

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES**  
**COMERCIAIS DE NbTi**

**ANTONIO BARBOSA DE LIMA NETO**

**SÃO CARLOS -SP**

**2023**

# **CARACTERIZAÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES COMERCIAIS DE NbTi**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Lucas Barcelos Otani

Coorientador: Tales Ferreira

São Carlos-SP

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
Telefones: 16 -3351-8244 e 3351-8246  
Endereço eletrônico: demachef@ufscar.br  
Rodovia Washington Luís, km 235 – Caixa Postal 676  
CEP 13565-905 – São Carlos – SP - Brasil



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Antônio Barbosa de Lima Neto

**RA:** 300616

**TÍTULO:** Caracterização de fios supercondutores comerciais de NbTi

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani

**CO-ORIENTADOR(A):** Dr. Tales Ferreira

**DATA/HORÁRIO:** 25/08/2023, 14h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani	10	10
Prof. Dr. Francisco Gil Coury	10	10
<b>Média</b>	10	10

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Francisco Gil Coury

\_\_\_\_\_

À minha família e minha esposa,  
meus bens mais preciosos.

## AGRADECIMENTO

Ao meu orientador, Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani, que, mesmo no breve tempo de convivência e orientação, muito me ensinou e contribuiu para o meu crescimento científico, intelectual e pessoal. Obrigado pela amizade e dedicação comigo.

Ao CNPEM, sobretudo à Unidade de Tecnologia (DAT), que teve grande contribuição às discussões e resultados apresentados neste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer ao Dr. Tales Ferreira pela contribuição intelectual e co-orientação deste trabalho, e pelo tempo e esforços dedicados a mim.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Engenharia de Materiais pela oportunidade de realizar o curso de graduação em uma instituição de alto nível que muito contribuiu para o meu desenvolvimento intelectual e pessoal.

Às amigadas, dentro e fora da universidade, que me acompanharam e me apoiaram durante minha trajetória. Os momentos de alegria e atribulações compartilhados são lembranças valiosas que serão guardadas para sempre.

À minha família, meus pais, irmão e avós, que, sem seu apoio incondicional e imprescindível, nada teria conquistado. Obrigado por compartilhar das minhas realizações e me amparar nos momentos de dificuldade. À minha esposa, Raissa Ferreira Gutierrez, por compartilhar a vida ao meu lado, pelo fortalecimento da nossa união nos momentos mais difíceis, pela alegria de viver um grande amor. Vocês são minha maior força e os principais responsáveis por este momento.

Agradeço ao Prof. Durval Rodrigues Jr. e ao Prof. Lucas B. Sarno da Silva (USP-Lorena) pela realização e auxílio no tratamento das medidas de supercondutividade. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Processo 408917/2022-9.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação DB-Helios é reconhecida pela assistência durante os experimentos (Proposta 20230218).

*“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”*

Isaac Newton (1643 – 1727)

## RESUMO

Desde a descoberta da supercondutividade em 1911, vários esforços foram empregados no desenvolvimento de materiais supercondutores. As ligas de NbTi desempenham um papel central na produção de fios supercondutores, componentes cruciais para várias aplicações tecnológicas. A composição de NbTi com 46,5% de titânio possui as propriedades mais favoráveis, com temperatura crítica ( $T_c$ ) de 9 K e campo magnético crítico ( $H_{c2}$ ) de 14,5 T, as quais possuem grande influência da composição química do material. A densidade de corrente crítica ( $J_c$ ), por sua vez, depende principalmente da microestrutura, derivada das etapas de processamento. Neste trabalho, fios supercondutores de três fabricantes foram caracterizados quanto aos aspectos microestruturais e propriedades supercondutoras. A partir das análises de microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), junto à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi constatado que os fios possuem composição química semelhante, mas com diferenças estruturais significativas quanto ao tamanho e distribuição dos filamentos supercondutores. As micrografias evidenciaram microestruturas similares, com precipitados de  $\alpha$ -Ti deformados em matriz de  $\beta$ -NbTi. As análises supercondutoras foram obtidas utilizando um *Physical Property Measurement System* (PPMS) acoplado a um *Vibrating Sample Magnetometer* (VMS). Os resultados indicaram temperaturas críticas ( $T_c$ ) próximas (entre 9,10 e 9,35 K) e campo magnético crítico inferior ( $H_{c1}$ ) baixo para os três fios (entre 0,045 e 0,3 T). Devido a limitações do equipamento, o campo magnético crítico superior ( $H_{c2}$ ) foi obtido pelo método de Kramer, com resultados entre 14 e 17 T. A densidade de corrente crítica foi obtida indiretamente através da curva de magnetização, com valores entre  $4,84 \times 10^7$  e  $6,00 \times 10^8$  A/m<sup>2</sup>. A conclusão sugere que as variações das propriedades entre os fios podem ser atribuídas a fatores geométricos e/ou microestruturais, uma vez que as composições químicas são similares.

**Palavras-chave:** Supercondutividade. NbTi. Corrente Crítica. Temperatura Crítica. Campo Magnético Crítico. Aprisionamento de Fluxo.

## ABSTRACT

Since the discovery of superconductivity in 1911, various efforts have been employed in the development of superconducting materials. NbTi alloys play an important role in the production of superconducting wires, crucial components for numerous technological applications. The NbTi composition with 46.5% titanium exhibits the most favorable properties, featuring a critical temperature ( $T_c$ ) of 9 K and a critical magnetic field ( $H_c$ ) of 14.5 T, both heavily influenced by the material's chemical composition. Conversely, the critical current density ( $J_c$ ) predominantly depends on the microstructure, derived from processing stages. In this study, superconducting wires from three manufacturers were characterized concerning microstructural aspects and superconducting properties. Through optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS), it was found that the wires possess a similar chemical composition but exhibit significant structural differences in filament size and distribution. Micrographs revealed analogous microstructures, with deformed  $\alpha$ -Ti precipitates in an  $\beta$ -NbTi matrix. Superconducting analyses were obtained using a Physical Property Measurement System (PPMS) coupled with a Vibrating Sample Magnetometer (VMS). Results indicated close critical temperatures ( $T_c$ ) (between from 9.10 and 9.35 K) and low critical magnetic fields ( $H_{c1}$ ) for all three wires (between 0.045 and 0.3 T). Due to equipment limitations, the upper critical magnetic field ( $H_{c2}$ ) was determined using the Kramer method, yielding results between 14 and 17 T. Critical current density was indirectly obtained from the magnetization curve, with values ranging from  $4.84 \times 10^7$  to  $6.00 \times 10^8$  A/m<sup>2</sup>. In conclusion, the observed variations in wire properties among the wires can likely be attributed to geometric and/or microstructural factors, as the chemical compositions remain similar.

**Keywords:** Superconductivity. NbTi. Critical Current. Critical Temperature. Critical Magnetic Field. Flux Pinning.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comportamento das linhas de campo magnético para um material no estado supercondutor (a) e em seu estado normal (b) [1].	2
Figura 2 – Superfície supercondutora delimitada pelos três parâmetros críticos: $T_c$ , $B_c$ e $J_c$ . Adaptado de [5].	3
Figura 3 – Diagramas de fases magnéticos de supercondutores tipo I e tipo II. Adaptado de [4].	3
Figura 4 – Representação do surgimento de forças de Lorentz em um supercondutor tipo II. Adaptado de [5].	4
Figura 5 – Diagrama da interação elétron-elétron via emissão e subsequente absorção do fônon [1].	5
Figura 6 – Deformação da rede cristalina pela passagem de um elétron (a); elétron atraído pelo aumento da densidade de carga local devido a distorção da rede (b). Figura construída pelo autor.	6
Figura 7 – Microestrutura necessária para a otimização das propriedades supercondutoras da liga Nb-46.5%Ti. [11].	7
Figura 8 – Microestrutura necessária para a otimização das propriedades supercondutoras da liga Nb-46.5%Ti. Produzido pelo autor no software Thermo-Calc 4.0, base de dados TCBIN, método CALPHAD.	8
Figura 9 – Rota de processamento de fios supercondutores multifilamentares de NbTi/Cu. Imagens obtidas de [2,3]. Fluxograma construído pelo autor.	9
Figura 10 – Scios 2 DualBeam (à esquerda) e Helios NanoLab 660 (à direita), ambos da ThermoFischer Scientific. Fonte: <a href="https://www.thermofisher.com">https://www.thermofisher.com</a> .	11
Figura 11 – Physical Property Measurement System (PPMS) Evercool II acoplado a um Vibrating Sample Magnetometer. Fonte: <a href="https://www.qd-latam.com">https://www.qd-latam.com</a> .	12
Figura 12 – Magnetização DC em função da temperatura; curvas ZFC e FC; e determinação da temperatura crítica. Figura construída pelo autor.	13
Figura 13 – Magnetização DC em função do campo magnético aplicado. Figura construída pelo autor.	14
Figura 14 – Método de Kramer para determinação do campo magnético crítico. Figura construída pelo autor.	15
Figura 15 – Imagens de microscopia óptica (MO) do perfil dos fios supercondutores do fabricante 1 (a), fabricante 2 (b) e fabricante 3 (c).	16
Figura 16 – Estimativa das dimensões e quantidade de filamentos para o fio do fabricante 1.	17
Figura 17 – Estimativa das dimensões e quantidade de filamentos para o fio do fabricante 2.	18
Figura 18 – Estimativa das dimensões e quantidade de filamentos para o fio do fabricante 3.	18
Figura 19 – Análise das seis regiões multifilamentares internas para o fabricante 3.	19
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de contraste químico, para o fio do fabricante 1.	20
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o fio do fabricante 1.	21
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com indicativo das regiões de análise do EDS, para o fio do fabricante 1.	21
Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento, para um filamento supercondutor do fio do fabricante 1.	22
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o fio do fabricante 1.	23
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento ao longo de uma linha, para o fio do fabricante 1.	23
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por	

elemento, na interface do filamento, para o fio do fabricante 1.....	24
Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o defeito na interface de Nb, para o fabricante 1.....	25
Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo em BSE, para o fio do fabricante 2.....	26
Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o fio do fabricante 2.....	26
Figura 30 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, para o fio do fabricante 2.....	27
Figura 31 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, na interface do fabricante 2.....	27
Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com indicativo das regiões de análise do EDS, para o fio do fabricante 2.....	27
Figura 33 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em alta resolução, com os detalhes das fases presentes no fio do fabricante 2.....	28
Figura 34 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de contraste químico, para o fio do fabricante 3.....	29
Figura 35 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, com detalhe da região de agrupamento para o fio do fabricante 3.....	30
Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para um filamento do fio do fabricante 3, evidenciando a barreira de difusão de Nb. ....	30
Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, para o fio do fabricante 3.....	31
Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, na interface do fabricante 3.....	31
Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com indicativo das regiões de análise do EDS, para o fio do fabricante 3.....	31
Figura 40 – Curvas de magnetização em função da temperatura.....	33
Figura 41 – Curvas de suscetibilidade magnética em função da temperatura.....	33
Figura 42 – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado.....	34
Figura 43 – Curvas de densidade de corrente elétrica em função do campo magnético aplicado.....	35
Figura 44 – Curvas de densidade de corrente elétrica em função do campo magnético aplicado (---- fabricante 1; ---- fabricante 2; ---- fabricante 3).....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo da análise dimensional dos fios.....	19
Tabela 2 – Resultado da análise de EDS para os filamentos dos fios do fabricante 1.....	22
Tabela 3 – Resultado da análise de EDS para região com migração de Cu.....	25
Tabela 4 – Resultado da análise de EDS para os filamentos dos fios do fabricante 2.....	28
Tabela 5 – Resultado da análise de EDS para os filamentos dos fios do fabricante 3.....	32
Tabela 6 – Comparativo das análises de EDS dos filamentos para os fios analisados.....	32
Tabela 7 – Resumo das propriedades supercondutoras para os três fios.....	36

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1.	Supercondutividade.....	2
2.2.	Tipos de supercondutores.....	3
2.3.	Teoria microscópica da supercondutividade .....	4
2.4.	Sistema NbTi .....	6
2.5.	Rota de fabricação de fios supercondutores de NbTi.....	8
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	10
3.1.	Preparação das amostras .....	10
3.2.	Caracterização microestrutural .....	10
3.3.	Caracterização supercondutora.....	11
3.3.1.	Medidas de magnetização DC em função da temperatura .....	12
3.3.2.	Medidas de magnetização DC em função do campo magnético .....	14
3.3.3.	Regra de Kramer .....	15
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	16
4.1.	Caracterização microestrutural .....	16
4.2.	Caracterização supercondutora.....	33
5.	CONCLUSÕES.....	37
	REFERÊNCIAS .....	38

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais supercondutores comerciais, como as ligas de NbTi, desempenham um papel central em uma variedade de componentes avançados com aplicações diretas em setores tão diversos como medicina, energia, transporte e física de altas energias. Em um cenário em constante evolução, as inovações e aplicações tecnológicas demandam cada vez mais um desempenho excepcional de seus componentes, impulsionando a necessidade de investimentos substanciais em pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais e aprimoramento de técnicas de processamento. Nesse contexto, é importante ressaltar que o Brasil possui as maiores reservas globais de Nióbio, que é a matéria-prima essencial para a fabricação de supercondutores de baixa temperatura. Além disso, o país domina o ciclo metalúrgico necessário para obter materiais de alta pureza, porém ainda não dispõe da infraestrutura técnico-científica necessária para realizar a produção em larga escala de fios supercondutores.

Para fios supercondutores de NbTi, a liga com composição de 46,5% em massa de Ti apresenta as propriedades mais favoráveis, com temperatura crítica de 9 K e campo magnético crítico de 14,5 T. Essas duas propriedades dependem principalmente da composição química do material. Por outro lado, a terceira propriedade crítica, a densidade de corrente crítica, depende principalmente da microestrutura, a qual é fortemente influenciada pelas etapas de processamento do material.

Nesse estudo, foram caracterizados fios supercondutores provenientes de três fabricantes distintos, com o propósito de analisar e comparar suas propriedades supercondutoras e características microestruturais. As análises foram realizadas através de microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) para estudo dos aspectos microestruturais, complementadas pela espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para investigação da composição química de cada fio. As propriedades supercondutoras foram avaliadas utilizando um *Physical Property Measurement System* (PPMS) acoplado a um *Vibrating Sample Magnetometer* (VMS).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Supercondutividade

A supercondutividade consiste em um fenômeno caracterizado pela presença de uma resistividade zero do material, o qual ocorre abaixo de uma certa temperatura crítica ( $T_c$ ). Portanto, na prática, quando o material apresenta este fenômeno, não haverá perdas energéticas associadas à transmissão de energia elétrica [1]. Devido a esta característica, normalmente supercondutores são usados em aplicações que demandam ou são beneficiadas com a possibilidade de se aplicar elevadas correntes elétricas, bem como geração de elevados campos magnéticos [2].

Os três principais parâmetros que caracterizam a capacidade supercondutora de um determinado material são: temperatura crítica, campo magnético crítico e densidade de corrente elétrica crítica [3]. Quando se atinge o limite de alguma destas variáveis, o material deixa seu estado supercondutor para um estado condutor convencional. Vale destacar que os dois primeiros parâmetros são controlados principalmente pela composição química do material e o terceiro parâmetro é controlado principalmente pela microestrutura.

Uma das principais características de supercondutores é que estes apresentam comportamento diamagnético perfeito abaixo da temperatura crítica, fenômeno chamado de efeito Meissner-Ochsenfeld. Portanto, quando se aplica um campo magnético neste tipo de material, uma resposta contrária ao campo aplicado é obtida de forma que haverá uma força de repulsão gerada. Este princípio é apresentado na Figura 1 e é a base do princípio de levitação magnética [1].

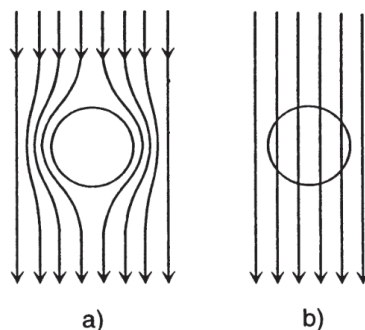


Figura 1 – Comportamento das linhas de campo magnético para um material no estado supercondutor (a) e em seu estado normal (b) [1].

Os três parâmetros críticos básicos, Temperatura Crítica ( $T_c$ ), Campo Magnético Crítico ( $B_c$ ) e Densidade de Corrente Crítica ( $J_c$ ), não são independentes e estão correlacionados, como pode ser observado na Figura 2. Qualquer ponto dentro do volume delimitado pela superfície é um estado supercondutor; e qualquer ponto fora do volume é um estado normal [4].

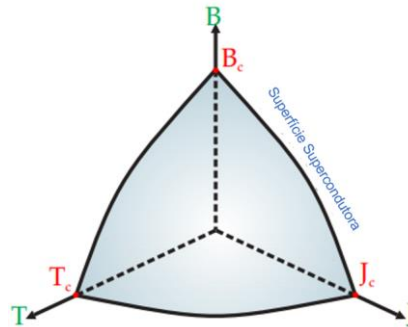


Figura 2 – Superfície supercondutora delimitada pelos três parâmetros críticos:  $T_c$ ,  $B_c$  e  $J_c$ . Adaptado de [5].

## 2.2. Tipos de supercondutores

Os supercondutores podem ser divididos em dois tipos principais: tipo I e tipo II [4]. Os materiais que apresentam comportamento abrupto entre o estado supercondutor e o estado normal consistem em supercondutores do tipo I. A sua principal característica é que possuem um campo magnético crítico relativamente baixo. Já os supercondutores do tipo II apresentam dois campos magnéticos críticos, um inferior e um superior. Uma representação gráfica para supercondutores tipo I e II está representada na Figura 3.

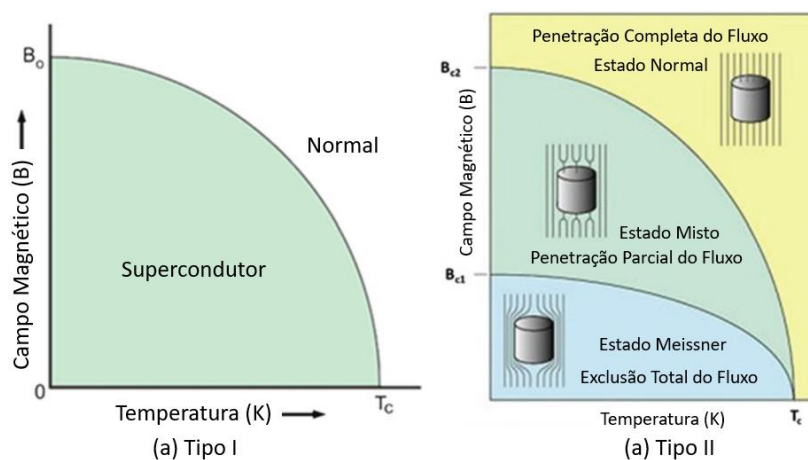


Figura 3 – Diagramas de fases magnéticas de supercondutores tipo I e tipo II. Adaptado de [4].

Dentro desta janela de campo magnético, o material passa por uma transição em que há o surgimento de fluxo de vórtice, de forma que o material se torna parcialmente permeável à redemoinhos de fluxo magnético que penetram na sua estrutura e, através do surgimento de forças de Lorentz, acabam apresentando certa resistência elétrica (estado misto). Um ajuste microestrutural pode ser feito neste tipo de material supercondutor, de forma a ancorar os vórtices gerados. A Figura 4 ilustra o direcionamento destas forças que surgem e podem gerar resistência à passagem da corrente elétrica.

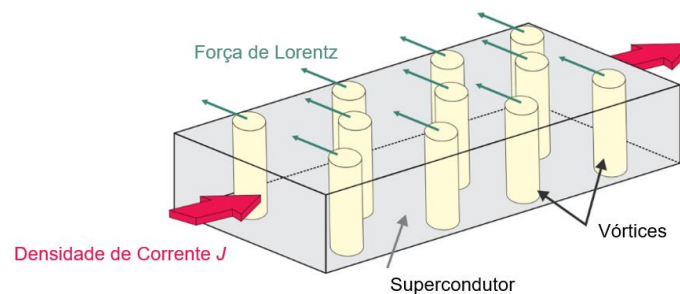


Figura 4 – Representação do surgimento de forças de Lorentz em um supercondutor tipo II. Adaptado de [5].

As principais aplicações de fios supercondutores estão associadas a campos diversos na medicina, na eletrônica e na geração e transmissão de energia. Os supercondutores são parte importante da operação de equipamentos de imagem por ressonância magnética (MRI). Adicionalmente, a indústria eletroeletrônica fabrica uma ampla gama de itens que podem utilizar componentes supercondutores e poderão estimular o tamanho do mercado destes materiais. Por fim, pode-se citar as demandas nacionais crescentes para aceleradores de partículas, além de grandes potenciais de aplicação para sistemas limitadores de corrente, visando estabilização de picos de energia em momentos de desestabilização da rede de distribuição.

### 2.3. Teoria microscópica da supercondutividade

Somente após 46 anos da descoberta do fenômeno da supercondutividade que seu mecanismo físico ficou mais claro, graças a publicação da teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer. A teoria BCS demonstrou que, considerando a interação entre elétrons e excitações quantizadas da rede cristalina, fônons, sob certas

circunstâncias, podem gerar uma interação de atração elétron-elétron. Se esta interação for maior que a repulsão de forças de Coulomb, então estes elétrons se tornam efetivamente acoplados, gerando o estado supercondutor [1].

Para entender este fenômeno, consideremos um material em  $T = 0 K$ . No zero absoluto, não há movimento e vibração da rede, e evidentemente não há fônons. Um elétron livre (carga negativa), com vetor de onda  $k_1$ , movendo-se através do cristal, em certo momento induz uma atração dos íons (carga positiva), causando uma excitação vibracional da rede (ou seja, um fônon que não existia antes). Sendo  $k_1'$  o novo estado do elétron e  $q$  o vetor de onda do fônon criado, pela lei de conservação do momento:

$$k_1 = k_1' + q \quad (2.1)$$

A distorção da rede cristalina gera uma região com uma maior densidade de carga positiva, que atrai outros elétrons, e o fônon é absorvido por um segundo elétron, alterando seu estado inicial  $k_2$  para o estado  $k_2'$ . Dois elétrons, inicialmente nos estados  $k_1$  e  $k_2$ , agora ocupam os estados  $k_1'$  e  $k_2'$ , o que implica que eles foram espalhados um pelo outro, de tal forma que:

$$k_1 + k_2 = k_1' + k_2' \quad (2.2)$$

A interação elétron-elétron, com emissão do fônon e sua subsequente absorção está ilustrada no diagrama da Figura 5.

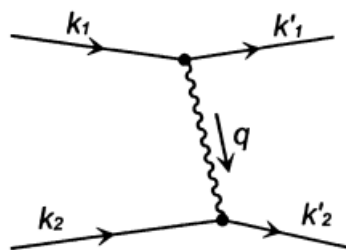


Figura 5 – Diagrama da interação elétron-elétron via emissão e subsequente absorção do fônon [1].

O efeito da distorção da rede cristalina pela passagem do elétron está ilustrado na Figura 6.



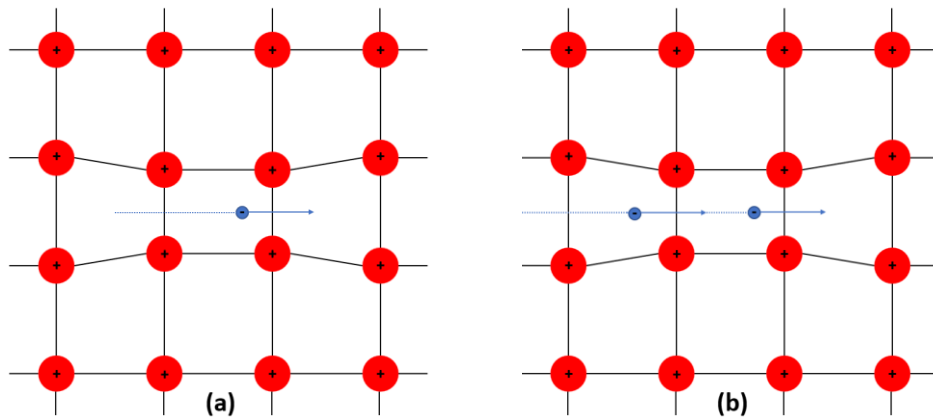


Figura 6 – Deformação da rede cristalina pela passagem de um elétron (a); elétron atraído pelo aumento da densidade de carga local devido a distorção da rede (b). Figura construída pelo autor.

Como resultado da interação elétron-elétron, parte dos elétrons formam pares de Cooper. Um ponto importante da formação do par de Cooper é que seu spin total é zero, o que significa que o par obedece à estatística de Bose-Einstein. Os bósons possuem uma propriedade interessante: abaixo de uma certa temperatura  $T_c$ , todos os bósons ocupam o estado de energia mais baixo (estado fundamental), formando o condensado de Bose-Einstein. Neste estado específico, todas as partículas no condensado possuem a mesma função de onda, comportando-se como uma única entidade, formando um superfluido (livre de dissipação). Quanto maior o número de partículas, mais difícil é para uma partícula deixar este estado. Dessa forma, para que um elétron seja espalhado por uma impureza ou defeito microestrutural, o elétron precisa primeiro superar a barreira de energia para sair do estado condensado [1].

## 2.4. Sistema NbTi

Ligas do sistema NbTi foram objeto de estudo com relação à sua capacidade supercondutora desde a década de 60. Estas ligas apresentam aspectos relevantes no que tange principalmente a capacidade de processamento, e, conseqüentemente, viabilidade técnica e econômica para o seu desenvolvimento [6]. A composição com maiores balanços de propriedades consiste na liga com 46.5% em massa de Ti, de forma que sua temperatura crítica e seu campo magnético crítico correspondem a 9 K e 14,5 T, respectivamente [7]. Já a sua densidade de corrente crítica dependerá fortemente da microestrutura diretamente relacionado à sua forma de processamento [8].

A liga Nb-46.5%Ti corresponde a supercondutores do tipo II e, portanto, são materiais que apresentam certa permeabilidade a campos magnéticos quando submetidos a campos acima de seu valor crítico inferior. A presença de vórtices no material garante o surgimento de forças de Lorenz, conforme descrito anteriormente, e a principal estratégia para a supressão deste efeito é introduzir pontos de ancoramento na microestrutura [9,10]. No caso das ligas Nb-46.5%Ti, a fase Ti- $\alpha$  possui este papel importante e o controle tanto do seu tamanho quanto da sua morfologia são cruciais para a obtenção de um supercondutor que restrinja o movimento dos vórtices magnéticos e que possibilite o transporte de elevadas densidades de corrente [11]. Uma microestrutura típica para este material está apresentada na Figura 7.

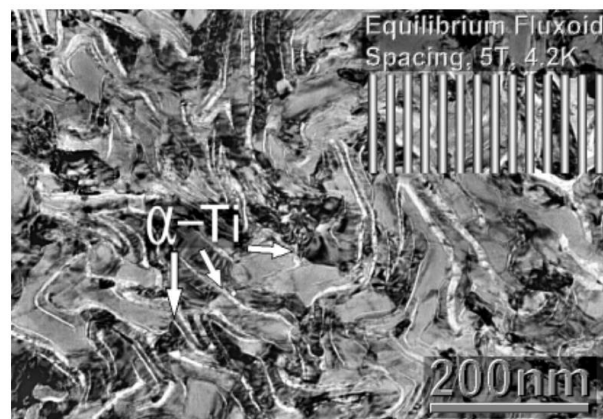


Figura 7 – Microestrutura necessária para a otimização das propriedades supercondutoras da liga Nb-46.5%Ti. [11].

A obtenção da microestrutura ideal para aplicações supercondutoras passa pelo processamento desta liga, que está diretamente relacionada à cinética e forma de precipitação da fase Ti- $\alpha$  [12].

O diagrama de fases do sistema NbTi pode ser observado na Figura 8, no qual é possível observar que na composição Nb-46,5Ti, abaixo de 600°C, a liga apresenta duas fases estáveis: Ti- $\alpha$  e NbTi- $\beta$ . A fase Ti- $\alpha$  possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) e contém cerca de 1 a 2 at% de Nb. Com tratamentos térmicos adequados, a fase Ti- $\alpha$  precipita nos contornos de grãos da fase  $\beta$  [13]. Apesar de não possuir propriedades supercondutoras, a fase Ti- $\alpha$  é de extrema importância para o ancoramento de vórtices magnéticos. A fase  $\beta$  possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e é a responsável pela capacidade supercondutora da liga.

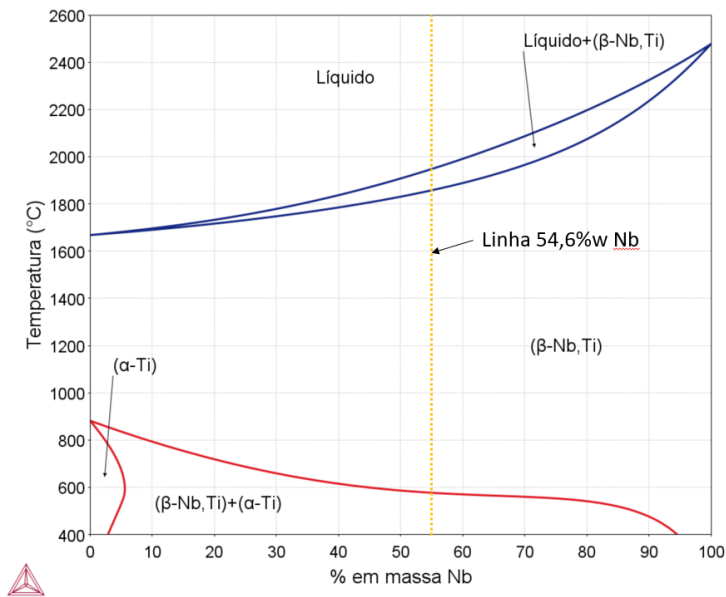


Figura 8 – Microestrutura necessária para a otimização das propriedades supercondutoras da liga Nb-46.5%Ti. Produzido pelo autor no software Thermo-Calc 4.0, base de dados TCBIN, método CALPHAD.

Os fios supercondutores, incluindo os feitos de NbTi, são tipicamente produzidos em uma estrutura de cobre, podendo apresentar configurações de fio único ou multifilamentares. Embora haja a possibilidade de utilizar outros materiais, a preferência pelo cobre é sustentada por três razões fundamentais. Em primeiro lugar, o cobre demonstra alta capacidade como condutor térmico, contribuindo para a eficaz refrigeração do sistema [14]. Em segundo lugar, suas propriedades de condutividade elétrica notáveis permitem que, em caso de falha no sistema supercondutor, o cobre funcione como um caminho alternativo para a dissipação da corrente elétrica enquanto o sistema é desativado [14]. E, por fim, o cobre exibe a ductilidade e a resistência mecânica necessárias para satisfazer as exigências do processo de fabricação dos fios.

## 2.5. Rota de fabricação de fios supercondutores de NbTi

A rota de fabricação mais comum para a obtenção de fios supercondutores do sistema NbTi consiste primeiramente na fabricação da liga a partir de seus elementos puros. O lingote obtido deve possuir algumas características importantes como: composição química dentro dos limites aceitáveis de variação, homogeneidade química no lingote (evitar principalmente macrossegregação de elementos), controle

e baixo teor de impurezas, solubilização completa dos elementos, tamanho de grão controlado e boa ductilidade para a sua conformação mecânica posterior [15].

Após a garantia de adequação às características descritas, o lingote deve sofrer conseqüentes processos de conformação mecânica. A fabricação dos fios se dá através de dois processos principais: extrusão e trefilação [16]. A presença de trabalho a frio é importante para garantir um aumento na densidade de sítios de nucleação que garantirão uma precipitação homogênea, aumento na densidade de contornos de grão que aumentarão as taxas de difusão, redução na distância média para a difusão, aumento no volume de precipitados pelos ciclos de deformação / tratamento térmico, aumento na homogeneidade química por mistura mecânica e, por fim, redução nas dimensões dos precipitados formados nos primeiros ciclos de tratamento térmico [17]. A Figura 9 ilustra um fluxograma de processamento de fios multifilamentares de NbTi em matriz de Cu.

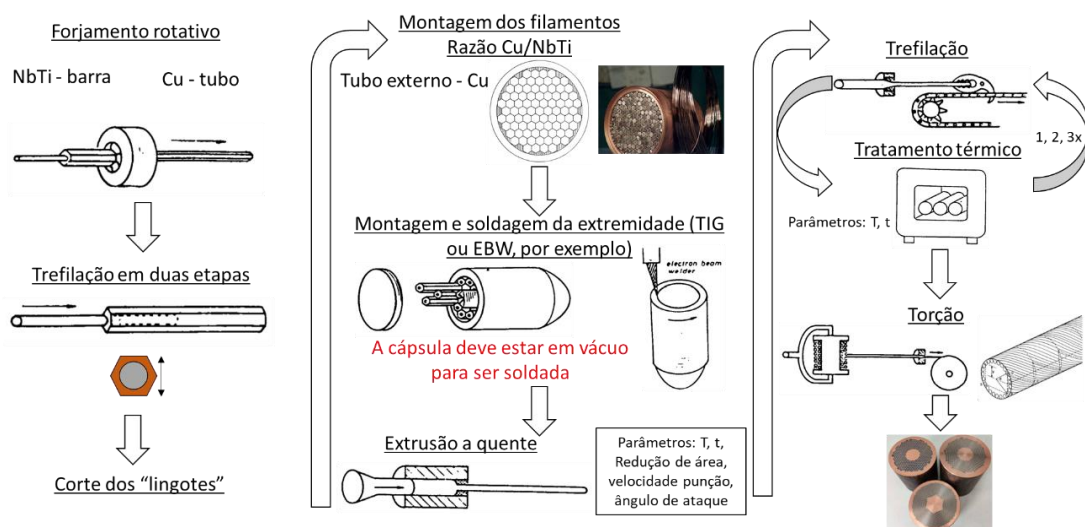


Figura 9 – Rota de processamento de fios supercondutores multifilamentares de NbTi/Cu. Imagens obtidas de [2,3]. Fluxograma construído pelo autor.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de preparo das amostras e as técnicas utilizadas na caracterização microestrutural e supercondutora dos fios. Para caráter instrutivo, uma base teórica acerca das técnicas de caracterização é discutida em suas respectivas seções. As amostras analisadas são compostas por fios supercondutores de NbTi comerciais, de três fabricantes diferentes, identificadas neste trabalho por fabricante 1, fabricante 2 e fabricante 3. Vale ressaltar que as análises realizadas foram obtidas por pesquisadores parceiros, porém no presente trabalho de conclusão de curso seguiu-se com a interpretação e, mais especificamente com relação às medidas de supercondutividade, tratamento dos dados juntamente com a sua devida análise crítica.

#### **3.1. Preparação das amostras**

Todas as amostras foram separadas e organizadas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Os fios foram cortados em segmentos com comprimento entre 5 e 6 mm. Para a análise microestrutural, os segmentos dos fios foram embutidos em baquelite e submetidos ao preparo metalográfico de lixamento e posterior polimento. Para a análise supercondutora, os segmentos foram utilizados como cortados.

#### **3.2. Caracterização microestrutural**

Como comentado anteriormente, os parâmetros críticos de supercondutores (temperatura crítica, campo crítico e densidade de corrente crítica) são fortemente dependentes da composição e microestrutura do material. A caracterização da microestrutural foi realizada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

O objetivo da caracterização microestrutural foi analisar a disposição, morfologia, dimensões, quantidade e composição química dos filamentos supercondutores presentes em cada fio. Como análise inicial, foi utilizada a microscopia óptica para se obter detalhes macroestruturais dos fios. A caracterização

por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no modo de detecção de elétrons secundários (SE) que permite, por contraste topográfico, analisar a superfície da amostra. Também foram feitas análises utilizando o modo de detecção de elétrons retro-espalhados (BSE) que permite, por contraste composicional, analisar a composição química de forma qualitativa das várias regiões dos fios. Além disso, utilizando a técnica de EDS, por meio de raios-X característicos, foi possível realizar uma análise quantitativa da composição química das amostras, bem como realizar uma análise de perfil composicional na interface entre o filamento supercondutor e a matriz de cobre. A caracterização microestrutural foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM em um microscópio eletrônico de varredura *Helios NanoLab 660* da *ThermoFischer Scientific* (Figura 10).



Figura 10 – Helios NanoLab 660 (à direita), ambos da *ThermoFischer Scientific*.  
Fonte: <https://www.thermofisher.com>.

### 3.3. Caracterização supercondutora

O caráter supercondutor do material está diretamente relacionado com a composição química e microestrutura do material. A análise de supercondutividade permite obter os parâmetros críticos do material: Temperatura Crítica ( $T_c$ ), Campos Magnéticos Críticos ( $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ ) e Densidade de Corrente Crítica ( $J_c$ ). Neste ponto há necessidade de se fazer uma mudança na notação do campo magnético  $B$  para  $H$ . Apesar de estarem interligados, estes campos não são exatamente iguais. O campo de indução magnética  $B$  é a resposta do material ao campo aplicado  $H$ . Como na prática, é muito mais fácil e prático medir-se o campo  $H$ , tal mudança é justificável e

tão pouco interfere na análise.

Foram realizados dois tipos de análise supercondutora: medidas de magnetização DC da resposta magnética do material em função da temperatura; e medidas de magnetização DC da resposta magnética do material em função do campo magnético aplicado. As medidas de magnetização DC foram realizadas em parceria do CNPEM com o Laboratório de Supercondutividade do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (EEL – USP), utilizando um *Physical Property Measurement System* (PPMS) *Evercool II* acoplado a um *Vibrating Sample Magnetometer* (VMS) da *QuantumDesign* (Figura 11).



Figura 11 – Physical Property Measurement System (PPMS) Evercool II acoplado a um Vibrating Sample Magnetometer. Fonte: <https://www.qd-latam.com>.

### 3.3.1. Medidas de magnetização DC em função da temperatura

Nesta medida, o campo magnético externo é mantido constante e varia-se a temperatura para além do ponto crítico, com posterior resfriamento. As amostras foram resfriadas até 4,2 K sem aplicação do campo externo. Na temperatura desejada, um campo de 30 Oe foi aplicado e a temperatura foi aumentada até 15 K, na qual obteve-se uma curva de magnetização em função da temperatura no modo *Zero Field Cooled* (ZFC). Após atingir a temperatura de 15 K, a amostra foi resfriada novamente até 4,2 K, mas mantendo-se o campo de 30 Oe aplicado, na qual obtém-se uma curva de magnetização em função da temperatura no modo *Field Cooled* (FC).

A temperatura crítica ( $T_c$ ) pode ser obtida do ponto no qual as curvas ZFC e FC começam a divergir, conforme ilustrado na curva hipotética da Figura 12. Além da temperatura crítica, também é possível realizar uma análise qualitativa da homogeneidade da amostra através das curvas ZFC e FC. Quanto mais horizontalizadas e paralelas as curvas, e mais abrupta é a transição, mais homogêneo é o material.

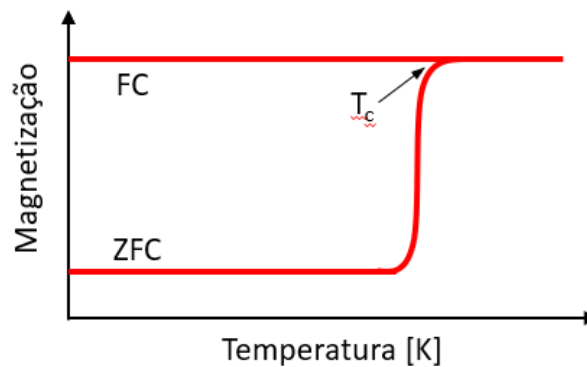


Figura 12 – Magnetização DC em função da temperatura; curvas ZFC e FC; e determinação da temperatura crítica. Figura construída pelo autor.

Também se pode estimar a suscetibilidade magnética em função da temperatura através da curva de histerese ZFC e FC (Figura 12), pela equação:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.1)$$

na qual  $M$  é a magnetização da amostra e  $H$  é o campo magnético aplicado. A equação acima deve ser corrigida devido ao fator de desmagnetização, levando em consideração a geometria da amostra [18]:

$$\chi = \frac{\chi_{exp}}{1 - N\chi_{exp}} \quad (3.2)$$

no qual,  $\chi_{exp}$  é a suscetibilidade experimental, e  $N$  é o fator geométrico de desmagnetização. Para uma geometria cilíndrica (fio), com campo magnético ao longo do eixo longitudinal ( $\mathbf{z}$ ), o fator  $N_z$  é dado por [19]:



$$N_z = \frac{1}{\left(4n/\sqrt{\pi} + 1\right)} \quad (3.3)$$

no qual,  $n$  é a razão entre comprimento e o diâmetro do fio. A suscetibilidade magnética é uma estimativa da fração do material que se encontra no estado supercondutor, em dadas condições de temperatura e magnitude do campo externo.

### 3.3.2. Medidas de magnetização DC em função do campo magnético

Nesta medida, a temperatura é mantida constante e varia-se o campo magnético externo. Na temperatura de 4,2 K, foi aplicado o campo magnético partindo do zero até 9 T (limite do equipamento), e retornou o campo novamente para zero. Na Figura 13 está representado uma curva de magnetização hipotética, com indicação do caminho percorrido durante o ensaio.

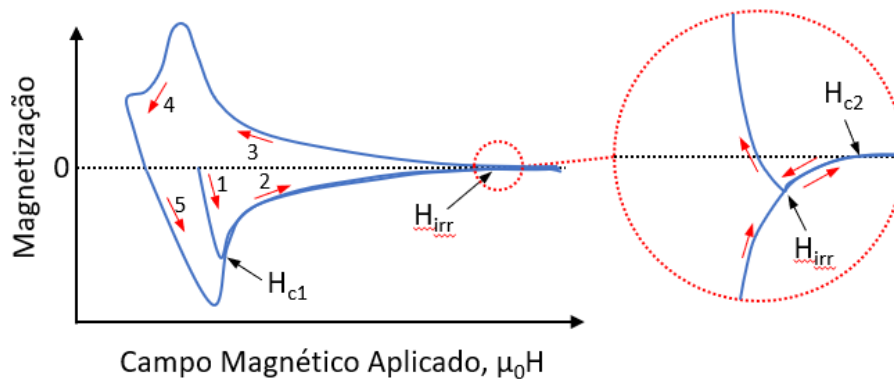


Figura 13 – Magnetização DC em função do campo magnético aplicado. Figura construída pelo autor.

O campo  $H_{c1}$  é definido como o primeiro ponto de mudança no valor da derivada (ponto no qual  $dM/dH = 0$ );  $H_{c2}$  é definido como o ponto no qual a curva cruza/toca o eixo horizontal. O valor do campo de irreversibilidade magnética,  $H_{irr}$ , é definido como o ponto no qual as curvas de magnetização começam a divergir.

A densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) pode ser estimada pelo modelo de Bean [20], através da equação:

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

no qual,  $\Delta M$  é a diferença entre o laço superior e inferior na Figura 13,  $s$  é um fator que depende da forma da amostra e  $d$  é o diâmetro da seção supercondutora. Para uma amostra na forma de um cilindro (fio),  $J_c$  é dado por:

$$J_c = \frac{3\Delta M}{r} \quad (3.5)$$

no qual,  $r$  é o raio do fio.

### 3.3.3. Regra de Kramer

Como comentado anteriormente, para o sistema Nb-45,6%Ti, a temperatura crítica e o campo magnético crítico correspondem a 9 K e 14,5 T, respectivamente [7]. No entanto, os ensaios de magnetização DC foram realizados somente até 9 T, devido ao limite do equipamento, não sendo possível atingir as condições de criticidade para o campo magnético.

Nesse caso, foi possível realizar uma estimativa utilizando-se da regra de Kramer [21]. Para isso, construiu-se um gráfico de  $J_c^{1/2} B^{1/4}$  em função do campo magnético  $B$ , e extrapolou-se uma reta até o eixo horizontal. O valor do campo crítico foi obtido do ponto de cruzamento entre a reta e o eixo-x. Na Figura 14 está representada uma curva hipotética para o método de Kramer.

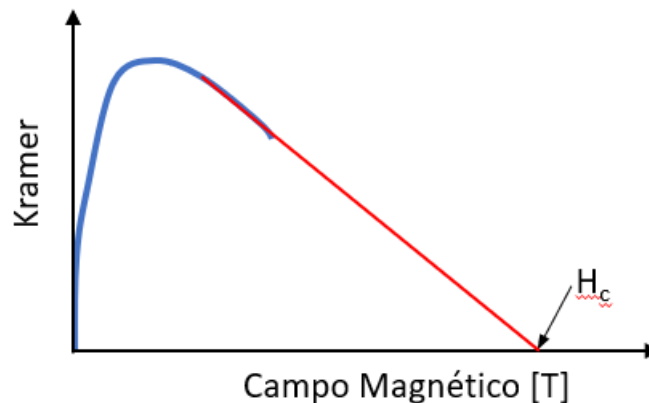


Figura 14 – Método de Kramer para determinação do campo magnético crítico. Figura construída pelo autor.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das caracterizações microestruturais (microscopia óptica e eletrônica de varredura) e supercondutoras.

### 4.1. Caracterização microestrutural

Nesta sessão são apresentadas e discutidas as análises microestruturais das amostras. Como mencionado anteriormente, o objetivo principal foi avaliar os fios supercondutores quanto à sua disposição, morfologia, dimensões, quantidade e composição química dos filamentos supercondutores.

Utilizando microscopia óptica (MO) foi possível realizar uma avaliação macroestrutural dos fios. Na Figura 15 estão apresentadas imagens obtidas por MO para os três fabricantes.

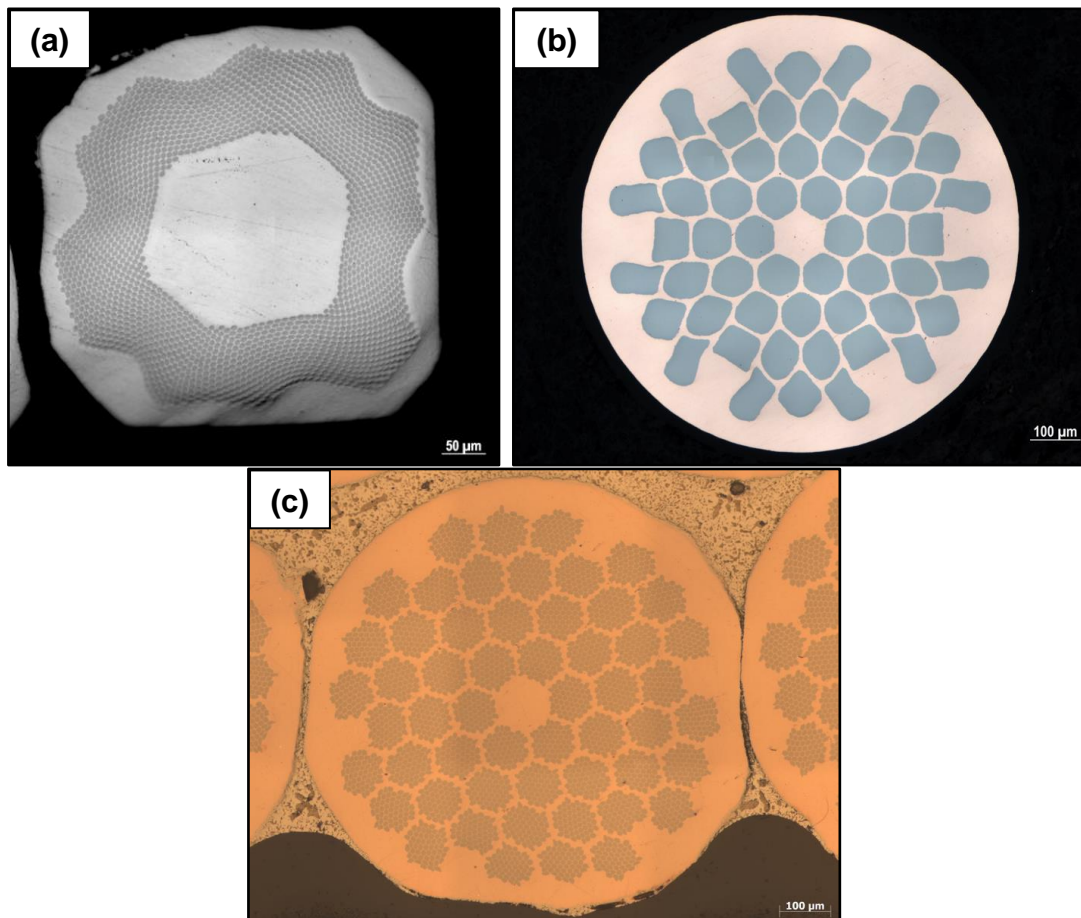


Figura 15 – Imagens de microscopia óptica (MO) do perfil dos fios supercondutores do fabricante 1 (a), fabricante 2 (b) e fabricante 3 (c).

É possível observar que há uma diferença estrutural significativa entre as amostras. O fio do fabricante 1 é composto por vários filamentos finos distribuídos de forma “anelar” na matriz de Cobre. O fio do fabricante 2 possui a estrutura mais simples, com filamentos mais espessos e em menor quantidade, distribuídos de forma circular. O fio do fabricante 3 possui a estrutura mais complexa, com vários filamentos finos agrupados em “colmeias” circulares, que por sua vez apresentam uma distribuição circular através do perfil do fio. Os filamentos possuem morfologia aproximadamente circular.

Para a análise das dimensões e quantidades de filamentos supercondutores, foi utilizado o software ImageJ®. Através de recursos de reconhecimento de imagem, o software foi capaz de estimar a quantidade e o tamanho dos filamentos.

Na Figura 16 estão apresentadas imagens do fio do fabricante 1. Devido à falta de planicidade da superfície, para a análise no ImageJ®, a imagem foi dividida ao meio.

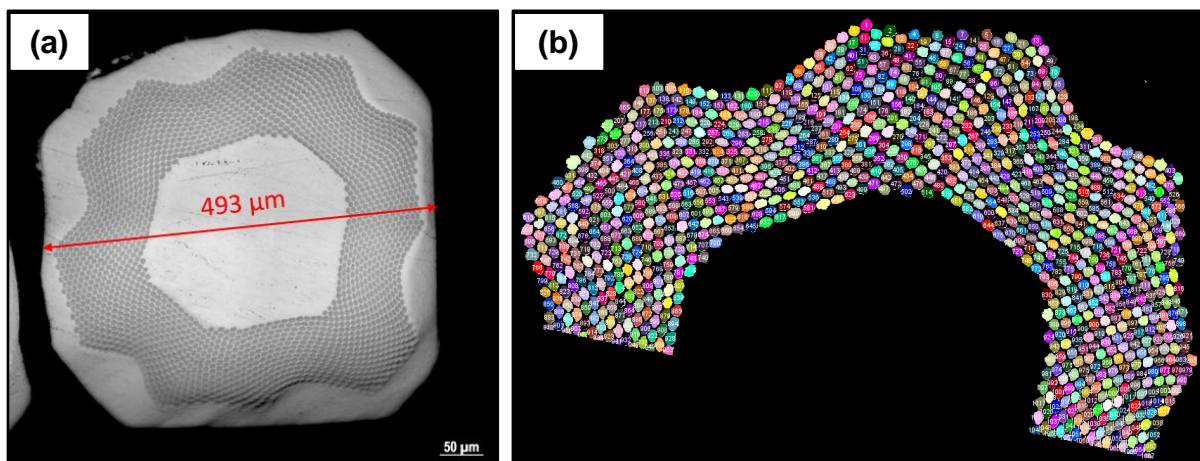


Figura 16 – Estimativa das dimensões e quantidade de filamentos para o fio do fabricante 1.

Na Figura 17 estão apresentadas imagens do fio do fabricante 2, com o tratamento no ImageJ®.

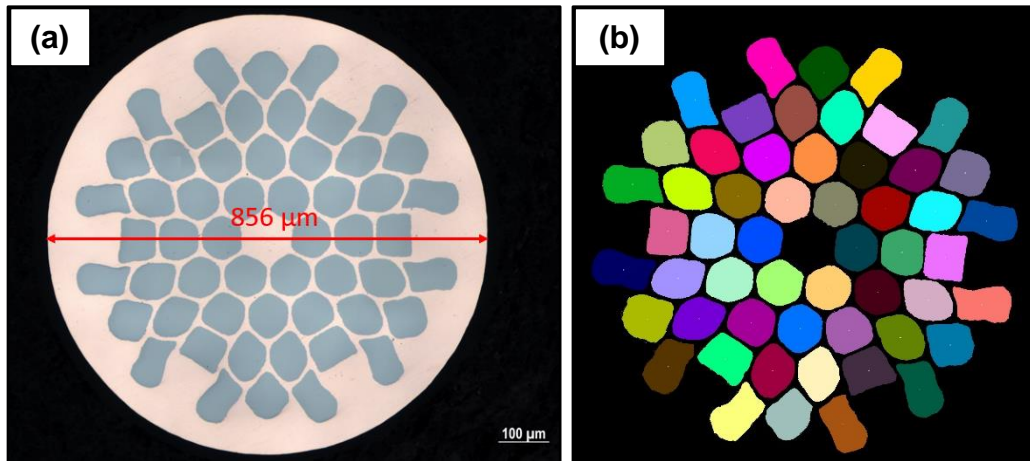


Figura 17 – Estimativa das dimensões e quantidade de filamentos para o fio do fabricante 2.

Para o fio do fabricante 3, foram escolhidas as seis colmeias centrais para análise e os resultados foram extrapolados para o restante do fio. Na Figura 18 estão apresentadas as imagens do fio do fabricante 3 e na Figura 19 estão apresentadas as imagens das regiões multifilamentares analisadas.

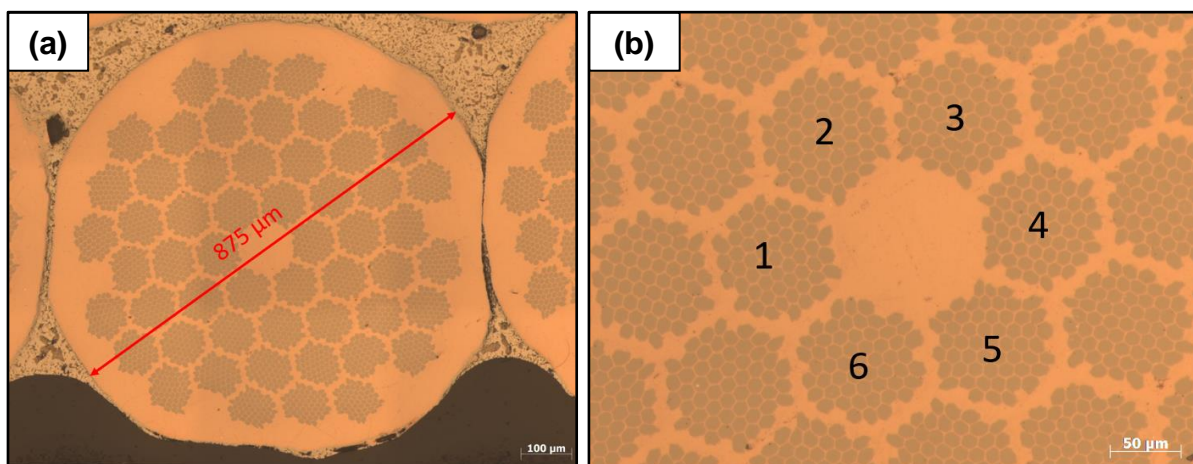


Figura 18 – Estimativa das dimensões e quantidade de filamentos para o fio do fabricante 3.



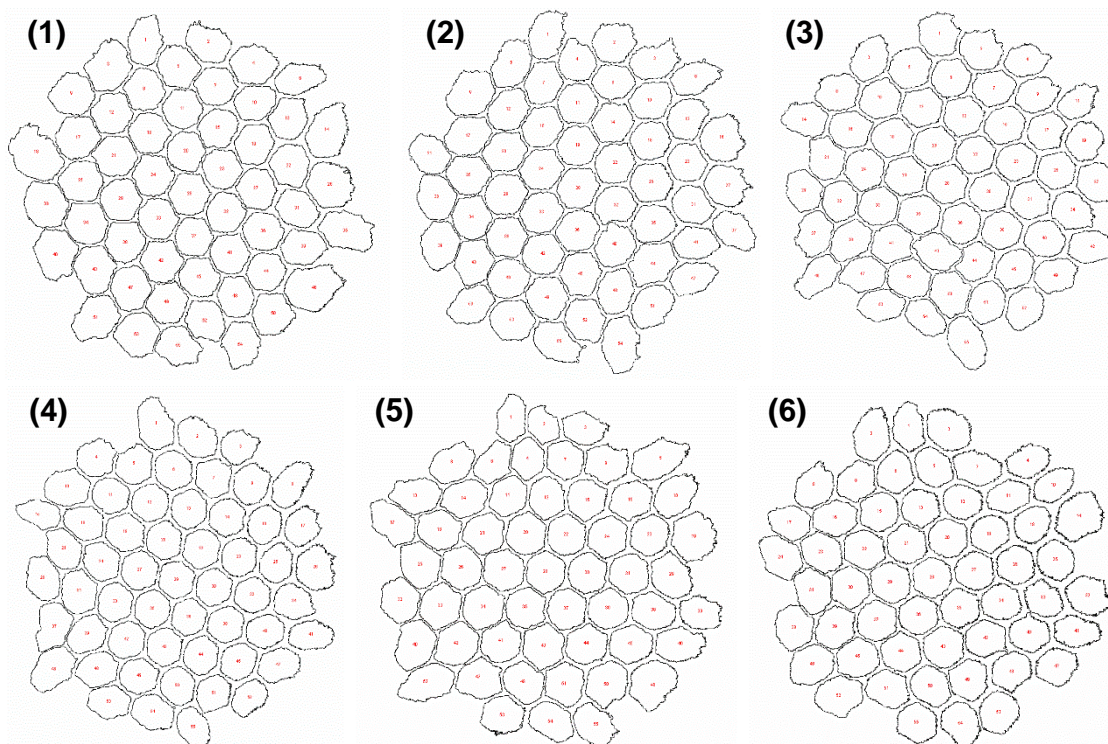


Figura 19 – Análise das seis regiões multifilamentares internas para o fabricante 3.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos nas análises de microscopia óptica.

Tabela 1 – Resumo da análise dimensional dos fios.

Propriedade	Filamento 1	Filamento 2	Filamento 3
<b>Diâmetro Médio do Fio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	493,3	856,3	872,3
<b>N° filamentos</b>	2.120	54	2.970
<b>Diâmetro Médio dos filamentos (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	6,2	84,1	10,4
<b>Área Total de Filamentos (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	63.279,06	299.794,77	251.143,20
<b>Área Total de Cu (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	127.859,30	276.144,63	346.462,97
<b>Razão Cu/NbTi</b>	2,02	0,92	1,38

Pelos dados da Tabela 1, é possível observar que os fabricantes 1 e 3 possuem a maior quantidade de filamentos supercondutores (2.970 e 2.120, respectivamente), enquanto o fabricante 2 possui uma quantidade consideravelmente menor (54). No entanto, o fabricante 2 possui filamentos com diâmetros consideravelmente maiores

(84,1  $\mu\text{m}$ ), enquanto os diâmetros dos filamentos dos demais fabricantes são menores (6,2 e 10,4  $\mu\text{m}$ ). É interessante notar que, apesar do fabricante 3 possuir a maior quantidade de filamentos (2.970), seus filamentos são maiores que do fabricante 2. Realizando uma análise da razão entre a área transversal ocupada pelo cobre e a área ocupada pelos filamentos, os dados indicam que o fabricante 2 possui maior proporção de filamentos supercondutores, seguido do fabricante 3, e por último o fabricante 1.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi importante para analisar a morfologia e homogeneização das amostras. As imagens topográficas foram geradas pelos modos de SE (contraste topográfico) e BSE (contraste de número atômico). Além disso, foram realizadas análises via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para avaliação da composição química dos fios.

Na Figura 20 estão apresentadas as imagens de MEV do fabricante 1 no modo de elétrons retroespalhados. É possível observar uma clara distinção entre as regiões da matriz de cobre (mais escuro) e os filamentos de NbTi (mais claros). Na mesma figura, à esquerda, uma imagem mais detalhada mostrando que os filamentos são aproximadamente esféricos e homogeneamente distribuídos.

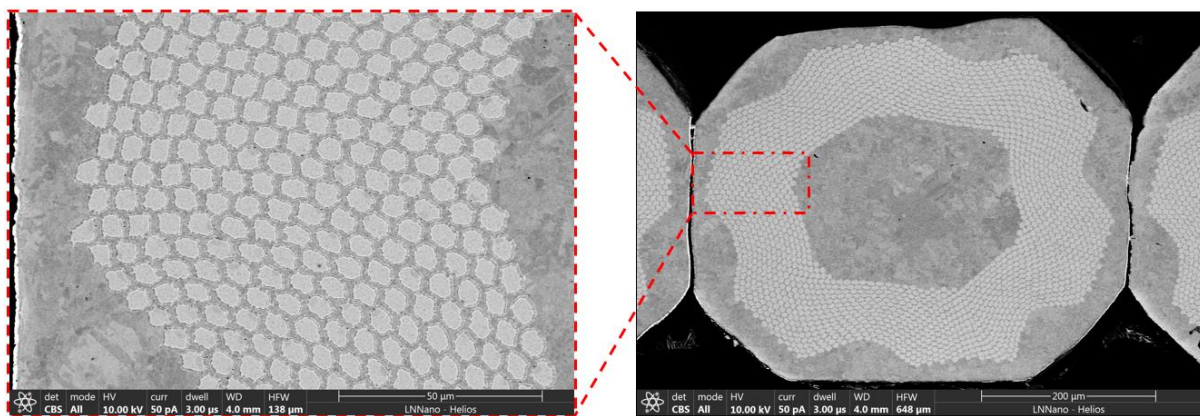


Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de contraste químico, para o fio do fabricante 1.

Para averiguar a distribuição dos elementos químicos ao longo do perfil do fio, foram realizadas imagens de mapeamento por elemento, conforme apresentado na Figura 21. É possível observar que os elementos nióbio (Nb) e titânio (Ti) se concentram nas regiões dos filamentos, enquanto o cobre (Cu) se concentra nas regiões complementares.

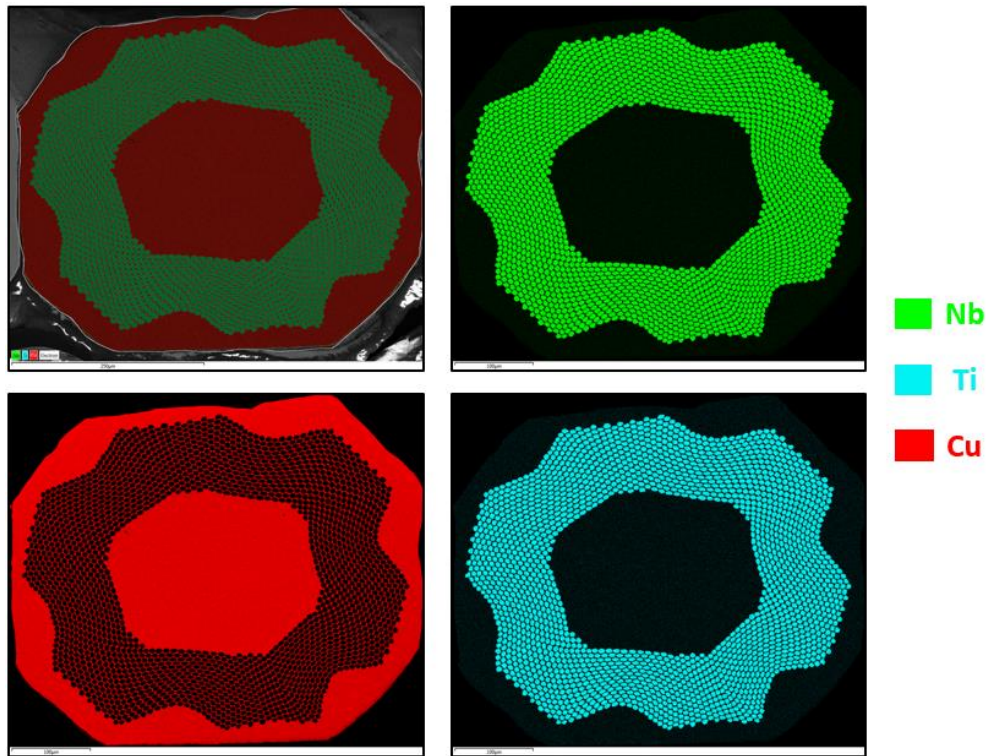


Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o fio do fabricante 1.

Para avaliar a composição química dos filamentos do fabricante 1, foram escolhidas quatro regiões distantes ao acaso, conforme apresentado na Figura 22. Em cada região, as composições químicas de três filamentos foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

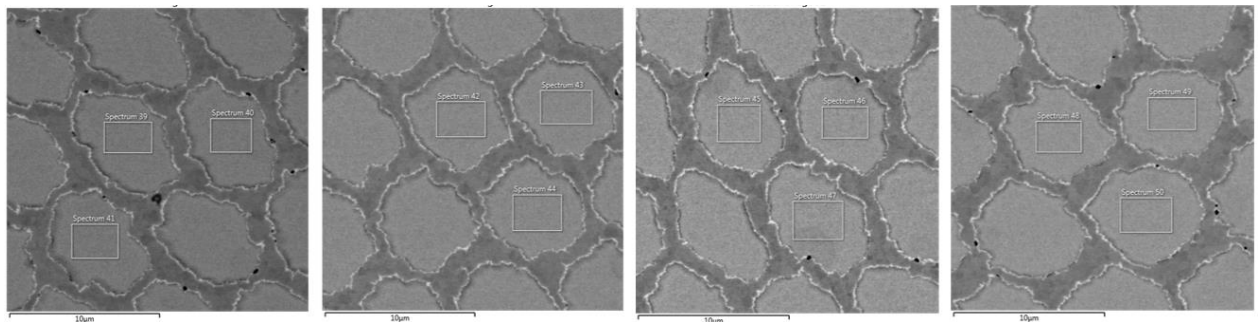


Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com indicativo das regiões de análise do EDS, para o fio do fabricante 1.



Tabela 2 – Resultado da análise de EDS para os filamentos dos fios do fabricante 1.

ID Região	Ti (wt%)	Nb (wt%)
39	45,8	54,2
40	45,7	54,3
41	45,8	54,2
42	45,6	54,4
43	45,7	54,3
44	45,7	54,3
45	45,8	54,2
46	45,8	54,2
47	45,8	54,2
48	45,8	54,2
49	45,7	54,3
50	46,0	54,0
<b>Média</b>	<b>45,8</b>	<b>54,2</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>

Na Figura 23 estão apresentadas imagens mais detalhadas de um filamento supercondutor do fio do fabricante 1. É possível observar que, na interface entre o filamento e a matriz de cobre, há uma camada de Nb que envolve toda a região do filamento.

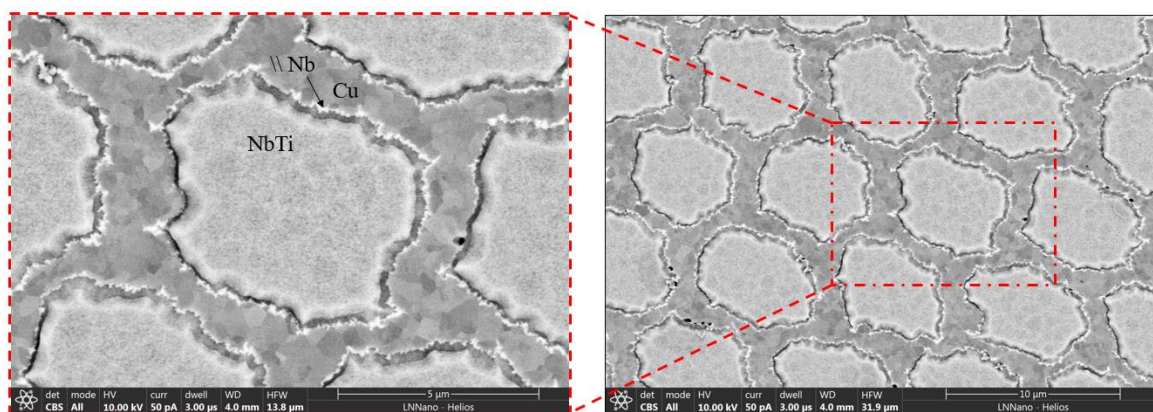


Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento, para um filamento supercondutor do fio do fabricante 1.

Para avaliar a distribuição dos elementos químicos ao longo do filamento, foram realizadas imagens de mapeamento por elemento, conforme apresentado na Figura 24. É possível observar nitidamente a presença de uma maior concentração de Nb no contorno do filamento supercondutor entre o Cu e a liga NbTi.

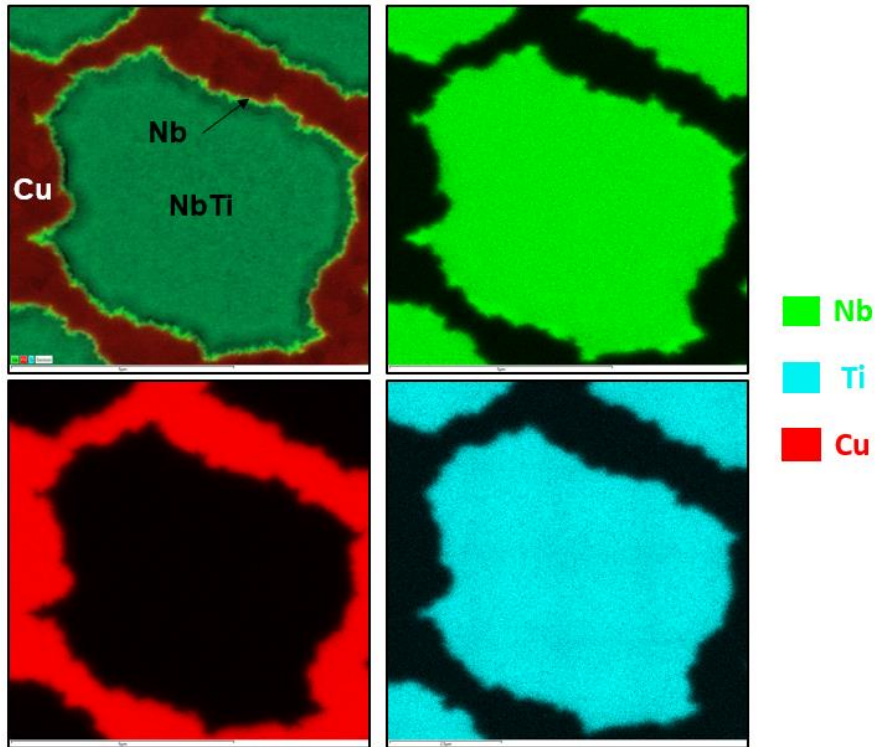


Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o fio do fabricante 1.

Adicionalmente, foi realizada uma análise química ao longo de uma linha que corta um filamento, para verificar o perfil de composição, conforme Figura 25.

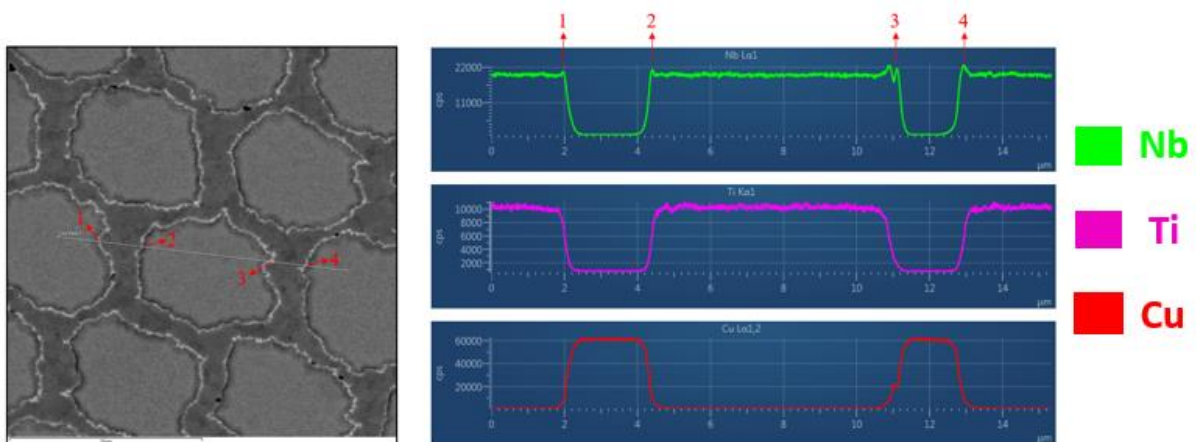


Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento ao longo de uma linha, para o fio do fabricante 1.

É possível observar o predomínio de Nb e Ti na região interna ao filamento, e do Cu na região externa. Ademais, há um pequeno pico de Nb nos pontos de interface devido ao encapsulamento, que pode ser observado em maiores detalhes na Figura 26.

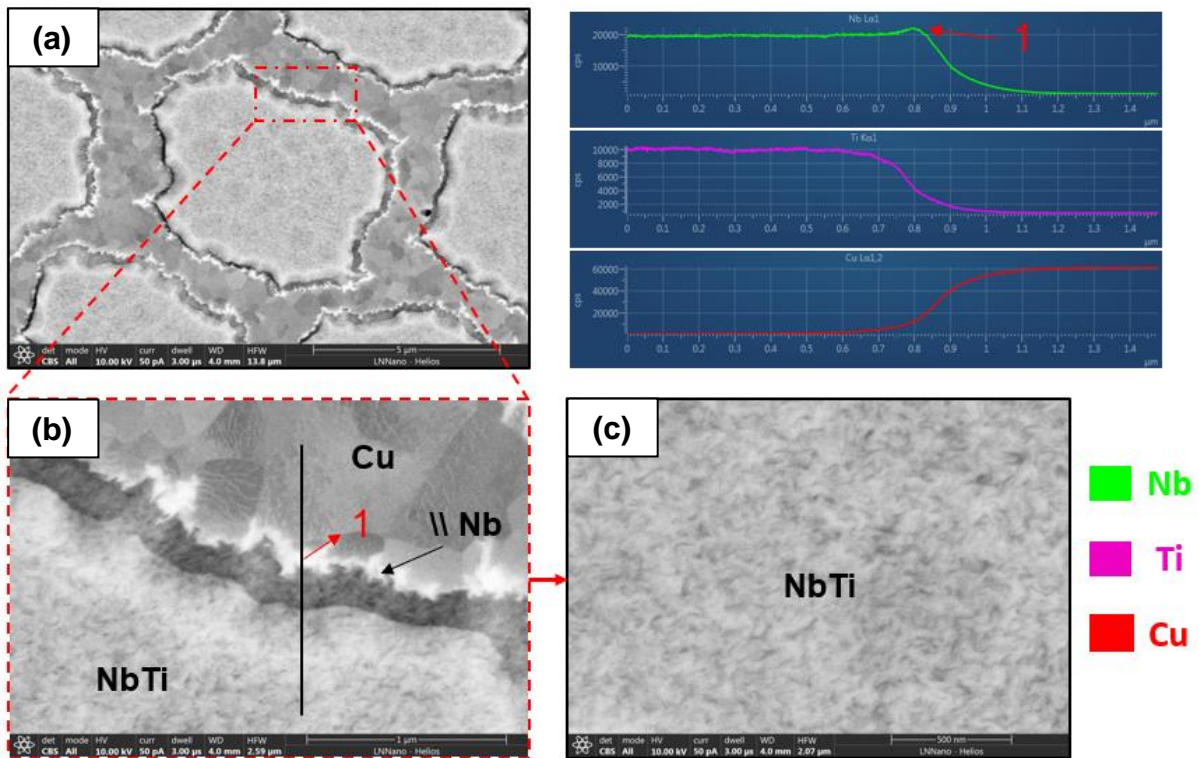


Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, na interface do filamento, para o fio do fabricante 1.

Ainda na Figura 26, na imagem (c), é possível observar os detalhes da microestrutura do filamento de NbTi, com precipitados deformados de Ti- $\alpha$  (mais escuros) em uma matriz de NbTi- $\beta$ . Vale destacar que para um maior detalhamento microestrutural é necessário utilizar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Outro ponto interessante observado foi a presença de falhas no encapsulamento de Nb, o que levou à migração de cobre para a região do filamento, conforme apresentado na Figura 27. Uma análise de EDS foi realizada em três pontos distintos para quantificar a quantidade de cobre que migrou para a região do filamento, conforme Tabela 3.

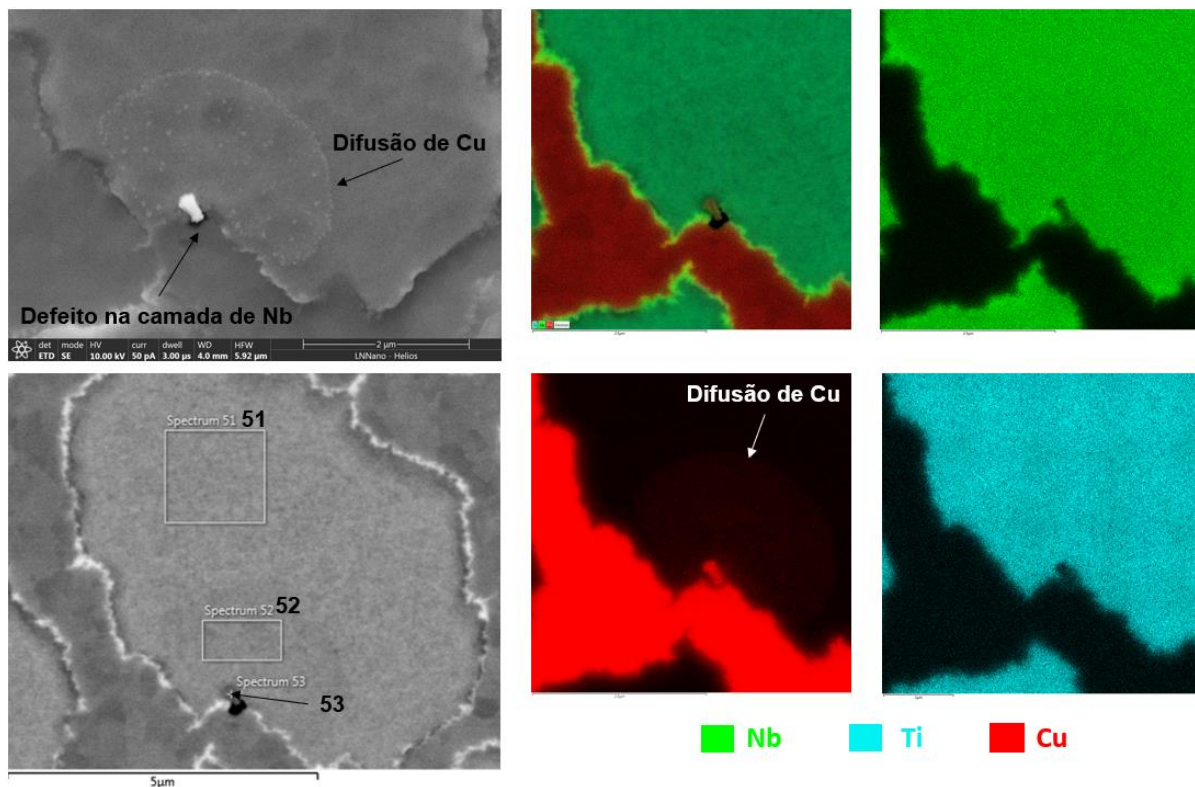


Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o defeito na interface de Nb, para o fabricante 1.

Tabela 3 – Resultado da análise de EDS para região com migração de Cu.

ID Região	Ti (wt%)	Nb (wt%)	Cu (wt%)
51	49,9	54,0	0,1
52	43,0	51,4	5,5
53	10,5	27,9	61,6

As mesmas análises foram repetidas para os demais fios de fabricantes diferentes. Na Figura 28 estão apresentadas micrografias para o fio do fabricante 2. É possível distinguir com facilidade as regiões dos filamentos de NbTi da matriz de Cu. Os filamentos centrais apresentam morfologia praticamente esférica, enquanto os mais externos apresentam perfis mais alongados. Além disso, pode-se notar manchas escuras nas micrografias, que pode ser devido a defeitos e/ou poros.



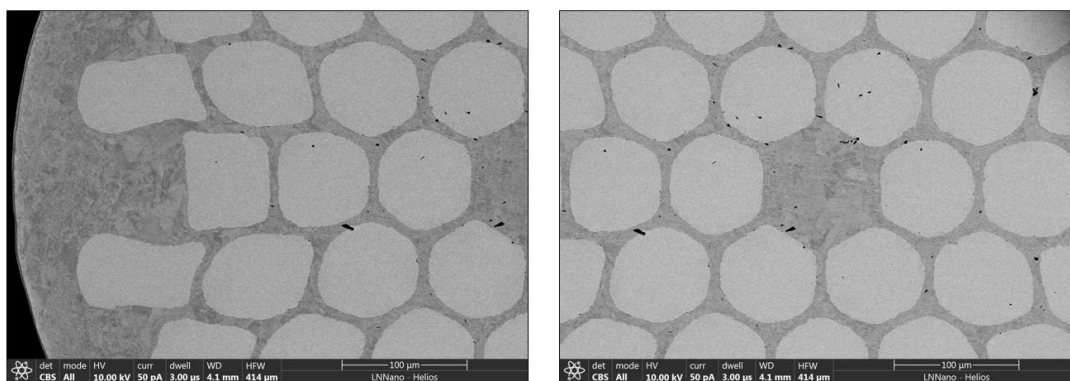


Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo em BSE, para o fio do fabricante 2.

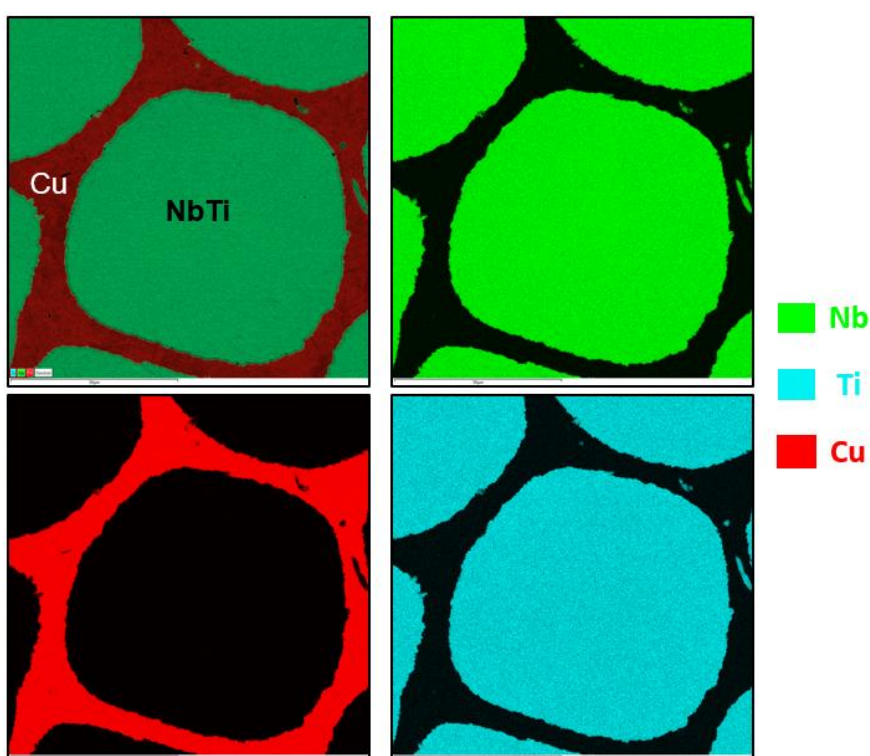


Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para o fio do fabricante 2.

Através do mapeamento por elemento da amostra do Fabricante 2 (Figura 29 e Figura 30), é possível observar que o Nb e Ti se concentram na região do filamento, enquanto o Cu está presente na matriz. Não houve indícios da presença de uma camada de Nb que separa o filamento da matriz de Cu. Uma análise mais detalhada na interface (Figura 31) também não evidenciou a presença de uma folha de Nb para atuação como barreira de difusão.

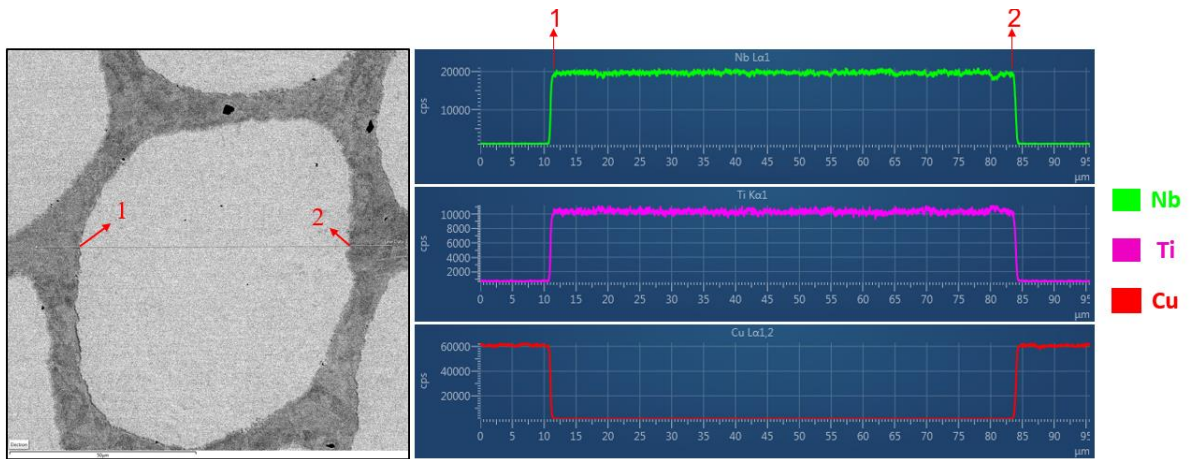


Figura 30 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, para o fio do fabricante 2.

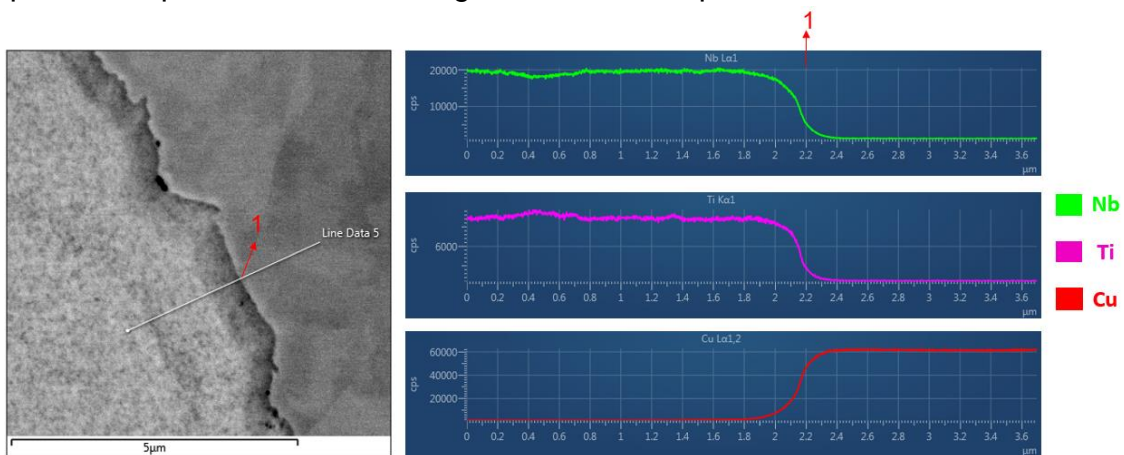


Figura 31 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, na interface do fabricante 2.

Para avaliar a composição química dos filamentos do fabricante 2, foram escolhidas quatro regiões distantes, conforme apresentado na Figura 32. Em cada região, três filamentos foram selecionados e analisados por EDS. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

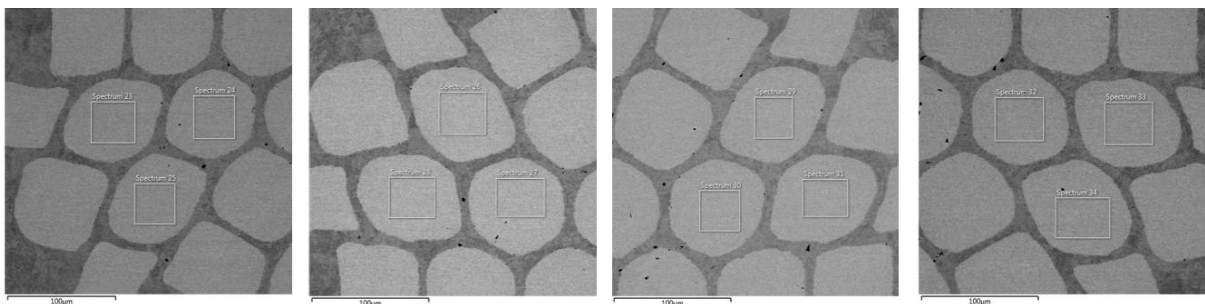


Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com indicativo das regiões de análise do EDS, para o fio do fabricante 2.

Tabela 4 – Resultado da análise de EDS para os filamentos dos fios do fabricante 2.

ID Região	Ti (wt%)	Nb (wt%)
23	45,7	54,3
24	45,8	54,2
25	45,8	54,2
26	45,8	54,2
27	45,8	54,2
28	45,7	54,3
29	45,8	54,2
30	45,8	54,2
31	45,9	54,1
32	45,8	54,2
33	45,8	54,2
34	45,8	54,2
<b>Média</b>	<b>45,8</b>	<b>54,2</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>

Na Figura 33 é possível observar os detalhes da microestrutura do filamento de NbTi, com precipitados deformados de Ti- $\alpha$  (mais escuros) em uma matriz de NbTi- $\beta$ . Vale destacar que para um maior detalhamento microestrutural é necessário utilizar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

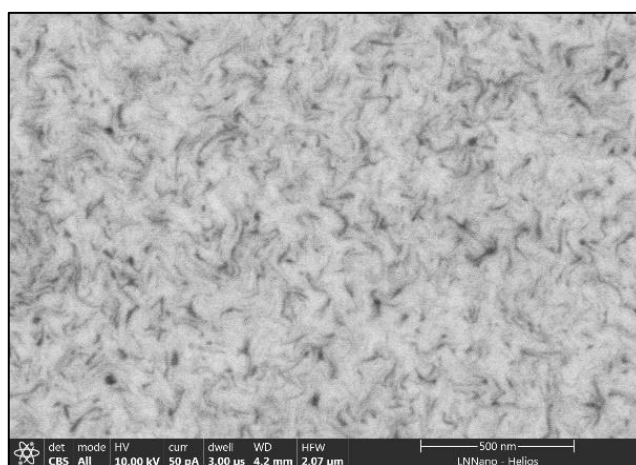


Figura 33 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em alta resolução, com os detalhes das fases presentes no fio do fabricante 2.

Na Figura 34 estão apresentadas as micrografias para o fio do Fabricante 3. É possível distinguir com facilidade as regiões dos filamentos de NbTi da matriz de Cu, mesmo na região das “colmeias”. Nos agrupamentos, os filamentos centrais apresentam morfologia praticamente esférica, enquanto os mais externos apresentam perfis mais alongados. Os agrupamentos apresentam uma morfologia aproximadamente esférica, sem diferenças significativas entre os da região interna e externa. Além disso, pode-se notar manchas escuras nas micrografias, que podem ser devido a defeitos e/ou poros.

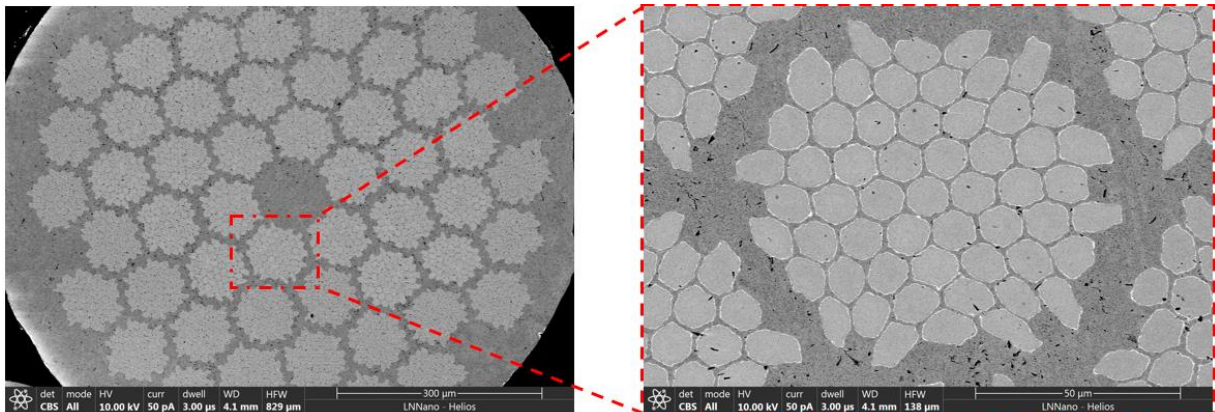


Figura 34 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de contraste químico, para o fio do fabricante 3.

Através do mapeamento por elemento (Figura 35), é possível observar que o Nb e Ti se concentram na região do filamento, enquanto o Cu está presente na matriz, inclusive para a região do aglomerado. Em uma análise mais detalhada do filamento (Figura 36), foi possível observar a presença de uma interface rica em Nb entre o filamento de NbTi e a matriz de Cu (barreira de difusão).



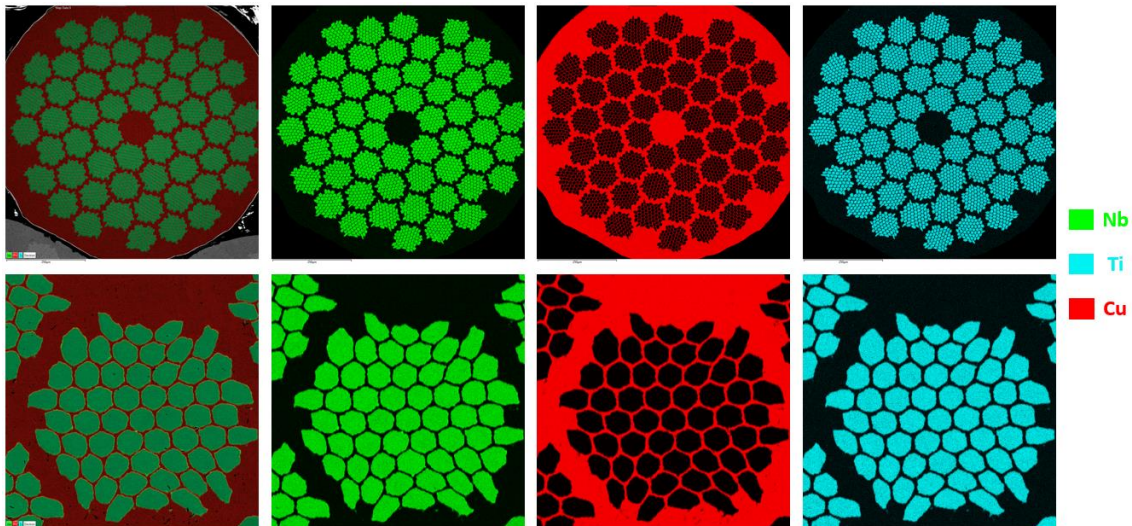


Figura 35 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, com detalhe da região de agrupamento para o fio do fabricante 3.

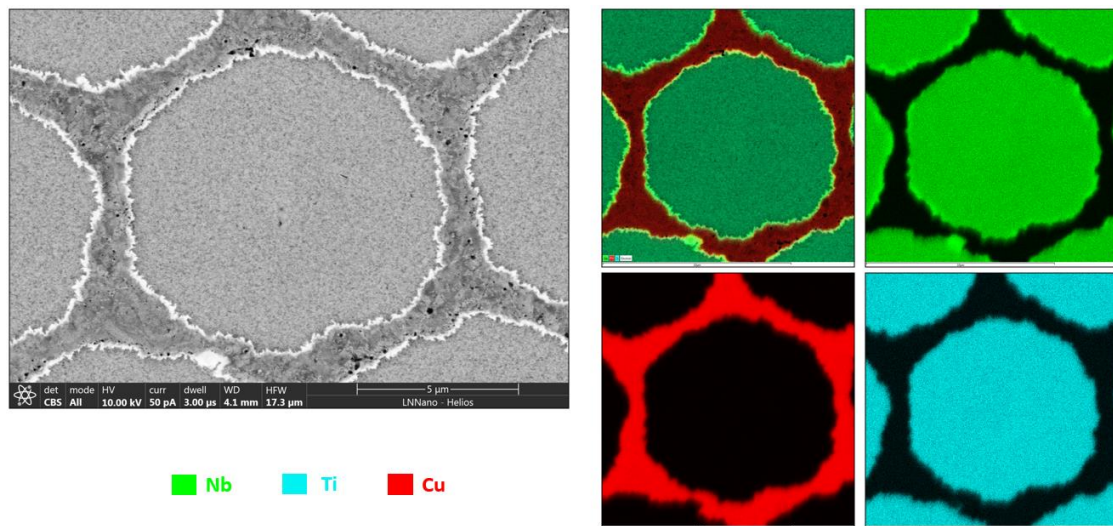


Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, para um filamento do fio do fabricante 3, evidenciando a barreira de difusão de Nb.

Para avaliar o perfil composicional da amostra, foi realizado um mapeamento ao longo de uma linha que corta um filamento (Figura 37). É possível observar que o predomínio do Nb e Ti na região interna ao filamento, e do Cu na região externa. Ademais, há um pequeno pico de Nb nos pontos de interface devido ao encapsulamento, que pode ser observado em maior detalhe na Figura 38.

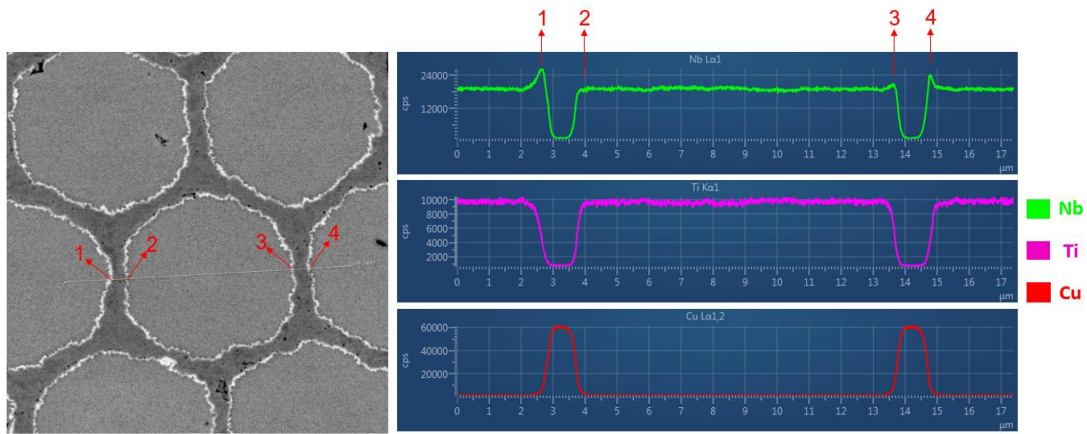


Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, para o fio do fabricante 3.

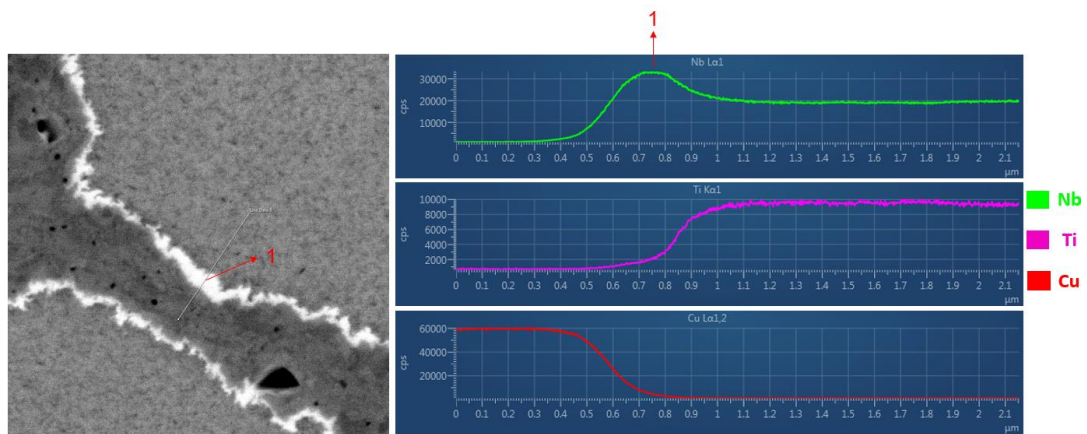


Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo de mapeamento por elemento, ao longo de uma linha, na interface do fabricante 3.

Para avaliar a composição química dos filamentos do fabricante 3, foram escolhidas quatro regiões (Figura 39). Em cada região, três filamentos foram selecionados e analisados por EDS. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

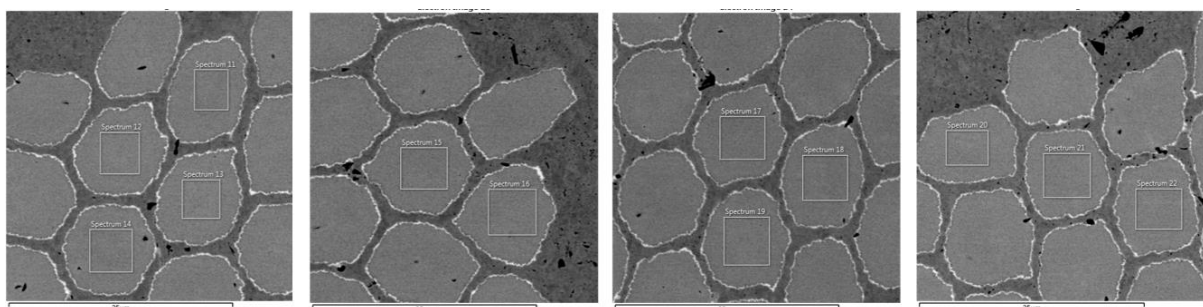


Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com indicativo das regiões de análise do EDS, para o fio do fabricante 3.

Tabela 5 – Resultado da análise de EDS para os filamentos dos fios do fabricante 3.

<b>ID Região</b>	<b>Ti (wt%)</b>	<b>Nb (wt%)</b>
11	46,0	54,0
12	44,4	55,6
13	43,7	56,3
14	45,9	54,1
15	45,4	54,6
16	45,0	55,0
17	45,8	54,2
18	45,3	54,7
19	44,1	55,9
20	45,2	54,8
21	45,7	54,3
22	45,4	54,6
<b>Média</b>	<b>45,2</b>	<b>54,8</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>

Realizando um comparativo entre as amostras, pode-se observar que não há divergências significativas na composição química entre os fios (Tabela 6). A morfologia dos filamentos para os três fabricantes é aproximadamente esférica, distinguindo-se com relação à distribuição e ao tamanho. As micrografias apresentaram microestruturas semelhantes, com precipitados de Ti- $\alpha$  deformados em uma matriz de NbTi- $\beta$ . Foram observados defeitos/poros nos fios dos fabricantes 2 e 3 que podem estar relacionadas ao preparo da amostra, sendo que uma análise mais aprofundada é necessária para se concluir se as pequenas regiões escuras observadas estão realmente relacionadas a defeitos/poros.

Tabela 6 – Comparativo das análises de EDS dos filamentos para os fios analisados.

<b>ID do Fio</b>	<b>Ti (wt%)</b>	<b>Nb (wt%)</b>
<b>Fabricante 1</b>	45,8 $\pm$ 0,1	54,2 $\pm$ 0,1
<b>Fabricante 2</b>	45,8 $\pm$ 0,1	54,2 $\pm$ 0,1
<b>Fabricante 3</b>	45,2 $\pm$ 0,7	54,8 $\pm$ 0,7

## 4.2. Caracterização supercondutora

Nesta sessão são apresentadas e discutidas as análises supercondutoras das amostras. Como mencionado anteriormente, o objetivo foi avaliar os parâmetros críticos (temperatura  $T_c$ , campos magnéticos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , e densidade de corrente  $J_c$ ) que definem os limites de comportamento supercondutor do material.

As curvas de Magnetização Normalizadas em função da Temperatura estão apresentadas na Figura 40, com o indicativo das temperaturas críticas para cada fabricante. É possível observar que, dentre os três fabricantes, o fio do fabricante 2 possui a melhor estabilidade ao longo da temperatura, com os patamares ZFC e ZF paralelos ao eixo-x, indicando um material mais homogêneo.

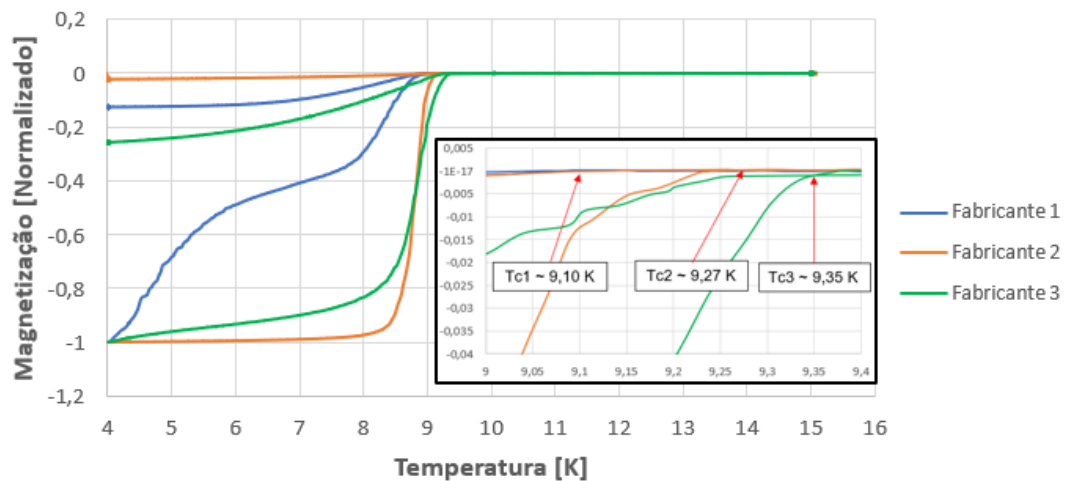


Figura 40 – Curvas de magnetização em função da temperatura.

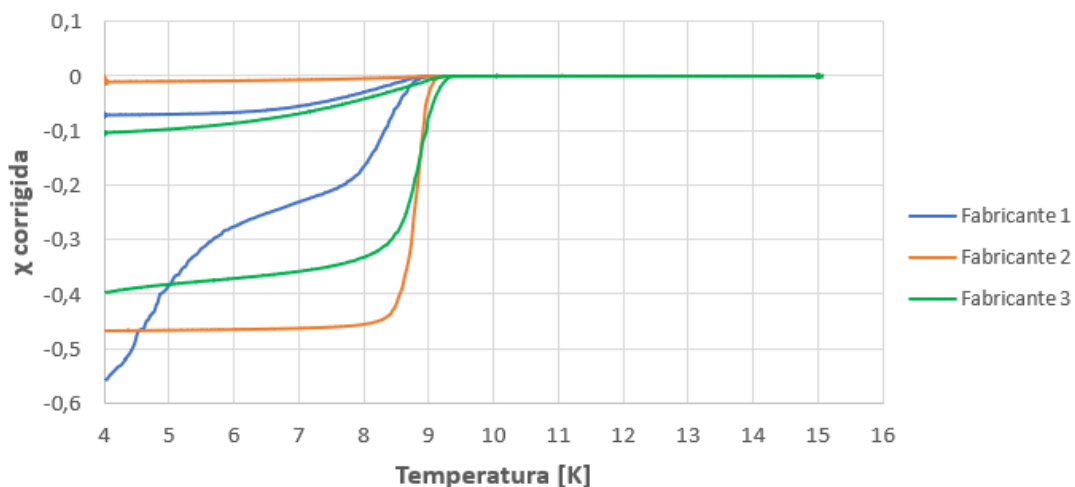


Figura 41 – Curvas de suscetibilidade magnética em função da temperatura.



Tal fato se reflete na suscetibilidade magnética, que pode ser utilizada como uma estimativa da fração do material que se encontra no estado supercondutor, conforme pode ser observado na Figura 41. Apesar da fração supercondutora para o fabricante 1 se iniciar em torno de 55%, apenas 1 K acima da temperatura inicial, a suscetibilidade cai para o menor valor dentre os três fios. Neste quesito, o fio do fabricante 2 possui a melhor performance, com cerca de 47% de fração supercondutora, mantendo este patamar até próximo a zona de transição ( $T_c$ ).

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado estão apresentadas na Figura 42, com o indicativo do campo magnético crítico inferior para os três fios. Como a capacidade do equipamento é de 9T, não foi possível alcançar o patamar da histerese magnética a fim de determinar  $H_{irr}$  e  $H_{c2}$ . No entanto, o campo magnético crítico superior ( $H_{c2}$ ) foi estimado usando a regra de Kramer.

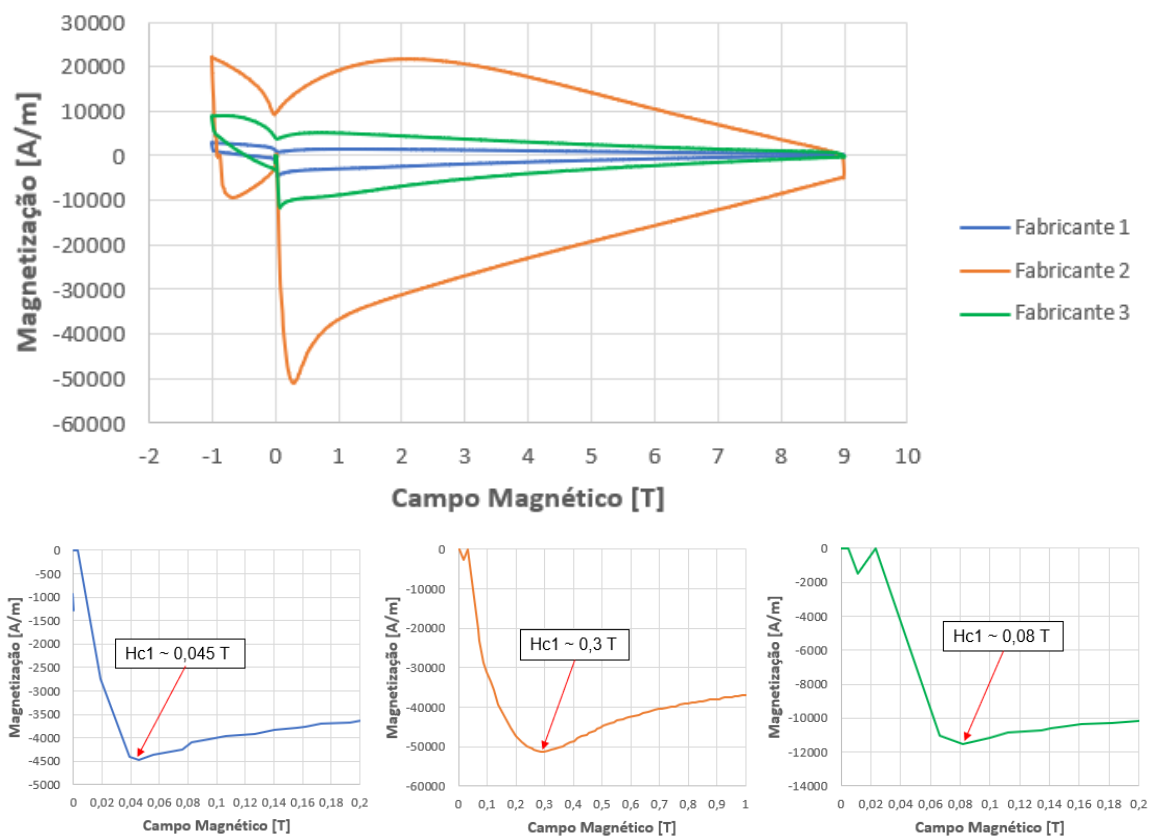


Figura 42 – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

As curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado estão apresentadas na Figura 43, com o indicativo da densidade de corrente crítica máxima para cada fio. Novamente, o fio do fabricante 2 possui uma melhor

performance, apresentando a maior densidade de corrente crítica máxima dos três fios analisados. Vale ressaltar que as densidades de corrente foram calculadas utilizando o diâmetro nominal dos fios (não somente a parte supercondutora). Não há um consenso na comunidade acadêmica para esta questão, de forma que os dois modos são aceitos como corretos.

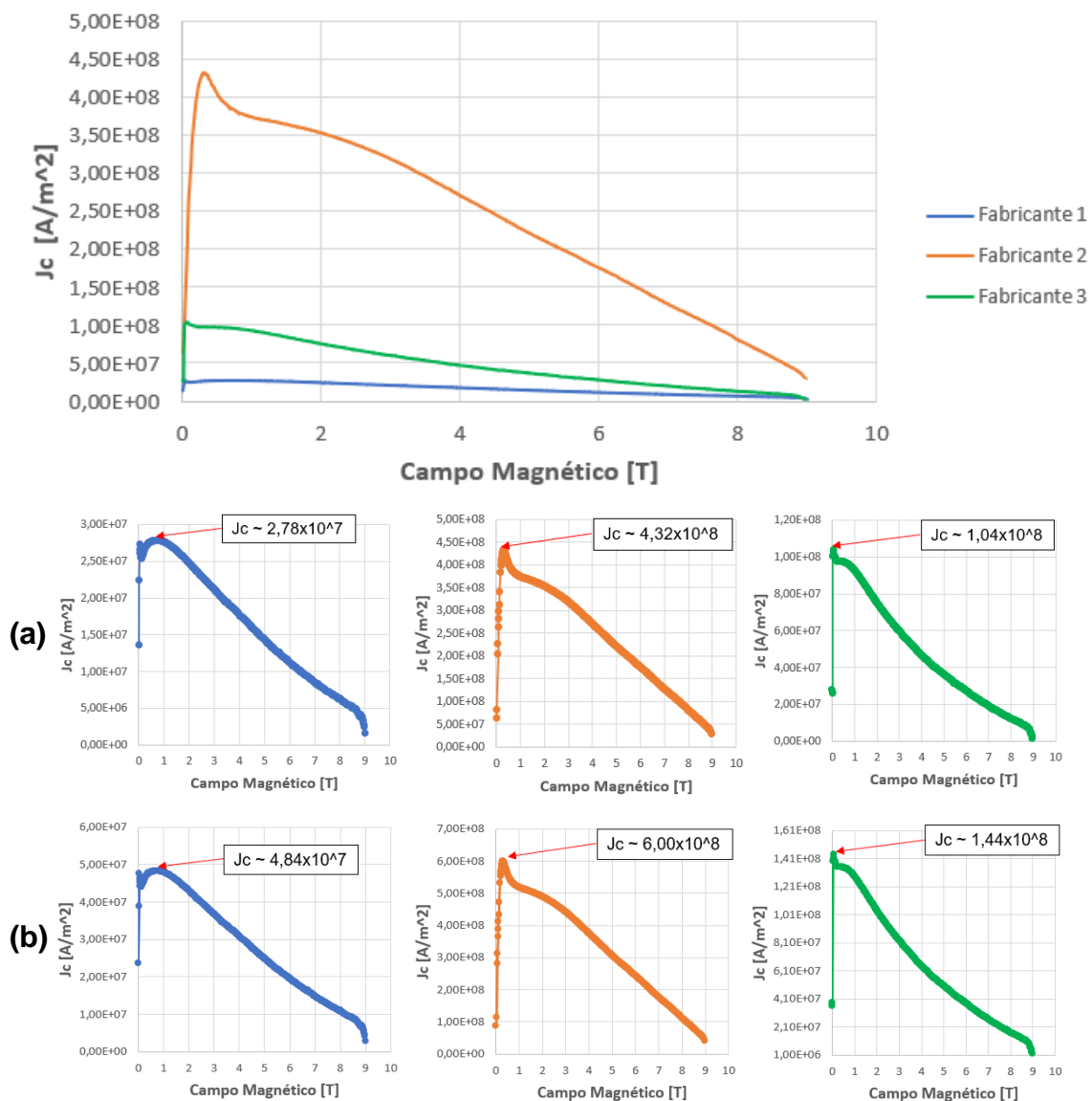


Figura 43 – Curvas de densidade de corrente elétrica em função do campo magnético aplicado. Curvas da linha (a) obtidas considerando o diâmetro total do fio. Curvas da linha (b) obtidas considerando apenas a fração supercondutora de NbTi.

Na Figura 44 estão representadas as curvas do método de Kramer para estimativa do campo magnético superior crítico. Vale ressaltar que este método é uma aproximação e pode divergir dos valores reais.

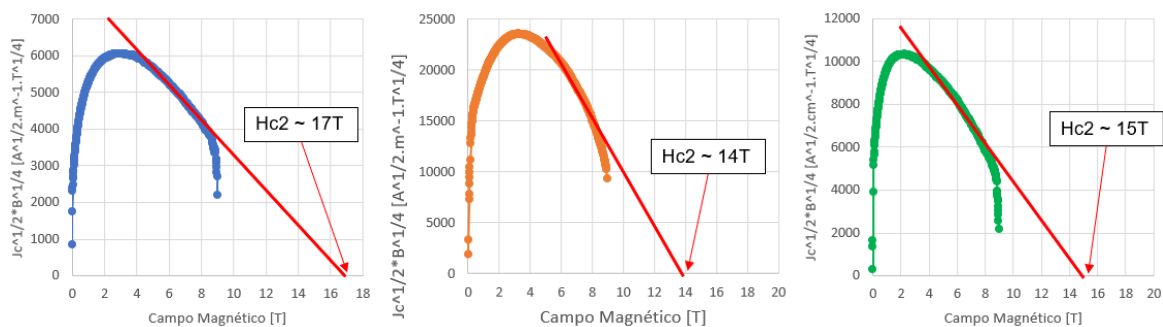


Figura 44 – Curvas de Kramer em função do campo magnético aplicado (----- fabricante 1; ----- fabricante 2; ----- fabricante 3).

Na Tabela 7 está apresentado um resumo das propriedades supercondutoras para cada um dos fios. Foi possível observar que o fio do fabricante 2 possui uma performance superior quando comparado aos demais fios.

Tabela 7 – Resumo das propriedades supercondutoras para os três fios.

Propriedade		Fabricante 1	Fabricante 2	Fabricante 3
Temperatura Crítica (K)		9,10	9,27	9,35
Campo Crítico Inferior (T)		0,045	0,300	0,080
Campo Crítico Superior [Kramer] (T)		17	14	15
Densidade de Corrente Crítica Máxima (A/m <sup>2</sup> )	Diâmetro Fio	2,78x10 <sup>7</sup>	4,32x10 <sup>8</sup>	1,04x10 <sup>8</sup>
	Fração NbTi	4,84x10 <sup>7</sup>	6,00x10 <sup>8</sup>	1,44x10 <sup>8</sup>

Como a análise composicional por EDS indicou que os três fios possuem composição química semelhantes, provavelmente as diferenças nos resultados estão relacionadas à fatores geométricos e/ou microestruturais. A diferença mais marcante do fabricante 2 para os demais é o número reduzido de filamentos, mas com espessuras significativamente maiores (de 8 a 13 vezes mais espessos) e a ausência da barreira de Nb no encapsulamento dos filamentos. A cinética de precipitação de fase Ti- $\alpha$  influencia de forma significativa a composição química da fase supercondutora, sendo que para maiores conclusões, faz-se necessário a realização de uma análise microestrutural mais profunda, sendo que uma alternativa viável seria realizar uma análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para estudar os detalhes da microestrutura de cada amostra.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram caracterizados fios supercondutores comerciais de NbTi de três fabricantes distintos. As propriedades críticas básicas de supercondutores, temperatura crítica ( $T_c$ ), campos magnéticos críticos ( $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ ) e densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) dependem da composição química e microestrutura do material. Técnicas de caracterização incluíram microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) para caracterização da microestrutura, aliada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para análise da composição química. As propriedades supercondutoras foram avaliadas em um *Physical Property Measurement System* (PPMS) acoplado a um *Vibrating Sample Magnetometer* (VMS).

Resultados microestruturais destacaram diferenças nas estruturas dos fios. O fio 1 é composto por 2120 filamentos de NbTi encapsulados por Nb, diâmetro médio de 6,16  $\mu\text{m}$ , em um arranjo anelar. O fabricante 2 é composto por 54 filamentos de 84,06  $\mu\text{m}$ , sem encapsulamento, em arranjo circular. O fabricante 3 é composto por 2970 filamentos encapsulados, diâmetro médio de 10,36  $\mu\text{m}$ , agrupados em 54 "colmeias" de 55 filamentos, distribuídas circularmente. Micrografias indicaram microestrutura similar com precipitados Ti- $\alpha$  deformados em matriz NbTi- $\beta$ . As análises de EDS mostraram composições químicas semelhantes para os três fios.

Análises supercondutoras revelaram  $T_c$  próxima: 9,10, 9,27 e 9,35 K, respectivamente, para os fabricantes 1, 2 e 3. O fio 2 apresentou maior  $H_{c1}$  (0,3T), seguido por 3 (0,08 T) e 1 (0,045 T). O campo crítico superior, pelo método de Kramer, foi de 17, 14 e 15 T, respectivamente. O fio 2 apresentou maior densidade de corrente crítica ( $6,00 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ ), seguido por 3 ( $1,44 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ ) e 1 ( $4,84 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ ). Os resultados sugerem que o fio 2 possui um desempenho melhor, possivelmente relacionada a fatores geométricos e/ou microestruturais, uma vez que as análises de EDS indicaram composições químicas semelhantes para os três fios.

Como sugestão de trabalhos futuros, é recomendável utilizar a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para estudar em detalhes as fases presentes em cada fio, bem como a sua fração. Adicionalmente, realizar as análises supercondutoras em um PPMS com maior capacidade de aplicação de campo (até 20T), visando uma determinação mais precisa do campo magnético superior ( $H_{c2}$ ). Para avaliar a densidade de corrente crítica, sugere-se realizar as medidas por método de transporte, uma abordagem mais precisa e confiável.



## REFERÊNCIAS

- [1] SCHMIDT, V. V.; MÜLLER, P. (ed); USTINOV, A. V. (ed) **The Physics of Superconductors The Physics of Superconductors: Introduction to Fundamentals and Applications**, 1. ed. Heidelberg: Springer, 1997. 207 p. doi.org/10.1007/978-3-662-03501-6.
- [2] FONER, S.; SCHWARTZ, B. B. **Superconductor Materials Science: Metallurgy, Fabrication, and Applications**. 1. ed. New York, Springer, 1981. 969 p. (NATO Science Series B). doi.org/10.1007/978-1-4757-0037-4.
- [3] BALDAN, C. A. **Dimensionamento, construção e testes de magnetos supercondutores**. 1987. 307 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.
- [4] SHARMA, R. G. **Superconductivity: Basics and Applications to Magnets**, 2. ed. Cham, Springer, 2021. 631 p. doi.org/10.1007/978-3-030-75672-7.
- [5] SOUZA, W. T. B. **Transient Simulations of Superconducting Fault Current Limiters**. 2015. 214 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Unifersidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- [6] GODEKE A. et al. Interlaboratory Comparisons of NbTi Critical Current Measurements. **IEEE Trans. Appl. Superconductivity**. v. 19, n. 3, p. 2633-2636, junho 2009. doi.org/10.1109/TASC.2009.2019096.
- [7] KOBLISCHKA, M. R.; KOBLISCHKA -VENEVA, A. Superconductivity 2022. **Metals 2022**. v. 12, n. 4: 568. 10 p. doi.org/10.3390/met12040568.
- [8] BOUTBOUL, T. et al. Critical Current Density in Superconducting Nb-Ti Strands in the 100 mT to 11 T Applied Field Range. **IEEE Trans. Appl. Superconductivity**. v. 16, n. 2, p. 1184-1187, junho 2006. doi.org/10.1109/TASC.2006.870777
- [9] MOUSAVI, T. et al. New nanoscale artificial pinning centres for NbTi superconductors. **Materials and Design**. v. 198. 10p. 2021. doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109285.
- [10] MIURA, O.; TEI, C.; ITO, D. Flux Pinning Scaling Behaviors of Ultrafine Multifilamentary NbTi Superconducting Wires with Nb Island-type Artificial Pins. **IEEE Trans. Appl. Superconductivity**. v. 7, n. 2, p. 1146-1149, junho 1997. doi/org/10.1109/77.620694.
- [11] LARBALESTIER, D. C.; LEE, P. J. New Developments In Niobium Titanium

- Superconductors. **IEEE Trans. Appl. Superconductivity**. p. 1276-1281. 1996. doi.org/ 10.1109/PAC.1995.505199
- [12] MOUSAVI, T. et al. A new approach to fabricate superconducting NbTi alloys, **Supercond Sci Technol**. v. 30. 11 p. 2017. doi.org/10.1088/1361-6668/aa793d.
- [13] ZHANG, P. et al. NbTi superconducting wires and applications. In: FROES, F.; QIAN, M.; NIINOMI, M. **Titanium for Consumer Applications: Real-World Use of Titanium**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2019: p. 279–296. doi.org/10.1016/C2017-0-03513-9.
- [14] SPELLER, S. **A Materials Science Guide to Superconductors and How to Make them Super**. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 2022. 241 p. doi.org/ 10.1093/oso/9780192858344.001.0001.
- [15] WILSON, M. N. NbTi superconductors with low ac loss: A review. **Cryogenics**. v. 48, p. 381–395. 2008. doi.org/ 10.1016/j.cryogenics.2008.04.008.
- [16] LI, J. F. The microstructure of NbTi superconducting composite wire for ITER project. **Physica C: Superconductivity and Its Applications**. v. 468, p. 1840–1842. 2008. doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.096.
- [17] BANNO, N. Low-temperature superconductors: Nb<sub>3</sub>Sn, Nb<sub>3</sub>Al, and NbTi, **Superconductivity**. v. 6, p. 100047-100069. 2023. doi.org/10.1016/j.supcon.2023.100047.
- [18] POOLE Jr, C. P et al. **Superconductivity**. 2. ed. London: Academic Press, 2007. 671 p. doi.org/ 10.1063/1.2807774.
- [19] SATO, M.; ISHII, Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. **J Appl Phys**. v. 66, p. 983–985. 1989. doi.org/10.1063/1.343481.
- [20] BEAN, C.P. Magnetization of Hard Superconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 8, p. 250. 1962. doi.org/10.1103/PhysRevLett.8.250.
- [21] KRAMER, E. J. Scaling laws for flux pinning in hard superconductors, **J Appl Phys**. v. 44, p. 1360–1370. 1973. Doi.org/10.1063/1.1662353.