UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCAS BARBOZA SARNO DA SILVA

**Influência dos perfis de tratamentos térmicos nos processos de difusão,
reação e formação de fases em supercondutores nanoestruturados de Nb₃Sn**

Lorena -SP

2008

LUCAS BARBOZA SARNO DA SILVA

Influência dos perfis de tratamentos térmicos nos processos de difusão, reação e formação de fases em supercondutores nanoestruturados de Nb₃Sn

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia dos Materiais.

Área de concentração: Supercondutividade Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior

Lorena -SP

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Da Silva, Lucas Barboza Sarno

Influência dos perfis de tratamentos térmicos nos processos de difusão, reação e formação de fases em supercondutores nanoestruturados de Nb₃Sn. / Lucas Barboza Sarno da Silva; orientador: Durval Rodrigues Junior.--Lorena, 2008.

159f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Nb₃Sn 2. Centros de aprisionamento artificiais 3. Aprisionamento de fluxo 4. Tratamento térmico 5. Dimensões nanométricas I. Título.

CDU 538.945

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e a Profa. Dra Cristina Bormio Nunes, que, nos anos de convivência e orientação, muito me ensinaram, contribuindo para o meu crescimento científico e intelectual.

Ao Dr. Carlos Alberto Rodrigues, pela atenção e apoio durante as discussões, e por conceder as amostras utilizadas neste trabalho de dissertação.

À Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro, para realização de trabalhos de campo e participação em eventos científicos.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, por colocar a disposição o laboratório de microscopia eletrônica para microanálise em MEV-FEG.

Ao *Applied Superconductivity Center, University of Wisconsin*, e ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior pelas medidas de magnetização DC em PPMS.

Ao Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP-SP e ao Prof. Dr. Nei Fernandes de Oliveira Junior, por colocar a disposição o laboratório de supercondutividade para as medidas de transporte em campo magnético até 17 teslas.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

Isaac Newton

RESUMO

DA SILVA, L. B. S. **Influência dos perfis de tratamentos térmicos nos processos de difusão, reação e formação de fases em supercondutores nanoestruturados de Nb₃Sn.** 2008. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

Em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa foram desenvolvidos fios supercondutores nanoestruturados de Nb₃Sn com introdução de centros de aprisionamento artificiais (CAAs) de Cu(Sn), numa tentativa de melhorar as propriedades supercondutoras. Porém, os perfis de tratamentos térmicos utilizados não foram otimizados. No presente trabalho as amostras desses fios compósitos foram utilizadas para otimização dos perfis de tratamentos térmicos visando determinar a influência destes perfis no processo de difusão atômica, reação e formação de fases nestes supercondutores nanoestruturados, e, com isso, otimizar a capacidade de transporte de corrente desses materiais. As micrografias e as análises composicionais obtidas produziram um conjunto de informações sobre os mecanismos de difusão e formação da fase supercondutora de Nb₃Sn. As amostras foram analisadas quanto às suas propriedades e características supercondutoras. Com as medidas de transporte e magnetização pôde-se obter o comportamento global do supercondutor e o comportamento de cada filamento individual de Nb₃Sn, respectivamente. Os compósitos otimizados apresentaram valores de temperatura crítica T_c próximos de 17 K, valores de B_{c2} da ordem de 18 T, e densidades de corrente crítica tão altas quanto 1750 A/mm² a 4,2K e 12 T. Os máximos das curvas de força de aprisionamento aconteceram em campos magnéticos tão altos quanto 10 T, aproximadamente 0,5 B_{c2} , em distinção ao valor de 4,5 T (cerca de 0,2 B_{c2}) para Nb₃Sn convencional, deslocamento que demonstra mudanças no comportamento de aprisionamento de fluxo nestes materiais. Um comportamento inédito e importante, que mistura os mecanismos de aprisionamento de fluxo devido aos contornos de grãos e as fases normais, está presente e pôde ser quantificado em detalhe. A análise dos comportamentos de todas as amostras possibilitou um entendimento satisfatório da influência dos CAAs na fase supercondutora e da influência do efeito de proximidade no aprisionamento de fluxo e nas propriedades de transporte destes materiais.

Palavras-chave: Nb₃Sn. Centros de aprisionamento artificiais. Aprisionamento de fluxo. Tratamento térmico. Dimensões nanométricas.

ABSTRACT

DA SILVA, L. B. S. **Influence of the heat treatment profiles on the processes of diffusion, reaction and formation of phases in nanostructured Nb₃Sn superconductors.** 2008. 161 f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

In previous works of our research group it was shown the development of Nb₃Sn nanostructured superconducting wires with introduction of artificial pinning centers (APCs) of Cu(Sn), in an attempt to improve the superconducting properties. However, the used heat treatment profiles were not optimized. In the present work samples of these composite wires were used to optimize the heat treatment profile aiming to determine the influence of these profiles on the processes of atomic diffusion, reaction and formation of phases in these nanostructured superconductors and, consequently, optimize the transport properties of these materials. The obtained micrographs and compositional analysis gave a set of information about the diffusion mechanisms and formation of the Nb₃Sn superconducting phase. The samples were analyzed in relation to their superconducting properties and characteristics. The transport and magnetization measurements showed the global behavior of the superconductor and the behavior of each individual Nb₃Sn filament, respectively. The optimized composites presented values of critical temperature T_c around 17 K, values of B_{c2} around 18 T, and critical current densities as large as 1750 A/mm² at 4,2 K and 12 T. The peaks of the pinning force curves, occurred at magnetic fields as large as 10 T, approximately 0.5 B_{c2} , in distinction to the value of 4.5 T (about 0.2 B_{c2}) for conventional Nb₃Sn, displacement that demonstrates changes on the flux pinning behavior in these materials. An inedit and important behavior, which mixes the flux pinning mechanisms due to the grain boundaries and to the normal phases, is present and could be quantified in detail. The behavior analysis of all samples enable a satisfactory understanding of the APCs influence on the superconducting phase and of the influence of the proximity effect on the flux pinning and on the transport properties of these materials.

Keywords: Nb₃Sn. Artificial pinning centers. Flux pinning. Heat treatment. Nanometric dimensions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 –	Diagrama esquemático da superfície tríplice supercondutora, densidade de corrente - campo magnético - temperatura (J-B-T).....	31
Figura 2.2 –	Variação da concentração de Sn na fase supercondutora em relação aos parâmetros críticos: (a) temperatura e (b) campo magnético superior.....	32
Figura 2.3 –	Célula unitária A15 para um composto intermetálico tipo A_3B	34
Figura 2.4 –	Diagrama de fases Nb-Sn.....	36
Figura 2.5 –	(a) J_c vs Tensão (4,2 K e 7 T) para supercondutores de Nb_3Sn tratados a 700°C por vários tempos. (b) Área dos vazios de Kirkendall em função do tempo de tratamento.....	38
Figura 2.6 –	Visão em 3D dos poros em um fio de Nb_3Sn , feito por tomografia em síncroton, depois de tratamento térmico de: (a) 24 horas a 170°C, (b) 24 horas a 220°C (c) 216 horas a 220°C e (d) 10 minutos a 245°C mais 24 horas a 220°C.....	39
Figura 2.7 –	Processo de fabricação pelo método <i>Modified Jelly Roll</i>	40
Figura 2.8 –	(a) Ciclos de tratamentos térmicos antes e após unificação (b) Correntes críticas com tratamentos térmicos recomendados pela <i>Europa Metall</i> (EM) e pela <i>Vacuumschmelze</i> (VAC), e pelo tratamento unificado proposto por (MÜLLER; SCHULZ; KIRCHMAYR, 2005).....	43
Figura 2.9 –	Ilustração esquemática do efeito de proximidade na junção Supercondutor-Normal-Supercondutor.....	44

Figura 2.10 – Dependência da força de aprisionamento F_p com o campo magnético reduzido b mostrada na forma da funções $f(b)$ obtidas por DEW-HUGHES, (1974). As curvas foram normalizadas para seu valores máximos f_{max} obtidos nos pontos de máximo dados na Tabela II.1. Os tipos de aprisionamento estão mostrados como: (a) aprisionamento tipo magnético-volume; (b) aprisionamento tipo núcleo-volume; (c) aprisionamento tipo núcleo-superfície; (d) aprisionamento tipo núcleo-ponto.....	50
Figura 3.1 – Desenho esquemático da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição de Cu nas extremidades do fio e uma amostra após deposição.....	53
Figura 3.2 – Imagem de uma amostra depois da eletrodeposição de Cu em suas extremidades e após encapsulamento em tubo de quartzo.....	53
Figura 3.3 – Formação da camada de Nb_3Sn durante tratamentos térmicos e sua influência nas propriedades de transporte.....	55
Figura 3.4 – Representação esquemática do sistema de medidas de temperatura crítica e resistividade elétrica.....	60
Figura 3.5 – Medida experimental de T_c para uma amostra de Nb_3Sn	61
Figura 3.6 – Representação esquemática de uma amostra entre os terminais do suporte de amostras sendo percorrida por uma corrente $I(A)$ e estando os terminais de tensão medidos por $\Delta V(V)$ a uma distância $L(mm)$ entre si.....	63
Figura 3.7 – Esquema instrumental usado nas medidas de $I_c \times B$. Os sinais de tensão são enviados para o sistema de aquisição de dados.....	64
Figura 3.8 – Transição supercondutor normal, medida sob campo magnético aplicado de 17 T e à temperatura de 4,2 K.....	65
Figura 3.9 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado.....	66
Figura 3.10 – Curva ZFC/FC para aquisição de T_{cMag}	68

Figura 4.1 –	Fio de Nb-Cu-Sn sem tratamento térmico de formação da fase supercondutora.....	69
Figura 4.2 –	Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra sem tratamento térmico. (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x; (c) Amostra fraturada, ampliada 20.000x e (d) Amostra fraturada, ampliada 50.000x.....	70
Figura 4.3 –	Diagrama de fases Cu-Sn.....	71
Figura 4.4 –	Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 1, tratada a 220°C por 50 horas.....	72
Figura 4.5 –	Micrografia feita em MEV, para a amostra 4 tratada a 480°C por 50 horas, com ampliação de 1.000x e analisada com EDS, e uma ampliação de 10.000x da área com filamentos de Nb pré-reagidos....	73
Figura 4.6 –	Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 7, tratada a 575°C por 50 horas.....	73
Figura 4.7 –	Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 10, tratada a 650°C por 50 horas.....	74
Figura 4.8 –	Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 13, tratada a 700°C por 50 horas.....	75
Figura 4.9 –	Formação de vazios de Kirkendall para: (a) amostra 15, tratada a 700°C por 200 horas e (b) amostra 17, tratada a 220°C/100h+650°C/100h.....	76
Figura 4.10 –	Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 575°C/50h (amostra 7). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x; (c) Amostra fraturada, com ampliação de 20.000x e (d) Amostra fraturada, com ampliação de 50.000x.....	78

Figura 4.11 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 575°C/200h (amostra 9). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.....	79
Figura 4.12 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 650°C/50h (amostra 10). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.....	80
Figura 4.13 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 650°C/200h (amostra 12). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.....	80
Figura 4.14 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 700°C/50h (amostra 13). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.....	81
Figura 4.15 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 700°C/200h (amostra 15). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.....	81
Figura 4.16 – Transição supercondutor-normal e resistividade residual das amostras tratadas por 50 h.....	83
Figura 4.17 – Transição supercondutor-normal e resistividade residual das amostras tratadas por 200 h.....	83
Figura 4.18 – Comparação entre as curvas de resistividade para as amostras tratadas em temperaturas de 575°C, 650°C e 700°C, respectivamente, com somente uma etapa de tratamento térmico.....	85
Figura 4.19 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras com tratamento térmico com somente uma etapa.....	88

Figura 4.20 –	Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras com tratamento térmico com somente uma etapa.....	89
Figura 4.21 –	Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras com tratamento térmico com somente uma etapa. As curvas são relativas às análises do comportamento de aprisionamento de fluxo utilizando a equação 4.1.....	90
Figura 4.22 –	Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em tempos de 50 horas em diferentes temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	91
Figura 4.23 –	Corrente de magnetização induzida por um campo magnético aplicado (a) perpendicular e (b) paralelo ao eixo do fio.....	92
Figura 4.24 –	Curvas de Kramer ($I_c^{1/2}B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em tempos de 50 horas em diferentes temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	96
Figura 4.25 –	Força de aprisionamento volumétrica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em tempos de 50 horas em diferentes temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	97
Figura 4.26 –	Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em temperaturas de 650°C em diferentes tempos. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS...	99
Figura 4.27 –	Curvas de Kramer ($I_c^{1/2}B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em temperaturas de 650°C em diferentes tempos. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS...	99
Figura 4.28 –	Força de aprisionamento volumétrica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em temperaturas de 650°C em diferentes tempos. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	100

Figura 4.29 – Escalonamento das forças de aprisionamento de fluxo magnético, para amostras tratadas em temperaturas de 650°C por diferentes tempos.....	102
Figura 4.30 – Escalonamento das forças de aprisionamento de fluxo magnético, para amostras tratadas em tempo de 50 horas e diferentes temperaturas.....	102
Figura 4.31 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 220°C/100h+650°C/50h (amostra 16). (a) Amostra polida e atacada, com aumento de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com aumento de 40.000x.....	104
Figura 4.32 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 575°C/50h+650°C/50h (amostra 24). (a) Amostra polida e atacada, com aumento de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com aumento de 40.000x.....	104
Figura 4.33 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 480°C/50h+650°C/100h (amostra 21). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 40.000x.....	106
Figura 4.34 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h (amostra 28). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 40.000x.....	106
Figura 4.35 – Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 220°C/100h+575°C/50h+ +650°C/100h (amostra 29). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 40.000x.....	107
Figura 4.36 – Transição supercondutor-normal e resistividade versus temperatura das amostras com etapa final de tratamento de 650°C/100h.....	108
Figura 4.37 – Comparação entre as curvas de resistividade em baixas temperaturas, para amostras tratadas na mesma condição final, 700°C/100h.....	110

Figura 4.38 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.....	112
Figura 4.39 – Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.....	113
Figura 4.40 – Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. As curvas relativas às análises do comportamento de fluxo utilizando a equação 4.1.....	114
Figura 4.41 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 480°C/50h.....	116
Figura 4.42 – Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 480°C/50h.....	117
Figura 4.43 – Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 480°C/50h.....	118
Figura 4.44 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 575°C/50h.....	120
Figura 4.45 – Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 575°C/50h.....	120
Figura 4.46 – Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 575°C/50h.....	122
Figura 4.47 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.....	124
Figura 4.48 – Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.....	124
Figura 4.49 – Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.....	126
Figura 4.50 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras com etapa final de tratamento térmico de 700°C/100h.....	127

Figura 4.51 –	Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras com etapa final de tratamento térmico de 700°C/100h.....	127
Figura 4.52 –	Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras com etapa final de tratamento térmico de 700°C/100h.	128
Figura 4.53 –	Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas.....	129
Figura 4.54 –	Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas.....	130
Figura 4.55 –	Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas.....	130
Figura 4.56 –	Densidade de corrente crítica em relação do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	132
Figura 4.57 –	Curvas de Kramer ($I_c^{1/2}B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	133
Figura 4.58 –	Relação entre campo magnético aplicado e força de aprisionamento volumétrica, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. Medidas feita por magnetização DC em PPMS.....	134
Figura 4.59 –	Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	135
Figura 4.60 –	Curvas de Kramer ($I_c^{1/2}B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	135
Figura 4.61 –	Força de aprisionamento volumétrica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.....	137

Figura 4.62 – Escalonamento das forças de aprisionamento de fluxo magnético, para amostras tratadas em seqüências de tratamentos térmicos iniciadas por 220°C/100h.....	139
Figura 4.63 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, comparação entre as melhores amostras deste trabalho com as melhores amostras de (RODRIGUES, 2006).....	141
Figura 4.64 – Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, comparação entre as melhores amostras deste trabalho com as melhores amostras de (RODRIGUES, 2006).....	142
Figura 4.65 – Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, comparação entre as melhores amostras deste trabalho com as melhores amostras de (RODRIGUES, 2006).....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 –	Mecanismos de aprisionamento de acordo com DEW-HUGHES, (1974 e 1987).....	49
Tabela III.1 –	Seqüências de tratamentos térmicos usados para difusão Cu-Sn e formação da fase Nb ₃ Sn.....	56
Tabela IV.1 –	Fases de Cu-Sn detectadas depois dos tratamentos térmicos.....	75
Tabela IV.2 –	Medidas de temperatura crítica $T_{c \text{ Mag}}$, $T_{c \text{ Res}}$ e ΔT_c para amostras preparadas com somente uma etapa de tratamento térmico.....	84
Tabela IV.3 –	Medidas de Resistividade Residual: Δ_{20K} , Δ_{300K} e RRR, para amostras preparadas com somente uma etapa de tratamento térmico.....	86
Tabela IV.4 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 9.....	87
Tabela IV.5 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 12.....	87
Tabela IV.6 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 14.....	87
Tabela IV.7 –	Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com somente uma etapa.....	90
Tabela IV.8 –	Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com somente uma etapa.....	97
Tabela IV.9 –	Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com somente uma etapa.....	100
Tabela IV.10 –	Medidas de temperatura crítica $T_{c \text{ Mag}}$, $T_{c \text{ Res}}$ e ΔT_c para amostras preparadas com perfis de várias etapas de tratamento térmico.....	108
Tabela IV.11 –	Medidas de Resistividade Residual: ρ_{20K} , ρ_{300K} e RRR. Para amostras preparadas com perfis de várias etapas e tratamento térmico.....	109

Tabela IV.12 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 16.....	111
Tabela IV.13 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 19.....	111
Tabela IV.14 –	Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$. Para amostras tratadas com perfis com várias etapas de tratamento térmico.....	114
Tabela IV.15 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 20.....	115
Tabela IV.16 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 23.....	115
Tabela IV.17 –	Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$	118
Tabela IV.18 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 24.....	119
Tabela IV.19 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 27.....	119
Tabela IV.20 –	Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$	121
Tabela IV.21 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 28.....	122
Tabela IV.22 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 29.....	123
Tabela IV.23 –	Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$	125
Tabela IV.24 –	Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$	128
Tabela IV.25 –	Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.....	134

Tabela IV.26 –	Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com várias etapas.....	136
Tabela IV.27 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para Rodrigues 1.....	140
Tabela IV.28 –	Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para Rodrigues 2.....	140
Tabela IV.29 –	Valores adquiridos através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$	143

LISTA DE SIGLAS

CAA	Centros de Aprisionamento Artificiais, mesmo que APC
CGR	<i>Carbon Glass Resistor</i>
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
FAENQUIL	Faculdade de Engenharia Química de Lorena
FC	<i>Field Colled</i>
EAS	<i>European Advanced Superconductors</i>
EDS	Espectrômetro de Energia Disperssiva (<i>Energy Dispersive Spectrometer</i>)
EEL USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
EM	<i>Europa Metalli</i>
IGC	<i>Intermagnetic General Corporation</i>
ITER	<i>International Thermonuclear Experimental Reactor</i>
KSTAR	<i>Korea Superconducting Tokamak Advenced Research</i>
LHC	<i>Large Hadron Collyder</i>
LME-LNLS	Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão, mesmo que TEM
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura, mesmo que SEM
MEV+EDS	Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS acoplado
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo (<i>Field Emission Gun</i>)
MHD	Magnetohidrodinâmica (geração de energia)
OFHC	<i>Oxygen Free High Conductivity</i>
OST	<i>Oxford Superconducting Technology</i>
PPMS	Physical Properties Measurement System

RLF	Rede de Linhas de Fluxo
RRR	Razão de Resistividade Residual
SMI	<i>Shape Metal Innovation Company</i>
TT	Tratamento Térmico
USP-SP	Universidade de São Paulo – São Paulo
VAC	<i>Vacuumschmelze</i>
VLHC	<i>Very Large Hadron Collyder</i>
ZFC	<i>Zero Field Colled</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

J_c	Densidade de corrente crítica total, obtida pela divisão de I_c pela área da seção transversal do supercondutor
H	Campo magnético
B_{c2}	Campo magnético crítico superior
b	Campo magnético reduzido definido como $b = B/B_{c2}$
F_p	Força de aprisionamento agindo nas linhas de fluxo magnético
ξ	Comprimento de coerência supercondutor
a_0	Espaçamento das linhas de fluxo dado por $a_0 = 1,07 \left(\frac{\phi_0}{B} \right)^{1/2}$
ξ_{Nb3Sn}	Comprimento de coerência do Nb_3Sn
%v.	concentração volumétrica de um elemento em um composto (%volume)
T_c	Temperatura crítica
%at.	concentração atômica de um elemento em um composto (%atômico)
%p.	concentração em peso de um elemento em um composto (%peso)
B	Campo magnético induzido
d_p	Dimensão dos centros de aprisionamento
ϕ_0	Quantum de fluxo magnético $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb} = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ G.cm}^2$
κ	parâmetro de Ginzburg-Landau, definido como $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$
$\Delta\kappa$	variação do parâmetro kappa de Ginzburg-Landau
a	dimensão dos centros de aprisionamento
F_L	Força de Lorentz
ℓ	espaçamento dos centros de aprisionamento
μ_0	Permeabilidade do espaço livre ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Wb/A.m} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$)
ΔT_c	variação da temperatura crítica

RRR	Razão de Resistividade Residual, definida como $\rho(T=300K)/\rho(T=20K)$
ρ_{300K}	Resistividade residual em trezentos Kelvins
ρ_{20K}	Resistividade residual em vinte Kelvins
A	Área da secção transversal da amostra
L	Distância entre os terminais de voltagem
V	Tensão
I	Corrente
ΔV	variação de voltagem
ΔM	diferença de magnetização do <i>loop</i> em um determinado campo aplicado
Δm_{Total}	diferença de momento magnético total medida experimentalmente no fio
Δm_{Fil}	diferença de momento magnético de cada filamento individual
ΔM_{Fil}	diferença de magnetização em cada filamento individual $\left(\frac{\Delta m_{Fil}}{V_{Fil}} \right)$
V_{Fil}	Volume individual de cada filamento
a	Raio do filamento
d_{Fil}	Diâmetro da região do primeiro embutimento contendo os 127 monofilamentos reagidos como uma única região ($2a = 4\mu m$)
$T_{c\ Mag}$	Temperatura crítica magnética
K	constante de proporcionalidade
x	contribuição de cada mecanismo de aprisionamento de fluxo magnético
$F_{pm\acute{a}x}$	Força de aprisionamento máxima
$B(F_{pm\acute{a}x})$	Campo magnético onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$
$b(F_{pm\acute{a}x})$	Campo magnético reduzido onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$
A_w	Razão de aspecto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 PARÂMETROS BÁSICOS DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES	31
2.2 MATERIAIS A15 E Nb_3Sn	34
2.3 PRODUÇÃO DE SUPERCONDUTORES DE Nb_3Sn PELO MÉTODO DA DIFUSÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	35
2.4 VAZIOS DE KIRKENDALL EM Nb_3Sn	37
2.5 CENTROS DE APRISIONAMENTO ARTIFICIAL EM Nb_3Sn	39
2.6 TRATAMENTO TÉRMICO PARA Nb_3Sn	41
2.7 EFEITO DE PROXIMIDADE	43
2.8 O ESCALONAMENTO DA CURVA DE FORÇA DE APRISIONAMENTO VOLUMÉTRICA	45
2.9 MODELO DE DEW-HUGHES PARA APRISIONAMENTO	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 METODOLOGIA DE PRODUÇÃO DOS SUPERCONDUTORES DE Nb_3Sn COM CENTROS DE APRISIONAMENTO ARTIFICIAIS DE $\text{Cu}(\text{Sn})$	51
3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA TRATAMENTOS TÉRMICOS	51
3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS	54
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DOS FIOS	57
3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com <i>Field Emission Gun</i> (FEG-SEM)	58
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DOS FIOS APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS	58
3.5.1. Medidas de temperatura crítica e resistividade residual	58
3.5.2. Medidas de J_c x H em campos magnéticos até 17 T	62
3.5.3. Medidas de Magnetização DC	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DO FIO SEM TRATAMENTO TÉRMICO	69
4.2. ESTUDO DE DIFUSÃO NO SISTEMA Cu-Sn	71
4.3. VAZIOS DE KIRKENDALL	75
4.4. FORMAÇÃO DA FASE Nb_3Sn COM SOMENTE UMA ETAPA DE TRATAMENTO TÉRMICO	76
4.4.1. Caracterização da microestrutura dos fios	77
4.4.2. Temperatura crítica	82
4.4.3. Resistividade residual a 20 K, resistividade a 300 K e RRR	84
4.4.4. Medidas de transporte das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado	86
4.4.5. Medidas de magnetização DC	91
<u>4.4.5.1. Análise adicional do modelo de aprisionamento de fluxo magnético encontrado pelas medidas de magnetização DC por extração</u>	101

4.5. FORMAÇÃO DA FASE SUPERCONDUTORA APÓS UTILIZAÇÃO DE PERFIS DE TRATAMENTO TÉRMICO COM VÁRIAS ETAPAS	103
4.5.1. Caracterização da microestrutura dos fios	103
4.5.2. Temperatura crítica	107
4.5.3. Resistividade residual a 20 K, resistividade a 300 K e RRR	108
4.5.4. Medidas de transporte das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado	110
4.5.5. Medidas de Magnetização DC	131
4.5.5.1 <u>Análise adicional do modelo de aprisionamento de fluxo magnético encontrado pelas medidas de magnetização DC por extração</u>	138
4.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS MELHORES RESULTADOS DESSA DISSERTAÇÃO E OS RESULTADOS ENCONTRADOS POR (RODRIGUES, 2006)	139
5 CONCLUSÃO	144
REFERÊNCIAS	147
ANEXO A	156

1 INTRODUÇÃO

Um grande número das atuais aplicações da supercondutividade utiliza supercondutores metálicos capazes de transportar altas densidades de corrente. O interesse no desenvolvimento destes condutores é uma das forças motrizes da supercondutividade aplicada, tais como para os sistemas de aceleração de partículas, de teste de fusão nuclear e de ressonância magnética, com campos acima de 10 teslas. No Brasil, um dos interesses é em gerar energia por magneto-hidro-dinâmica (MHD) (RODRIGUES JR.; MACHADO, 2000; TOMITA et al., 2000).

O Nb₃Sn é produzido em escala comercial pela *Shape Metal Innovation Company* (SMI), *Oxford Superconducting Technology* (OST) e pela *Intermagnetic General Corporation* (IGC). Esse supercondutor é utilizado para produzir campos magnéticos contínuos tão altos quanto 20 teslas. Por isso, foi escolhido para ser utilizado no projeto *International Thermonuclear Experimental Reactor* (ITER) para fusão nuclear, que está sendo construído em Cadarache, França (MARTOVESKY, 2004; CHAOWU et al., 2007), no *Large Hadron Collyder* (LHC) para aceleração de partículas, que está para iniciar suas atividades em 2008, em Genebra, Suíça (AMBROSIO ET AL., 2006; ZLOBIN et al., 2002) e ainda no *Very Large Hadron Collyder* (VLHC), uma evolução do LHC, capaz de acelerar partículas com energia de até 100 TeV (LIMON et al., 2001) em um túnel de circunferência menor.

Em supercondutores do tipo II, assim como o Nb₃Sn, o parâmetro extrínseco importante, que define a densidade de corrente crítica J_c máxima que o material pode transportar sob influência de um campo magnético aplicado H , é a intensidade com que as linhas de fluxo magnético são aprisionadas neste material. O aprisionamento é realizado por defeitos no material supercondutor que podem ser: precipitados de materiais normais ou com composição distinta da fase supercondutora, contornos de grãos, discordâncias ou outras heterogeneidades da matriz supercondutora. A densidade de corrente crítica depende das características dos centros de aprisionamento (comprimento, espessura e espaçamento entre eles). A intensidade de aprisionamento tem fontes distintas se comparadas dentre os materiais supercondutores. Por exemplo, no NbTi o aprisionamento é feito basicamente pelos precipitados de fases normais de Ti- α criadas durante as seqüências de tratamentos térmicos e deformação mecânica (BORMIO-NUNES et al., 2005), onde a forma de curva da força de aprisionamento é do tipo $B_{c2}^2 b(1-b)$ e tem o valor máximo em $b=0,5$ (LARBALESTIER, 1981), onde B_{c2} é o campo magnético crítico superior e $b = B/B_{c2}$ é o campo magnético

reduzido. No Nb_3Sn o aprisionamento é feito basicamente pelos contornos dos grãos obtidos durante os tratamentos térmicos utilizados para a obtenção da fase supercondutora e pela variação composicional próxima aos contornos dos grãos (RODRIGUES JR.,1997). No Nb_3Sn , a forma de curva da força de aprisionamento é do tipo $B_{c2}^{5/2}b^{1/2}(1-b)^2$ e tem o valor máximo em $b=0,2$ (SUENAGA,1981). Esses dois mecanismos de aprisionamento são distintos tanto devido à microestrutura do material quanto à interação eletromagnética das linhas de fluxo com os centros de aprisionamento, gerando formas distintas das curvas de força de aprisionamento F_p . Esta situação é similar à que acontece no MgB_2 e em cerâmicas supercondutoras granulares (LARBALESTIER et al., 2001).

O aumento da força de aprisionamento e o relativo aumento em J_c estão relacionados ao aumento da força elementar com que cada centro de aprisionamento efetivamente aprisiona as linhas de fluxo, e/ou ao aumento da densidade volumétrica desses centros no material supercondutor. No caso do Nb_3Sn , a força de aprisionamento F_p é inversamente proporcional ao tamanho médio dos grãos supercondutores, ou proporcional a área superficial definida pelos contornos de grãos no material, e proporcional à energia de interação entre esses contornos e as linhas de fluxo. No caso dos materiais de Nb_3Sn comercialmente encontrados, a otimização de J_c é feita controlando-se o tamanho médio dos grãos (RODRIGUES JR.,1997).

Outro modo de aumentar o aprisionamento de fluxo magnético é a introdução, na matriz supercondutora, de fases normais ou com propriedades supercondutoras distintas, em adição à microestrutura e ao comportamento supercondutor já existente, numa tentativa de somar, ou misturar, distintos tipos de aprisionamento. Mediante isso, é possível aprisionar efetivamente os vórtices e impedir seus movimentos, de modo a obter menor dissipação de energia e maiores densidades de corrente crítica no estado misto supercondutor. Essa técnica é chamada de introdução de Centros de Aprisionamento Artificiais (CAA), ou *Artificial Pinning Centers (APC)* (MATSUMOTO et al., 2005). A obtenção de materiais CAA possibilita, em princípio, o projeto e controle das dimensões dos centros de aprisionamento, principalmente seus espaçamentos e espessuras, o que leva a uma metodologia bastante poderosa de entendimento dos mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético nos supercondutores e de otimização das correntes críticas de transporte destes materiais.

A introdução de fases normais ou com propriedades supercondutoras distintas dentro do grão, na fase supercondutora original possibilita a obtenção de estruturas de dimensões que podem ser comparadas ao comprimento de coerência supercondutor ξ do material. Quando a espessura das fases distintas for da ordem de ξ e o espaçamento da ordem de a_0 (separação

entre as linhas de fluxo), o efeito de proximidade induzirá supercondutividade nestas regiões e elas se transformarão em defeitos internos às fases supercondutoras (RODRIGUES JR. et al., 1995). Isto gerará aprisionamentos de fluxos magnéticos altamente eficientes e aumento das densidades de corrente crítica. Para o Nb_3Sn , as estruturas com propriedades distintas devem ter dimensões comparáveis à $\xi_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \approx 3,5 \text{ nm}$.

Resultados interessantes foram obtidos (RODRIGUES JR. et al., 2005; RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2004; RODRIGUES, 2000) pela alteração de propriedades supercondutoras em Nb_3Sn , introduzindo defeitos de dimensões nanométricas na fase supercondutora por meio de embutimentos sucessivos de tubos e barras de Nb, Cu e Sn, seguidos de deformação mecânica. Foi desenvolvido um supercondutor com 184.354.470 filamentos de Nb em matriz de Cu(Sn), chamado de Primeira Geração. O método utilizado para a fabricação do fio foi o da difusão sólido-líquido ou estanho interno. O Cu CAA foi introduzido na matriz de Nb, com 62% de Cu em volume, através de embutimentos sucessivos, seguidos de forjamento rotativo e trefilação, visando alcançar as dimensões desejadas comparáveis ao comprimento de coerência ξ do supercondutor. A deformação em área do compósito chegou à ordem de 10^8 . Foram utilizados 4 embutimentos, sendo que o Sn para formação da fase supercondutora foi introduzido no último estágio, levando os filamentos de Nb a dimensões entre 36 e 54 nm e os CAAs de Cu(Sn) a dimensões entre 12,8 e 9,5 nm.

Nestes trabalhos foi demonstrada a influência da introdução intragranular e intergranular de defeitos e/ou fases com propriedades distintas da matriz supercondutora. Foram atingidas densidades de corrente crítica J_c da ordem de 700 A/mm^2 a 4,2 K e 6 T, valores não usualmente obtidos para estes compósitos nestes campos magnéticos intermediários, com inéditos comportamentos de aprisionamento de fluxo que misturam o aprisionamento devido à microestrutura granular com aquele gerado pela existência de fases com propriedades supercondutoras distintas. Foi mostrado que o novo supercondutor tem, por efeito de proximidade, uma fase supercondutora composta pelos filamentos de Nb_3Sn reagidos e pelas regiões de Cu(Sn), levando a uma redução dos valores de B_{c2} no intervalo 14-16 T, em comparação aos valores de 23-25 T para Nb_3Sn convencional (SHIKOV et al., 2001). Mesmo com esta redução de B_{c2} , mostrou-se que as curvas de força de aprisionamento volumétrica F_p versus H , apresentaram comportamentos totalmente inéditos, regidos pelas novas fases supercondutoras com mecanismos de aprisionamento de fluxo distintos.

As possibilidades tecnológicas criadas são extremamente interessantes. A alteração da concentração volumétrica de Cu(Sn) no compósito pode alterar as propriedades

supercondutoras e, juntamente com a introdução de CAAs, o material pode apresentar curvas J_c versus H deslocadas para campos menores, mas com maior intensidade.

É conhecido que o Nb_3Sn tem excelentes propriedades de transporte até B_{c2} , o campo magnético crítico superior, onde a supercondutividade é destruída, mas os valores de J_c em altos campos são baixos. A possibilidade de “levantar” a curva J_c versus H em altos campos, sem diminuir drasticamente B_{c2} , é extremamente interessante.

A continuidade deste trabalho até agora descrito, de compósitos de Nb_3Sn com centros de aprisionamento artificiais de $Cu(Sn)$ levou à utilização de menor fração volumétrica de Cu no compósito, $Cu-70\%volumeNb$, visando diminuir sua influência nas propriedades supercondutoras, principalmente quanto à redução de B_{c2} (RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2007; RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2006; RODRIGUES, 2006). Foram desenvolvidos supercondutores com 1.064.514 filamentos de Nb com CAAs de $Cu(Sn)$ com dimensões entre 21 e 40 nm, chamados de Segunda Geração, novamente utilizando-se embutimentos sucessivos seguidos de forjamento rotativo e trefilação. Os compósitos finais foram tratados termicamente para formação da fase supercondutora de Nb_3Sn com CAAs de $Cu(Sn)$ utilizando-se as seguintes etapas: 1) em temperaturas de 200°C por 100 h, para permitir a difusão de Sn na matriz de Cu , sem formação de fase líquida; 2) em 575°C por 100 h, para homogeneizar a distribuição de Sn no compósito e iniciar a formação de Nb_3Sn ; 3) uma última etapa no intervalo 650-700°C por 50-200 h, para formação da fase Nb_3Sn com controle do tamanho médio de grãos visando otimizar o aprisionamento de fluxo magnético no compósito. A metodologia utilizada, com base nos trabalhos e na análise dos resultados da Primeira Geração, mostrou-se adequada para a obtenção de propriedades e características supercondutoras de interesse. Os compósitos apresentaram valores de temperatura crítica T_c próximos de 17 K (RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2007; RODRIGUES, 2006), que são esperados devido à existência de tensões internas alterando a rede cristalina e devido a contrações térmicas diferenciais das fases componentes do compósito entre a temperatura máxima de tratamento térmico (650-700°C) e a temperatura criogênica de caracterização. Os valores de B_{c2} foram elevados para cerca de 18 T, ainda abaixo dos valores convencionais devido à presença dos CAAs de $Cu(Sn)$. As densidades de corrente crítica destes compósitos da Segunda Geração foram tão altas quanto 3710 A/mm² a 4,2K e 6 T, valores que demonstram a otimização dos comportamentos de aprisionamento de fluxo nestes materiais. Isto também foi demonstrado pelo deslocamento do máximo das curvas de força de aprisionamento, que aconteceu em campos magnéticos da ordem de 9 T, cerca de 0,5 B_{c2} , em distinção ao valor de 0,2 B_{c2} (cerca de 4,5 T) para Nb_3Sn convencional (RODRIGUES JR.,

1989). No entanto, neste trabalho não foi conseguida a otimização dos condutores de segunda geração (RODRIGUES; MACHADO; RODRIGUES JR., 2003), devido às pequenas dimensões dos centros de aprisionamento artificiais (na escala nanométrica) e também dos filamentos de Nb. Os perfis de tratamentos térmicos utilizados não se mostraram totalmente adequados. As temperaturas e tempos de tratamentos foram tais que permitiram a reação e formação completa das fases supercondutoras com existência de CAAs, conforme proposto inicialmente, mas notou-se que os perfis precisam ser otimizados levando-se em conta as pequenas dimensões existentes no sistema e os, conseqüentes, pequenos passos de difusão de Sn. Além disso, os pequenos tamanhos dos filamentos de Nb permitem sua transformação completa em Nb₃Sn em temperaturas e tempos reduzidos (maior cinética de formação de fases).

Outro ponto de extrema importância é relativo à caracterização microestrutural destes supercondutores nanoestruturados. Pela metodologia de desenvolvimento destes materiais, espera-se que, após os tratamentos térmicos, os centros de aprisionamento artificiais de Cu(Sn) estejam imersos na fase supercondutora de Nb₃Sn formando realmente um compósito. Estes CAAs teriam a função de redução de tamanhos de grãos durante os tratamentos térmicos e de formação de centros de aprisionamento intergranulares (ou até mesmo intragranulares) na fase supercondutora. No entanto, nestes trabalhos, não foi possível uma análise sistemática da localização, distribuição e caracterização composicional dos centros de aprisionamento artificiais na fase supercondutora destes novos compósitos. Foi possível mostrar que a fase supercondutora contém Cu(Sn) e que seus grãos têm menores tamanhos se comparados àqueles de uma fase Nb₃Sn sem CAAs. Portanto, o trabalho ainda carece de um entendimento mais completo dos mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético agindo nestes novos compósitos e as definições de metodologias para otimização do processo devem ser precedidos de uma caracterização cuidadosa da microestrutura da fase supercondutora por microscopia eletrônica de varredura com *Field-Emission Gun* (MEV-FEG) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com EDS.

No presente trabalho as amostras dos fios compósitos obtidos por RODRIGUES (2006) foram utilizadas para otimização dos perfis de tratamentos térmicos visando determinar a influência destes perfis no processo de difusão atômica, reação e formação de fases nestes supercondutores nanoestruturados. As amostras otimizadas foram analisadas quanto às suas propriedades e características supercondutoras, determinando-se os melhores procedimentos de tratamentos térmicos. A caracterização microestrutural em MEV+EDS e MEV-FEG foi de

extrema importância para a determinação da distribuição e caracterização composicional dos centros de aprisionamento artificiais na fase supercondutora.

A análise dos comportamentos de todas estas amostras, com diferentes dimensões de centros de aprisionamento devido aos tratamentos térmicos, possibilitou um entendimento bastante satisfatório da influência da introdução destas regiões normais na fase supercondutora e da influência do efeito de proximidade no aprisionamento de fluxo e nas propriedades de transporte destes materiais. Os resultados apresentados de caracterização supercondutora demonstrarão as rotas de otimização dos compósitos nanoestruturados supercondutores de Nb_3Sn com centros de aprisionamento artificiais de $\text{Cu}(\text{Sn})$.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para uma análise quantitativa da supercondutividade em materiais supercondutores se faz necessário o entendimento de alguns comportamentos e características básicas destes materiais visando aplicações técnicas, que são apresentados a seguir.

2.1. PARÂMETROS BÁSICOS DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES

Um material supercondutor do tipo II é caracterizado pelos seus parâmetros críticos: T_c , B_{c2} e J_c , a temperatura crítica, campo magnético crítico superior e densidade de corrente crítica, respectivamente. No espaço tridimensional (Figura 2.1) estes 3 parâmetros definem uma superfície abaixo da qual o material é supercondutor e acima dela ele encontra-se no estado normal.

Figura 2.1. Diagrama esquemático da superfície tríplice supercondutora, densidade de corrente - campo magnético - temperatura (J-B-T).

Os parâmetros críticos T_c e B_{c2} são ditos como propriedades intrínsecas do material. Para Nb_3Sn pequenas mudanças nestes parâmetros podem ser conseguidas por variações no gradiente de concentração composicional de Sn na fase supercondutora. A influência da concentração de Sn na fase supercondutora de Nb_3Sn sobre a temperatura crítica do compósito foi relatada por diversos autores (MOORE et al., 1979), (DEVANTAY et al., 1981), (FLÜKIGER et al., 1981). A Figura 2.2 (a) mostra os gráficos de T_c e B_{c2} em função da concentração de Sn na fase Nb_3Sn . De acordo com esses trabalhos e com o diagrama de

fases binário de Nb-Sn, há uma faixa de concentração de Sn onde a fase Nb₃Sn é estável (> 24% de Sn) e as propriedades supercondutoras do material são aproximadamente constantes (~18K). (ARKO et al., 1978), (DEVANTAY et al., 1981), (ORLANDO et al., 1981) e (FONER; SCHWARTZ, et al., 1981), e mais recentemente (JEWELL et al., 2004) mostrara que o valor do campo magnético crítico superior é bastante influenciado quando há variações na concentração de Sn na fase supercondutora, como pode ser visto na Figura 2.2 (b). Ainda nestes trabalhos, foi mostrado que há um ponto crítico de concentração, 24,5 at.% Sn, onde a estrutura cristalina da fase A15 passa de cúbica para tetragonal. Para concentrações de Sn próximos a este ponto o valor de B_{c2} atinge valores máximos que podem chegar a 31 T.

Figura 2.2. Variação da concentração de Sn na fase supercondutora em relação aos parâmetros críticos: (a) temperatura e (b) campo magnético superior. (GODEKE, 2006)

Adições de elementos químicos diferentes à fase supercondutora, também podem resultar em aumento ou diminuição de T_c (SUENAGA, 1981), sendo que uma pequena adição de Zr ao Nb₃Sn diminui T_c em aproximadamente 0,2 K, enquanto que pequenas adições simultâneas de Hf e Zr resultam em aumento da ordem de 0,5 K. O valor de B_{c2} , que é muito importante para aplicações em altos campos magnéticos, também pode ser afetado pelas adições de elementos diversos à fase Nb₃Sn.

O terceiro parâmetro, a densidade de corrente crítica J_c , dito um parâmetro extrínscico do material, pode variar consideravelmente para um material supercondutor dependendo da sua microestrutura. Idealmente um supercondutor otimizado deveria conter uma fina dispersão de inhomogeneidades e defeitos, tais como redes de discordâncias, precipitados e contornos de grãos, visando obter altas densidades de correntes críticas.

Em supercondutores tipo II, quantidades quantizadas de fluxo magnético podem penetrar no supercondutor na forma de fluxóides ou vórtices, formando a chamada rede de linhas de fluxo (RLF). Quando uma corrente é conduzida no supercondutor sob a ação de um campo magnético, os fluxóides experimentam uma força de Lorentz $\vec{F}_L = \vec{J}_c \times \vec{B}$, que faz com que eles se movam sob a ação dessa força. Esta movimentação dos fluxóides é dissipativa, gerando pontos locais com aumento de temperatura que podem fazer o material passar para o estado normal. Se o movimento da RLF é evitado, a corrente de transporte não dissipativa pode ser obtida. Os defeitos e inhomogeneidades do material já citados agem como aprisionadores da rede de fluxo e, assim, densidades de corrente apreciáveis podem ser obtidas. Desta forma, diferenças nas densidades de corrente crítica entre duas amostras de um mesmo material supercondutor podem ser explicadas em termos das diferenças entre os centros de aprisionamento, principalmente quanto as suas densidades, distribuições e eficiências para aprisionar as linhas de fluxo magnético.

Foi observado que os contornos de grãos desempenham um papel muito importante na obtenção de altas densidades de corrente em materiais A15. Em geral, um tamanho médio de grão menor leva a densidades de corrente maiores, devido ao aumento na densidade de centros de aprisionamento (SUENAGA, 1981). Os valores de J_c , assim como de B_{c2} , também podem ser aumentados pela adição de certos elementos, ou combinação de elementos. Muitas investigações têm sido realizadas sobre este assunto (DONG-WOO et al., 2002). A adição de Sb na fase Nb_3Sn , resultou em um pequeno aumento no valor de B_{c2} , levando também ao aumento na temperatura de tratamento térmico para formação da fase supercondutora $Sb-Nb_3Sn$ (KURAHASHI et al., 2005). No mesmo trabalho o comportamento supercondutor do Nb_3Sn com a adição de outros elementos, tais como Zr, Hf, Ta, e os lantanídeos La, Ce e Ho também foi testado, onde foi observado um pequeno aumento nos parâmetros críticos B_{c2} e T_c (17,7 K). A adição de Ti, Ta e outros elementos ao Nb_3Sn tem se mostrado benéfico para o aumento de J_c .

A possibilidade de melhorar as propriedades supercondutoras do sistema Nb-Sn com o uso de um terceiro ou quarto elemento químico dopante vem sendo amplamente estudado por

(ABÄCHERLI et al., 2001, 2002, 2005). Em especial Ti e Ta são utilizados, pois ambos substituem o Nb na fase A15 formando um ternário, ou até mesmo um quaternário.

2.2. MATERIAIS A15 E Nb₃Sn

O Nb₃Sn pertence a um grupo de supercondutores que tem a estrutura cristalina A15 (ou β -tungstênio) como mostrado na Figura 2.3. Nesses materiais, de fórmula química A₃B, os átomos B formam uma estrutura cúbica de corpo centrado, ccc, enquanto que os átomos A são arranjados ao longo de 3 linhas na face do cubo, separados um do outro por uma distância igual à metade do valor do parâmetro de rede da rede cristalina. Em ligas comercialmente fabricadas o elemento A é geralmente um metal de transição (Nb ou V) e o elemento B é normalmente um elemento dos grupos III ou IV da tabela periódica (Sn, Al ou Ga) (HAWES, 2005).

Figura 2.3. Célula unitária A15 para um composto intermetálico tipo A₃B.

No trabalho de (MATHIAS et al., 1955) foi mostrado que quando o valor médio da razão do número de elétrons por átomo é de aproximadamente 4,75, sendo que a valência do átomo A é 5 e do átomo B é 4, resulta na máxima T_c para o Nb₃Sn.

O espaçamento entre os átomos de Nb tem forte correlação com a temperatura crítica do material. O Nb puro tem T_c de 9,1 K enquanto que a fase Nb₃Sn tem T_c de 18,3 K sendo os espaçamentos entre os átomos de Nb de aproximadamente 2,940 Å e 2,645 Å,

respectivamente. O parâmetro de rede para os átomos de Sn da fase Nb_3Sn diminui quase que linearmente com a concentração de Sn, como por exemplo, para uma liga de Nb-25%at.Sn o parâmetro de rede é 5,290 Å e para uma liga de Nb-18%at.Sn o parâmetro de rede é de 5,280 Å. Este comportamento explica a diminuição dos parâmetros críticos, T_c e B_{c2} , com a concentração de Sn, e ainda, a transformação da estrutura cristalina ccc para tetragonal, acima de 24,5%at.Sn (NAUS, 2002).

Os mais importantes supercondutores A15 para aplicações tecnológicas são V_3Ga , V_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Ge e os ternários $\text{Nb}_3(\text{Al},\text{Ge})$ e $\text{Nb}_3(\text{Al},\text{Si})$. Desses todos, somente o Nb_3Sn e o Nb_3Al são fabricados em escala comercial.

2.3. PRODUÇÃO DE SUPERCONDUTORES DE Nb_3Sn PELO MÉTODO DA DIFUSÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Os fios supercondutores de Nb_3Sn são utilizados em aplicações que necessitem altas densidades de correntes críticas em altos campos magnéticos, até aproximadamente 18 T, dependendo do grau de otimização do fio supercondutor.

Atualmente há várias técnicas sendo utilizadas na fabricação de fios supercondutores de Nb_3Sn : o método *in-situ*, estanho interno, processo do bronze, *jelly-roll*, *modified jelly-roll*, dentre outras. O processo do bronze consiste em filamentos de Nb colocados em uma matriz de α -bronze contendo 7% atômico de Sn. Através de tratamentos térmicos entre 700°C e 750°C o composto supercondutor é formado pela reação de difusão no estado sólido na interface do bronze e o Nb. Outra técnica é através da metalurgia do pó, que consiste na colocação de quantidades apropriadas de pós de Cu, Sn e Nb em tubos de Cu OFHC e deformação deste compósito por extrusão, forjamento e trefilação. A formação da fase A-15 é feita através de tratamentos térmicos de reação dos filamentos de Nb com Sn.

O método da difusão sólido-líquido é baseado na reação entre uma liga de Cu-Sn, rica em Sn, e Nb. De acordo com a descrição de (YAMASAKI; KIMURA, 1982) uma liga de Cu-Sn com 12% de Cu (em % atômica), é inserida em forma de barras dentro de tubos de Nb. Os tubos de Nb são incorporados em uma matriz de Cu OFHC e o compósito é deformado sem tratamentos térmicos intermediários. Durante etapas iniciais de tratamento térmico, a fase rica em Sn se funde e reage com os tubos de Nb, resultando inicialmente na formação da fase NbSn_2 , que posteriormente se transforma em Nb_6Sn_5 , que não são fases supercondutoras. Em um estágio posterior da reação, a fase Nb_6Sn_5 é transformada em Nb_3Sn . A Figura 2.4 mostra

o diagrama de fases Nb-Sn, onde pode ser observada a existência das fases citadas. Como no método do estanho interno, os materiais que compõem o compósito (Cu-Sn+Nb+Cu) são mantidos no estado puro durante todo o processo de fabricação, pois isso elimina a necessidade de tratamentos térmicos intermediários de alívio de tensões, posto que não há encruamento. Além disso, devido ao uso de uma liga rica em Sn como núcleo de reação, é possível a formação de grossas camadas de Nb₃Sn com tratamentos térmicos de poucos dias a 700 °C, além da excelente deformabilidade desta liga (RODRIGUES JR, 1997).

Figura 2.4. Diagrama de fases Nb-Sn. (GODEKE, 2006)

Os condutores produzidos por este método apresentam densidades de corrente crítica acima daquelas obtidas em fios obtidos pelo processo do bronze. Os tamanhos de grãos podem ser facilmente controlados e mantidos pequenos, o que facilita a otimização do aprisionamento de fluxo magnético. A principal desvantagem deste método é a alta sensibilidade à deformação que os condutores exibem, devido ao aparecimento de vazios de Kirkendall devido à difusão do Sn no Nb. Esses vazios (buracos) tornam o condutor mais frágil e susceptível à degradação pela deformação durante o resfriamento e energização do supercondutor.

2.4. VAZIOS DE KIRKENDALL EM Nb₃Sn

Smigelkas e Kirkendall (1947) notaram pequenos buracos na zona de difusão no estado sólido do par Cu-Zn. Em seu trabalho eles mostraram que a velocidade de difusão do Zn no Cu é muito maior que do Cu no Zn, causando a formação de uma frente de difusão que substitui o Cu pelo Zn. A nucleação e o crescimento desses vazios têm sido atribuídos à precipitação de vacâncias na zona de difusão.

Durante os tratamentos térmicos para formação da fase Nb₃Sn a formação de vazios na matriz é comumente observada, independente do método de fabricação desses fios. Esses buracos são geralmente chamados de vazios de Kirkendall. São maléficos ao material supercondutor, pois, além da fragilidade mecânica, podem causar uma grande degradação em suas propriedades supercondutoras, principalmente na corrente crítica, devido à redução da homogeneidade química do material e à grande concentração de tensões nestes pontos (LEE et al., 2003). Esses vazios são decorrentes da difusão do Sn. No Nb₃Sn, esses vazios podem ocorrer através de duas configurações distintas: 1) na fase Cu-Sn, durante a interdifusão Cu-Sn em baixas temperaturas para promover o Sn próximo aos filamentos de Nb. A formação desses vazios é atribuída ao grande gradiente de difusão do Sn em relação ao do Cu, ou seja, à diferença entre a razão de difusão do Sn no Cu e do Cu no Sn e/ou pela diferença entre as densidades das fases formadas. 2) na fase supercondutora de Nb₃Sn, que é relativamente pequena, ocorre devido à rápida difusão do Sn no Nb, em comparação à difusão do Nb no Sn. Isso ocorre principalmente em fios supercondutores produzidos pelo método do estanho interno e pelo método de difusão sólido-líquido, onde o Sn puro é introduzido junto ao Cu no fio (ZHANG et al. 2006).

Uma maneira bastante efetiva para reduzir o aparecimento e crescimento desses buracos é através do controle do tratamento térmico, que consiste na utilização de diversas etapas de tratamentos térmicos intermediários para formação da fase supercondutora, em temperaturas menores, com o intuito de homogeneizar a fase Cu-Sn.

Muitos trabalhos na literatura reportam o aparecimento dos vazios e a sua influência nas propriedades supercondutoras do Nb₃Sn. Em um estudo por Easton e Kroeger (1979), uma curva que relaciona a densidade de corrente crítica em função da tensão mecânica aplicada foi apresentada para amostras tratadas em diferentes tempos à temperatura de 700°C e também foi obtido o tamanho médio dos vazios de Kirkendall com esses perfis de tratamentos, como pode ser visto na Figura 2.5. Foi visto que a resistência mecânica do material é maior em menor tempo de exposição ao tratamento térmico. Em contrapartida, a capacidade de

transporte de corrente é reduzida em comparação com os fios tratados por longos períodos. Como conclusão, eles explicam o resultado do ensaio mecânico em termos de crescimento da espessura da camada supercondutora em maior tempo de exposição às altas temperaturas e o aumento da área efetiva de vazios de difusão na matriz.

Figura 2.5. (a) J_c vs Tensão (4,2 K e 7 T) para supercondutores de Nb₃Sn tratados a 700°C por vários tempos. (b) Área dos vazios de Kirkendall em função do tempo de tratamento. (EASTON; KROEGER, 1979)

Em um trabalho mais recente (HAIBEL; SCHEUERLEIN, 2007) foi utilizada a técnica de tomografia em síncroton para estudar a formação de vazios em supercondutores de Nb₃Sn produzidos pelo método de estanho interno. Este trabalho mostra um resultado interessante: em tratamentos térmicos acima e abaixo do ponto de fusão do estanho (232°C). Apesar do volume dos vazios individuais crescerem com a temperatura e o tempo, o volume efetivo total de vazios do fio permanece praticamente o mesmo. A Figura 2.6 mostra imagens obtidas através de tomografia feita em síncroton de algumas amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas.

Figura 2.6. Visão em 3D dos poros em um fio de Nb_3Sn , feito por tomografia em síncroton, depois de tratamento térmico de: (a) 24 horas a 170°C , (b) 24 horas a 220°C (c) 216 horas a 220°C e (d) 10 minutos a 245°C mais 24 horas a 220°C . (HAIBEL; SCHEUERLEIN, 2007)

2.5. CENTROS DE APRISIONAMENTO ARTIFICIAIS (CAA) EM Nb_3Sn

O conceito de fabricação de materiais com centros de aprisionamento artificiais (CAA) foi primeiramente proposto por (DOROFJEV et al., 1985) para fios supercondutores de NbTi . Sabe-se que as partículas $\text{Ti-}\alpha$, responsáveis pelo aprisionamento das linhas de fluxo nestes materiais, são obtidas através de seqüências de tratamentos térmicos intercaladas por passos de deformações mecânicas a frio. Deste modo, é possível projetar centros de aprisionamento artificiais inserindo-se outro material na liga Nb-Ti podendo assim variar a fração volumétrica dos centros de aprisionamento no compósito, bem como a densidade e a distribuição dos mesmos.

A adição de CAAs ao Nb_3Sn foi demonstrada em filmes finos. Essa idéia foi usada em condutores práticos de Nb_3Sn através da introdução de CAA de Ta nos filamentos de Nb usando metalurgia do pó (HAMMOND et al., 1979) (FLÜKIGER et al., 1989). As misturas de pós de Nb + 3 a 8% em peso de Ta foram processadas em compósitos na forma de barras que foram extrudados em matriz de bronze. A metalurgia do pó é uma técnica bastante atrativa pois necessita menor redução total em área para se obter a estrutura de CAA fina. Entretanto, a mistura da liga Nb-Ta encrua consideravelmente e tratamentos térmicos intermediários tendem a formar solução sólida de NbTa, eliminando os CAAs. A utilização de trefilação foi limitada a reduzir o material até obter tamanho de filamento de 30 μm . O tratamento térmico final para formação do Nb_3Sn (+Ta CAAs) precisou ser limitado a 680°C, para evitar a dissolução dos Ta CAAs, podendo assim converter somente uma pequena porcentagem dos filamentos.

O uso de Ta mesh para CAAs em Nb_3Sn tem sido investigado pela Supercon (DeMORANVILLE; YU; WONG, 1993), onde folhas expandidas de Ta são enroladas concêntricamente com folhas de Nb e o conjunto é deformado até as dimensões finais. Uma ilustração esquemática do processo de fabricação é apresentada na Figura 2.7. Essa técnica de *jelly-roll* mostrou-se promissora mesmo para fios convencionais de Nb_3Sn sem CAAs.

Figura 2.7. Processo de fabricação pelo método *Modified Jelly Roll*. (DeMORANVILLE; YU; WONG, 1993),

O uso de tubos de Cu tem sido usado na obtenção de Nb₃Sn com CAA (ZHOU; HONG; MARANCIK, 1993) onde quantidades relativamente pequenas de Cu CAA são usadas (~12% volume). Neste caso são necessárias 4 etapas de extrusão para a obtenção de tamanhos nanométricos de CAAs. Neste mesmo trabalho foi feita a introdução de Cu CAA em matriz de Nb, o que aumentou a densidade de corrente crítica J_c de 1×10^4 A/cm² para $1,5 \times 10^4$ A/cm² em campo magnético de 0,4 T. Já para Nb₃Sn em altos campos, o valor de J_c obtido foi de 3000 A/mm² a 10 T e 4,2 K, com F_p máxima em 7 T. Estes resultados demonstram o potencial da técnica de introdução de CAA nos fios convencionais de Nb₃Sn.

O uso de metalurgia do pó para a produção de fios de Nb₃Sn com Cu CAA apresentando estrutura ultrafina de grãos (tamanho de grão menor que 20 nm) foi usado por (THIEME; RODRIGUES JR.; FONER, 1994). Nesse trabalho, misturas de pós de Nb+Cu com várias composições diferentes foram utilizadas como filamentos em tubos de Cu. Foram produzidos fios com estruturas de Cu CAA com tamanhos de 20 nm e 5 nm utilizando-se a redução em área próxima de 10^7 . Mostrou-se que F_p aumentou fortemente em baixos campos, quando comparada aos valores para fios convencionais de Nb₃Sn, demonstrando a validade da introdução de Cu (fase normal) na fase supercondutora.

Como apresentado no Capítulo 1 (páginas 3 e 4), o método da difusão sólido-líquido ou de estanho interno foi utilizado em trabalhos do Grupo de Supercondutividade da EEL-USP para introdução de CAAs de Cu(Sn) na fase supercondutora. Os melhores resultados levaram a densidades de corrente crítica J_c , no fio de Segunda Geração, tão altas quanto 3710 A/mm² a 4,2 K e 6 T (RODRIGUES, 2006).

2.6. TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA Nb₃Sn

A definição dos tratamentos térmicos empregados na obtenção de fios de Nb₃Sn é uma etapa fundamental do processo para obter as melhores propriedades e características supercondutoras desse material. Vários estudos vêm sendo feitos neste sentido, otimizando-se os perfis de tratamentos térmicos, para que se possa alcançar valores ainda maiores de densidades de corrente crítica, campo magnético crítico superior e forças de aprisionamento das linhas de fluxo e, assim, ampliar a possibilidade de aplicação desses fios (MÜLLER; SCHNEIDER, 2004; HENSE et al., 2003; FILLUNGER, et al., 2002; FILLUNGER, et al., 2001, KIM et al., 2001).

A otimização dos tratamentos térmicos vêm sendo amplamente discutida, pois há inúmeras possibilidades de perfis de tratamentos térmicos possíveis (MATTA FIRRI et al., 2003; NAUS; LEE; LARBALESTIER, 2001). Em geral, os tratamentos térmicos têm duas funções distintas: 1) misturar, ou homogeneizar, o Cu e o Sn e 2) formar a fase A15. Normalmente, utilizam-se diversas etapas de tratamentos térmicos, ou seja, etapas definidas por diferentes temperaturas e tempos. Para a difusão do Cu-Sn no Nb utilizam-se inicialmente baixas temperaturas, temperaturas estas um pouco acima ou um pouco abaixo da temperatura de fusão do Sn (232°C), para se obter uma distribuição homogênea do Sn no compósito, com a possível formação da fase η (primeiro compósito formado com a difusão do Sn no Cu, à temperatura acima de 189°C). Posteriormente são utilizadas reações em temperaturas intermediárias (480°C - 550°C) visando a total homogeneização da fase α de Cu-Sn e a pré-difusão do Sn para o interior dos filamentos de Nb para a formação inicial da fase supercondutora. E por fim, são feitos tratamentos em temperaturas mais altas (~600°C - 700°C) para a formação completa da fase A15.

Outra questão fundamental da escolha de um tratamento térmico adequado está relacionada à formação dos vazios de Kirkendall, como já descrito anteriormente, que interfere nas propriedades físicas dos fios supercondutores de Nb₃Sn, em especial na resistência mecânica destes.

Em aplicações práticas, o tratamento térmico empregado na manufatura de fios supercondutores de Nb₃Sn é um fator determinante, pois o tempo e a temperatura de tratamento devem ser adequados ao projeto utilizado, dependendo do compósito utilizado. Os fios supercondutores são prioritariamente utilizados para enrolamento de magnetos supercondutores. Como os fios de Nb₃Sn são extremamente frágeis, o tratamento térmico é feito com o fio já enrolado em forma de bobinas, na configuração específica de cada tipo de magneto. Em um estudo feito por (MÜLLER; SCHULZ; KIRCHMAYR, 2005) foi feita a unificação dos ciclos de tratamentos térmicos de fios produzidos pela *Europa Metall* (EM), através do método de estanho interno, e pela *Vacuumschmelze* (VAC, atual *European Advanced Superconductors*, EAS), através do método de bronze, para aplicação no ITER. Neste trabalho é mostrado que os perfis de tratamentos térmicos recomendados pelos fabricantes podem ser melhorados, e tempos menores podem ser gastos na formação da fase supercondutora de Nb₃Sn, com aumento significativo de suas propriedades supercondutoras. A Figura 2.8 (a) mostra os ciclos de tratamentos térmicos recomendados pela EM e pela VAC, assim como o tratamento unificado empregado neste trabalho. A Figura 2.8 (b) mostra uma comparação entre os valores de corrente crítica encontrados antes e após a unificação

onde pode ser constatada uma melhora significativa na corrente crítica e, conseqüentemente, em J_c .

Figura 2.8. (a) Ciclos de tratamentos térmicos antes e após unificação (b) Correntes críticas com tratamentos térmicos recomendados pela *Europa Metalli* (EM) e pela *Vacuumschmelze* (VAC), e pelo tratamento unificado proposto por (MÜLLER; SCHULZ; KIRCHMAYR, 2005).

2.7. EFEITO DE PROXIMIDADE

O efeito de proximidade foi descoberto em 1961, logo após a publicação da teoria BCS (KRESIN; WOLF, 1990). É um fenômeno que ocorre em certas condições, onde ocorre indução de supercondutividade em um material que não é supercondutor. A Figura 2.9 é uma ilustração esquemática de como esse efeito ocorre. Basicamente, esse fenômeno ocorre quando um material que não exibe propriedades supercondutoras se encontra em contato com

um material supercondutor. Abaixo de T_c , há o tunelamento dos pares de Cooper para o material que não é supercondutor e assim é induzida supercondutividade neste material.

Figura 2.9. Ilustração esquemática do efeito de proximidade na junção Supercondutor-Normal-Supercondutor. (RODRIGUES, 2006)

A ocorrência desse efeito está ligada intimamente à qualidade dos contatos e do espaçamento entre os materiais normal e supercondutor. Quando a espessura das fases normais for da ordem do comprimento de coerência do supercondutor ξ , o efeito de proximidade induzirá supercondutividade nas regiões normais e elas se transformarão em fases supercondutoras com diferentes propriedades da fase supercondutora da matriz. O efeito de proximidade é gerado pelo tunelamento dos elétrons através da barreira formada na interface do acoplamento supercondutor-normal (Mc MILLAN, 1968).

Quando o fio supercondutor se encontra sob aplicação de campo magnético, o material normal, que se encontra na situação de supercondutividade induzida, exibe o efeito Meissner, e a penetração de vórtices tem o mesmo arranjo hexagonal análogo ao material supercondutor.

Para o Nb_3Sn , as estruturas com propriedades distintas devem ter dimensões comparáveis à $\xi_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \approx 3,5 \text{ nm}$. Muitos trabalhos vêm apresentando aplicações que utilizam desse fenômeno para alterar as propriedades supercondutoras dos materiais (KUBO et al., 2007; HORNE; MICHOTTE, 2007; RODRIGUES JR, 2005; EUCKER; FINNEMORE, 1981).

2.8. O ESCALONAMENTO DA CURVA DE FORÇA DE APRISIONAMENTO VOLUMÉTRICA

A densidade de força de aprisionamento volumétrica F_p é definida como a força de Lorentz volumétrica da densidade de corrente crítica J_c no campo magnético $\mu_0 H = B$. Matematicamente, $-\vec{F}_p = \vec{J}_c \times \vec{B}$. Experimentalmente, F_p é uma função da temperatura T , da indução magnética B e da microestrutura do material, que pode ser definida pela dimensão d_p dos centros de aprisionamento. Então, $F_p = F_p(B, T, d_p)$. A dependência da indução magnética B na força de aprisionamento volumétrica F_p é a medida de aprisionamento de fluxo mais importante em um supercondutor de alto campo. A forma da curva de F_p vs B é importante porque ela pode indicar qual é o mecanismo elementar de aprisionamento de fluxo e qual deve ser o tipo de defeito na microestrutura que causa esse aprisionamento. Essas idéias vêm de uma regra de aprisionamento de fluxo amplamente utilizada, chamada regra de escalonamento, que relaciona a curva de força de aprisionamento volumétrica com as propriedades das interações de aprisionamento elementares e os defeitos na microestrutura do material analisado.

Em princípio, a força de aprisionamento volumétrica pode ser obtida através de uma teoria microscópica para a interação de aprisionamento elementar e fazendo-se a soma das forças de aprisionamento elementares. O processo de soma faz a distinção entre a força de Lorentz e a força de aprisionamento elementar, f_p , que agem no fluxóide individual e suas quantidades totalizadas que são medidas macroscopicamente. O processo de derivação microscópica e sua soma é, em geral, muito mais difícil de ser realizado do que as medidas experimentais macroscópicas (RODRIGUES JR, 1997).

Se a densidade de centros de aprisionamento é muito alta, da ordem de $10^{19}/m^2$, cada centro de aprisionamento pode ser ocupado por um fluxóide tal que as forças elementares de aprisionamento podem ser somadas de uma maneira linear, chamada de soma direta ou total. Desta forma, a força de aprisionamento volumétrica pode ser escrita como $F_p(b, T, d_p) = n(B, d_p) f_p(b, T, d_p)$ [em N/m^3], onde $b = B/B_{c2}$ é o campo magnético reduzido, B_{c2} é o campo magnético crítico superior do supercondutor e $n(B, d_p)$ é a densidade de interações de aprisionamento, sendo determinada pela geometria dos centros de aprisionamento e a densidade de fluxóides n_f na amostra, $n_f \approx B/\phi_0$ [$1/m^3$], onde ϕ_0 é o quantum de fluxo $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb (ou $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7}$ G.cm²).

É natural relacionar a derivação microscópica com a medida experimental de $F_p(B)$ através de uma relação de escalonamento da seguinte forma:

$$F_p(b, T, d_p) = C [B_{c2}(T)]^m A(d_p) b^p (1-b)^q [\text{em N/m}^3] \quad (2.1)$$

proposta por (FIETZ; WEBB, 1969). Nesta expressão, o comprimento de coerência supercondutor $\xi(T)$ está incorporado em $B_{c2}(T)$ e na constante C , desde que $\xi(T) = [\phi_0 / 2\pi B_{c2}(T)]^{1/2}$. A dependência em temperatura da equação (2.1) é totalmente dependente da variação de B_{c2} com a temperatura.

Cada mecanismo de aprisionamento tem uma dependência distinta em campo magnético e temperatura. Por exemplo, para valores de $p=1$, $q=1$ e $m=2$ tem-se a expressão para aprisionamento tipo núcleo (*core pinning*) no limite de soma direta, encontrado em NbTi. Para valores $m=5/2$, $p=1/2$, $q=2$ tem-se aprisionamento por cisalhamento da rede de linhas de fluxo (*flux shearing*), encontrado em Nb₃Sn (KRAMER, 1973). Formas distintas da relação de escalonamento podem então ser associadas com cada mecanismo de aprisionamento, produzindo valores característicos para os expoentes m , p e q . Essas relações são importantes, pois a natureza do mecanismo de aprisionamento pode ser conhecida sem um prévio conhecimento da microestrutura de defeitos do material. A dificuldade com qual informação microestrutural é obtida, a complexidade das teorias microscópicas e a dificuldade de realização de medidas dependentes da temperatura motivam a utilização da equação (2.1) e as medidas experimentais de $F_p(B)$, que são obtidas mais facilmente (RODRIGUES JR, 1997).

É comumente aceito que um único mecanismo de aprisionamento está presente quando a forma da curva de $F_p(B)$ medida não varia quando T ou d_p são alterados. Nestas situações é dito que F_p e a curva $F_p(B)$ exibem escalonamento. A equação (2.1) é chamada de relação ou regra de escalonamento. A natureza do mecanismo de aprisionamento pode ser deduzida pela comparação da forma da curva de $F_p(B)$ medida com a curva resultante de um modelo microscópico. Muitas previsões de curvas de $F_p(B)$ e seus valores associados do expoente m foram apresentados na literatura (KRAMER, 1978; DEW-HUGHES, 1974; DEW-HUGHES, 1987).

2.9 MODELO DE DEW-HUGHES PARA APRISIONAMENTO

Um dos primeiros trabalhos visando o entendimento do aprisionamento de fluxo em materiais supercondutores foi apresentado por Dew-Hughes (1974), que utilizou argumentos relacionados à variação da energia livre do material para a determinação das expressões da força de aprisionamento volumétrica dos supercondutores, dependendo do tipo de defeito existente no material. Neste trabalho foram utilizadas considerações da natureza das interações entre linhas de fluxo individuais e os centros de aprisionamento, e da geometria destes centros. Não foram utilizados os conceitos de elasticidade da rede de vórtices.

O tipo de interação foi separado em magnético e de núcleo, sendo que a última significa que existe interação direta do núcleo das linhas de fluxo com os centros de aprisionamento. A geometria dos centros pode ser: volume, quando as linhas de fluxo interagem com todo o volume do centro de aprisionamento; superfície, quando as linhas de fluxo interagem com a superfície dos centros (defeitos planares ou contornos de grãos); ou ponto, quando os centros podem ser considerados pontuais quando comparados com as dimensões das amostras e das linhas de fluxo (segregações ou fases normais espalhadas no material). Os tipos dos centros de aprisionamento podem ser dois: normal, quando o centro é um material normal localizado dentro da fase supercondutora; e $\Delta\kappa$, quando existem pequenas variações locais do parâmetro $\kappa = \lambda/\xi$ de Ginzburg-Landau devido à pequenas variações locais da resistividade de estado normal, onde λ é a profundidade de penetração de London. Na Tabela II.1 são apresentadas as funções $f(b)$ para cada tipo de aprisionamento previsto e a posição dos máximos para essas funções. A Figura 2.10 mostra o comportamento de $f(b)$, normalizada em relação ao seu valor máximo, para os vários mecanismos de aprisionamento encontrados.

Apesar dos vários problemas existentes com as equações obtidas por DEW-HUGHES, 1974, elas descreviam corretamente, na época, o comportamento de $f(b)$ para vários materiais supercondutores. Por exemplo, para o Nb_3Sn , foi visto nas seções anteriores que a equação de F_p deve ser obtida para tipo de interação de núcleo e geometria do centro de aprisionamento tipo superfície (contornos dos grãos). O problema residia no tipo de centro de aprisionamento pois não era imediatamente aceito que a interação existe com o material normal segregado nos contornos de grão ou com a variação local de κ . A resposta veio da comparação das equações de DEW-HUGHES com os dados experimentais para Nb_3Sn : a função que melhor descreve a dependência com o campo magnético reduzido é $f(b) \propto b^{1/2} (1-b)^2$ e os dados experimentalmente obtidos de $F_p(B)$ têm máximo em $b \approx 0,2$, o

que indica que o centro de aprisionamento é do tipo normal, para o tratamento de DEW-HUGHES.

O problema com o tratamento dado por DEW-HUGHES reside nos termos independentes do campo magnético. Como pode ser visto na Tabela II.1, todas as equações de $F_p(b)$ são proporcionais a B_{c2}^2 não importando o tipo de aprisionamento. Isso é verdade para um número muito restrito de supercondutores, como o caso do NbTi. Para o Nb₃Sn, por exemplo, a dependência obtida experimentalmente é $B_{c2}^{5/2}$. Além disso, podem ser citados alguns outros pontos desfavoráveis à utilização deste modelo (RODRIGUES JR, 1997):

- 1) Os comportamentos são derivados das interações individuais das linhas de fluxo com os centros de aprisionamento;
- 2) Não são utilizados os comportamentos elásticos e plásticos da rede de linhas de fluxo;
- 3) É suposto que todos os comportamentos de aprisionamento são regidos pelo balanço de energia, independentemente das características das microestruturas de cada material.

No entanto, tanto o tratamento original apresentado em 1974 (DEW-HUGHES, 1974) como as modificações apresentadas em 1987 (DEW-HUGHES, 1987), descrevem um modelo que permite ter-se uma boa noção sobre os tipos de centros de aprisionamento agindo nos supercondutores. A classificação apresentada na Tabela II.1 pode ser utilizada para descrever os mecanismos de aprisionamento de fluxo presente e, no caso do presente trabalho, para analisar os tratamentos térmicos realizados.

Tabela II.1 - Mecanismos de aprisionamento de acordo com DEW-HUGHES, (1974 e 1987).
(RODRIGUES JR, 1997)

Tipo de Interação	Geometria do centro de aprisionamento	Tipo do centro de aprisionamento	$F_p(b)$	$f(b)$	Posição do máximo de $F_p(b)$
Magnético	Volume	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-b)}{\mu_0 \kappa^3}$	$b^{1/2} (1-b)$	$b = 0.33$
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-2b) \Delta\kappa}{\mu_0 \kappa^4}$	$b^{1/2} (1-2b)$	$b = 0.17, 1$
Núcleo	Volume	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 (1-b)^2}{5.34 \mu_0 \kappa^2}$	$(1-b)^2$	—
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b (1-b) \Delta\kappa}{2.67 \mu_0 \kappa^3}$	$b(1-b)$	$b = 0.5$
	Superfície	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-b)^2}{4 \mu_0 \kappa^2}$	$b^{1/2} (1-b)^2$	$b = 0.2$
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{3/2} (1-b) \Delta\kappa}{2 \mu_0 \kappa^3}$	$b^{3/2} (1-b)$	$b = 0.6$
	Ponto	Normal	$\frac{V_f B_{c2}^2 b (1-b)^2}{4.64 \mu_0 a \kappa^2}$	$b(1-b)^2$	$b = 0.33$
		$\Delta\kappa$	$\frac{V_f B_{c2}^2 b^2 (1-b) \Delta\kappa}{2.32 \mu_0 a \kappa^3}$	$b^2 (1-b)$	$b = 0.67$

Notar que: S_v é a área superficial por unidade de volume projetada na direção da Força de Lorentz F_L ; V_f é a fração volumétrica do supercondutor ($\approx a/\ell^3$); a é a dimensão dos centros de aprisionamento paralela à direção da F_L ; ℓ é o espaçamento dos centros de aprisionamento; e $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$.

Figura 2.10. Dependência da força de aprisionamento F_p com o campo magnético reduzido b mostrada na forma da funções $f(b)$ obtidas por DEW-HUGHES, (1974). As curvas foram normalizadas para seu valores máximos $f_{\max}$ obtidos nos pontos de máximo dados na Tabela II.1. Os tipos de aprisionamento estão mostrados como: (a) aprisionamento tipo magnético-volume; (b) aprisionamento tipo núcleo-volume; (c) aprisionamento tipo núcleo-superfície; (d) aprisionamento tipo núcleo-ponto. (RODRIGUES, 1997)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia de preparo das amostras para os tratamentos térmicos, os tratamentos térmicos empregados no estudo da difusão, reação e formação da fase supercondutora, e as técnicas utilizadas na caracterização supercondutora e microestrutural dos materiais produzidos.

3.1. METODOLOGIA DE PRODUÇÃO DOS SUPERCONDUTORES DE Nb_3Sn COM CENTROS DE APRISIONAMENTO ARTIFICIAIS DE $\text{Cu}(\text{Sn})$

Os fios utilizados para análise no presente trabalho foram os mesmos projetados, produzidos e apresentados em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa do DEMAR - EEL USP (RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2007; RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2006; RODRIGUES, 2006). O fio de Nb-Sn com centros de aprisionamento artificiais de Cu foi produzido pelo grupo e cedido já nas dimensões apropriadas para otimização dos perfis de tratamentos térmicos, tendo estes fios o diâmetro externo de 1,11 mm. O procedimento experimental utilizado na produção desse fio supercondutor está descrito em detalhes no ANEXO A dessa dissertação de mestrado.

3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA TRATAMENTOS TÉRMICOS

A etapa de preparação das amostras para tratamentos térmicos foi a base para todo o trabalho. Para tal, foram desenvolvidos alguns critérios e etapas que tornaram os tratamentos térmicos mais confiáveis. Os procedimentos experimentais utilizados para preparação das amostras a serem tratadas termicamente seguiram as seguintes etapas:

Corte: as amostras foram cortadas em comprimentos de 10 cm. Deste comprimento foram tiradas amostras para a caracterização supercondutora de transporte e magnetização DC e também para a caracterização da microestrutura.

Limpeza e descontaminação superficial: as amostras foram primeiramente limpas com água e detergente, e posteriormente foi levemente lixada com lixa 1200 para retirar uma eventual oxidação superficial.

Eletrodeposição de Cu: esta etapa foi extremamente importante para a boa preparação das amostras, fazendo-se eletrodeposição de Cu nas extremidades dos fios. A eletrodeposição de um metal sobre um substrato se baseia na eletrólise. O processo utilizado neste trabalho foi o galvanotécnico, onde se fez a eletrodeposição do Cu sobre as extremidades do fio com o objetivo de fechar estas extremidades, a fim de evitar a perda de Sn durante o tratamento térmico acima da temperatura de fusão do Sn. Na Figura 3.1 pode ser visto o desenho esquemático da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição do Cu e uma imagem de uma amostra após deposição. Os eletrólitos usados na solução foram 150 g/l de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 60 g/l de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O sulfato de cobre é o fornecedor de íons de cobre II (Cu^{2+}), porém as camadas de cobre obtidas somente com sulfato de cobre continham sais básicos. Assim, obtinha-se, no catodo, óxido de cobre I, havendo um decréscimo no rendimento do cobre metálico. Para obter camadas de cobre aceitáveis e melhorar também a condutividade, foi necessário adicionar ácido sulfúrico ao eletrólito. A densidade de corrente utilizada na deposição foi 17 mA/cm² durante o tempo de 3 horas. Uma descrição mais completa dos equipamentos utilizados e do esquema elétrico empregado nesse aparato pode ser encontrado em (ROSA, 2004).

Figura 3.1. Desenho esquemático da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição de Cu nas extremidades do fio e uma amostra após deposição.

Encapsulamento em tubo de quartzo: após o processo de eletrodeposição as amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo em atmosfera inerte de gás argônio à pressão de 20 mTorr, para evitar contaminação da amostra e para manter a pressão interna do tubo estabilizada. A Figura 3.2 é uma imagem de uma amostra depois da eletrodeposição de Cu em suas extremidades e após encapsulamento em tubo de quartzo, pronta para ser tratada termicamente.

Figura 3.2. Imagem de uma amostra depois da eletrodeposição de Cu em suas extremidades e após encapsulamento em tubo de quartzo.

3.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Todo o trabalho se baseia no comportamento das amostras dos fios supercondutores após os tratamentos térmicos empregados, de sorte que, é fundamentalmente importante que se tenha uma atenção especial a esta etapa. Devido às pequenas dimensões dos centros de aprisionamento artificiais (em escala nanométrica) e também dos filamentos de Nb, os perfis de tratamentos térmicos foram analisados cuidadosamente. Os perfis normalmente utilizados para Nb₃Sn convencional (RODRIGUES; MACHADO; RODRIGUES JR., 2003; MÜLLER; SCHNEIDER, 2004; MÜLLER; SCHULZ; KIRCHMAYR, 2005), com tamanhos de filamentos na escala micrométrica, não podem mais ser aplicados pois os filamentos têm dimensões nanométricas e novos perfis precisam ser determinados. As temperaturas e tempos de tratamentos devem permitir a difusão, reação e formação das fases supercondutoras na matriz com fases de dimensões nanométricas evitando, no entanto, o aumento excessivo do tamanho médio de grãos visando a otimização do aprisionamento de fluxo magnético. Devem ser levadas em consideração as pequenas dimensões existentes no sistema e os conseqüentes pequenos passos de difusão de Sn. Neste caso, os pequenos tamanhos dos filamentos de Nb permitem sua transformação completa em Nb₃Sn em temperaturas e tempos reduzidos.

Durante o tratamento térmico de reação da fase supercondutora existem dois processos competindo mutuamente entre si: 1) O aumento da espessura da camada da fase Nb₃Sn, que tende a aumentar a corrente crítica devido ao aumento da seção transversal; 2) O crescimento dos grãos dentro da camada Nb₃Sn, que tende a reduzir a densidade de corrente crítica devido à diminuição da densidade dos centros de aprisionamento. A competição pode ser representada através do diagrama apresentado nas Figuras 3.3 (a) e (b), respectivamente. Cabe então se determinar um tempo de tratamento térmico ótimo, no qual a capacidade do material transportar altas densidades de corrente é máxima, Figura 3.3 (c).

Figura 3.3. Formação da camada de Nb₃Sn durante tratamentos térmicos e sua influência nas propriedades de transporte. (RODRIGUES JR, 1997)

Foram realizadas diferentes seqüências de tratamentos térmicos nas amostras produzidas visando à otimização das propriedades e características supercondutoras das mesmas. Estas seqüências envolveram:

- 1) Reações em baixas temperaturas (220°C) por diferentes tempos, para a homogeneização da distribuição de Sn no compósito. Após cada tempo de tratamento foram retiradas amostras para determinação da difusão de Sn e formação de fases do sistema Cu-Sn;
- 2) Reações em temperaturas intermediárias (480°C e 575°C) por diferentes tempos, visando a pré-difusão do Sn para o interior dos filamentos. Novamente foram retiradas amostras após cada tempo de tratamento para determinação da difusão de Sn e formação de fases do sistema Cu-Sn. Espera-se que, em algumas condições energéticas favoráveis possam ser encontrada formação inicial de Nb₃Sn devido às dimensões dos filamentos e passos de difusão e reação;
- 3) Reações em altas temperaturas (650°C e 700°C) visando à formação da fase supercondutora de Nb₃Sn. Foi analisada a possibilidade de formação de Nb₃Sn estequiométrico em baixa temperatura (650°C). Esta possibilidade é de grande interesse para aplicações, onde a temperatura máxima de tratamento térmico deve ser mantida baixa devido aos materiais estruturais e poliméricos utilizados nos magnetos supercondutores.

Foram também analisadas amostras sem algumas das etapas intermediárias de tratamentos térmicos, que são normalmente utilizadas em Nb₃Sn convencional. Devido às dimensões nanométricas envolvidas, seria esperado que as etapas em temperaturas intermediárias pudessem ser eliminadas, juntamente com a redução do tempo de tratamento em baixas temperaturas e a redução da temperatura de formação de Nb₃Sn estequiométrico da última etapa.

Com o objetivo de estudar a difusão e formação das fases de Cu-Sn, e a difusão, reação e formação da fase supercondutora de Nb₃Sn, levando-se em consideração as dimensões nanométricas do fio supercondutor, foram definidas que as melhores etapas de tratamentos seriam aquelas ilustradas pela Tabela III.1. Estes tratamentos foram definidos com base em todos os trabalhos realizados anteriormente (RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2007; RODRIGUES, 2006; RODRIGUES JR. et al., 2005; RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2004; RODRIGUES; MACHADO; RODRIGUES JR., 2003; RODRIGUES, 2000).

Tabela III.1 - Sequências de tratamentos térmicos usados para difusão Cu-Sn e formação da fase Nb₃Sn.

Amostra	Tratamento Térmico	Tratamento Térmico	Tratamento Térmico	Tratamento Térmico	Tratamento Térmico
	Temp./Tempo	Temp./Tempo	Temp./Tempo	Temp./Tempo	Temp./Tempo
1	220°C / 50h				
2	220°C / 100h				
3	220°C / 200h				
4		480°C / 50h			
5		480°C / 100h			
6		480°C / 200h			
7			575°C / 50h		
8			575°C / 100h		
9			575°C / 200h		
10				650°C / 50h	
11				650°C / 100h	
12				650°C / 200h	
13					700°C / 50h
14					700°C / 100h
15					700°C / 200h
16	220°C / 100h			650°C / 50h	
17	220°C / 100h			650°C / 100h	
18	220°C / 100h				700°C / 50h
19	220°C / 100h				700°C / 100h
20		480°C / 50h		650°C / 50h	
21		480°C / 50h		650°C / 100h	
22		480°C / 50h			700°C / 50h
23		480°C / 50h			700°C / 100h
24			575°C / 50h	650°C / 50h	
25			575°C / 50h	650°C / 100h	
26			575°C / 50h		700°C / 50h
27			575°C / 50h		700°C / 100h
28	220°C / 100h	480°C / 50h		650°C / 100h	
29	220°C / 100h		575°C / 50h	650°C / 100h	

3.4. CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DOS FIOS

A caracterização microestrutural dos fios utilizando-se microscopia eletrônica auxiliou na determinação de: 1) morfologia final do compósito após produção e tratamentos térmicos; 2) homogeneidade do material tal como a integridade dos filamentos e o espaçamento entre os mesmos; 3) composição e distribuição das fases geradas antes e após as seqüências de tratamentos térmicos.

Esta caracterização microscópica envolveu:

- 1) Microscopia eletrônica de varredura (MEV), que possibilitou a determinação da geometria e composição final das fases no material produzido antes e após os tratamentos térmicos. Esta caracterização possibilitou a análise de homogeneidade do material tal como a integridade dos filamentos e CAAs, espaçamentos entre os mesmos, etc.
- 2) Microscopia eletrônica de varredura com *field-emission gun* (FEG-SEM) que, devido às dimensões envolvidas, possibilitou a caracterização do compósito constituído da fase supercondutora e dos centros de aprisionamento artificiais em escala nanométrica.

3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O processo de análise em microscópio eletrônico de varredura possibilitou a análise e compreensão das medidas experimentais supercondutoras e a otimização dos perfis de tratamentos térmicos. O microscópio utilizado para caracterização microscópica foi o LEO 1450 VP, que se encontra instalado no DEMAR – EEL-USP, Lorena. Foi utilizado para o estudo da difusão Cu-Sn o espectrômetro de energia dispersiva (EDS), da Oxford INCA Energy acoplado ao MEV, para determinar as fases e a homogeneização das fases presentes, utilizando-se a função “line-scan”. Foi feita análise com detectores de elétrons retro-espalhados para análise composicional e detectores de elétrons secundários para análise de superfície, ou topografia.

Às pequenas dimensões dos CAAs e dos filamentos de Nb, impossibilitou o uso do MEV convencional para geração de imagens, devido às limitações do equipamento, baixa e a resolução em ampliações elevadas.

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com *Field Emission Gun* (FEG-SEM)

Devido às pequenas dimensões dos filamentos e dos CAAs, foi necessário o uso de um microscópio eletrônico de maior resolução. Para estas análises foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-SEM JSM 6330F) por emissão de campo, da marca JEOL instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS), Campinas. Nestas análises foram feitas micrografias de amostras polidas e atacadas quimicamente com ácido nítrico, para aumentar a diferença de contraste entre fases distintas. A análise das amostras polidas pôde revelar as dimensões dos centros de aprisionamento e a formação da fase supercondutora. Amostras fraturas também foram analisadas, em comparação às amostras polidas, a fim de definir o tamanho médio dos grãos de Nb₃Sn e das dimensões dos CAAs.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DOS FIOS APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS

A caracterização das propriedades supercondutoras e os respectivos objetivos incluíram:

- 1) Medidas de temperatura crítica T_c e resistividade residual ρ_0 , para determinação das alterações nas fases supercondutoras produzidas e homogeneidade das mesmas;
- 2) Medidas de $J_c \times H$ em campos magnéticos até 17 T; Estas medidas de transporte permitem o cálculo de F_p e a comparação destes resultados com modelos teóricos e conseqüente determinação e modelamento dos mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético presentes nas amostras.
- 3) Medidas magnéticas em campo paralelo ao eixo da amostra, em temperaturas de 4,2 e 10 K.

3.5.1. Medidas de temperatura crítica e resistividade residual

As medidas de temperatura crítica e resistividade residual trazem informações sobre a formação e homogeneidade da fase supercondutora de Nb₃Sn.

Estas medidas foram realizadas no laboratório de supercondutividade do DEMAR – EEL-USP, Lorena. Usando o chamado de “método das quatro pontas” no qual quatro fios são

conectados na amostra, sendo dois nas extremidades da amostra, para transporte de corrente elétrica de teste, e os outros dois para leitura do sinal de tensão (diferença de potencial) gerado na amostra durante a aplicação de corrente. A transição supercondutor-normal pode ser determinada através da curva tensão ou resistividade da amostra em função da temperatura da amostra. Foram utilizadas correntes de excitação nas amostras alternando-se entre +500 mA e -500 mA, para eliminar qualquer tensão residual existente nos contatos de medida.

A Figura 3.4 ilustra um desenho esquemático do suporte de amostra e do esquema elétrico utilizado no sistema de medidas de temperatura crítica. Esse suporte consiste basicamente de um bloco de cobre-eletrolítico, para homogeneização da temperatura da amostra. Este suporte foi desenvolvido para analisar simultaneamente quatro amostras de aproximadamente 3 cm de comprimento e mais o sensor de temperatura. Um sensor resistor de *Carbon Glass*, da marca LakeShore e modelo CGR-1-2000-1.4L foi utilizado para medir a temperatura nas amostras. No esquema utilizado nas medidas de temperatura crítica pode-se notar que a tensão na amostra é lida em um multímetro digital de 4 canais antes de ser enviada ao computador de aquisição de dados. Um programa em MATLAB foi desenvolvido para o processamento e gerenciamento dos dados gerados. Durante as medidas experimentais a temperatura na câmara de amostras do criostato de fluxo foi variada controlando-se a evaporação de hélio líquido. As medidas foram feitas a partir da temperatura do hélio líquido. À medida que o hélio líquido evapora a temperatura se eleva e a transição supercondutora é atingida. A temperatura foi elevada até temperatura ambiente, para medidas de resistividade residual.

Figura 3.4. Representação esquemática do sistema de medidas de temperatura crítica e resistividade elétrica. (esquema adaptado de CURSINO, 2005)

A largura da transição supercondutor-normal foi encontrada utilizando-se o método padrão de 10% e 90% da altura de transição, onde o ΔT_c tem o valor correspondente a meia largura da transição no eixo da temperatura. Estes dois pontos definem a região mais linear da transição e eliminam os problemas de curvatura do início e do final da mesma. O ponto de inflexão da transição supercondutor-normal define o valor de T_c para a amostra.

A Figura 3.5 mostra uma curva exemplo de resistividade versus temperatura para uma amostra de um supercondutor convencional de Nb_3Sn para fins de ilustração do background de resistividade zero e dos pontos para definição de T_c e ΔT_c (RODRIGUES JR, 1997).

O valor de T_c foi determinado como sendo $T_c = \frac{T_{90\%} + T_{10\%}}{2}$ e o erro na determinação de T_c foi $\Delta T_c = \frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{2}$, onde $T_{90\%}$ e $T_{10\%}$ são as temperaturas onde a transição atinge 90% e 10% de seu valor máximo, respectivamente.

Figura 3.5. Medida experimental de T_c para uma amostra de Nb_3Sn . (adaptado de RODRIGUES JR, 1997)

Para determinação da resistividade elétrica residual das amostras em baixas temperaturas, usou-se a tensão que aparece na amostra em 20 K, logo após a transição. Esta tensão e a corrente de 500 mA foram utilizadas na obtenção da resistividade através da expressão:

$$\rho_{20K} = \frac{V * A}{I * L} \quad (3.1)$$

Onde: A é a área da secção transversal da amostra e L é a distância entre os terminais de tensão.

Quanto à resistividade à temperatura ambiente, novamente foi utilizada a mesma montagem descrita acima, passando-se nas amostras correntes de até 500 mA. Um gráfico tensão versus corrente apresenta a resistência elétrica da amostra, R_{300K} , como sendo a inclinação da reta. A resistividade da amostra à temperatura ambiente é dada por:

$$\rho_{300K} = R_{300K} * \frac{A}{L} \quad (3.2)$$

A Razão de Resistividade Residual (RRR) de uma amostra de Nb_3Sn é definida como sendo sua resistividade à temperatura ambiente dividida pela sua resistividade em 20 K:

$$RRR = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{20K}} \quad (3.3)$$

3.5.2. Medidas de J_c x H em campos magnéticos até 17 T

Estas medidas têm por objetivo determinar a capacidade de transporte de corrente das amostras produzidas e analisar os possíveis mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético atuando nas amostras. Para estas análises foram utilizadas as medidas de corrente críticas I_c , densidade de corrente crítica J_c e força de aprisionamento F_p . Os gráficos destas medidas serão apresentados versus o campo magnético aplicado.

Estas medidas foram feitas usando o sistema do Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP-SP, utilizando um magneto de 17 T da Cryogenic.

Foi utilizado o método usual das quatro pontas, onde a amostra foi soldada entre os terminais do suporte, sendo percorrida por uma corrente $I(A)$, e foram soldados nesta os terminais de tensão, $\Delta V(V)$, com distância $L(mm)$ (Figura 3.6), formando um conjunto que

foi inserido no interior do sistema Cryogenic previamente resfriado a 4,2 K com hélio líquido. O campo magnético aplicado era fixado a um determinado valor e em seguida variava-se a corrente até que ocorresse a transição supercondutor-normal. Os dados de corrente e tensão na amostra foram simultaneamente enviados para um sistema de aquisição de dados. Foi utilizada uma distância de 1 cm entre os terminais de tensão. O campo magnético externo foi aplicado perpendicular ao eixo do fio. Durante as medidas experimentais, a corrente foi variada continuamente utilizando-se um gerador de varredura. Este procedimento foi repetido para cada valor de campo aplicado. A Figura 3.7 apresenta o esquema de medidas de corrente crítica utilizado.

O suporte de amostra utilizado, para as medidas de corrente crítica, foi adaptado para amostras curtas. A região de homogeneidade de campo no magneto tinha diâmetro da ordem de 50 mm. Os terminais de corrente foram ligados a uma fonte de corrente de 1000 A da marca PowerTen, e os terminais de tensão foram ligados a um multímetro Keithley 2001 para leitura da diferença de potencial gerada na amostra.

Figura 3.6. Representação esquemática de uma amostra entre os terminais do suporte de amostras sendo percorrida por uma corrente I (A) e estando os terminais de tensão medidos por ΔV (V) a uma distância L (mm) entre si.

Figura 3.7. Esquema instrumental usado nas medidas de $I_c \times B$. Os sinais de tensão são enviados para o sistema de aquisição de dados.

Em seguida foram obtidos os valores de J_c dividindo-se o valor de I_c pela área supercondutora do fio. Como mostrado em (RODRIGUES, 2006), a área supercondutora presente no fio pode ser estimada como sendo a área ocupada por todos os filamentos de Nb, supondo suas conversões completas para Nb_3Sn . Desta forma a área supercondutora foi utilizada como sendo igual a $0,1 \text{ mm}^2$. O valor da força de aprisionamento $F_p = J_c B = J_c (\mu_0 H)$ também foi encontrada para essas condições. Posteriormente, foram determinadas as curvas de densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado (J_c vs $\mu_0 H$) e de força de aprisionamento versus campo magnético aplicado (F_p vs $\mu_0 H$) para as amostras analisadas.

A Figura 3.8 mostra um exemplo de transição para uma amostra em 17 T e 4,2 K.

Figura 3.8. Transição supercondutor normal, medida sob campo magnético aplicado de 17 T e à temperatura de 4,2 K.

3.5.3. Medidas de Magnetização DC

O objetivo dessas medidas foi obter o comportamento magnético das amostras mediante a aplicação de campo magnético externo a fim de calcular os parâmetros críticos supercondutores J_c e I_c , em função da variação de campo magnético aplicado. Também, traçar a curva de Kramer, e calcular a F_p para modelamento dos mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético. Estas medidas foram realizadas para fazer-se os levantamentos de

comportamentos de transporte e aprisionamento em um maior intervalo de campo magnético do que somente em 9 T.

As medidas de Magnetização DC foram feitas usando-se um *Physical Properties Measurement System* (PPMS) da *Quantum Design*, instalado no *Applied Superconductivity Center, University of Wisconsin*, Madison, WI, EUA.

A Figura 3.9 mostra a resposta magnética, momento magnético em emu, do material à aplicação de campo magnético, para uma amostra de Nb₃Sn medida neste trabalho. Foi descontado o valor de background, originado pelo porta-amostras, para manter a qualidade das medidas.

Figura 3.9. Momento magnético em função do campo magnético aplicado.

A intensidade de corrente que percorre o supercondutor foi determinada através dos *loops* de magnetização. Os *loops* de magnetização DC versus o campo magnético aplicado foram usados para extração de $J_c(H,T)$ vs $\mu_0 H$ através de modelos de Estado Crítico, conhecido como modelo de Bean (BEAN, 1962). Uma fórmula geral para determinar o valor de densidade de corrente crítica para esse modelo é dada pela expressão:

$$J_c = s \frac{\Delta M}{d} \quad (3.4)$$

Onde $\Delta M = M^+ - M^-$ é a diferença de magnetização do *loop* em um determinado campo aplicado, s é uma constante dependente da forma da amostra e d é a largura ou diâmetro da região supercondutora na amostra.

O campo magnético foi aplicado paralelo ao eixo da amostra e as medidas foram efetuadas em temperaturas de 4,2 e 10K.

Após os tratamentos térmicos é suposto que os 127 filamentos vindos do primeiro embutimento acabem formando um grande filamento quase cilíndrico, de cerca de 4 μm de diâmetro, separados entre si pelas regiões de cobre OFHC puro do tubo utilizado para montagem deste primeiro embutimento (ANEXO A). A penetração de campo, e a densidade de corrente J_c , acontecerá em cada um destes grandes filamentos e as contribuições de todos os (66 x 127) conjuntos deste tipo deverão ser somados.

Somando-se todas as contribuições dos (66 x 127) filamentos deve-se encontrar:

$$\Delta m_{Total} = \Delta m_{Fil} \times (66 \times 127) \quad (3.5)$$

$$\Delta m_{Fil} = \frac{\Delta m_{Total}}{(66 \times 127)} \quad (3.6)$$

$$\Delta M_{Fil} = \frac{\Delta m_{Fil}}{V_{Fil}} = \frac{\left[\frac{\Delta m_{Total}}{(66 \times 127)} \right]}{V_{Fil}} \quad (3.7)$$

onde, Δm_{Total} é a diferença de momento magnético total medida experimentalmente no fio, Δm_{Fil} é a diferença de momento magnético de cada filamento individual, $\Delta M_{Fil} = \frac{\Delta m_{Fil}}{V_{Fil}}$ é a diferença de magnetização em cada filamento individual e V_{Fil} é o volume individual de cada filamento.

Pelo modelo de Bean (BEAN, 1962 e 1964), a contribuição de cada filamento cilíndrico paralelo ao campo magnético aplicado é dada por:

$$\Delta M_{Fil} = \frac{2}{3} J_c a \quad (3.8)$$

onde, a é o raio do filamento.

Utilizando-se a equação 3.7 na equação 3.8 pode-se chegar a:

$$J_c = \frac{3}{d_{Fil}} \left[\frac{\Delta m_{Total}}{(66 \times 127) \times V_{Fil}} \right] \quad (3.9)$$

onde, $d_{Fil} = 2a = 4\mu m$ é o diâmetro da região do primeiro embutimento contendo os 127 monofilamentos reagidos como uma única região.

Completando-se a caracterização magnética das amostras, foram realizadas medidas de magnetização DC versus temperatura. Estas medidas incluíram curvas nos modos *Field Cooled* (FC) e *Zero Field Cooled* (ZFC). Com campo magnético aplicado nulo, as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até 4,2 K. Nesta temperatura foi aplicado campo de excitação de 20 Oe e a temperatura foi variada até cerca de 50 K, após a temperatura crítica, extraíndo-se as medidas de momento magnético no intervalo de temperatura (ZFC). Após atingir a temperatura máxima de medição, a amostra começou a ser resfriada novamente mantendo-se o campo magnético de 20 Oe. O momento magnético continuou sendo extraído (FC) até a temperatura mínima de 4,2 K.

A temperatura crítica T_c foi extraída destas curvas de magnetização DC vs temperatura como sendo o ponto de divergência inicial entre as curvas ZFC e FC, conforme mostra o exemplo da Figura 3.10.

Figura 3.10. Curva ZFC/FC para aquisição de T_{cMag} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão destes, referentes às caracterizações microestrutural e supercondutora dos fios supercondutores de Nb_3Sn com CAA tratados termicamente, já descritos no capítulo anterior.

4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DO FIO SEM TRATAMENTO TÉRMICO

Na sequência são apresentadas micrografias de amostras anteriores aos tratamentos térmicos. É importante que se conheça o fio Nb-Cu-Sn sem tratamento térmico antes da formação de fases. Esta informação é relevante para efeito de comparação com as micrografias após tratamento térmico.

A Figura 4.1 é uma micrografia de uma amostra antes do tratamento térmico, onde pode ser visto o Cu OFHC central, utilizado como estabilizador térmico e eletrodinâmico, o Ta para atuar como barreira de difusão para o Sn, a matriz de Cu utilizada como meio de difusão do Sn para o interior dos filamentos, o Sn puro para formação da fase supercondutora e, por fim, os filamentos de Nb que são transformados em Nb_3Sn durante os tratamentos térmicos.

Figura 4.1. Fio de Nb-Cu-Sn sem tratamento térmico de formação da fase supercondutora.

As Figuras 4.2 (a) e (b) são micrografias, feitas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo (MEV-FEG), de um filamento de Nb-Cu de uma amostra sem tratamento térmico, polida e atacada quimicamente, com aumento de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Nestas micrografias podem ser vistos, pela diferença de contraste entre claros e escuros, os filamentos de Nb (claros) e as regiões de Cu (escuros) utilizados como CAA no interior do filamento. As Figuras 4.2 (c) e (d) são micrografias feitas para mesma amostra fraturada em temperatura de nitrogênio líquido (77 K) também com ampliação de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Estas micrografias são utilizadas na análise topográfica dos filamentos e dos CAAs, pois, por comparação, pode-se definir com precisão as regiões de Cu e Nb.

Figura 4.2. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra sem tratamento térmico. (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x; (c) Amostra fraturada, ampliada 20.000x e (d) Amostra fraturada, ampliada 50.000x.

Cabe ressaltar que o filamento mostrado nas Figuras 4.2 é composto por 127 monofilamentos de Cu-Nb, que após sucessivos passos de deformação mecânica formou um único filamento de aproximadamente 4 μm de diâmetro, com CAA de Cu interno ao filamento com espessuras médias projetadas da ordem de 200 nm.

4.2. ESTUDO DE DIFUSÃO NO SISTEMA Cu-Sn

A otimização dos tratamentos térmicos de fios supercondutores fabricados pelo método do Sn interno, ou difusão sólido-líquido, é uma das principais etapas no processamento destes materiais, devido à necessidade de difundir o Sn através da matriz de Cu até os filamentos de Nb. O estudo da difusão Cu-Sn é de vital importância para o entendimento da formação da fase A-15. O estanho difunde através do Cu, formando o bronze, anterior à formação da fase supercondutora.

O diagrama de fases da liga binária Cu-Sn assim como a medida da composição das fases por espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV são ferramentas extremamente importantes na caracterização das fases formadas com o tratamento térmico. A Figura 4.3 é uma representação desse diagrama feita por (MASSALSKI, 1990).

Figura 4.3. Diagrama de fases Cu-Sn. (MASSALSKI, 1990)

Deve ser lembrado que a Tabela III.1 dá as condições de tratamento térmico adotado para as amostras classificadas de 1 a 29.

A Figura 4.4 é uma micrografia da amostra 1 tratada em temperatura de 220°C por 50 horas. Essa temperatura de tratamento térmico foi importante para a homogeneização do Sn na matriz de Cu e a, conseqüente, formação de bronze. Com análise espectroscópica com EDS e com o auxílio do diagrama de fases binário Cu-Sn na Figura 4.3 pôde-se identificar o início da difusão do Sn através do Cu, encontrando-se na amostra 1 uma região de Sn puro (100%at.Sn) não reagido, o crescimento de uma camada da fase binária η +Sn (53,8%at.Sn), proveniente da decomposição eutética e o início da precipitação da fase ϵ , na fase binária ϵ + η (31,4%at.Sn).

Figura 4.4. Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 1, tratada a 220°C por 50 horas.

Na Figura 4.5 pode ser vista a presença da fase δ (20,1%at.Sn) e de uma pequena fração da fase α (5,1%at.Sn), após tratamento térmico de 480°C por 50 horas (amostra 4). Esta etapa de tratamento térmico foi importante para homogeneizar a matriz de bronze e promover o Sn ao redor dos filamentos de Nb. Nesta amostra 4 já foi encontrada uma pequena quantidade de filamentos de Nb reagidos com o Sn, tendo inclusive iniciado a formação da fase supercondutora. Como pode ser visto na micrografia da Figura 4.5, as fases iniciais formadas entre os filamentos de Nb e o Sn são Nb_3Sn e $\alpha+Nb_3Sn$, previstas no diagrama binário Nb-Sn (Figura 2.4), com as concentrações médias de: 21,0%at.Sn e 6,7%at.Sn, respectivamente. Isso mostra que as dimensões nanométricas dos filamentos facilitaram a formação da fase Nb_3Sn em baixas temperaturas e curtos tempos de tratamento. O tempo de 50 horas utilizado no

tratamento térmico foi suficiente para formar as fases intermediárias de NbSn_2 e Nb_6Sn_5 antes da formação da fase estequiométrica A-15 supercondutora (YAMASAKI; KIMURA, 1982).

Figura 4.5. Micrografia feita em MEV, para a amostra 4 tratada a 480°C por 50 horas, com ampliação de 1.000x e analisada com EDS, e uma ampliação de 10.000x da área com filamentos de Nb pré-reagidos (barra de escala de 1 µm).

A Figura 4.6 é uma micrografia da amostra 7 após tratamento térmico a 575°C por 50 horas. Pode ser vista uma região contendo a fase γ de composição 16,0%at.Sn e uma grande faixa de homogeneização da fase α (8,3%at.Sn) ao redor dos filamentos de Nb. Esta temperatura de tratamento térmico visou homogeneizar o Sn na matriz de Cu, promover o Sn ao redor dos filamentos de Nb e iniciar a formação da fase A-15.

Figura 4.6. Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 7, tratada a 575°C por 50 horas.

Na Figura 4.7 pode ser vista uma micrografia da amostra 10, tratada termicamente a 650°C por 50 horas. Nesta micrografia encontra-se uma pequena região da fase β remanescente de composição 16,9%at.Sn e uma grande região da fase α (8,5%at.Sn) homogeneizada na matriz de Cu. O objetivo do tratamento térmico a essa temperatura é, o que de fato ocorreu, a homogeneização do Sn na matriz de Cu e a formação da fase supercondutora de Nb₃Sn.

Figura 4.7. Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 10, tratada a 650°C por 50 horas.

A total homogeneização da fase α e a formação da fase A-15 supercondutora pode ser vista na Figura 4.8, para a amostra 13, com tratamento térmico a 700°C por 50 horas. Igualmente ao tratamento térmico a 650°C, o objetivo dessa etapa de tratamento térmico é promover a homogeneidade da fase α da liga Cu-Sn e formar a fase estequiométrica supercondutora nos filamentos.

As pequenas diferenças na formação de fases através da difusão Cu-Sn mostram a importância de estudá-las de maneira detalhada. A Tabela IV.1 é uma síntese das fases Cu-Sn encontradas após diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. Essa tabela foi feita com base na análise de EDS e juntamente com o diagrama de fases binário da liga Cu-Sn (Figura 4.3).

Figura 4.8. Micrografia feita em MEV e analisada com EDS para a amostra 13, tratada a 700°C por 50 horas.

No tratamento térmico a temperatura de 650°C observa-se uma distinção entre as fases formadas em tempos diferentes. As amostras tratadas acima do período de 50 horas não apresentaram formação da fase β , diferentemente ao que ocorreu com a amostra 10.

Tabela IV.1 – Fases de Cu-Sn detectadas depois dos tratamentos térmicos.

Temperatura de TT	Fases Cu-Sn						Sn	
	α	β	γ	δ	ϵ	η	Puro	Nb ₃ Sn
220°C					● ■ □	● ■ □	● ■ □	
480°C	● ■ □			● ■ □				● ■ □
575°C	● ■ □		● ■ □					● ■ □
650°C	● ■ □	●						● ■ □
700°C	● ■ □							● ■ □

● = Tratamento térmico por 50 horas; ■ = Tratamento térmico por 100 horas; □ = Tratamento térmico por 200 horas

4.3. VAZIOS DE KIRKENDALL

A formação de vazios de Kirkendall foi observada em todos os tratamentos térmicos realizados. As Figuras 4.9 (a) e (b) são micrografias feitas em MEV, para as amostras 15 e 17, respectivamente, onde se pode observar claramente a formação de vazios de Kirkendall. Esses

vazios, como discutido no Capítulo 2, são provenientes das altas velocidades de difusão do Sn através do Cu, em relação à velocidade de difusão do Cu através do Sn.

A formação destes vazios deve ser minimizada, pois diminui a resistência mecânica do compósito. A escolha adequada do tratamento térmico deve levar a esta minimização.

Figura 4.9. Formação de vazios de Kirkendall para: (a) amostra 15, tratada a 700°C por 200 horas e (b) amostra 17, tratada a 220°C/100h+650°C/100h.

4.4. FORMAÇÃO DA FASE Nb_3Sn COM SOMENTE UMA ETAPA DE TRATAMENTO TÉRMICO

Devido à escala nanométrica dos filamentos de Nb e Cu dos fios, as temperaturas e os tempos de tratamentos térmicos normalmente utilizados para obtenção de Nb_3Sn convencionais, devem ser alterados e etapas intermediárias de tratamentos térmicos podem ser eliminadas. O objetivo de se fazer o tratamento térmico com apenas uma etapa é estudar o comportamento de difusão, reação e formação da fase supercondutora, tentando-se otimizar as propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais produzidos e concomitantemente minimizar o tempo de tratamento necessário na formação da fase supercondutora.

4.4.1. Caracterização da microestrutura dos fios

A caracterização da microestrutura dos fios foi feita com o intuito de determinar a morfologia das fases após o tratamento térmico, a homogeneidade e a integridade dos filamentos, o espaçamento entre os mesmos e a composição e distribuição das fases formadas.

As Figuras 4.10 (a) e (b) mostram micrografias de um filamento, feita em MEV com canhão de emissão por efeito de campo (MEV-FEG) de uma amostra tratada termicamente a temperatura de 575°C por 50 horas (amostra 7), com aumento de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Pode ser visto o início de formação da fase A15 com a coalescência dos 127 monofilamentos, formando efetivamente um único filamento supercondutor com centros de aprisionamento artificiais de Cu(Sn) no seu interior. A amostra foi atacada quimicamente com ácido nítrico com o objetivo de se revelar a morfologia do fio, aumentando a diferença de contraste entre os distintos elementos químicos e as fases formadas. O ácido nítrico consumiu o CuSn, formando buracos, que podem ser identificados como sendo os CAAs. Isso pode ser confirmado fazendo-se uma comparação com as Figuras 4.10 (c) e (d), que são micrografias com 20.000 e 50.000 vezes de aumento, respectivamente, feitas em MEV-FEG para a mesma amostra 7, após resfriamento em nitrogênio líquido e fratura frágil, onde são identificadas regiões de CuSn em quantidades e espaçamentos análogos aos buracos encontrados na amostra atacada quimicamente. Os filamentos de Nb₃Sn medidos têm diâmetro médio de 4 µm e os vários CAAs aproximadamente 100 nm de espessura média. Estas dimensões serão utilizadas posteriormente na caracterização supercondutora das amostras.

Em comparação à microestrutura original do fio supercondutor nanoestruturado, mostrada na Figura 4.2, pode ser notado que, durante os tratamentos térmicos, as regiões CAAs transformam-se de estruturas alongadas na forma de fitas para regiões mais arredondadas, como consequência natural do processo de tratamento térmico que permite a difusão atômica. O formato final, que pode inclusive contar com a coalescência dos CAAs originais, é uma consequência da minimização da energia total do sistema e da minimização das superfícies das interfaces entre as fases (HAWES; LEE; LARBALESTIER, 2006). A difusão atômica e a minimização de energia do sistema fazem com que, durante os tratamentos térmicos, os filamentos se arredondem e possa ocorrer o consumo de filamentos anexos. O número final de CAAs individuais não será necessariamente de 127, o número inicial de filamentos de Cu, sendo definido pela cinética do tratamento térmico.

Este comportamento foi encontrado em todas as amostras tratadas termicamente, e deverá ser levado em consideração quando da análise das características supercondutoras das amostras.

Figura 4.10. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 575°C/50h (amostra 7).

(a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x; (c) Amostra fraturada, com ampliação de 20.000x e (d) Amostra fraturada, com ampliação de 50.000x.

As Figuras 4.11 (a) e (b) são micrografias de um filamento polido e atacado, feita em MEV-FEG para a amostra 9 (tratada a 575°C/200h), com aumento de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Fazendo-se uma comparação entre às Figuras 4.10 (a) e (b) e Figuras 4.11 (a) e (b) pode-se observar um aumento no tamanho médio dos CAAs e, conseqüentemente, diminuição considerável no número de CAAs. Isso pode ser explicado pelo maior tempo de

exposição a altas temperaturas e a, conseqüente, maior difusão do Cu e do Sn através do Nb, e a formação de centros de aprisionamento mais homogêneos. A difusão permite que o Cu(Sn) difunda e forme regiões CAAs em menor número mas com maior área. A distribuição e a morfologia dos CAAs finais dependem das condições e cinética dos tratamentos térmicos. Nota-se que também existe a coalescência entre CAAs durante os tratamentos térmicos.

Figura 4.11. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 575°C/200h (amostra 9).

(a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.

As Figuras 4.12 (a) e (b) são micrografias de um filamento polido e atacado quimicamente, feitas em MEV-FEG da amostra 10 tratada termicamente a 650°C por 50 horas, com aumentos de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Pode ser observada a formação da fase A15 com os CAAs, no interior desta. Esta região única formada pela fase A-15 com os CAAs de Cu(Sn) tem diâmetro médio de 4 µm, com CAAs de diâmetro médio um pouco maior que 100 nm.

As Figuras 4.13 (a) e (b) são micrografias de um filamento polido e atacado quimicamente, feitas em MEV-FEG para a amostra 12 (tratada em 650°C/200h), com aumento de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Fazendo-se uma comparação entre as Figuras 4.12 (a) e (b) e Figuras 4.13 (a) e (b) observar-se novamente um aumento no tamanho médio dos CAAs e, conseqüentemente, diminuição considerável no número de CAAs. A explicação é análoga ao tratamento de 575°C. Com condições mais severas de tratamentos térmicos, a difusão acontece com mais eficiência e existe maior coalescência entre as regiões CAAs, diminuindo seu número total e aumentando seu diâmetro médio.

Figura 4.12. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 650°C/50h (amostra 10).

(a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.

Figura 4.13. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 650°C/200h (amostra 12).

(a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x; (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.

As Figuras 4.14 (a) e (b) são micrografias de um filamento, da amostra 13 tratada termicamente à temperatura de 700°C por 50 horas, com aumento de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. As Figuras 4.15 (a) e (b) são micrografias de um filamento da amostra 15 (tratada em 700°C/200h), com os mesmos aumentos da Figura 4.14. Pode ser notado que as microestruturas são similares às encontradas em outros tempos e temperaturas de tratamento, com comportamento geral mostrando um contínuo aumento dos tamanhos médios das regiões

de CAAs formados, aumento dos espaçamentos entre as mesmas e diminuição do número total de CAAs. Por exemplo, amostras tratadas por 50 horas tiveram CAAs com diâmetros médios aproximadamente 100, 200 e 300 nm, quando tratadas em temperaturas de 575°C, 650°C e 700°C, respectivamente.

Figura 4.14. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 700°C/50h (amostra 13).

(a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.

Figura 4.15. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 700°C/200h (amostra 15).

(a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 50.000x.

A determinação da formação de fases ternárias supercondutoras de Cu-Nb₃Sn não foi possível. Com as micrografias dos filamentos mostradas anteriormente não se pode afirmar a existência de fases ternárias, pois a análise por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-FEG+EDS) não teve resolução suficiente para tal afirmação, devido às dimensões nanométricas dos filamentos e dos CAAs. Entretanto, a formação da fase ternária explicaria muito bem a diferença de contraste no contorno dos filamentos e ao redor dos buracos.

4.4.2. Temperatura crítica

Essas medidas foram feitas para determinar a qualidade da fase supercondutora formada após tratamento térmico.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram curvas de resistividade em função da temperatura para as amostras tratadas em tempos de 50 e 200 horas, respectivamente. Pode ser notado que as amostras tratadas em temperaturas de 650°C obtiveram os maiores valores de temperatura crítica, enquanto as amostras tratadas em 575°C têm valores ligeiramente menores em relação ao tratamento de 700°C, mostrando um comportamento diferenciado nestes supercondutores nanoestruturados. A otimização desses supercondutores nanoestruturados é feita em temperaturas menores de tratamentos térmicos, próximas de 650°C, em relação aos supercondutores convencionais, em escala micrométrica, onde a temperatura de tratamento tem seu valor ótimo na faixa de 700°C à 750°C (MÜLLER; SCHULZ; KIRCHMAYR, 2005). Esses valores mais baixos de temperatura condizem com as micrografias dessas amostras, onde o tamanho médio dos grãos tende a aumentar em decorrência da temperatura, e pode ser explicado pela formação da fase supercondutora e pela diferença de concentração de Sn na fase Nb₃Sn.

Quando se trata do tempo de tratamento, pode-se observar que quanto maior é esse tempo maior é a temperatura crítica do material, provavelmente devido ao aumento do tamanho médio dos grãos supercondutores, ou seja, formação de maior área supercondutora, e a maior homogeneidade da fase supercondutora perto da estequiometria Nb₃Sn, com maior T_c (FLÜKIGER et al., 1981).

Figura 4.16. Transição supercondutor-normal e resistividade residual das amostras tratadas por 50 h.

Figura 4.17. Transição supercondutor-normal e resistividade residual das amostras tratadas por 200 h.

Os resultados de temperatura crítica com o respectivo ΔT_c , são mostrados, na Tabela IV.2. A largura de transição, ΔT_c representa usualmente a qualidade da fase supercondutora formada e a homogeneidade estequiométrica da mesma. Os valores obtidos são valores esperados para supercondutores de Nb_3Sn . Os valores de T_c medidos por magnetização DC, $T_{c\ Mag}$, também são apresentados na Tabela IV.2 para comparação.

Pode ser visto que há grande semelhança entre os valores de T_c medidos por transporte e por magnetização DC.

Tabela IV.2 - Medidas de temperatura crítica $T_{c \text{ Mag}}$, $T_{c \text{ Res}}$ e ΔT_c para amostras preparadas com somente uma etapa de tratamento térmico.

Amostras	TT	$T_{c \text{ Mag}} \text{ (K)}$	$T_{c \text{ Res}} \text{ (K)}$	$\Delta T_c \text{ (K)}$
7	575°C/50h	15,6	15,6	0,3
8	575°C/100h	16,2	16,3	0,8
9	575°C/200h	16,8	16,7	0,3
10	650°C/50h	16,4	16,7	0,5
11	650°C/100h	17,2	17,1	0,3
12	650°C/200h	17,2	18,0	0,5
13	700°C/50h	16,2	16,4	0,3
14	700°C/100h	-	16,4	0,3
15	700°C/200h	-	16,8	0,3

Os resultados de temperatura crítica medidos por transporte não podem ser utilizados como único parâmetro para determinação do melhor perfil de tratamento térmico, pois essas medidas foram feitas com corrente de excitação de 500 mA e sem a presença de campo magnético, o que não é suficiente para gerar movimentação adequada das linhas de fluxo magnético e utilizar efetivamente os centros de aprisionamento artificiais.

4.4.3. Resistividade residual a 20 K, resistividade a 300 K e RRR

A resistividade residual em supercondutores é o valor da resistividade logo após a transição do estado supercondutor para o estado normal. No caso do presente trabalho foi definida como a resistividade a 20 K.

A Figura 4.18 mostra as curvas de resistividade das amostras tratadas em temperaturas diferentes, de 575°C, 650°C e 700°C, com uma única etapa de tratamento térmico. Como esperado, a resistividade residual ρ_{20K} das amostras tendem a aumentar com o aumento da temperatura de tratamento. Esse comportamento está relacionado à diminuição da pureza do condutor de bronze, e à formação das fases de Cu-Sn, que aumentam a resistividade residual. Após a transição supercondutora, a corrente flui prioritariamente através do bronze (Cu-Sn), que é menos resistivo que o condutor Nb₃Sn. Fazendo-se uma comparação entre as resistividades residuais, logo após a transição de estado supercondutor-normal em 20 K, com exceção da temperatura de 700°C, à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, a resistividade residual aumenta.

Figura 4.18. Comparação entre as curvas de resistividade para as amostras tratadas em temperaturas de 575°C, 650°C e 700°C, respectivamente, com somente uma etapa de tratamento térmico.

Na Tabela IV.3 são apresentados os valores da resistividade residual a 20 K para as amostras 7 a 15, assim como a resistividade a 300 K e a razão de resistividade residual (RRR).

Tabela IV.3 - Medidas de Resistividade Residual: ρ_{20K} , ρ_{300K} e RRR, para amostras preparadas com somente uma etapa de tratamento térmico.

Amostras	TT	ρ_{20K} ($\mu\Omega.cm$)	ρ_{300K} ($\mu\Omega.cm$)	RRR
7	575°C/50h	0,13	4,74	36,5
8	575°C/100h	0,16	6,37	39,8
9	575°C/200h	0,18	6,96	38,7
10	650°C/50h	0,22	5,14	23,4
11	650°C/100h	0,26	6,95	26,9
12	650°C/200h	0,32	9,04	28,1
13	700°C/50h	0,44	7,43	17,1
14	700°C/100h	0,38	7,37	19,5
15	700°C/200h	0,52	9,97	19,2

Pode-se observar que não há grandes variações na resistividade a 300 K entre as amostras. A RRR, no entanto, para as amostras tratadas em temperaturas de 575°C (amostras 7, 8 e 9) tem valor médio de 38,3; para amostras tratadas em temperaturas de 650°C (amostras 10, 11 e 12) tem valor médio de 26,1 e, finalmente, para amostras tratadas em temperaturas de 700°C (amostras 13, 14 e 15) tem valor médio de 18,6. Um alto valor de RRR pode indicar a presença de regiões de Nb não reagido junto à fase Nb₃Sn, além do aumento de ρ_{20K} para as fases de Cu(Sn) em mais altas temperaturas como discutido anteriormente.

4.4.4. Medidas de transporte das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado

A partir das medidas de transporte em campos magnéticos tão altos quanto 17 T foi possível obter os valores de corrente crítica, densidade de corrente crítica e força de aprisionamento em função da variação do campo magnético aplicado, como pode ser visto nas Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6, para as amostras tratadas em uma etapa de 575°C/200h (amostra 9), 650°C/200h (amostra 12) e 700°C/100h (amostra 14), respectivamente. Para determinar as densidades de corrente crítica foi utilizado o valor de 0,1 mm² como área supercondutora. Esta área foi estimada como sendo a área ocupada por todos os filamentos de Nb, supondo suas conversões completas para Nb₃Sn. Esta determinação foi feita após a caracterização microestrutural das amostras e análise dos diâmetros médios dos filamentos contendo 127 monofilamentos iniciais, que juntaram-se para formar somente um grande filamento (Figura 4.11, por exemplo). O valor de 0,1 mm² coincide com aquele encontrado por (RODRIGUES, 2006).

Tabela IV.4 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 9.

Fio tratado a 575°C/200h (Amostra 9)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (GN/m³)
17	24	240	4,1
16	38	380	6,1
15	48	480	7,2
14	73	730	10,2
13	91	910	11,8
12	120	1200	14,4
11	158	1580	17,4
10	194	1940	19,4
9	228	2280	20,5
8	276	2760	22,1
7	290	2900	20,3

Tabela IV.5 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 12.

Fio tratado a 650°C/200h (Amostra 12)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (GN/m³)
17	31	310	5,3
16	45	450	7,2
15	62	620	9,3
14	88	880	12,3
13	114	1140	14,8
12	140	1400	16,8
11	163	1630	17,9
10	190	1900	19,0
9	220	2200	19,8
8	242	2420	19,4
7	270	2700	18,9
6	312	3120	18,7

Tabela IV.6 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 14.

Fio tratado a 700°C/100h (Amostra 14)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (GN/m³)
17	18	180	3,1
16	32	320	5,1
15	50	500	7,5
14	66	660	9,2
13	92	920	12,0
12	113	1130	13,6
11	128	1280	14,1
10	154	1540	15,4
9	170	1700	15,3

A Figura 4.19 é uma comparação entre os valores de densidade de corrente crítica versus campo magnético aplicado para as amostras tratadas com apenas uma etapa de tratamento térmico a 575°C/200h (amostra 9), 650°C/200h (amostra 12) e 700°C/100h (amostra 14). Pode-se observar que na faixa entre 11 a 17 T a amostra tratada a 650°C/200h apresentou os mais altos valores de densidade de corrente crítica, enquanto que a amostra tratada a 575°C/200h apresentou melhor comportamento em campos magnéticos abaixo de 10 T. A amostra tratada em 700°C/100h apresentou o pior desempenho, com menores densidades de corrente crítica em toda faixa de campo magnético medido, mostrando que a temperatura de tratamento térmico muito alta é prejudicial para esse fio supercondutor nanoestruturado. O crescimento excessivo de grãos leva à menor densidade de contornos de grãos e ao aprisionamento de fluxo menos eficiente.

Figura 4.19. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras com tratamento térmico com somente uma etapa.

A Figura 4.20 mostra a chamada curva de Kramer (KRAMER, 1973) para as amostras tratadas a 575°C/200h (amostra 9), 650°C/200h (amostra 12) e 700°C/100h (amostra 14). Sabe-se que o comportamento de aprisionamento de fluxo com cisalhamento da rede de linhas de fluxo nos contornos de grãos pode ser representado pela equação $I_c^{1/2} B^{1/4} = aB + C$, que é a chamada “Lei de Kramer”. Desta forma, supercondutores que têm contornos de grãos agindo como os centros de aprisionamento mais eficientes devem apresentar um gráfico de $I_c^{1/2} B^{1/4}$ como uma reta em função do campo magnético aplicado, como é encontrado em supercondutores de Nb₃Sn convencionais. Na Figura 4.20 pode ser visto, em todas as curvas,

comportamento não linear, indicando que há possível contribuição de “fases normais” no aprisionamento de fluxo além dos contornos de grãos. Outra informação que pode ser extraída dessas curvas de Kramer é feita com a extrapolação das curvas sobre o eixo do campo magnético, do qual é retirado o valor de B_{c2} . Os valores de campo magnético crítico superior encontrados para as amostras 9, 12 e 14 são: 18,4 T, 18,3 T e 17,9 T, respectivamente.

Figura 4.20. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras com tratamento térmico com somente uma etapa.

A Figura 4.21 apresenta os valores da força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras tratadas a 575°C/200h (amostra 9), 650°C/200h (amostra 12) e 700°C/100h (amostra 14). Foi feito um ajuste matemático utilizando as contribuições de contornos de grãos como centros de aprisionamento, $F_p \propto b^{1/2}(1-b)^2$, mais a contribuição de “fases normais”, $F_p \propto b(1-b)$, relacionados por uma fração x que indica a contribuição de cada mecanismo. O ajuste foi feito utilizando a seguinte equação:

$$F_p = K \left[x b^{1/2} (1-b)^2 + (1-x) b(1-b) \right] \quad (4.1)$$

onde, K é a constante de proporcionalidade e $b = B/B_{c2}$ é o campo magnético reduzido.

A Tabela IV.7 apresenta os valores encontrados para a constante K , a contribuição de cada mecanismo de aprisionamento através da fração x , o campo magnético crítico superior

B_{c2} , a força de aprisionamento máxima $F_{pm\acute{a}x}$, o campo magnético onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$ e o campo magnético reduzido b onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$. Todas as amostras tiveram máximos de campo magnético deslocados de $b=0,20$ que seria esperado para Nb_3Sn convencional, mostrando a influência dos CAA agindo sobre o aprisionamento das linhas de fluxo. Pode-se observar que a amostra 9 tem a maior contribuição de contornos de grãos com 53%, em relação as amostras 12 e 14 que têm 20% e 18%, respectivamente, mostrando que quanto maior a temperatura de tratamento térmico maior é a contribuição de “fases normais”, ou seja, maior influência dos CAAs. Pode-se notar que os valores de B_{c2} são os mesmos estimados pela extrapolação da curva de Kramer. A máxima intensidade de aprisionamento também é atribuída à amostra 9, com $22,50 \text{ GN/m}^3$ e campo de $5,80 \text{ T}$. Isso significa campo magnético reduzido de $0,31$, menor que $0,44$ para as amostras 12 e 14, devido à menor interação dos CAAs com as linhas de fluxo.

Tabela IV.7 – Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com somente uma etapa.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m^3)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
09	93,02	0,53	18,42	22,50	5,80	0,31
12	81,97	0,20	18,32	19,51	8,08	0,44
14	6,09	0,18	17,93	15,78	7,89	0,44

Figura 4.21. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras com tratamento térmico com somente uma etapa. As curvas são relativas às análises do comportamento de aprisionamento de fluxo utilizando a equação 4.1.

4.4.5. Medidas de magnetização DC

As medidas de magnetização DC foram feitas em uma plataforma de medidas PPMS, nas temperaturas de 4,2 K e 10 K.

A Figura 4.22 mostra as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado obtidas a partir do laço de magnetização, para as amostras tratadas em tempos de 50 horas. Podem ser observados valores de densidade de corrente crítica menores a 4,2 K, da ordem de 2 vezes, se comparados àqueles obtidos em medidas de transporte (Figura 4.19). Essa disparidade entre os valores encontrados nas medidas de magnetização e nas medidas de transporte é relatada na literatura em diversos trabalhos para o NbTi (HETTINGER et al., 1992; BORMIO-NUNES; HEUSSNER; LARBALESTIER, 1996; BORMIO-NUNES; HEUSSNER; LARBALESTIER, 1997). De acordo com a literatura essa diferença pode ser oriunda de duas causas distintas: pela anisotropia do centro de centros de aprisionamento do supercondutor e pela diferença do campo elétrico entre os dois tipos de medidas.

Figura 4.22. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em tempos de 50 horas em diferentes temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

De acordo com (BORMIO-NUNES; HEUSSNER; LARBALESTIER, 1997) o modelo de Bean para medidas de magnetização por extração em campo perpendicular é válido quando

a razão de aspecto $A_w = L_f / d_f$, onde L_f é o comprimento do fio e d_f é o diâmetro do fio, é grande o suficiente para ultrapassar o valor de saturação de $\Delta M(L)$ acima do qual a corrente induzida gerada na espessura do fio é muito menor que a corrente induzida gerada ao longo do comprimento do fio, tal que $L_f \gg d_f$, então há predominância de corrente no sentido ao longo do fio, com isso as medidas de magnetização se equivalem às medidas de transporte, independente da anisotropia do material. A Figura 4.23 (a) mostra o sentido das correntes induzidas no fio quando o campo magnético aplicado é perpendicular ao eixo do fio. Mas nas medidas de magnetização por extração em campo paralelo ao eixo do fio a corrente induzida gerada pela movimentação do fluxo magnético circula na seção transversal do fio como representado na Figura 4.23 (b) e o efeito de anisotropia não se aplica para este tipo de medida.

Figura 4.23. Corrente de magnetização induzida por um campo magnético aplicado (a) perpendicular (BORMIO-NUNES; HEUSSNER; LARBALESTIER, 1997) e (b) paralelo ao eixo do fio. (BORMIO-NUNES; HEUSSNER 2001)

Com a coalescência dos 127 monofilamentos em um único filamento, a corrente induzida no fio é influenciada pelos CAAs de forma que os pares de Cooper se movimentem ao longo do caminho que demande menor energia, isso significa movimentação intragrãos de Nb_3Sn , onde a corrente não percorre um caminho circular perfeito, pois para atravessar os CAAs os pares de Cooper teriam que tunelar através das “fases normais”, ou propriedades distintas da matriz supercondutora de Nb_3Sn . Com esta configuração as linhas de fluxo nos CAAs têm liberdade de se movimentar ao longo de todo o comprimento do fio.

Comprovada a validade do modelo de Bean para essas amostras, deve-se analisar o efeito do campo elétrico no condutor durante as caracterizações. Quando se trata do efeito de campo elétrico, tem-se que considerar que o critério de campo elétrico em medidas de magnetização por extração não é constante, ele é função do campo magnético aplicado ($E \propto \Delta M$) (HETTINGER et al., 1992), da temperatura e do tempo de medida. Já o critério é constante para qualquer campo em medidas de transporte, no caso das medidas de transporte deste trabalho o valor de campo elétrico usado foi de $1\mu\text{V}$.

Outro ponto a ser considerado é em relação ao tempo de medida, uma vez que as medidas são feitas ao longo de um grande período de tempo, pois é necessário um tempo para aplicação do campo magnético e, posteriormente, a amostra é movimentada para cima e para baixo de forma que, através da movimentação, das linhas de fluxo é gerada a corrente induzida. Então, um valor de M será medido pelo magnetômetro. Isto é feito algumas vezes, dependendo do programa de captura escrito para o PPMS, de sorte que o valor de ΔM final será uma média aritmética de todas as medidas, através de:

$$\Delta M = \sum_i^n \frac{M_i}{n} \quad (4.2)$$

Nas medidas desse trabalho foram usados 5 ciclos de medidas de magnetização num total de tempo de 5 s e devido a relaxação magnética da amostra devido a sítios de aprisionamento fracos, as linhas de fluxo no material tendem a se movimentar para minimização de energia. Com essa relaxação os valores de magnetização M_I serão maiores que os valores de magnetização M_5 . A magnitude do campo elétrico nas medidas de magnetização decai com o tempo, uma evidência de relaxação magnética ocorrendo durante as medidas. Esse efeito não ocorre quando o aprisionamento é forte, pois com aprisionamento forte não há movimentação de fluxo entre os centros de aprisionamento ao longo do tempo, e a relaxação magnética é mínima. As diferenças entre as medidas por magnetização e por transporte são indícios de que os centros de aprisionamentos existentes neste material, para a faixa de campo estudada, são fracos.

Outro ponto importante que deve ser analisado quando são feitas comparações entre medidas de transporte e por magnetização ainda refere-se ao campo elétrico gerado no condutor durante as caracterizações. Como as medidas por magnetização por extração utilizam correntes induzidas pela movimentação das amostras nos campos aplicados, espera-se que os campos elétricos induzidos não sejam intensos o suficiente para vencer a barreira de

potencial devido a regiões extensas com propriedades supercondutoras diferentes da matriz. Este seria o caso dos supercondutores nanoestruturados do presente trabalho, onde os CAAs agem como inomogeneidades internas às fases supercondutoras. As medidas por magnetização apresentariam, então, o comportamento das regiões supercondutoras contínuas por onde a corrente induzida poderia fluir com menor resistência. Em princípio, estas regiões corresponderiam à fase Nb_3Sn com contornos de grãos, com pouca influência dos CAAs. O comportamento de aprisionamento de fluxo seria novamente, prioritariamente, aquele regido pelo aprisionamento pelos contornos de grãos, com cisalhamento da rede de linhas de fluxo nestes contornos.

Nas medidas de transporte, por utilizarem campos elétricos relativamente maiores, os elétrons supercondutores são forçados a percorrer através de todo o supercondutor, com propriedades melhores e piores e apresentam o comportamento global do supercondutor incluindo todos os tipos e comportamentos de aprisionamento de fluxo existentes no compósito. O efeito de proximidade induziria supercondutividade nos CAAs internos à fase Nb_3Sn devido às suas dimensões comparáveis ao comprimento de coerência supercondutor ($\xi_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \approx 3,5 \text{ nm}$). Desta forma haveria condução de supercorrente pelos CAAs, que por sua vez contribuiriam no aprisionamento de fluxo global juntamente com os contornos de grãos. Portanto, pode-se dizer que medidas de transporte apresentariam o comportamento real do supercondutor nanoestruturado analisado no presente trabalho.

Estas análises explicariam os diferentes comportamentos entre as medidas de transporte e por magnetização por extração devido à presença das fases supercondutoras de Nb_3Sn granular e dos CAAs nanométricos de $\text{Cu}(\text{Sn})$. Caso o supercondutor fosse homogêneo, sem CAAs ou regiões que gerassem um comportamento compósito no supercondutor, seria possível obter resultados das medidas de transporte próximos dos resultados por magnetização, como acontece em supercondutores convencionais de Nb_3Sn e de NbTi extremamente homogêneos.

Devido às medidas de magnetização por extração terem sido feitas em campo magnético paralelo ao eixo do fio, da ordem de grandeza do critério de campo elétrico ser diferente e do efeito de relaxação cooperar para uma imprecisão nas medidas de magnetização, é conveniente não fazer uma comparação quantitativa entre as medidas de magnetização e transporte. Entretanto, é interessante fazer a comparação qualitativa entre os comportamentos das medidas feitas em PPMS e as medidas feitas em transporte, principalmente em relação aos mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético.

Fazendo uma comparação entre as amostras tratadas em diferentes temperaturas e medidas em temperatura de 4,2 K, pode-se notar, através da Figura 4.22, que os maiores valores de densidades de corrente crítica se dão para a amostra tratada em 650°C. E valores menores são encontrados nas amostras tratadas em 575°C e 700°C, com comportamentos muito similares entre elas. Isso pode ser explicado pela não transformação de muitos filamentos de Nb na fase supercondutora, na amostra tratada em 575°C e, por outro lado, o excessivo crescimento dos grãos de Nb₃Sn e a conseqüente diminuição da espessura dos CAAs dentro da fase supercondutora na amostra tratada a 700°C. Observando essa figura pode-se perceber, novamente, que a otimização do tratamento térmico para esse fio nanoestruturado é diferenciado dos tratamentos térmicos empregados em Nb₃Sn convencional, e se faz em temperaturas e tempos menores.

Quando analisado o comportamento das amostras medidas em 10 K pode ser visto que os valores de densidade de corrente crítica diminuem, juntamente com os valores de B_{c2} para essa temperatura, como esperado.

A Figura 4.24 mostra que essas amostras seguem o comportamento de Kramer, mostrando que os contornos de grãos são os mais eficientes aprisionadores de fluxo magnético agindo na fase Nb₃Sn para o intervalo de campo analisado por magnetização. Estes resultados corroboram a discussão anterior e comprovam que as medidas de magnetização DC para estes compósitos apresentam menor contribuição do aprisionamento de fluxo dos CAAs, com maior contribuição vinda dos contornos de grãos. Pela extrapolação das retas de Kramer sobre o eixo do campo magnético aplicado se obtêm uma estimativa do campo magnético crítico superior, B_{c2}, que são 9,7 T, 11,6 T e 10,1 T, para as amostras 7, 10 e 13 a 4,2 K, respectivamente. Isso indica um melhor comportamento magnético da amostra tratada em 650°C. Para a temperatura de 10 K, os valores de B_{c2} encontrados são 6,6 T, 6,7 T e 6,8 T, para as amostras 7, 10 e 13, respectivamente.

Figura 4.24. Curvas de Kramer ($I_c^{1/2} B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em tempos de 50 horas em diferentes temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

A Figura 4.25 mostra as curvas de F_p vs $\mu_0 H$, onde se pode observar que o provável mecanismo de aprisionamento são efetivamente os contornos de grãos. E os CAAs aparecem com menor eficiência no aprisionamento de fluxo magnético. As linhas cheias representam as simulações de F_p vs $\mu_0 H$ para as amostras medidas a 4,2 K, utilizando-se a expressão 4.1. Esta análise demonstra que o aprisionamento pelos contornos de grãos tem maior contribuição nas medidas por magnetização neste tipo de compósito.

A Tabela IV.8 apresenta os valores encontrados para a constante K , a contribuição de cada mecanismo de aprisionamento através da fração x , o campo magnético crítico superior B_{c2} , a força de aprisionamento máxima $F_{p\text{máx}}$, o campo magnético onde ocorre $F_{p\text{máx}}$ e o campo magnético reduzido b onde ocorre $F_{p\text{máx}}$. Todas as amostras tiveram máximos de campo magnético em aproximadamente de $b=0,20$ que seria esperado para Nb_3Sn convencional, mostrando que o mecanismo de aprisionamento majoritário é devido aos contornos de grãos. Pode-se observar que a amostra 10 tem contribuição do aprisionamento pelos contornos de grãos de 61%, em relação às amostras 7 e 13 que têm 77% e 90%, respectivamente, mostrando que o tratamento térmico em 650°C, que apresentou a maior densidade de corrente, têm maior influência de CAAs, uma evidência de melhor desempenho quando se têm maior contribuição de CAAs no aprisionamento do fluxo magnético. Pode-se notar que os valores de B_{c2} são os mesmos estimados pelas extrapolações das curvas de Kramer. A máxima intensidade de aprisionamento também é atribuída à amostra 10, com

41,36 GN/m³ e campo de 2,59 T. Isso significa campo magnético reduzido de 0,28, maior que 0,24 e 0,22 para as amostras 7 e 13, respectivamente, devidos à menor interação dos CAAs com as linhas de fluxo.

Um dos motivos da diferença do comportamento das curvas de Kramer e das curvas de aprisionamento se deve ao fato de se estar medindo a reação magnética do material sob aplicação de campo magnético externo, ou seja, o momento magnético de cada filamento individual de Nb₃Sn efetivamente, sendo que as fases intermediárias contribuem pouco no valor final de densidade de corrente. O contrário do que ocorre com as medidas de transporte, onde se tem a aplicação de campo externo e ao mesmo tempo a aplicação de uma corrente de transporte. Nessas medidas de transporte as fases não estequiométricas, e até mesmo as fases de Nb puro, contribuem no transporte de corrente devido ao aumento do aprisionamento de fluxo.

Tabela IV.8 – Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com somente uma etapa.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m ³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
07	114,99	0,77	8,70	29,97	2,10	0,24
10	168,29	0,61	9,24	41,36	2,59	0,28
13	113,54	0,90	9,0,4	31,25	2,01	0,22

Figura 4.25. Força de aprisionamento volumétrica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em tempos de 50 horas em diferentes temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

A Figura 4.26 mostra os valores de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para as amostras tratadas em temperaturas de 650°C. Pode-se observar que a amostra tratada por 200 horas obteve valores de densidade de corrente crítica maiores em campos magnéticos abaixo de 9 tesla. Esse comportamento pode ser explicado, novamente, pela maior homogeneização da fase supercondutora. Pode-se dizer que o maior tempo de exposição ao tratamento térmico de formação da fase gera transformação do maior número de filamentos de Nb em filamentos de Nb₃Sn mais próximos da estequiometria e, conseqüentemente, com maiores densidades de corrente crítica em maiores tempos de tratamento. Quando analisado o comportamento das amostras medidas em 10 K pode ser visto que os valores de densidade de corrente crítica diminuem, juntamente com os valores de B_{c2} para essa temperatura, como esperado. Com as medidas feitas em 10 K pôde-se observar que o comportamento magnético das amostras mudou relativamente e os valores de densidades de correntes críticas foram muito similares entre os diferentes tempos de tratamento térmico.

A Figura 4.27 mostra as curvas de Kramer para as mesmas amostras tratadas em temperaturas de 650°C. Como pode ser visto, essas amostras seguem o comportamento de Kramer, mostrando que os contornos de grãos são os mais eficientes aprisionadores de fluxo magnético agindo na fase Nb₃Sn. As extrapolações das curvas de Kramer mostram que os campos magnéticos críticos superiores são bastante similares entre essas amostras, com B_{c2} de: 11,6 T, 11,4 T e 11,7 T, para as amostras 10, 11 e 12 a 4,2 K, respectivamente. Para a temperatura de 10 K, os valores de B_{c2} encontrados são 6,8 T, 6,9 T e 6,7 T, para as amostras 10, 11 e 12, respectivamente.

Figura 4.26. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em temperaturas de 650°C em diferentes tempos. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

Figura 4.27. Curvas de Kramer ($I_c^{1/2} B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em temperaturas de 650°C em diferentes tempos. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

A Figura 4.28 mostra as curvas de F_p vs $\mu_0 H$ para as amostras tratadas em temperatura de 650°C em diferentes tempos, onde se pode observar, novamente, que o mecanismo de aprisionamento agindo na fase Nb_3Sn é prioritariamente aquele regido pelos contornos de grãos. Como anteriormente, as linhas sólidas referem-se às simulações de F_p vs $\mu_0 H$ utilizando

a expressão 4.1 medidas a 4,2 K. A Tabela IV.9 apresenta os valores encontrados para a constante K , a contribuição de cada mecanismo de aprisionamento através da fração x , o campo magnético crítico superior B_{c2} , a força de aprisionamento máxima $F_{pm\acute{a}x}$, o campo magnético onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$ e o campo magnético reduzido b onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$. Os máximos de campo magnético em aproximadamente de $b=0,20$, mostram que o mecanismo de aprisionamento majoritário é novamente regido pelos contornos de grãos. Pode-se observar que a amostra 10 tem contribuicao do aprisionamento pelos contornos de grãos de 61%, em relaçao às amostras 11 e 12 que têm 79% e 96%, respectivamente, mostrando novamente que quanto maior é a contribuicao dos CAAs maior é a densidade de corrente crítica. Pode-se notar que os valores de B_{c2} são os mesmos estimados pelas extrapolações das curvas de Kramer.

Tabela IV.9 – Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com somente uma etapa.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m ³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
10	168,29	0,61	9,24	41,36	2,59	0,28
11	142,17	0,79	9,70	37,31	2,28	0,23
12	189,17	0,96	10,55	53,49	2,19	0,21

Figura 4.28. Força de aprisionamento volumétrica em funcao do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em temperaturas de 650C em diferentes tempos. Medidas feitas por magnetizacao DC em PPMS.

4.4.5.1. Análise adicional do modelo de aprisionamento de fluxo magnético encontrado pelas medidas de magnetização DC por extração

O modelo de Dew-Hughes para o aprisionamento prevê a classificação, ou obtenção, de um modelo de mecanismo de aprisionamento do fluxo magnético baseado na forma da curva da força de aprisionamento em função do campo magnético reduzido $b = B/B_{C2}$, que depende do tipo de defeito existente no material (RODRIGUES JR, 1997). Nestas medidas são consideradas a natureza das interações entre as linhas de fluxo individuais e os centros de aprisionamento, e a geometria desses centros.

A Figura 4.29 mostra o comportamento magnético da interação das linhas de fluxo com os centros de aprisionamento, das amostras tratadas a 650°C em vários tempos distintos. Pode-se observar que, em geral, as curvas têm máximos em ~ 0.20 . De acordo com o modelo de Dew-Hughes. Isso significa que os centros de aprisionamentos são tipicamente contornos de grãos. Os maiores valores de densidades de correntes críticas são obtidos nas amostras que não têm contribuição de centros de aprisionamentos dentro da fase supercondutora, além dos contornos de grãos, como é o caso da amostra 12 (650°C/200h). Pode ser observado que quanto menor o tempo de tratamento térmico parece ser maior a contribuição dos CAAs no mecanismo de aprisionamento.

A Figura 4.30 mostra o mesmo tipo de aprisionamento de fluxo para as amostras tratadas por 50 horas em diferentes temperaturas de tratamento. Pode ser observado que a amostra tratada em 700°C apresentou o máximo próximo de 0,2, o que é atribuído aos maiores tamanhos médios de grãos nos filamentos e, conseqüentemente, menores áreas superficiais de contornos de grãos. Com menores temperaturas de tratamento térmico pode-se notar os diferentes comportamentos das curvas de F_p vs B à direita do pico de $F_{p\text{máx}}$, o que poderia ser atribuído à influência dos CAAs.

Figura 4.29. Escalonamento das forças de aprisionamento de fluxo magnético, para amostras tratadas em temperaturas de 650°C por diferentes tempos.

Figura 4.30. Escalonamento das forças de aprisionamento de fluxo magnético, para amostras tratadas em tempo de 50 horas e diferentes temperaturas.

4.5. FORMAÇÃO DA FASE SUPERCONDUTORA APÓS UTILIZAÇÃO DE PERFIS DE TRATAMENTO TÉRMICO COM VÁRIAS ETAPAS

Tratamentos térmicos com perfis utilizando algumas etapas intermediárias é a maneira usual, reportada na literatura, de formação da fase supercondutora em fios de Nb_3Sn . Contudo cabe averiguar quais os passos de tratamentos térmicos são mais apropriados aos fios em escala nanométrica e com CAAs.

4.5.1. Caracterização da microestrutura dos fios

A caracterização da microestrutura dos fios tratados com perfis utilizando diferentes etapas de tratamento térmico se torna interessante para efeito de comparação entre as amostras.

As Figuras 4.31 (a) e (b) são micrografias de um filamento em uma amostra polida e atacada quimicamente, feitas em MEV-FEG para a amostra 16 ($220^\circ\text{C}/100\text{h}+650^\circ\text{C}/50\text{h}$), com aumentos de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Pode ser visto, neste filamento analisado, a formação e homogeneização da fase supercondutora e a formação de grandes CAAs, com diâmetro médio de 300 nm. Essa seqüência de tratamento térmico teve por finalidade primeiramente iniciar a pré-difusão do Sn no Cu, com o tratamento de 220°C por 100 horas e, posteriormente, formar a fase supercondutora com o tratamento em 650°C por 50 horas.

As Figuras 4.32 (a) e (b) são micrografias de um filamento polido e atacado quimicamente, feitas em MEV-FEG para a amostra 24 ($575^\circ\text{C}/50\text{h}+650^\circ\text{C}/50\text{h}$), com aumentos de 20.000 e 40.000 vezes, respectivamente. Neste filamento analisado desta amostra, com tratamento final de $650^\circ\text{C}/50\text{h}$, pode ser vista a formação e homogeneização da fase A15, porém com formação de CAAs menores, com diâmetro médio de 100 nm.

Apesar das imagens da Figura 4.31 (b) e Figura 4.32 (b) estarem com aumentos diferentes, é possível compará-las, onde se nota que a formação dos CAAs levou a tamanhos médios maiores na amostra 16. Isso se deve ao mais longo tempo de tratamento, mesmo sendo em temperatura abaixo do ponto de fusão do Sn.

Figura 4.31. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 220°C/100h+650°C/50h (amostra 16). (a) Amostra polida e atacada, com aumento de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com aumento de 40.000x.

Figura 4.32. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 575°C/50h+650°C/50h (amostra 24). (a) Amostra polida e atacada, com aumento de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com aumento de 40.000x.

As Figuras 4.33 (a) e (b) são micrografias de um filamento polido e atacado quimicamente, feitas em MEV-FEG para a amostra 21 (480°C/50h+650°C/100h), com aumentos de 20.000 e 40.000 vezes, respectivamente. Pode ser visto, para esses filamentos analisados, a formação e homogeneização da fase supercondutora e a formação de CAAs, com diâmetro médio 200 nm. Essa sequência de tratamento térmico teve por finalidade primeiramente promover a difusão do Sn ao redor dos filamentos de Nb, com o tratamento de

480°C por 50 horas e posteriormente formar a fase supercondutora com o tratamento em 650°C por 100 horas.

As Figuras 4.34 (a) e (b) são micrografias de um único filamento de uma amostra polida e atacada quimicamente, feitas em MEV-FEG para a amostra 28 (220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h), com aumentos de 20.000 e 40.000 vezes, respectivamente. Nestas amostras as etapas de tratamento térmico foram feitas em 220°C/100h para iniciar a difusão do Sn no Cu, 480°C/50h para levar o Sn ao redor dos filamentos de Nb e, por fim, formar a fase A15 com o tratamento final de 650°C/100h. Podem ser vistas, neste filamento analisado, a formação e homogeneização da fase A15, porém com formação de CAAs, com diâmetro médio de 150 nm.

As Figuras 4.35 (a) e (b) são micrografias de um único filamento de uma amostra polida e atacada quimicamente, feitas em MEV-FEG para a amostra 29 (220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h), com aumentos de 20.000 e 40.000 vezes, respectivamente. Nestas amostras as etapas de tratamento térmico tiveram as mesmas finalidades do que as da amostra 28. A diferença vem do passo intermediário de 575°C/50h que teve por objetivo difundir Sn ao redor de todos os filamentos de Nb. Podem ser vistas, neste filamento analisado, a formação e homogeneização da fase A15, com formação de CAAs menores, com diâmetro médio de 100 nm.

A diferença relevante entre esses filamentos analisados destas amostras com tratamentos térmicos finais de 650°C/100h é proveniente do tamanho médio dos CAAs, que são maiores em secção transversal e em menor quantidade, em tratamentos térmicos com dois passos, principalmente para os tratamentos com longos tempos em baixas temperaturas. A formação de Nb₃Sn em temperaturas mais elevadas diminui o tamanho dos CAAs, provavelmente pelo consumo do Sn presente nos mesmos para formação da fase A-15. Este comportamento de diminuição do tamanho dos CAAs pôde ser visto nas amostras 24, 28 e 29. Apesar das diferenças nos tratamentos térmicos dos filamentos analisados das amostras 28 e 29, não há diferença significativa entre suas micrografias.

Comparações podem ser feitas entre as amostras tratadas diretamente em uma etapa final e as amostras tratadas com mais de uma etapa, em temperaturas finais de formação da fase supercondutora idênticas. Nesta comparação pode ser visto que a diferença principal fica por conta do tamanho médio dos CAAs de CuSn, que tendem a crescer de acordo com o tempo total de tratamento, independente do tratamento térmico intermediário.

Figura 4.33. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 480°C/50h+650°C/100h (amostra 21). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 40.000x.

Figura 4.34. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h (amostra 28). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 40.000x.

Figura 4.35. Micrografia feita em MEV-FEG para uma amostra tratada a 220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h (amostra 29). (a) Amostra polida e atacada, com ampliação de 20.000x e (b) Amostra polida e atacada, com ampliação de 40.000x.

4.5.2. Temperatura crítica

Todas as amostras apresentaram temperaturas críticas muito próximas umas das outras, na faixa de 17K, com o mínimo de 16,3 K e máximo de 17,4 K, para as amostras 28 e 27, respectivamente. A Tabela IV.10 mostra os valores de temperatura crítica das amostras analisadas por transporte, T_c , e por magnetização DC, T_{cMag} , e a largura de transição entre a fase supercondutora e a fase normal, ΔT_c . Os valores encontrados de T_c e ΔT_c são esperados para uma liga de Nb_3Sn , o que mostra que todos os tratamentos térmicos apresentaram formação da fase supercondutora. Os baixos valores de ΔT_c indicam boa homogeneidade da fase supercondutora.

Fazendo uma comparação entre os valores de T_{cMag} , T_c e ΔT_c das amostras tratadas com uma etapa de tratamento térmico em temperaturas de formação da fase A-15 (Tabela IV.2) e as amostras tratadas com etapas de tratamentos térmicos intermediários (Tabela IV.10), pode-se concluir que os valores efetivos gerais encontram-se no mesmo patamar, como pode ser visto na Figura 4.36, para as amostras tratadas em etapa final de 650°C/100h. A única exceção é a amostra 15, apresentada na Tabela IV.2, que tem $T_c \sim 15,6$ e $\Delta T_c \sim 0,3$, mostrando que o tratamento térmico empregado (575°C/50h) não foi suficiente para difundir o Sn nos filamentos de Nb, de forma homogênea, necessária para a formação da fase supercondutora de Nb_3Sn .

Tabela IV.10 - Medidas de temperatura crítica $T_{c \text{ Mag}}$, $T_{c \text{ Res}}$ e ΔT_c para amostras preparadas com perfis de várias etapas de tratamento térmico.

Amostras	TT	$T_{c \text{ Mag}}$ (K)	T_c (K)	ΔT_c (K)
16	220°C/100h+650°C/50h	17,2	17,1	0,3
17	220°C/100h+650°C/100h	17,2	17,0	0,4
18	220°C/100h+700°C/50h	17,2	17,3	0,2
19	220°C/100h+700°C/100h	17,2	17,3	0,2
20	480°C/50h+650°C/50h	17,2	17,1	0,3
21	480°C/50h+650°C/100h	-	16,8	0,2
22	480°C/50h+700°C/50h	-	16,5	0,4
23	480°C/50h+700°C/100h	17,4	17,2	0,3
24	575°C/50h+650°C/50h	16,8	16,6	0,2
25	575°C/50h+650°C/100h	17,2	17,3	0,2
26	575°C/50h+700°C/50h	-	17,3	0,2
27	575°C/50h+700°C/100h	17,4	17,4	0,3
28	220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h	16,2	16,3	0,8
29	220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h	-	16,7	0,2

Figura 4.36. Transição supercondutor-normal e resistividade versus temperatura das amostras com etapa final de tratamento de 650°C/100h.

4.5.3. Resistividade residual a 20 K, resistividade a 300 K e RRR

Na Tabela IV.11 são apresentados os valores de resistividade residual a 20 K, a 300 K e o valor calculado de RRR para as amostras nominadas de 16 a 29, com mais de uma etapa de tratamento térmico. É possível verificar pela diminuição nos valores de RRR que deve ter

ocorrido homogeneização do estanho no Cu. Houve aumento na resistividade residual em 20 K e 300 K para todas as condições de tratamento térmico quando se aumentou o tempo de tratamento térmico e quando se aumentou a temperatura final de tratamento térmico. O Sn se homogeneizou mais nas ligas com tratamentos de 700°C (amostras 18, 19, 22, 23, 26 e 27) onde se nota que teve um aumento significativo em todas as medidas de resistividade residual em 20 e 300 K, e diminuição nos valores de RRR. Isso se torna mais visível com o tratamento final de 575°C, onde tanto a resistividade à temperatura de 20K como à temperatura de 300K tiveram menores valores, em relação às amostras com tratamento final de 700°C. Com as micrografias e a análise espectroscópica da fase Cu-Sn formada nas amostras tratadas em 575°C e 700°C (Figuras 4.6 e 4.8, respectivamente) pode-se explicar o aumento na resistividade residual em 20 e 300 K e a redução do valor de RRR devido à maior homogeneização da fase α no compósito.

Tabela IV.11 - Medidas de Resistividade Residual: ρ_{20K} , ρ_{300K} e RRR. Para amostras preparadas com perfis de várias etapas e tratamento térmico.

Amostras	TT	ρ_{20K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ_{300K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	RRR
16	220°C/100h+650°C/50h	0,32	8,92	27,9
17	220°C/100h+650°C/100h	0,31	9,39	30,3
18	220°C/100h+700°C/50h	0,40	9,57	23,9
19	220°C/100h+700°C/100h	0,48	9,99	20,8
20	480°C/50h+650°C/50h	0,25	5,49	22,1
21	480°C/50h+650°C/100h	0,47	8,89	18,8
22	480°C/50h+700°C/50h	1,46	10,13	6,9
23	480°C/50h+700°C/100h	1,53	9,48	6,2
24	575°C/50h+650°C/50h	0,24	6,40	27,0
25	575°C/50h+650°C/100h	0,29	7,64	26,2
26	575°C/50h+700°C/50h	0,40	7,85	19,6
27	575°C/50h+700°C/100h	0,44	7,10	16,0
28	220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h	0,32	6,68	21,0
29	220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h	0,37	8,52	23,1

Os valores de resistividade à temperatura ambiente tem maior contribuição da fase Cu-Sn formada após tratamento térmico, que é menos resistiva que a fase Nb_3Sn . Pode-se observar que não há variações drásticas, com exceção das amostras 23 e 24, entre as amostras, nos valores de Razão de Resistividade Residual (RRR). As amostras tratadas com as mesmas temperaturas iniciais têm RRR similares, valores estes que diminuem para maiores tempos de tratamentos térmicos. Como por exemplo, as amostras 20 e 21 ambas têm tratamentos térmicos iniciais de 480°C/50h, e diferenciadas apenas pelos tratamentos térmicos finais de 650°C/50h e 650°C/100h, e apresentaram RRR de 22,1 e 18,8, respectivamente. Este

comportamento é devido à homogeneização da fase CuSn formada, principalmente em temperaturas baixas de tratamento.

As amostras 22 e 23 apresentaram um valor elevado de resistividade residual. Os tratamentos térmicos feitos para essas amostras foram as combinações de 480°C/50h+700°C/50h e 480°C/50+700°C/100h para as amostras 22 e 23, respectivamente, que as tornaram mais resistivas. No entanto, um valor muito baixo de RRR é um sinal de que houve efetivamente regiões de Nb₃Sn bastante homogêneas.

A Figura 4.37 é uma comparação entre as amostras tratadas em condições finais similares, 700°C/100h. A amostra 14 foi tratada já na etapa final e apresentou o valor de resistividade a 20 K mais baixo, mostrando que a fase Cu-Sn está menos homogênea que as outras amostras devido ao menor tempo de tratamento, 100 h. A amostra 23 apresentou valor muito acima de resistividade residual em 20 K, mostrando que há filamentos de Nb não reagidos com Sn.

Figura 4.37. Comparação entre as curvas de resistividade em baixas temperaturas, para amostras tratadas na mesma condição final, 700°C/100h.

4.5.4. Medidas de transporte das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado

A partir das medidas de transporte em campos magnéticos até 17 T foi possível obter os valores de corrente crítica, densidade de corrente crítica e força de aprisionamento em função

do campo magnético aplicado, como pode ser visto nas Tabelas IV.12 e IV.13, para as amostras tratadas com etapas de tratamentos intermediários de 220°C/100h+650°C/50h (amostra 16) e 220°C/100h+700°C/100h (amostra 19), respectivamente. Para determinar as densidades de corrente crítica foi utilizado o valor de 0,1 mm² como área supercondutora. Esta área foi estimada como sendo a área ocupada por todos os filamentos de Nb, supondo suas conversões completas para Nb₃Sn. Esta determinação foi feita após caracterização microestrutural das amostras e análise dos diâmetros médios dos filamentos contendo 127 monofilamentos iniciais, que se juntaram para formar somente um grande filamento (Figura 4.11, por exemplo). O valor de 0,1 mm² coincide com aquele encontrado por (RODRIGUES, 2006).

Tabela IV.12 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 16.

Fio tratado a 220°C/100h+650°C/50h (Amostra 16)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	30	300	5,1
16	45	450	7,2
15	63	630	9,4
14	90	900	12,6
13	120	1200	15,6
12	163	1630	19,6
11	200	2000	22,0
10	231	2310	23,1
9	263	2630	23,7

Tabela IV.13 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 19.

Fio tratado a 220°C/100h+700°C/100h (Amostra 19)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	32	320	5,4
16	50	500	8,0
15	71	710	10,6
14	98	980	13,7
13	124	1240	16,1
12	160	1600	19,2
11	192	1920	21,1
10	238	2380	23,8
9	244	2440	22,0

A Figura 4.38 é uma comparação entre os valores de densidade de corrente crítica versus o campo magnético aplicado para as amostras tratadas com a mesma etapa inicial de

tratamento térmico de 220°C/100h mais as etapas de formação de fase supercondutora de 650°C/50h (amostra 16) e 700°C/100h (amostra 19). Pode-se observar que ambas têm comportamento muito semelhante e apresentam densidades de corrente crítica muito similares em toda a faixa de campo magnético medida. Na faixa entre 12,5 T e 17 T a amostra 19 apresenta uma suave vantagem em relação à amostra 16, por outro lado abaixo de 12,5 T ocorre o contrário.

Menor valor de J_c medido para a amostra 19 em campo de 9 T pode ser explicado por erro experimental, já que as medidas são feitas a partir do campo magnético mais alto até o menor campo que a amostra possa suportar. Com isso, pode-se atribuir a ele uma possível degradação do material durante as medidas em campos mais altos. Além disso, as medidas em mais baixos campos levam à instabilidades e à transição bruscas, com erros na determinação da corrente crítica.

Figura 4.38. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.

A Figura 4.39 mostra as curvas de Kramer para as mesmas amostras tratadas com a etapa inicial de tratamento térmico de 220°C/100h mais as etapas de formação de fase supercondutora de 650°C/50h (amostra 16) e 700°C/100h (amostra 19). Nestas curvas podem ser vistos comportamentos não lineares, indicando que há possível contribuição de “fases normais” no aprisionamento de fluxo. Com a extrapolação das curvas no eixo do campo

magnético são retirados os valores de campo magnético crítico superior. Os valores de B_{c2} encontrados para as amostras 16 e 19 são, ambas, de aproximadamente 18,4 T.

Figura 4.39. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.

A Figura 4.40 apresenta as forças de aprisionamento F_p em função do campo magnético aplicado para as amostras tratadas com a etapa inicial de tratamento térmico de 220°C/100h mais as etapas de formação de fase supercondutora de 650°C/50h (amostra 16) e 700°C/100h (amostra 19). Foi feito um ajuste matemático, utilizando a equação 4.1, como descrito anteriormente. A Tabela IV.14 resume os valores encontrados para a constante K , a contribuição de cada mecanismo de aprisionamento através da fração x , do campo magnético crítico superior B_{c2} , do campo magnético de maior intensidade da força de aprisionamento $B(F_{p\text{máx}})$, da força de aprisionamento máxima $F_{p\text{máx}}$ e do campo magnético reduzido $b(F_{p\text{máx}})$ onde ocorre $F_{p\text{máx}}$. Novamente as amostras tiveram máximos de campo magnético de F_p em campos magnéticos reduzidos acima de 0,20, mostrando a influência dos CAAs agindo sobre o aprisionamento das linhas de fluxo. Máximos de F_p em $b=0,20$ corresponderiam ao aprisionamento de fluxo principalmente pelos contornos de grãos, com cisalhamento da rede de linhas de fluxo nestes contornos. Máximos de F_p em $b=0,50$ corresponderiam ao aprisionamento por fases com características supercondutoras diferentes da matriz (chamadas comumente de “fases normais” por efeito de proximidade).

Pode-se observar que a amostra 16 tem contribuição de contornos de grãos e de “fases normais” na mesma proporção de 50% cada, enquanto que a amostra 19 teve como mecanismo de aprisionamento 65% de “fases normais” e 35% de contornos de grãos. Isto é evidenciado pelos comportamentos das curvas de F_p vs $\mu_0 H$, que têm máximos em campos de 5,95 e 6,70 T para as amostras 16 e 19, respectivamente. Entretanto, a afirmação relativa a amostra 19 fica prejudicada devido ao erro experimental envolvido neste caso pois, como discutido anteriormente, a última medida da amostra 19 tem um valor abaixo da tendência da curva, o que prejudica o ajuste matemático. Discussão mais detalhada da relação entre a fração x e os tipos de centros de aprisionamento gerados com os tratamentos térmicos será feita mais adiante.

Tabela IV.14 – Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$. Para amostras tratadas com perfis com várias etapas de tratamento térmico.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m ³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
16	114,09	0,50	18,40	27,28	5,95	0,32
19	103,44	0,35	18,37	24,43	6,70	0,36

Figura 4.40. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. As curvas relativas às análises do comportamento de fluxo utilizando a equação 4.1.

As Tabelas IV.15 e IV.16 são resumos das medidas experimentais de transporte de corrente para as amostras 20 e 23, tratadas com etapas de tratamentos intermediários de

480°C/50h+650°C/50h e de 480°C/50h+700°C/100h, respectivamente. Mais uma vez foi usado como área supercondutora o valor de 0,1 mm² para determinar as densidades de corrente crítica. Esta área foi estimada como sendo a área ocupada por todos os filamentos de Nb, supondo suas conversões completas para Nb₃Sn. Esta determinação foi feita após caracterização microestrutural das amostras e análise dos diâmetros médios dos filamentos contendo 127 monofilamentos iniciais, que juntaram-se para formar somente um grande filamento (Figura 4.11, por exemplo). O valor de 0,1 mm² coincide com aquele encontrado por (RODRIGUES, 2006).

Tabela IV.15 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 20.

Fio tratado a 480°C/50h+650°C/50h (Amostra 20)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	25	250	4,2
16	38	380	6,1
15	47	470	7,0
14	74	740	10,34
13	88	880	11,4
12	113	1130	13,6
11	137	1370	15,1
10	158	1580	15,8
9	193	1930	17,4
8	218	2180	17,4
7	258	2580	18,1
6	293	2930	17,5

Tabela IV.16 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 23.

Fio tratado a 480°C/50h+700°C/100h (Amostra 23)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	25	250	4,2
16	35	350	5,6
15	50	500	7,5
14	69	690	9,7
13	81	810	10,5
12	110	1100	13,2
11	127	1270	14,0
10	156	1560	15,6
9	182	1820	16,4
8	218	2180	17,4
7	248	2480	17,4

A Figura 4.41 é uma comparação entre os valores de densidade de corrente crítica versus o campo magnético aplicado para as mesmas amostras 20 e 23. Pode-se observar que ambas têm comportamentos muito semelhantes e apresentam densidades de corrente crítica muito similares em toda a faixa de campo magnético medida. Abaixo de 15 T a amostra 20 apresenta valores de densidades de corrente crítica da ordem de 100 A/mm² superiores, em relação à amostra 23, até baixos campos.

Figura 4.41. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 480°C/50h.

A Figura 4.42 mostra as curvas de Kramer para as amostras 20 e 23. Nesta figura podem ser vistos, mais duas curvas, comportamentos não lineares, indicando que há contribuição de “fases normais” no aprisionamento de fluxo. A extrapolação das curvas no eixo do campo magnético, fornece o valor de B_{c2} , que são de 18,7 e 19,0 T, para as amostras 20 e 23, respectivamente.

Figura 4.42. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 480°C/50h.

A Figura 4.43 apresenta os valores da força de aprisionamento F_p em função do magnético aplicado para as amostras 20 e 23. Foi feito um ajuste matemático usando a equação 4.1, como descrito anteriormente. A Tabela IV.17 resume os valores encontrados para os parâmetros físicos do ajuste. Novamente as amostras tiveram máximos de F_p em campos magnéticos reduzidos acima de 0,20, mostrando a influência dos CAAs agindo sobre o aprisionamento das linhas de fluxo. Pode-se observar que os comportamentos de ambas amostras foram idênticos, mostrando que o mecanismo de aprisionamento agindo sobre as duas amostras é semelhante. Isso é comprovado com o valor da fração x que aponta 42% de contribuição de contornos de grãos para a amostra 20 e 50% para a amostra 23. Os valores dos campos magnéticos reduzidos em $F_{p\text{máx}}$ são os praticamente os mesmos, assim como os valores de B_{c2} . Com base nas análises dos tratamentos térmicos discutidos na 4.5.1, é esperado que o tratamento da amostra 23 (480°C/50h+700°C/100h) tenha gerado menor número de CAAs. Isto é evidenciado pela menor fração de aprisionamento de fluxo devido a “fases normais” em comparação com a amostra 20. Os CAAs tiveram maior influência nesta última amostra, inclusive elevando $b(F_{p\text{máx}})$ para valores mais próximos de 0,50. De qualquer forma, o comportamento inédito e importante de mistura de mecanismos de aprisionamento de fluxo está mais uma vez presente e pôde ser quantificado em detalhe.

Tabela IV.17 – Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m ³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
20	75,82	0,42	18,67	17,93	6,47	0,35
23	74,5	0,50	19,04	17,86	5,90	0,31

Figura 4.43. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 480°C/50h.

As Tabelas IV.18 e IV.19 são resumos das medidas experimentais de transporte de corrente para as amostras 24 e 27, tratadas com etapas de tratamentos intermediários de 575°C/50h+650°C/50h e de 575°C/50h+700°C/100h, respectivamente. Mais uma vez, foi usado como área supercondutora o valor de 0,1 mm² para determinar as densidades de corrente crítica. Esta área foi estimada como sendo a área ocupada por todos os filamentos de Nb, supondo suas conversões completas para Nb₃Sn. Esta determinação foi feita após caracterização microestrutural das amostras e análise dos diâmetros médios dos filamentos contendo 127 monofilamentos iniciais, que juntaram-se para formar somente um grande filamento (Figura 4.11, por exemplo). O valor de 0,1 mm² coincide com aquele encontrado por (RODRIGUES, 2006).

Tabela IV.18 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 24.

Fio tratado a 575°C/50h+650°C/50h (Amostra 24)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	34	340	5,8
16	51	510	8,2
15	73	730	10,9
14	100	1000	14,0
13	131	1310	17,0
12	163	1630	19,6
11	187	1870	20,6
10	227	2270	22,7
9	260	2600	23,4
8	294	2940	23,5
7	301	3010	21,1

Tabela IV.19 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 27.

Fio tratado a 575°C/50h+700°C/100h (Amostra 27)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	40	400	6,8
16	55	550	8,8
15	73	730	10,9
14	98	980	13,7
13	128	1280	16,6
12	157	1570	18,8
11	182	1820	20,0
10	217	2170	21,7
9	230	2300	20,7

A Figura 4.44 é uma comparação entre os valores de densidade de corrente crítica versus o campo magnético aplicado para as amostras 24 e 27. Pode-se observar que ambas têm comportamentos muito semelhantes e apresentam densidades de corrente crítica muito similares em toda a faixa de campo magnético medida. Abaixo de 13 T a amostra 24 apresenta valores de densidades de corrente crítica um pouco superior, da ordem de 100 A/mm² superiores em relação à amostra 27, até baixos campos.

Figura 4.44. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 575°C/50h.

A Figura 4.45 mostra as curva de Kramer para as amostras 24 e 27. Nesta figura podem ser vistos comportamentos não lineares para ambas amostras, indicando uma vez mais, que há contribuição de “fases normais” no aprisionamento de fluxo. Com a extrapolação das curvas no eixo do campo magnético são retirados os valores de campo magnético crítico superior B_{c2} que são: 18,8 T e 18,2 T, para as amostras 24 e 27, respectivamente.

Figura 4.45. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 575°C/50h.

A Figura 4.46 mostra as curvas de F_p vs $\mu_0 H$ para as amostras 24 e 27. Novamente foi feito um ajuste matemático usando a equação 4.1, como descrito anteriormente. A Tabela IV.20 resume os valores encontrados de K , x , B_{c2} , $F_{pm\acute{a}x}$, $B(F_{pm\acute{a}x})$ e $b(F_{pm\acute{a}x})$. Novamente as amostras tiveram máximos de F_p em campos reduzidos acima de 0,20, mostrando a influência dos CAAs agindo sobre o aprisionamento das linhas de fluxo. Pode-se observar que o comportamento das amostras foram parecidos, mesmo com diferentes tratamentos térmicos finais. As diferenças ficam por conta de 1 T na intensidade do campo magnético em $F_{pm\acute{a}x}$ para cada amostra e de 0,6 GN/m³ na força de aprisionamento máxima entre as duas amostras. Os valores de x apontam para contribuições maiores de “fases normais” no aprisionamento de fluxo magnético para ambas amostras. Uma vez mais a influência dos CAAs pode ser vista nas frações x , com baixos valores, mostrando que os CAAs têm grande influência no aprisionamento de fluxo. Um comportamento importante que começa a aparecer com mais clareza refere-se aos maiores valores de J_c , em média, para amostras que tenham maior influência de aprisionamento de fluxo devido às “fases normais” na matriz da fase supercondutora. Como foi visto no capítulo 2, uma das justificativas para introdução de centros de aprisionamento artificiais seria que as fases nanométricas com propriedades supercondutoras distintas da matriz, com supercondutividade normalmente induzida por efeito de proximidade, gerariam forças de aprisionamento mais intensas do que as geradas pelos contornos de grãos. Este comportamento pode ser visto, em média e dentro dos erros experimentais envolvidos, quando verifica-se amostras com forças de aprisionamento mais elevadas quando a fração x é menor, significando maior fração de aprisionamento pelas “fases normais”. Isto também leva a valores mais altos para as densidades de corrente crítica.

Tabela IV.20 – Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$.

Amostras	K	x	B_{c2}	$F_{pm\acute{a}x}$	$B(F_{pm\acute{a}x})$	$b(F_{pm\acute{a}x})$
			(T)	(GN/m³)	(T)	
24	95,24	0,17	18,17	22,73	8,03	0,44
27	93,51	0,29	18,83	22,06	7,42	0,39

Figura 4.46. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 575°C/50h.

As Tabelas IV.21 e IV.22 apresentam as medidas experimentais de transporte de corrente para as amostras 28 e 29, tratadas com etapas de tratamento de 220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h e de 220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h, respectivamente, Utilizando a área supercondutora como sendo 0,1 mm².

Tabela IV.21 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 28.

Fio tratado a 220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h (Amostra 28)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	11	110	1,9
16	27	270	4,3
15	42	420	6,3
14	56	560	7,8
13	77	770	10,0
12	83	830	10,0
11	109	1090	12,0
10	130	1300	13,0
9	158	1580	14,2
8	183	1830	14,6
7	206	2060	14,4
6	230	2300	13,8
5	245	2450	12,2
4	249	2490	10,0
3	271	2710	8,1

Tabela IV.22 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para a amostra 29.

Fio tratado a 220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h (Amostra 29)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	57	570	9,7
16	69	690	11,0
15	100	1000	15,0
14	132	1320	18,5
13	158	1580	20,5
12	175	1750	21,0
11	198	1980	21,8
10	227	2270	22,7
9	243	2430	21,9
8	258	2580	20,6

A Figura 4.47 é uma comparação entre os valores de densidade de corrente crítica versus o campo magnético aplicado para as amostras 28 e 29. Pode-se notar que há uma diferença muito grande entre os valores de densidade de corrente, da ordem de 900 A/mm² em toda a faixa de campo analisada. A diferença no tratamento térmico é a temperatura na etapa intermediária, que é 480°C para a amostra 28 e de 575°C para a amostra 29. A temperatura de 575°C aplicada por 50h permitiu o início de formação de Nb₃Sn já nesta etapa. Além disso, como foi discutido na seção 4.5.1 (Figuras 4.33 e 4.34) o tratamento nesta temperatura formou CAAs com diâmetro médio de 100 nm, que agiram eficientemente no aprisionamento de fluxo nesta amostra.

Novamente pode ser visto grande distinção nos comportamentos das curvas de Kramer, entre as amostras 28 e 29 apresentadas na Figura 4.48. Nesta figura pode ser visto comportamento não linear para ambas amostras, indicando que há contribuição de “fases normais” no aprisionamento de fluxo. Com a extrapolação das curvas no eixo do campo magnético é vista uma diferença de 1,4 T nos valores de campo magnético crítico superior B_{c2} que são: 17,5 T e 18,9 T, para as amostras 28 e 29, respectivamente.

Figura 4.47. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.

Figura 4.48. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.

A Figura 4.49 apresenta as curvas de F_p vs $\mu_0 H$ para as amostras 28 e 29 novamente foram feitos ajustes matemáticos, usando a equação 4.1. A Tabela IV.20 resume os valores encontrados de K , x , B_{c2} , $F_{p\text{máx}}$, $B(F_{p\text{máx}})$ e $b(F_{p\text{máx}})$. Novamente as amostras tiveram máximos de F_p em campos reduzidos próximos de 0,50, mostrando a influência dos CAAs

agindo sobre o aprisionamento das linhas de fluxo. Pode-se observar que na amostra 28 a contribuição dos contornos de grãos para o aprisionamento das linhas de fluxo foi muito baixo, cerca de 12% de contornos de grãos e 88% de “fases normais”. Na amostra 29 a contribuição de contornos de grãos não chega a ser perceptível em relação à contribuição feita pelas “fases normais”, pela simulação matemática, sendo que a fração x indica que 100% do aprisionamento de fluxo magnético foi realizado pelas “fases normais”. O campo magnético reduzido para o pico de $F_p(F_{pmáx})$ foi de 0,45 para a amostra 28 e de 0,55 para a amostra 29, mostrando, novamente, que houve contribuição única de “fases normais”. Este último valor ultrapassou, inclusive, o valor de 0,5, que é referido por Dew-Hughes como aprisionamento feito exclusivamente por “fases normais” (DEW-HUGHES, 1974). O valor de 0,55 tem incluso algum erro experimental, mas mostra o comportamento do novo composto supercondutor nanoestruturado.

As medidas de temperatura crítica não apontaram grandes distinções entre as amostras 28 e 29, com apenas 0,4 K de diferença. Nas micrografias das Figuras 4.34 e 4.35 (páginas 108 e 109, respectivamente) pode-se notar uma diferença na microestrutura desses supercondutores, onde os CAAs são maiores e em menor quantidade para a amostra 28. A amostra 29 apresentou menores CAAs, com diâmetro médio de 100 nm, indicando que essas amostras nanoestruturadas necessitam de grãos de Nb_3Sn menores e maior quantidade numérica, como o Nb_3Sn convencional, e menor tamanho médio de centros de aprisionamentos inserido na fase supercondutora, para que os CAAs funcionem efetivamente. O efeito de proximidade agindo nos CAAs nanométricos induz supercondutividade nos mesmos dentro da fase supercondutora. O aprisionamento de fluxo efetivo pelos CAAs referem-se às suas propriedades e características supercondutoras distintas da matriz, fazendo com que o aprisionamento seja do tipo “fases normais” ou seguindo a denominação de Dew-Hughes, do tipo núcleo-superfície- $\Delta\kappa$ (DEW-HUGHES, 1974).

Tabela IV.23 – Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pmáx}$ (GN/m³)	$B(F_{pmáx})$ (T)	$b(F_{pmáx})$
28	56,92	0,12	17,51	13,78	7,99	0,45
29	89,03	0,00	18,88	22,20	10,36	0,55

Figura 4.49. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.

A Figura 4.50 é uma comparação entre os valores de densidade de corrente crítica versus o campo magnético aplicado para as amostras 14, 19, 23 e 27, tratadas com etapa final de 700°C/100h. Pode-se notar que há comportamentos semelhantes entre as amostras 14 e 23, que não alcançaram valores de densidades de corrente tão altos quanto os obtidos pelas amostras 19 e 27.

Observando a curva de Kramer para as amostras 14, 19, 23 e 27 (Figura 4.51) pode-se perceber grande semelhança entre as amostras para a faixa de campo abaixo de 15 T. Fazendo a extrapolação da curva no eixo do campo magnético observa-se uma distinção entre as amostras, que tendem a valores distintos de B_{c2} . Isso é verificado pelos valores de campo magnético crítico superior de 18,0 T, 18,4 T, 19,0 T e 18,8 T, para as amostras 14, 19, 23 e 27, respectivamente.

Figura 4.50. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras com etapa final de tratamento térmico de 700°C/100h.

Figura 4.51. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras com etapa final de tratamento térmico de 700°C/100h.

A Figura 4.52 apresentam as curvas de F_p vs $\mu_0 H$ para as amostras 14, 19, 23 e 27. O ajuste matemático usando a equação 4.1 levou à Tabela IV.24, que resume os valores encontrados de K , x , B_{c2} , $F_{p\text{máx}}$, $B(F_{p\text{máx}})$ e $b(F_{p\text{máx}})$. Essa figura, juntamente com a Figura 4.50 mostra que os maiores valores de densidade de corrente crítica foi alcançado por

amostras que tiveram valores de campo magnético reduzido mais próximos de 0,5, exceto para a amostra 14 tratada com apenas uma etapa de tratamento. Isso mostra que quanto maior é a contribuição de “fases normais” no aprisionamento das linhas de fluxo, maior o valor de densidade de corrente que o material pode suportar, ou seja, maior força de aprisionamento interagindo sobre as linhas de fluxo. Por outro lado, pode-se observar que o tratamento térmico feito com apenas uma etapa, apesar de ter 82% de contribuição de “fases normais” no mecanismo de aprisionamento, similar às amostras tratadas com mais de uma etapa, apresentou densidades de corrente crítica, campo magnético crítico superior e força de aprisionamento máxima inferiores às amostras tratadas com mais de uma etapa. Provavelmente isto deve-se à menor área formada de Nb_3Sn devido à não existência de pré-difusão.

Tabela IV.24 – Valores encontrados através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m ³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
14	6,09	0,18	17,93	15,78	7,89	0,44
19	103,44	0,35	18,37	24,43	6,70	0,36
23	74,5	0,50	19,04	17,86	5,90	0,31
27	93,51	0,29	18,83	22,06	7,42	0,39

Figura 4.52. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras com etapa final de tratamento térmico de 700°C/100h.

A Figura 4.53 mostra os valores de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para as amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos. Pode-se observar que os maiores valores de densidades de correntes críticas, em campos magnéticos acima de 11 T, foram alcançados pela amostra tratada a 220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h (amostra 29), enquanto que em campos magnéticos abaixo de 11 T as maiores intensidades de densidade de corrente crítica foram alcançadas igualmente pelas amostras com tratamento térmico a 220°C/100h+650°C/50h (amostra 16) e 575°C/50h+650°C/50h (amostra 24). Por outro lado, o mais baixo desempenho foi obtido pela amostra tratada a 220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h (amostra 28).

A Figura 4.54 mostra as curvas de Kramer para as mesmas amostras. Como pode ser visto, essas amostras, novamente, não seguem o comportamento de Kramer, mostrando que os contornos de grãos não são os únicos aprisionadores de fluxo magnético agindo nesses materiais.

A Figura 4.55 mostra as curvas de F_p vs $\mu_0 H$ para as mesmas amostras. Pode-se observar que o provável mecanismo de aprisionamento é efetivamente devido a uma mistura de contornos de grãos e “fases normais”, mostrando que os CAAs estão agindo efetivamente no aprisionamento de fluxo magnético.

Figura 4.53. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas.

Figura 4.54. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas.

Figura 4.55. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas.

Estes resultados levam a sugerir que os tratamentos térmicos com somente uma etapa não obtiveram resultados satisfatórios. Todas as amostras tratadas com etapa intermediária de 480°C/50h apresentaram os piores valores de densidade de corrente crítica, mostrando que esta etapa prejudica a capacidade de transporte deste material. Estes resultados estão

intimamente ligados à formação da fase supercondutora e à maneira como as linhas de fluxo magnético estão sendo aprisionadas no material.

Pelos resultados das amostras tratadas com etapa inicial de tratamento térmico de 220°C/100h, os maiores valores de densidade de corrente crítica podem ser explicados pela formação do maior volume efetivo de fases supercondutoras, sem crescimento excessivo dos grãos, onde o aprisionamento das linhas de fluxo foi mais efetivo nos contornos de grãos por cisalhamento da rede de linhas de fluxo nestes contornos com pouca eficiência no aprisionamento de fluxo devido aos CAAs.

Por outro lado, com o tratamento intermediário de 575°C/50h as amostras tiveram aumento excessivo nos tamanhos médios dos grãos de Nb₃Sn, prejudicando o aprisionamento do fluxo pelos contornos de grãos, que foi compensado pelo aprisionamento de fluxo por “fases normais” com propriedades e características supercondutoras distintas da matriz supercondutora devido aos CAAs. Estes CAAs agiram efetivamente no aprisionamento das linhas de fluxo, aumentando a máxima densidade de corrente crítica, via efeito de proximidade.

Com o tratamento térmico intermediário de 480°C/50h foram obtidos grãos da fase A-15 bem homogêneos, mas com excessivo crescimento dos grãos. Entretanto, essa etapa não foi suficiente para gerar CAAs eficientes no aprisionamento de fluxo magnético.

A amostra tratada a 220°C/100h+575°C/50h+ +650°C/100h (amostra 29) obteve os maiores valores de densidade de corrente crítica, pois teve boa homogeneização da fase supercondutora de Nb₃Sn e excelente formação dos CAAs, uma vez que o mecanismo majoritário de aprisionamento de fluxo magnético, para essa amostra, foi devido às “fases normais”.

Deve também ser notado que o uso de temperaturas tão baixas quanto 575°C, não aplicáveis para supercondutores de Nb₃Sn convencionais, foi suficiente para formar fases supercondutoras com grande capacidade de transporte de corrente nestes materiais nanoestruturados. A amostra tratada na temperatura de 575°C apresentou comportamento de aprisionamento de fluxo similar às amostras tratadas em temperaturas mais altas.

4.5.5. Medidas de Magnetização DC

A Figura 4.56 mostra os valores de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado obtidos via loops de magnetização DC a 4,2 K e a 10 K, para as amostras

tratadas em seqüências de tratamentos térmicos iniciadas por 220°C/100h. Pode-se observar que em medidas feitas em temperatura de 4,2 K todas essas amostras obtiveram valores de densidades de correntes críticas muito próximos, exceto para a amostra 18 (220°C/100h+700°C/50h). Em contrapartida, em temperatura de medida de 10 K, a distinção fica por conta da amostra 19 (220°C/100h+700°C/100h).

A Figura 4.57 mostra as curvas de Kramer para as mesmas amostras. Como pode ser visto, essas amostras também seguem o comportamento de Kramer, mostrando, novamente, que os contornos de grãos são os mais eficientes aprisionadores de fluxo magnético agindo nesses materiais, assim como no material convencional, para este intervalo de campo. De acordo com o desenvolvimento de Kramer (KRAMER, 1973), as curvas de Kramer são válidas para altos campos. Isto explica os comportamentos não lineares em campos abaixo de 0,5 T, que não devem ser levados em consideração. As amostras realmente apresentam aprisionamento de fluxo majoritariamente pelos contornos de grãos.

Figura 4.56. Densidade de corrente crítica em relação do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

Figura 4.57. Curvas de Kramer ($I_c^{1/2} B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

A Figura 4.58 mostra as curvas de $F_p \times \mu_0 H$ obtidas por magnetização, para as mesmas amostras, onde se pode observar, novamente, que o provável mecanismo de aprisionamento são efetivamente os contornos de grãos. E os CAAs estão agindo com baixa eficiência no aprisionamento de fluxo magnético. Este comportamento será analisado posteriormente.

A Tabela IV.25 apresenta os valores encontrados para a constante K , a contribuição de cada mecanismo de aprisionamento através da fração x , o campo magnético crítico superior B_{c2} , a força de aprisionamento máxima $F_{p\text{máx}}$, o campo magnético onde ocorre $F_{p\text{máx}}$ e o campo magnético reduzido b onde ocorre $F_{p\text{máx}}$. Todas as amostras tiveram máximos de campo magnético em aproximadamente de $b=0,20$ que seria esperado para Nb_3Sn convencional, mostrando que o mecanismo de aprisionamento majoritário é devido aos contornos de grãos. Pode-se observar que a amostra 18 tem a maior contribuição de contornos de grãos (90%), e apresentou os menores valores de densidade de corrente, mostrando que a maior contribuição de “fases normais” no mecanismo de aprisionamento é favorável para o aumento da densidade de corrente crítica. Os valores de B_{c2} são os mesmos estimados pelas extrapolações das curvas de Kramer.

Tabela IV.25 – Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h.

Amostras	K	χ	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m ³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
16	199,33	0,72	9,69	50,94	2,46	0,25
17	176,31	0,70	9,91	44,70	2,50	0,25
18	145,99	0,90	8,98	40,01	1,90	0,21
19	180,51	0,75	9,53	46,45	2,32	0,24

Figura 4.58. Relação entre campo magnético aplicado e força de aprisionamento volumétrica, para amostras tratadas inicialmente em 220°C/100h. Medidas feita por magnetização DC em PPMS.

A Figura 4.59 mostra uma comparação dos valores de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado obtidas por magnetização, para as amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos. Pode-se observar que os maiores valores de densidades de correntes críticas foram alcançados pelas amostras tratadas por 575°C/50h+700°C/100h (amostra 27) e seguida pelas amostras tratadas por 220°C/100h+650°C/50h (amostra 16) e 220°C/100h+700°C/100h (amostra 19), respectivamente. Por outro lado, o mais baixo desempenho foi obtido pela amostra tratada por 220°C/100h+480°C/50h+650°C/100h (amostra 28). As amostras 23 e 24 apresentaram comportamentos distintos das demais, principalmente em altos campos, apresentando baixos valores de B_{c2} .

A Figura 4.60 mostra as curvas de Kramer para as mesmas amostras. Como pode ser visto, essas amostras, novamente, seguem o comportamento de Kramer, mostrando que os

contornos de grãos são os mais eficientes aprisionadores de fluxo magnético agindo, também, nesses materiais.

Figura 4.59. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

Figura 4.60. Curvas de Kramer ($I_c^{1/2} B^{1/4}$) em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

A Figura 4.61 mostra as curvas de F_p vs $\mu_0 H$ obtidas por magnetização DC para as mesmas amostras. Pode-se observar que o provável mecanismo de aprisionamento são efetivamente os contornos de grãos. E, novamente, os CAAs estão agindo com baixa eficiência no aprisionamento de fluxo magnético. Este comportamento será analisado posteriormente.

A Tabela IV.26 apresenta os valores encontrados para a constante K , a contribuição de cada mecanismo de aprisionamento através da fração x , o campo magnético crítico superior B_{c2} , a força de aprisionamento máxima $F_{pm\acute{a}x}$, o campo magnético onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$ e o campo magnético reduzido b onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$. Todas as amostras tiveram novamente máximos de campo magnético em aproximadamente de $b=0,20$, mostrando que o mecanismo de aprisionamento majoritário é devido aos contornos de grãos. Pode-se observar que a amostra 27 tem a menor contribuição de contornos de grãos, mostrando novamente que a maior concentração de “fases normais” agindo no aprisionamento de fluxo está intimamente ligada à maior densidade de corrente.

Tabela IV.26 – Valores obtidos do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$, para amostras tratadas com várias etapas.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
16	199,33	0,72	9,69	50,94	2,46	0,25
19	180,51	0,75	9,53	46,45	2,32	0,24
20	82,18	0,74	9,49	21,32	2,39	0,25
23	124,20	0,93	9,17	34,4	1,90	0,21
24	156,33	0,78	9,11	40,60	2,19	0,24
27	226,59	0,71	9,75	57,37	2,50	0,26
28	63,89	0,84	9,97	17,24	2,30	0,23

Figura 4.61. Força de aprisionamento volumétrica em função do campo magnético aplicado, para amostras tratadas em diferentes tempos e temperaturas. Medidas feitas por magnetização DC em PPMS.

Dos dados experimentais pode-se observar que as amostras tratadas por 650°C/200h e 575°C/50h+700°C/100h apresentaram, em geral, maiores valores de densidades de correntes críticas. Este resultado leva a sugerir que o maior tempo de tratamento térmico é favorável para a formação do maior volume efetivo de fases supercondutoras, com composição mais próxima da estequiometria e com grande homogeneidade. As medidas de magnetização são sensíveis às fases com maior homogeneidade e mais altas propriedades e características supercondutoras, conforme discutido anteriormente. Também pode se concluir que o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico levam à formação da fase Nb₃Sn com maior tamanho médio de grão. Os supercondutores com maiores tamanhos médios de grãos, e conseqüentemente menores número de contornos de grãos, têm menor capacidade de aprisionamento de fluxo magnético por cisalhamento da rede de linhas de fluxo nestes contornos. Este comportamento é esperado para supercondutores de Nb₃Sn convencional e pôde ser observado também para esses materiais nanoestruturados. No entanto, para os novos supercondutores nanoestruturados, que apresentam grande contribuição do aprisionamento de fluxo por “fases normais” com propriedades e características supercondutoras distintas da matriz supercondutora, este comportamento não seria esperado. Este aparente paradoxo vem da realização das medidas por magnetização, em comparação às medidas de transporte analisadas anteriormente, que apresentam o comportamento global das amostras. Outro ponto importante é que as medidas de magnetização, por mostrarem o comportamento de correntes

induzidas, não apresentam o potencial real de aprisionamento de fluxo magnético em supercondutores anisotrópicos. Os valores das densidades de corrente crítica obtidos pelas medidas de magnetização foram sempre inferiores àqueles obtidos por transporte. Como exemplo, para a amostra 27 em 9 T foi obtido um valor de J_c por transporte de 2300 A/mm² (Tabela IV.17), enquanto por magnetização foi obtido o valor de cerca de 1193 A/mm² no mesmo campo magnético, uma razão de 1,93 vezes menor do que os valores por transporte.

Deve também ser notado que o uso de temperaturas tão baixas quanto 575°C, não aplicáveis para supercondutores de Nb₃Sn convencionais, foi suficiente para formar fases supercondutoras com grande capacidade de transporte de corrente nestes materiais nanoestruturados. As amostras tratadas nas baixas temperaturas de 575°C apresentam comportamentos de aprisionamento de fluxo similares às amostras tratadas em temperaturas mais altas. Devido às dimensões e distribuições dos filamentos de Nb e dos centros de aprisionamento de Cu(Sn), não são necessárias temperaturas elevadas de tratamentos térmicos e os tempos podem ser significativamente reduzidos.

4.5.5.1 Análise adicional do modelo de aprisionamento de fluxo magnético encontrado pelas medidas de magnetização DC por extração

A Figura 4.62 mostra o comportamento magnético da interação das linhas de fluxo com os centros de aprisionamento, das amostras tratadas em seqüências de tratamentos térmicos iniciadas por 220°C/100h. Pode-se observar que, em geral, novamente as curvas têm máximos em $\sim 0,5$, e de acordo com o modelo de Dew-Hughes, isso significa que os centros de aprisionamento são tipicamente compostos por contornos de grãos, com uma pequena contribuição de defeitos embutidos internamente à fase supercondutora, devido a implantação de CAAs. Pode ser observado que quanto maior é o tempo final de tratamento, maior é o valor do campo magnético reduzido onde ocorre $F_{pm\acute{a}x}$, para essas amostras tratadas com várias etapas de tratamentos térmicos, o contrário do que ocorre com as amostras tratadas diretamente com somente uma etapa (seção 4.4.5.1). Pode-se sugerir que a maior temperatura de tratamento e os maiores tempos favorecem a difusão, diminuindo as dimensões dos CAAs e fazendo com que eles contribuam mais eficientemente na fase supercondutora por efeito de proximidade.

Figura 4.62. Escalonamento das forças de aprisionamento de fluxo magnético, para amostras tratadas em seqüências de tratamentos térmicos iniciadas por 220°C/100h.

4.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS MELHORES RESULTADOS DESSA DISSERTAÇÃO E OS RESULTADOS ENCONTRADOS POR (RODRIGUES, 2006)

Foi retirado da tese de doutorado de (RODRIGUES, 2006) os dados experimentais de correntes críticas, densidades de corrente crítica, curvas de Kramer e forças de aprisionamento, para as melhores amostras, indicadas nas Tabelas IV.27 e IV.28, para as amostras tratadas com passos de 220°C/100h+575°C/100h+650°C/50h (chamada de Rodrigues 1 neste trabalho) e 220°C/100h+575°C/100h+650°C/12h (chamada de Rodrigues 2 neste trabalho), respectivamente. Estas amostras são importantes para efeito de comparação com os melhores resultados encontrados no presente trabalho e para verificar se houve melhoria nas propriedades de transporte do fio supercondutor.

Tabela IV.27 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para Rodrigues 1.

Fio tratado a 220°C/100h+575°C/100h+650°C/50h (Rodrigues 1)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	33	330	5,6
16	55	550	8,8
15	72	720	10,8
14	94	940	13,1
13	100	1000	13,0
12	144	1440	17,2
11	164	1640	18,0
10	187	1870	18,7
9	216	2160	19,4
8	240	2400	19,2
7	257	2570	18,0
6	260	2600	15,6

Tabela IV.28 – Medidas de transporte em função do campo magnético aplicado a 4,2 K, para Rodrigues 2.

Fio tratado a 220°C/100h+575°C/100h+650°C/12h (Rodrigues 2)			
Campo (T)	I_c (A)	J_c (A/mm²)	F_p (10⁹ N/m³)
17	19	190	3,2
16	32	320	5,1
15	55	550	8,2
14	79	790	11,0
13	111	1110	14,4
12	155	1550	18,6
11	232	2320	25,5
10	265	2650	26,5
9	295	2950	26,5
8	323	3230	25,8
7	355	3550	24,8
6	371	3710	22,2
5	403	4030	20,2
4	442	4420	17,6

A Figura 4.63 é uma comparação entre os valores de densidade de corrente crítica versus o campo magnético aplicado para as amostras 24 e 29, melhores resultados obtidos no presente trabalho, e Rodrigues 1 e 2, melhores resultados obtidos em (RODRIGUES, 2006). Pode-se notar que a amostra 29 teve maiores valores de densidade de corrente em campos magnéticos acima de 12 T. Por outro lado, o tratamento térmico feito por (RODRIGUES, 2006) alcançou maiores densidades de corrente crítica em campos magnéticos abaixo de 11 T.

Observando-se as curvas de Kramer para as amostras 24, 29, Rodrigues 1 e Rodrigues 2 (Figura 4.64) pode-se perceber que elas não se apresentam lineares, o que significa que o aprisionamento das linhas de fluxo têm contribuições de outros mecanismos de aprisionamento, além dos contornos de grãos. Fazendo-se a extrapolação das curvas no eixo do campo magnético observa-se que Rodrigues 2, que demonstrou altos valores de densidade de corrente crítica sob campo magnético abaixo de 11 T, teve campo magnético crítico superior muito baixo (da ordem de 17 T) em relação às outras amostras. O maior valor de B_{c2} foi alcançado pela amostra 29, com B_{c2} de cerca de 18,9 T. Estes valores de B_{c2} , influenciam diretamente J_c , como discutido anteriormente e apresentado na seção 2.

Figura 4.63. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, comparação entre as melhores amostras deste trabalho com as melhores amostras de (RODRIGUES, 2006).

Figura 4.64. Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado, comparação entre as melhores amostras deste trabalho com as melhores amostras de (RODRIGUES, 2006).

A Figura 4.65 apresenta a força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras 24 e 29, melhores resultados obtidos neste trabalho, e Rodrigues 1 e 2, melhores resultados obtidos em (RODRIGUES, 2006). Foram feitos ajustes matemáticos, como descritos anteriormente, utilizando a equação 4.1. A Tabela 4.29 resume os valores encontrados de K , C_1 , B_{c2} , B , $F_{pm\acute{a}x}$ e b . Através desta tabela pode-se notar que as amostras tratadas por (RODRIGUES, 2006) também tiveram aprisionamento das linhas de fluxo de 93% e 95% atribuídas às fases normais para Rodrigues 1 e Rodrigues 2, respectivamente. Pode-se dizer que as maiores densidades de corrente foram alcançadas em amostras com aprisionamento das linhas de fluxo majoritariamente, ou até mesmo unicamente, devido às “fases normais” inseridas na fase supercondutora. Com isso pode-se afirmar que os CAAs são extremamente importantes para se conseguir altas densidades de corrente.

Como visto anteriormente, o mais alto valor de B_{c2} foi alcançado pela amostra 29, com cerca de 18,9 T. A máxima força de aprisionamento foi alcançada pela amostra Rodrigues 2, com 24,9 GN/m³, apesar de ter comportamento instável durante as medidas no intervalo de campo de 12 a 17 T.

Através das medidas de transporte em altos campos magnéticos e com a análise microestrutural das amostras pode-se dizer que os melhores comportamentos de aprisionamento de fluxo magnético, e conseqüentemente os maiores valores de densidade de corrente crítica, assim como os maiores valores de campos magnéticos críticos superiores

foram conseguidos com perfis de tratamento térmico que envolveram tratamentos térmicos com 575°C antes do tratamento final em temperatura de 650°C.

Tabela IV.29 – Valores adquiridos através do ajuste matemático da curva de F_p vs $\mu_0 H$.

Amostras	K	x	B_{c2} (T)	$F_{pm\acute{a}x}$ (GN/m ³)	$B(F_{pm\acute{a}x})$ (T)	$b(F_{pm\acute{a}x})$
24	95,24	0,17	18,17	22,73	8,03	0,44
29	89,03	0,00	18,88	22,20	10,36	0,55
R1	75,86	0,07	18,49	18,51	8,84	0,48
R2	100,96	0,05	16,98	24,89	8,17	0,48

Figura 4.65. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, comparação entre as melhores amostras deste trabalho com as melhores amostras de (RODRIGUES, 2006).

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho as amostras dos fios compósitos obtidos por (RODRIGUES, 2006) foram utilizadas para otimização dos perfis de tratamentos térmicos visando determinar as influências destes perfis no processo de difusão atômica, reação e formação de fases nestes supercondutores nanoestruturados. As amostras otimizadas foram analisadas quanto às suas propriedades e características microestruturais e supercondutoras, determinando-se os melhores procedimentos de tratamentos térmicos.

As análises de microestrutura foram realizadas após o desenvolvimento de técnicas de preparação de amostras. As microestruturas obtidas em MEV-FEG produziram um conjunto de informações sobre os mecanismos de difusão e formação da fase Nb₃Sn. Entretanto não foi possível fazer uma análise composicional satisfatória da fase supercondutora para averiguação da formação de fases ternárias supercondutoras de Cu-Nb₃Sn no compósito nanoestruturado.

Pôde ser visto, através destas microestruturas, que no tratamento térmico já na temperatura de 575°C inicia-se a formação de grandes áreas homogêneas da fase supercondutora A15 com a coalescência dos 127 filamentos, do primeiro embutimento, formando efetivamente um único filamento supercondutor com centros de aprisionamento artificiais de Cu(Sn) no seu interior. Com o aumento da temperatura e/ou do tempo de tratamento térmico as microestruturas mostraram contínuo aumento dos tamanhos médios das regiões de CAAs formados, aumento dos espaçamentos entre as mesmas e diminuição do número total de CAAs.

As técnicas de medidas a baixas temperaturas foram desenvolvidas com cuidado experimental e os resultados obtidos podem ser utilizados para a análise detalhada dos materiais. Os valores médios obtidos de 17 K e 0,3 K para T_c e ΔT_c , respectivamente, eram esperados para supercondutores de Nb₃Sn. Foi observado que quanto maior é a temperatura e/ou tempo de tratamento térmico maior é a temperatura crítica do material, devido ao aumento do tamanho médio dos grãos supercondutores, ou seja, formação de maior área supercondutora, e maior homogeneidade da fase supercondutora perto da estequiometria Nb₃Sn.

Como esperado, a resistividade residual ρ_{20K} das amostras tende a aumentar com o aumento da temperatura e/ou do tempo de tratamento, enquanto que a resistividade residual ρ_{300K} não sofre grandes influências com a variação dos perfis de tratamentos térmicos. A

razão de resistividade residual RRR, por consequência, diminui com o aumento da temperatura e/ou do tempo de tratamento térmico.

As amostras tratadas em temperaturas finais de 700°C alcançaram os menores valores de densidade de corrente crítica, em medidas de transporte e de magnetização DC, em toda a faixa de campo magnético analisada. Esse comportamento mostra que a alta temperatura de tratamento térmico é prejudicial para esse fio supercondutor nanoestruturado, devido ao crescimento excessivo de grãos, que leva à menor densidade de contornos de grãos e ao aprisionamento de fluxo menos eficiente. Os mais altos valores de densidade de corrente crítica foram alcançados pelas amostras que tiveram tratamentos térmicos com temperatura final de 650°C. A amostra tratada termicamente a 220°C/100h+575°C/50h+650°C/100h obteve o maior valor de densidade de corrente crítica na faixa de campo magnético aplicado entre 10 e 17 T. Deve também ser notado que o uso de temperaturas tão baixas quanto 575°C, não aplicáveis para supercondutores de Nb₃Sn convencionais, foi suficiente para formar fases supercondutoras com grande capacidade de transporte de corrente nestes materiais nanoestruturados. A amostra tratada na temperatura de 575°C apresentou comportamento de aprisionamento de fluxo similar às amostras tratadas em temperaturas mais altas.

Em todas as curvas de Kramer das medidas de transporte pôde ser visto comportamento não linear, indicando que há contribuição dos CAAs no aprisionamento de fluxo, além da contribuição dos contornos de grãos. Todas as amostras tiveram máximos de força de aprisionamento volumétrico deslocados para campos magnéticos reduzidos acima de $b=0,20$, mostrando a influência dos CAAs agindo no aprisionamento das linhas de fluxo. Isso foi comprovado com as curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado onde, através do ajuste matemático, foi possível obter a contribuição percentual dos CAAs em relação à dos contornos de grãos. Os maiores valores de densidade de corrente crítica foram alcançados nas amostras que tiveram maior contribuição de “fases normais”, ou seja, os CAAs foram fundamentais para a otimização das propriedades de transporte do material.

Com as medidas de magnetização DC foi possível analisar o comportamento supercondutor de cada filamento individual de Nb₃Sn efetivamente. Foi possível mostrar com as curvas de Kramer e com as curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, que os contornos de grãos são os mais eficientes aprisionadores de fluxo magnético agindo nos filamentos individuais de Nb₃Sn para o intervalo de campo analisado quando os CAAs não contribuem efetivamente no aprisionamento de fluxo.

As medidas de transporte, por utilizarem relativamente maiores campos elétricos, forçando os elétrons de condução através de todo o material, apresentam o comportamento global do supercondutor, incluindo todos os tipos e comportamentos de aprisionamento de fluxo existentes no compósito. O efeito de proximidade induz supercondutividade nos CAAs internos à fase Nb₃Sn devido às suas dimensões comparáveis ao comprimento de coerência supercondutor ($\xi_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \approx 3,5 \text{ nm}$). Desta forma há condução de supercorrente pelos CAAs, que por sua vez contribuem no aprisionamento de fluxo global juntamente com os contornos de grãos. Portanto, pode-se dizer que medidas de transporte apresentaram o comportamento real do supercondutor nanoestruturado analisado no presente trabalho.

Notou-se que os tratamentos térmicos escolhidos possibilitaram uma análise satisfatória e importante dos processos de difusão atômica, reação e formação de fases nestes supercondutores nanoestruturados. Pode-se dizer, pelos resultados obtidos para a densidade de corrente crítica, que os parâmetros de tratamento térmico foram bem escolhidos, possibilitando a otimização dos perfis de tratamentos térmicos e obtenção de altos valores de J_c .

Através da otimização dos perfis de tratamentos térmicos foi possível obter amostras compósitos com densidades de corrente crítica tão altas quanto 1750 A/mm^2 a 4,2K e 12 T, com máximo da curva de força de aprisionamento em campos próximos de 10 T, B_{c2} da ordem de 19 T e T_c de 17 K. O perfil de tratamento térmico mais adequado foi $220^\circ\text{C}/100\text{h}+575^\circ\text{C}/50\text{h}+650^\circ\text{C}/100\text{h}$.

REFERÊNCIAS

ABÄCHERLI, V. et al. (Nb,Ta,Ti)₃Sn multifilamentary wires using osprey bronze with high tin content and NbTa/NbTi composite filaments. **Physica C**, v. 372–376, p. 1325-1328, 2002.

ABÄCHERLI, V. et al. Development of (Nb,Ta)₃Sn Multifilamentary Superconductors using Osprey Bronze with high Tin Content. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 11, n. 1, p. 3667-3670, mar. 2001.

ABÄCHERLI, V. et al. The Influence of Ti Doping Methods on the High Field Performance of (Nb; Ta; Ti)₃Sn Multifilamentary Wires Using Osprey Bronze. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 15, n. 2, p. 3482-3485, jun. 2005.

AMBROSIO, G. et al. Design of Nb₃Sn Coils for LARP Long Magnets. **FERMILAB-PUB**, v. 06-304, p. 1-4, 2006.

ARKO, A.J. et al. De Haas-van Alphen Effect in the High-Tc A15 Superconductors Nb₃Sn and V₃Si. **Phys. Rev. Lett.**, v. 40, n. 24, p. 1590-1593, jun. 1978.

BEAN, C.P. Magnetization of Hard Superconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 8, n. 6, p. 250-253, mar. 1962.

BEAN, C.P. Magnetization of High-Field Superconductors. **Rev. Mod. Phys.**, v. 36, p. 31-39, jan. 1964.

BORMIO-NUNES, C. et al. Diffusion studies and critical current in superconducting Nb–Ti–Ta artificial pinning center wire. **Appl. Phys.** **98**, 043907, 2005.

BORMIO-NUNES, C.; HEUSSNER, R.W. Magnetization critical current density of conventional and artificial pinning center (APC) Nb-Ti superconducting wires. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226-230, p. 298-300, 2001.

BORMIO-NUNES, C.; HEUSSNER, R.W.; LARBALESTIER, D.C. Critical current anisotropy in conventional and artificial pinning center round wire Nb-Ti superconductors. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 7, n. 2, p. 1138-1141, jun. 1997.

BORMIO-NUNES, C.; HEUSSNER, R.W.; LARBALESTIER, D.C. The effect of anisotropic flux pinning microstructure on the sample length dependence of the magnetization critical current density in niobium–titanium superconductors. **J. Appl. Phys.**, v. 80, n. 3, p. 1647-1651, ago. 1996.

CHAOWU, Z. et al. Investigation of ITER Use Internal-Sn Nb₃Sn Superconducting Wire Through Irreversibility Temperature Measurement. **IEEE Trans. On applied Superconductivity**, v. 17, p. 7-12, mar. 2007.

CURSINO, E. **Desenvolvimento e caracterização de fitas monofilamentares de Ag/Bi2212 texturizadas pelo método de fusão parcial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, FAENQUIL, Lorena, 2004.

DeMORANVILLE, K.; YU, D.; WONG, J. Development of a Niobium-Tin multifilamentary wire with artificial tantalum inclusions. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 3, n. 1, p. 982-985, mar. 1993.

DEVANTAY, H. et al. The physical and structural properties of superconducting A15-type Nb-Sn alloys. **J. Mat. Sci.**, v. 16, n. 8, p. 2145-2153, 1981.

DEW-HUGHES, D. **Phil. Mag. B**, v. 30, n. 1, p. 293, 1974.

DEW-HUGHES, D. **Phil. Mag. B**, v. 55, n. 4, p. 459, 1987.

DONG-WOO, H., et al. Influence of Ge addition on Nb₃Sn layer growth and electromagnetic properties in internal tin processed wires. **Physica C**, v. 372–376, p. 1299–1302, 2002.

DOROFEEJEV, G. L. et al. Current carrying capacity of superconductors with artificial pinning centers. In: MT-9 conference, 1985, Zurich, Switzerland, **Proceedings...** p. 564-567, 1985.

EASTON, D. S.; KROEGER, D. M. Kirkendall Void – A Detriment to Nb₃Sn Superconductors. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 15, n. 1, p. 178-181, jan. 1979.

EUCKER, S.S.; FINNEMORE, D.K. Magnetic Field Dependence of Proximity Induced Superconducting Pair Potential. **Physica B**, v. 108, p. 1241-1242, 1981.

FIETZ, W.A.; WEBB, W.W. Hysteresis in Superconducting Alloys – Temperature and Field Dependence of Dislocation Pinning in Niobium Alloys, **Phys. Rev.**, v. 178, n. 2, p. 657-667, 1969.

FILLUNGER, H., et al. Influence of the annealing time of internal tin Nb₃Sn strands on the critical current and the magnetization losses. **Physica C**, v. 372–376, p. 1758–1761, 2002.

FILLUNGER, H., et al. Influence of the heat treatment of internal tin Nb₃Sn strands on the critical current and the magnetization losses. **Physica C**, v. 357–360, p. 1289–1292, 2001.

FLÜKIGER, R. et al. Low temperature phase transformation in Nb₃Sn multipilamentary wires and the strain dependence of their critical current density. **IEEE Trans. Magn.**, v. 17, p. 2285-2288, set. 1981.

FLUKIGER, R., et al. Composite Core Nb₃Sn wires: preparation and characterization. **IEEE Trans. Magn.**, v. 25, n. 2, p. 2192-2199, mar. 1989.

FONER, S.; SCHWARTZ, B.B., Reports on some superconducting materials companies in the United States. In: _____. **Superconductor Material Science**. New York: Plenum Press, 1981.

GODEKE, A. A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 19, p. R68-R80, jun. 2006.

HAIBEL, A.; SCHEUERLEIN, C. Synchrotron Tomography for the Study of Void Formation in Internal Tin Nb₃Sn Superconductors. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 17, n. 1, p. 34-39, mar. 2007.

HAMMOND, R. H. et al. Studies of electron beam coevaporated Nb₃Sn composites: critical current and microstructure. **IEEE Trans. Magn.**, v. 15, n. 1, p. 619-622, jan. 1979.

HAWES, C.D. **Investigations of the Inhomogeneity of a Powder-In-Tube Nb₃Sn Conductor**. 2000. Thesis (Master of Science in Materials Science) - University of Wisconsin, Madison, 2000.

HAWES, C.D.; LEE, P.J.; LARBALESTIER, D.C. Measurements of the microstructural, microchemical and transition temperature gradients of A15 layers in a high-performance Nb₃Sn powder-in-tube superconducting strand. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 19, p. S27–S37, 2006.

HENSE, K., et al. Optimisation of the reaction heat treatment cycle of internal tin and bronze Nb₃Sn strands for ITER. **Fusion Engineering and Design**, v. 66- 68, p. 1103-1107, 2003.

HETTINGER, J.D. et. al. Effective electric field in dc magnetization measurements: Comparing magnetization to transport critical currents. **Appl. Phys. Lett.**, v.60, n.17, p. 2153-2155, abr. 1992.

HORNE, F.M.; MICHOTTE, L.P.S. Proximity effect in superconducting nanowires. **Physica C**, v. 460–462, p. 1441–1442, 2007.

JEWELL, M.C. et al. **Adv. Cryog. Eng. (Mat.)**, v. 50B, p. 474, 2004.

KIM, M., et al. Performance variation of KSTAR Nb₃Sn strands caused by heat treatment failure. **Physica C**, v. 354, p. 406-409, 2001.

KRAMER, E. J. Scaling laws for flux pinning in hard superconductors. **J. Appl. Phys.**, v. 44, n. 3, p. 1360-1370, mar. 1973.

KRAMER, E. J. Summation curves for flux pinning in superconductors. **J. Appl. Phys.**, v. 49, n.2, p. 742-748, fev. 1978.

KRESIN, V.Z.; WOLF, S.A. Major normal and superconducting parameters of high- T_c oxides. **Phys. Rev. B**, v. 41, n.7, p. 4278-4285, mar. 1990.

KUBO, T. et al. Superconducting proximity effect in niobium/graphite complex systems. **Physica C**, v. 460–462, p. 1013–1014, 2007.

KURAHASHI, H. et al. Effect of Third-Element Additions on the Upper Critical Field of Bronze-Processed Nb_3Sn . **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 15, n. 2, p. 3385-3388, jun. 2005.

LARBALESTIER, D. et al. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 . **Nature**, v. 410, p. 186-189, mar. 2001.

LARBESTIER, D.C., Niobium-Titanium Superconducting Materials. In: FONER, S.; SCHWARTZ, B.B. **Superconductor Materials Science**. New York: Plenum Press, 1981. p.133-199.

LEE, P.J. et al. The Microstructure and Microchemistry of High Critical Current Nb_3Sn Strands Manufactured by the Bronze, Internal-Sn and PIT Techniques. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 13, n. 2, p. 3422-3425, jun. 2003.

LIMON, P.J. et al. Design Study for a Staged Very Large Hadron Collider. **FERMILAB-TM-2149**, jun. 2001.

MARTOVESKY, N.N. ITER Model Coil tests overview: Nb_3Sn strand properties in cable-in-conduit conductors. **Physica C**, v. 401, p. 22-27, 2004.

MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2.ed. rev. Ohio: ASM International, dez 1990.

MATSUMOTO, K. et al. Effects of artificial pinning centers on vortex pinning in high-temperature superconducting films. **Physica C**, v. 426-431, p. 1091-1095, ago. 2005.

MATTAFIRRI, S. et al. Kinetics of Phase Growth in the Cu–Sn System and Application to Composite Nb₃Sn Strands. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 13, n. 2, p. 3418-3421, jun. 2003.

MATTHIAS, B.T. et al. Superconductivity of Nb₃Sn. **Physical Review**, v. 95, n. 6, p. 1435, set. 1954.

McMILLAN, W.L. Tunneling Model of the Superconducting Proximity Effect. **Phys. Rev.**, v. 175, n. 2, p. 537-542, nov. 1968.

MOORE, D.F. et al. Energy gaps of the A15 superconductors Nb₃Sn, V₃Si and Nb₃Ge measured by tunneling. **Phys. Rev. B.**, v. 20, n. 7, p. 2721-2738, out. 1979.

MÜLLER, H.; SCHNEIDER, Th. Optimization of the heat treatment of Nb₃Sn-superconductors. **Physica C**, v. 401, p. 325–329, 2004.

MÜLLER, M.; SCHULZ, H.; KIRCHMAYR, H. Unified heat treatment for multifilamentary internal tin and bronze route Nb₃Sn strands. **Physica C**, v. 419, p. 115–120, 2005.

NAUS, M.T.; LEE, P.J.; LARBALESTIER, D.C. The Influence of the Starting Cu-Sn Phase on the Superconducting Properties of Subsequently Reacted Internal- Sn Nb₃Sn Conductors. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 11, n. 1, p. 2569-2572, mar. 2001.

NAUS, M.T. **Optimization of Internal-Sn Nb₃Sn Composites**. 2002. Phd (Doctor of Philosophy, Materials Science) - University of Wisconsin, Madison, 2002.

ORLANDO, T.P. et al. The role of disorder in maximizing the upper critical field in the Nb-Sn system. **IEEE Trans. Magn.**, v. 17, n. 1, p. 368-369, jan. 1981.

RODRIGUES JR, D. et al. Properties and flux pinning of Cu-Nb superconductors with nanometric-scale pinning centers. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 15, n. 2, p. 3389-3392, jun. 2005.

RODRIGUES JR. D.; MACHADO, J.P.B. Development of $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ Multifilamentary Superconductor Wire for High Current Applications. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 99-103, out. 2000.

RODRIGUES JR., D. **Estudo da composição de fases nos contornos de grãos supercondutores A-15 e sua influência nas propriedades de transporte**. 1997. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, 1997.

RODRIGUES JR., D. et al. Grain Boundary Compositions, Transport and Flux Pinning of Multifilamentary Nb_3Sn Wires. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 5, n. 2, p. 1607-1610, jun. 1995.

RODRIGUES JR., D. **Otimização de fios supercondutores de Nb_3Sn obtidos pelo método da difusão sólido-líquido**. 1989. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, 1989.

RODRIGUES, C.A. **Análise de aprisionamento de fluxo magnético em supercondutores de Nb_3Sn com centros de aprisionamento artificiais de $\text{Cu}(\text{Sn})$ em escala nanométrica**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, FAENQUIL, Lorena, 2006.

RODRIGUES, C.A. Processamento e caracterização de supercondutores metálicos de Nb_3Sn com centros de aprisionamento artificiais de $\text{Cu}(\text{Sn})$. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, FAENQUIL, Lorena, 2000.

RODRIGUES, C.A.; MACHADO, J.P.B.; RODRIGUES JR., D. Development, Heat Treatment Optimization and Microstructural Characterization of Nb_3Sn Superconductor Wire. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 13, n. 2, p. 3426-3429, jun. 2003.

RODRIGUES, C.A.; RODRIGUES JR., D. Development and analysis of superconductors with projected nanostructured pinning centers. **Physica C**, v. 408, p. 921-922, 2004.

RODRIGUES, C.A.; RODRIGUES JR., D. Development and characterization of Nb₃Sn Superconductor wire with nanometric-scale pinning centers. **Journal of Physics: Conference Series** **43**, p. 43-46, 2006.

RODRIGUES, C.A.; RODRIGUES JR., D. Flux pinning behavior of Nb₃Sn superconductors with nanostructured pinning centers. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 17, n. 2, p. 2627-2630, jun. 2007.

ROSA, J.L. **Eletrodeposição de cobre sobre fio de titânio para aplicação na construção de reforços mecânico de magnetos supercondutores**. 2004. Mestre (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, 2004.

SHIKOV, A. et al. The study of T_c, H_{c2}, and J_c(T,B) in multifilamentary Nb₃Sn conductors of different design. **Physica C**, v. 354, p. 367-370, 2001.

SMIGELSKAS, A.D.; KIRKENDALL, E.O. Zinc diffusion in alpha brass. **Trans. AIME**, v. 171, p. 130-142, 1947.

SUENAGA, M., Metallurgy of Continuous Filamentary A15 Superconductors. In: FONER, S.; SCHWARTZ, B.B. **Superconductor Materials Science**. New York: 1981, p. 201-274.

THIEME, C. L. H.; RODRIGUES JR., D.; FONER, S. Grain size reduction in Nb₃Sn wire using composite powder metallurgy filaments with Cu(Sn) artificial pinning centers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 65, n. 8, p. 1042-1044, ago. 1994.

TOMITA, M. et al. Performance of Nb₃Sn Persistent Current Switch. **Physica C**, v. 341-348, p. 2633-2634, fev. 2000.

YAMASAKI, H.; KIMURA, Y. Fabrication of Nb₃Sn superconductors by the solid-liquid diffusion method using Sn rich CuSn alloy. **Cryogenics**, p. 89-93, fev. 1982.

ZHANG, P.X. et al. Investigation of multifilamentary Nb₃Sn strand for ITER by internal Sn process. **Physica C**, v. 445–448, p. 819–822, jun. 2006.

ZHOU, R.; HONG, S.; MARANCIK, W. Artificial Flux Pinning in Nb and Nb₃Sn Superconductors. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 3, n. 1, p. 986-989, mar. 1993.

ZLOBIN, A.V. et al. Large-Aperture Nb₃Sn Quadrupoles for 2nd generation LHC IRs. In: EPAC 2002, Paris, France. **Proceedings...**

ANEXO A

A.1 METODOLOGIA DE PRODUÇÃO DOS SUPERCONDUTORES DE Nb₃Sn COM CENTROS DE APRISIONAMENTO ARTIFICIAIS DE Cu(Sn)

Os fios supercondutores utilizados no presente trabalho foram produzidos anteriormente por ocasião do trabalho referenciado como (RODRIGUES, 2006).

O procedimento utilizado para a produção dos supercondutores de Nb₃Sn com Centros de Aprisionamento Artificiais de Cu(Sn) foi aquele já otimizado e apresentado em (RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2007; RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2006; RODRIGUES, 2006), agilizando e justificando o presente trabalho de mestrado. Na Figura A.1 pode-se ver o fluxograma de produção do fio supercondutor multifilamentar de Nb₃Sn com 1.064.514 filamentos de Nb e Centros de Aprisionamento Artificiais de Cu(Sn). Esta metodologia possibilitou o processamento de materiais com dimensões dos filamentos de Nb (ou Nb₃Sn, após reação) e dos Cu CAA variáveis, dependendo do diâmetro final de trefilação do compósito. A relação de concentração de Cu para Nb foi mantida próxima de 30%volume.

Todos os tubos de Cu utilizados como estabilizadores criogênicos e eletrodinâmicos (e para formação dos CAAs) foram do tipo OFHC (*Oxygen Free High Conductivity*). A sequência de fabricação consistiu na montagem dos monofilamentos e dos três embutimentos, finalizando em um fio com 127 x 127 x 66 filamentos de Nb. O monofilamento foi produzido com a utilização de tubo de Cu OFHC, com diâmetro externo de 19,05 mm e interno de 15,87 mm, onde foi introduzida uma barra de Nb de 15,80 mm de diâmetro. Esse conjunto inicial foi deformado por trefilação até diâmetro externo de 1,11 mm e foi cortado em pedaços que foram usados no primeiro embutimento.

Figura A.1. Fluxograma de processamento dos fios supercondutores de Nb₃Sn com Centros de Aprisionamento Artificiais de Cu(Sn). (RODRIGUES, 2006)

No primeiro embutimento, 127 monofilamentos de Nb+Cu foram arranjados em tubo de Cu OFHC com diâmetro externo de 19,05 mm e interno de 15,87 mm. O conjunto foi deformado por trefilação até diâmetro externo de 1,11 mm e cortado em pedaços que foram usados no segundo embutimento. Na Figura A.2 pode-se ver uma imagem do monofilamento de Cu-Nb antes e após trefilação até o diâmetro externo de 1,11 mm.

Figura A.2. Preparação do monofilamento: (a) antes da deformação (b) deformado até 1,11 mm de diâmetro. (RODRIGUES, 2006)

No segundo embutimento, 127 pedaços do primeiro embutimento foram arranjados em tubo de Cu OFHC com diâmetro externo de 19,05 mm e interno de 15,87 mm. Pode-se ser visto pela Figura A.3 a preparação do primeiro embutimento. O conjunto, com 16.129 monofilamentos de Nb+Cu, foi deformado por trefilação até diâmetro externo de 1,11 mm e cortado em pedaços que foram usados no terceiro embutimento. Neste estágio, cada filamento de Nb estava com uma redução total em área de cerca de $8,6 \times 10^4$.

Figura A.3. Preparação do primeiro embutimento para posterior deformação. (RODRIGUES, 2006)

Visando obter um melhor contato mecânico entre os filamentos internos e o tubo de Cu em cada embutimento, exceto no terceiro, foram feitos três passos de forjamento rotativo

totalizando 49,97% de redução em área. O fio foi encapsulado em um tubo de quartzo sob vácuo e uma atmosfera de argônio de 20mTorr, e foi tratado termicamente a 950°C por 1 hora visando a interdifusão do Cu, dos filamentos internos de Cu/Nb, e o tubo de cobre.

No terceiro e último embutimento, foi inserido um filamento central feito com uma barra de Cu e um tubo de Ta com diâmetro externo de 9,00 mm e interno de 6,00 mm. O cobre tem por finalidade dar estabilidade criogênica e eletrodinâmica ao sistema, e o tubo de Ta é usado como uma barreira de difusão contra o avanço do estanho em direção a barra de Cu durante os tratamentos térmicos de reação da fase supercondutora. Foram também inseridos 36 monofilamentos de Sn e Cu, onde uma barra de Sn de 6,0 mm de diâmetro externo foi colocada dentro de um tubo de Cu OFHC de 8,0 mm de diâmetro externo e 6,4 mm de diâmetro interno e o conjunto foi trefilado até o diâmetro de 1,11 mm. O estanho é utilizado para formação da fase supercondutora de Nb₃Sn durante os tratamentos térmicos do supercondutor. Este monofilamento de Cu+Ta e os 36 monofilamentos de Sn+Cu foram arranjados com mais 66 pedaços do fio do segundo embutimento, e o conjunto foi inserido em tubo de Cu com diâmetro externo de 19,05 mm e interno de 15,87 mm. O conjunto com 1.064.514 monofilamentos de Nb+Cu foi deformado por trefilação até o diâmetro final de 1,11 mm. Este estágio final de trefilação definiu quais foram as dimensões dos filamentos de Nb (ou de Nb₃Sn, após reação) e dos CAAs de Cu(Sn).

O projeto do supercondutor e os cálculos de dimensões basearam-se na conservação de massa dos materiais que estavam sendo deformados mecanicamente. Supondo-se deformação regular, pode-se estimar as características do fio final. Com isso, encontra-se que o diâmetro médio dos filamentos de Nb segue a equação:

$$\varphi_{Nb} = 4,108 \times 10^{-4} \varphi \quad [\text{mm}] \quad (\text{A.1})$$

onde φ é o diâmetro externo final de trefilação do fio supercondutor.

A espessura média das regiões de Cu(Sn) CAAs pode ser encontrada através de:

$$e_{Cu} = 2 \times 10^{-5} \varphi \quad [\text{mm}] \quad (\text{A.2})$$

Para o fio com 1,11 mm de diâmetro externo, os filamentos de Nb têm diâmetro médio de aproximadamente 456 nm e as regiões de Cu(Sn) CAAs têm espessuras médias de aproximadamente 22 nm. A deformação total em área para este supercondutor nanoestruturado se aproxima de 10^9 , que é extremamente alta.