FIO DE Nb_3Sn	Estanhagem	imersão num banho de Sn ($\sim 350^\circ C$)
	Tratamento têrmico	difusão e reação do Sn: $200^\circ C/1\ h \rightarrow 300^\circ C/6\ h \rightarrow 500^\circ C/20\ h \rightarrow 700^\circ C/30\ h$
MEDIDAS (II)	Supercondutoras	T_C , $J_C \times H$ ($T=4,2K$), $\rho \times T$
	Mecânicas	curvatura

todo o material tornando-o bastante frágil ao ponto de ser facilmente moído /5/, reduzindo-se a pó bem fino. Após a moagem o pó é classificado e depois aquecido até $T \approx 1200^{\circ}\text{C}$, fazendo-se vácuo ($>10^{-6}$ torr) até a completa desidrogenação, garantindo no final um pó de Nb bem puro e recristalizado. Todo o pó que preparamos resultou da hidrogenação de feixes de fios finos (~ 1 mm) obtidos pela laminação de barras de Nb metálico refinado num forno de feixe eletrônico /6/. Pelo diagrama de pó realizado num difratômetro (raios X) /7/ pudemos confirmar a obtenção de pó de Nb com uma pureza $\sim 99,9\%$. Entretanto foi encontrada uma concentração de ~ 3000 ppm de oxigênio /8/, que julgamos bem elevada.

Todo o pó de Nb foi classificado em 4 faixas de tamanho de partículas, usando-se peneiras de precisão (GRANUTEST). As faixas foram: $\sigma < 37\mu\text{m}$; $37 < \sigma < 53\mu\text{m}$; $53 < \sigma < 74\mu\text{m}$ e $\sigma < 74\mu\text{m}$.

Os outros pós (Cu, Al, Sn) utilizados neste trabalho foram todos comprados, com a maior pureza encontrada nos estabelecimentos comerciais (ver Fluxograma). A nossa maior preocupação foi de obter pós com o menor teor possível de oxigênio devido ao seu efeito indesejável nas propriedades mecânicas, como já foi discutido no Capítulo II deste trabalho.

b) Preparação II (Compacto)

A mistura bem homogênea dos pós é um fator básico para a uniformidade das amostras finais, especialmente no que diz respeito ao arranjo final dos microfilamentos de Nb.

Para realizar uma boa mistura desenvolvemos um

novo tipo de misturador utilizando um tubo de vidro com reentrâncias em forma de pinos (Figura III.1), que atuam como obstáculos ao se agitar o pó, girando o tubo. Foi realizada uma análise quantitativa da eficiência deste misturador (ver apêndice 1), tendo sido demonstrado um alto grau de homogeneidade ($h \sim 99,99\%$) para um número razoavelmente pequeno de voltas dadas ($N=11$).

Preparamos amostras nas composições Cu-10%Nb-2%Al e Cu-30%Nb-2%Al), sendo que nesta última variamos também a faixa do tamanho das partículas de Nb (ver Tabela III.1).

Após a mistura dos pós compactamos as amostras usando uma prensa hidráulica, aplicando pressões de até 6 ton/cm^2 numa matriz cilíndrica de aço dupla (ver Figura III.2). Grande cuidado deve ser tomado para não emperrar alguns dos pistões ou mesmo a amostra no interior da matriz cilíndrica. Isto pode ocorrer devido a forte adesão dos pós com a parede interna da matriz. Evitamos estes problemas não aplicando pressões excessivas e interrompendo algumas vezes o processo de prensagem para limpeza da superfície dos pistões, onde partículas do pó se instalavam devido a folga de ajuste existente ($0,01 \text{ mm}$).

Os motivos para fazer a compactação foram:

- (1) - Reduzir o tamanho físico das amostras para permitir o uso de pequenos cadinhos, limitados pelo espaço e potência do forno de r.f. usado. Observamos uma redução de aproximadamente 3 vezes na altura de todas as amostras prensadas. A densidade após a compactação foi de $6,0 \pm 0,1 \text{ g}/\mu\text{m}^3$, correspondente a $\sim 70\%$ da densidade

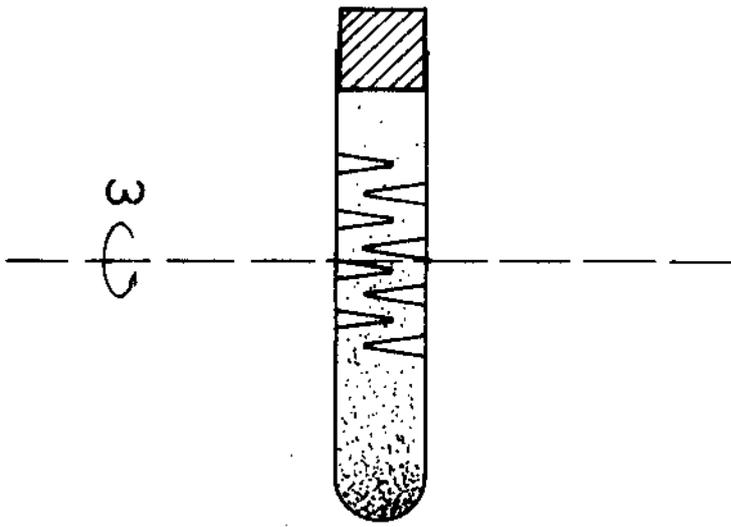


Figura III.1 - Misturador
de pões

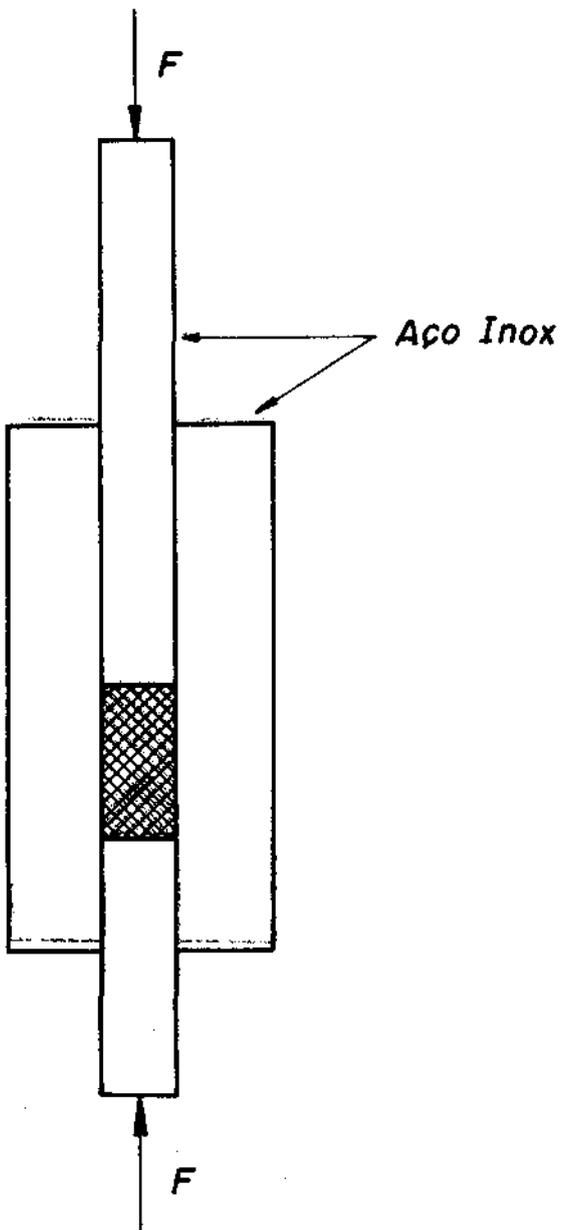


Figura III.2 - Matriz de
prensagem de
ação dupla

teórica (ρ_t). Para as amostras de composição
Cu - 30%Nb - 2%Al:

$$\rho_t = 0,02 \times 2,7 + 0,3 \times 8,6 + 0,68 \times 8,96 \approx 8,7 \text{ g/cm}^3$$

e para as de composição Cu-10%Nb - 2% Al:

$$\rho_t = 0,02 \times 2,7 + 0,1 \times 8,6 + 0,88 \times 8,96 \approx 8,8 \text{ g/cm}^3$$

onde $\rho_{Al} = 2,7 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ g/cm}^3$ e

$$\rho_{Nb} = 8,6 \text{ g/cm}^3$$

- (2) - Dar às amostras uma certa rigidez para permitir o ma
nuseio sem dificuldades. Isto se mostra particularmen
te útil no momento de evacuar o forno para a fusão da
amostra, pois evita o arraste de partículas do pó que
poderiam contaminar todo o circuito de vácuo. Amostras
mais densas também permitem um melhor acoplamento ao
se usar um forno indutivo (r.f.), como foi o nosso
caso.

c) Fusão

Para cada amostra foi realizado um tratamento
têrmico inicial para degaseificação em $T \approx 300^\circ\text{C}$ por ~ 20 min.
Em seguida aumentávamos a temperatura até $T = 1250 \pm 50^\circ\text{C}$
permanecendo neste valor por 1 hora. Este tempo foi escolhi
do arbitrariamente, tendo-se a preocupação de ser suficiente
para que o cobre líquido escoasse eliminando a porosidade, mas
sem ser excessivo ao ponto de permitir um grande aglutinamen
to das partículas de Nb, devido a sinterização na fase líqui
da.

Utilizamos um forno indutivo (r.f) com a bo
bina de indução circundando um tubo de quartzo de diâmetro

$\phi_{\text{ext}} = 39 \text{ mm}$, por sua vez conectado a um sistema de vácuo. As amostras eram colocadas em cadinhos feitos também de tubos de quartzo e instalados no interior da bobina de indução (ver Figura III.3). O cadinho de quartzo foi o mais conveniente dentre vários outros testados (grafite, Alumina, Nióbio), principalmente por permitir o acompanhamento visual do processo e a leitura das temperaturas com um pirômetro ótico. Um inconveniente é que há adesão entre o cobre líquido e o quartzo, de maneira que ao resfriar a amostra esta se contrai mais que o quartzo, destruindo o cadinho.

Antes dos tratamentos térmicos era sempre feito um vácuo de limpeza, circulando Argônio, de modo a garantir uma atmosfera residual de gás inerte. O vácuo mantido durante todo o tratamento era de 10^{-3} torr. Havia uma baixa taxa de evaporação dos materiais constituintes da liga. Entretanto era suficiente para formar um filme fino de Cu nas paredes do tubo de quartzo externo (câmara do forno) na região próxima da boca do cadinho.

Após o resfriamento a amostra era retirada do forno e usinada para eliminar uma casca cilíndrica de 0,5 mm de espessura, suficiente para garantir uma boa superfície externa, sem fragmentos de quartzo. A área da seção transversal de cada amostra, A_0 , está indicada na Tabela III.1. Para cada amostra foi cortado um disco de pequena espessura numa das pontas e embutido para análise metalográfica.

O êxito do nosso método de preparação depende de que o cobre na fase líquida molhe as partículas de Nb, ou seja, o ângulo de contato entre o cobre líquido e a superfície sólida de Nb deve ser $< 90^\circ$. A partir de um teste sim

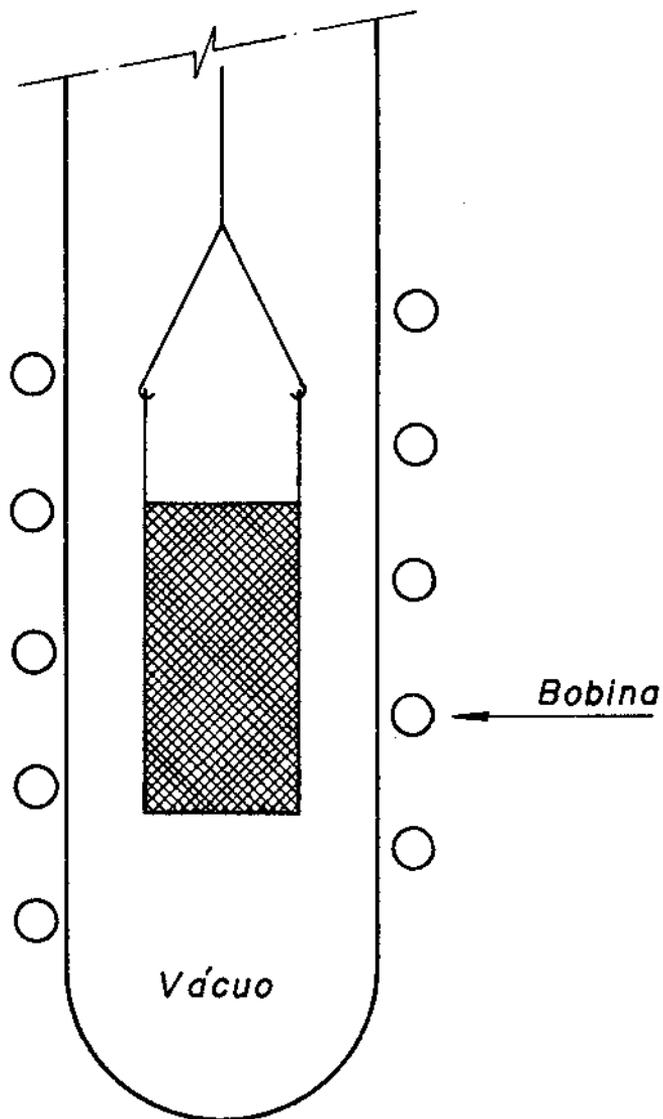


Figura III.3 - Detalhe de montagem da amostra no forno de radiofrequência (r.f.)

ples de capilaridade, onde observamos o cobre líquido subir preenchendo uma pequena folga entre dois cilindros coaxiais de Nb, concluimos que o cobre molha efetivamente o Nb. Entretanto faz-se necessário um estudo mais sistemático sobre a "molhabilidade" entre o pó de Nb e o Cu líquido, principalmente no que diz respeito a influência do teor residual de impurezas superficiais nas partículas do pó.

d) Fio de Cu - Nb - Al

Para refinar os grãos da estrutura bruta de fusão e garantir maior deformabilidade todas as amostras foram recristalizadas. Primeiro eram deformadas a frio (30% de redução em área), numa máquina de forjamento rotativo ("swaging") /8/, em seguida passavam por um tratamento térmico em $T = 600^{\circ}\text{C}$, por 20 minutos. Depois, cada amostra foi enfiada em um tubo de cobre eletrolítico (comercial) e deformadas na máquina de forjamento rotativo até o diâmetro $\phi = 3,6$ mm correspondente à última matriz da máquina. Para reduzir mais a área transversal até obter o fio final usamos um laminador com canais de seção quadrada. Foi realizada laminação a frio até o último canal de seção nominal $0,6 \times 0,6 \text{ mm}^2$. Na realidade, a área da seção final foi um pouco menor ($A = 0,3 \text{ mm}^2$).

A tabela III.1 resume as características das amostras de Cu - Nb - Al. De cada fio final foi cortado uma pequena amostra (~ 2 cm), para análise metalográfica. Os fios atingiam comprimentos entre 2 a 3 metros, após ~ 99,7% de redução em área. Alguns se apresentavam quebradiços na última etapa de redução. Não fizemos tratamentos térmicos intermediários porque quisemos testar a possibilidade de economizar estas etapas /1/.

TABELA III.F - Características das amostras iniciais de Cu-Nb-Al

A M O S T R A			m_o (g)	A_o (mm ²)	A (mm ²)	A_o/A	C_o^{Nb} (%)	C^{Nb} (%)
Composição (em peso)	$\bar{P}\bar{o}$ de Nb (μ m)	RÓTULO						
Cu-10%Nb-2%Al	$\sigma \leq 37$	X1	45	107	0,3	357	17	18
Cu-30%Nb-2%Al	$\sigma \leq 37$	X2	65	302	0,3	1007	37	59
	$37 < \sigma \leq 53$	X3	71	308	0,3	1027	37	60
	$53 < \sigma \leq 74$	X4	68	298	0,3	993	38	61
	$\sigma \leq 74$	X5	60	269	0,3	897	-	-

m_o é a massa inicial da amostra;

A_o é a área inicial da seção transversal;

A é a área final da seção transversal

A_o/A é o fator de redução em área

C_o^{Nb} é a concentração de partículas de Nb após a fusão (fase líquida do cobre);

C^{Nb} é a concentração de filamentos de Nb no fio final de Cu-Nb-Al.

e) Fio de Nb₃Sn

Foram cortadas várias amostras de 3 cm de comprimento dos fios de Cu-30%Nb - 2% Al. Cada amostra foi estanhada por imersão em Sn líquido (~350°C). Usamos uma pasta de solda não-ácida, de origem vegetal (SURE, Ishizaki-Electric Mfg. Co Ltd.-Japan), para conseguir uma melhor adesão e distribuição uniforme do Sn sobre toda a superfície da amostra. Apenas uma amostra (Y3.d, ver Tabela III.2) foi estanhada sem o uso da pasta de solda, para comparação. Em todos os casos a quantidade de Sn depositada foi em torno de 12% em peso (Tabela III.2).

Cada amostra estanhada foi encapsulada a vácuo em tubinhos de quartzo e colocadas dentro de um forno de resistência, para o tratamento térmico de difusão e reação do Sn. Seguimos a seguinte sequência:

200°C/1 h → 300°C/6h → 500°C/20h → 700°C/ (20h, 30h)

Esta sequência foi escolhida de modo a permitir uma progressiva difusão do Sn nas primeiras 27 horas e depois a reação em T = 700°C. Quase todas as amostras ficaram 30 horas na temperatura de reação. Apenas uma (Y3.c) foi retirada do forno após 20 horas. Tínhamos também uma amostra a mais (Y3.e) que ficou 50 horas em T = 700°C. Infelizmente esta foi danificada ao ser desencapsulada.

Todas as medidas supercondutoras e mecânicas realizadas nas amostras de Nb₃Sn e Cu - Nb - Al serão apresentadas e discutidas na parte IV deste trabalho.

III.2 = Metalografia

A análise metalográfica teve como objetivos:

TABELA III.2 - Amostras de Nb₃Sn. Todas de composição inicial
Cu - 30%Nb - 2%A1

A M O S T R A			ESTANHAGEM	
P ₀ de Nb (μm)	t _r (h)	Rótulo	%Sn	Pasta de Solda
$\sigma \leq 37$	30	Y2.a	11,5	sim
		Y2.b	11,0	sim
$37 < \sigma \leq 53$	30	Y3.a	12,6	sim
		Y3.b	11,0	sim
	20	Y3.c	12,0	sim
	30	Y3.d	12,0	não
$53 < \sigma \leq 74$	30	Y4.a	11,0	sim
		Y4.b	12,0	sim

- (1) - Caracterizar a distribuição inicial das partículas de Nb para todas as amostras de Cu - Nb - Al após a etapa de Fusão;
- (2) - confirmar a presença de precipitados de óxido de Alumínio (Al_2O_3) após a etapa de Fusão;
- (3) - caracterizar a distribuição dos filamentos nos fios finais de Cu - Nb - Al e Nb_3Sn ;
- (4) - identificação das fases resultantes (Nb_3Sn , Nb_6Sn_5 , $NbSn_2$, Nb) após o tratamento final de reação.

Todas as pequenas amostras destinadas a metalografia foram embutidas em resina acrílica e feito o polimento convencional para se obter uma boa imagem no microscópio ótico.

As fotos 1-5 mostram detalhes típicos da seção transversal das 5 amostras iniciais de Cu - Nb - Al, após o tratamento na fase líquida do Cu. Todas elas revelam o fato das partículas de Nb estarem iniciando um processo de sinterização /10/ com o aglutinamento de algumas partículas.

A concentração de Nb (C_0^{Nb}) nas foto 1-4 foi determinada pela soma das áreas das partículas escuras (Nb), utilizando-se para tal réplicas de alto contraste, copiadas em papel vegetal com tinta nanquim, para garantir uma precisa leitura pelo aparelho de contagem (VIDEOMATIC) /11/. O erro máximo em todo o processo foi estimado em 2%. Na Tabela III.1 podemos ver que C_0^{Nb} foi entre 7% a 8% mais elevada que a concentração nominal de Nb (30%) nas amostras iniciais de pó. Este fato é consistente com a observação acima acerca da sinterização das partículas de Nb na fase líquida de Cu. Con

tudo a uniformidade na distribuição das partículas sobre toda a seção transversal foi comprovada pela observação de vários campos.

As fotos 6 e 7 mostram espectros de varredura para a detecção de alumínio, obtidos por uma microsonda eletrônica (SEM) /12/. Cada espectro está superposto à fotografia do campo no qual foi realizada a varredura, mais especificamente pela linha horizontal indicada por uma seta. Os precipitados contendo Al, de cor escura, têm dimensões típicas entre 5 a 10 μm e se localizam preferencialmente nos contornos das partículas de Nb.

Varreduras realizadas em vários outros campos também indicaram a presença dos precipitados de Al. Acreditamos que todos estes precipitados sejam de Al_2O_3 pois energeticamente esta é a reação mais favorável de ocorrer /13/ durante o aquecimento da amostra até $T \sim 1250^\circ\text{C}$.

As fotos 8-11 mostram a distribuição dos microfilamentos na seção transversal dos fios finais. A foto 8 apresenta uma distribuição mais diluída para a amostra não reagida de Cu - 10%Nb - 2%Al. As fotos 9-11 apresentam uma distribuição bem mais densa para as amostras de Cu-30%Nb - 2%Al já reagidas (Nb_3Sn). O fato de haver fotografado amostras já reagidas ou não reagidas foi mera conveniência no trabalho de microscopia, não havendo nenhuma influência na distribuição dos microfilamentos.

Para amostras com maior concentração inicial de partículas de Nb espera-se naturalmente que apresentem uma maior concentração de microfilamentos no fio final. Entretanto, é interessante notar que a concentração de $\sim 60\%$ nos

fios finais é bem maior que aquela de ~ 37% nas amostras iniciais (ver Tabela III-1), indicando que a taxa de redução em área da matriz de cobre foi 2,5X maior que nas partículas de Nb:

$$\frac{\frac{a_o^{Cu}}{C_u^{Cu}}}{a^{Cu}} = \frac{\frac{a_o^{Nb}}{C_u^{Nb}}}{a^{Nb}} \times \frac{\left(\frac{C_o^{Cu}}{C^{Cu}}\right)}{\left(\frac{C_o^{Nb}}{C^{Nb}}\right)}$$

mas: $C_o^{Nb} = 0,37$; $C^{Nb} = 0,60$; $C_o^{Cu} = 0,63$; $C^{Cu} = 0,40$

Daí: $\frac{a_o^{Cu}}{a^{Cu}} = 2,5 \times \frac{a_o^{Nb}}{a^{Nb}}$

onde a_o^{Cu} , a_o^{Nb} se referem as áreas iniciais de cada fase, e a^{Cu} , a^{Nb} as áreas finais.

$$C_o^{Cu} = a_o^{Cu}/A_o, \quad C_o^{Nb} = a_o^{Nb}/A_o \quad \text{e} \quad C^{Cu} = a^{Cu}/A,$$

$C^{Nb} = a^{Nb}/A$ são as concentrações iniciais e finais, para cada fase. A_o e A são as áreas da seção total inicial e final, respectivamente. Para a amostra com mais baixa concentração de Nb (17%) (Foto 8) a taxa de redução foi praticamente uniforme.

As fotos 12 e 13 mostram em detalhe os microfilamentos no sentido longitudinal, para uma amostra não reagida e outra reagida. Foi feito um ataque químico na ponta das amostras usando-se HNO_3 diluído. Dessa maneira o Cu foi dissolvido, revelando o denso arranjo de microfilamentos de Nb (Foto 12) e Nb_3Sn (Foto 13) não atacados pela solução ácida. Nas fotos podemos perceber que os microfilamentos de Nb são bem flexíveis, produzindo um "emaranhado" devido a agitação na solução ácida. Já os microfilamentos de Nb_3Sn são bem retilíneos, revelando sua rigidez.

Para a amostra X2 (Foto 9), tomando como diâmetro típico dos microfilamentos $d = 3 \mu\text{m}$ e a concentração $C^{\text{Nb}} = 0,6$, podemos estimar o número de filamentos por mm^2 , n :

$$n = \frac{N_{\text{fil}}}{A} = \frac{1}{\pi (d/2)^2} \times 0,6 \approx 4 \times 10^4 \text{ fil/mm}^2$$

onde
$$N_{\text{Fil}} = \frac{A}{\pi (d/2)^2}$$

Nas amostras X3 (Foto 10) e X4 (Foto 11) o diâmetro típico dos microfilamentos é maior, entretanto, isto não altera muito a densidade de microfilamentos calculada acima, mantendo-se ainda na ordem de 10^4 fil/mm^2 .

As fotos 14 e 15 mostram a cores a seção transversal de uma amostra (Y.3.d) já reagida. Para distinguir as fases presentes foi realizado um tratamento de oxidação anódica /14,15/ que consiste em mergulhar a amostra (anodo), com sua superfície já polida, dentro de um Becker contendo um eletrólito, por onde circulará uma corrente elétrica. Entre o anodo e o catodo é estabelecida uma voltagem constante e o tempo de anodização é o necessário para o crescimento do filme de óxidos, indicado pelo decréscimo da corrente lida no amperímetro. Em nosso caso estabelecemos uma voltagem de 37 V por 15 segundos. Realizamos um único tratamento para 8 amostras, embutidas em uma resina de modo a possibilitar a soldagem de fios de cobre no lado não polido, para a ligação na fonte de voltagem. Como catodo foi usada uma folha de tântalo cobrindo a parede interna do Becker. A composição do eletrólito foi /16/: Ácido fosfórico (100 cm^3) + Ácido láctico (30 cm^3) + Etanol (70 cm^3).

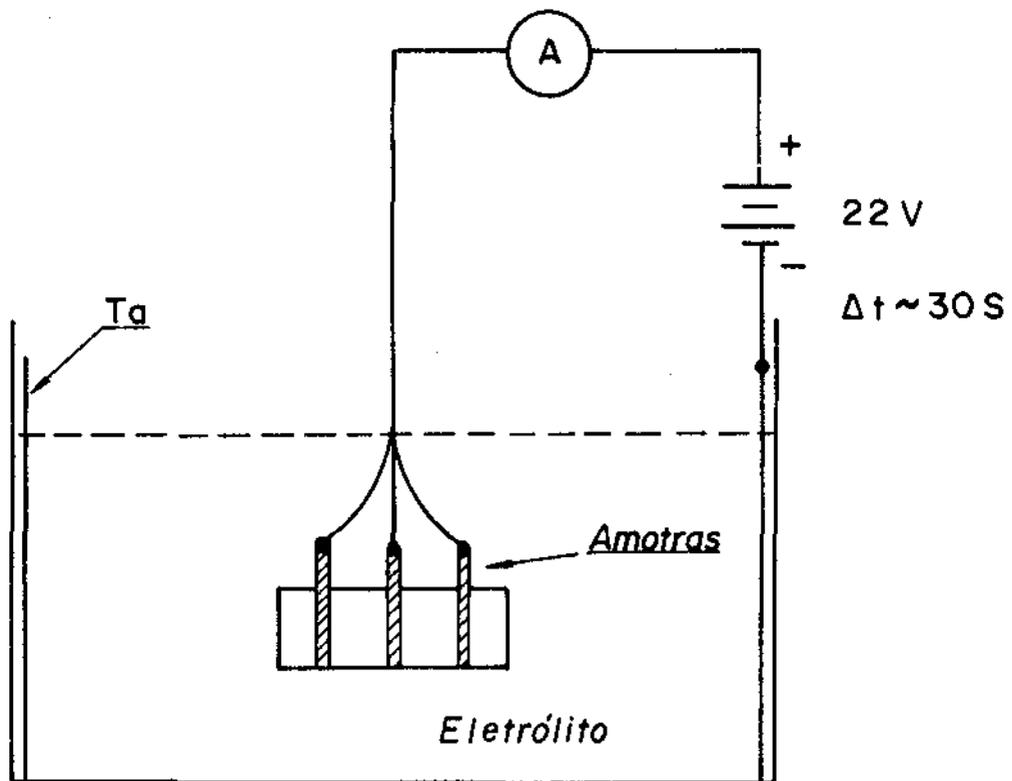


Figura III.4 - Oxidação anódica

Os óxidos depositados têm diferentes cores para cada fase : α - Nb é azul; Nb_3Sn é lilás a marron-avermelhado; Nb_6Sn_5 e $NbSn_2$ apresentam tons próximos de laranja; α - Cu é amarelo claro. Portanto, podemos identificar sem ambiguidades o Nb_3Sn , o Nb residual e o Cu (bronze) da matriz. As fases intermetálicas Nb_6Sn_5 e $NbSn_2$ são mais difíceis de serem separadas por este método.

Em todas nossas amostras sobrou uma região central do fio onde os microfilamentos de Nb não reagiram com o Sn. Para a amostra estanhada sem o uso de pasta de solda (Y3.d, Tabela III.2) esta região foi a menor, correspondendo a ~11% da área total (Foto 14). Inicialmente /15/ julgamos que um tempo de reação mais prolongado certamente garantiria a reação total do Nb em todas as amostras. Pensávamos que o tempo da reação (30 h) tivesse sido insuficiente para a completa difusão e reação do Sn. Entretanto, após a recente determinação de $C^{Nb} \approx 0,6$ (Tabela III.1) constatamos que na realidade faltaram átomos de Sn para transformar todo o Nb em Nb_3Sn . Por exemplo, para a amostra Y3.d (Foto 14) foi depositado 12% em peso de Sn. Como a estequiometria exige 30% de Sn, necessitaríamos de pelo menos : $0,6 \times 30\% = 18\% \text{ Sn}$.

A foto 15 mostra em maior detalhe a região de transição entre filamentos totalmente reagidos. Esta região é bem caracterizada por filamentos parcialmente reagidos, apresentando apenas uma camada superficial de Nb_3Sn .

Não encontramos em nenhuma das amostras as fases Nb_6Sn_5 ou $NbSn_2$, caracterizadas pela cor laranja.

Este resultado \bar{e} é consistente com os elevados valores medidos de $T_c \sim 18$ K (Capítulo IV), característico da fase bem pura de Nb_3Sn .

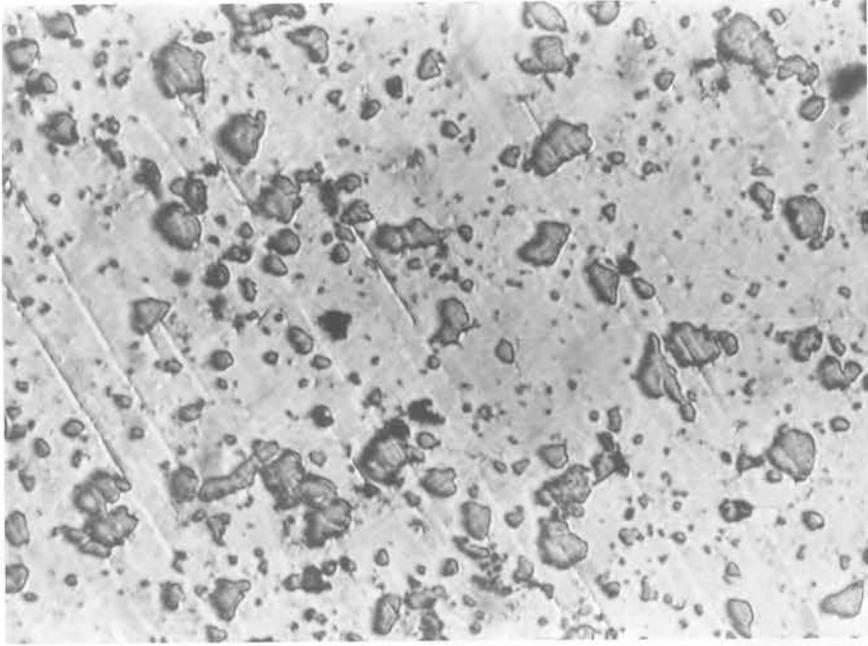


Foto 1 - Seção transversal da amostra inicial
de Cu - 10%Nb - 2%Al ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$)

Escala : 
50 μm

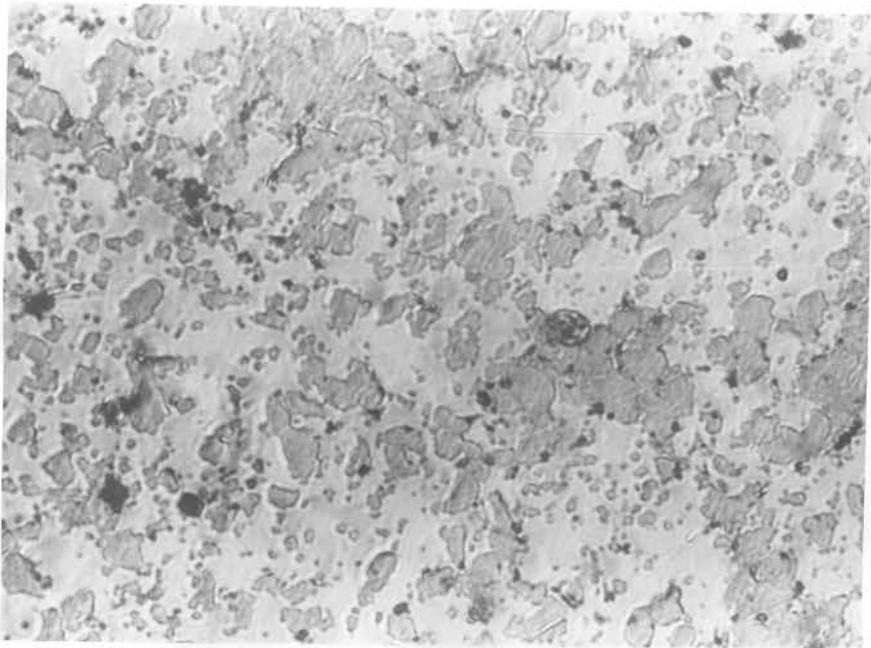


Foto 2 - Seção transversal da amostra inicial
de Cu - 30%Nb - 2%Al ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$)

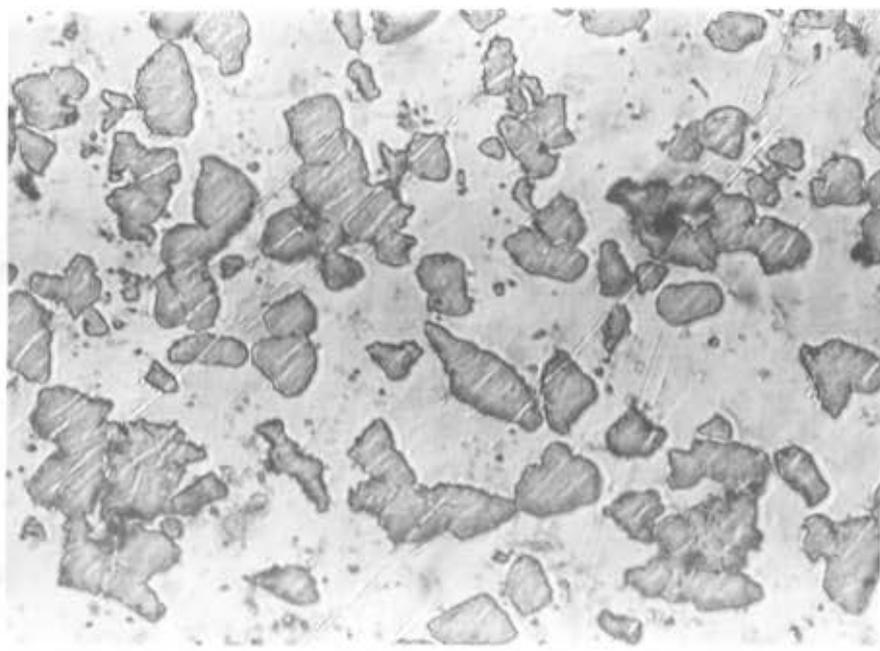


Foto 3 - Seção transversal da amostra inicial de Cu - 30%Nb - 2%Al ($37 < \sigma \leq 53 \mu\text{m}$)

Escala :  50 μm

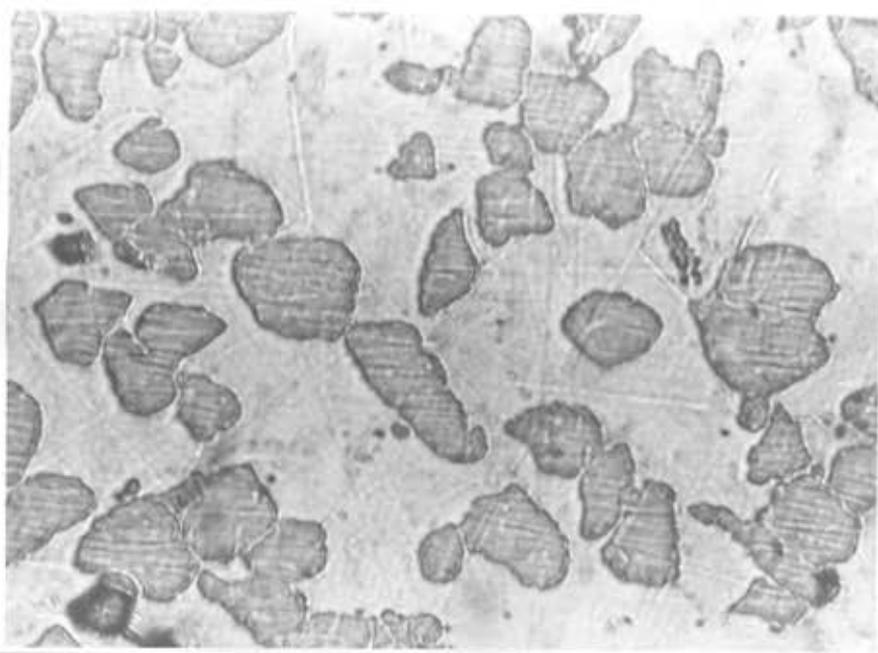


Foto 4 - Seção transversal da amostra inicial de Cu-30%Nb-2%Al ($53 < \sigma \leq 74 \mu\text{m}$)

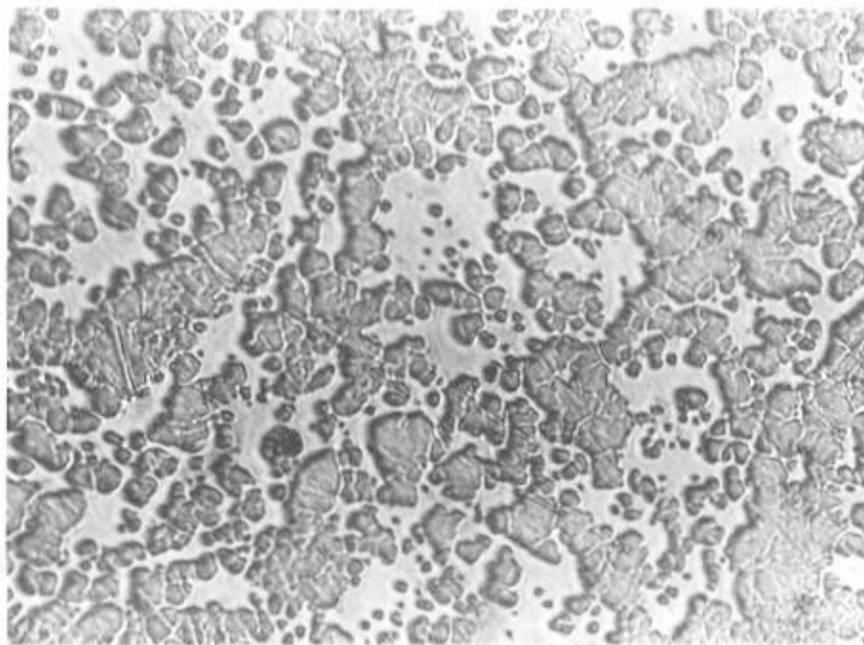


Foto 5 - Seção transversal da amostra inicial
de Cu - 30%Nb - 2%Al ($\sigma \leq 74 \mu\text{m}$)

Escala :  50 μm

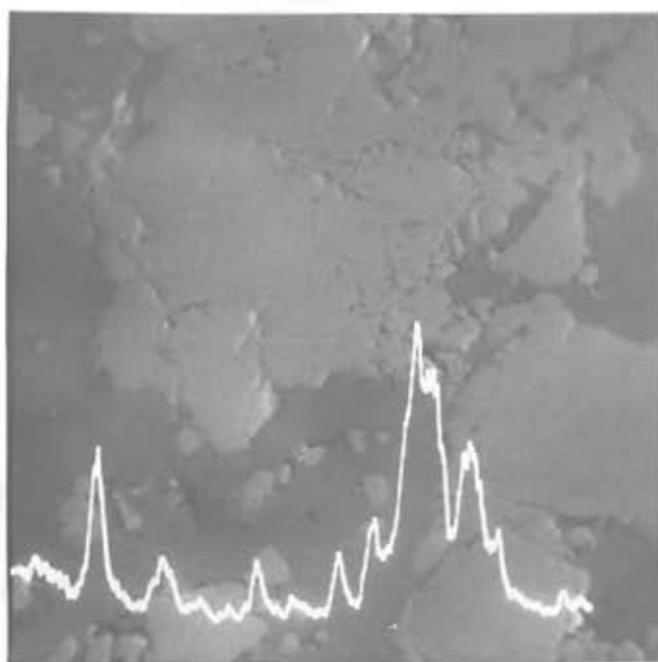


Foto 6

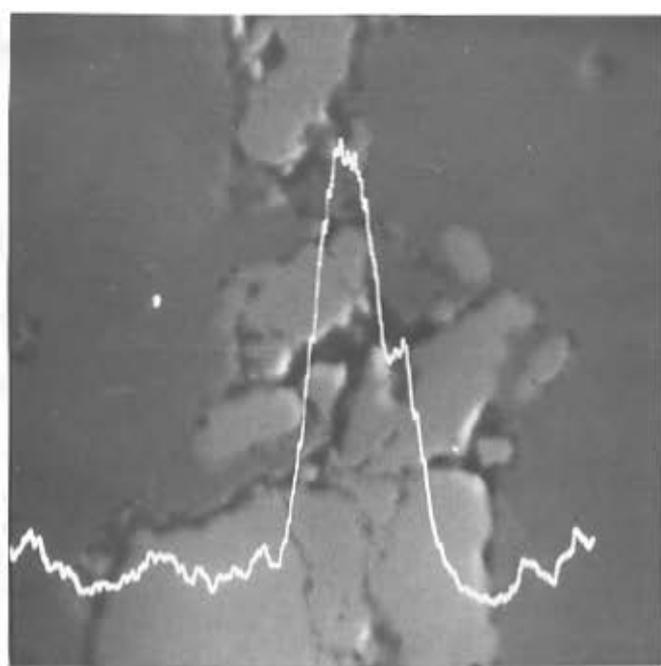
Escala: $20 \mu\text{m}$ 

Foto 7

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

Foto 6 e 7 - Varredura (SEM) para Al na seção transversal da amostra inicial de Cu - 30%Nb - 2%Al ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$)

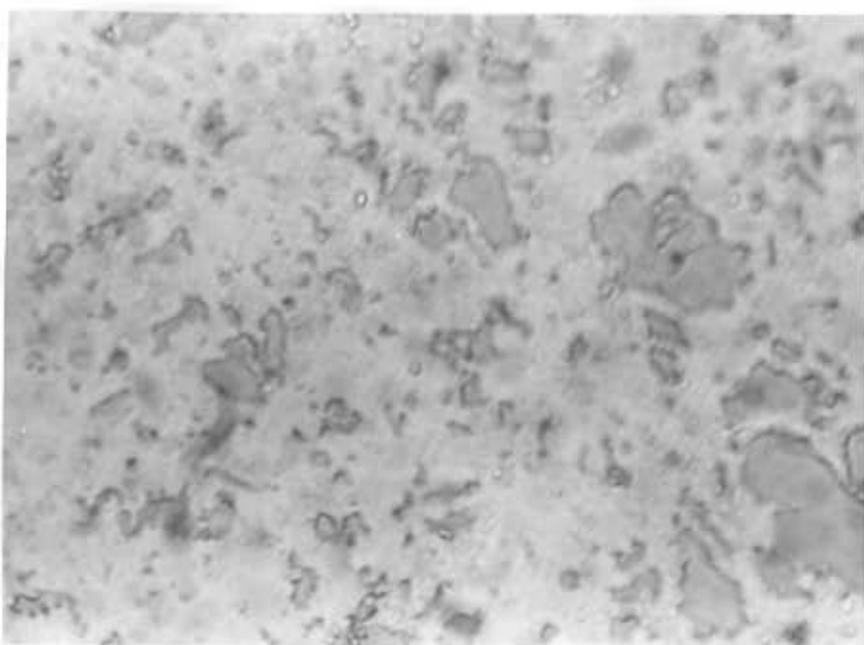


Foto 8 - Seção transversal do fio final de
Cu - 10%Nb - 2%Al ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$)

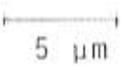
Escala : 
5 μm



Foto 9 - Seção transversal do fio final
de Nb_3Sn ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$)



Foto 10 - Seção transversal do fio final de Nb_3Sn ($37 < \sigma \leq 53 \mu\text{m}$)

Escala :  5 μm

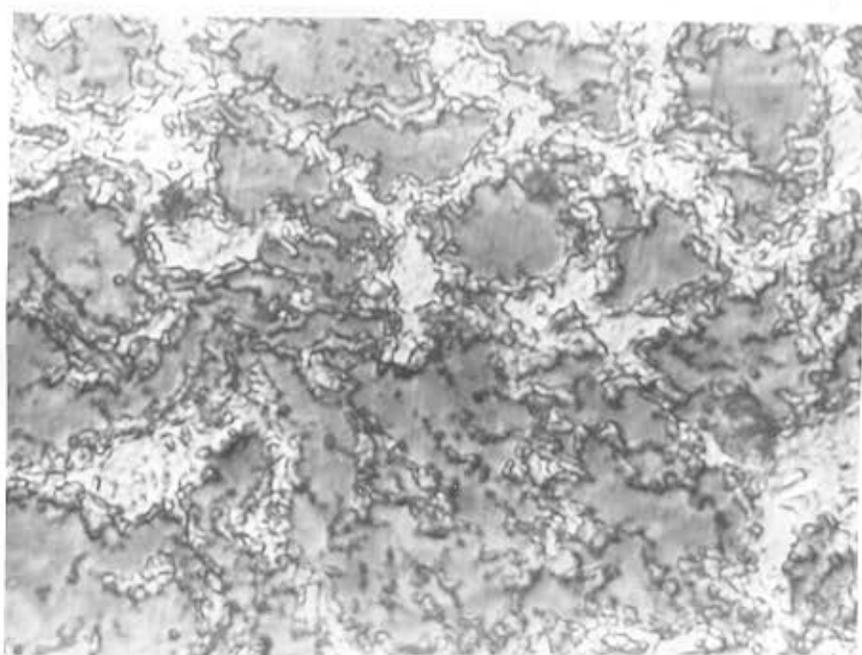


Foto 11 - Seção transversal do fio final de Nb_3Sn ($53 < \sigma \leq 74 \mu\text{m}$)

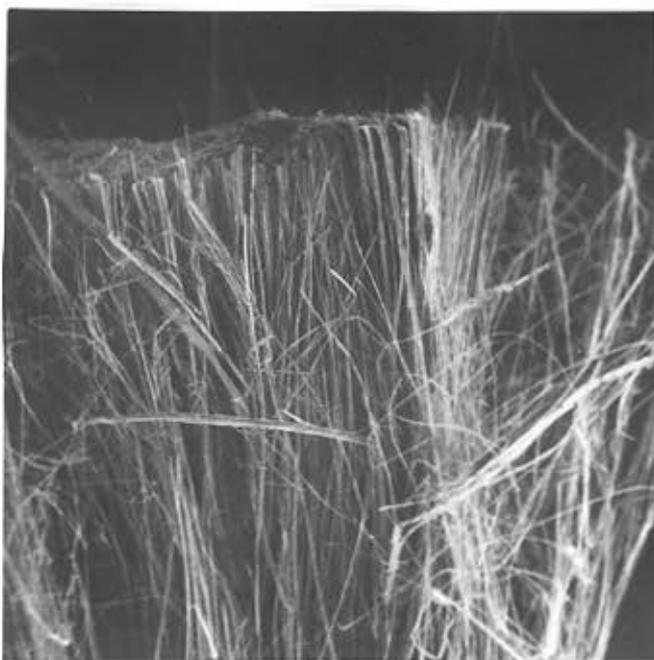


Foto 12 - Vista longitudinal da ponta do fio de
Cu - 30%Nb - 2%Al ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$)

Escala : 
80 μm



Foto 13 - Vista longitudinal da ponta do fio de
 Nb_3Sn ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$)

Escala : 
40 μm

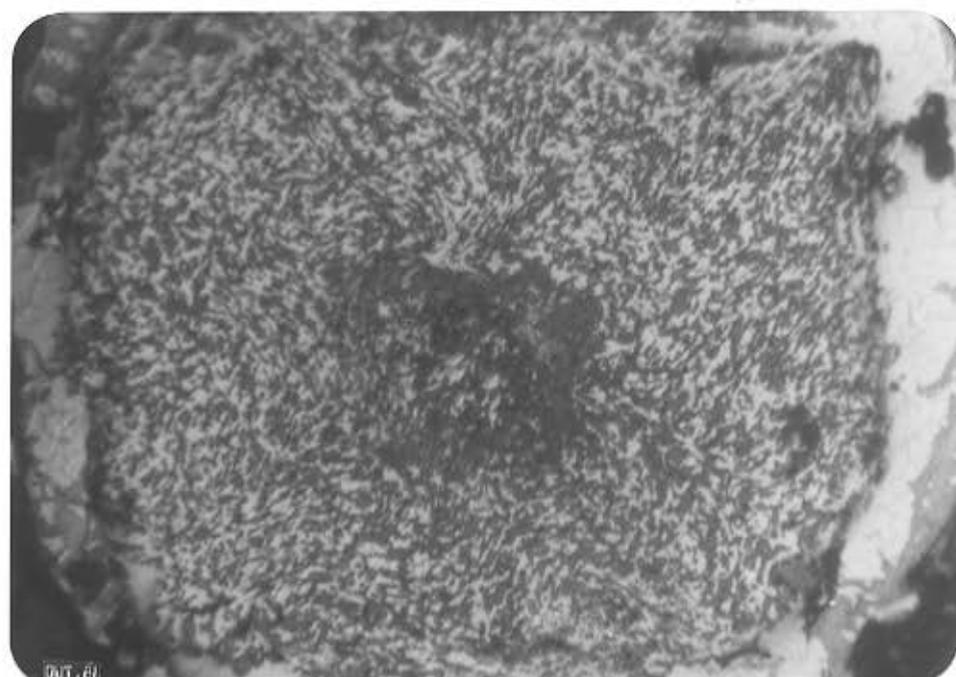


Foto 14 - Escala : $\overline{\hspace{1cm}}$
60 μm

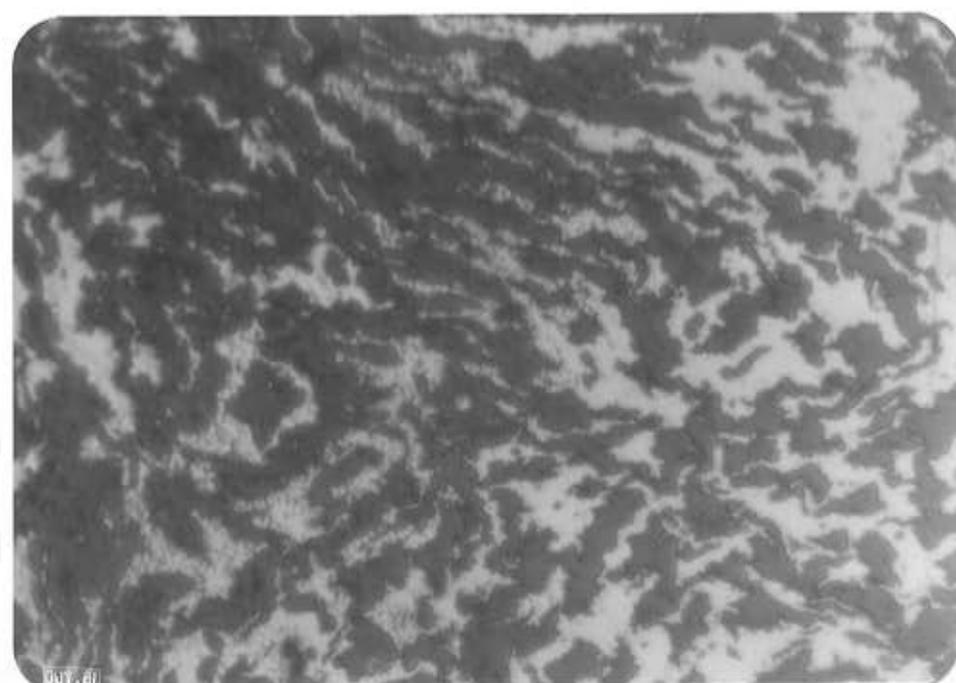


Foto 15 - Escala : $\overline{\hspace{1cm}}$
6 μm

Foto 14 e 15 - Seção transversal do fio final de Nb_3Sn ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$) após o tratamento de oxidação anódica. Cor azul: Nb; marron-avermelhado: Nb_3Sn ; amarelo: matriz de Cu. A Foto 15 mostra em detalhe a região de transição entre os filamentos reagidos (Nb_3Sn) e não-reagidos (Nb).

REFERÊNCIAS (CAPÍTULO III)

- / 1/ L.Schultz, H.C. Freyhardt, R. Bormann and B.L. Mordike, Proc. Lt. 14, vol 2, North Holland, Amsterdam (1975) p. 59.
- / 2/ A tecnologia de produção do pó é tratada na Tese de Mestrado de R.A. Conti (em preparação), UNICAMP.
- / 3/ T. Schober and H. Wenzl, Hydrogen in Metals (vol.2) Ed. G. Alefeld and J. Völk, Springer Verlag (1977).
- / 4/ W.T. Chandler and R. Walter, Refractory Metal Alloys Metallurgy and Technology, Ed. I. Machlin, R.T.Begley, E.D. Weisert, Plenum, (1968).
- / 5/ Para evitar contaminação utilizamos um Moinho de Bolas, construído inteiramente de Nb, segundo projeto do Dr. D.G.Pinatti.
- / 6/ O processamento completo é normalmente realizado no Laboratório de Baixas Temperaturas.
- / 7/ Agradeço ao Pessoal Técnico do Laboratório de Cristalografia do IFGW.
- / 8/ Agradeço a R.A. Conti pela informação obtida por análise de extração por fusão a vácuo.
- / 9/ Agradeço ao CTA-ITA (S.José dos Campos) e ao Engº MSc. José C. Petoilho.
- / 10/ M.J. Koczak and H.A. Kuhn, "Metal Powder Processing" in: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 4, ed. E. Herman, Academic Press (1974).

- /11/ Agradeço a Odete P. Ferreira pelas réplicas, ã Profa. Z.P. Argüello e a estudante Raquel pelo uso do VIDEOMATIC.
- /12/ Agradeço ao Prof. C.A.Ribeiro e ao técnico A. Celso pelo uso da microsonda eletrônica/microscópio eletrônico.
- /13/ R. Bormann, H.C. Freyhardt and H. Bergmann, Appl. Phys. Lett. 35(12), 944 (1979).
- /14/ L. Wyman et al. J. Res. N.B.S., 66A, 351 (1962)
- /15/ L. Rinderer, J. Wurm, W. Zülligand and Z. de Beer, Z. Physik 179, 407 (1964).
- /16/ K. Tachikawa and S. Fukuda, Trans. Nat. Res. Inst. for Metals, 9(1), 39 (1967).
- /17/ O.F.Lima and T. Hirasawa, "Superconducting Properties for Cu-Nb-Al and Nb₃Sn Wires Prepared by Powder Metallurgy", Cryog. Eng. Section-Electrotechnical Laboratory Meeting (March 19, 1981-Japan).

IV - RESULTADOS

IV.1 - Método de Medida de T_c e ρ

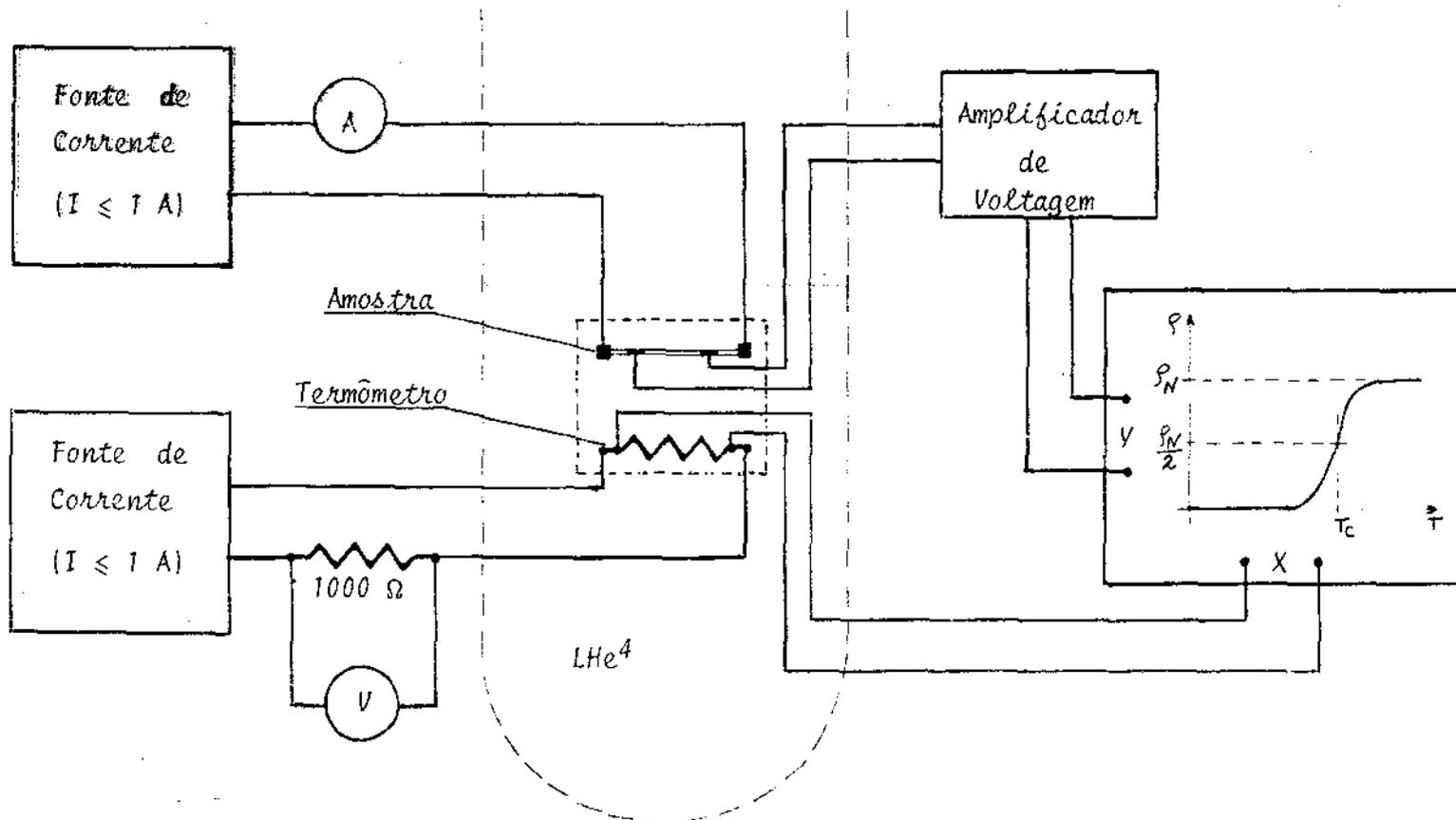
A temperatura crítica de todas as amostras foi medida através da transição resistiva $S \rightarrow N$, usando o método convencional das quatro pontas (Figura IV.1). Na pequena amostra de fio (3 cm) existem quatro contatos: dois para conectar uma fonte de corrente estabilizada (YEW, Type 2583) e os outros dois para a medida da diferença de voltagem. Os contatos de voltagem são um pouco afastados dos de corrente, de maneira a fornecer a voltagem sobre uma região com distribuição uniforme de corrente. Este cuidado é importante para a determinação quantitativa da resistividade do Fio:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{IV-1})$$

onde V é a diferença de voltagem, I é a corrente estabilizada (20 mA), A é a área da seção transversal do fio e l é a distância entre os contatos de voltagem.

Usamos um registrador X-Y (Riken Deushi Co., Model D-73) para a medida contínua de V durante a transição $S \rightarrow N$. O sinal passava por um amplificador (Ohkura Electric Co., Model AM 1001) antes de entrar no eixo Y do registrador. Pela equação IV.1 vemos que, a menos do fator constante A/Il (escala), obtivemos diretamente a medida de ρ neste eixo. O eixo X do registrador recebia a diferença de voltagem medida sobre um resistor calibrado de Ge, usado como termômetro. Neste resistor, circulava uma corrente constante (10^{-5} A). Também no eixo X, a menos do fator de escala, obtínhamos o valor da

Figura IV.1 - Sistema para medida da resistividade (ρ) vs. temperatura (T) e temperatura crítica (T_c)



resistência e, automaticamente, o valor da temperatura, dado pela tabela de calibração do termômetro.

Para registrar o gráfico completo da transição resistiva (Figura IV-2) simplesmente suspendíamos lentamente o suporte de amostras, inicialmente em contato com o hélio líquido ($T = 4,2\text{K}$). Depois descíamos o suporte, fazendo a transição inversa ($N \rightarrow S$). Em todas as curvas de transição obtivemos ótima reversibilidade. Isto foi possível após encontrar a velocidade adequada de subida e descida do suporte, mantendo a condição de quasi-equilíbrio térmico. Em média o tempo total para cada curva de transição foi de ~3 minutos.

A Figura IV.2 apresenta uma curva de transição típica, onde indicamos a definição convencional /1/ para a temperatura crítica (T_c), a largura de transição ($\Delta T = 2\Delta T_{1/2}$), e a temperatura efetiva do início (T_{c1}) e fim da transição (T_{c2}). ρ_N é a resistividade residual do estado normal, praticamente constante para a faixa de temperatura logo acima da transição. Na região entre $\rho_N/4$ e $3\rho_N/4$, considerada como a metade da largura de transição ($\Delta T_{1/2}$), o comportamento é sempre linear.

Construímos um suporte de amostras (Figura IV.3) que permite a montagem simultânea de até 64 amostras enfiadas transversalmente no bloco de cobre. No furo central do bloco foi colocado o resistor de G_e . Todos os furos utilizados numa série de medidas eram untados com graxa (Apiezon) especial para dar um melhor contato térmico entre o bloco, as amostras e o termômetro. As amostras eram isoladas eletricamente do bloco introduzindo tubos "guia" de plástico, apenas nas pontas.

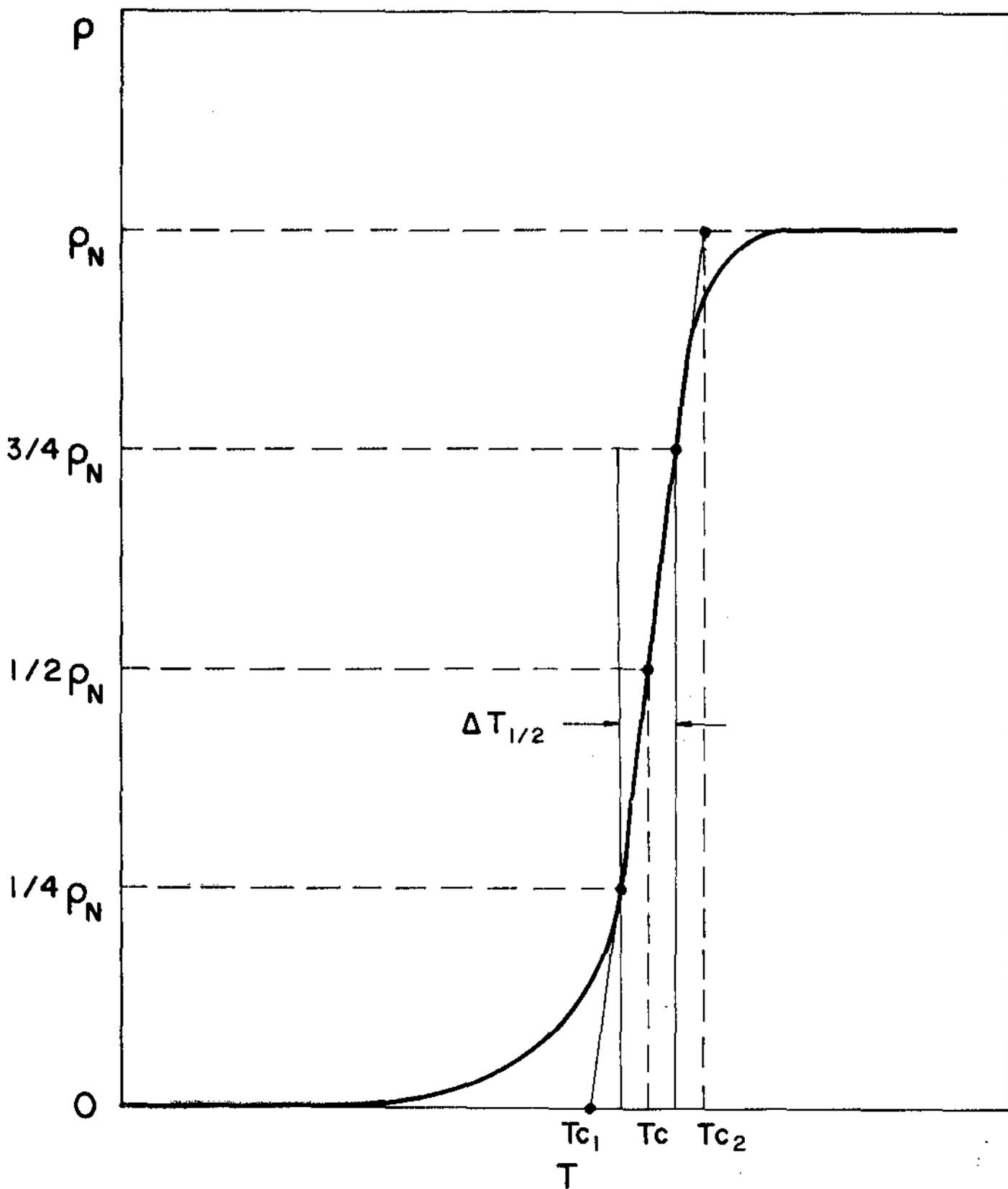


Figura IV.2 = Gráfico típico da transição resistiva S \rightarrow N

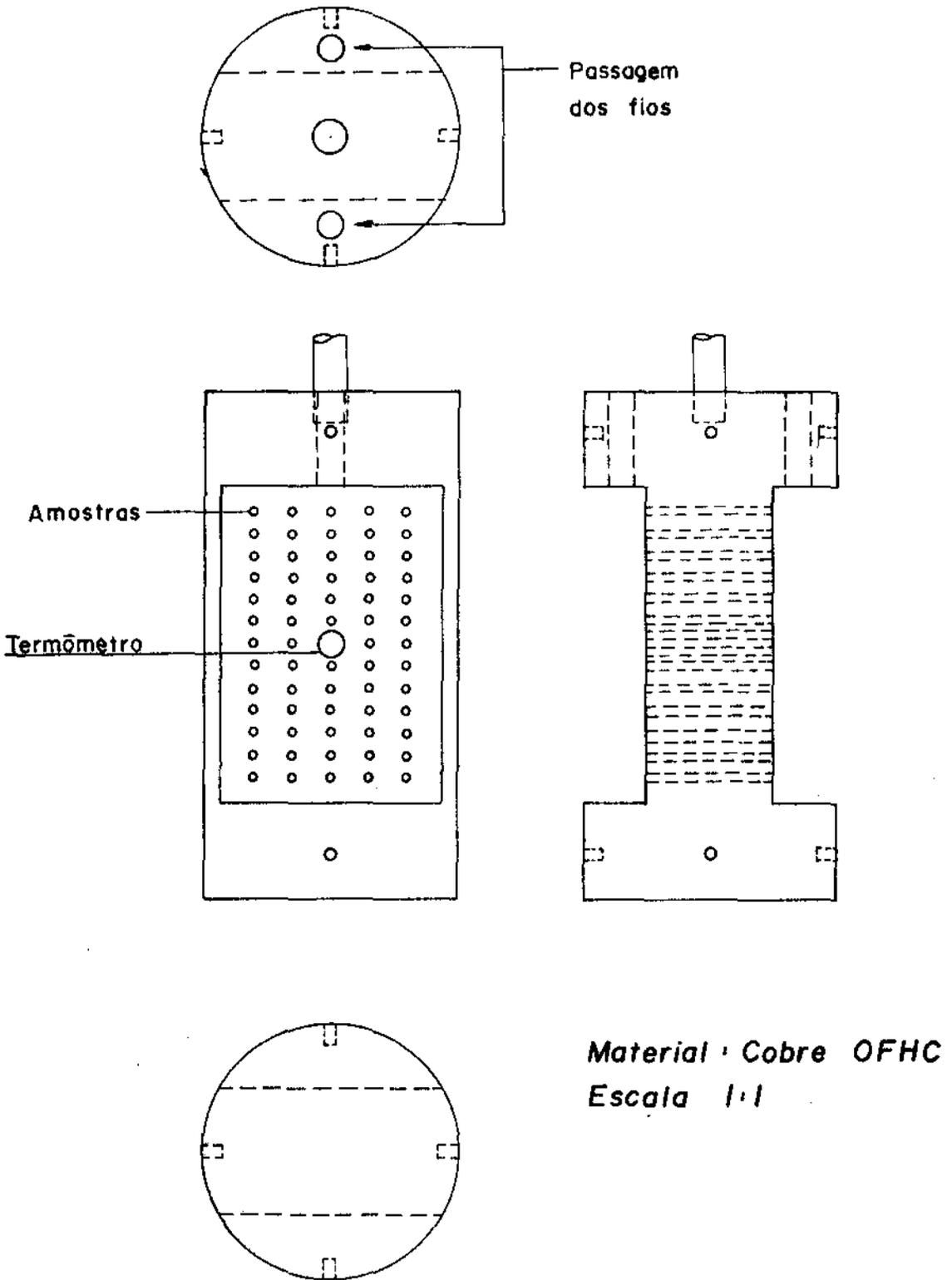


Figura IV.3 - Suporte de amostras para medida de $\rho \times T$ e T_c

O erro praticado na determinação de T_c foi estimado em $\pm 0,5\%$ e na determinação de ρ foi de $\pm 4\%$, levando em conta a precisão da instrumentação e os procedimentos utilizados. A precisão de T_c foi limitada pela precisão do termômetro de G_e . Na determinação de ρ a principal fonte do erro foi a medida da área da seção transversal do fio ($\Delta A/A \sim 0,035$).

IV.2 - Método de Medida de J_c XH

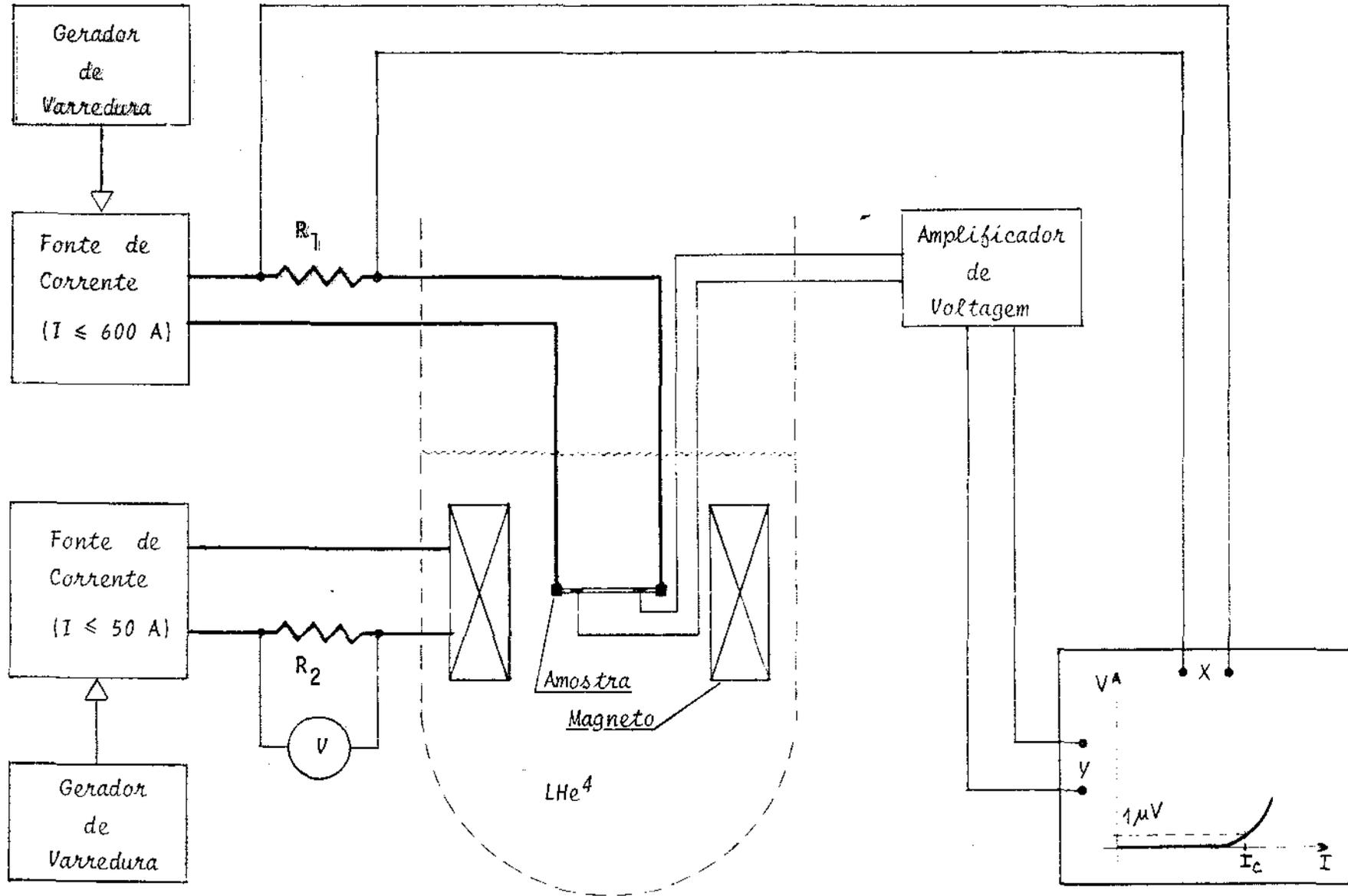
Para medir a corrente crítica I_c utilizamos a montagem experimental esquematizada na Figura IV.4. De modo semelhante ao método de medida de T_c , o sinal de voltagem medida sobre a amostra é que indicava a transição para o estado normal. Esta voltagem passava por um amplificador antes de entrar no eixo Y do registrador. Os dois contatos de voltagem eram soldados um pouco afastados dos contatos de corrente, e separados um do outro pela distância de 1 cm, na região central da amostra.

Aplicamos corrente nas amostras usando uma fonte d.c. estabilizada, com capacidade de 600 A (Showa Electronics), controlada por um gerador de varredura. Um resistor de precisão (R_1) foi ligado em série com a fonte, de maneira a fornecer uma diferença de voltagem que era registrada no eixo X do registrador. Portanto, a menos do fator de escala ($V = R_1 I$), o eixo X nos dava a medida direta de I.

A corrente crítica, I_c , foi definida no ponto do gráfico $V \times I$ em que $V \approx 1\mu V$ (ver Figura IV.4). A densidade de corrente crítica, J_c , foi definida considerando a área total da seção transversal do fio:

$$J_c = I_c / A \quad (IV.2)$$

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



Estas definições são arbitrárias, entretanto correspondem ao uso comum na literatura científica /2/.

Determinamos J_c para diferentes valores de campo magnético externo, aplicado perpendicularmente às amostras. Nesta configuração a força de Lorentz é máxima sobre os fluxóides que se movimentam para o interior do fio, durante a transição $S \rightarrow N$ (Conforme Equação I.14):

$$\vec{F}_p = - \vec{J}_c \times \vec{B} \quad (IV.3)$$

O campo externo, H , foi produzido por um magneto supercondutor de Nb - Ti ($\phi_{in} = 50\text{mm}$) com o campo máximo útil de 70kG. Para alimentar o magneto usamos uma fonte de corrente d.c estabilizada, 50A (Showa) controlada por um gerador de varredura. O valor do campo no centro do magneto era conhecido através da medida da corrente aplicada, I , e o uso de uma curva de calibração $H(\text{kG}) \times I (\text{A})$. A medida da voltagem sobre o resistor de precisão R_2 nos dava a corrente $I = V/R_2$.

Para todas as amostras a medida de I_c foi realizada de altos para baixos campos. Este procedimento é o mais seguro tendo em conta que para baixos campos a corrente crítica é muito elevada ($I_c \geq 200 \text{ A}$). Assim há o risco de que ocorra uma transição brusca fundindo a amostra, devido a elevação da temperatura decorrente da dissipação de calor $W = RI^2$. De fato isto ocorreu com várias de nossas amostras (Conforme tabela IV.3: X2.b, X2.c, X3.a, X3.b, X4.b, X5; tabela IV.4: Y2.a, Y2.b, Y4.a, Y4.b), impedindo a obtenção de dados para campos mais baixos.

O suporte de amostras para as medidas de $J_c \times H$

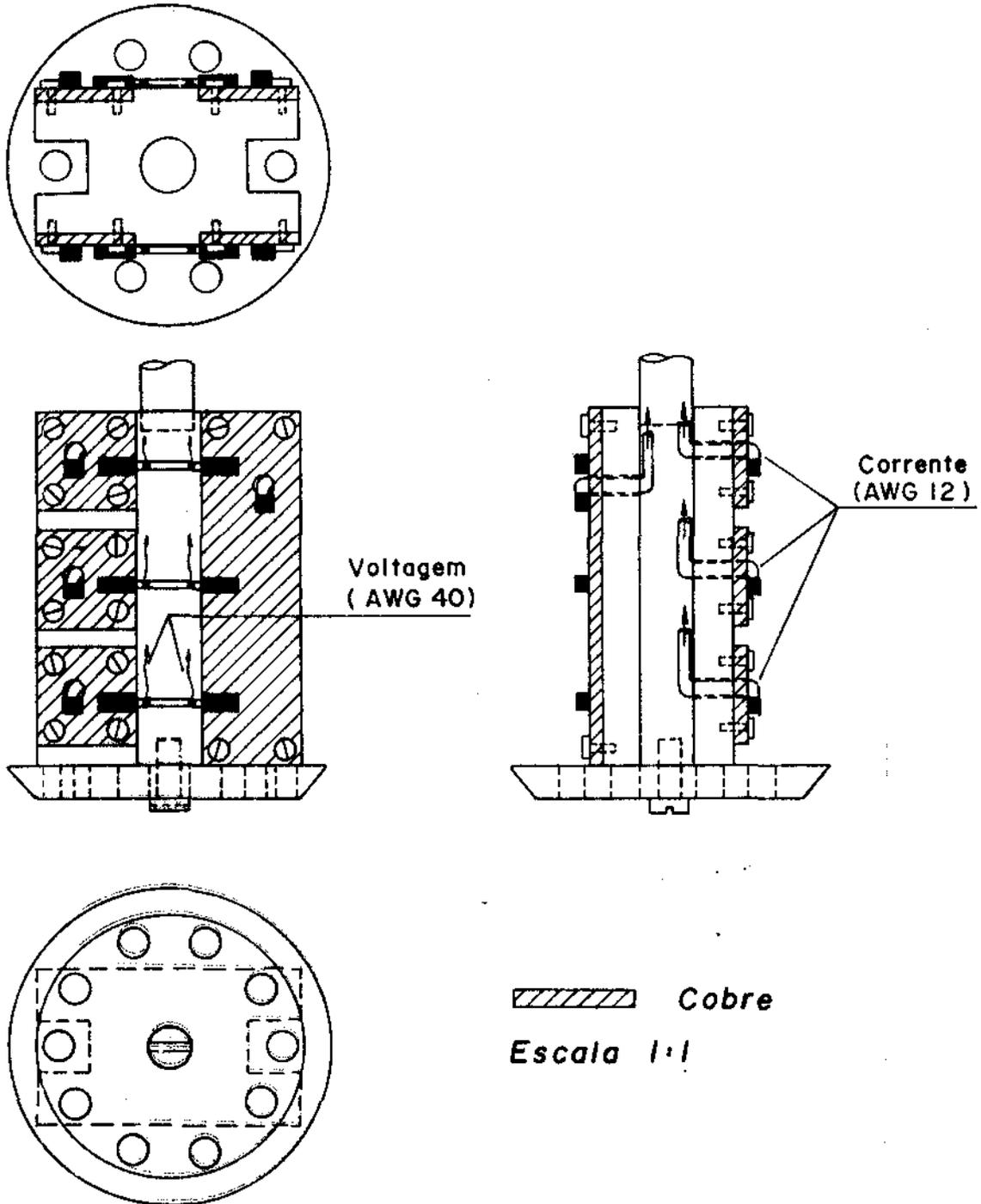


Figura IV.5 - Suporte de amostras para medida da corrente crítica (I_c)

(Figura IV.5) foi feito de material isolante (celeron), possuindo duas faces paralelas onde são parafusados os contatos de cobre para a corrente. O suporte permite a montagem de até 6 amostras, 3 de cada lado, soldadas (solda comum de S_n) nos contatos de corrente. Estes contatos possuem uma grande superfície ($\sim 225 \text{ mm}^2$), a fim de garantir a transferência de altas correntes para a amostra supercondutora, sem o aquecimento da região.

O erro cometido na determinação de J_c foi estimado em $\pm 5\%$, levando em conta a precisão da instrumentação e os procedimentos utilizados. As principais fontes do erro foram:

- (1) A determinação da área da seção transversal do fio ($\Delta A/A \sim 0,035$);
- (2) A determinação do ponto gráfico $V \times I$ onde $V = 1 \mu\text{V}$ (critério de I_c)

IV.3 - Resultados e Discussão

IV.3.1 - Temperatura Crítica e Resistividade

Nas tabelas IV.1 (amostras de Cu-Nb-Al) e IV.2 (amostras de Nb_3Sn) apresentamos os valores para T_c , T_{c1} , T_{c2} , ΔT (conforme Figura IV.2). Também as resistividades, para um ponto logo acima da transição $S \rightarrow N$ (ρ_{12K} para Cu-Nb-Al e ρ_{20K} para Nb_3Sn) e à temperatura ambiente (ρ_{295K}).

Realizamos medidas em diferentes amostras para cada fio final. Assim, foram cortadas aleatoriamente três amostras (a, b, c) de cada fio de Cu-Nb-Al: X1, X2, X3, X4,

TABELA IV.1 - Temperatura crítica e resistividade para as amostras de Cu-Nb-Al

A M O S T R A			T _c	T _{c1}	T _{c2}	ΔT	ρ _{12K}	ρ _{295K}	ρ _{295K}
Composição (em peso)	Po de Nb (μm)	RÓTULO	(K)	(K)	(K)	(K)	(10 ⁻⁶ Ωcm)	(10 ⁻⁶ Ωcm)	ρ _{12K}
Cu-10%Nb-2%Al	σ ≤ 37	X1.a	8,90	8,26	9,54	1,28	1,85	5,10	2,76
		X1.b	9,36	9,13	9,59	0,46	2,13	5,86	2,75
		X1.c	9,12	8,66	9,58	0,92	1,98	5,51	2,78
		$\bar{X1}$	9,13	8,68	9,57	0,88	1,99	5,49	2,76
Cu-30%Nb-2%Al	σ ≤ 37	X2.a	9,66	9,54	9,78	0,24	1,51	5,66	3,75
		X2.b	9,64	9,52	9,76	0,24	1,41	5,44	3,86
		X2.c	9,60	9,48	9,72	0,24	1,33	5,09	3,83
		$\bar{X2}$	9,63	9,51	9,75	0,24	1,42	5,40	3,81
	37 < σ ≤ 53	X3.a	9,78	9,57	9,99	0,42	1,62	6,47	3,99
		X3.b	9,64	9,53	9,75	0,22	1,66	6,61	3,98
		X3.c	9,64	9,53	9,75	0,22	1,67	6,63	3,97
		$\bar{X3}$	9,68	9,54	9,83	0,28	1,65	6,57	3,98
	53 < σ ≤ 74	X4.a	9,82	9,68	9,96	0,28	1,65	5,80	3,51
		X4.b	9,64	9,53	9,75	0,22	1,71	5,85	3,42
		X4.c	9,64	9,52	9,76	0,24	1,79	5,96	3,33
		$\bar{X4}$	9,70	9,57	9,82	0,24	1,72	5,87	3,42
σ ≤ 74	X5.a	9,50	9,03	9,97	0,94	0,69	3,26	4,72	
	X5.b	9,64	9,50	9,78	0,28	1,52	5,49	3,61	
	X5.c	9,64	9,50	9,78	0,28	1,90	6,50	3,42	
	$\bar{X5}$	9,59	9,34	9,84	0,50	1,37	5,08	3,92	

TABELA IV.2 - Temperatura crítica e resistividade para as amostras de Nb₃Sn

A M O S T R A			T _c	T _{c1}	T _{c2}	ΔT	ρ _{20K}	ρ _{295K}	ρ _{295K}
P ₀ de Nb (μm)	t (reação) (h)	RÓTULO	(K)	(K)	(K)	(K)	(10 ⁻⁶ Ωcm)	(10 ⁻⁶ Ωcm)	<u>ρ_{295K}</u> ρ _{20K}
σ ≤ 37	30	Y2.a	17,8	17,4	18,2	0,8	6,1	15,3	2,5
		Y2.b	17,8	17,4	18,2	0,8	6,3	16,8	2,7
		$\overline{Y2}$	17,8	17,4	18,2	0,8	6,2	16,0	2,6
37 < σ ≤ 53	30	Y3.a	18,0	17,6	18,4	0,8	8,2	22,6	2,7
		Y3.b	18,0	17,6	18,4	0,8	4,1	12,3	3,0
		$\overline{Y3}$	18,0	17,6	18,4	0,8	6,1	17,4	2,8
	20	Y3.c	17,7	17,3	18,1	0,8	5,2	16,0	3,1
	30	Y3.d	17,8	17,4	18,2	0,8	13,9	27,4	2,0
53 < σ ≤ 74	30	Y4.a	17,8	17,3	18,3	1,0	3,9	13,3	3,4
		Y4.b	18,0	17,7	18,3	0,6	7,6	20,4	2,7
		$\overline{Y4}$	17,9	17,5	18,3	0,8	5,7	16,8	3,0

X5 (Conforme tabelas III.1 e IV.1). Para o Nb_3Sn tivemos duas amostras de cada fio (Conforme tabelas III.2 e IV.2), e em alguns casos apenas (Y3.c e Y3.d). Naturalmente os valores médios ($\overline{X1}$, $\overline{X2}$, $\overline{X3}$, $\overline{X4}$, $\overline{X5}$, $\overline{Y2}$, $\overline{Y3}$, $\overline{Y4}$) serão os representativos para cada fio.

Para os fios de Cu-30%Nb-2%Al: $\overline{X2}$, $\overline{X3}$, $\overline{X4}$, $\overline{X5}$ (Tabela IV.1) tivemos $T_c \approx 9,65$, não havendo dependência com o tamanho das partículas iniciais do pó de Nb (σ), conforme mostra o gráfico da Figura IV.6. Este valor de T_c está 0,45K acima de 9,20K que é o valor encontrado para o Nb puro /3,4/. Isto é consistente com o estado altamente deformado e inhomogêneo do Nb contido nos fios de Cu-Nb-Al. Nesta situação tem sido observado valores mais elevados de T_c ($\sim 9,6K$) /4,5/.

Para o fio de Cu - 10%Nb - 2% Al ($\overline{X1}$) tivemos $T_c = 9,13K$, que é consistente com a taxa de deformação ($\frac{A_0}{A} = 357$) e a concentração de microfios de Nb ($C^{Nb} = 18\%$) bem menores. Esta baixa concentração, próxima do limite de percolação ($\sim 15\%$) deve determinar uma fração bem menor de contatos diretos entre os microfios, tornando relevante também o efeito de proximidade como mecanismo de condução elétrica (conferir Capítulo II). Como T_c é menor nas pontes supercondutoras induzidas pelo efeito de proximidade /6/ teremos em consequência uma transição mais larga, como foi de fato observada ($\Delta T = 0,88K$), com T_c deslocado para um menor valor relativo aos filamentos contínuos.

Nossos valores de ρ_{12K} são próximos dos medidos por Tsuei ($\rho_{12K} \approx 1,3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$) /7/ para um fio de Cu - 14%Nb - 0,2% Al, preparado pelo método de fusão "in situ". A razão ρ_{295K}/ρ_{12K} apresentou pequenos valores, entre

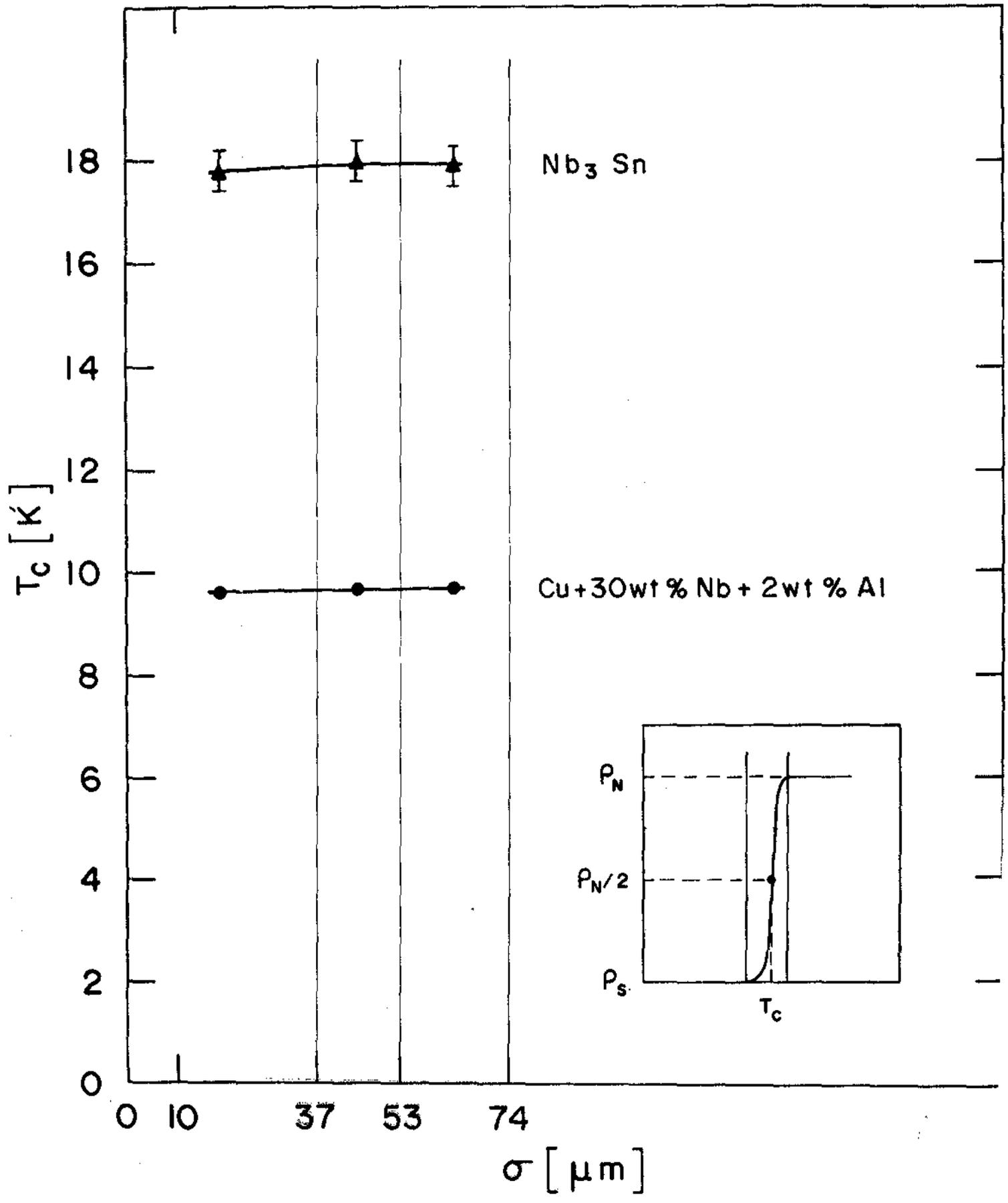


Figura IV.6 - Temperatura crítica (T_c) vs. tamanho inicial das partículas de Nb (σ)

2 e 4, significando que temos uma resistividade residual ($\sim \rho_{12K}$) muito elevada, devido a impurezas e inhomogeneidades na rede cristalina do Cu e Nb. De fato, os fios estão altamente deformados, contêm precipitados de Al_2O_3 (conferir Capítulo III) e provavelmente pequenas quantidades de Al em solução sólida no Nb e Cu.

Para os fios de Nb_3Sn : Y2, Y3, Y4 (Tabela IV.2) tivemos $T_c = 17,9$ não havendo também dependência com σ (ver Figura IV.6). Este valor de T_c é mais elevado que aqueles comumente reportados na literatura ($\sim 17,0$ K) /2/, e a largura de transição ($\Delta T = 0,8$ K) é relativamente pequena. Estes resultados foram consequência de dois fatores:

- 1) Tivemos a formação da fase bem pura de Nb_3Sn cujo $T_c \sim 18K$ (conferir Capítulo III);
- 2) Tivemos uma baixa relação matriz/supercondutor $\sim 0,7$ (Conforme Tabela III.1), o que torna irrelevante o efeito da diminuição de T_c devido às tensões compressivas sobre os microfilamentos, causadas pela contração térmica diferencial da matriz de Cu (ou bronze) ao se resfriar o fio até $T = 4,2$ K /8/. Nos fios comuns este efeito pode produzir decréscimos em T_c de até $\sim 1,2$ K para razões matriz/supercondutor ~ 10 /8/.

A resistividade ρ_{20K} , para os fios de Nb_3Sn , ficou em torno de $6 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ e a razão ρ_{295K}/ρ_{20K} em torno de 2,8. Estes valores concordam com resultados da literatura, onde são utilizados outros métodos para obtenção do fio. Por exemplo, usando-se o método do bronze foi encontrado $\rho_{293K}/\rho_{20K} = 2,03$ para fios de $T_c = 17,5K$, com 21% Nb

na composição inicial /9/. Usando-se o método de metalurgia do pó com extrusão a quente, foi encontrado $\rho_{20K} \approx 5 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ para fios de composição inicial Cu-20%Nb -2% Al /10/.

Os valores de ρ_{20K} e ρ_{12K} interessam para a avaliação da estabilidade elétrica e térmica do fio supercondutor. Por exemplo, no transporte de corrente alternada é desejável que a matriz normal tenha alta resistividade elétrica, para minimizar as perdas devido às correntes de Foucault entre os microfilamentos supercondutores /11,12/. Por outro lado é também desejável uma matriz de cobre bem pura com alta condutividade elétrica e térmica para a estabilização intrínseca do fio (conferir Capítulo I.2.4).

IV.3.2 - Corrente Crítica

Nas tabelas IV.3 (amostras de Cu-Nb-Al) e IV.4 (amostras de Nb₃Sn) apresentamos os valores de J_c para diferentes valores de campo externo aplicado perpendicularmente às amostras. Realizamos medidas em 2 amostras diferentes de cada fio final, tomando o valor médio como sendo o representativo (Nb-Cu-Al: $\bar{X1}$, $\bar{X2}$, $\bar{X3}$, $\bar{X4}$; Nb₃Sn: $\bar{Y2}$, $\bar{Y3}$, $\bar{Y4}$).

Na figura IV.7 aparecem as curvas características, $J_c \times H$, para as amostras de Cu-Nb-Al. Para efeito de referência incluímos também os dados de Tsuei /7/ para um fio de Cu=14%Nb - 0,2,%Al ($\frac{A_0}{A} = 400$, $T_c \approx 9,2 \text{ K}$, $\rho_{12K} \approx 1,3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$) preparado pelo método de fusão "in situ", e os dados de Schultz e Bormann /13/ para dois fios de Cu - 10% Nb ($\frac{A_0}{A} = 400$ e 33000, $T_c \approx 7,5 \text{ K}$), preparados

TABELA IV.3 - Densidade de corrente crítica das amostras de Cu-Nb-Al para diferentes valores do campo magnético aplicado

A M O S T R A			$J_c(10kG)$	$J_c(7kG)$	$J_c(5kG)$	$J_c(3kG)$	$J_c(1kG)$	$J_c(0,5kG)$
Composição (em peso)	$\bar{\rho}$ de Nb (μm)	RÓTULO	($10^3 A/cm^2$)					
Cu-10%Nb-2%Al	$\sigma < 37$	X1.b	0,00	0,33	0,44	0,67	2,1	2,1
		X1.c	0,00	0,27	0,67	0,87	1,5	2,5
		$\bar{X1}$	0,00	0,30	0,55	0,77	1,8	2,3
Cu-30%Nb-2%Al	$\sigma < 37$	X2.b	0,53	12,0	76,7*	-	-	-
		X2.c	0,33	11,3	58,7*	-	-	-
		$\bar{X2}$	0,43	11,6	67,7	-	-	-
	$37 < \sigma \leq 53$	X3.a	0,00	3,60	30,0	112,0*	-	-
		X3.b	0,00	2,80	22,6	93,2*	-	-
		$\bar{X3}$	0,00	3,20	26,3	102,6	-	-
	$53 < \sigma \leq 74$	X4.b	0,00	4,30	22,4	66,7*	-	-
		X4.c	0,00	3,70	16,6	55,3	-	-
		$\bar{X4}$	0,00	4,00	19,5	61,0	-	-
	$\sigma \leq 74$	X5	0,40	10,8	52,0*	-	-	-

* Fundiu logo após esta medida de J_c

TABELA IV.4 - Densidade de corrente crítica das amostras de Nb₃Sn para diferentes valores do campo magnético aplicado.

A M O S T R A			J _c (70kG)	J _c (60kG)	J _c (50kG)	J _c (40kG)	J _c (20kG)
Po de Nb (μm)	t(reação) (h)	RÓTULO	(10 ⁴ A/cm ²)				
σ ≤ 37	30	Y2.a	2,3	3,0	4,0	5,0*	-
		Y2.b	2,5	3,1	4,7	5,5*	-
		Y2	2,4	3,1	4,3	5,3*	-
37 < σ ≤ 53	30	Y3.a	1,9	2,1	3,0	3,8	6,4
		Y3.b	1,4	1,5	2,2	2,6	4,2
		Y3	1,6	1,8	2,6	3,2	5,3
		Y3.d	4,4*	-	-	-	-
53 < σ ≤ 74	30	Y4.a	1,4	1,7*	-	-	-
		Y4.b	1,8	2,2*	-	-	-
		Y4	1,6	2,0*	-	-	-

* Fundiu logo após esta medida de J_c

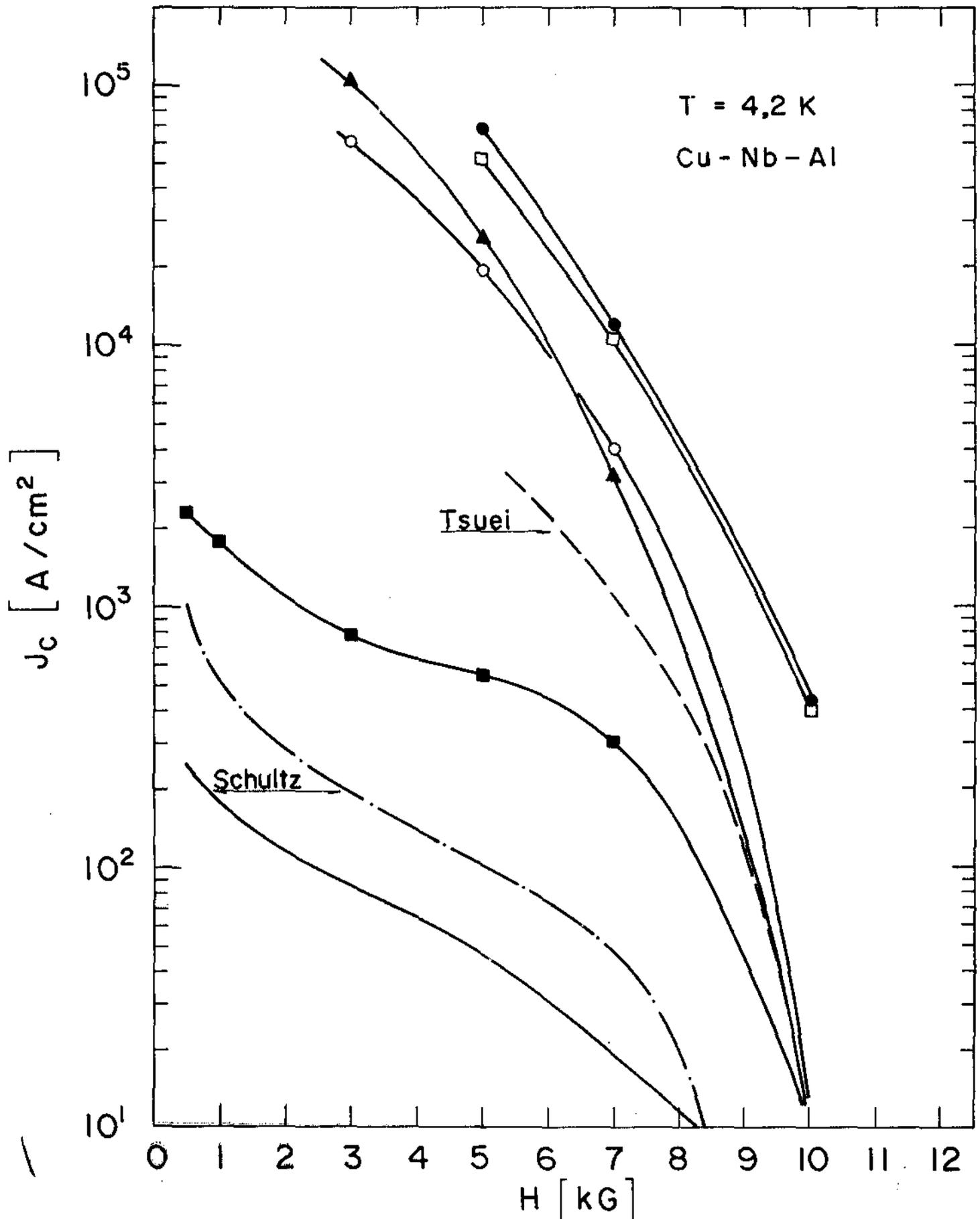


Figura IV.7 - Densidade de corrente crítica (J_c) vs. campo aplicado

(H) para as amostras de Cu-Nb-Al : ■ Cu-10%Nb-2%Al ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$); ● Cu-30%Nb-2%Al ($\sigma \leq 37 \mu\text{m}$); ▲ Cu-30%Nb-2%Al ($37 < \sigma \leq 53 \mu\text{m}$); ○ Cu-30%Nb-2%Al ($53 < \sigma \leq 74 \mu\text{m}$); □ Cu-30%Nb-2%Al ($\sigma < 74 \mu\text{m}$).

Resultados de outros autores: Tsuei/7/ — — — ; Schultz/13/ — . — . — ($A_0/A=33000$) e — — — ($A_0/A=400$).

pelo método M/P com extrusão a quente. A comparação que pode ser feita entre os nossos fios e os destes autores é limitada pois os métodos de preparação, os fatores de redução em área (A_0/A), e a composição dos fios são diferentes. Podemos no entanto constatar que:

- 1) Os fios contendo Al tiveram J_c , T_c e $H_{c2} \approx 10 - 12$ kG (extrapolação de $J_c \times H$ para altos campos) mais elevados;
- 2) Concentrações mais elevadas de Nb produzem valores mais elevados de J_c ;
- 3) Existe influência de σ em J_c (ver Tópico IV.3.3, Figura IV.10);
- 4) Os dados de Schultz e Bormann /13/ indicam que o aumento de uma ordem de grandeza no fator A_0/A causa o acréscimo de até 6 vezes em J_c ;
- 5) Nossos fios apresentaram características superiores aos de Schultz e Bormann e semelhantes aos de Tsuei.

Todas nossas amostras contendo 30% Nb

(X2, X3, X4, X5) tiveram um fator de redução em área $\frac{A_0}{A} \sim 10^3$. A amostra de 10% Nb (X1) sofreu uma redução menor $\frac{A_0}{A} \sim 3,6 \times 10^2$ (Conforme tabela III.1). Portanto nossa constatação acerca da influência da concentração de Nb e J_c deve levar em conta esta diferença no fator $\frac{A_0}{A}$, que favorece J_c mais elevados para os fios de 30% Nb. Contudo foi verificado um acréscimo de até 2 ordens de grandeza em J_c ($\sim 10^3 + \sim 10^5$ A/cm² para $H \lesssim 3$ kG) ao se aumentar de 10% Nb para 30% Nb. Este acréscimo está ~ 20 vezes acima do

que se esperaria somente para o aumento de ~ 6 vezes devido ao efeito da redução em área (Ver Figura IV.7 e IV.8, Schultz /17/). Este efeito tem sido explicado /13/ como uma consequência da maior aproximação entre os microfilamentos quando se tem um maior fator de redução em área. Dessa forma aumentam-se as pontes supercondutoras induzidas pelo efeito de proximidade, aumentando J_c . Na figura IV.8 aparecem os dados de Schultz e Bormann /17/ sobre a influência do fator de redução A_0/A em J_c , para fios de Cu - 10%Nb e Nb₃Sn.

Quanto a influência benéfica do Al, acreditamos que tenha sido uma consequência da desoxigenação das partículas de Nb (conferir Capítulo III.2). Assim, durante a laminação do fio as partículas de Nb, bem dúcteis, podem formar um arranjo de microfilamentos mais regular e mais interconectado do que num fio contendo apenas Cu - Nb /10/. Nos fios de Shultz e Bormann (Cu - 10% Nb) a relevância do efeito de proximidade na condução elétrica deve ter sido o motivo dos baixos valores para J_c , H_{c2} e T_c (conferir IV.3.1).

Os altos valores de H_{c2} (10 ~ 12 kG) para nossos fios de Cu - Nb - Al devem ser consequência do estado altamente deformado dos microfilamentos supercondutores. Sabemos que H_{c2} aumenta sempre com a redução do caminho livre médio dos elétrons normais (conforme Capítulo I.2.2). Para o Nb (99,9%) não deformado encontra-se $H_{c2} = 3$ kG /3,4/.

Na figura IV.9 aparecem as curvas características, $J_c \times H$, para as amostras de Nb₃Sn. Para referência incluímos também os dados mais recentes para fios produzidos por outros métodos.

1) Método de bronze: Sanger e outros (Airco) /14/ (---, compo-

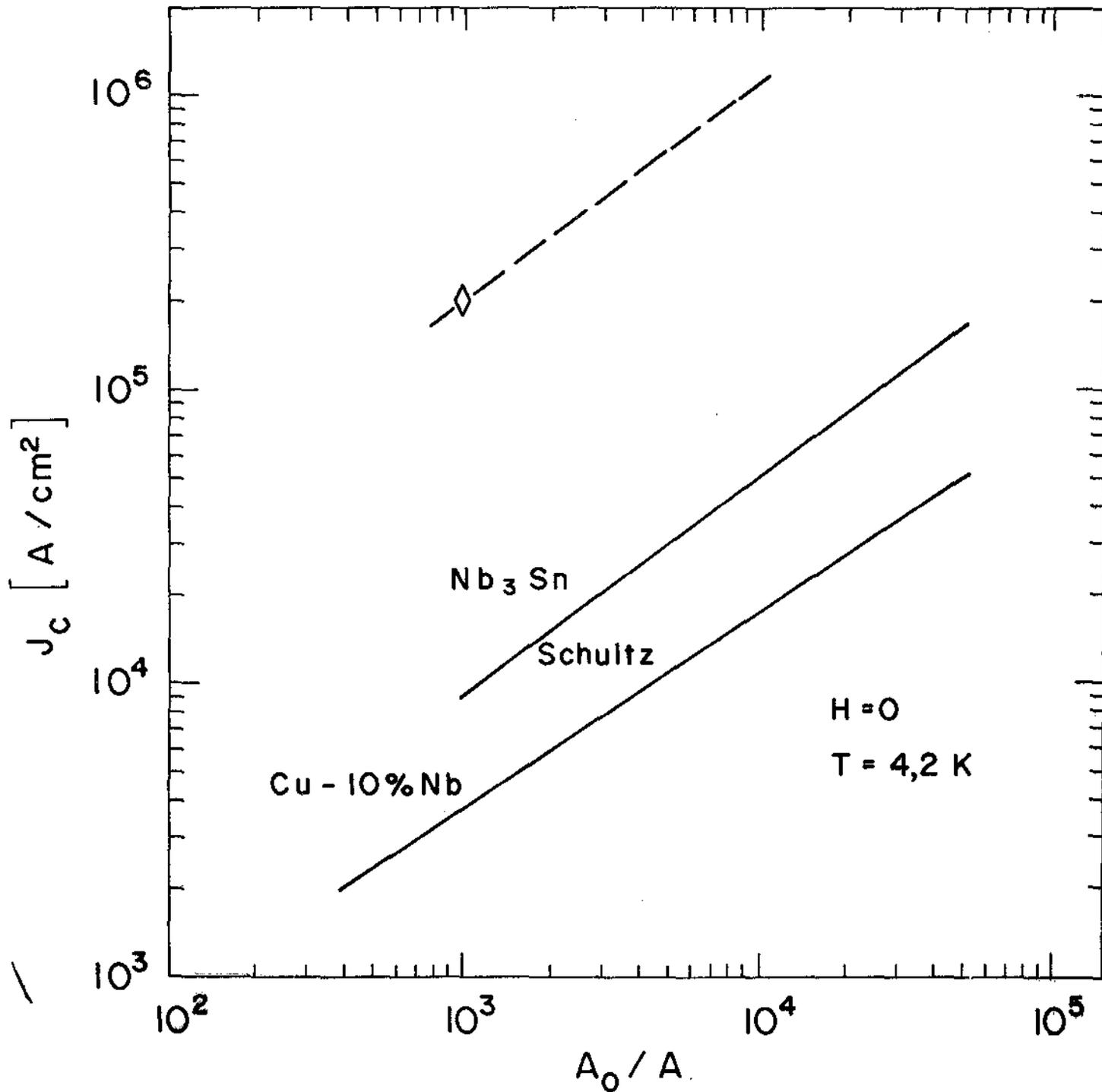


Figura IV.8 - Influência do fator de redução em área (A_0/A) na densidade de corrente crítica (J_c) (Resultados de Schultz e Börmann/17/). O ponto \diamond representa o valor médio de J_c para nossos fios de Nb_3Sn , todos com $A_0/A \sim 10^3$. A curva tracejada (— — —) é uma extrapolação para maiores valores de A_0/A .

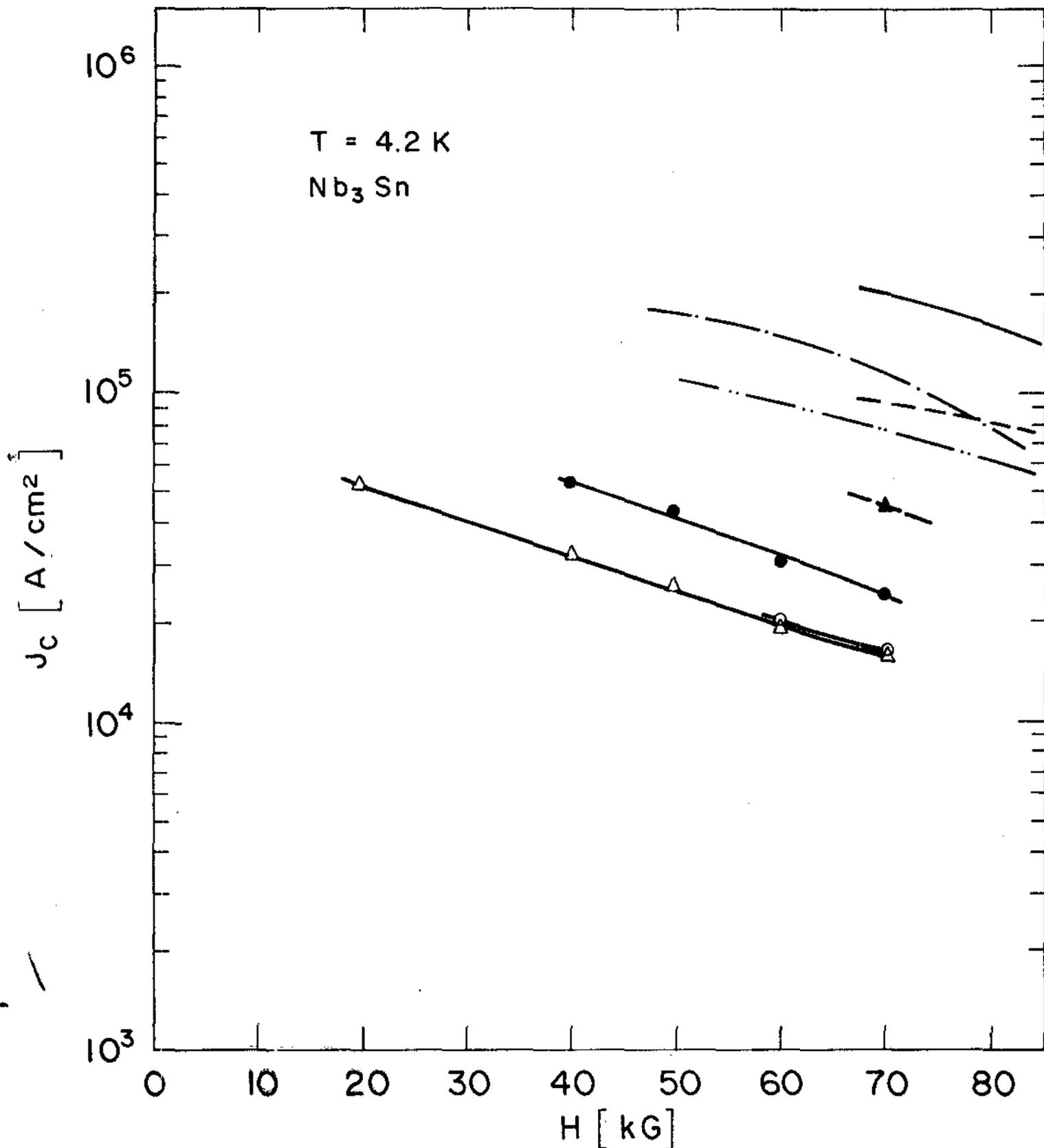


Figura IV.9 = Densidade de corrente crítica (J_c) vs. campo aplicado (H) para as amostras de Nb₃Sn : ● $\sigma \leq 37\mu\text{m}$; Δ $37 < \sigma \leq 53\mu\text{m}$; ○ $53 < \sigma \leq 74\mu\text{m}$; ▲ $37 < \sigma \leq 53\mu\text{m}$ (estanhada sem usar pasta de solda) ; Resultados de outros autores: 1) Método do bronze: — — (Sanger/14/, bronze=25%Nb); — — — (Hillmann/15/, bronze=30%Nb); 2) Método "in situ" : — — — (Spencer/16/, Cu-25%Nb) ; 3) Método de metalurgia do pó com extrusão a quente: — — — (Bormann/10/, Cu-30%Nb=2%Al)

- sição inicial: bronze + 25% Nb), Hillmann e outros (Vacuum-schmelze) /15/ (----, composição inicial: bronze + 30%Nb;
- 2) Método de fusão "in situ": Spencer e outros (Airco) /16/ (-----, composição inicial: Cu + 25% Nb);
- 3) Método de metalurgia do pó com extrusão a quente: Bormann e outros /10/ (———, composição inicial: Cu - 30%Nb-2%Al).

Constatamos que: 1) Existe influência do tamanho inicial das partículas de Nb (σ) em J_c (Ver tópico IV.3.3, Figura IV.10); 2) Dentre nossos fios, aquele estanhado sem o uso de pasta de solda (Y3d, Conforme tabela III.2) foi o que teve maior valor de J_c ; 3) Em média nossos fios apresentam valores de J_c entre 3 e 6 vezes abaixo daqueles dos outros autores. Em particular, nosso melhor resultado (amostra Y3.d) está entre 2 a 4 vezes abaixo.

O fato de nossos fios terem apresentado valores mais baixos de J_c não significa que são intrinsecamente inferiores. O fator de redução em área de nossos fios, $\frac{A_0}{A} \sim 10^3$, está uma ordem de grandeza abaixo do normalmente usado nos métodos "in situ" e metalurgia do pó com extrusão a quente /2,10,13/. Também constatamos a existência de $\sim 11\%$ da área total no centro da seção transversal do fio onde os microfíamentos de Nb não foram reagidos por falta de Sn (conferir Capítulo III.2).

Um aumento de 10^3 para 10^4 em $\frac{A_0}{A}$ produz acréscimos de ~ 6 vezes em J_c , para fios de Cu-Nb e Nb_3Sn produzidos pelo método M/P com extrusão a quente /17/ (conforme Figura IV.8). Por outro lado a reação total dos microfíamentos de Nb em nossos fios poderá contribuir com um fator:

$1/(1 - 0,11) = 1,12$ no aumento de J_c . Concluimos então que nossos fios podem atingir valores de $J_c \sim 7$ vezes acima destes que reportamos neste trabalho, comparando-se com vantagem aos resultados dos outros autores. Trabalho neste sentido já está sendo desenvolvido em nosso laboratório /18/, visando a preparação de fios de Nb_3Sn com maior fator de redução em área ($A_0/A > 10^4$) e contendo Sn suficiente para a reação total dos microfilamentos.

O efeito prejudicial em J_c devido o uso de pasta de solda no processo de estanhagem, não é conclusivo, pois apenas uma amostra (Y3.d) foi estanhada sem o uso da pasta. Entretanto suspeitamos de que a pasta de solda possa aumentar a barreira superficial contra a penetração dos átomos de Sn na amostra.

IV.3.3 - Efeito do Tamanho Inicial das Partículas de Nb

A diminuição do tamanho médio das partículas de Nb favorece dois efeitos independentes:

1) Uniformidade

É obtido um arranjo mais denso de microfilamentos uniformemente interconectados ao longo do fio. Uma evidência experimental sugestiva para este argumento está no gráfico de $\bar{u}J_c$ (fator de não-homogeneidade para J_c) X σ (Figura IV.10). O fator de não-homogeneidade foi definido em geral como:

$$\bar{u}_y = (d_y/\bar{y}) \times 100\% \quad (IV.4)$$

onde d_y é o desvio padrão para a grandeza y medida em várias amostras do mesmo fio e \bar{y} o valor médio:

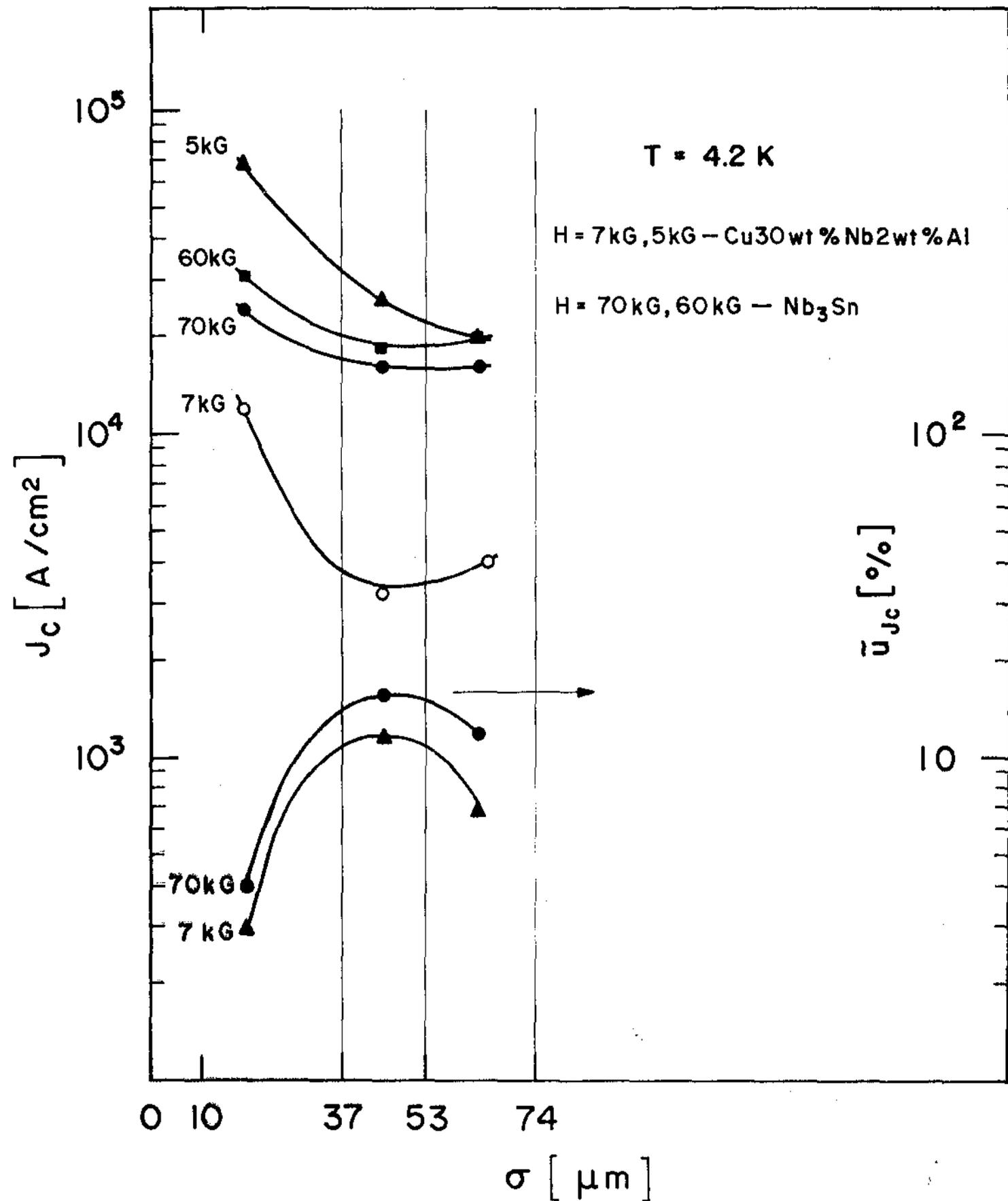


Figura IV.10 = Curvas com concavidade para cima (escala da esquerda) : densidade de corrente crítica (J_c) vs. tamanho inicial das partículas de Nb (σ).

Curvas com concavidade para baixo (escala da direita) : fator de não-homogeneidade (\bar{u}_{J_c}) vs. σ .

$$d_y = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{IV.5})$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{IV.6})$$

Calculamos \bar{u}_{T_c} e \bar{u}_{J_c} para todos nossos fios (tabelas IV.5 e IV.6). Estes cálculos carecem de significado estatístico, pois tivemos apenas 2 amostras ($N=2$) para cada fio (conferir tabelas IV.3 e IV.4). Entretanto é bem sugestivo o fato de \bar{u}_{J_c} diminuir com o decréscimo de σ , para todos os fios. As variações de \bar{u}_{J_c} excedem claramente o erro no processo de medida de J_c (~5%). Portanto estas variações podem de fato serem tomadas como devido a não-uniformidade entre as diferentes amostras.

2) Estabilização

A estabilização intrínseca (adiabática e dinâmica) é favorecida com a redução do diâmetro dos microfilamentos (d) (Conforme Capítulo I.2.4):

$$J_m \leq \frac{3 \times 10^9}{4 \pi} c \left| \frac{dJ_c}{dT} \right|^{-1} \frac{1}{d^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{critério} \\ \text{adiabático} \end{array} \right\} \quad (\text{IV.7})$$

$$J_m \leq 8 \left(\frac{ks}{\rho} \right) \left(\frac{1 - \lambda_s}{\lambda_s} \right) \left| \frac{dJ_c}{dT} \right|^{-1} \frac{1}{d^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{critério} \\ \text{dinâmico} \end{array} \right\} \quad (\text{IV.8})$$

Onde c é o calor específico do fio, ks é a condutividade térmica do material supercondutor, λ_s é a fração de supercondutor, e ρ é a resistividade da matriz normal na temperatura de uso do fio.

Lévando-se em conta que apenas d varia nos fios de diferentes σ ($\sigma = \left(\frac{A_0}{A} \right)^{1/2}$) d) poderemos reescrever as equa-

TABELA IV.5 - Não-uniformidade nos parâmetros supercondutores para as amostras de Cu - Nb - Al

A M O S T R A			d_{Tc} (K)	$d_{Jc(7kG)}$ ($10^3 A/cm^2$)	$d_{Jc(5kG)}$ ($10^3 A/cm^2$)	\bar{u}_{Tc} (%)	$\bar{u}_{Jc(7kG)}$ (%)	$\bar{u}_{Jc(5kG)}$ (%)
Composição (em peso)	Pô de Nb (μm)	RÓTULO						
Cu-10%Nb-2%Al	$\sigma \leq 37$	$\bar{X1}$	0,19	0,03	0,11	2,1	10	20
Cu-30%Nb-2%Al	$\sigma \leq 37$	$\bar{X2}$	0,02	0,35	9,00	0,2	3	13
	$37 < \sigma \leq 53$	$\bar{X3}$	0,07	0,40	3,70	0,7	12	14
	$53 < \sigma \leq 74$	$\bar{X4}$	0,08	0,30	2,90	0,8	7	15
	$\sigma \leq 74$	$\bar{X5}$	0,07	-	-	0,7	-	-

TABELA IV.6 - Não-uniformidade nos parâmetros supercondutores
para as amostras de Nb_3Sn

A M O S T R A		d_{Tc}	$d_{Jc(70kG)}$	$d_{Jc(60kG)}$	\bar{u}_{Tc}	$\bar{u}_{Jc(70kG)}$	$\bar{u}_{Jc(60kG)}$
Pô de Nb (μm)	RÔTULO	(K)	($10^4 A/cm^2$)	($10^4 A/cm^2$)	(%)	(%)	(%)
$\sigma \leq 37$	$\bar{Y}2$	0,00	0,10	0,07	0,0	4	2
$37 < \sigma \leq 53$	$\bar{Y}3$	0,00	0,25	0,30	0,0	16	17
$53 < \sigma \leq 74$	$\bar{Y}4$	0,10	0,20	0,25	0,0	12	12

ções acima:

$$J_m \leq \frac{C_1}{d^2} \quad (\text{adiabático}) \quad (\text{IV.9})$$

$$J_m \leq \frac{C_2}{d^2} \quad (\text{dinâmico}) \quad (\text{IV.10})$$

Com as constantes C_1 e C_2 em geral diferentes, sendo determinadas pelos materiais e pela preparação especial de cada fio. A constante de menor valor corresponderá ao critério obedecido. Em alguns casos estas constantes chegam a ter valores próximos (ex: fios de NbTi, $C_1 \sim 1,2 \times 10^3 \text{ A}$ e $C_2 \sim 2,4 \times 10^3 \text{ A} / 12/$) satisfazendo simultaneamente os dois critérios de estabilização.

No caso de nossos fios de Nb_3Sn os resultados de $J_c \times \sigma$ (Figura IV.10) seguem qualitativamente as equações discutidas acima, com J_c crescendo para os fios com microfilamentos de menor diâmetro. Uma análise quantitativa absoluta não é ainda possível por não dispormos de todos os dados necessários para o cálculo de C_1 e C_2 .

Entretanto uma análise comparativa com fios multifilamentares de NbTi e Nb_3Sn (método do bronze) é apresentada na tabela IV.7. Os valores de J_c ($H=50\text{kG}$, $T = 4,2\text{K}$) e d são os tipicamente encontrados na literatura /2,23/. Fizemos uma estimativa para o valor de J_c que podemos esperar para nossos fios ($\sim 2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$), preparados pelo método de metalurgia do pó (M/P), supondo: 1) Que eles tenham uma razão matriz/supercondutor ~ 2 , como o fio típico de Nb_3Sn preparado pelo método do bronze. Neste caso as constantes C_1 e C_2 (conforme equações IV.9 e IV.10) serão aproximadamente iguais para os fios preparados pelos dois métodos; 2) Que

TABELA IV.7 - Comparação entre fios típicos de NbTi, Nb₃Sn (método do bronze) e Nb₃Sn (metalurgia do pó) com respeito a estabilização intrínseca

Estabilização Intrínseca		
F I O S	$J_c (H = 50 \text{ kG}, T = 4,2\text{K})$ [A/cm ²]	d [μm]
NbTi típico	$\sim 10^5$	~ 10
Nb ₃ Sn típico (Método do Bronze)	$\sim 2 \times 10^5$	~ 10
Nb ₃ Sn (Metalurgia do Pó)	$\sim 2 \times 10^7$	~ 1

o fator limitante para a densidade de corrente crítica se ja unicamente as instabilidades decorrentes do movimento de fluxões; 3) $d \sim 1 \mu\text{m}$.

Levando em conta as suposições acima podemos escrever (conferir tabela IV.7):

$$J_c^{\text{bronze}} \sim C/10^2 \quad (\text{IV.11})$$

$$J_c^{\text{M/P}} \sim C \quad (\text{IV.12})$$

Daí:

$$J_c^{\text{M/P}} \sim J_c^{\text{bronze}} \times 100 \quad (\text{IV.13})$$

$$J_c^{\text{M/P}} \sim 2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$$

O resultado acima é uma perspectiva otimista, decorrente exclusivamente da presença de microfilamentos muito finos ($\leq 1 \mu\text{m}$), facilmente obtidos pelo método de preparação que desenvolvemos.

O efeito de σ em J_c por nós observado deve estar correlacionado com a influência do fator de redução $\frac{A_0}{A}$, já mencionado por outros autores /17/. Esperamos que um fio preparado com o uso de pó bem fino de Nb ($< 37 \mu\text{m}$) tenha propriedades semelhantes as de outro fio preparado com o uso de pó mais grosso (ex: $53 < \sigma < 74$) desde que este último tenha um maior fator de redução em área. Entretanto uma correlação quantitativa não seria de fato tão direta e simples, pois outros fatores dependentes do grau de deformação mecânica teriam de ser considerados. Por exemplo a intensidade da força de aprisionamento dos fluxões ($\vec{F}_p = \vec{J}_c \times \vec{B}$) é fortemente dependente do estado de deformação dos microfilamentos supercondutores (conferir Capítulo I.2.3).

A independência de T_c com σ (Figura IV.6) foi interpretada como normal, tendo em conta que nestes fios o efeito de proximidade não tem relevância, e as dimensões dos microfiosamentos estão acima daquelas requeridas ($< 10 \xi_0$) para variações em T_c devido a "efeitos de tamanho" /19/ por exemplo: $10 \xi_0 \text{ Nb}_3\text{Sn} \approx 0,1 \mu\text{m}$.

IV.3.4 - Propriedades Mecânicas

Para o fio de Cu - 30% Nb - 2% Al ($\sigma < 37 \mu\text{m}$) foi medida a curva de tensão (τ) x deformação (ϵ) até a ruptura, usando uma máquina Instron (Model 1130) /20/. O resultado apresentado na figura IV.11 corresponde à média entre 2 amostras do fio (~ 5 cm cada). Apresentamos também o resultado de Bevk e outros /21/ para um fio de Cu - 18,2% Nb preparado pelo método de fusão "in situ". As curvas τ x ϵ são semelhantes, entretanto o fio de Bevk apresenta tensões mais elevadas no estágio de endurecimento e uma maior deformação até a ruptura (conferir tabela IV.8). A resistência mecânica de um composto reforçado com filamentos é geralmente predita pela regra da mistura /21/:

$$\sigma_{c,UTS} = \sigma_{f,UTS} V_f + \sigma_m V_m \quad (\text{IV.14})$$

onde $\sigma_{c,UTS}$ e $\sigma_{f,UTS}$ são as tensões máximas até a ruptura para o fio composto (c) e para os filamentos (f). V_f e V_m são as frações volumétricas de cada um. σ_m é a tensão de escoamento da matriz na deformação $\epsilon_{c,UTS}$ onde ocorre a ruptura. Em nosso caso $\sigma_{f,UTS} = \sigma_{\text{Nb},UTS}$, $\sigma_m = \sigma_{\text{Cu},UTS}$, $V_{\text{Nb}} \approx 0,6$ e $V_m \approx 0,4$ (conforme tabela III.1). Os valores de $\sigma_{\text{Nb},UTS}$ e

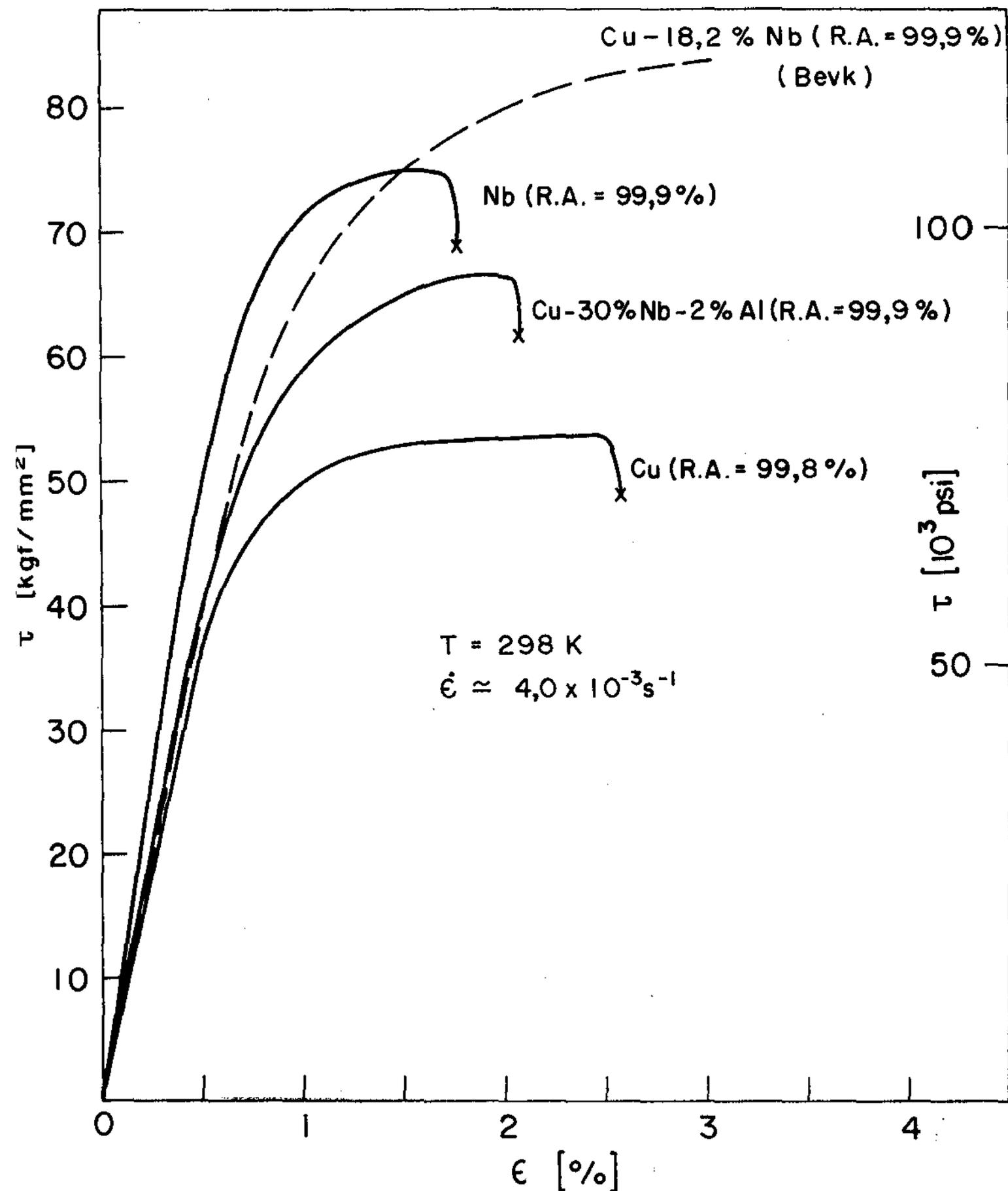


Figura IV.11 = Curvas de tensão (τ) vs. deformação (ϵ) até a ruptura (X) obtidas em testes de tração (cf. tabela IV.8) . Resultado de Bevk/21/ para fios de Cu-18,2%Nb: — — —

$\sigma_{Cu_{uTS}}$ foram obtidos das curvas $\tau \times \epsilon$ (Figura IV.11) medidas em fios de Nb puro e Cobre puro, laminados inicialmente até atingirem uma redução percentual em área ($\frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$) de $\sim 99,9\%$. Estes fios de Cu e Nb tiveram a mesma procedência que os pós usados na obtenção do fio de Cu - 30%Nb - 2%Al.

Na tabela IV.8 apresentamos vários parâmetros característicos obtidos nos testes mecânicos.

Verificando a regra da mistura:

$$\begin{aligned}\sigma_{Cu_{uTS}} &\approx 75,0 \times 0,6 + 53,7 \times 0,4 \\ \sigma_{Cu_{uTS}} &\approx 66,5 \quad (\text{kgf/mm}^2) \quad (\text{IV.15})\end{aligned}$$

Que concorda muito bem com o valor de σ_{uTS} medido para o fio de Cu - 30%Nb - 2%Al (Conforme tabela IV.8). Aparentemente a adição de 2% Al teve pequena influência no comportamento mecânico do fio.

Para os fios de Cu - Nb submetidos a altíssimas taxas de redução em área ($\sim 99,999\%$) foi observado /21/ um aumento anômalo de $\sigma_{uTS} \sim 4$ vezes acima do valor previsto pela regra da mistura ($\sim 224 \text{ kgf/mm}^2$). Neste caso obteve-se microfíamentos de Nb extremamente finos ($d < 0,1 \mu\text{m}$). A interpretação é de que os microfíamentos atuariam como barreiras contra o movimento de deslocções da matriz, enquanto que a resistência dos próprios filamentos seria de importância secundária /21/.

Nossas amostras de Nb_3Sn (tabela III.2) ficaram bem rígidas, quebrando-se para raios de curvatura $r \leq 6 \text{ cm}$ (Figura IV.12). Uma regra prática /22/ que prescreve o raio de curvatura mínimo ser ~ 60 vezes o diâmetro do fio

TABELA IV.8 - Parâmetros característicos dos testes de tração mecânica

A M O S T R A	R.A. (%)	a_0 (mm ²)	l_0 (mm)	E (10 ³ kgf/mm ²)	σ_{uTS} (kgf/mm ²)	ϵ_{uTS} (%)	$\dot{\epsilon}$ (10 ⁻³ s ⁻¹)
Nb	99,9	0,49	45,0	10,7 (10,5)*	75,0 (60,0)*	1,7 (5,0)*	3,7
Cu	99,8	0,40	40,0	7,2 (11,9)*	53,7 (52,7)*	2,5 (2,5)*	4,1
Cu-30%Nb-2%A1 ($\sigma < 37\mu\text{m}$)	99,9	0,35	38,0	8,5	66,4	2,1	4,3
Cu-18,2%Nb Bevk/21/	99,9	0,20	20,0	8,3	84,3	3,0	0,2

* Extraído do "ASM Metals Handbook vol. 1, 88th edition"

R.A. = redução percentual em área;

a_0 = área da seção transversal inicial da amostra de teste;

l_0 = comprimento inicial de referência da amostra de teste;

E = módulo de elasticidade (Young);

σ_{uTS} = tensão máxima até a ruptura;

ϵ_{uTS} = deformação máxima até a ruptura;

$\dot{\epsilon}$ = velocidade de deformação.

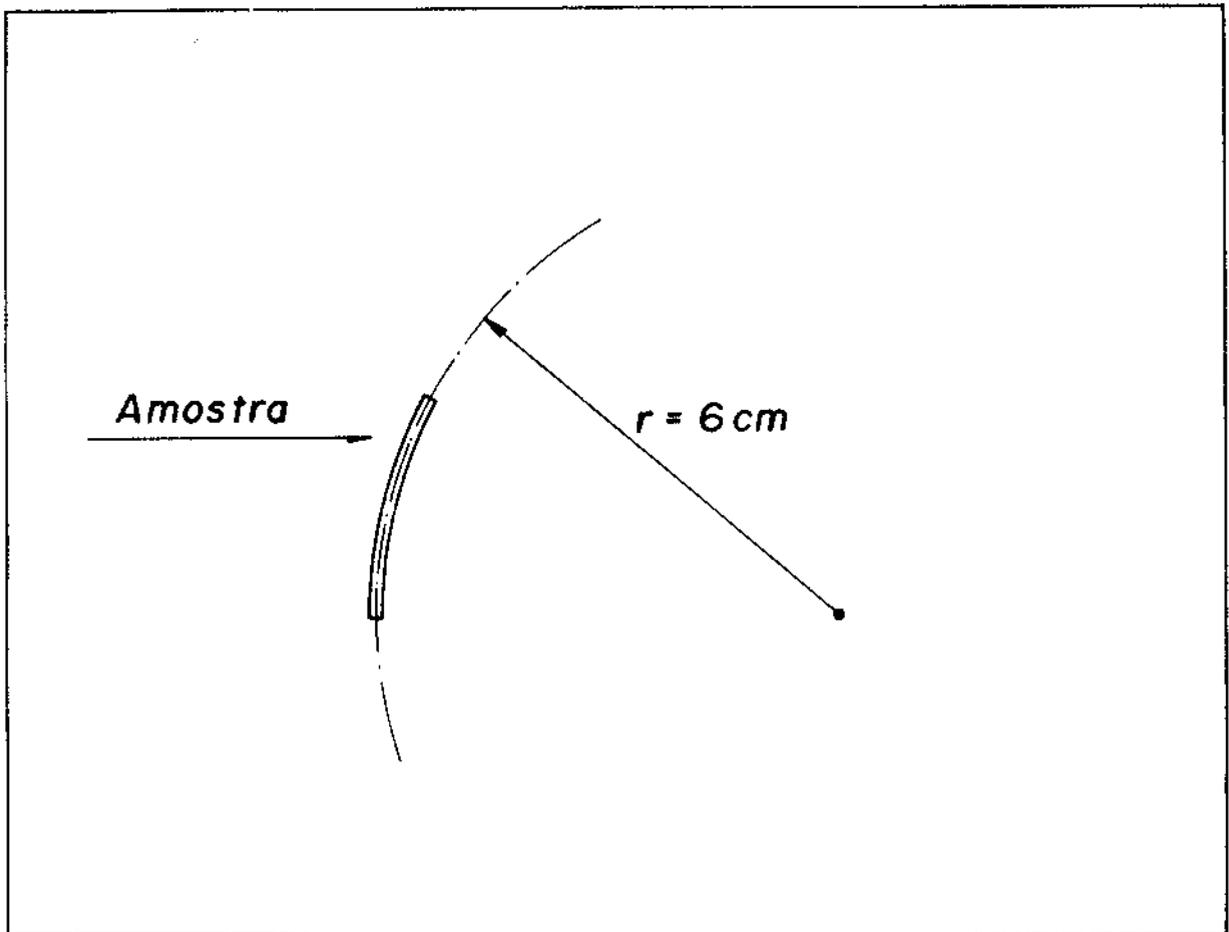


Figura IV.12 - Raio de curvatura mínimo para as amostras de Nb_3Sn

de Nb_3Sn , prevê em nosso caso $r \sim 3,6$ cm. Entretanto esta regra prática se aplica para fios convencionais, onde a razão matriz/supercondutor ≥ 2 . Em nossos fios esta razão foi muito baixa (matriz/supercondutor $\approx 0,7$), levando a uma fração volumétrica de microfilamentos de $Nb_3Sn \sim 2$ vezes maior que o convencional. Como o composto Nb_3Sn é a causa da fragilidade do fio (Capítulo I), é natural que nossos fios tenham exigido um raio de curvatura mínimo de maior valor. Portanto para se obter fios de Nb_3Sn mais flexíveis, torna-se necessário: 1) Introduzir mais cobre na composição inicial, (exemplo: Cu - 15%Nb - 2% Al); 2) Trefilar os fios de Cu-Nb-Al até pequenos diâmetros ($\sim 0,1$ mm) /18/.

REFERÊNCIAS (CAPÍTULO IV)

- / 1/ J.P. Harbison and J. Bevk, J. Appl.Phys. 48(12) 5180 (1977).
- / 2/ IEEE Trans. Magn. MAG-11(2) (1975), MAG-13 (1) (1977), MAG-15(1) (1979), MAG-17 (1) (1981) - Nestes Volumes da conferência bienal de supercondutividade aplicada (APS) Aparecem vários artigos sobre fios supercondutores e definições de termos básicos.
- / 3/ O.F.de Lima, Tese de Mestrado, UNICAMP (1977).
- / 4/ B.W. Roberts, Properties of Selected Superconductive Materials, Nat.Bur. Stand. (US), Tech. Note 983 (1978)
- / 5/ J.D. Livingston and H.W. Schadler, Progr. Mater.Sci. 12, 183 (1964).
- / 6/ G. Deutscher and P.G. de Gennes, Superconductivity, Vol. 2, editor: Parks, p. 1005 (1969).
- / 7/ C.C. Tsuei, J. Appl. Phys. 45 (3), 1385 (1974)
- / 8/ T. Luhman, Metallurgy of A 15 Conductors, Treatise on Materials Science and Technology, Vol.14, p.256, Academic Press (1979).
- / 9/ E. Gregory, W.G. Marancik and F.T. Ormand, IEEE Trans. Magn. MAG- 11(2), 295 (1975).
- /10/ R. Börmann, H.C. Freyhardt and H.Bergmann, Appl.Phys. Lett. 35(12), 944 (1979).
- /11/ G.H. Morgan, J. Appl. Phys. 41, 3673 (1970).

- /12/ Superconducting Applications Group. Rutherford Lab. Chilton, Berks, J. Phys. D 3(11), 1517 (1970).
- /13/ L. Schultz and R. Bormann, J. Appl. Phys. 50(1), 421 (1979).
- /14/ P.A. Sanger, E. Adam, E. Ioriatti and S. Richards, IEEE Trans. Magn. MAG-17(1), 666 (1981).
- /15/ H. Hillmann, H. Kuckuck, E. Springer, H.J. Wisse, M. Wilhelm, K. Wohlleben, IEEE Trans. Magn. MAG-15(1), 205 (1979).
- /16/ C.R. Spencer, E. Adam, E. Gregory, W. Marancik, and C. Z. Rosen, IEEE Trans. Magn. MAG-17(1), 257 (1981).
- /17/ L. Schultz, R. Bormann and H.C. Freyhardt, IEEE Trans. Magn. MAG-15(1), 94 (1979).
- /18/ A.T. de Rezende, Tese de Mestrado (em preparação), UNICAMP.
- /19/ W. Silvert and A. Singh, Phys. Rev. Lett. 28(4), 222 (1972).
- /20/ Agradeço ao Dr. J. Ignácio (Faculdade de Eng. Agrícola UNICAMP) e ao Silvio L.H.(Fac. Eng. Alimentos UNICAMP) pela ajuda no uso da máquina Instron.
- /21/ J. Bevk, J.P. Harbison and J.L.Bell, J. Appl. Phys. 49 (12), 6031 (1978).
- /22/ T. Luhman and D. Dew-Hughes (ed), Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 14, p.239, Academic Press (1979).

V - CONCLUSÃO

Desenvolvemos um novo método de preparação de fios multifilamentares de $\text{Cu-Nb}_3\text{Sn}$, baseado na metalurgia do pó. Este método permitiu-nos obter fios com densidades de microfios da ordem de 40000 microf./ mm^2 . A análise metalográfica de várias amostras mostrou que a matriz de cobre sofreu uma redução em área ~ 2,5 vezes maior que as partículas de Nb distribuídas na matriz. Isto levou a uma baixa razão matriz/supercondutor (~ 0,7) no fio final.

Os fios de Cu-x\%Nb-2\%Al ($x = 10, 30$) apareceram neste trabalho principalmente como um passo intermediário na obtenção dos fios de Nb_3Sn . As propriedades supercondutoras ($T_c, J_c \times H$), mecânicas ($\tau \times \epsilon$) e a resistividade elétrica (ρ) para fios de Cu-Nb-Al foram as normalmente esperadas. O interesse prático destes fios é muito restrito, devido seu baixo campo crítico $H_{c2} \sim 12\text{kG}$.

Os fios de Nb_3Sn apresentaram altos valores de $T_c \sim 17,9\text{K}$, próximos do valor para a fase A15 pura (18,3K). Isto prova o êxito do tratamento térmico de difusão e reação do Sn que, pela primeira vez, foi usado em nosso trabalho: $200^\circ\text{C}/1\text{ h} \rightarrow 300^\circ\text{C}/6\text{ h} \rightarrow 500^\circ\text{C}/20\text{ h} \rightarrow 700^\circ\text{C}/30\text{ h}$.

A densidade de corrente crítica, J_c , para os fios de Nb_3Sn ($\sim 5 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ em $H = 50\text{kG}$, $T = 4,2\text{K}$) apresentou valores ~ 4 vezes abaixo dos melhores resultados da literatura, para fios preparados por outros métodos. Concluímos que esta diferença teve duas causas:

- (1) - O baixo fator de redução em área ($\frac{A_0}{A} \sim 10^3$) de nossos fios;
- (2) - A reação incompleta dos microfios de Nb por insu

ficiência de Sn. Nossa estimativa, considerando um fator $A_0/A \sim 10^4$ e a introdução de Sn suficiente para a completa reação, prevê a obtenção de fios com $J_c \sim 7$ vezes maiores que os atuais. Em nosso laboratório já está em andamento um trabalho com este objetivo /1/. Nestes novos fios de Nb_3Sn a razão matriz/supercondutor será > 2 , a fim de garantir maior flexibilidade mecânica e estabilização térmica.

Neste trabalho foi demonstrado pela primeira vez a influência do tamanho inicial das partículas de Nb, σ , em J_c . Obtivemos evidência experimental de que J_c aumenta com a diminuição de σ . Isto ocorre devido:

- (1) - A obtenção de uma distribuição mais uniforme e interconectada dos microfilamentos;
- (2) - Maior estabilização intrínseca do fio

Considerando um fio preparado pelo nosso método, porém com a razão matriz/supercondutor ~ 2 e $A_0/A \geq 10^4$ ($d \leq 1\mu m$) podemos prever $J_c \sim 2 \times 10^7$ A/cm² em $H = 50$ kG e $T = 4,2$ K. Este valor de J_c está mais de uma ordem de grandeza acima dos correntemente apresentados na literatura. Em termos práticos isto significa uma redução de mais de 10 vezes na quantidade de fio supercondutor requerida em aplicações que dependam diretamente do valor de J . Por exemplo, o campo no interior de um magneto tipo solenóide é dado por /2/:

$$H_0 = J \lambda r_i F(\alpha, \beta) \quad [CGS]$$

(V.1)

$$F(\alpha, \beta) = \frac{4\pi\beta}{10} \ln \frac{\alpha + (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}}{1 + (1 + \beta^2)^{1/2}}$$

onde J é a densidade de corrente no fio supercondutor, λ é o "fator de empacotamento" do enrolamento, r_i é o raio interno do solenóide e $F(\alpha, \beta)$ é um fator exclusivamente dependente da geometria do magneto ($\alpha = r_{ext}/r_i$; $\beta = L/2r_i$, onde r_{ext} = raio externo e L = comprimento do solenóide) (ver Figura V.1).

O comprimento total de fio consumido no enrolamento, ℓ , é /2/:

$$\ell = nr_i^3 v(\alpha, \beta) \quad (V.2)$$

onde n é o número de espiras por cm^2 ($n = \lambda/a$, a = área da seção transversal do fio) e $v(\alpha, \beta)$ é o volume mínimo de fio, dependente de $F(\alpha, \beta)$ (ver Figura V.2).

Portanto, usando-se um fio de maior J_c constatamos que:

- (1) - Pode-se construir magnetos de campo mais elevado (equação V.1);
- (2) - Para um campo máximo especificado, é menor o comprimento de fio gasto pois $F(\alpha, \beta)$ deve diminuir com o aumento de J_c (equação V.1) o que acarreta diminuição em $v(\alpha, \beta)$ (Figura V.2) e ℓ (equação V.2). Neste exemplo consideramos r_i e λ constantes.

Para finalizar desejo dizer que o assunto deste trabalho é muito vasto e interdisciplinar, englobando desde a supercondutividade básica até a metalurgia física e técnicas de conformação de materiais. Certamente alguns tópicos não foram extensivamente explorados e outros talvez nem abordados. Consideramos ter dado o primeiro passo no estudo sistemático dos fios supercondutores multifilamentares de Nb_3Sn . A pesquisa continua.

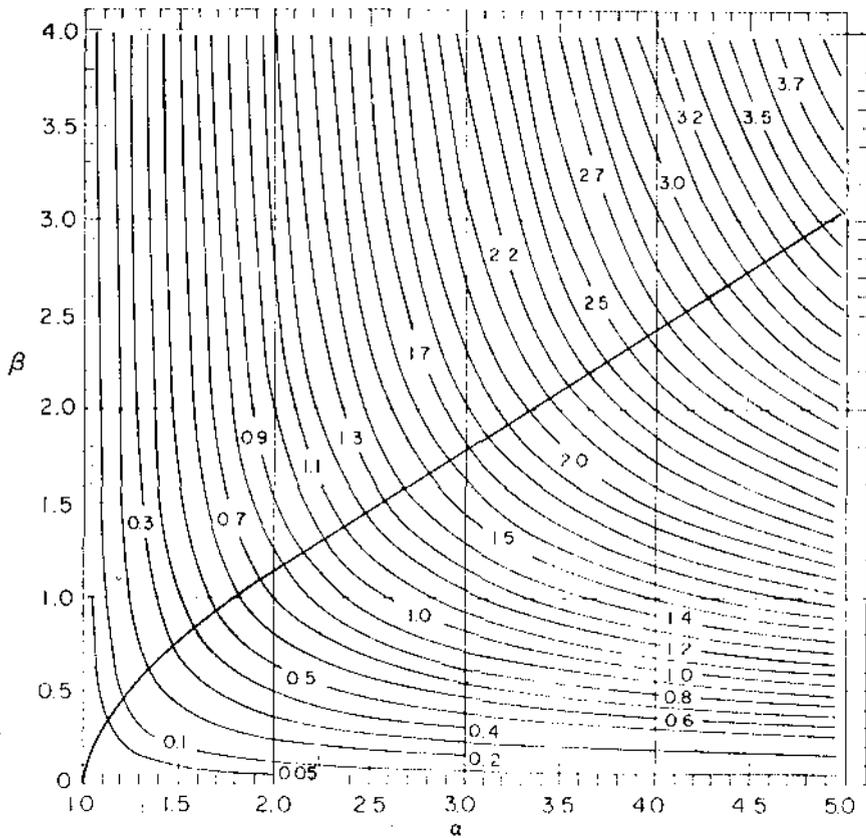


Figura V.1 - Gráfico da função $F(\alpha, \beta)$ dependente dos fatores geométricos adimensionais $\alpha = r_{\text{ext}}/r_i$ e $\beta = L/2r_i$. Cada curva corresponde a um valor constante de $F(\alpha, \beta)$ que vem indicado no gráfico/2/

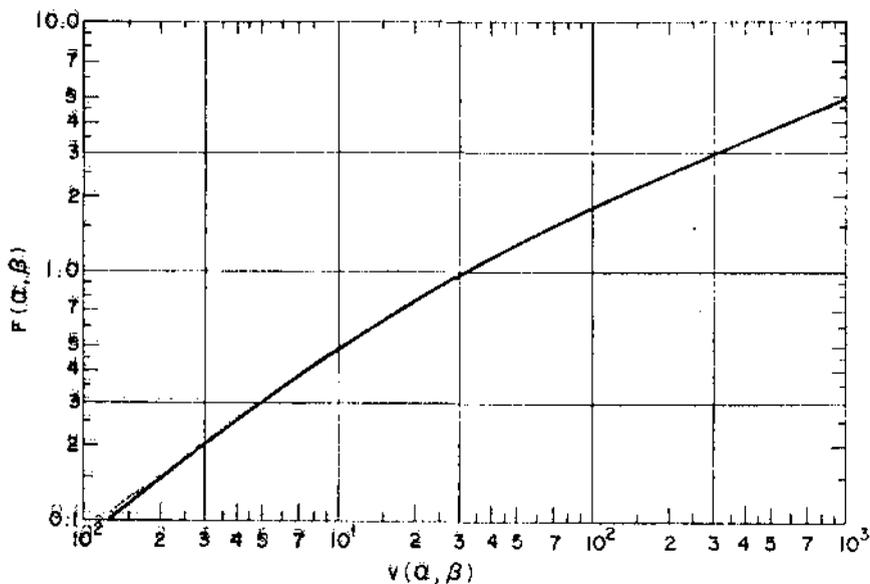


Figura V.2 = Volume mínimo de fio supercondutor necessário para satisfazer um dado valor constante para o fator $F(\alpha, \beta)$ /2/

REFERÊNCIAS (CAPÍTULO V)

- /1/ A.T. de Rezende, Tese de Mestrado (em preparação), UNICAMP.
- /2/ D.B. Montgomery, "Solenoid Magnet Design", Wiley
(Interscience), New York (1969).

APÊNDICE I

HOMOGENEIDADE EM MISTURAS BINÁRIAS DE PÓS

Introdução

A mistura bem homogênea dos pós constituintes de uma liga é um fator decisivo para a uniformidade de suas propriedades finais. Entretanto, uma perfeita mistura de pós muito finos ($<40 \mu\text{m}$) é praticamente impossível se usarmos os meios comuns de simples agitação. Isto porque há forte aglutinação de partículas.

Desenvolvemos em nosso laboratório (Baixas Temperaturas, I.F. - UNICAMP) um novo tipo de misturador de pós que tem se mostrado muito útil na preparação de ligas supercondutoras de Cu - Nb por metalurgia do pó. O misturador consiste de um tubo de vidro com reentrâncias em forma de pinos, que atuam como obstáculos ao se agitar a mistura, girando o tubo. Na figura A.1 apresentamos um desenho esquemático deste misturador.

Foi realizada a caracterização quantitativa do desempenho do nosso misturador, analisando-se a dependência do "grau de homogeneidade da mistura" (h_N) com o "número de voltas" dadas.

Teoria

Nas fórmulas que seguem abaixo estamos considerando uma mistura binária de pós. Todas as medidas e cálculos serão efetuados com respeito a um dos pós constituintes da mistura. É irrelevante qual componente estará sendo analisa-

da pois são complementares.

O grau de homogeneidade da mistura, h_N , será uma variável estatística, calculada em sucessivos estágios da mistura (N) pela seguinte fórmula:

$$h_N = \frac{\sigma_0 - \sigma_N}{\sigma_0} \quad (\text{A.1})$$

com

$$\sigma_N = \left[\frac{1}{10} \left(\sum_{i=1}^{10} C_{Ni}^2 \right) - (\bar{C}_N)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

onde

$$\bar{C}_N = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} C_{Ni} \quad (\text{A.3})$$

\bar{C}_N é a concentração média do pó analisado sobre um conjunto de 10 pequenas amostras (~0,1g) de concentrações C_{Ni} ($i=1, 10$), coletadas aleatoriamente no volume da mistura.

A nossa definição de grau de homogeneidade se baseia no desvio padrão (σ) da concentração para um conjunto de amostras. Este é um procedimento usual /1/ embora não exista ainda uma definição única de uso generalizado.

Na equação A.1 σ_0 significa o desvio padrão para o estágio inicial ($N=0$) em que os pós estão ainda completamente separados. σ_0 pode ser calculado teoricamente, conhecidas as densidades e massas dos pós da mistura.

Cálculo de σ_0

Consideremos que no estágio inicial ($N = 0$) os pós da mistura binária sejam derramados sobre uma folha de papel, para a coleta de amostras. Neste estágio os pós ainda

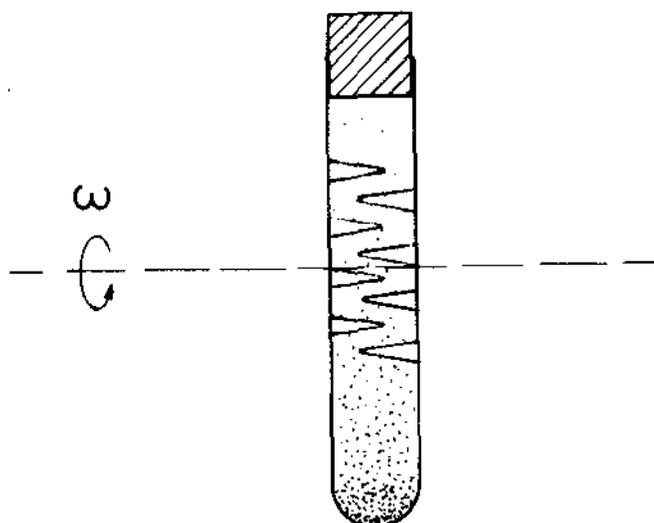


Figura A.1 - Desenho esquemático do misturador de pões

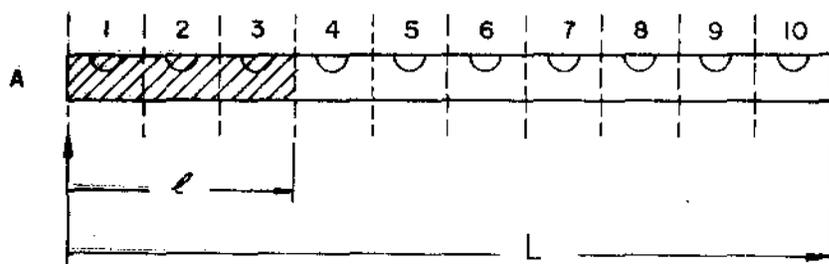


Figura A.2 - Desenho esquemático de uma coluna de pões para coleta das amostras

se encontram perfeitamente separados (Figura A.2).

Na figura A.2 os semicírculos numerados de 1 a 10 representam as pequenas amostras coletadas para análise nos 10 setores igualmente espaçados (~ 3 cm), ao longo do comprimento total L (~ 30 cm). " ℓ " é o comprimento onde se encontra o pó a ser analisado (hachuriado) e "A" é a seção transversal da coluna uniforme de pós.

Usando a equação A.2, para $N = 0$:

$$\sigma_0 = \left[\frac{1}{10} \left(\sum_{i=1}^{10} C_{oi} - (\bar{C}_0)^2 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

Onde $C_{oi} = 1$ para as amostras coletadas nos setores do comprimento " ℓ ", e $C_{oi} = 0$ para as restantes.

O número de setores (s) incluídos no comprimento " ℓ " será calculado por:

$$s = \frac{\ell}{L} \quad (\text{A.5})$$

Na verdade o número de setores é dado pelo inteiro mais próximo de " s ". O erro cometido nesta avaliação será tanto menor quanto maior for o número de amostras coletadas para análise. Contudo, isto é irrelevante para o presente cálculo teórico. Estamos interessados apenas em estimar um valor para σ_0 , que seja conveniente para a definição do zero da função h_N , na equação A.1.

A concentração inicial média será:

$$\bar{C}_0 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} C_{oi} = \frac{\ell}{L} \quad (\text{A.6})$$

Usando (A.4), (A.5) e (A.6) podemos escrever:

$$\sigma_o = \frac{\ell}{L} \left(\frac{L}{\ell} - 1 \right)^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

Entretanto

$$\ell = \frac{m}{\rho A} \quad \text{e} \quad L = \frac{m^* + \rho^* A \ell}{\rho^* A} \quad (\text{A.8})$$

Com "m" e "ρ" representando a massa e a densidade do p̄o a ser analisado.

"m*" e "ρ*" se referem a outro p̄o da mistura.

Usando (A.8) poderemos então expressar σ_o em função das massas e densidades dos p̄os:

$$\sigma_o = \frac{\sqrt{\alpha}}{1+\alpha} \quad (\text{A.9})$$

$$\alpha \equiv \left(\frac{\rho}{\rho^*} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right)$$

Resultados e Discussão

Testamos o desempenho do misturador usando 200 g de uma mistura Cu - 10%Nb de p̄os com partículas < 37 μm. Para coletar as 10 amostras de cada estágio a mistura era derramada sobre uma folha de papel (30 cm) formando uma coluna horizontal uniforme. As amostras eram coletadas aleatoriamente. Em seguida, voltava-se a mistura para dentro do misturador e continuava-se a girar até o novo estágio (N) onde seriam coletadas novas amostras. Foram coletadas amostras nos estágios N = 1, 3, 5, 7, 11, 15, 25, 31, 45, 65, 95.

Utilizamos um método gravimétrico para determinar a concentração de cobre em todas as amostras coletadas.

Cada amostra foi colocada em um pequeno tubo de vidro e pesada numa balança analítica de alta precisão (10^{-5} g). Em seguida adicionávamos 1 ml de solução aquosa de HNO_3 para atacar todo o cobre. Terminado o ataque o volume do tubo de vidro era completado (~ 5 ml) com água destilada. Esperávamos 5 minutos para a decantação das partículas de Nb, para então derramar fora o líquido, entornando o vidro lentamente. O tubo de vidro contendo somente pó de Nb úmido era secado numa estufa, sendo em seguida pesado novamente na balança analítica. A diferença de peso, com respeito a pesagem inicial, correspondia à massa de Cu contida inicialmente na amostra. Assim pudemos determinar a concentração em massa dos dois elementos em cada amostra. Este método forneceu uma precisão de $\pm 0,5\%$ na determinação de h_N , da mesma ordem que o método titulométrico por tiosulfato de sódio, comum na Química Analítica /2/. Porém o método gravimétrico tem a vantagem de ser mais rápido e menos dispendioso.

Os resultados das medidas estão na tabela A.1. Do estágio $N = 5$ por diante h_N saturou seu valor em torno de $h_N = 0,995$ correspondente à precisão máxima do método de medida.

TABELA A.1

N	h_N	$\ln(1 - h_N)$
0	0	0
1	0,773	- 1,47
3	0,932	- 2,66
5	0,992	- 4,60

Levando em conta a duração típica de 1 segundo para cada volta isto significa não mais que ~5 segundos para a obtenção de uma mistura perfeitamente homogênea, no limite imposto pelo método de análise composicional utilizado.

Os resultados da tabela A.1 fizeram-nos sugerir uma dependência exponencial de h_N com N , do seguinte tipo:

$$h(x) = (1 - e^{-\frac{x}{c}}) \quad (\text{A.10})$$

onde $h(x)$ e x são variáveis contínuas correspondentes a h_N e N .

Linearizando a equação A.10:

$$\ln(1 - h(x)) = -\frac{x}{c} \quad (\text{A.11})$$

Na tabela A.1 aparecem também os valores calculados para $\ln(1 - h_N)$. No gráfico A.1 plotamos $\ln(1 - h(x))$ versus x , obtendo de fato uma dependência linear com o coeficiente $c = 1,10$. Isto comprova nossa suposição acerca da dependência exponencial.

Nosso trabalho sobre mistura e homogeneidade de pós contínua /2/ com a caracterização da homogeneidade na escala microscópica, através de microfotografias e análise estatística de contagem de áreas. A explicação da dependência exponencial (equação A.10) em termos do processo randômico de mistura está também em estudo. Também será verificada a dependência com a densidade diferencial dos pós.

Uma observação final. Este estudo sistemático sobre homogeneidade em misturas de pós finos foi estimulado pelo nosso trabalho de pesquisa em ligas supercondutoras, baseado na metalurgia do pó. Nosso interesse inicial consistia so-

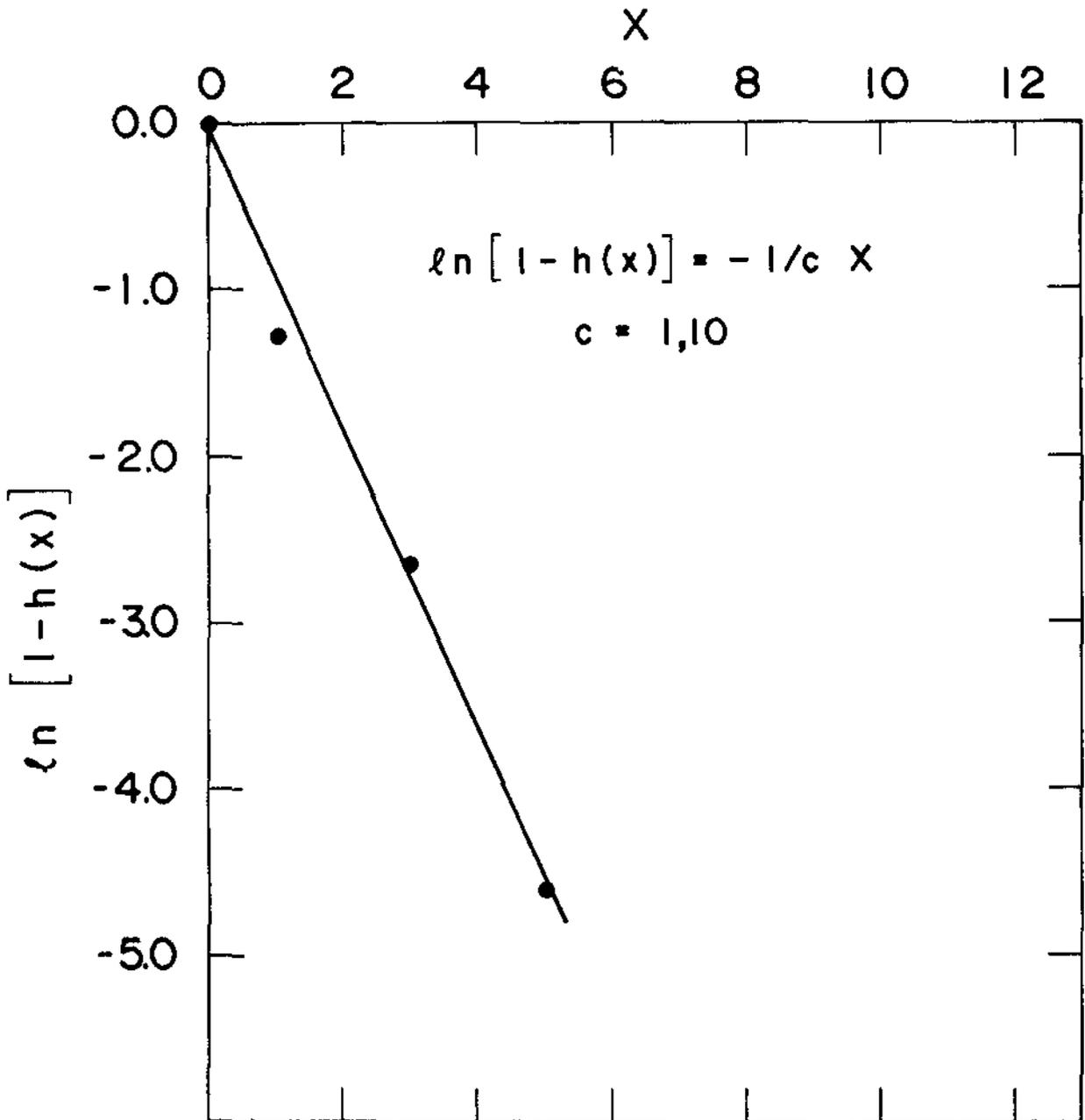


Gráfico A.1 - Este gráfico indica a dependência exponencial do grau de homogeneidade da mistura de pós (h) com o estágio da mistura ($x \sim N$).

mente em saber se nossas misturas de pós de Cu-Nb-Al estavam realmente homogêneas. Na época da preparação destas ligas não tínhamos ainda a caracterização quantitativa do misturador. Por segurança, havíamos empregado para cada amostra um tempo de mistura de 1 hora, correspondente a $N \sim 7000$ (!).

REFERÊNCIAS (APÊNDICE 1)

- /1/ Summaries of the International Symposium on Powder Technology '81 (Sept. 27 ~ Oct. 1, 1981, Kyoto, Japan).
- /2/ J. L. de Castro, I.F.G.W. ~ Lab. de Baixas Temperaturas-UNICAMP (Iniciação Científica).