

ESTUDO DA CAMADA DE DIFUSÃO DA LIGA SUPERCONDUTORA NbTa-Ti

Sergio Tuan Renosto
Livia de Souza Ribeiro
Cristina Bormio-Nunes

Escola de Engenharia de Lorena – EEL, Universidade de São Paulo – USP
Polo Urbo-Industrial.

RESUMO: A otimização do aprisionamento das linhas de fluxo magnéticas em supercondutores tipo II, como NbTi e o Nb₃Sn, é uma das formas mais eficientes de melhorar as propriedades de transporte destes materiais. Este trabalho tem como objetivo a fabricação de um fio multifilamentar de NbTaTi com Centros de Aprisionamento Artificiais (CAA) de Ti, obtidos por meio de embutimentos seguidos de forjamento rotativo, trefilação e tratamentos térmicos. Uma barra de Cu+Nb-20%Ta+Ti (monofilamento) é forjada e trefilada. O multifilamento será obtido por combinação de tubo de Cu e de 169 pedaços do fio monofilamentar. Pretende-se aplicar tratamentos térmicos nesse multifilamento após algumas etapas de forjamento e trefilação a fim de promover a difusão entre Nb-20%Ta e Ti e formar, portanto, a liga supercondutora ternária. A obtenção de centros de aprisionamento de maneira controlada (NbTa e Ti não reagidos) e com distribuição previamente projetada possibilita uma estimativa das forças e mecanismos de aprisionamento agindo sobre as linhas vórtices. São apresentados resultados de composição e tamanho das camadas de difusão formadas durante os tratamentos térmicos.

Palavras-chave: Supercondutores Tipo II, Fio Multifilamentar, Forjamento Rotativo e Trefilação.

STUDY OF THE DIFFUSION LAYERS OF THE NbTa-TI SUPERCONDUCTING ALLOY

ABSTRACT: The optimization of flux line pinning in type II superconductors, as NbTi and Nb₃Sn, is the most efficient form to improve the transport properties of these materials. The present work has as objective the manufacture of a NbTaTi multifilament wire with Artificial Pinning Centers (APC). A bar of Ti introduced in a NbTa tube has the dimensions reduced by means of mechanical deformation, swaging and drawing, to produce the monofilament. The multifilament wire is produced by assembling 169 pieces of the monofilament wire in a Cu tube, followed also by swaging and drawing. At some point of the mechanical deformation process a heat treatment is applied in order to produce the ternary alloys NbTaTi by solid state diffusion. Some pure Ti and Nb-Ta is left in order to act as APC. The controlled obtain of pinning centers by previous calculation of size and distribution is advantageous in order to get the optimized critical current densities. The microstructure of the material will be characterized relative to the diffusion layer size and composition as well as the size of non-reacted pure Ti and Nb-Ta-Ti.

Keywords: *Type II Superconductors, Multifilament Wire, Swaging and Drawing.*

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fios supercondutores capazes de conduzir altas correntes em altos campos magnéticos é uma das forças motrizes de supercondutividade aplicada. Apesar dos esforços no desenvolvimento de novos supercondutores, tais como: supercondutores cerâmicos, o intermetálico diboreto de magnésio (MgB₂) e os compostos A-15, Nb₃Sn, Nb₃Al e Nb₃Ge, o NbTi é ainda o mais importante supercondutor para aplicações em médios campos, fabricado em escala industrial. As ligas ternárias de Nb-Ti-Ta despertam grande interesse em supercondutividade como uma alternativa de substituição de compostos A-15, para operação na faixa de campo entre 10 e 12 T, devido a sua boa ductilidade. Para a liga binária NbTi, esta faixa reduz-se para 7 a 8 T. A temperatura conveniente de operação da liga ternária é de 2 K, onde um ganho no valor do campo crítico superior H_{c2}, de até 2 T pode ser alcançado se comparado ao H_{c2} da liga binária na mesma temperatura. Já para a temperatura de 4,2 K, este ganho não ultrapassa 0,3 T (HAWKSWORTH, LARBALESTIER, 1980).

Os supercondutores tipo II, tais como o NbTi, são caracterizados por apresentar dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} . Entre esse dois campos críticos, existe o estado misto, onde o campo magnético externo penetra neste na forma de linhas de fluxo. Estas linhas de fluxo também são chamadas de vórtices e se arranjam em uma estrutura periódica formando uma rede bidimensional. Entretanto, quando uma corrente elétrica flui no supercondutor nesse estado, os vórtices sofrem ação da força de Lorentz, devido à interação da corrente com o campo magnético de cada vórtice. Se estas linhas de fluxo movimentam-se no supercondutor, uma diferença de potencial será gerada e haverá a dissipação de calor, podendo o supercondutor elevar sua temperatura e passar para o estado normal.

Além de um campo crítico alto, a densidade de corrente crítica, J_c , também é um parâmetro decisivo na aplicação de um material supercondutor para confecção de magnetos. Por isso, a maximização do aprisionamento dos vórtices em supercondutores é a forma mais eficiente de otimização das suas propriedades de transportes.

O aprisionamento de vórtices pode ser obtido introduzindo-se defeitos no material supercondutor, tais como: precipitados de fases normais, contornos de grãos, discordâncias e outras. A influência da concentração e do tipo desses defeitos é discutida por Evetts e Plummer (1985) e Campbell e Evetts (1972). Uma maneira eficiente de melhorar o aprisionamento dos vórtices é pela introdução de fases normais na fase supercondutora. Essa técnica é chamada de introdução de Centros de Aprisionamento Artificiais (CAA), ou *Artificial Pinning Centers* (APC). A obtenção de materiais CAA possibilita o projeto e controle das dimensões dos centros de aprisionamento, principalmente seu espaçamento e sua espessura. Nestas ligas de Nb-Ti binárias e ternárias, J_c é otimizada pelo aumento da fração volumétrica de precipitados Ti- β (2ª fase = CAA) que, diferentemente das fases NbTi e NbTaTi cúbicas, a fase β cristaliza-se numa estrutura hexagonal. Todavia observa-se que, apesar do Ta ser um estabilizador mais fraco da fase β que o Nb, há maior dificuldade na obtenção de precipitados Ti- β na liga ternária que na binária, como mostrado nos trabalhos de Gregory *et al.* (1988) e Lee *et al.* (1993).

No presente trabalho, propõe-se a fabricação de um fio multifilamentar de Nb-Ta-Ti por deformação a frio, empregando o método desenvolvido pela *Supercon* (EUA) a liga binária Nb-Ti, como descrito por Wong, Rudziak e Capone (1992), usando-se etapas de forjamento rotativo seguidas de trefilação. Pretende-se aplicar tratamentos térmicos nesse multifilamento trefilado para promover a difusão entre a liga Nb-20%Ta e Ti puro e formar, portanto, a liga supercondutora ternária, pois já é bem estabelecido que as ligas contendo em torno de 40% em peso de Ti e 15-20% em peso de Ta são as que possuem as melhores propriedades supercondutoras (LIU *et al.*, 1993; 1996). O estágio atual do trabalho demonstra a eficiência na otimização da liga Nb-Ti-Ta através da rota de processamento escolhida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Devido à pequena escala de tamanhos envolvida no processo de fabricação de fios supercondutores com Centros de Aprisionamento Artificiais, como no caso do presente trabalho, em que o CAA terá espessura final proporcional à camada de difusão, são necessários dois embutimentos seguidos de forjamento rotativo e trefilação. O procedimento experimental para obtenção dos supercondutores ternários de Nb-Ti-Ta em matriz de Cu está representado na Figura 1. O Cu utilizado em todo o procedimento é do tipo OFHC (*Oxygen Free High Conductivity*) para garantir uma boa estabilidade criogênica do compósito quando no estado supercondutor.

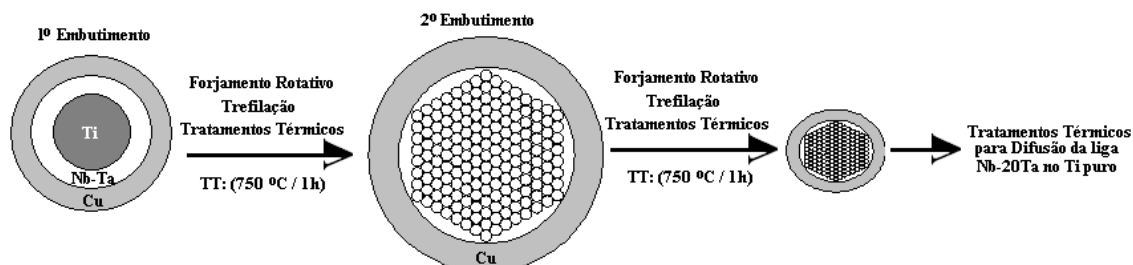


Figura 1. Metodologia de fabricação do fio supercondutor ternário de Nb-Ti-Ta

Uma barra de Ti puro é colocada em tubo de 5 mm de diâmetro externo constituído pela liga Nb-20Ta (%peso), esta liga obtida pela metodologia descrita no trabalho de Nunes, Pinatti e Robin (1999). Na seqüência, a barra formada pelo tubo de Nb-20Ta e a barra de Ti são inseridas num outro tubo, este de Cu OFHC de 7,8 mm de diâmetro externo, que é posteriormente selado com vácuo, utilizando uma metodologia descrita mais adiante. O conjunto Nb-20Ta+Ti+Cu é deformado mecanicamente por forjamento rotativo até 6,5 mm, e por trefilação até 0,98 mm, formando o monofilamento. Durante a deformação são realizados tratamentos térmicos periódicos de 1h à temperatura de 750 °C em intervalos de 60% em redução em área.

Em seguida, 169 unidades deste monofilamento, previamente cortadas com 100 mm de comprimento, são embutidas num arranjo hexagonal em um tubo de Cu OFHC de diâmetro externo 19,0 mm e diâmetro interno 15,8 mm, como mostrado na Figura 2.

Esse conjunto foi selado com vácuo antes da deformação utilizando uma metodologia que consiste na introdução e soldas de tampas feitas a partir de cilindros de Cu nas extremidades do tubo, de tal maneira que um deles possui um furo para permitir que o vácuo seja obtido, como apresentado na Figura 3.

Foram realizadas sucessivas purgas com argônio seguidas de vácuo, por bombeamento ininterrupto do vácuo por 3 h a uma temperatura de 120 °C, a fim de eliminar qualquer vestígio de umidade no conjunto.

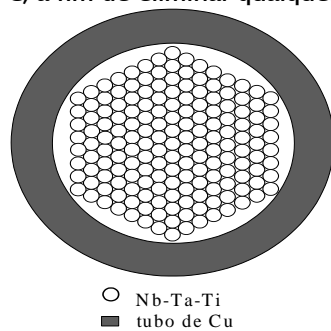


Figura 2. Esquema do arranjo hexagonal do feixe de 169 fios inseridos no tubo de Cu

O conjunto selado é, então, deformado até 6,5 mm de diâmetro externo. Nesse diâmetro, o compósito é tratado termicamente a 750 °C por 1 hora, visando melhorar o contato mecânico entre os monofilamentos e o tubo de Cu e também recristalizar o Ti e o Cu. Este tratamento térmico foi realizado após dois estágios de deformação mecânica por forjamento rotativo. Após esse tratamento, o compósito continuou a ser deformado por trefilação até o diâmetro de 4,4 mm, tratado na mesma temperatura e tempo do tratamento anterior.

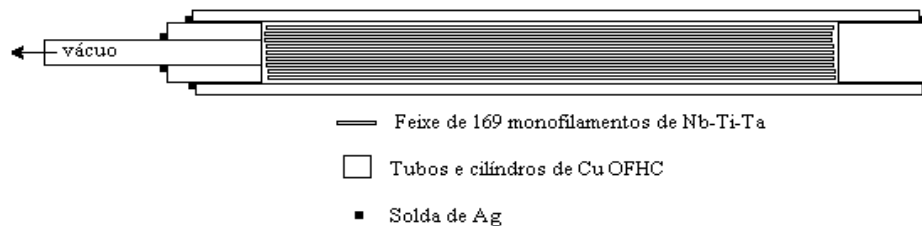


Figura 3. Metodologia utilizada para selar a vácuo os tubos de Cu nos embutimentos

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todo o processo de deformação mecânica foi acompanhado através de cálculos de deformação dos conjuntos em cada estágio do processamento. As dimensões reais das regiões dos monofilamentos, núcleo de Ti e as regiões da liga Nb-20Ta foram determinadas através de preparação metalográfica de amostras retiradas em vários estágios da deformação e visualização em microscópio óptico e eletrônico.

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Nas Figuras são apresentadas micrografias do monofilamento de Nb-Ti-Ta, em que temos a visão das interfaces de Cu, Nb-Ta e Ti, onde a parte mais clara é a camada constituída pela liga de Nb-20Ta que envolveu o núcleo de Ti. A parte escura é o Ti puro e a região cinza intermediária é formada pelo Cu estabilizador criogênico no primeiro embutimento, com composição de 57,6% Nb, 14,4% de Ta e 28% de Ti (%peso), após a deformação de 6,35, 1,74 e 0,98 mm de diâmetro externo.

As Figuras 7a-c e 8a-c mostram o segundo embutimento, onde pode ser vista a distribuição regular dos 169 filamentos após a deformação mecânica até 6,5 e 3,5 mm de diâmetro, respectivamente. Depois da deformação até o diâmetro de 3,5 mm, os 169 monofilamentos apresentaram estruturas com tamanhos médios de 105, 16,5 e 42,3 μm referentes ao diâmetro do núcleo de Ti, a espessura da camada da liga Nb-20Ta e a espessura de Cu entre os monofilamentos, respectivamente. Esses dados são de extrema importância, pois foram realizados tratamentos térmicos no multifilamento para formar a liga supercondutora ternária por meio de difusão, deixando parte do Nb-Ta-Ti e do Ti puro no núcleo como centros de aprisionamento artificial das linhas de fluxo.

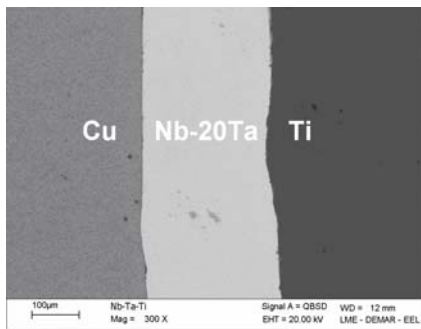


Figura 4: Micrografia MEV da seção transversal do fio monofilamentar no diâmetro de 6,35 mm. Magnificação 300x

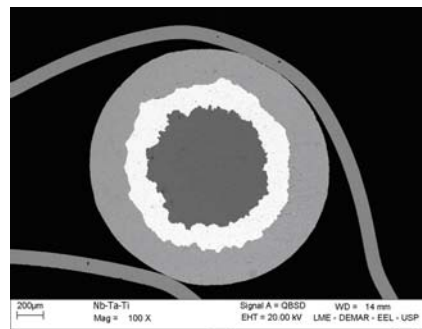


Figura 5: Micrografia MEV da seção transversal do fio monofilamentar no diâmetro de 1,74 mm. Magnificação 100x

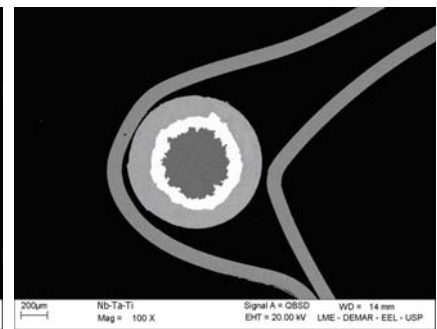
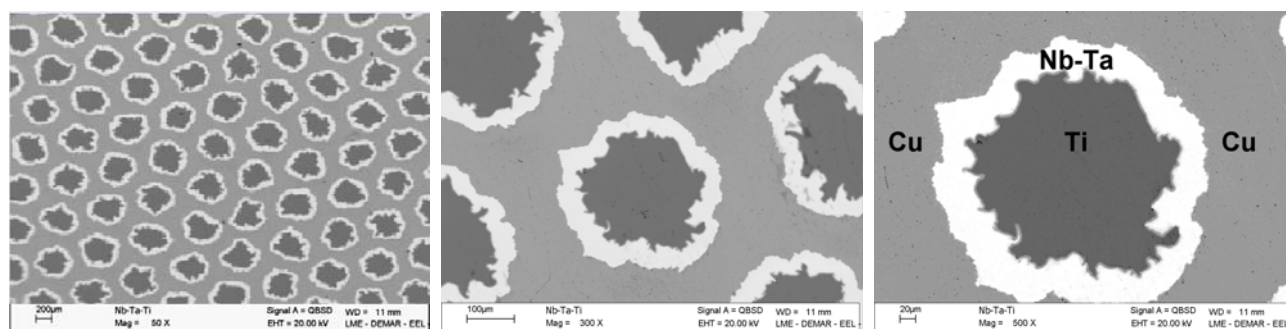
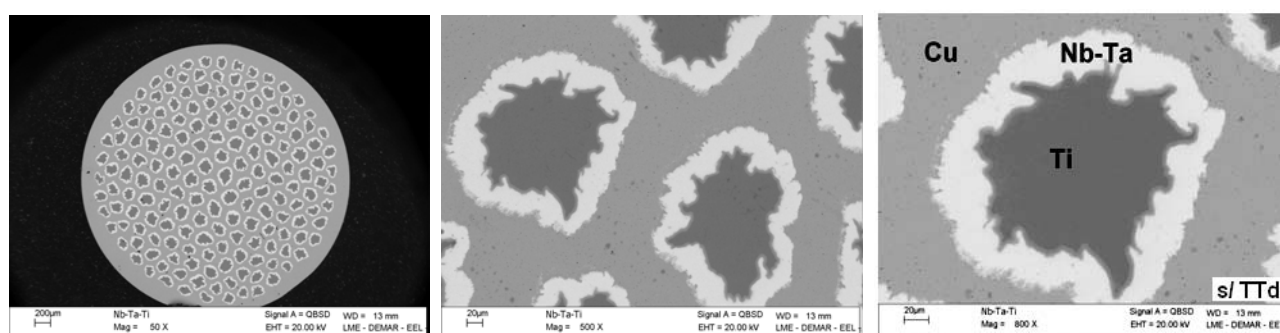


Figura 6: Micrografia MEV da seção transversal do fio monofilamentar no diâmetro de 0,98 mm. Magnificação 100x

Pelas Figuras 8b-c podemos observar o início da degradação da forma cilíndrica dos filamentos, essa degradação foi atribuída às características de deformação do Ti. Podemos observar que as estruturas constituídas de Ti apresentam, na realidade, maior tamanho do que o esperado nos cálculos de conservação de massa, o mesmo não ocorre para as formadas pela liga Nb-20Ta e o Cu da matriz. Assim, é possível notar uma forte correlação entre o tamanho real das estruturas com as propriedades metalúrgicas dos materiais que as constituem. O Ti cristaliza-se numa estrutura hcp, esta caracterizada por possuir apenas 3 Sistemas Preferenciais de Deformação (SPD), induzindo a formação de estruturas com aspecto lamelar em estágios avançados da deformação. Em contra partida, o Cu da matriz possui estrutura cfc com 12 SPD. Já o número de SPD da estrutura ccc, como a das ligas de Nb-Ta, é de 12 a 24.



Figuras 7a-c: Micrografias MEV do fio multifilamentar no diâmetro de 6,50 mm. Magnificações de 50x, 300x e 500x



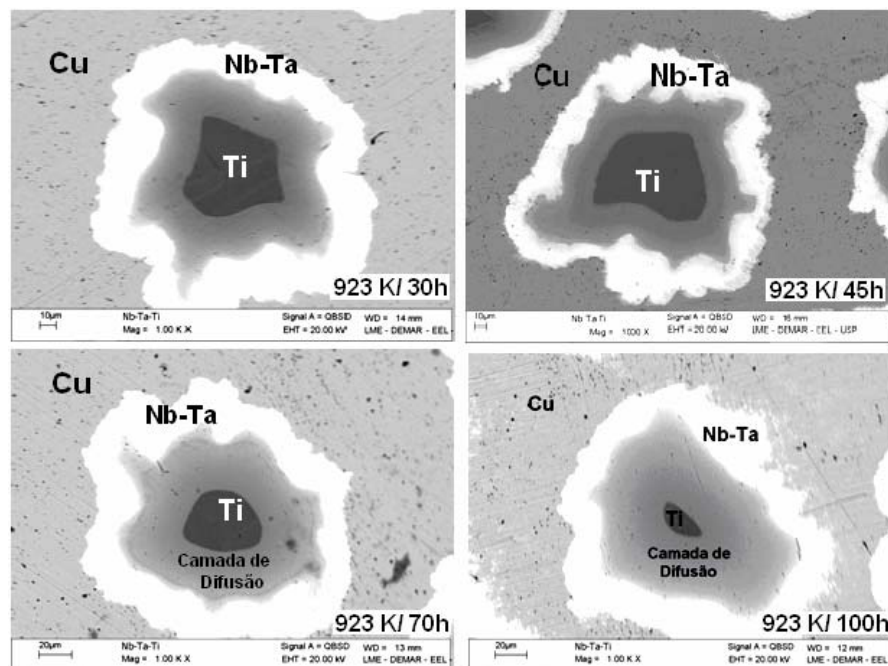
Figuras 8a-c: Micrografias MEV do fio multifilamentar no diâmetro de 3,50 mm. Magnificações de 50x, 500x e 800x

Os ensaios realizados de aplicação de tratamentos térmicos (TT), na tentativa de consumir o Ti no fio multifilamentar, cuja temperatura foi baseada nos resultados decorrentes da difusão realizada em amostras do monofilamento no estudo da evolução da composição da liga ternária Nb-Ti-Ta, **confirmaram o que havia sido** mostrado por Bormio-Nunes *et al.* (2005). Desse estudo do monofilamento, foi possível observar também que a variação na composição da camada de difusão (CD) é uma fonte nova e muito importante de aprisionamento das linhas de fluxo neste tipo do material.

Do estudo do monofilamento, foi possível observar também que a variação na composição da camada de difusão (CD) é uma fonte nova e muito importante de aprisionamento das linhas de fluxo neste tipo de material. As imagens feitas das CDs foram obtidas por MEV. As Figuras 9a-d apresentam ampliações dos filamentos de amostras tratadas por 30, 45, 70 e 100 horas, em 923 K. É possível observar, respectivamente, as CDs formadas durante os diferentes tratamentos térmicos, com espessuras aproximadas de 23, 32, 37 e 44 μm .

Na figura 10, **são** apresentas as espessuras das camadas de difusão (ECDs) como função de $t^{1/2}$ (tempo) para cada um dos tratamentos. Um comportamento linear de ECD contra $t^{1/2}$ pode ser observado em 923 K, com coeficientes angulares linear as curvas de 0,0756 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$ para o multifilamento e 0,0373 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$ para o monofilamento (BORMIO-NUNES *et al.*, 2005). Na literatura, os dados dos coeficientes de interdifusão disponíveis são: para Ta+ \square -Ti em 1273 K é de $2\cdot 10^{-10}$ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (GIBBS *et al.* 1963) e Nb+ \square -Ti é de aproximadamente $1\cdot 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (PÉREZ *et al.* 2003), indicando que a difusão nessa temperatura é mais lenta no binário com o Ta do que com o Nb.

Medidas da morfologia da camada de difusão foram executadas e os resultados mostram uma difusão preferencial do Nb e do Ta no Ti. Entretanto, a presença de Ta retarda a difusão do Nb no Ti, isso se comparado com os resultados do Nb-Ti puro (BORMIO-NUNES *et al.*, 2003). O enriquecimento do Ti da camada de difusão pode ser evitado se diminuirmos o tempo do tratamento térmico. Os centros de aprisionamento nos fios de Nb-Ta-Ti não podem ser somente creditados ao material não reagido. A respeito das propriedades mecânicas do fio, o uso de temperaturas mais baixas para formar a fase ternária é desejável, a fim de evitar uma parcela maior de Ti enriquecendo a camada e evitar a precipitação de \square -Ti, prejudicial à ductilidade do fio.



Figuras 9a-d: Micrografias MEV de um dos filamentos do fio multifilar no diâmetro de 3,50 mm, com tratamentos térmicos de 923 K por 30, 45, 70 e 100 horas

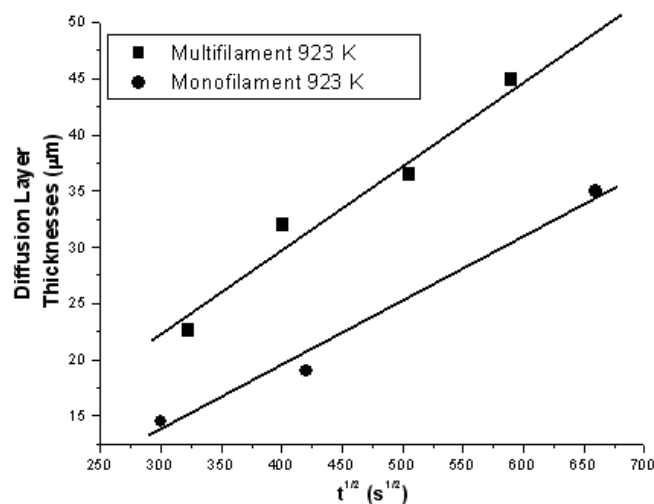


Figura 10: Espessura da camada de difusão entre a liga Nb-20Ta e o de Ti no multifilamento, como função do tempo de tratamento térmico

4. CONCLUSÕES

As condições envolvidas no processamento do supercondutor ternário Nb-Ti-Ta seguindo a metodologia proposta, etapas de forjamento rotativo seguidas de trefilação, foram estudadas. O tratamento térmico a 750°C por 1 hora mostrou-se eficiente para melhorar o acoplamento entre as camadas de Cu oriundas do monofilamento, o que permitiu que o processo de trefilação ocorresse sem problemas de escoamento de monofilamentos. No estágio atual de fabricação do fio multifilar 3,5 mm de diâmetro, que corresponde à camada de Nb-Ta-Ti com espessura da ordem de 111,5 µm, o fio final, após deformação até 0,64 mm, gerará filamentos com dimensões aproximadas de 25 µm e com regiões de Cu com aproximadamente 17 µm de espessura entre os filamentos. A determinação do tamanho ótimo da camada de difusão associada ao melhor aprisionamento das linhas de fluxo magnético pelo Ti e Nb-Ta-Ti que não devem ser reagidos, está condicionada essencialmente à determinação do tempo de tratamento para difusão. O perfil linear das curvas de espessuras

das camadas de difusão em função do tempo nos permite fazer previsões para a difusão do Nb-Ta no Ti para diferentes tratamentos na temperatura de 923 K.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao M. A. Tirelli por discussões no procedimento. Agradecem também ao CNPq pelo suporte dado.

6. REFERÊNCIAS

- BORMIO-NUNES, C. et al. **Título do artigo?** *S.Sci.T.*, 16, 521 (**verificar volume e número**), 2003.
- BORMIO-NUNES, C. et al. Diffusion studies and critical current in superconducting Nb-Ti-Ta artificial pinning center wire. *J. Appl. Phys.* v.98, 043907 (**verificar número e página**), 2005.
- CAMPBELL, A. M.; EVETTS, J. E. **Título do artigo?** *Advances In Physics*, v. 21, (**verificar número**), p. 199, 1972.
- EVETTS, J.E.; PLUMMER, C.J.G. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FLUX PINNING AND ELECTROMAGNETIC PROPERTIES IN SUPERCONDUCTORS, 1985. **Local. Anals... Local: Organizador**, 1985. p. ???-???
- GIBBS, G. B.; GRAHAM, D., AND TOMLIN D. H., *Philos. Mag.* 8, 1269, 1963.
- GREGORY, E. et al. Preliminary results on properties of ductile superconducting alloys for operation to 10 T and above. ICEC12, Southampton [UK]. **Proc.**, p. 874, 1988.
- HAWKSWORTH, D. G.; LARBALESTIER, D. C. Enhanced values of H_{c2} in Nb-Ti Ternary and quaternary alloys. **Adv. In Cryogen. Eng.**, v. 26, p. 479, 1980.
- LEE, P.J. et al. Microstructure property relationships in Nb-Ti-Ta. **IEEE Trans. On Appl. Supercon.**, v. 3, p. 1354-1357, 1993.
- LIU, H. et al. Experimental results on Nb₂₅wt%Ta₄₅wt%Ti superconducting wire. **IEEE Trans. On Appl. Supercon.**, v.3, p.1350-1353, 1993.
- LIU, H. et al. Development of multifilamentary superconductors containing Nb-40wt%Ti-18%Ta and Nb- 41%Ti-28%Ta ternary alloys. **Adv. In Cryogen. Eng.** v. 42, p. 1135-1142, 1996.
- NUNES, C. A.; PINATTI, D. G.; ROBIN, A. Nb-Ta alloys by aluminothermy reduction of Nb₂O₅/Ta₂O₅ mixtures and electron beam melting. **Int. Journal of Ref. Metals and Hard Mat.**, v.17, p.305-314, 1999.
- PÉREZ, R. A. et al. **Título do artigo?** *Appl. Phys. A*, v.76, (**verificar número**), p.247, 2003.
- WONG, J.; RUDZIAK, M. K.; CAPONE, D. W. **United States Patent number 5,160,794**: Superconductor and Process of Manufacture, 03 de November de 1992.