

UTILIZAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA  
DIFERENCIAL NO ESTUDO DE CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

666.31.7C 749C 94 1,2,3

E. N. S. Muccillo, E. S. K. Dantas e M. A. F. Pires

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C. P. 11049 - Pinheiros - 05422-970 - S. Paulo - S. P.

RESUMO

Cerâmicas supercondutoras do tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  foram preparadas por síntese de estado sólido. Foram analisadas amostras com diferentes teores de oxigênio, nas quais procurou-se correlacionar o desvio de estequiometria com a temperatura crítica ( $T_c$ ) de transição para o estado supercondutor. Os valores de  $T_c$  foram determinados a partir da medida da resistividade elétrica, enquanto que os teores de oxigênio foram calculados pelas perdas de massa determinadas por análise termogravimétrica. Estes últimos foram comparados com os valores obtidos por titulação iodométrica. Os resultados obtidos por análise térmica diferencial mostraram ser esta técnica de medida muito importante na detecção de fases minoritárias, geralmente não observáveis por difratometria de raios X. Os resultados de análise termogravimétrica mostraram ser esta técnica adequada para a determinação do desvio de estequiometria em cerâmicas supercondutoras monofásicas.

THERMOGRAVIMETRIC AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSES OF  
SUPERCONDUCTING CERAMICS

ABSTRACT

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconducting ceramics have been prepared by solid state synthesis. Specimens with different oxygen content have been studied to correlate the stoichiometric deviation with the critical temperature  $T_c$ .  $T_c$  values have been determined by four-probe electrical resistivity measurements whereas oxygen contents have been calculated after thermogravimetric analysis, i.e., loss of mass. These values have been determined as well by iodometric titration. DTA analysis, on the other hand, showed to be an important technique for the detection of minority phases usually not detected by X-ray diffractometry. TG analysis showed to be a suitable technique for determining oxygen stoichiometric deviation in single phase ceramic superconductors.

## INTRODUÇÃO

A partir do início de 1987 foram descobertas três famílias de óxidos que apresentam propriedades supercondutoras, em temperaturas acima daquela do nitrogênio líquido. Acredita-se que estas cerâmicas supercondutoras possam ser utilizadas tanto em aplicações de grande escala, como na geração, transmissão e armazenamento de eletricidade, quanto em pequena escala, em circuitos eletrônicos. Estas aplicações requerem propriedades adequadas. As propriedades destes materiais são fortemente influenciadas pelas etapas de preparação, o que inclui o processamento do pó para a formação da fase supercondutora, a conformação para a obtenção de um formato conveniente, e o tratamento térmico final apropriado para fornecer boas propriedades supercondutoras. Para fins práticos, estes óxidos cerâmicos supercondutores devem possuir quatro propriedades importantes: 1. uma alta temperatura de transição ( $T_c$ ) para o estado supercondutor; 2. um alto campo magnético crítico ( $H_{c2}$ ); 3. uma alta densidade de corrente crítica ( $J_c$ ), e 4. devem possuir propriedades mecânicas tais que permitam que estes sejam fabricados na forma de fios, barras, placas e filmes finos [1].

A família que mais tem sido estudada é a formada por Y-Ba-Cu-O. Na família de compostos do tipo  $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ , são conhecidas, até o momento, três fases supercondutoras, sendo que a mais importante é aquela para a qual  $n=0$  [2]. A estrutura desta fase é uma das perovskitas mais deficientes de oxigênio já conhecidas. Ao invés da fórmula estequiométrica com 9 átomos de oxigênio, o composto contém somente 7. Esta fase,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , apresenta uma ampla faixa de não-estequiometria, com  $x$  variando entre 0 e 1. Quando  $x=0$ , tem-se  $YBa_2Cu_3O_7$ , também conhecida como fase 123, a estrutura é ortorrômbica e apresenta o efeito supercondutor. Quando  $x=1$ ,  $YBa_2Cu_3O_6$ , a fase é tetragonal e não apresenta o efeito supercondutor. Medidas de termogravimetria mostraram que, como resultado da perda de oxigênio a transformação de fase estrutural ocorre para um teor de oxigênio de aproximadamente  $O_{6,5}$ , numa temperatura próxima de  $650^\circ C$  [3]. Como consequência desta perda de oxigênio, tem-se também que a temperatura crítica de transição pode variar de 92 até 25 K. Estes estudos mostraram a importância do conhecimento da estequiometria do oxigênio nestes compostos, e do uso da análise termogravimétrica para este fim [4-6].

Neste trabalho são apresentados os principais resultados do estudo sistemático de cerâmicas supercondutoras do tipo  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , onde o teor de oxigênio foi determinado por análise termogravimétrica. O principal objetivo foi correlacionar a temperatura crítica de transição para o estado supercondutor com o conteúdo de oxigênio.

## EXPERIMENTAL

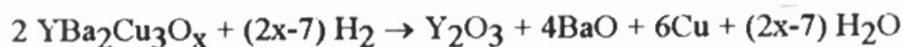
Foram utilizados métodos de processamento convencional para a preparação de compostos  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Quantidades estequiométricas de  $Y_2O_3$ , CuO e de  $BaCO_3$  foram misturadas, homogeneizadas e calcinadas a  $930^\circ C$  ao ar, por intervalos de tempo de 6 ou 12 horas. Aliquotas de  $\approx 0,8$  g foram compactadas uniaxialmente, na forma de pastilhas com diâmetro igual a 12 mm. Todas as amostras foram sinterizadas a  $950^\circ C$ . Entretanto, para obter-se amostras com diferentes teores de oxigênio, variou-se o patamar e a atmosfera de sinterização, e também o resfriamento destas amostras.

Na tabela 1 estão sumarizadas as condições empregadas nos tratamentos térmicos de calcinação e sinterização. As condições de sinterização são expressas como temperatura, tempo e atmosfera de patamar, além da forma como se procedeu ao resfriamento. Nesta tabela chamou-se de resfriamento lento à situação em que o forno foi desligado após o término do patamar. A denominação rápido significa que a amostra foi retirada do forno, após o término do patamar de sinterização.

Medidas de resistividade elétrica foram feitas pela técnica de das quatro pontas de prova, entre 77 e 150 K. Os resultados são apresentados sob a forma de resistência normalizada. A temperatura crítica de transição foi determinada pelo ponto de máximo da curva da derivada da resistência.

Medidas de termogravimetria foram feitas desde a temperatura ambiente até  $900^\circ C$ , com velocidade de aquecimento igual a  $20^\circ C/min$ , sob atmosfera de 8 %  $H_2/Ar$  (fluxo = 250 ml/min).

Os teores de oxigênio foram calculados a partir dos resultados de perda de massa, usando a equação [4]:



e, admitindo que após a redução tem-se apenas:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  e  $\text{Cu}$ .

Estes valores foram comparados com aqueles obtidos por titulação iodométrica.

Análise térmica diferencial foi feita desde a temperatura ambiente até 1200 °C, com velocidade de aquecimento igual a 20 °C/min, ao ar.

TABELA 1: Condições utilizadas para a calcinação e sinterização.

amostras	temperatura e tempo de patamar de calcinação (°C/h)	condições de sinterização (°C/h/atmosfera e forma de resfriamento)
A	930/6	950/6/O <sub>2</sub> lento em O <sub>2</sub>
B	930/12	950/12/O <sub>2</sub> lento em O <sub>2</sub>
C	930/12	950/3/ar + 450/12/O <sub>2</sub> lento sem O <sub>2</sub>
D	930/12	950/12/O <sub>2</sub> rápido
E	930/12	950/12/O <sub>2</sub> lento sem O <sub>2</sub>
F	930/12	950/12/ar lento sem O <sub>2</sub>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 é mostrado o gráfico da variação da resistência com a temperatura, para a amostra C. Como pode ser visto, antes da transição para a fase supercondutora, a amostra exibe um caráter metálico. Este mesmo comportamento foi observado nas demais amostras.

A temperatura crítica de transição para o estado supercondutor é, em muitos casos, considerada como aquela a partir da qual a resistência apresenta uma redução acentuada. Considerando que deste modo a determinação de  $T_c$  é bastante arbitrária, optou-se por chamar de  $T_c$  a temperatura correspondente ao ponto de inflexão na curva de resistência versus temperatura. Na figura 2 tem-se um exemplo da forma como foi determinado o  $T_c$  para estas amostras. O ponto de inflexão na curva da figura 1 corresponde ao ponto de intensidade máxima na figura 2. Os valores resultantes estão na tabela 2. Como pode ser visto, somente uma das amostras, (D), apresentou  $T_c < 77$  K. Comparando as condições de sinterização mostradas na tabela 1, pode-se verificar (amostras B, D e E) que o resfriamento rápido da amostra D foi o responsável pela diminuição da temperatura crítica de transição. Este resultado ressalta a importância do resfriamento lento para permitir a difusão do oxigênio, e portanto, na formação da fase 123.

A figura 3 mostra o resultado da análise térmica diferencial obtido para a amostra C. O pico endotérmico em torno de 1040 °C corresponde à fusão da fase 123. Os demais picos endotérmicos mostram a existência de fases minoritárias. Somente esta amostra, C, apresentou vários picos endotérmicos. A formação de diversas fases intermediárias, neste caso, provavelmente está relacionada com o tempo relativamente pequeno de patamar, na temperatura de sinterização. Durante a sinterização estas fases minoritárias podem formar uma fase líquida, capaz de melhorar as propriedades mecânicas e de promover uma melhor densificação. Entretanto, pode ocorrer também crescimento exagerado de grãos com subsequente formação de microtrincas e, com isto, interromper o transporte dos portadores de carga em regiões específicas da amostra. Por isto estas fases são prejudiciais às propriedades supercondutoras [7]. Muitas vezes a concentração destas fases é pequena e por isso, não são detectadas por técnicas como a difratometria de raios X. O resultado da figura 3 exemplifica a sensibilidade da técnica de análise térmica diferencial na detecção de fases minoritárias em cerâmicas

supercondutoras. As demais amostras apresentam, além do pico endotérmico a 1040 °C, dois outros em temperaturas próximas de 950 e 980 °C (tabela 2).

TABELA 2: Valores de  $T_c$ , temperaturas dos picos endotérmicos e dos teores de oxigênio obtidos pelas análises termogravimétrica (TG) e por iodometria.

AMOSTRA	$T_c$ (°C)	Temperatura dos picos endotérmicos (°C)	Teor de oxigênio obtido por TG	Teor de oxigênio obtido por iodometria
A	81,4	953, 980, 1033	6,84	6,98
B	82	956, 983, 1042	6,84	6,80
C	82	234,304,826,925, 953, 986, 1039	5,38	6,74
D	< 77	953, 983, 1042	6,64	6,60
E	82,5	950, 980, 1045	6,86	6,90
F	80	956, 983, 1045	6,07	6,75

O termograma da amostra C é mostrado na figura 4. Como pode ser visto, as diversas fases existentes são representadas por vários patamares na curva de perda de massa com a temperatura. A perda de massa inicia-se, neste caso, em torno de 200 °C. Em cerâmicas monofásicas a temperatura inicial de perda de massa é  $\approx 350$  °C [2,4]. A partir dos valores obtidos para a perda de massa, foi calculado o teor de oxigênio das diversas amostras. Os resultados obtidos, que representam a média aritmética de três determinações, estão na tabela 2, juntamente com os valores determinados por iodometria. Com exceção das amostras C e F as demais apresentam boa concordância entre os valores determinados pelas técnicas termogravimétrica e titulação iodométrica. Como já foi visto, a amostra C apresenta diversas fases secundárias, o que inviabiliza o cálculo do teor de oxigênio pela equação acima. No caso da amostra F, a hipótese mais provável é que a concentração das fases com pontos de fusão próximos a 950 e 980 °C não possa ser desprezada. Isto também inviabilizaria o cálculo do conteúdo de oxigênio pela equação acima.

Comparando os valores de  $T_c$  obtidos e os teores de oxigênio calculados, pode-se verificar que a temperatura crítica de transição para o estado supercondutor varia pouco nesta faixa de estequiometria. Resultados semelhantes foram obtidos por outros pesquisadores [2]. A amostra D apresenta um teor de oxigênio comparativamente baixo, concordando com o fato desta não apresentar qualquer transição até a temperatura do nitrogênio líquido.

## CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- 1.a análise térmica diferencial constitui uma técnica bastante sensível para a detecção de fases minoritárias em cerâmicas supercondutoras;
- 2.a termogravimetria pode ser utilizada com boa precisão, para a determinação do teor de oxigênio, desde que a cerâmica seja monofásica, e
- 3.a variação de  $T_c$  com o teor de oxigênio é relativamente pequena, até  $x \approx 0,25$  em  $O_{7-x}$ .

AGRADECIMENTOS: a D. M. Ávila e Y. V. França pela colaboração durante a preparação das amostras, e a A. E. Martinelli pelas medidas de resistividade elétrica.

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Ashok, N. Venkataramani e M. N. Shetty, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1097.
- [2] E. Kaldis e J. Karpinski, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 27 (1990) 143.
- [3] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volim, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang e M. S. Kleefisch, Phys. Rev. B36 (1987) 3608.

[4] P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine e D. W. Murphy, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 995.

[5] J. Chunlin, C. Chuanmeng, L. Sulan, W. Kuihan, F. Zhanguo e Z. Guofan, *Sol. Stat. Comm.* 65 (1989) 238.

[6] E. Saiz, M. F. Barba P. Ortega e J. S. Moya, *Mater. Lett.* 8 (1989) 238.

[7] R. B. Poeppel, U. Balachandran, I. Bloom, S. E. Dorris, J. T. Dusek, K. C. Goretta, M. T. Lanagan, H. J. Leu, V. A. Maroni, J. J. Picciolo, D. Shi, J. P. Singh e C. A. Youngdahl, in *High Temperature Superconducting Compounds: Processing and Related Properties*, eds. S. H. Whang e A. D. Gupta, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989, p. 59-71.

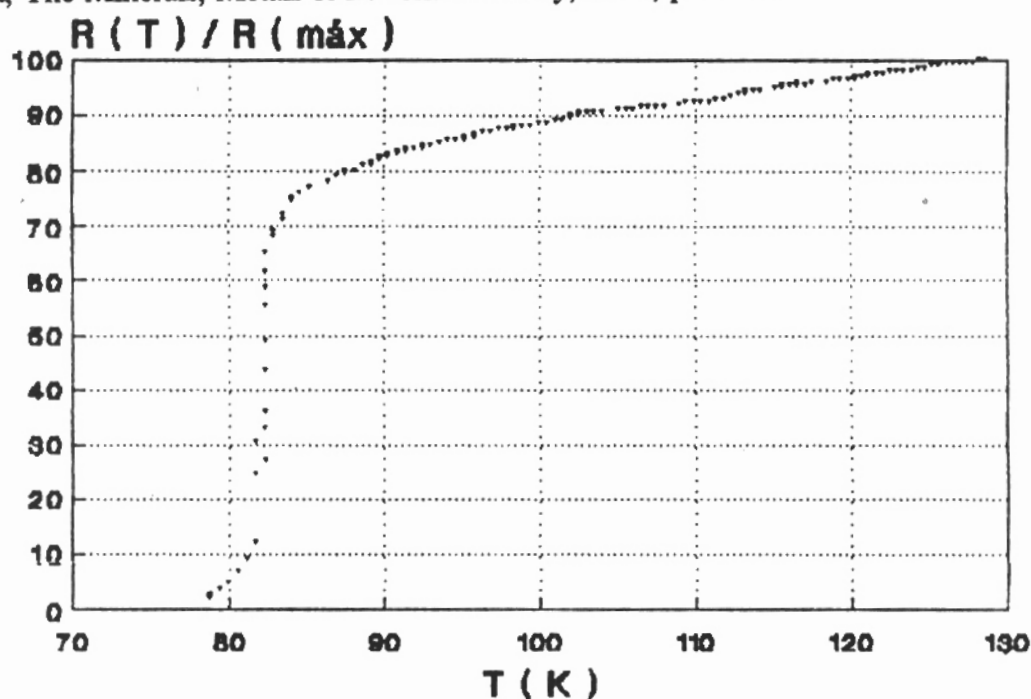


Fig. 1: Curva de variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra C.

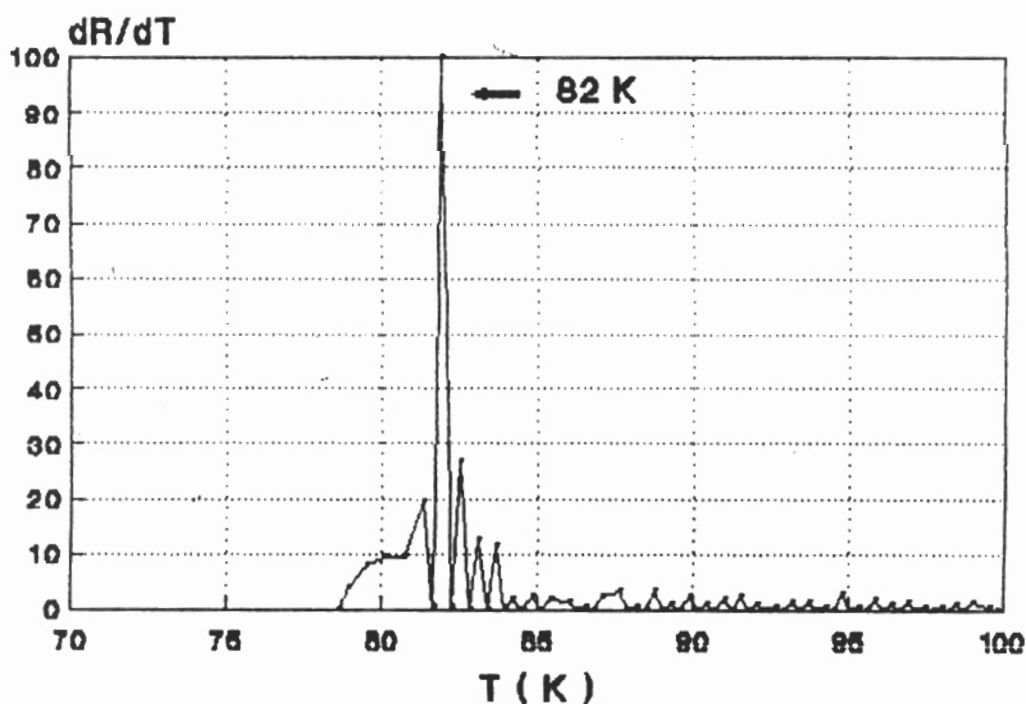


Fig. 2: Curva da resistência em relação à temperatura para a amostra C.

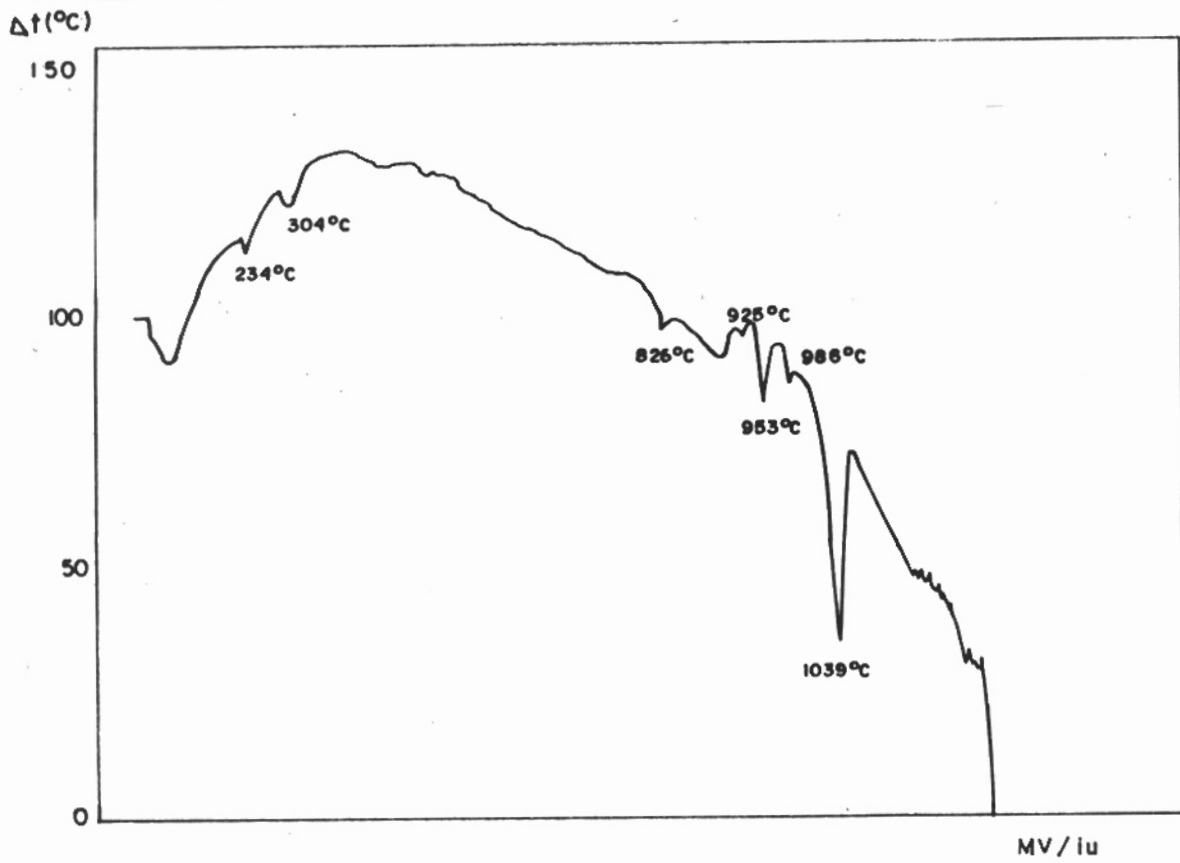


Fig. 3: Resultado da análise térmica diferencial da amostra C.

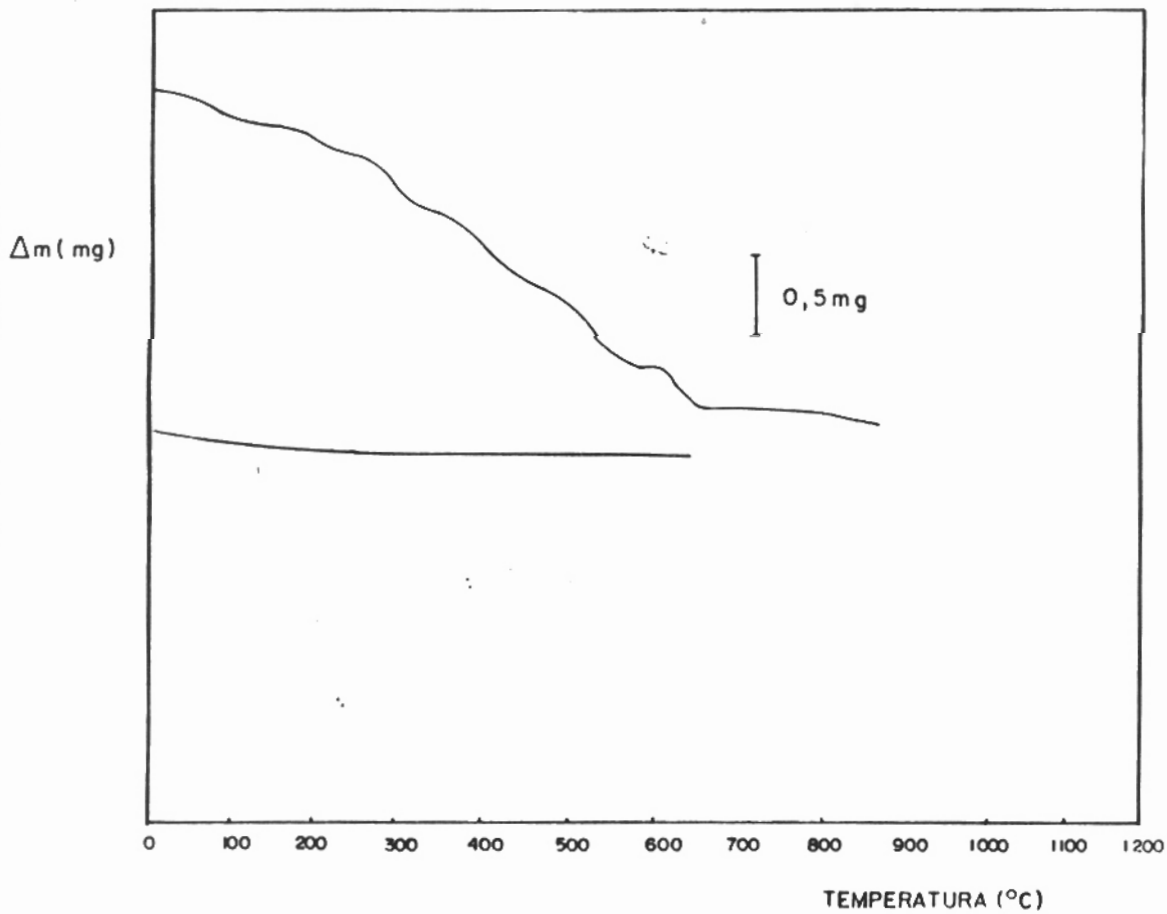


Fig. 4: Termograma da amostra C.