

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES PERITÉTICA E EUTÉTICA DO
 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ E COMPOSIÇÕES PRÓXIMAS

Elena Moncunill Ferran, Pesquisadora Visitante IPEN.

Endereço Permanente: Departamento de Metalurgia UFRJ.

José C. Bressiani, Divisão de Materiais Cerâmicos - IPEN.

Caixa Postal 11049 - Pinheiros, São Paulo, SP.

RESUMO

Foram estudadas as transformações envolvendo fusão do $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e de outras quatro composições deficientes em Y e situadas no triângulo de ligação $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ - $BaCuO_2$ - CuO . Os resultados obtidos são discutidos em relação ao processamento do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ por sinterização no estado sólido. Foi constatado um crescimento a normal dos grãos, quando durante a sinterização é atingida a temperatura peritética e o material é resfriado lentamente.

ABSTRACT

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF PERITECTIC AND EUTECTIC
TRANSFORMATIONS IN $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ AND NEAR COMPOSITIONS

Phase transformations involving melting of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ and four other Y deficient compositions, located inside the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - $BaCuO_2$ - CuO composition triangle, have been studied. The results are discussed in relation to the processing of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ by solid state sintering. An abnormal grain growth has been observed when the material was slowly cooled from the peritectic temperature.

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES PERITÉTICA E EUTÉTICA DO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ E COMPOSIÇÕES PRÓXIMAS

INTRODUÇÃO

Desde a primeira síntese do supercondutor Y-Ba-Cu-O (1), centenas de trabalhos foram publicados com o intuito de entender o comportamento elétrico e caracterizar o material supercondutor nos mais variados pontos de vista. O processamento do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (denominado a seguir 123) apesar de ser aparentemente simples, está sujeito na realidade a influência de muitos parâmetros, alguns deles fundamentais, como por exemplo o efeito do teor de oxigênio da atmosfera e velocidade de resfriamento (2,3), para obter a composição 123 que apresenta temperatura crítica (T_c) igual a 91 K.

Existem muitas características microestruturais que podem afetar as propriedades supercondutoras, entre elas estão a textura cristalográfica (4,5), a presença de fases minoritárias, principalmente aquelas situadas nos contornos dos grãos de 123 (6) e a porosidade.

A complexidade de se obter materiais de boa qualidade é devido principalmente a: dificuldade em atingir densidades próximas da teórica; o material ter a tendência a se decompor na presença de umidade (7); a densidade de corrente crítica depender da orientação cristalográfica e o diagrama de fases do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CuO-BaO}$ ser complexo e apenas parcialmente conhecido (8,9). Considerando a partir de agora somente as transformações de fases que provocam variações de composição, foi observada uma transformação peritética do 123 em temperatura próxima de 1000°C e uma transformação eutética das composições próximas a 123 deficientes em ítrio, em temperatura próxima de 900°C (Fig. 1). O aparecimento de fase líquida em sinterizações acima de 900°C tem sido observado em muitos trabalhos. Em estudos considerados relevantes, por exemplo o de Cava e coll (10), as sinterizações foram feitas a 1000°C e obtidos valores de T_c de 91 K no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ ortorrômbico. Em muitos outros trabalhos se recomenda evitar efetuar a sinterização em temperaturas que impliquem no aparecimento de fase líquida, conduzindo assim à decomposição parcial do 123 (11). A tendência atual na maior parte dos trabalhos é efetuar a sinterização em temperaturas compreendidas entre 900 e 950°C . Por outro lado, a solidificação do 123 a partir do estado líquido ou da região líquido + sólido é apontada como uma técnica v

lida para a obtenção de microestruturas com tamanho de grão grande e texturas cristalográficas muito marcadas (12). O material com essa microestrutura apresenta densidade de corrente crítica, a temperaturas um pouco abaixo da T_c , bem superiores a dos sinterizados sem a presença da fase líquida.

A solidificação de composições dentro do triângulo 123-BaCuO₂-CuO (Fig. 2), também tem sido usada para a obtenção de cristais de 123 (13).

O conjunto das informações existentes aponta para a necessidade de estudos mais aprofundados das transformações eutética e peritética de composições próximas a 123, com o objetivo de aproveitar os conhecimentos adquiridos, para o desenvolvimento futuro de supercondutores a base de Y, Cu e Ba apresentando melhores propriedades.

Neste trabalho foram estudadas as transformações envolvendo fusão da composição 123 e de outras quatro composições situadas no triângulo 123-BaCuO₂-CuO e visualizadas na Fig. 2. As indicadas por III e IV estão situadas na linha de prolongamento das composições Y₂BaCuO₅ e 123. A escolha foi feita para confirmar o diagrama da Fig. 1 (12) e porque algumas composições contidas dentro do triângulo parecem apropriadas para a preparação de monocristais de 123 por solidificação.

EXPERIMENTAL

Todas as amostras foram preparadas por reação no estado sólido a partir de CuO (99,7%), Y₂O₃ (99,99%) e BaCO₃ (99,7%). A composição 123 foi preparada por calcinação ao ar em três etapas: as duas primeiras a 900°C, cada uma com duração de 17 horas e a terceira a 950°C durante 6 horas. Entre cada etapa foram feitas moagens para homogeneização.

As outras composições foram preparadas por calcinação ao ar das misturas nas proporções adequadas, à temperatura de 850°C durante 24 horas.

Os tratamentos de sinterização das amostras 123 foram efetuados em cadinhos de alumina ao ar ou com fluxo de oxigênio nas temperaturas de 900 ± 10 , 950 ± 10 e $1000 \pm 10^\circ\text{C}$. Os tempos de sinterização variaram entre 2 e 23 horas. A velocidade de resfriamento no intervalo entre a temperatura de sinterização e 550°C foi de 145°C/hora .

Em algumas amostras sinterizadas a 1000°C a velocidade de resfriamento foi de 10°C/hora até 950°C , seguido de um tratamento de 17 horas a 950°C e resfriamento no forno.

As experiências de análise térmica diferencial (ATD) foram efetuadas com velocidades de aquecimento de 10°C/minuto e resfriamento livre (aproximadamente 900°C/hora na faixa compreendida entre $1000-600^\circ\text{C}$). Em algumas amostras de composição 123 foi efetuado um tratamento isotérmico de 4 horas a 975°C . Todas as amostras pesavam entre 25 e 30 mg e foram utilizados cadinhos de alumina.

As análises difratométricas foram realizadas utilizando a radiação K_α do Cr em condições operacionais idênticas, com exceção da escala de pulsos a qual foi mudada em função da intensidade das contagens.

As observações no microscópio ótico foram feitas em amostras polidas sem ataque. Para observações com microscópio eletrônico de varredura e microanálise por energia dispersiva foram utilizadas amostras com superfícies polidas e/ou atacadas e fraturadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 3 mostra as curvas de aquecimento dos ensaios de ATD. Da composição 123 foram analisadas amostras calcinadas ou sinterizadas a 900 ou 950°C , respectivamente. Todas elas apresentaram um pico intenso com início à temperatura 1003°C devido à transformação peritética (T_p) e um pico de baixa intensidade a 908°C .

As composições I, II, III e IV apresentaram início de reação eutética a 908°C e uma segunda transformação a 930°C nas composições I e II e a 970°C nas composições III e IV. Nessas amostras não está claro se ainda existe outra transformação a temperaturas próximas de T_p . A 1050°C parece ocorrer a decomposição do material e/ou a ocorrência de forte reação química com o cadinho de alumina.

A presença de outra transformação de fase entre a transformação eutética e a peritética em composições semelhantes as deste estudo foi detetada em trabalho recentemente publicado (15). Isto indicaria que o pseudobinário mostrado na Fig. 1 é mais complexo, existindo uma outra transformação entre as reações eutética e peritética.

Não foi possível obter difratogramas de raios-X das amostras de ATD porque ao fundir as amostras aderiram no cadinho, sendo necessário a utilização de água régia para a limpeza dos mesmos.

Os difratogramas das amostras 123 calcinadas ou sinterizadas a 900 ± 10 ou $950 \pm 10^\circ\text{C}$ com fluxo de oxigênio durante 2, 15 ou 23h respectivamente e resfriadas no forno (Fig. 4a, 4b) mostraram a presença da fase 123 quase pura (14). Em alguns difratogramas foram também observadas pequenas quantidades de BaCuO_2 estando de acordo com os resultados de ATD, já que houve a presença de um pequeno pico de transformação a 908°C indicando que a composição obtida é um pouco deficiente em ítrio.

Todas as amostras calcinadas nas composições I, II, III e IV (Fig. 5) apresentaram as mesmas fases, ou seja: 123, BaCuO_2 e CuO . A área relativa dos picos depende da composição.

Os difratogramas das amostras sinterizadas a $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ em fluxo de oxigênio e resfriadas no forno (Fig. 6) confirmaram os resultados obtidos anteriormente nas sinterizações efetuadas ao ar e com resfriamentos rápidos (16), ou seja, apresentaram as fases minoritárias Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 e CuO junto com a majoritária 123. O resultado está de acordo com os dados obtidos pela ATD que indicam o início da transformação peritética a 1003°C .

A proximidade entre as linhas de difração mais intensas das fases Y_2BaCuO_5 e BaCuO_2 (Tab. I), as quais podem aparecer após sinterizações efetuadas entre 900 e 1000°C , acreditamos tenha induzido a identificações errôneas em muitos trabalhos que tratam do processamento do 123 por sinterização, principalmente devido ao desconhecimento dos cortes verticais de interesse do diagrama ternário Y_2O_3 - CuO - BaO . Em função dos resultados obtidos é evidente que somente será observada a presença do Y_2BaCuO_5 quando a composição, próxima de 123, não estiver dentro do triângulo 123- BaCuO_2 - CuO , ou quando mesmo em composições dentro do triângulo acima, forem atingidas temperaturas iguais ou superiores a temperatura peritética durante a sin

terização. Por outro lado, para estas composições, sinterizações em temperaturas compreendidas entre 900°C e a temperatura peritética ocasionarão sempre o aparecimento de BaCuO_2 e/ou CuO .

Em relação à transformação peritética, as curvas de resfriamento livre dos registros de ATD indicam que a fase 123 não se reconstrói completamente. Isto fica evidenciado pela magnitude do pico de transformação eutética durante o resfriamento, o qual é muito maior do que aquele obtido no aquecimento. Com o intuito de observar o efeito de um tratamento isotérmico que permitisse que a transformação peritética ocorresse, a amostra de ATD aquecida até 1040°C foi resfriada até 975°C e mantida durante quatro horas nesta temperatura com resfriamento subsequente normal. O registro de ATD deste resfriamento indica que a transformação peritética não se completou durante esse tratamento, entretanto o pico de transformação eutética foi bem menos intenso do que no caso de resfriamento livre a partir de 1050°C . Isto significa que uma vez obtida a fase Y_2BaCuO_5 é muito difícil reconstituir completamente a fase 123.

Quando na sinterização se atinge a temperatura peritética ocorrem também outros dois fenômenos a serem considerados no processamento dessas cerâmicas. O primeiro é a reação superficial dos cadinhos de alumina com o líquido provocando a aderência da amostra e a possível modificação de composição química. O segundo é a obtenção de grãos muito grandes ($d > 1 \text{ mm}$) da fase 123 e mudança de textura cristalina quando o resfriamento é lento ($\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{hora}$) ou a obtenção de microestrutura heterogênea quando a taxa de resfriamento é da ordem de $150^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ ou superior (16).

A Fig. 7 ilustra o aspecto da superfície de fratura do material sinterizado 2 horas a 1000°C e resfriado rapidamente. Na micro-região apresentada foram identificadas por microanálise as fases 123, CuO e BaCuO_2 . A Fig. 8 ilustra o aspecto de um grão de 123 de uma amostra resfriada lentamente. A Fig. 9 ilustra o aspecto das precipitações nos contornos de grão da mesma amostra junto com a presença de precipitações orientadas no interior dos grãos.

A Tab.II mostra o tamanho de grão médio e a densidade geométrica de amostras sinterizadas em diversas condições. Os resulta

dos indicam que a densidade e o tamanho de grão aumentam gradativamente com o aumento da temperatura ou do tempo de sinterização; entretanto, ocorre um crescimento anormal do grão quando é atingida a temperatura peritética.

CONCLUSÕES

- As cinco composições analisadas apresentam início de transformação eutética a 908°C .
- As quatro composições estudadas situadas dentro do triângulo $123\text{-BaCuO}_2\text{-CuO}$ apresentam uma segunda transformação a temperaturas inferiores à da transformação peritética da composição 123 de 1003°C , indicando que para essas composições a temperatura peritética é menor ou existe uma transformação suplementar entre a eutética e a peritética.
- Sinterizações de amostras 123 feitas em temperaturas iguais ou superiores à da peritética seguidas de resfriamento lento ocasionam um crescimento anormal dos grãos de fase 123, além do aparecimento de Y_2BaCuO_5 , CuO , BaCuO_2 .

AGRADECIMENTOS

- Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisador visitante à co-autora e à FINEP pelo apoio financeiro.
- Aos pesquisadores R.Muccillo, E.N.S.Muccillo, A.H.A.Bressiani pelas proveitosas discussões e a Rosa M. Rocha e Elizabeth Sonoda pela valiosa colaboração na parte experimental.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Wu M. K., Ashburn J.R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q. and Chu C. W. - Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- (2) Gallagher P. K., O'Bryan H. M., Sunshine S. A. and Murphy D.W.- Oxygen stoichiometry in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$. Mat. Res. Bull. 22, 995 (1987).

- (3) Beyers R., Lim G., Engler E. M., Savoy R. J., Shaw T. M., Dinger T. R., Gallagher W. J., and Sandstrom R. L. - Crystallography and microstructure of $Y_1Ba_2Cu_3O_{9-x}$, a perovskite-based superconducting oxide. *Appl. Phys. Lett.* 50, 1918 (1987).
- (4) Dinger T.R., Worthington T. K., Gallagher W. J. and Sandstrom R. L. - Direct observation of electronic anisotropy in single crystal $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. *Phys. Rev. Lett.* 58, 2687 (1987).
- (5) Grabtree G. W., Liu J. Z., Umezawa A., Kwok, W. K., Sowers C. H., Malik S. K., Veal B. W., Lam D. J., Brodsky, M. B. and Downey J. W. - Large anisotropic critical magnetization currents in single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys Rev. B* 36, 4021 (1987).
- (6) Pande C. S., Singh A. K. and DasGupta - Materials Science of high-temperature superconductors. *J. Met.* 40, 10 (1988).
- (7) Yan M. F., Barns R. L., O'Bryan, Jr. H. M., Gallagher P. K., Sherwood R. C., and Jin S. - Water interaction with the superconducting $YBa_2Cu_3O_7$ phase. *Appl. Phys. Lett.* 51, 532 (1987).
- (8) Roth R. S., Davis K. L. and Dennis J. R. - Phase equilibria and crystals chemistry in the system Ba-Y-Cu-O. *Adv. Ceram. Mat.* 2[3B] 303 (1987).
- (9) Frase K. G. and Clarke D. R. - Phase compatibilities in the system Y_2O_3 -BaO-CuO. *Adv. Ceram. Mat.* 2[3B] 313 (1987).
- (10) Cava R. J., Batlogg B., Chen C. H., Rietman E. A., Zahurak S. M., Werder D. - Single-phase 60 K bulk superconductor in annealed $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ ($0,3 < \delta < 0,4$) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains. *Phys. Rev. B* 36, 5719 (1987).
- (11) Chen Xiao-Dong, Young Lee S., Golben J. P., Lee Sung-Ik, McMichael R. D., Song Yi, Noh Tae W. and Gaines J. R. - Practical preparation of copper oxide superconductors. *Rev. Sci. Instrum.* 58, 1565 (1987).
- (12) Jin S., Tiefel T. H., Sherwood R. C., van Dover R. B., Davis M. E., Kammlott G. W., Fastnacht R. A. - Melt textured growth of polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with high transport J_C at 77 K. *Phys. Rev. B* 37, 7850 (1988).
- (13) Bykov A. B., Demianets L. N., Zibrov I. P., Kanunnikov G. V., Melnikov O. K. and Stishov S. M. - Crystallization of high temperature superconductors from nonstoichiometric melts. *J. Cryst. Growth* 91, 302 (1988).
- (14) Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B., Murphy D. W., Sunshine S., Siegrist T., Remeika J.P., Rietman E. A., Zahurak S. and Espinosa G. P. - Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$ - *Phys. Rev. Lett.* 58, 1676 (1987).
- (15) Oka K., Nakane K., Ito M., Saito M. and Unoki H. - Phase-equilibrium diagram in the ternary system Y_2O_3 -BaO-CuO. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L 1065, (1988).

- (16) Moncunill Ferran E. e Bressiani J. C. - Efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na microestrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA. Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas Associadas na Pesquisa de Materiais, MICROMAT-88: anais do... realizado em São Paulo, 24-26 outubro de 1988. São Paulo, 1988, pp. 9-12.
- (17) Yan M. F., Nakahara S. and Siegrist T. - X-ray and electron powder diffraction data for Y_2BaCuO_5 . Mat. Lett. 6, 101 (1988).

TABELA I - Distâncias interplanares das difrações mais intensas do Y_2BaCuO_5 (17), $BaCuO_2^*$, $Y_2O_3^*$ e CuO^*

Y_2BaCuO_5			$BaCuO_2$			Y_2O_3			CuO		
I/I ₀	d(Å)	hkl	I/I ₀	d(Å)	hkl	I/I ₀	d(Å)	hkl	I/I ₀	d(Å)	hkl
100	2,992	131	100	3,045	600	100	3,04	002	100	2,520	$\bar{1}11$
63	2,929	311	50	2,964	611	100	2,89	101	96	2,323	111
52	2,826	002	25	2,638	444	20	3,30	100	30	2,312	200

* Valores obtidos do Index File Data.

TABELA II - Densidade geométrica e tamanho médio de grão de amostras sinterizadas.

Condições de sinterização			Tamanho de grão médio	Densidade geométrica
Tempo (h)	Temp. (°C)		µm	g/cm ³
2	900	resfriamento no forno	3,4	4,1
2	950	resfriamento no forno	5,4	4,9
23	950	resfriamento no forno	5,7	5,4
2	1000	resfriamento no forno	heterogêneo	5,2
2	1000	resfriamento a 10°C/h até 950°C + 15h a 950°C + resfriamento no forno.	> 1000	5,2

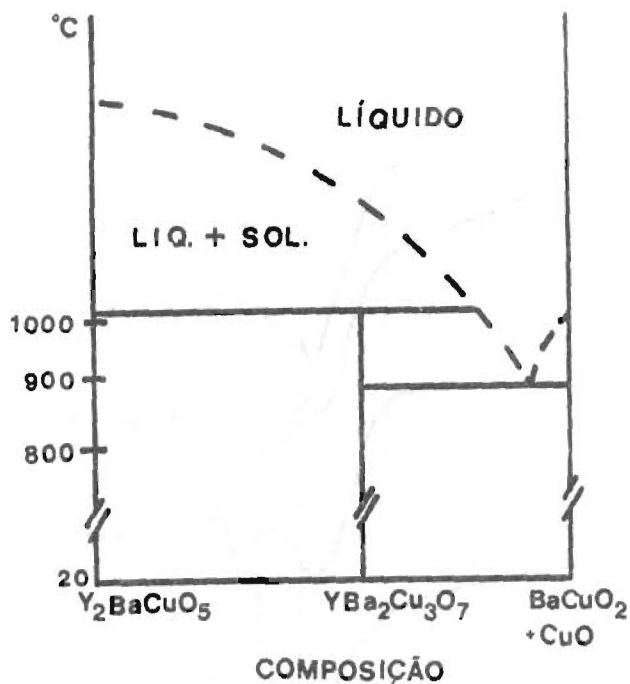


FIG. 1 - Seção vertical parcial qualitativa do diagrama de fases $1/2 Y_2O_3$ -BaO-CuO na linha de junção das fases 123 e Y_2BaCuO_5 (13).

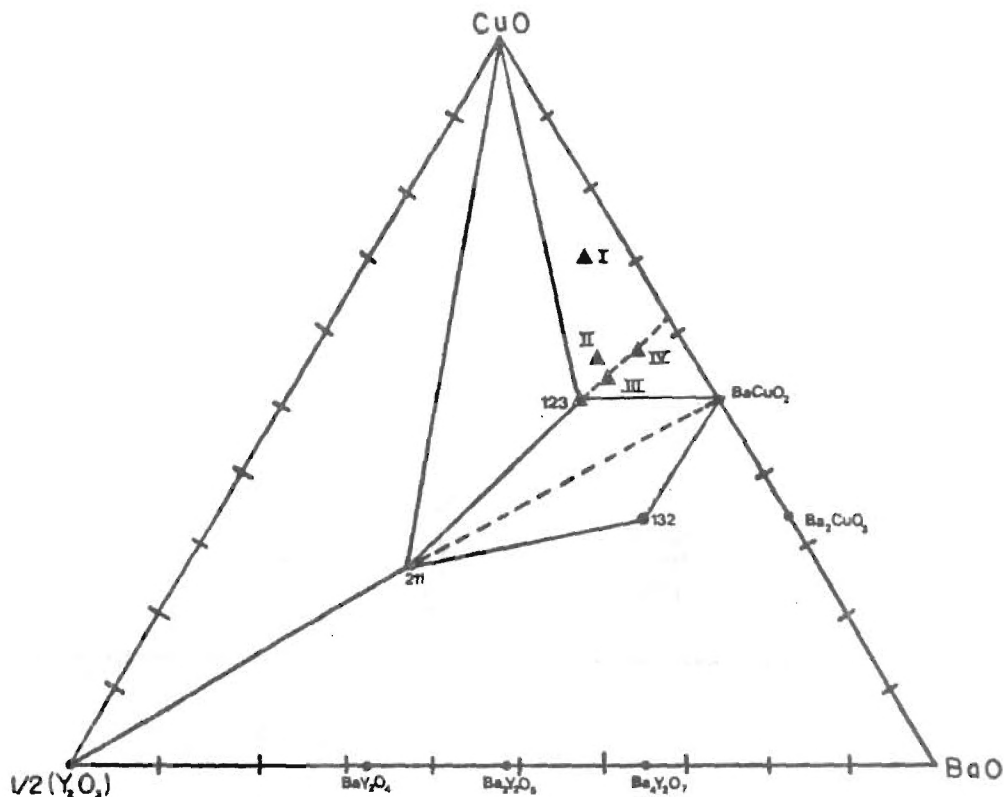


FIG. 2 - Diagrama de fases sub-solidus do sistema $1/2 Y_2O_3$ -BaO-CuO. Os triângulos indicam as composições estudadas.

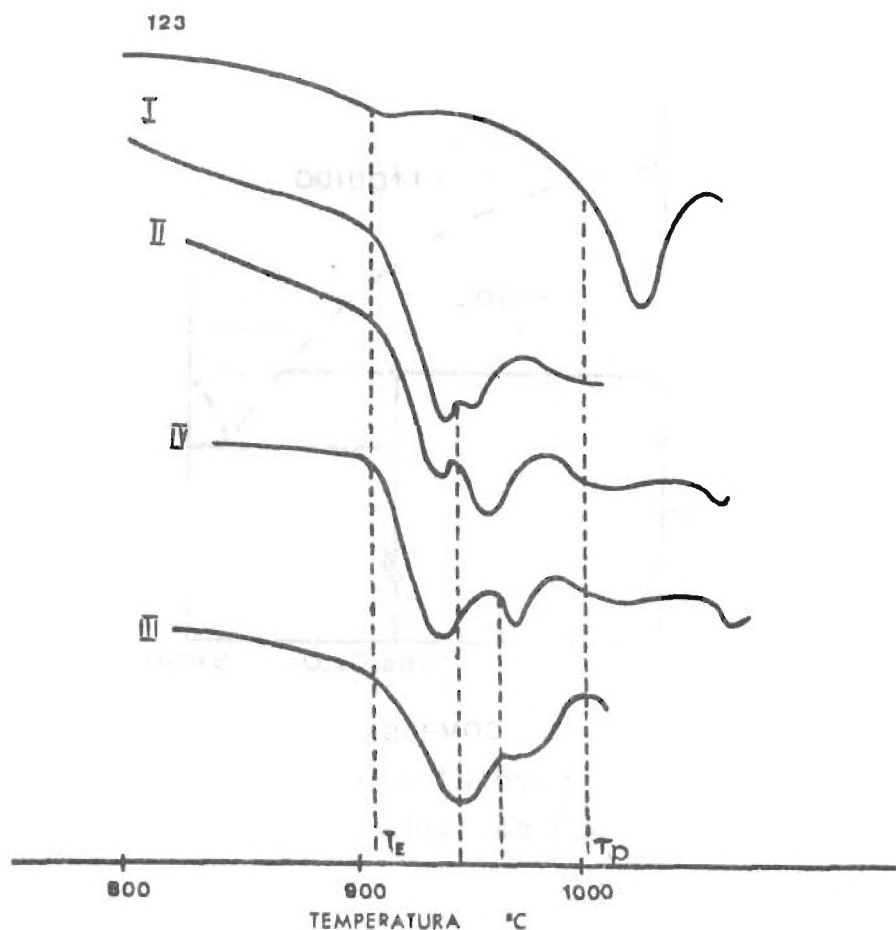
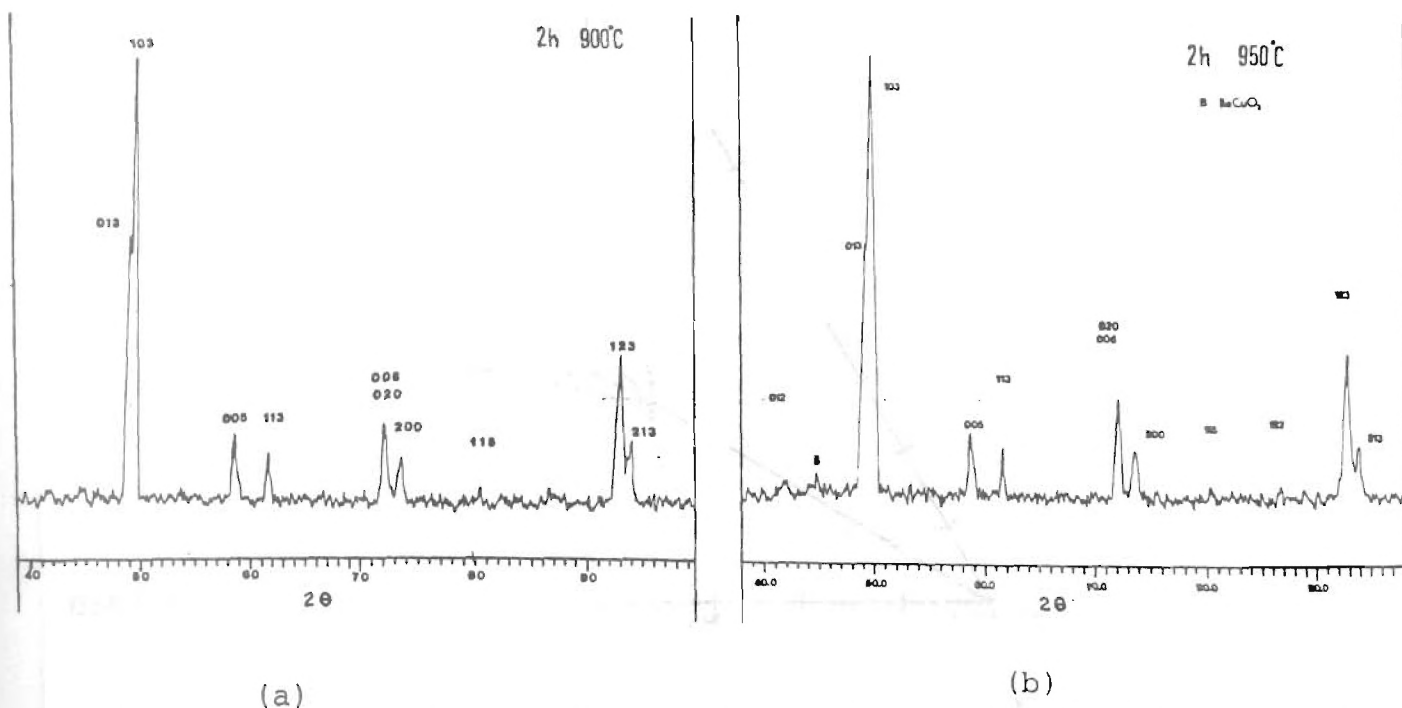


FIG. 3 - Curvas de análise térmica diferencial durante o aquecimento. T_E : Temperatura eutética. T_P : Temperatura peritética.



(a) (b)
 FIG. 4 . Difractogramas representativos da composição 123 sinterizada durante 2 horas em fluxo de oxigênio e resfriado no forno.

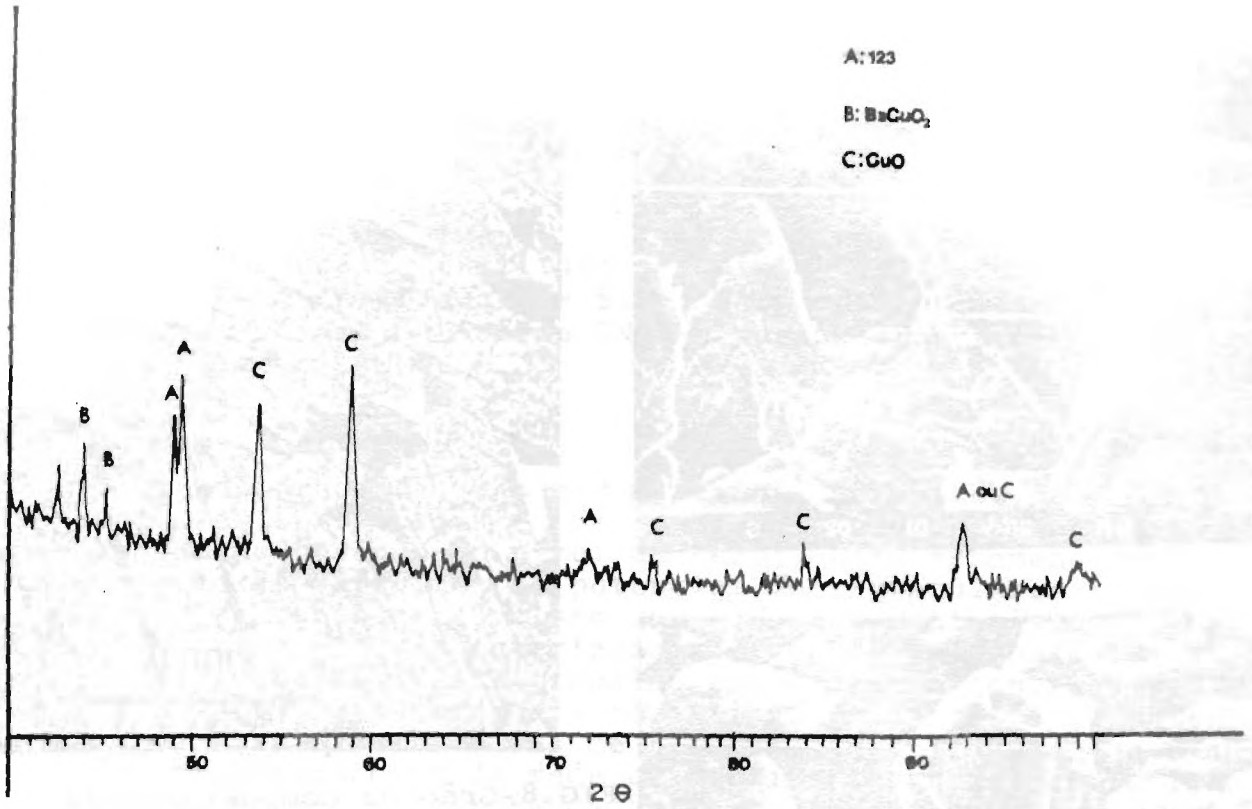


FIG. 5 - Difratoograma representativo das fases presentes nas composições I, II, III e IV.

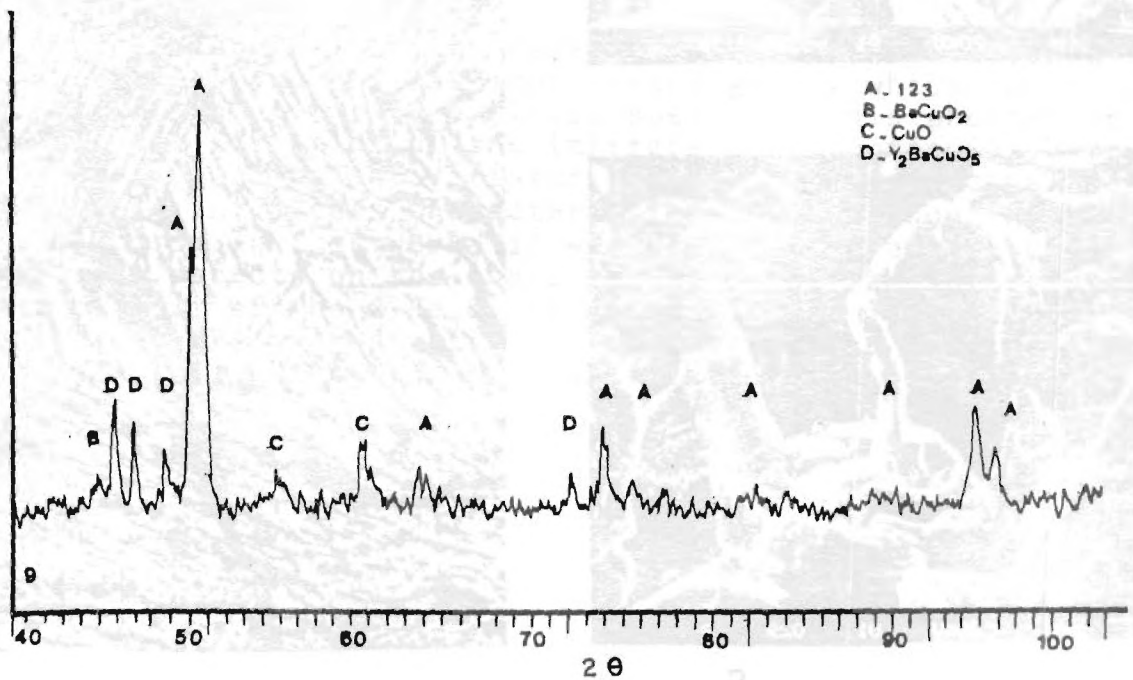
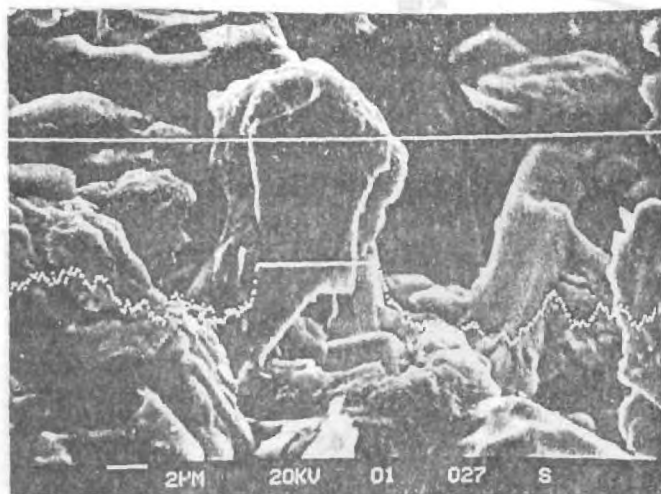
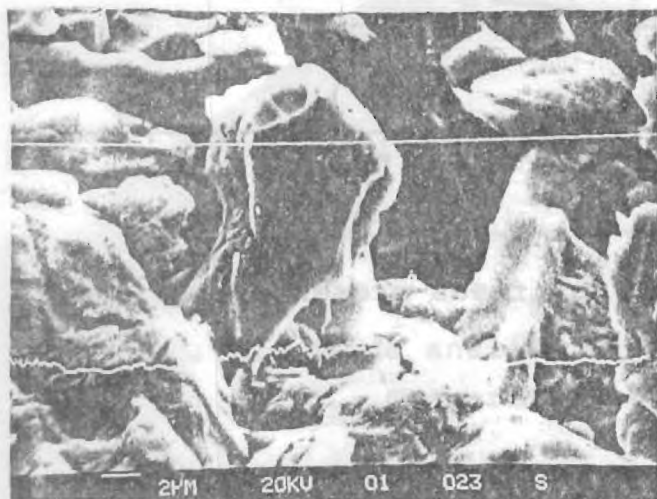


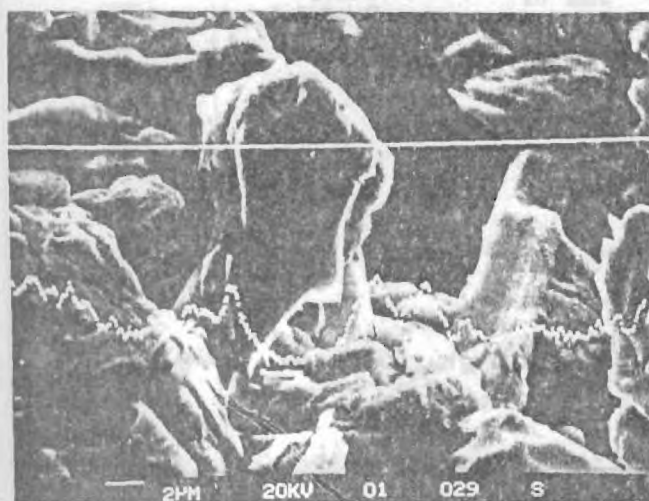
FIG. 6 - Difratoograma representativo das fases presentes após sinterização da composição 123 durante 2 horas a 1000°C em fluxo de oxigênio e resfriamento no forno



a



b



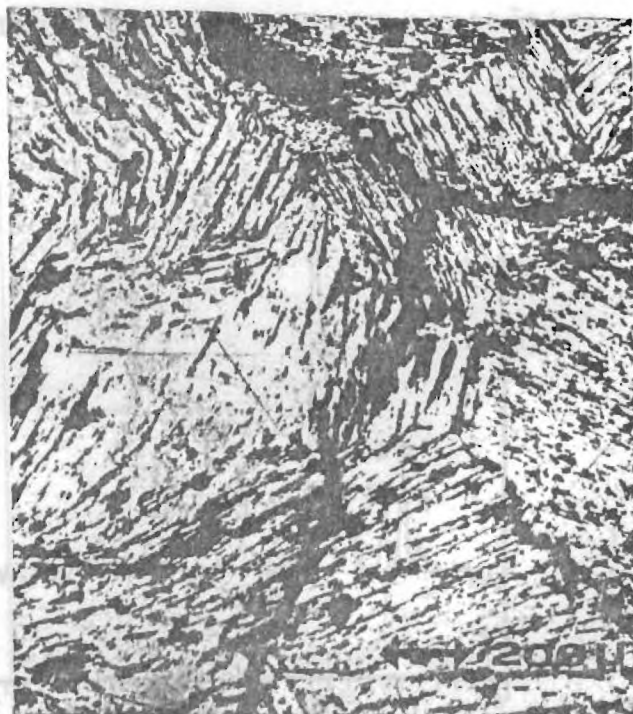
c

FIG.7-Superfície de fratura da composição 123 sintetizada por 2 horas a 1000°C e resfriada rapidamente. a) perfil de composição de Cu. b) perfil de Y. c) perfil de Ba.



MO

FIG.8-Grão da composição 123 sintetizada por 2 horas a 1000°C e resfriada lentamente. Os precipitados brancos foram identificados como CuO no MEV.



MO

FIG.9-Microestrutura da composição 123 sintetizada por 2 horas a 1000°C e resfriada lentamente. Aspecto dos contornos de grão.