

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA

RODOLPHO TONIATO CORTELETTI

**CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE PÓ  
CERÂMICO SUPERCONDUTOR DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  E  
 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  EM AÇO INOXIDÁVEL 316L**

Vitória  
2019  
RODOLPHO TONIATO CORTELETTI

**CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE PÓ CERÂMICO  
SUPERCONDUTOR DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  E  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$   
EM AÇO INOXIDÁVEL 316L**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de Materiais Avançados.

Orientador: Professor Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos

Vitória  
2019

RODOLPHO TONIATO CORTELETTI

**CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE PÓ  
CERÂMICO SUPERCONDUTOR DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  E  
 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  EM AÇO INOXIDÁVEL 316L**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de Materiais Avançados.

Apresentado em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA

---

Professor Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos  
(Orientador – PPGEM UFES)

---

Professor Dr. Márcio de Sousa Bolzan  
(Examinador Externo – IFES)

---

Professor Dr. José Luis Passamai Junior  
(Examinador Interno – UFES)

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de  
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

C827c      Corteletti, Rodolpho Toniato, 1990-  
Caracterização da deposição de pó cerâmico supercondutor de  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> e SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> em aço inoxidável 316L. /  
Rodolpho Toniato Corteletti. - 2019.  
94 f. : il.

Orientador: Carlos Augusto Cardoso Passos.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -  
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Cerâmica. 2. Supercondutividade. 3. Aço inoxidável. I.  
Passos, Carlos Augusto Cardoso. II. Universidade Federal do  
Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621

---

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço inicialmente à Deus, pois, antes de tudo, foi quem me deu saúde e força para superar todas as dificuldades e enfrentar esse desafio.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, aos professores dedicados, competentes e fonte de inspiração, assim como à coordenação e à administração, que me deram todo o suporte e oportunizaram meu crescimento acadêmico, ensinando-me a ética e a determinação para superar obstáculos e obter êxito na conclusão deste mestrado. À Marcelo e Andréia, meu profundo agradecimento por todo o apoio e suporte.

A CAPES que desempenha com sucesso a função de proporcionar o crescimento e o fomento dos programas de pós-graduação em todos o Brasil, oportunizando que, em todos os entes da federação, possa o estudo científico se desenvolver, propiciando o crescimento profissional dos estudantes dos cursos de pós-graduação stricto sensu.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos, pelo suporte e comprometimento, por todos os ensinamentos e incentivos durante o desenvolvimento deste trabalho, cumprindo seu papel com excelência, diante de toda a sua sabedoria e experiência.

Ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LabPetro) da UFES pelas medidas de difração de raios X.

Ao Laboratório de Microscopia do IFES por possibilitar realizar as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

À Empresa Aperam por sua assistência e prontidão no fornecimento de material para o desenvolvimento deste trabalho, demonstrando sua preocupação com o desenvolvimento científico do país.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada e conquista.

## RESUMO

Neste trabalho foi produzido e caracterizado microestruturas de cerâmicas supercondutoras depositadas em base de aço inoxidável 316L. O objetivo foi desenvolver um dispositivo limitador de curto circuito e avaliar a junção metal/cerâmica quanto à mudança das propriedades mecânicas das cerâmicas supercondutoras. Assim, com este objetivo em mente, as cerâmicas policristalinas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  e de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  foram preparadas por método convencional a partir de reação de estado sólido. Além disso, as chapas de aço inoxidável 316L foram cortadas em pedaços retangulares de aproximadamente 72 mm x 10 mm x 2,5 mm. A cerâmica supercondutora a base de ítrio depositado no aço foi denominada amostra A e cerâmica a base de samário foi nomeada amostra B. Cada uma das amostras foram tratadas termicamente com diferentes isoterms. A amostra A foi mantida a um patamar de 1040°C e a amostra B em um patamar de 1060°C, seguido de resfriamento até temperatura de 520°C por 24 horas. E por fim resfriada até a temperatura ambiente. Todo processo térmico foi sob fluxo de oxigênio com 99,9% de pureza. A caracterização das amostras foi realizada através de difração de raios X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e análises de espectroscopia por energia dispersiva. Os resultados indicam que as cerâmicas recobriram o corpo do aço, há sinais de recristalização e as amostras apresentaram um tamanho limite de contorno de grãos. Concluímos que o processo de preparação do compósito foi eficaz no controle de tamanho de contorno de grão.

Palavras-chave: Cerâmica, Supercondutividade, Aço Inoxidável, Junção metal/cerâmica.

## ABSTRACT

In this work, microstructures of superconducting ceramics deposited in 316L stainless steel base were produced and characterized. The objective was to develop a fault current limiter and evaluate the metal / ceramic junction and to change the mechanical properties of the superconducting ceramics. Thus, for this purpose in mind,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  and  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  polycrystalline ceramics were prepared by conventional method from the solid-state reaction. In addition, the 316L stainless steel plates were cut into rectangular pieces of approximately 72 mm x 10 mm x 2.5 mm. The yttrium-based superconducting ceramics deposited in the steel were named sample A and samarium-based ceramics were named sample B. Each of the samples were thermally treated with different isotherms. Sample A was maintained at a plateau of 1040 ° C and sample B at a plateau of 1060 ° C, followed by cooling to 520 ° C for 24 hours. It is then cooled to room temperature. All thermal process was under oxygen flow with 99.9% purity. The characterization of these samples was performed by X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy and dispersive energy spectroscopy. The results indicate that the ceramics covered steel body, there are recrystallized signals and presented a boundary size of grain outline. We conclude that the composite preparation process was effective in the control of grain boundary size.

Key words: Ceramic, Superconductivity, Stainless Steel, Metal/ceramic junction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resistência elétrica do Hg em função da temperatura.....	16
Figura 2 - Evolução no tempo das temperaturas críticas de materiais supercondutores. A linha sólida mostra a evolução dos supercondutores metálicos e a linha pontilhada mostra a evolução dos óxidos supercondutores. ....	19
Figura 3 - Região tridimensional que define o estado supercondutor para materiais do tipo I. A pelas três variáveis são: Temperatura crítica ( $T_c$ ), Campo magnético crítico ( $H_c$ ) e Densidade de corrente crítica ( $J_c$ ). ....	20
Figura 4 - Comparação entre comportamento da resistividade elétrica entre um condutor comum e um supercondutor. ....	27
Figura 5 - Comportamento do calor específico em função da temperatura de um material condutor normal e um supercondutor. ....	29
Figura 6 - (a) Efeito Meissner a temperaturas superiores a $T_c$ (b) Efeito Meissner a temperaturas superiores a $T_c$ . ....	30
Figura 7 - Suscetibilidade magnética $\chi$ de um supercondutor em função da temperatura. Acima de $T_c$ , temos o estado normal do material. Abaixo de $T_c$ , temos $\chi = -1$ evidenciando o diamagnetismo perfeito. ....	32
Figura 8 - Magnetização ( $M$ ) em função do campo externo aplicado ( $H$ ) de supercondutores do tipo I (a) e do tipo II (b). ....	33
Figura 9 - Penetração do campo magnético no interior de um material supercondutor. ....	37
Figura 10 - Parâmetro de ordem de um supercondutor próximo a sua superfície. ....	40
Figura 11 - Estrutura cristalina de perovskita ideal $ABO_3$ : (a) Cátion A no centro da estrutura (b) Cátion B no centro da estrutura. ....	43
Figura 12 - Estrutura cristalina esquematizada de um cuprato. Os planos atômicos contendo $CuO_2$ são responsáveis pelas propriedades eletrônicas, dentre elas a supercondutividade do material. ....	45
Figura 13 - Temperatura crítica em função do número de valência do O de um sistema $YBaCuO$ . A temperatura crítica diminui à medida que o teor de oxigênio diminui de 7 para 6. ....	46
Figura 14 - Estrutura cristalina do tipo ortorrômbica do sistema $SrBa_2Cu_3O_7$ . ....	47
Figura 15 - Ilustração dimensional da base de aço inoxidável do dispositivo. ....	50

Figura 16 - Fresadora Universal Vertical do Laboratório de Tecnologia Mecânica da UFES.....	51
Figura 17 - Usinagem da cava na chapa de aço inoxidável.....	52
Figura 18 - Corte dimensional da chapa de aço inoxidável.....	53
Figura 19 - Base de aço inoxidável conforme previsto em projeto inicial.....	54
Figura 20 - Microscopia ótica da superfície do metal de base.....	55
Figura 21 - Microscopia ótica da superfície do fundo da cava.....	55
Figura 22 - Microscopia ótica de região atacada quimicamente de forma parcial, demonstrando a diferença entre a amostra usinada e posteriormente atacada.....	56
Figura 23 - Microscopia ótica de região atacada quimicamente de forma integral....	56
Figura 24 - Tratamento térmico de calcinação realizado no precursor.....	58
Figura 25 - Fluxograma das rotas de produção das cerâmicas supercondutoras.....	59
Figura 26 - Tratamentos térmicos das amostras A1 (Y-123) e B1 (Sm-123). ....	60
Figura 27 - Tratamentos térmicos das amostras A2 (Y-123) e B2 (Sm-123). ....	60
Figura 28 - Difratômetro de raios X D8 Discover utilizado para as medidas.....	62
Figura 29 - Ilustração esquemática de um MEV.....	63
Figura 30 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo EVO 40 do IFES...	64
Figura 31 - EDS realizado em uma cerâmica precursora de Y-123.....	65
Figura 32 - Imagem com aumento de 25x. A amostra A1 (Y-123) não apresentou destacamento da base, enquanto a amostra B1 (Sm-123) apresenta uma fenda de separação da cerâmica com a base de aço 316L.....	67
Figura 33 - Micrografias da amostra A1 (Y-123) e amostra A2 (Y-123) na região interna da cava.....	68
Figura 34 - Micrografias da amostra B1 (Sm-123) e amostra B2 (Sm-123) na região interna da cava.....	69
Figura 35 - Amostra A1 evidenciando o espalhamento ocorrido em regiões próximas à cava.....	69
Figura 36 - EDS em linha realizado em imagem com aumento de 25X da junção cerâmica de Y-123 com o aço 316L.....	70
Figura 37 - EDS em linha realizado em imagem com aumento de 25X da junção cerâmica de Y-123 com o aço 316L.....	71
Figura 38 - Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizada na amostra B1.	72
Figura 39 - Histograma do tamanho médio de contornos dos grãos das amostras de Y-123.....	74

Figura 40 - Histograma do tamanho médio de contornos dos grãos das amostras de Sm-123.....	75
Figura 41 - Difratoograma das amostras das cerâmicas supercondutoras de Y-123 (a) e Sm-123 (b) .....	76
Figura 42 - Micrografia comparativa das 4 regiões de cavas das amostras A1, A2, B1 e B2, demonstrando o destacamento da cerâmica do aço em quase todos os protótipos.....	89
Figura 43 - MEV da amostra A1 (Y-123; rota 1) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.....	90
Figura 44 - MEV da amostra A1 (Y-123; rota 1) em regiões fora, mas próximas, à cava que indicam o escorrimento da cerâmica.....	90
Figura 45 - MEV da amostra A2 (Y-123; rota 2) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.....	91
Figura 46 - MEV da amostra A2 (Y-123; rota 2) em regiões fora, mas próximas, à cava que indicam o escorrimento da cerâmica.....	91
Figura 47 - MEV da amostra B1 (Sm-123; rota 1) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.....	92
Figura 48 - MEV da amostra B1 (Sm-123; rota 1) em regiões fora, mas próximas, à cava que indicam o escorrimento da cerâmica. ....	92
Figura 49 - MEV da amostra B2 (Sm-123; rota 2) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de elementos químicos e ligas que são supercondutores e suas respectivas temperaturas críticas. ....	17
Tabela 2 - Efeito isótopo em alguns elementos e sistemas supercondutores. ....	42
Tabela 3 - Aplicações de perovskitas. ....	44
Tabela 4 - Composição química da chapa de aço inoxidável fornecida pelo fabricante. ....	50
Tabela 5 - Dimensões físicas da cava fresada. ....	52
Tabela 6 - Dimensões físicas da chapa de aço inoxidável. ....	53
Tabela 7 - Parâmetros do ataque químico realizado no fundo da cava. ....	55
Tabela 8 - Cálculo estequiométrico dos reagentes para a produção da fase supercondutora Y-123. ....	57
Tabela 9 - Cálculo estequiométrico dos reagentes para a produção da fase supercondutora Sm-123. ....	57
Tabela 10 - Estequiometria elementar obtida a partir do EDS realizado. ....	72
Tabela 11 - Parâmetros estatísticos de distribuição gama das amostras. ....	76
Tabela 12 - Fichas PDF utilizadas na identificação e contabilização de fases das amostras supercondutoras. ....	77
Tabela 13 - Proporção de fases das amostras supercondutoras de Y-123 e Sm-123 em porcentagem. ....	77

## LISTA DE SÍGLAS

BCS – Bardeen, Cooper e Schrieffer.

PIT – *Powder in Tube*.

SMES – *Superconducting Magnetic Energy Storage*.

LBCO – Lantânio, bário, cobre e oxigênio.

YBCO – Ítrio, bário, cobre e oxigênio.

ABNT – Associação Brasileira de normas técnicas

NBR – Normas Brasileiras

CCC – Cúbico de corpo centrado

CFC – Cúbico de faces centradas

LabTecMec – Laboratório de tecnologia mecânica

TRICORRMAT – Tribologia e corrosão de materiais

LBPETRO – Laboratório Petrobras

CCE – Centro de ciências exatas

MEV = Microscópio eletrônico de varredura

IFES – Instituto Federal do Espírito Santo

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T_c$ – Temperatura crítica	$e$ – Carga elétrica
$R$ – Resistência	$\tau$ – Tempo livre médio de um portador de carga
$T$ – Temperatura	$m$ - Massa
$M$ – Magnetização induzida	$v_s$ – Velocidade do elétron supercondutor
$H$ – Campo magnético externo aplicado	$t$ – Tempo
$H_c$ – Campo magnético crítico	$\lambda_L$ – Comprimento de penetração de London
$J_c$ – Densidade de corrente crítica	$\Psi$ – Parâmetro de ordem
Y-123 – Cerâmicas supercondutoras de composição $YBa_2Cu_3O_7$	$f$ – Densidade de energia livre específica
Sm-123 – Cerâmicas supercondutoras de composição $SmBa_2Cu_3O_7$	$s$ – Entropia específica
$\rho$ – Resistividade elétrica	$S$ – Entropia
$C_v$ – Calor específico à volume constante	$V$ – Volume
$k_B$ – Constante de Boltzman	$F$ – Densidade de energia
$\Delta$ - Variação de níveis excitados de energia	$\xi(T)$ – Comprimento de coerência
$B$ – Campo magnético	$M^\alpha$ – Massa isotópica
$j$ - Corrente	$n'$ – Ordem de difração
$\mu_0$ – Constante magnética	$\lambda$ – Comprimento de onda
$I$ – Corrente induzida na superfície	$d_{hkl}$ – Distância interplanar
$N$ – Quantidade de espiras	$\alpha$ – Parâmetro de escala
$L$ – Comprimento	$\beta$ – Parâmetro de forma
$e_z$ – Vetor unitário na direção	$\Gamma(\eta)$ – Função gama
$\chi$ – Suscetibilidade magnética	$\mu$ - Média
$n$ – Densidade total de elétrons	$\sigma$ - Variância
$j_n$ – Densidade de corrente elétrica	$\sigma_\mu$ – Desvio relacionado à média
$E$ – Campo elétrico	$\sigma_p$ – Desvio padrão
$\sigma_n$ – Condutividade elétrica	

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1	REVISÃO HISTÓRICA DA SUPERCONDUTIVIDADE	16
1.2	OS SUPERCONDUTORES DE ALTA $T_c$	18
1.3	APLICAÇÕES DOS SUPERCONDUTORES	20
1.4	LIMITADORES DE CORRENTE DE CURTO CIRCUITO	23
1.5	LINHA DE PESQUISA	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA SUPERCONDUTORES E AÇOS INOXIDÁVEIS</b>	<b>27</b>
2.1	A TRANSIÇÃO DE FASE	27
2.2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS, TÉRMICAS E MAGNÉTICAS	27
2.2.1	Resistividade elétrica nula	27
2.2.2	Descontinuidade do calor específico	28
2.2.3	Diamagnetismo perfeito	30
2.3	SUPERCONDUTIVIDADE TIPO I E TIPO II	33
2.4	A TEORIA DE LONDON	34
2.5	O MODELO DE GINZBURG-LANDAU	37
2.5.1	A teoria de transição de fase termodinâmica	38
2.5.2	O modelo para sistemas não homogêneos	39
2.5.3	O modelo GL na presença de campo magnético	40
2.6	A TEORIA BCS	41
2.7	CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS AVANÇADAS	43
2.8	PROPRIEDADES DOS AÇOS AISI 316L	48
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>50</b>
3.1	PREPARAÇÃO DA BASE DE AÇO INOXIDÁVEL 316L	50
3.1.1	Fresagem e furação	51
3.1.2	Cortes e Polimento	53

3.1.3	Ataque químico do fundo da cava.....	54
3.2	PREPARAÇÃO DA CERÂMICA (PRECURSOR) .....	56
3.3	SÍNTESE DA CERÂMICA.....	58
3.3.1	Amostras da rota 1: A1 (Y-123) e B1 (Sm-123).....	59
3.3.2	Amostras da rota 2: A2 (Y-123) e B2 (Sm-123).....	60
3.4	A DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	61
3.5	O MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).....	62
3.6	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS) .....	64
3.7	TAMANHO MÉDIO DE CONTORNO DE GRÃOS.....	65
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>67</b>
4.1	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	67
4.1.1	MEV das amostras de Y-123.....	68
4.1.2	MEV das amostras de Sm-123.....	69
4.2	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS) .....	69
4.3.2	Resultado da análise de EDS método de avaliação global.....	71
4.3	CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DOS CONTORNOS DE GRÃOS.....	73
4.4	RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>89</b>	
A.1.	MEV da região das cavas.....	89
A.2.	MEV de regiões distintas das amostras.....	90
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>94</b>	
B.1.	Programação para cálculo do tamanho médio das junções de grãos .....	94

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 REVISÃO HISTÓRICA DA SUPERCONDUTIVIDADE

Entre final do século XIX e início do século XX, diversos estudos foram realizados para compreender as propriedades elétricas dos metais em temperatura extremamente baixa. Um dos principais desafios foi obter sistema criogênico para investigar as propriedades da matéria. Em 1908, Heike Kamerlingh Onnes conseguiu pela primeira vez liquefazer o gás de hélio. Assim, Onnes passou a investigar a resistividade elétrica dos metais em temperaturas próximas ao zero absoluto.

Em 1911, Onnes submeteu o mercúrio a baixas temperatura e observou uma queda abrupta da resistência elétrica do mercúrio (Hg), conforme representado na Figura 1. Tal comportamento foi observado toda vez que a temperatura atingiu 4,2 K [1]. Esta mudança de comportamento foi posteriormente denominada de estado supercondutor que ocorre numa temperatura característica que é chamada de temperatura crítica ( $T_c$ ).

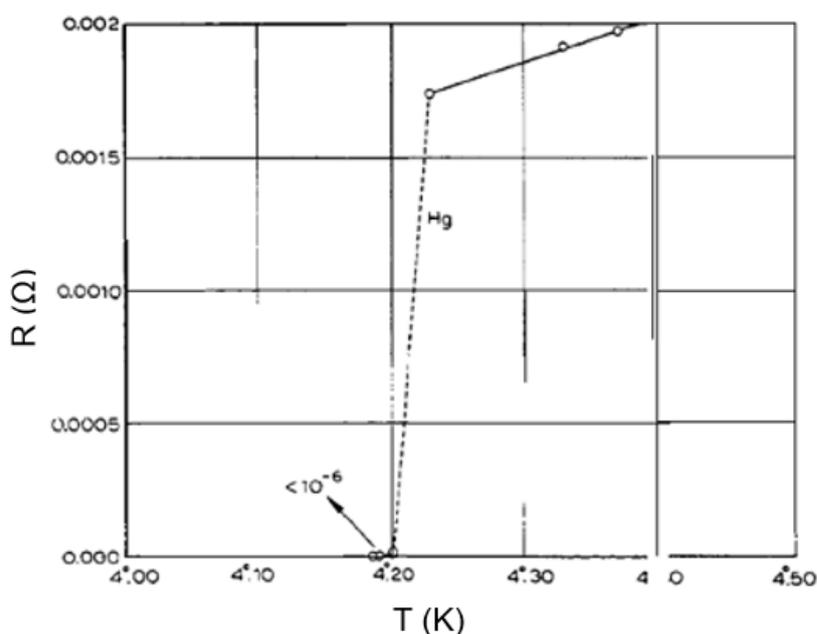


Figura 1 - Resistência elétrica do Hg em função da temperatura.

Fonte: Adaptado de Onnes [1].

A partir dessa descoberta, diversas outras pesquisas iniciaram investigações sobre outros elementos químicos que também apresentassem essa característica.

Descobriu-se que nem todos os elementos apresentavam essa queda peculiar de resistência. Hoje sabe-se que cerca de metade dos metais da tabela periódica são supercondutores. A partir daí novas propostas de materiais foram surgindo com a mistura de dois ou mais elementos químicos cujas temperaturas críticas são diferentes do mercúrio. A Tabela 1 abaixo mostra alguns desses elementos e ligas encontrados com suas respectivas temperaturas críticas.

*Tabela 1 - Exemplos de elementos químicos e ligas que são supercondutores e suas respectivas temperaturas críticas.*

Material	Al	Sn	Hg	Nb	UPt <sub>3</sub>	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Nb <sub>3</sub> Sn	Nb <sub>3</sub> Ga	NbGe
T <sub>c</sub> (K)	1,2	3,8	4,2	9,5	0,45	15	18,1	20,3	23,9

Fonte: Passos [2]

Em 1933, Meissner e Ochsenfeld [3] observaram que os materiais supercondutores, quando em temperaturas inferiores à T<sub>c</sub>, reagiam aos campos magnéticos. Ou seja, no interior do material supercondutor é induzido uma magnetização (M) de mesma intensidade, porém no sentido contrário. Como resultado, o campo efetivo é nulo no interior do material supercondutor. Esse fenômeno ficou conhecido como efeito Meissner. Isso implicou que a supercondutividade não estava apenas associada à resistividade zero, mas também ao estado de diamagnetismo perfeito. Desta forma, acreditou-se que a supercondutividade era um novo estado da matéria.

Seguindo a cronologia dos fatos, em 1934, os irmãos London descreveram o Efeito Meissner a partir das equações do eletromagnetismo. Para isso, utilizaram o modelo dos dois fluidos, onde uma parte dos elétrons da matéria se comportariam de forma normal e a outra parte exibiram um comportamento “anômalo” (superelétrons) [4]. Os irmãos London obtiveram equações que descrevem a resistência elétrica nula e o efeito Meissner. Hoje estas equações são conhecidas como Equações de London [5].

Em 1950 surge uma segunda teoria fenomenológica, proposta pelos físicos soviéticos Ginzburg e Landau [6]. Eles utilizaram de uma abordagem da mecânica quântica para explicar as mudanças das propriedades termodinâmicas quando ocorria a transição do estado normal para o estado supercondutor. Eles propuseram um parâmetro de ordem para explicar o estado supercondutor. A partir da teoria de Ginzburg-Landau, as equações de London são naturalmente obtidas. Entretanto, até aquele momento não havia explicações sobre a origem do fenômeno da supercondutividade.

Cooper, em 1956, utilizou um tipo de abordagem microscópica para explicar o fenômeno [7]. Ele propôs que os elétrons normais, na condição supercondutora, tornavam-se instáveis podendo assim formar pares de elétrons (estado ligado) cuja intensidade de atração é maior do que a repulsão coulombiana. Isto agora é denominado pares de Cooper. No ano seguinte, Bardeen, Cooper e Schrieffer [8], apresentaram uma teoria microscópica da supercondutividade: a teoria BCS. Nela foi explicado o fato da ocorrência da interação atrativa entre os elétrons quando no estado supercondutor. Apesar do sucesso da teoria BCS no meio científico, em 1986 surgiu uma nova classe de materiais que exibem o estado supercondutor e com  $T_c$  acima de 77 K. A teoria BCS não foi capaz de explicar o comportamento desses novos materiais.

## 1.2 OS SUPERCONDUTORES DE ALTA $T_c$

Durante bastante tempo o recorde de maior temperatura crítica alcançado fora do americano Bernd Theodor Matthias *et al.* [9], que descobriu a supercondutividade na liga  $Nb_3Ge$  em temperaturas de até 17 K no ano de 1965. Estudos posteriores utilizando técnicas diferentes de preparação utilizando filmes finos revelaram que a  $T_c$  é igual a 22,3 K [10]. O fato causou uma revolução nas teorias que explicavam os materiais supercondutores.

Em 1986, Johannes Georg Bednorz e Karl Alexander Müller publicaram resultado de uma cerâmica  $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_y$ . O material apresentou temperatura de transição próximo a 30 K [11]. Um ano depois, eles foram laureados com o prêmio Nobel de Física “pela descoberta da supercondutividade em materiais cerâmicos” [12].

A partir deste fato, outros grupos de pesquisadores iniciaram buscas por novos materiais a base de óxido de cobre. Paul Chu e Maw-Kuen Wu [13], desenvolveram a cerâmica  $YBa_2Cu_3O_7$ . Com uma temperatura crítica de 92 K, o novo supercondutor atingiu uma temperatura acima do ponto de liquefação do nitrogênio (77 K).

Novas alterações nos compostos, utilizando outros elementos químicos dos chamados “terras raras”, foram surgindo. Um grupo francês, em 1988, publicou uma pesquisa que utilizava o composto samário (Sm), no lugar do Y ou do La. Prepararam um pó de  $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$  que atingiria uma temperatura de transição de 92 K e que

esse limite seria extrapolado se sobre as amostras atuasse pressões hidrostáticas de 18 kbar [14].

Diversos outros sistemas foram criados com uma infinidade de elementos utilizados. Hoje sabe-se que, à pressão ambiente, o maior valor alcançado de temperatura crítica é de 134 K para o composto  $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$ . Que chega a atingir uma  $T_c$  de 164 K sob pressão hidrostática de 31 GPa [15]. A figura abaixo mostra a evolução temporal dos compostos supercondutores desde sua descoberta.

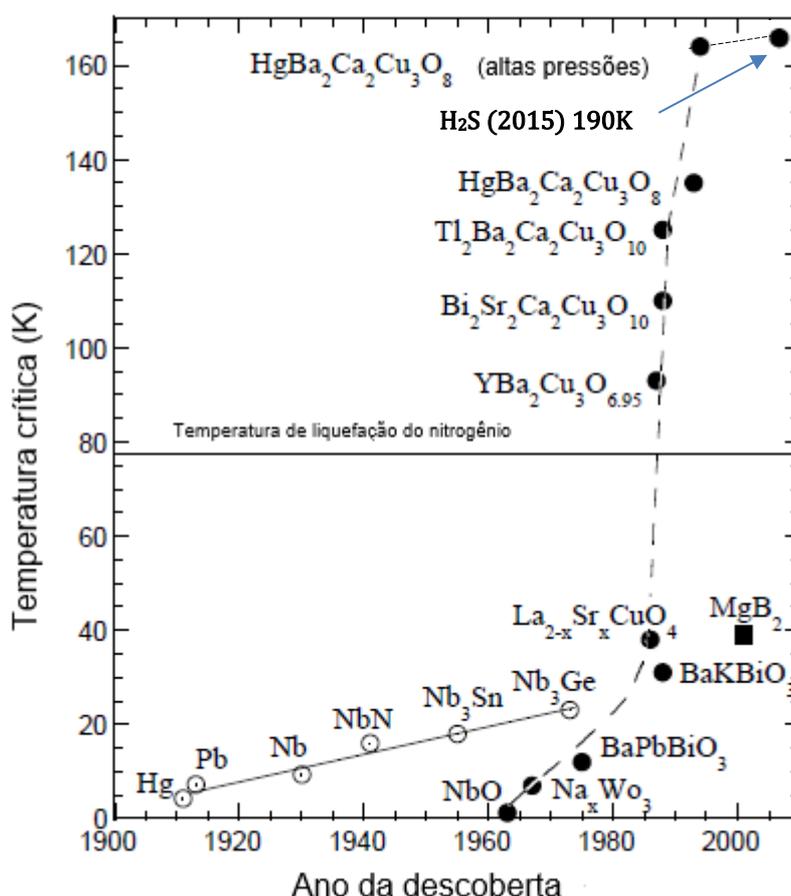


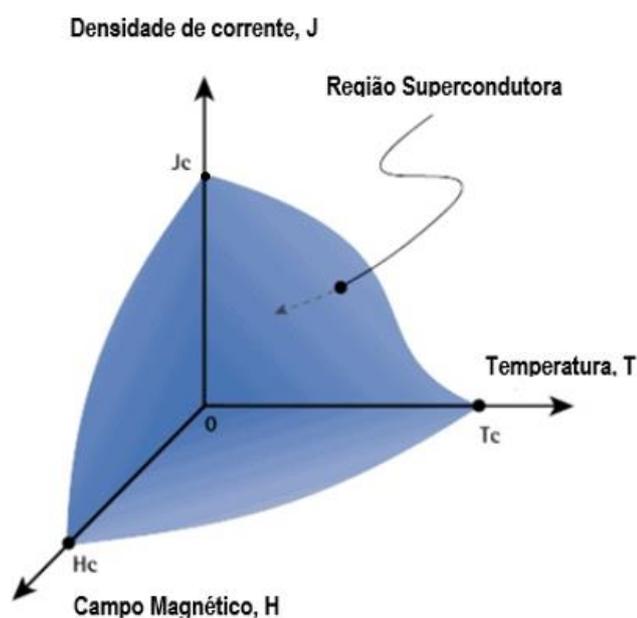
Figura 2 - Evolução no tempo das temperaturas críticas de materiais supercondutores. A linha sólida mostra a evolução dos supercondutores metálicos e a linha pontilhada mostra a evolução dos óxidos supercondutores. Fonte: Adaptado de [16].

Uma das últimas descobertas que gerou repercussão considerável no meio científico foi a da supercondutividade no composto  $\text{MgB}_2$  [17]. Cientistas japoneses ao pesquisar sobre a semicondutividade de materiais semelhantes ao  $\text{CaB}_6$ , descobriram a supercondutividade do diboreto de magnésio, composto metálico com  $T_c$  igual a 39 K, 16 K acima de qualquer outra liga metálica descoberta. O fato possibilitou

desenvolver aplicações usando supercondutores metálicos que antes seriam inviáveis técnica e economicamente.

### 1.3 APLICAÇÕES DOS SUPERCONDUTORES

Para que um material esteja no estado supercondutor é necessário o controle de três parâmetros fundamentais: a temperatura crítica ( $T_c$ ), o campo magnético crítico ( $H_c$ ) e a densidade de corrente crítica ( $J_c$ ). Qualquer extrapolação nos limites definidos desses parâmetros inviabiliza a supercondutividade do material, o fazendo voltar à suas condições normais. A Figura 3 mostra a superfície onde o estado supercondutor é delimitado pelos três parâmetros,  $T_c$ ,  $H_c$  e  $J_c$ . Tal superfície é uma característica dos materiais supercondutores do Tipo I que apresentam um único campo crítico. Enquanto, materiais supercondutores do Tipo II apresentam dois campos críticos.



*Figura 3 - Região tridimensional que define o estado supercondutor para materiais do tipo I. A pelas três variáveis são: Temperatura crítica ( $T_c$ ), Campo magnético crítico ( $H_c$ ) e Densidade de corrente crítica ( $J_c$ ).*

As aplicações tecnológicas dos materiais supercondutores são baseadas nesta superfície fixando dois parâmetros e variando o terceiro parâmetro.

Além desses três parâmetros, nas aplicações tecnológicas devem ser observados a metodologia de produção de supercondutores, custos, propriedades mecânicas, manuseabilidade, confiabilidade, entre outros.

Podemos dividir as aplicações dos materiais supercondutores em duas classes gerais quanto à sua utilização, que serão abordadas nos parágrafos a seguir.

Uma primeira classe, eles seriam utilizados como substitutos dos condutores comuns resistivos, isso o inclui no uso de cabos, motores, geradores e transformadores.

A utilização da supercondutividade em cabos de transmissão de eletricidade é uma das áreas em que a supercondutividade traz diversos benefícios. A principal característica que permite sua utilização nesse ramo é a resistividade nula, melhorando assim a eficiência do transporte de energia elétrica pois não traria perdas associadas ao transporte. Além dessas vantagens, podemos destacar a maior capacidade de transporte de energia, menores geometrias e menor impacto ambiental causado [18].

Uma técnica já utilizada para a fabricação de fios supercondutores é a *Powder-in-tube* – PIT que utiliza a deposição do material em forma de pó em um tubo de prata. Extruda-se o tubo na forma de fio e ele passa por um tratamento térmico em temperatura de 300° C para atingir o resultado esperado [19]. A primeira instalação de um sistema de transmissão de energia utilizada para fim comercial ocorreu em 1999 na cidade de Detroit. Foram substituídos 9 cabos de transmissão convencionais por 3 cabos de material supercondutor entregando cada um 2400 A [20].

Supercondutores também podem ser usados para armazenar energia elétrica. Através do uso de magnetos supercondutores (*Superconducting Magnetic Energy Storage* – SMES) é possível armazenar energia elétrica através de bobinas gigantes que mantêm altas correntes em seu sistema, isso tudo com uma perda de energia quase nula [21]. São equipamentos capazes de armazenar energia na ordem de 5000 MWh com baixo tempo de resposta, tornando-o uma maneira opcional de atender demandas de picos de energia por meio de armazenagem direta [22].

No mesmo contexto, um composto intermetálico descoberto em 2001, voltou a movimentar o mercado de supercondutores de alta temperatura. O diboreto de magnésio ( $MgB_2$ ) foi descoberto ao acaso e sua excentricidade está no fato de apresentar uma temperatura crítica de 39K e ser formado por dois elementos metálicos simples, abundantes na terra [23]. Em um trabalho recente, pesquisadores descreveram um processo de fabricação de fios de  $MgB_2$  de simples execução,

utilizando fibras de boro e magnésio fundidos. Chegaram a atingir densidades de 80% dos fios, com uma resistividade de  $9,6 \mu\Omega\text{cm}$  à temperatura ambiente. O que os torna bons condutores de eletricidade, mesmo sob condições normais [24].

Um outro ramo de aplicação é o de motores e geradores elétricos. Diversos laboratórios de pesquisa fizeram alguns testes com esses equipamentos, entre eles os Americanos (*Westinghouse*), os Japoneses (KEPC) e os Europeus (*Alstom* e *ABB*). Motores clássicos apresentam perdas associadas aos enrolamentos do rotor e à amadura. Com uso de material supercondutor é possível anular essas perdas e fazer com que o tamanho desses equipamentos reduza expressivamente. Essa redução o tornou atrativo para o mercado marítimo devido às proporções dos maquinários utilizados. A *American Superconductor Corp* (AMSC) e a *Northrop Grumman Corp.* desenvolveram em 2009 um motor de propulsão de navio HTS de 36,5 MW com bobinas capazes de transportar 150 vezes o valor de corrente de uma bobina similar de cobre, tornando o motor supercondutor com a metade do tamanho de um motor convencional [25].

A segunda classe é a aplicação considerando a resposta magnética do supercondutor. Um projeto interessante é o veículo de levitação magnética (MAGLEV). No Japão há uma linha em operação entre Tóquio a Osaka com mais de 500 km de linha do MAGLEV instalada [26]. O Brasil também tem um projeto em funcionamento, o MAGLEV Cobra, instalado na Universidade Federal do Rio de Janeiro, na Ilha do Fundão. O transporte é realizado e uma linha de 200 m de extensão e são utilizados blocos de óxido de ítrio-bário-cobre supercondutores sobre ímãs de Neodímio-Ferro-Boro para o funcionamento do sistema [27].

Outra possibilidade é usar a transição para o estado normal provocada pelo excesso de corrente elétrica onde o material supercondutor apresenta resistência elétrica mesmo em baixa temperatura. Um exemplo de dispositivo é o limitador de corrente de curto circuito supercondutor, que será abordado no próximo tópico.

#### 1.4 LIMITADORES DE CORRENTE DE CURTO CIRCUITO

Os limitadores de corrente de curto circuito são dispositivos elétricos que tem a função de atenuação de picos de correntes de surto ou falha elétrica para manter a segurança e integridade de equipamentos elétricos ou redes de transmissão. São ligados em série ao sistema elétrico a ser protegido e, em condições normais de operação, são “invisíveis” ao circuito devido sua resistência elétrica ser nula. Diversas pesquisas têm sido realizadas e alguns projetos já foram instalados para alguns testes em subestações [28]. Os principais atributos que tornam os limitadores supercondutores de corrente de curto circuito são: resposta imediata (tempo de atuação menor do que 4ms), a grande capacidade de limitação de corrente, alta disponibilidade (não precisam ser substituídos), atuação sem auxílio de sensores, são leves e menores.

Um dos primeiros projetos para utilização comercial nesse seguimento foi a implementação de um limitador de corrente supercondutor em uma usina hidrelétrica da Suíça pela empresa *Asea Brown Boveri* (ABB) em novembro de 1996. O limitador foi implementado em uma rede de 10,5 kV, com uma potência de 1 MVA [29]. Alguns anos depois, a *Nexans Superconductors* desenvolveu um limitador de corrente supercondutor utilizando o material  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ . O material foi fabricado em forma de bobinas com duplo enrolamento e foram testados em uma rede de 10 kV e com potência de 10 MVA [28].

Em 2015, Passos [30] e colaboradores desenvolveram um limitador de corrente de curto circuito supercondutor utilizando cerâmica policristalina de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  e avaliaram a integridade do dispositivo após sucessivas correntes de picos aplicadas. Os resultados indicaram que o dispositivo não sofreu degradação em suas propriedades mesmo após mais de 600 curtos circuitos aplicados ao sistema elétrico o que demonstra a alta resiliência do limitador supercondutor.

## 1.5 LINHA DE PESQUISA

A linha de pesquisa do grupo de física aplicada iniciou em 1999 com investigação das rotas de preparação de cerâmicas supercondutoras policristalinas ( $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  e  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ) obtidas por reação de estado sólido [31]. Para as duas últimas cerâmicas o processo de tratamento térmico é dividido em duas etapas. A primeira etapa é a calcinação com temperaturas em torno de 950 °C para Y-123 e 960 °C por 40 horas para Sm-123. E a segunda é o tratamento térmico (sinterização) realizado na mesma temperatura. E o procedimento é finalizado com um patamar entre 400°C e 520°C para o processo de oxigenação das cerâmicas. No entanto, nos trabalhos discutidos a seguir, as amostras de Sm-123 foram tratadas na temperatura peritética em 1060 °C por no máximo 72 horas seguida do processo de oxigenação.

A partir daí algumas dissertações foram desenvolvidas com objetivo de relacionar os parâmetros de síntese com as propriedades físicas da cerâmica. Primeiro, Rouver [32] sinterizou três cerâmicas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ . Rouver [32] identificou que uma de suas amostras não apresentou fase supercondutora, que foi confirmado pela medida de susceptibilidade magnética. Além disso, ele observou que os parâmetros de síntese influenciaram na distribuição de tamanho de contorno de grão e a difusividade térmica.

Em 2014 Pinto [33], mostrou os resultados de amostras policristalinas de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  utilizando também diferentes parâmetros de sinterização com o objetivo de induzir formação de grãos distintos nas amostras. Os resultados difração de raios X indicaram que as cerâmicas apresentaram majoritariamente composição de fase supercondutora. Entretanto, Pinto [33] observou que há duas estruturas cristalinas: estrutura cristalina ortorrômbica com quantidade acima de 70% em fração de massa e estrutura tetragonal com 8% em média em fração de massa. Pinto [33] notou também que os parâmetros de tratamento térmico induziram temperaturas críticas distintas. A amostra com maior  $T_c$  foi utilizada para o desenvolvimento de um dispositivo limitador de corrente supercondutor [33].

Em seguida, Capucho [34] fixou um dos parâmetros de síntese do trabalho de Pinto [33] e variou somente o fluxo de oxigênio (0,2cm<sup>3</sup>/s a 1,4cm<sup>3</sup>/s) para amostras de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . O aumento fluxo de oxigênio provocou uma redução da porosidade e

do tamanho médio de junções. E também encontrou que as amostras apresentam composições associadas a fase supercondutora com duas estruturas cristalinas. Ele interpretou que para uma amostra apresentar temperatura crítica acima de 77 K é necessário apresentar fase supercondutora com estrutura ortorrômbica acima de 70% em fração em massa. Capucho [34] observou que os resultados das medidas de densidade de corrente crítica em função da temperatura sugerem que o mecanismo de transporte de portadores de carga das amostras independe do tratamento térmico das cerâmicas.

Em outra abordagem, Miranda [35] variou os parâmetros do primeiro tratamento térmico denominado calcinação. Para segundo tratamento térmico utilizou os mesmos parâmetros de síntese que apresentou maior  $T_c$  do trabalho de Pinto [33]. E para induzir a fase supercondutora com estrutura cristalina ortorrômbica, Miranda propôs um terceiro tratamento térmico com mesmos parâmetros de síntese exceto pela rampa de resfriamento que foi de 1°C/min. Os resultados obtidos de microscopia eletrônica de varredura indicaram que o tamanho de junção aumentou com o crescimento da temperatura utilizada no processo de calcinação.

Lepich [36], investigou a deposição da cerâmica de Sm-123 em uma base de aço lean duplex UNS S32304. Lepich produziu canais no aço por eletrocorrosão e processo mecânico. O objetivo foi depositar a cerâmica na cava para aumentar sua resistência mecânica. As amostras foram tratadas sobre diversos fluxos de oxigenação. Os resultados levaram a concluir que o método mais produtivo e viável para a fabricação do canal foi o por fresagem. No entanto, nenhuma das amostras produzidas apresentou  $T_c$  acima de 77K.

Com o mesmo objetivo, Oliveira [37] depositou a cerâmica de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  depositada sobre aço 304L. O método para a produção do canal das chapas de aço foi a plainagem adaptado em uma mesa fresadora. Os resultados de medidas térmica (método flash) indicaram que a junção metal/cerâmica apresentou maior valor de difusividade térmica do que a cerâmica pura. Porém, nenhuma das amostras apresentaram  $T_c$  acima de 77K.

Seguindo o desenvolvimento das cerâmicas, Lima [38] propôs adicionar a matriz da cerâmica  $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  o composto antiferromagnético  $Ca_2MnReO_6$ . Lima [38] utilizou algumas concentrações (entre 0% e 1,5% de  $Ca_2MnReO_6$ ) com objetivo de

melhorar a região de contorno de grão do composto Sm-123. Ela concluiu que a adição do composto influenciou diretamente no crescimento dos grãos e na densificação da cerâmica Sm-123, porém nenhuma das amostras apresentou transição supercondutora acima de 77K.

Recentemente, Grippa [39] analisou a cerâmica  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depositada em cava de aço inoxidável AISI 304L. Neste trabalho, Grippa [39] observou que aço favorece o controle de tamanho de grãos da cerâmica que um fato importante para melhorar a percolação da corrente elétrica na cerâmica pensando no dispositivo limitador de corrente de curto circuito.

Diante destes fatos relatados, o objetivo desse trabalho torna-se o desenvolvimento do dispositivo limitador de corrente de curto circuito, controlando os parâmetros de síntese com a finalidade de atingir maiores temperaturas críticas mantendo o controle dos tamanhos de grãos da cerâmica policristalina. No presente trabalho foi proposto a otimização do processo de produção das cerâmicas Y-123 e Sm-123 utilizando algumas rotas de produção para compreender melhor a função do aço no processo de crescimento do grão e as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas supercondutoras.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA SUPERCONDUTORES E AÇOS INOXIDÁVEIS

### 2.1 A TRANSIÇÃO DE FASE

Uma transição de fases do estado normal para o estado supercondutor acontece quando se atinge uma denominada temperatura, chamada de temperatura crítica de transição ( $T_c$ ). Abaixo da  $T_c$ , o material pode assumir três características distintas peculiares, são elas: resistividade elétrica nula, descontinuidade do calor específico e o diamagnetismo perfeito.

### 2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS, TÉRMICAS E MAGNÉTICAS

#### 2.2.1 Resistividade elétrica nula

As primeiras observações desse fenômeno foram feitas por Karmeling Onnes em 1911. Onnes observou que diferente dos materiais comuns que apresentavam uma resistividade residual em baixas temperaturas. Por outro lado, a resistividade elétrica de materiais supercondutores como o mercúrio era nula quando transacionasse para seu estado supercondutor, conforme ilustra a Figura 4. Os resultados foram obtidos através da medição da voltagem elétrica das amostras. Os valores de resistência elétrica encontrados na época eram menores do que  $10^{-4} \Omega$ , que era abaixo da sensibilidade do equipamento usado. Assim não era possível afirmar se a resistividade ( $\rho$ ) realmente se anulava quando no estado supercondutor do material [40].

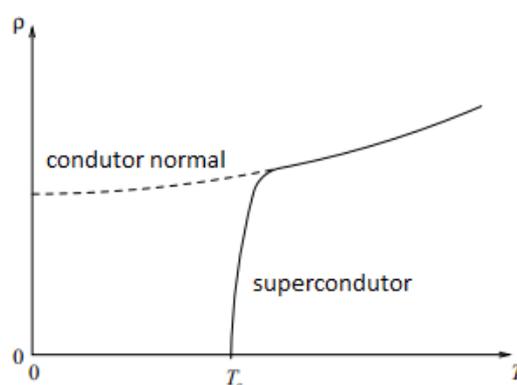


Figura 4 - Comparação entre comportamento da resistividade elétrica entre um condutor comum e um supercondutor. Fonte: Adaptado de Timm [41].

A partir dos resultados do experimento anterior, podemos prever que, em princípio, não é possível provar que a resistência de um material supercondutor se torna nula sob determinadas condições, mas sim muito baixa. Só seria possível encontrar um limite superior da resistência de um supercondutor. Em 1962, Quinn e Ittner, utilizando uma região onde o campo gravitacional era próximo de 1% do campo aplicado no experimento, logo não influenciava nos resultados, provaram que o limite da resistência elétrica máxima, medida e calculada, em um supercondutor era em torno de  $3,6 \times 10^{-23} \Omega \text{cm}$  [42]. O que tornou razoável a afirmativa: a resistividade elétrica de um supercondutor é nula.

### 2.2.2 Descontinuidade do calor específico

Quando ocorre a transição do estado normal para um estado supercondutor, o calor específico é aquela propriedade intensiva que melhor evidencia a existência de uma transição de fase eletrônica abaixo da temperatura crítica do material.

Na modelagem do calor específico de um sólido metálico a baixas temperaturas, há de se considerar duas regiões de análise de temperatura: acima e abaixo da temperatura crítica  $T_c$ .

No modelo convencional de calor específico de um condutor acima da  $T_c$  há duas contribuições que moldam seu comportamento em função da temperatura: a contribuição eletrônica e a da rede cristalina. O calor pode ser então descrito conforme equação 2.1 abaixo indicada.

$$C_v = AT + BT^3, \quad (1)$$

onde os termos “A” e “B” da equação são constantes características de cada material. O termo linear “T” está associado as excitações eletrônicas, e o termo “ $T^3$ ” é associado a vibrações da rede cristalina, e também é conhecido como termo de Debye [43].

Quando o material atinge sua  $T_c$  há ocorrência de uma anormalidade de seu calor específico, conforme ilustrado pela Figura 5 abaixo. Essa anormalidade, conhecida como anomalia do tipo lambda, corrobora com o fato da existência de uma transição de fase em torno desse ponto, levando em consideração que o calor específico é uma propriedade de equilíbrio termodinâmico.

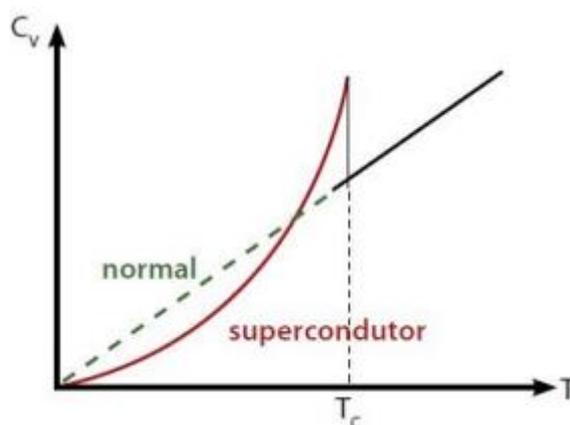


Figura 5 - Comportamento do calor específico em função da temperatura de um material condutor normal e um supercondutor.

Fonte: Adaptado de Pureur [44].

Quando materiais se encontram em temperaturas abaixo da  $T_c$ , como ocorre nos que transacionam para o estado supercondutor, o termo eletrônico do calor específico admite uma forma de curva do tipo exponencial, do tipo:

$$C_v \approx \exp(-\Delta/k_B T), \quad (2)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K). Essas observações relacionam essa transição de fase experimentada por um supercondutor ao comportamento eletrônico do material e confirmam que o estado fundamental supercondutor está separado por dois níveis excitados de energias proibidas de largura  $2\Delta$  [45]. Quando as temperaturas são muito baixas (próximas ao zero absoluto), esse valor de energia " $\Delta$ " se torna muito pequeno quando comparado às energias características do sistema eletrônico dos metais. Isso permite afirmar que a supercondutividade é um fenômeno quântico, que se manifesta em temperaturas muito baixas.

### 2.2.3 Diamagnetismo perfeito

Em um de seus experimentos em 1924, Karmeling Onnes deu início ao entendimento sobre o comportamento magnéticos dos materiais supercondutores [46]. Onnes utilizou uma esfera oca de chumbo, aplicando sobre ela um campo magnético e resfriou-a até abaixo de sua temperatura crítica. Logo após esse procedimento, desligou o campo magnético incidente sobre o material. Observou que correntes superficiais permaneciam no material mesmo após retirar o campo aplicado. Além disso também observou a permanência de um campo magnético provindo da esfera supercondutora.

Somente em 1933, Meissner e Ochsenfeld puderam explicar essa característica provinda do fenômeno da supercondutividade [47]. Os supercondutores são materiais que apresentam campo magnético interno nulo i.e. ( $\vec{B} = 0$ ), sob determinadas condições. Quando um campo magnético é aplicado em um metal em seu estado normal ele permeia completamente a amostra. Se sua temperatura é diminuída até abaixo de da  $T_c$ , ocorre a expulsão das linhas de indução de campo de dentro do condutor, conforme mostra a Figura 6.

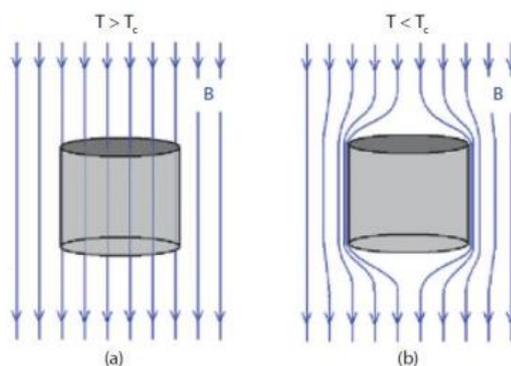


Figura 6 - (a) Efeito Meissner a temperaturas superiores a  $T_c$  (b) Efeito Meissner a temperaturas superiores a  $T_c$ .  
Fonte: Adaptado de Pureur [43].

Para que isso ocorra, é preciso que haja correntes persistentes na superfície do material após a amostra atingir seu estado de supercondutividade. Essas correntes induzidas produzem uma magnetização, de sentido oposto e igual módulo, a qualquer campo magnético aplicado a ele. Uma forma de se demonstrar a presença dessas correntes é através das equações de Maxwell em um meio magnético.

Seja uma corrente total existente, separada em corrente internamente induzida  $\vec{J}_{int}$  e corrente externamente aplicada ao material  $\vec{J}_{ext}$ .

$$\vec{J} = \vec{J}_{int} + \vec{J}_{ext}. \quad (3)$$

Define-se o campo magnético externo aplicado:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{ext}. \quad (4)$$

A magnetização provocada pelas correntes elétricas internas (induzidas) pode ser explicitada como:

$$\nabla \times \vec{M} = \vec{J}_{int}. \quad (5)$$

Seja ainda o campo magnético total igual a  $\vec{B}$ , temos que a relação existente entre os parâmetros de magnetização interna e externa se dá pela forma:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (6)$$

onde  $\mu_0$  é a constante magnética:  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ .

Uma das equações de Maxwell, mostra que:

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (7)$$

São necessárias algumas condições de contorno para suplementar as equações de Maxwell acima.

Considerando que a componente de  $\vec{B}$  perpendicular deve permanecer constante, temos que:

$$\vec{B}_\perp = 0. \quad (8)$$

A outra consideração é que os componentes de H são paralelos à superfície,

$$\vec{H}_\parallel = 0. \quad (9)$$

Para simplificar os cálculos, é considerado que o objeto em estudo é um solenoide infinitamente longo. A corrente externa flui nas espiras do solenoide ao redor do objeto. Nesse caso, o campo  $\vec{H}$  é uniforme dentro do objeto.

$$\vec{H} = I \frac{N}{L} \vec{e}_z, \quad (10)$$

onde  $I$  é a corrente que flui na superfície e  $N$  é a quantidade de espiras em um comprimento  $L$  e  $\vec{e}_z$  é um vetor unitário na direção do eixo do cilindro.

Impondo a condição de Meissner ( $\vec{B} = 0$ ), em conjunto com a equação 6, temos que:

$$\vec{M} = -\vec{H}. \quad (11)$$

Sendo a suscetibilidade magnética:

$$\chi = \left. \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \right|_{\vec{H}=0}. \quad (12)$$

Resolvendo a equação 12 com auxílio da equação 11, encontramos a suscetibilidade magnética de materiais supercondutores é

$$\chi = -1. \quad (13)$$

Quando este valor é negativo, os materiais são denominados diamagnéticos. Estes materiais quando expostos a um campo magnético externo, surge uma magnetização no sentido do campo aplicado mesma intensidade de sentido contrário.

Medir a suscetibilidade magnética de um material é a melhor maneira de se avaliar a supercondutividade de um material. A Figura 7 ilustra a suscetibilidade em função da temperatura de um material, assim a região em que  $\chi$  é negativa, evidencia o diamagnetismo perfeito do material. Essa medida é considerada como evidência da supercondutividade de um corpo.

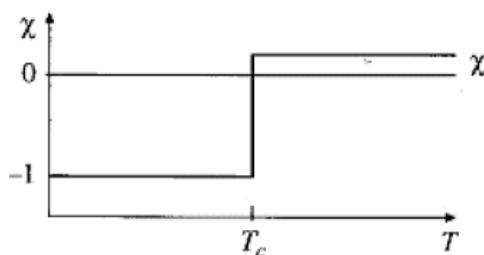


Figura 7 - Suscetibilidade magnética  $\chi$  de um supercondutor em função da temperatura. Acima de  $T_c$ , temos o estado normal do material. Abaixo de  $T_c$ , temos  $\chi = -1$  evidenciando o diamagnetismo perfeito.

Adaptado de Annet [48].

### 2.3 SUPERCONDUTIVIDADE TIPO I E TIPO II

No que diz respeito ao comportamento dos supercondutores na presença de campo magnético, podemos classifica-los como do Tipo I ou do Tipo II.

Nos supercondutores do tipo I, o campo interno  $B$  do supercondutor permanece zero, até que atingido o campo crítico ( $H_c$ ) a supercondutividade é destruída. A Figura 8 (a) ilustra esse comportamento, onde para quaisquer campos magnéticos aplicados com módulo menor do que  $H_c$ , a magnetização do material é  $\vec{M} = -\vec{H}$ . Ao chegar à um campo crítico igual ao  $H_c$  a magnetização vai à zero, fazendo o material voltar ao seu estado normal.

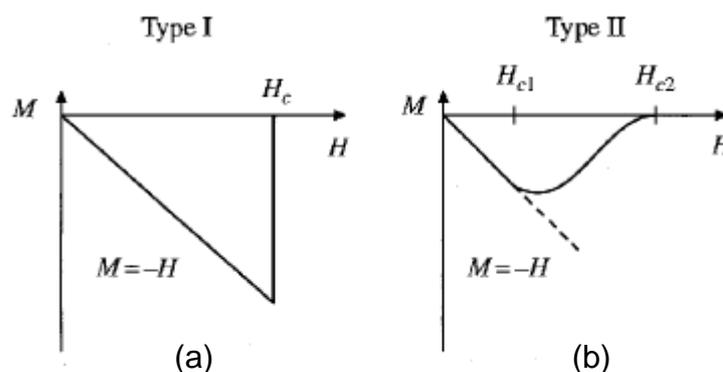


Figura 8 - Magnetização ( $M$ ) em função do campo externo aplicado ( $H$ ) de supercondutores do tipo I (a) e do tipo II (b). Adaptado de Annet [47].

Nesse segundo caso, alguns supercondutores apresentam dois campos críticos: um campo crítico inferior ( $H_{c1}$ ) e campo crítico superior ( $H_{c2}$ ). Para pequenos valores de campo aplicado, prevalece o efeito Meissner, logo a indução magnética  $B$  no interior da amostra é zero, devido à magnetização contrária gerada pelo estado supercondutor. Uma vez excedido o campo crítico  $H_{c1}$ , uma parte do fluxo magnético penetra em pontos distintos da amostra. Ao aumentar ainda mais o campo externo e atingir o campo  $H_{c2}$ , o material transiciona do estado supercondutor para a seu estado normal. A Figura 8 (b) ilustra tal comportamento.

Percebe-se que entre os campos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  há uma região instável formada nesses materiais. A região de instabilidade termodinâmica entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  é explicada por Abrikosov [49]. Em seu artigo ele provou que o campo magnético em supercondutores do tipo II pode entrar em seu interior em forma de vórtices. Cada vórtice consiste em

uma região de supercorrente circulante em torno de um núcleo central, que voltou ao estado normal, enquanto todo o seu redor ainda está no estado supercondutor. O campo magnético penetra através desses núcleos formados, causando assim a magnetização parcial da amostra que causa essa instabilidade e perda gradual da magnetização do material.

## 2.4 A TEORIA DE LONDON

Em 1935, surgiu a primeira teoria fenomenológica que descrevia as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores a partir das leis de Maxwell e com uma solução que descreve o efeito Meissner. Os irmãos Fritz e Hans London [5] propuseram uma teoria quantitativa que se baseava em um modelo de dois fluidos. Eles assumiram que quando há ocorrência da supercondutividade em um material, a densidade de elétrons desse corpo se divide em duas partes: os elétrons normais e os elétrons supercondutores, sendo os últimos responsáveis pela supercondutividade. Existiriam então uma densidade total de elétrons dada por  $n = n_n + n_s$  onde  $n_n$  seriam os elétrons normais e  $n_s$  os elétrons supercondutores.

O modelo previa que os elétrons normais continuariam ainda a obedecer à lei de Ohm.

$$\vec{J}_n = \sigma_n \vec{E}, \quad (14)$$

$\vec{J}_n$  seria o vetor densidade de corrente elétrica,  $\sigma_n$  seria a condutividade elétrica e  $\vec{E}$  o vetor campo elétrico. Governados ainda pela lei de Drude.

$$\sigma_n = \frac{e^2 n_s \tau}{m}, \quad (15)$$

onde  $e$  seria a carga do elétron e  $\tau$  o tempo livre médio de um portador de carga.

Já os elétrons supercondutores estariam livres, não seriam espalhados por impurezas ou vibrações da rede. Logo, eles seriam acelerados pelo campo elétrico presente e sua equação de movimento seria dada pela 2ª lei de Newton.

$$m \cdot \left( \frac{d\vec{v}_s}{dt} \right) = e \cdot \vec{E}, \quad (16)$$

em que  $v_s$  seria a velocidade e  $m$  a massa dos elétrons supercondutores. O termo  $e \cdot \vec{E}$  estaria somente associado à força elétrica resultante, pois não haveria forças resistivas. Desta forma a densidade total de elétrons que atravessam a amostra seria:

$$\vec{J}_s = n_s e \vec{v}_s. \quad (17)$$

Derivando ambos os lados da equação 17, temos que:

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = n_s e \frac{d\vec{v}_s}{dt}. \quad (18)$$

Comparando a equação 18 com a equação 16, chega-se a 1ª equação de London:

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E}. \quad (19)$$

Em todo esse desenvolvimento, foi assumindo que  $n_s$  e  $n_n$  são ambos uniformes (constantes no espaço) e estacionários (constantes no tempo). Esta é uma séria restrição da teoria de London, que só seria superada pela teoria de Ginzburg-Landau abordada em tópico posterior.

Para determinar a segunda equação de London, tomamos o rotacional ambos os lados da equação 19:

$$\frac{d}{dt} (\vec{\nabla} \times \vec{J}_s) = \frac{n_s e^2}{m} (\vec{\nabla} \times \vec{E}), \quad (20)$$

mas pela lei de Faraday-Lenz:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (21)$$

Substituindo a equação 21 na equação 20:

$$\frac{d}{dt} (\vec{\nabla} \times \vec{J}_s) = - \frac{n_s e^2}{m} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (22)$$

Integrando ambos os lados em função do tempo:

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s = - \frac{n_s e^2}{m} \vec{B} + C(\vec{r}). \quad (23)$$

O termo  $C(r)$  representa a constante de integração em cada ponto  $r$  dentro do supercondutor. A constante  $C(r)$  deve ser determinada por condições iniciais de contorno. Inicialmente, um supercondutor sem campo externo aplicado tem  $\vec{J}_s = 0$  e  $\vec{B} = 0$ , logo  $C(r) = 0$ . Para explicar o efeito Meissner, os irmãos London postularam

que  $C(r) \equiv 0$  independente do histórico do sistema. Surge então, a segunda equação de London:

$$\vec{\nabla}_x \vec{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B}. \quad (24)$$

Utilizando a seguinte equação de Maxwell:

$$\vec{\nabla}_x \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_s, \quad (25)$$

Substituindo a equação 25 na segunda equação de London, chega-se a seguinte equação de campo magnético em um material supercondutor:

$$\vec{\nabla}_x \vec{\nabla}_x \vec{B} - \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \vec{B} = 0. \quad (26)$$

Levando em consideração a seguinte identidade vetorial:

$$\vec{\nabla}_x \vec{\nabla}_x \vec{B} = \nabla^2 \vec{B} + \nabla(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}). \quad (27)$$

Pela lei de Gauss  $\nabla_x \vec{B} = 0$  (não há monopólios magnéticos):

$$\vec{\nabla}_x \vec{\nabla}_x \vec{B} = \nabla^2 \vec{B}. \quad (28)$$

Então substituindo a equação 28 na equação 26:

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \vec{B} = 0. \quad (29)$$

Surge então um novo termo  $\lambda_L$ , conhecido como comprimento de penetração de London:

$$\lambda_L = \left( \frac{m_s}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

Considerando o caso unidimensional, a equação 29 rearranjada, se torna:

$$\frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}, \quad (31)$$

Equação 31 cuja solução é do tipo:

$$\vec{B} = \vec{B}_{apl} e^{\frac{-x}{\lambda_L}}. \quad (32)$$

Logo, a solução do tipo exponencial indica que o campo magnético decresce exponencialmente com a distância, à medida que o campo penetra no material supercondutor. A figura abaixo demonstra o comportamento do campo próximo e ao adentrar ao corpo de prova. Essa atenuação ocorre expressivamente em uma fina camada  $\lambda_L$  (comprimento de penetração de London). O resultado obtido acima corrobora a existência do efeito Meissner indicando que o campo magnético tende a ser nulo no interior da amostra.

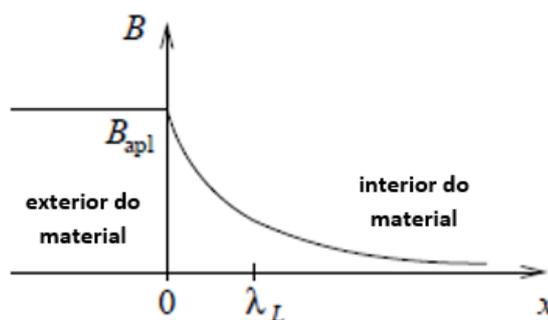


Figura 9 - Penetração do campo magnético no interior de um material supercondutor. Adaptado de Timm [40].

## 2.5 O MODELO DE GINZBURG-LANDAU

O modelo de Ginzburg e Landau, desenvolvido em 1950, utilizou conceitos da mecânica quântica para descrever a transição de fase supercondutora de um material [50]. O trabalho se baseou em uma abordagem termodinâmica do fenômeno, e foi inicialmente introduzida como uma teoria fenomenológica. A abordagem dos irmãos London (descrita no capítulo anterior) reconhecia a existência da supercondutividade, mas não conseguia explicá-la.

O modelo se desenvolveu a partir de uma análise geral da teoria das transições de fase de segunda ordem que Landau desenvolveu na época de 1930. Neste trabalho, Landau descreveu que transições de fase de segunda ordem envolviam mudanças na simetria do sistema. E em princípio, isso poderia apontar em mudanças de quaisquer direções diferentes, cada uma com a mesma energia, mas o sistema escolhia espontaneamente uma específica.

### 2.5.1 A teoria de transição de fase termodinâmica

No modelo de Ginzburg-Landau as transições de fase são caracterizadas por um parâmetro de ordem  $\Psi$ . No estado normal, acima da  $T_c$ , o valor de  $\Psi$  é zero. No estado supercondutor, abaixo de  $T_c$ , seu valor é diferente de zero. Portanto, o parâmetro obedece a seguinte função:

$$\Psi = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \Psi(T), & T < T_c \end{cases} \quad (33)$$

Ginzburg e Landau consideraram que o parâmetro de ordem poderia ser um número complexo, imaginando-o como uma função de onda macroscópica. Na época da pesquisa, não era tão claro o significado físico desse número complexo. O que seria somente melhor compreendido com o desenvolvimento da teoria BCS (será tratada no próximo capítulo).

A teoria assumiu que a energia livre do supercondutor dependia suavemente do parâmetro  $\Psi$ . Pelo fato de a energia livre ser um número real e o parâmetro  $\Psi$  ser um número complexo, a energia dependeria então do módulo do parâmetro  $|\Psi|$ . Além disso, como  $\Psi$  é igual a zero na  $T_c$ , pode-se expandir a energia livre em uma série de Taylor em função de  $|\Psi|$ . Para temperaturas próximas à  $T_c$ , somente os dois primeiros termos, da expansão, seriam necessários. Então a densidade de energia livre  $f = F/V$  seria:

$$f_s(T) = f_n(T) + a(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\Psi|^4, \quad (34)$$

onde  $F$  seria a energia livre e  $V$  o volume.  $f_s(T)$  e  $f_n(T)$  são as densidades de energia livres do estado supercondutor e do estado normal, respectivamente. Os parâmetros  $a(T)$  e  $b(T)$  são, em geral, parâmetros fenomenológicos dependentes da temperatura. Assumiu-se que  $b(T)$  seria positivo, caso contrário, teriam que expandir a série de Taylor para constantes acima de  $|\Psi|^6$ , tornando o problema muito mais complexo.

Ginzburg e Landau impuseram condições de contorno e geometria regular para a amostra supercondutora que não serão detalhadas nesta dissertação por estar fora do escopo do trabalho. Mas é apresentado o resultado da modelagem. Eles encontraram a energia de condensação do supercondutor, ou seja, a energia necessária para surgir a supercondutividade:

$$f_s(T) - f_n(T) = -\frac{\dot{a}^2(T - T_c)^2}{2b} = -\mu_0 \frac{H_c^2}{2}. \quad (35)$$

Observa-se que a equação 35 é negativa o que indica que a energia livre do estado supercondutor é menor do que do estado normal abaixo de  $T_c$ .

A partir dessa energia livre, podemos obter outros parâmetros físicos relevantes como a entropia e o calor específico. Diferenciando  $f$  em relação a  $T$ , temos a entropia por unidade de volume,  $s=S/V$ , abaixo da  $T_c$ :

$$s_s(T) - s_n(T) = -\frac{\dot{a}^2}{b}(T - T_c). \quad (36)$$

Para o ponto crítico  $T_c$ , não existe descontinuidade na entropia, ou calor latente. Isso confirma que o modelo de Ginzburg-Landau corresponde à uma transição termodinâmica de segunda ordem.

### 2.5.2 O modelo para sistemas não homogêneos

No modelo para sistemas não homogêneos, Ginzburg e Landau admitiram a possibilidade de situações espacialmente não uniformes. Isto é, o parâmetro de ordem poderia depender de sua posição,  $\Psi(r)$ . Com essa possibilidade, a densidade de energia livre seria:

$$F_s = F_n(T) + \int \left( a(T)|\Psi(r)|^2 + \frac{b(T)}{2}|\Psi(r)|^4 + \gamma|\nabla\Psi(r)|^2 \right) d^3r. \quad (37)$$

Percebe-se que a função  $F_s$  é uma função de  $\Psi(r)$ . Como o parâmetro de ordem  $\Psi(r)$  é considerado uma função de onda macroscópica para o estado supercondutor e o gradiente de  $\Psi(r)$  é considerado um termo cinético, utiliza-se uma analogia à equação de Schrödinger para definir que:

$$\gamma = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \quad (38)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva do sistema quântico.

Considerando uma simplificação de modelo, omitindo manipulações algébricas e considerando o eixo  $x$  como a fronteira da região de estado normal (onde  $\Psi(r)=0$ ) com

da região supercondutora (onde  $\Psi(r)$  é contínuo). É possível propor a equação de Schrödinger para o sistema:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + a(T)\Psi(x) + b(T)\Psi^3(x) = 0. \quad (39)$$

Para  $x > 0$ , temos a condição de contorno  $\Psi(0) = 0$ . A solução da equação 39 será:

$$\Psi(x) = \Psi_0 \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}\right), \quad (40)$$

Onde  $\Psi_0$  é o parâmetro de ordem uniforme e  $\xi(T)$  é definido como:

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*a(T)}}, \quad (41)$$

Onde  $\xi$  é conhecido como comprimento de coerência de Ginzburg-Landau. Esse parâmetro é de fundamental importância para os materiais supercondutores, pois mede a distância da superfície que o parâmetro de ordem  $|\Psi(x)|$  torna-se  $\sqrt{-\frac{a}{b}} = \Psi_0$ , conforme ilustra a Figura 10.

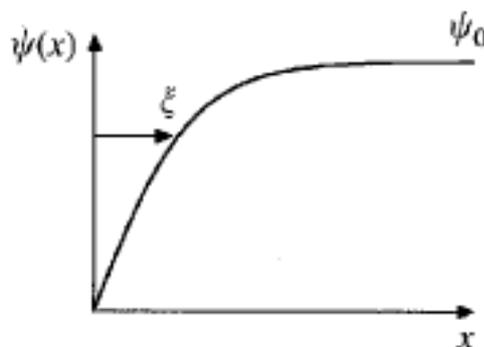


Figura 10 - Parâmetro de ordem de um supercondutor próximo a sua superfície. Fonte: Annet [47].

### 2.5.3 O modelo GL na presença de campo magnético

Até agora todo o equacionamento para a demonstração da teoria de GL foi desenvolvida sem considerar a presença de um campo magnético exterior sobre o corpo. Considerando agora a ação desse campo magnético, ele afetaria o parâmetro de ordem  $\Psi(x)$  como se fosse uma função de onda para partículas magnéticas

carregadas, aplicando uma substituição do momento canônico pelo momento linear do sistema:

$$\frac{\hbar}{i}\nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla - qA. \quad (42)$$

O parâmetro  $A$  é o vetor potencial magnético. Além disso, na energia livre total do sistema, deve-se considerar também um termo relativo à energia eletromagnética do campo  $B$ , então a equação 39 se torna:

$$F_s = F_n(T) + \int \left( a(T)|\Psi(r)|^2 + \frac{b(T)}{2}|\Psi(r)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i}\nabla - qA \right) \Psi(r) \right|^2 \right) d^3r + \frac{1}{2\mu_0} \int B^2(r) d^3r. \quad (43)$$

Resolvendo a equação diferenciando com relação à  $\Psi(r)$  e  $\Psi^*(r)$ , chega-se a equação não linear de Schrödinger, com um termo adicional contendo  $A$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \nabla - \frac{qi}{\hbar}A \right)^2 \Psi(r) + (a + b|\Psi(r)|^2) \Psi(r) = 0. \quad (44)$$

Diferenciando a energia total livre  $F_s$  em função do vetor  $A$ , chega-se à equação da supercorrente:

$$j_s = -\frac{q\hbar i}{2m^*} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{q^2}{m^*} |\Psi|^2 A, \quad (45)$$

que é uma equação mais geral se comparada a equação obtida pela teoria de London. Se consideramos ainda uma aproximação uniforme de  $\Psi(r)$ , a equação descrita acima se torna:

$$j_s = -\frac{q^2 |\Psi|^2}{m^*} A. \quad (46)$$

A equação 46 corrobora com a equação da densidade de corrente obtida por London alguns anos antes, reforçando assim a validade da teoria de London.

## 2.6 A TEORIA BCS

A primeira teoria microscópica da supercondutividade foi publicada em 1957 por John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer [8]. A teoria BCS, como ficou conhecida, descreveu importantes fenômenos experimentais. Um desses fenômenos explicados

foi o efeito isótopo, que revelou uma dependência da massa isotópica (número de nêutrons mais número de prótons) com a temperatura crítica do material [51]. Em geral, a temperatura crítica é inversamente proporcional à massa isotópica:

$$T_c \propto \frac{1}{M^\alpha}. \quad (47)$$

Foi previsto também na pesquisa, que o expoente da massa do isótopo  $\alpha$ , seria igual a  $\frac{1}{2}$ . O resultado foi convincente para uma maioria de materiais supercondutores conforme pode ser visto na Tabela 2 abaixo. Porém, algumas exceções surgiram, principalmente nos metais de transição molibdênio (Mo) e ósmio (Os). Eles apresentaram um efeito reduzido nessa relação. Alguns outros sistemas, como o supercondutor de alta temperatura  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , o efeito isótopo se mostrou nulo.

*Tabela 2 - Efeito isótopo em alguns elementos e sistemas supercondutores.*

Elemento/Sistema	$T_c$ (K)	$\alpha$
Hg	4,2	0,50
Pb	7,2	0,50
Mo	0,9	0,33
Os	0,65	0,20
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	90	0,0

Fonte: Adaptado de De Launay [52].

Outra previsão da teoria BCS foi a descoberta de um gap de energia igual a  $2\Delta$  que se apresenta na região da energia livre de Fermi. Esse gap de energia situado no ponto de energia de Fermi, funciona de forma contrária ao gap do intervalo de banda de um semiconductor ou isolante, não impedindo assim a condução elétrica. Esse parâmetro  $\Delta$  encontrado, possibilitou Gor'kov [53], em 1960, de utilizar a teoria BCS para derivar as equações de Ginzburg-Landau e propor uma explicação microscópica para o parâmetro de ordem  $\Psi$ . Essa análise permitiu Gor'kov descobrir uma relação direta entre  $\Psi$  com o gap  $\Delta$  encontrado.

Por fim, a teoria BCS ficou conhecida por apresentar três resultados principais. O primeiro deles, foi que as forças de interação entre elétrons podem se portar de forma atrativa em vez de repulsiva. Essa anormalidade é explicada pelo acoplamento entre os elétrons e os fônons da rede cristalina do material. A outra proposição, conhecida como o problema de Cooper, foi considerado um sistema simples em que apenas dois elétrons ocupassem uma superfície fora da região da energia de Fermi. E mesmo

após essa avaliação, a força, mesmo que fraca, continuava do tipo atrativa. Por último Schrieffer desenvolveu uma função de onda de partículas (elétrons), no qual todos os elétrons próximos ao nível de Fermi estariam emparelhados. O gap  $\Delta$  de energia encontrado estaria relacionado a esses elétrons, pois seria a energia necessária para dividir o emparelhamento dos elétrons sobre essa condição anômala.

## 2.7 CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS AVANÇADAS

Após a primeira observação, em 1911, da supercondutividade no mercúrio em temperaturas menores que 4 K, muito tempo decorreu até que quase 70 anos depois fosse atingida a temperatura de 23 K, com o composto  $Nb_3Ge$ . Após essa descoberta, houve uma revolução nos campos de pesquisa no início de 1986, quando Muller e Bednorz anunciaram a supercondutividade de um material composto por lantânio, bário, cobre e oxigênio o  $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-\gamma)}$  (LBCO) [11]. Os pesquisadores da IBM descobriram que o composto LBCO apresentava a transição supercondutora à uma temperatura de aproximadamente 30K, pois observaram sua resistividade elétrica tendendo a zero nessa região. Referenciaram inicialmente suas amostras como “perovskitas deficientes em oxigênio com compostos de cobre de diversas valências”.

Perovskitas são compostos que apresentam estruturas cristalinas do tipo  $ABO_3$ , conforme ilustra a figura abaixo. Os elementos A e B são geralmente cátions metálicos e o O, é o elemento oxigênio. Cerca de 90% dos elementos metálicos da tabela periódica são estáveis em sua estrutura, o que leva a serem amplamente estudadas.

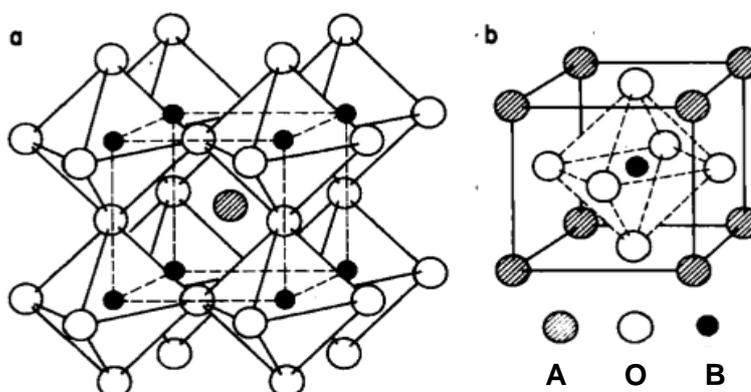


Figura 11 - Estrutura cristalina de perovskita ideal  $ABO_3$ : (a) Cátion A no centro da estrutura (b) Cátion B no centro da estrutura. Fonte: Adaptado de Tejuca [53].

Sua estrutura é similar ao  $\text{CaTiO}_3$ , primeiro mineral a ser descoberto com essa estrutura e que deu origem ao nome desse grupo de compostos. As perovskitas são largamente estudadas devido sua infinidade de propriedades peculiares apresentadas, dentre elas elétricas, dielétricas, ferroelétricas, supercondutoras magnéticas e óticas [54]. Segue na Tabela 3 alguns exemplos mais específicos de aplicações de perovskitas.

*Tabela 3 - Aplicações de perovskitas.*

Aplicação	Perovskita
Supercondutores	$\text{LaBaCuO}_4$ ; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Sensores de NOx	$\text{LaFeO}_3$
Resistores	$\text{BaRuO}_3$
Dielétrico de micro-ondas	$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ; $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$
Ressonadores dielétricos	$\text{BaZrO}_3$
Eletrodos condutores	$\text{SrRuO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$

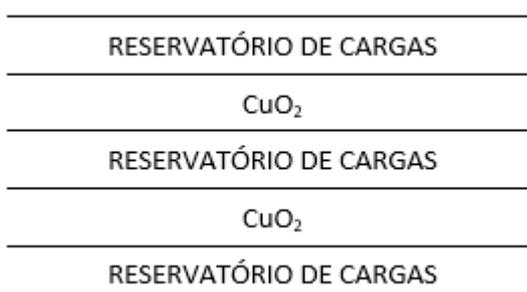
Fonte: Adaptado de Bhalla [55].

Essa diversidade de propriedades é sustentada por algumas características específicas dessas estruturas, são algumas delas: perovskitas são materiais estáveis à altas temperaturas, apresentam defeitos nos sítios de sua estrutura, são compostas de íons de metal de transição com estado de valência incomum e apresentam alta mobilidade dos íons de oxigênio, que acarreta aos chamados oxigênios não estequiométricos [56].

A reação de estado sólido é a técnica mais utilizada para o preparo desse tipo de material. Nessa técnica utiliza-se a mistura de óxidos dos materiais base para a composição final da perovskita. Leva-se a mistura a determinadas temperaturas até que a estrutura final seja formada. Essas técnicas que utilizam de altas temperaturas são essenciais no preparo de perovskitas com morfologias especiais, como monocristais ou filmes finos. Por ser o método mais utilizado no preparo de materiais cerâmicos, a técnica é conhecida no meio científico como “método cerâmico” [57].

No mesmo ano da descoberta da supercondutividade do composto supercondutor LBCO, pelos pesquisadores Bednorz e Muller, os mesmos cientistas publicaram um composto supercondutor que substituíu o elemento bário (Ba) do LBCO pelo elemento estrôncio (Sr). Isso elevou a temperatura crítica do material para 40 K. A estrutura

formada é caracterizada pela disposição em camadas de planos atômicos paralelos. Denominados de cupratos, esses materiais apresentam camadas com composição de  $\text{CuO}_2$ , que garantem as propriedades eletrônicas da fase normal do material e também são responsáveis pelo estado supercondutor. As outras camadas que intercalam, são formadas por planos contendo lantânio (La), bário (Ba) ou estrôncio (Sr), e atuam como reservatórios de cargas. A figura abaixo ilustra a disposição da estrutura cristalina desse composto [4].



*Figura 12 - Estrutura cristalina esquematizada de um cuprato. Os planos atômicos contendo  $\text{CuO}_2$  são responsáveis pelas propriedades eletrônicas, dentre elas a supercondutividade do material.*

Como consequência da descoberta de Muller e Bednorz, pesquisadores liderados por C. W. Chu, desenvolveram em 1987 o conhecido composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  ou  $\text{YBaCuO}$ . O sistema de estrutura ortorrômbica, apresentou  $T_c$  de aproximadamente 92K sob campos magnéticos críticos que variaram de 80 T até 180 T [13]. Uma das características desse composto é que os átomos de cobre desempenham dois papéis diferentes. O primeiro papel é desempenhado pelos átomos de cobre das camadas condutoras formados por  $\text{CuO}_2$ . A carga iônica desses elementos é que controla a supercondutividade do sistema. O segundo papel é desempenhado por átomos de cobre localizados na camada de reservatórios de carga, formando cadeias “Cu-O-Cu-O...”. Essa localização incomum deu origem ao termo, “cadeias de Cu-O” para identificar essa parte da estrutura [4].

Existe uma forte correlação entre a temperatura crítica de transição supercondutora e o estado de oxidação de elemento cobre na estrutura do YBCO. Um valor de oxidação igual a  $\text{Cu}^{+2,2}$  do cobre, garante uma estequiometria ideal de  $\text{O}_{6+x}$ , assegurando o material a apresentar altas temperaturas críticas, conforme ilustra a figura abaixo. Uma redução de sete, para seis, na estequiometria do oxigênio leva à uma distribuição homogênea do oxigênio na amostra e a estrutura passa de ortorrômbica para tetragonal [58]. A fase tetragonal não é supercondutora, tornando a estequiometria

correta da amostra fator fundamental na preparação de um sistema supercondutor de alta temperatura.

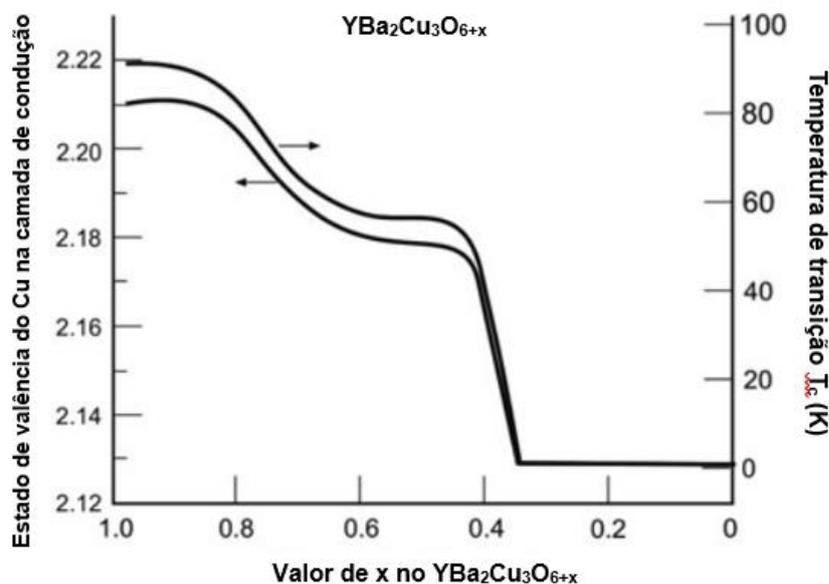


Figura 13 - Temperatura crítica em função do número de valência do O de um sistema  $\text{YBaCuO}$ . A temperatura crítica diminui à medida que o teor de oxigênio diminui de 7 para 6. Adaptado de Sharma [58].

Diversas pesquisas direcionaram-se para sistemas do tipo  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ . O elemento denominado “RE” é uma variação dos chamados terras raras (*rare earth*), são eles: La, Ce, Sc, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. A substituição desses elementos é possível devido á igualdade de seus números de oxidação e da semelhança de seus raios iônicos, garantindo assim a estabilidade da ligação química [59]. Outras substituições também são frequentes, trocando-se o elemento Ba por alcalinos terrosos e o Cu por metais de transição. Esses mecanismos de substituição visam produzir novos sistemas com propriedades estruturais, químicas e físicas distintas [60].

Um caso particular é quando há a substituição do elemento ítrio (Y) pelo samário (Sm) gerando estruturas do tipo  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (Sm-123). Esse mecanismo permite se atingir maiores temperaturas e densidades de correntes críticas sob campos magnéticos elevados [61]. Corroborando com essa afirmação, pesquisadores da universidade de Vienna, na Áustria, e da Coréia do sul determinaram em 2009 que a substituição do  $\text{YBaCuO}$  por  $\text{SmBaCuO}$  (troca de íons de  $\text{Y}^{+3}$  por  $\text{Sm}^{+3}$ ) aumentou de 2 a 3 Teslas, o campo magnético externo crítico máximo aplicado, sob temperaturas de ebulição do nitrogênio líquido [62].

Sistemas compostos do tipo Sm-123 apresentam dois planos atômicos que contêm Cu e são não equivalentes. São planos formados por Cu-O-Cu e CuO<sub>2</sub> similares aos de estrutura YBaCuO. Esses planos são formados por 3 tipos de perovskitas BaCuO<sub>3</sub>, SmCuO<sub>2</sub> e BaCuO<sub>2</sub>, que se arranjam de forma representada na figura abaixo [63].

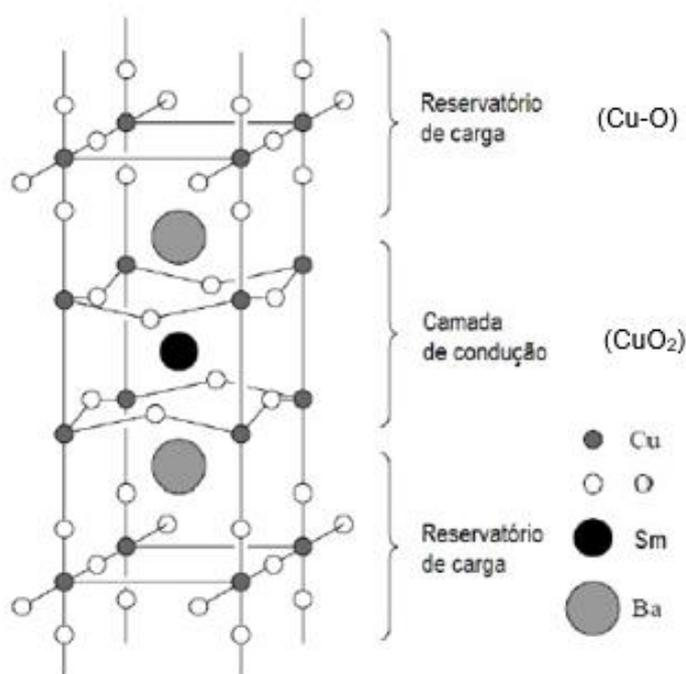


Figura 14 - Estrutura cristalina do tipo ortorrômbica do sistema SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

Adaptado de Capucho [63].

Qualquer modificação nos planos de CuO<sub>2</sub> influencia negativamente a estrutura eletrônica, a densidade de corrente e a mobilidade dos portadores de carga e, portanto, suprime a supercondutividade do sistema [64].

Na preparação de amostras supercondutoras de altas temperaturas, a texturização do material tornou-se objeto de estudos recentes. Texturizar o material permite a orientação preferencial dos grãos, levando a atingir maiores densidades de correntes críticas. O processo de solidificação é um dos possíveis caminhos para se obter a texturização de amostras supercondutoras, intensificando suas propriedades [65].

A texturização à quente dos compostos do tipo RE-123<sup>1</sup>, é o processo mais promissor quando se deseja alcançar altas densidades de corrente crítica. Nessa técnica os compostos precursores têm que ser escolhidos rigorosamente pois influenciam diretamente na microestrutura final e no mecanismo de crescimento de grãos. Conseqüentemente, estes parâmetros irão afetar fortemente as propriedades elétricas da amostra supercondutora [66].

O processo ocorre quando são atingidas temperaturas acima do ponto peritético do material, levando-o a fusão. Durante a fusão, são formados compostos intermediários como o  $Y_2BaCuO_5$  (Y211), que reagem com frentes de crescimento de YBCO, formando a fase supercondutora  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [67].

Resultado da fusão é a formação de um composto de estrutura tetragonal que não demonstra a transição supercondutora, o RE-123 tetragonal. Há necessidade então da oxigenação da amostra para que ocorra a transição da fase tetragonal (não supercondutora) para a fase ortorrômbica (supercondutora). Devido às baixas taxas de difusão do oxigênio nessa fase, é necessária uma longa exposição das amostras à uma atmosfera rica em oxigênio para que a difusão ocorra [68].

## 2.8 PROPRIEDADES DOS AÇOS AISI 316L

Aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono que contém um mínimo de 12% de cromo (Cr), quantidade necessária para evitar a corrosão uniforme, consequência da formação de uma camada de óxidos em atmosferas com humidade e poluição [69]. Uma camada protetora é formada, composta por uma fina película de óxido de cromo invisível e aderente à superfície do metal. Essa película é a responsável pela proteção contra a corrosão do metal inoxidável.

Historicamente, os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua microestrutura presente, sendo assim classificados como ferríticos, austeníticos e martensíticos. Essas estruturas são obtidas manipulando a composição química das ligas formadas. Por exemplo, aços austeníticos apresentam consideráveis

---

<sup>1</sup> RE representa os metais terras raras (*rare earths*). São compostos por 17 elementos da tabela periódica, dentre eles samário (Sm) e o Lantânio (La). O termo 123 se refere a composição dos elementos do composto, por exemplo:  $SmBa_2Cu_3O_7$

quantidades de níquel, que é um precipitador da fase austenítica, e molibdênio, que tem a finalidade de aumentar a resistência à corrosão localizada [70].

Segundo classificação prevista em norma ABNT NBR 5601, os aços inoxidáveis são divididos, a grosso modo, em dois grandes grupos [71]. A série 400 que são da classe ferríticos com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Com composição básica de ferro e cromo, são considerados aços magnéticos, não tornando o material mais adequado ao projeto. A magnetização do aço poderia concorrer com a magnetização da cerâmica, levando à uma possível perda do seu estado supercondutor. A série 300 são os da classe dos austeníticos, com estruturas cristalinas do tipo cúbicas de faces centradas (CFC), formados basicamente por ferro, cromo e níquel. São considerados não magnéticos (magnéticos apenas sob algumas circunstâncias), tornando-os mais suscetíveis a serem usados no projeto.

Os aços inoxidáveis austeníticos formam o maior grupo de aços classificados por sua microestrutura. Apresentam boa resistência à corrosão, conformabilidade e soldabilidade. São amplamente aplicáveis em ambientes criogênicos devido sua excelente resistência mecânica à baixas temperaturas, não sofrendo assim com grandes problemas com a zona de transição dúctil-frágil [69] [70]. Essa característica de garantia de propriedades mecânicas à baixas temperaturas, torna essa classe de aços um ótimo candidato a ser utilizado como base de aço no projeto do trabalho desenvolvido.

Os aços austeníticos do tipo 316L são aços com composição de cromo entre 16% e 18%, níquel entre 10% e 14% e o termo "L" que é apresentado ao final do nome se refere à baixa quantidade de carbono, no máximo 0,03% de peso [71]. Por apresentarem estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC), mesmo em baixas temperaturas garantem a manutenção de sua dureza e ductilidade [72]. Também não perdem sua resistência mecânica à altas temperaturas como acontece com os inoxidáveis ferríticos, sendo assim, aços inoxidáveis austeníticos são de extensa utilização em ambientes de condições extremas e elevadas solicitações mecânicas de trabalho.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DA BASE DE AÇO INOXIDÁVEL 316L

A escolha do protótipo da base de aço inoxidável foi refinada ao longo de estudos anteriores realizados por essa linha de pesquisa [36]. A ideia foi produzir uma cava em uma chapa fina com dimensões apropriadas para receber a cerâmica supercondutora. A figura 15 mostra de forma representativa o projeto e as dimensões do corpo de prova de aço inoxidável para a junção com a cerâmica.

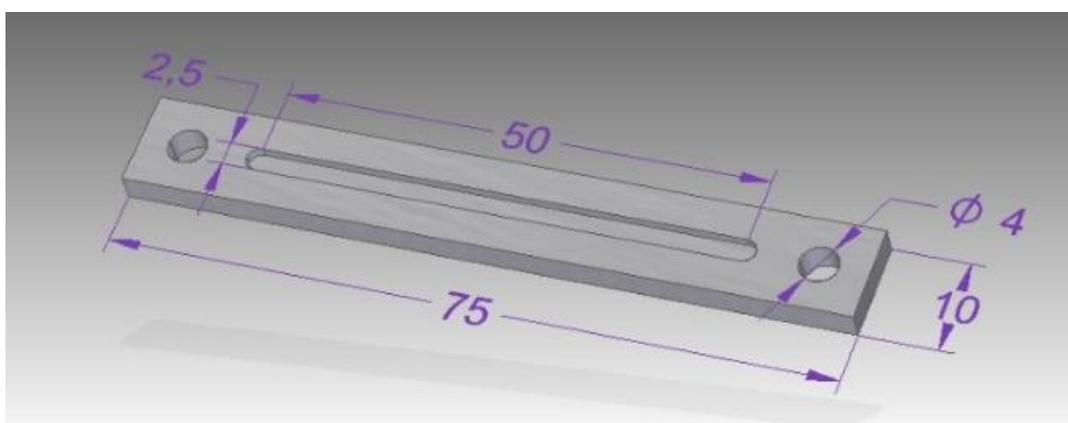


Figura 15 - Ilustração dimensional da base de aço inoxidável do dispositivo.

Para a fabricação do dispositivo foram usadas chapas de aço inoxidável austenítico do tipo 316L laminado com 3 milímetros (mm) de espessura. A composição química dos principais elementos, fornecida pelo fabricante, segue apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química da chapa de aço inoxidável fornecida pelo fabricante.

Elementos	Cr	Ni	C	Mo	Mn	Si	P	Co	Cu
Porcentagem (%)	16,89	10,01	0,02	2,03	1,34	0,43	0,03	0,23	0,12

### 3.1.1 Fresagem e furação

Para o início da fabricação do corpo de prova foram utilizadas duas operações de usinagem, são elas: um fresamento e uma furação. As duas operações foram realizadas na fresadora universal vertical do laboratório de tecnologia mecânica (LabTecMec) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), conforme ilustrada na Figura 16.



*Figura 16 - Fresadora Universal Vertical do Laboratório de Tecnologia Mecânica da UFES.*

Na operação de fresagem, foi utilizada como ferramenta de corte uma fresa de topo de metal duro, 4 cortes, com 2,5 mm de diâmetro. Cabe ressaltar que a cava ficou com uma largura maior do que aqueles apresentados em trabalhos anteriores [36] [37] [39]. O aumento da largura da cava propicia uma maior área de exposição da cerâmica. O acréscimo irá melhorar a incidência do feixe de raios X, quando for analisada posteriormente. Quando a amostra for tratada termicamente a absorção de oxigênio também será favorecida.

Em todos os procedimentos de corte foram utilizados água como fluido de refrigeração. A máquina foi configurada com uma velocidade de avanço horizontal de

13 mm por minuto, com uma rotação de 1100 revoluções por minuto, todos esses procedimentos foram realizados seguindo as recomendações técnicas para a fresagem de aços inoxidáveis do laboratório.

Para melhor garantir a integridade da ferramenta utilizada, na fabricação das cavas foi utilizado um avanço na vertical de 0,25 mm por passe, fazendo-se necessário 4 passes para atingir a profundidade da cava de 1 mm conforme projetado. Segue na tabela 5 as dimensões da cava produzida.

*Tabela 5 - Dimensões físicas da cava fresada.*

Referência	Dimensão
Largura da cava	2,5 mm
Comprimento da cava	50 mm
Profundidade da cava	1 mm



*Figura 17 - Usinagem da cava na chapa de aço inoxidável.*

Dois furos nas laterais da cava foram realizados utilizando uma broca de 4 mm de diâmetro em somente um passe, utilizando água como fluido de refrigeração.

### 3.1.2 Cortes e Polimento

Em etapa seguinte à usinagem e furação, foram realizados cortes nas chapas de aço inoxidável à fim de se chegar as dimensões finais do projeto. Segue na Tabela 6 as dimensões definidas no projeto.

*Tabela 6 - Dimensões físicas da chapa de aço inoxidável.*

Referência	Dimensão
Largura da chapa	10 mm
Comprimento da chapa	70 mm
Espessura da chapa	3 mm

Os cortes foram realizados utilizando o equipamento Labotom-3, uma cortadora da fabricante Struers. Foram utilizados discos de corte da própria fabricante com designação do tipo F3-30-3-L, com velocidade de giro de 3450 rotações por minuto (rpm) utilizado em redes elétricas que operam a 60 Hz. A operação foi realizada com utilizando água mais fluido de corte como meio refrigerante. Isso foi necessário para que o aquecimento devido à operação não interferisse nas propriedades cristalográficas do metal de base. Segue na Figura 18 uma imagem do procedimento realizado.



*Figura 18 - Corte dimensional da chapa de aço inoxidável.*

Todos os corpos de prova foram preparados superficialmente utilizando os processos, de lixamento e de polimento com a finalidade de se arranjar melhor a superfície do material que posteriormente possa ser analisado por microscopia.

Primeiro os corpos de prova passaram pelo processo de lixamento superficial, utilizando a máquina politriz semiautomática DP-3 da fabricante dinamarquesa Struers, do laboratório TRICORRMAT da UFES. As peças foram lixadas utilizando lixas d'água dos tipos P120, P220, P320, P500, P800 e P1200, respectivamente. A numeração indica a granulometria das lixas, onde, por exemplo, a P120 é a mais grosseira das lixas e a P1200 é a mais fina. A posição das peças na máquina politriz foram mantidas e entre os lixamentos as peças foram rotacionadas de 180° para garantir a eficiência do processo de lixamento.

O segundo processo foi o de polimento das amostras. A máquina utilizada na operação foi a politriz semiautomática DP-10 da fabricante Struers, do laboratório TRICORRMAT da UFES. O fluido particulado utilizado no processo foi o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). Segue na Figura 19 o resultado final dos corpos de prova depois de lixados e polidos.



*Figura 19 - Base de aço inoxidável conforme previsto em projeto inicial.*

### 3.1.3 Ataque químico do fundo da cava

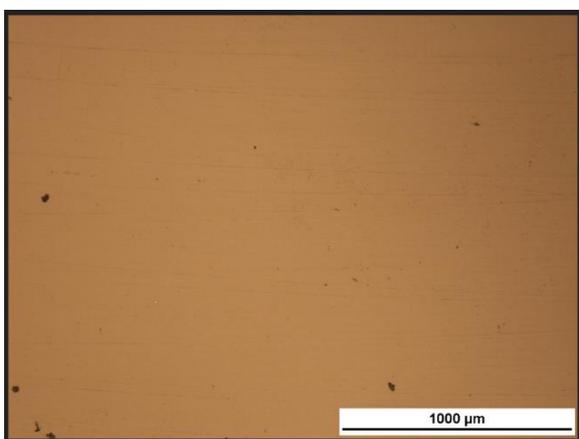
Para garantir uma junção estável da cerâmica na base de aço inoxidável, é necessário garantir que a superfície do fundo da cava usinada apresente rugosidade relativa. Isso é necessário para que a amostra não se desprenda da base em casos de esforços ou vibrações externas.

As superfícies do fundo da cava após o processo de usinagem apresentaram um aspecto grosseiro de granulometria e certa direcionalidade de frisos provocados pela ação da ferramenta, conforme ilustrado na Figura 21. Foi proposto então o ataque químico das cavas utilizando uma fonte de corrente contínua, dois fios, um béquer e ácido sulfúrico diluído (200 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 600 ml de H<sub>2</sub>O). Segue na tabela 7 os parâmetros utilizados para o ataque químico das cavas dos metais.

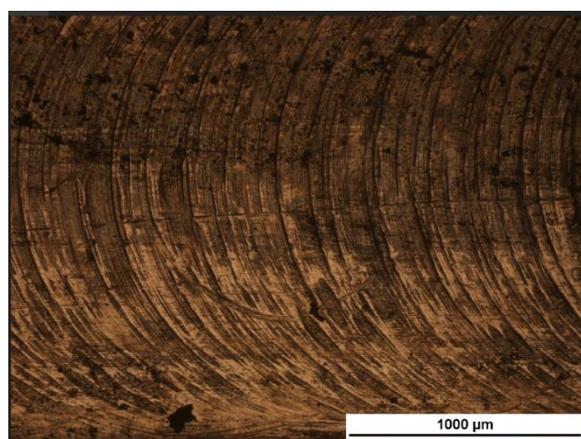
*Tabela 7 - Parâmetros do ataque químico realizado no fundo da cava.*

Parâmetros de ataque químico utilizados	
DDP	2,5 V
Corrente	0,2 A
Tempo	30 min

Para avaliar as condições superficiais, foram realizadas microscopias óticas de uma amostra do metal de base sem a cava e das superfícies das cavas em seu estado bruto e atacadas quimicamente. Segue na Figura 20 a imagem do aço inoxidável sem a cava e na Figura 21 o aço com a cava realizada pelo processo de usinagem.



*Figura 20 - Microscopia ótica da superfície do metal de base.*



*Figura 21 - Microscopia ótica da superfície do fundo da cava.*

A comparação das imagens das microscopias da superfície do metal sem usinagem e do fundo da cava após o processo de usinagem permitem a rugosidade direcional criada devido à ação da ferramenta de corte durante o processo de fresagem utilizado.

O ataque químico realizado garantiu uma rugosidade mais heterogênea da superfície da cava. O processo visa atender as condições propostas no projeto inicial para a união eficaz da cerâmica com o aço inoxidável. As figuras 22 e 23 ilustram o resultado do ataque químico da cava. A Figura 23 ilustra uma amostra que foi parcialmente atacada e permite analisar a diferença entre a cava usinada e atacada quimicamente.

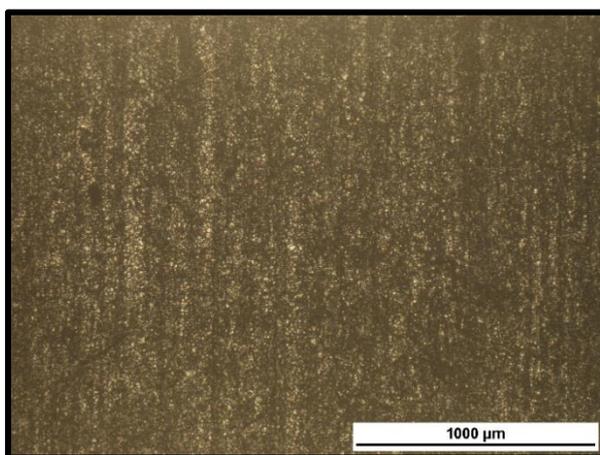


Figura 23 - Microscopia ótica de região atacada quimicamente de forma integral.

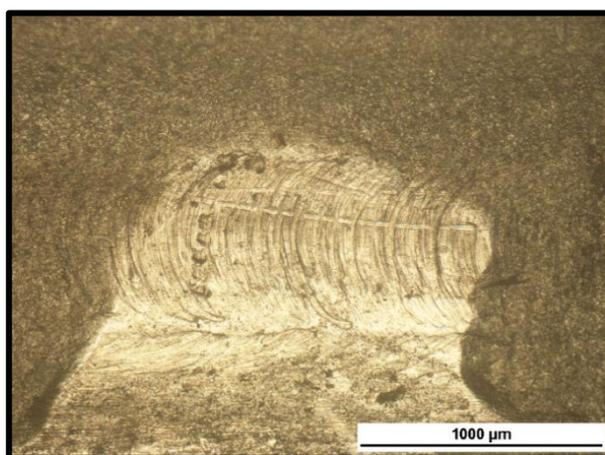


Figura 22 - Microscopia ótica de região atacada quimicamente de forma parcial, demonstrando a diferença entre a amostra usinada e posteriormente atacada.

### 3.2 PREPARAÇÃO DA CERÂMICA (PRECURSOR)

As cerâmicas supercondutoras foram produzidas a partir do processo de reação de estado sólido. Para a produção das cerâmicas ítrio foram utilizados como reagentes o óxido de cobre (CuO), óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>). Para as cerâmicas de samário foram utilizados os reagentes óxido de cobre (CuO), óxido de samário (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>). As estequiometrias dos compostos estão descritas na equação 48 e na equação 49.



Nas tabelas 8 e 9 estão as frações mássicas dos reagentes necessárias para a obtenção dos supercondutores de Y-123 e Sm-123, respectivamente.

Tabela 8 - Cálculo estequiométrico dos reagentes para a produção da fase supercondutora Y-123.

Reagente	Massa molar (g/mol)	Fração mássica
$\frac{1}{2}$ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112,9	15%
2 BaCO <sub>3</sub>	394,7	53%
3 CuO	238,6	32%

Tabela 9 - Cálculo estequiométrico dos reagentes para a produção da fase supercondutora Sm-123.

Reagente	Massa molar (g/mol)	Fração mássica
$\frac{1}{2}$ Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174,6	22%
2 BaCO <sub>3</sub>	394,7	48%
3 CuO	238,6	30%

Os pós dos reagentes foram previamente levados ao forno e expostos à uma temperatura de aproximadamente 150 °C para retirar a umidade. Em seguida, foi feita a pesagem das massas dos reagentes utilizando uma balança analítica de precisão da Marca Eletronic Balance Modelo HK-TC220AB. Após esse procedimento, as massas foram misturadas em um morteiro de ágata por um tempo 1 hora e 30 minutos. O pó resultante foi peneirado utilizando uma malha de 160 µm. Cada cerâmica foi pastilhada em uma prensa utilizando uma pressão uniaxial de 3,0 toneladas-força durante 5 minutos.

Após os processos mencionados acima, a pastilha foi submetida a um tratamento térmico denominado calcinação. A calcinação foi necessária para que ocorresse a retirada do carbono indesejável da mistura de óxidos. Foi utilizado um forno da marca EDG, modelo 7000, disponível no Laboratório de Fenômenos de Transporte da UFES. As amostras foram tratadas à uma temperatura de 960°C por 40 h sob pressão ambiente. Após a calcinação deu-se origem à chamada cerâmica precursora. Na Figura 24 estão os parâmetros utilizados para o tratamento de calcinação.

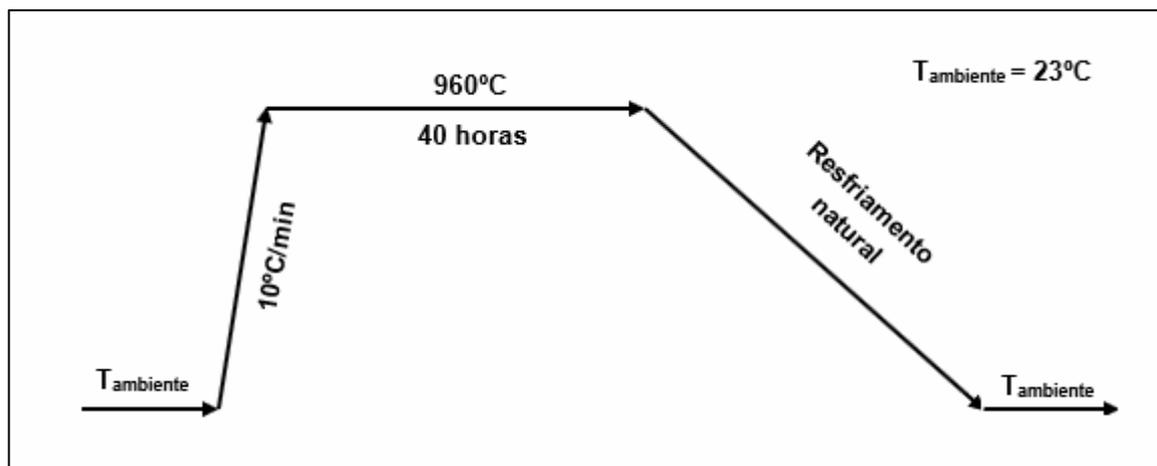


Figura 24 - Tratamento térmico de calcinação realizado no precursor.

### 3.3 SÍNTESE DA CERÂMICA

Após o procedimento de calcinação, as amostras precursoras foram divididas em dois grupos de identificação denominados grupos A e B. As pastilhas de Y-123 foram denominadas amostras A e as pastilhas de Sm-123 denominadas amostras B. Também foi utilizada uma numeração para indicar a rota de produção que as amostras tomaram. Na rota de produção 1, as amostras foram tratadas termicamente (sinterizadas) sob a forma de pastilhas, posteriormente foram maceradas e depositadas em forma de pó nas cavas e novamente foram tratadas termicamente seguindo os mesmos parâmetros de sinterização anterior. Na rota de produção 2, as pastilhas foram maceradas e depositadas nas cavas e, somente após a deposição, foram tratadas termicamente (sinterizadas). O fluxograma na Figura 25 resume as rotas de produção.

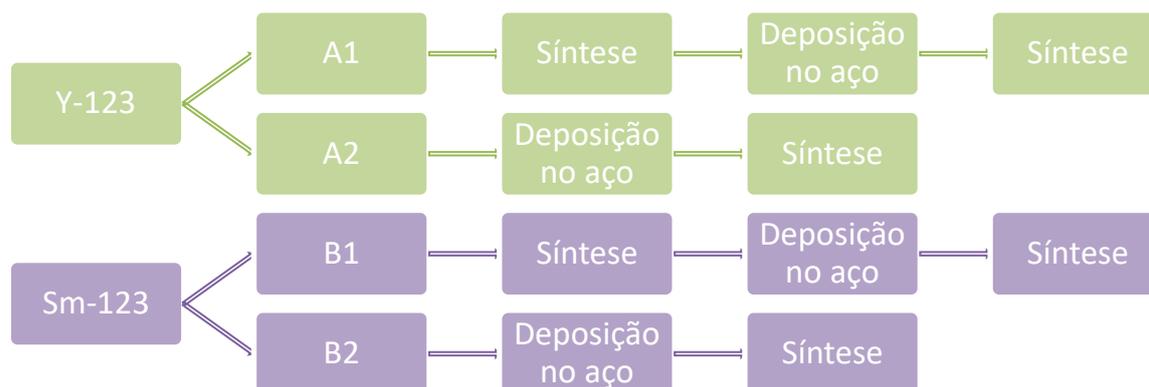


Figura 25 - Fluxograma das rotas de produção das cerâmicas supercondutoras.

### 3.3.1 Amostras da rota 1: A1 (Y-123) e B1 (Sm-123)

As amostras da rota 1 (A1 e B1), ainda sob a forma de pastilha, foram aquecidas com uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto até atingir a temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  onde foram mantidas nessa isoterma por 5 minutos. Em seguida, a taxa de aquecimento foi de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $1060^{\circ}\text{C}$  [73], onde permaneceu por 30 minutos. Por fim o forno foi desligado até atingir a temperatura de  $520^{\circ}\text{C}$  e permaneceu nesse patamar por 24h [63]. Todo o processo de tratamento térmico foi sob fluxo constante de oxigênio. Na Figura 26 está ilustrado de forma resumida os parâmetros do tratamento térmico desta etapa.

Após este tratamento térmico, as amostras foram novamente maceradas e foram depositadas na cava do aço inoxidável. O pó da cerâmica foi compactado utilizando pressão de 1 tonelada força e o conjunto aço/cerâmica foi introduzido no forno para um terceiro tratamento térmico seguindo os mesmos parâmetros térmicos descritos no primeiro parágrafo.

O terceiro tratamento irá induzir a formação de mais fase supercondutora e a junção com o aço irá permitir um melhor controle dos tamanhos de contornos dos grãos das cerâmicas. A Figura 26 ilustra os parâmetros do tratamento térmico realizado.

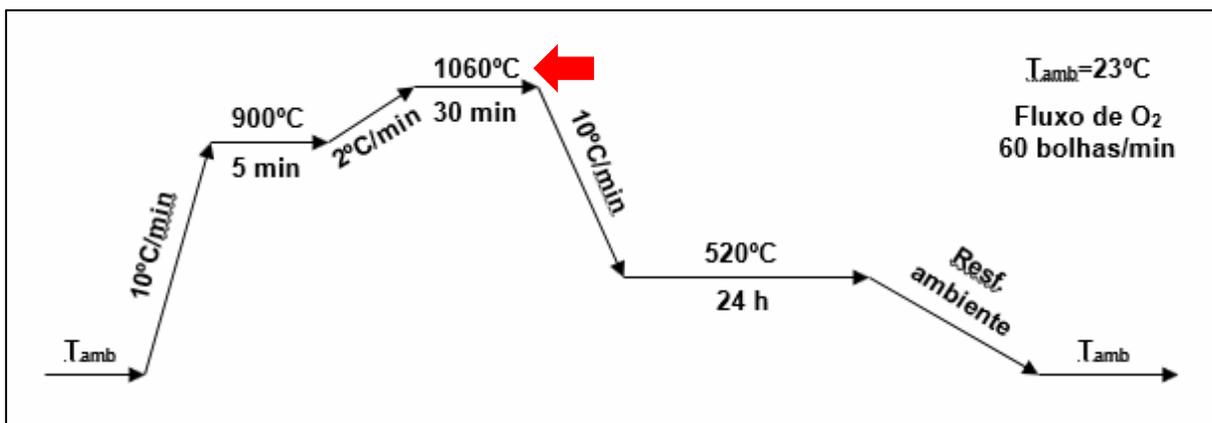


Figura 26 - Tratamentos térmicos das amostras A1 (Y-123) e B1 (Sm-123).

### 3.3.2 Amostras da rota 2: A2 (Y-123) e B2 (Sm-123)

As pastilhas das cerâmicas da rota 2 foram maceradas diretamente depositadas nas cavas de aço inoxidável. Passaram por tratamento térmico com os mesmos parâmetros dos realizados nas amostras da rota 1. Foram alterados apenas a temperatura máxima atingida no tratamento de  $1060^{\circ}\text{C}$  para  $1040^{\circ}\text{C}$ . Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes. Segue na Figura 27 os parâmetros do tratamento das amostras A2 e B2.

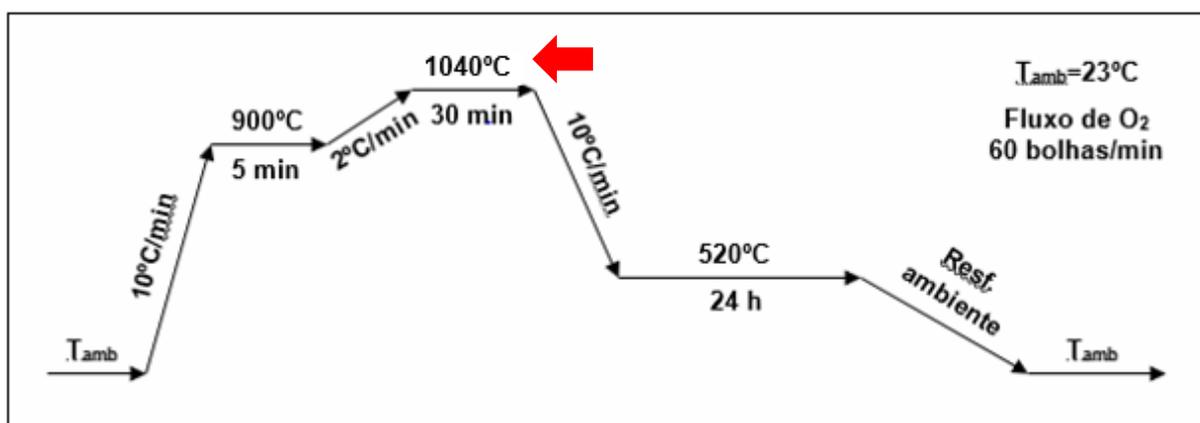


Figura 27 - Tratamentos térmicos das amostras A2 (Y-123) e B2 (Sm-123).

A redução na temperatura de  $1060^{\circ}\text{C}$  para  $1040^{\circ}\text{C}$  fez parte da tentativa de evitar o recobrimento parcial do aço pela cerâmica conforme será apresentado nos tópicos da caracterização do material.

### 3.4 A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

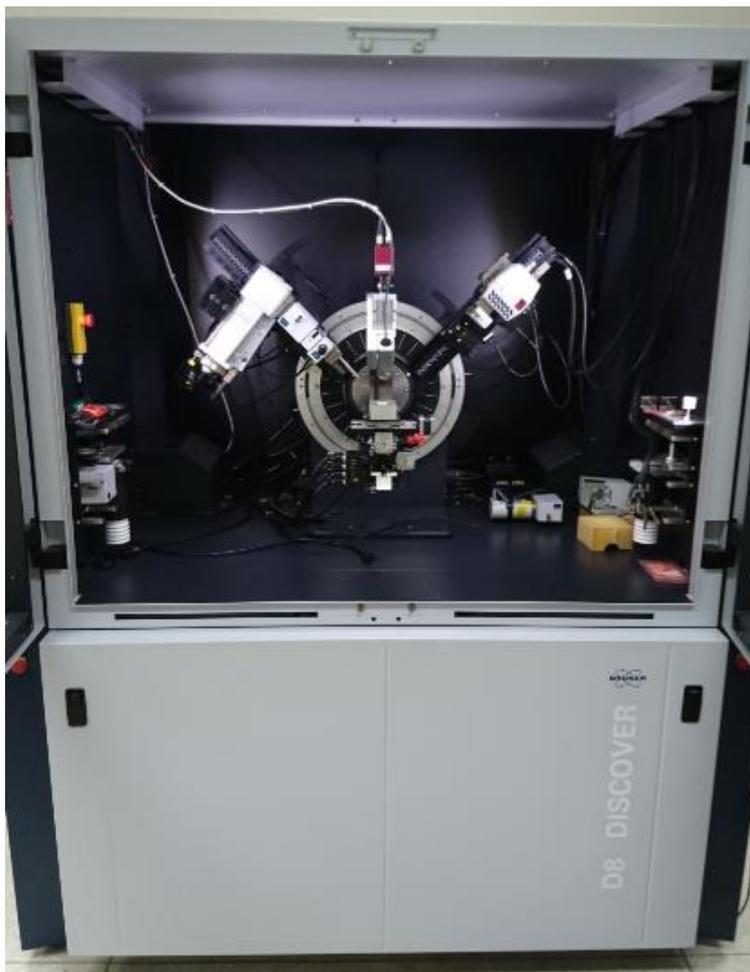
A difratometria de raios-x é uma técnica de caracterização microestrutural e consiste na incidência e detecção de um feixe de raios X sob a estrutura de um material. O resultado é um espalhamento coerente das ondas quando ocorre a interação das ondas eletromagnéticas (raios X) com os elétrons dos átomos do determinado material.

As condições para que ocorra a difração de raios X em materiais de estrutura cristalina, vão depender do comprimento de onda da radiação incidente e da diferença de caminho percorrido pelos raios. Condição essa expressa pela lei de Bragg disposta abaixo.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (50)$$

onde  $n$  corresponde à um número inteiro conhecido como ordem de difração,  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação,  $d_{hkl}$  à distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LABPETRO) pertencente ao Centro de Ciências Exatas (CCE) da UFES. O equipamento utilizado foi um modelo D8 *Discover* da marca *Bruker*, conforme segue na figura 26. O difratograma foi obtido no intervalo de angular ( $2\theta$ ) entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$ , com um passo de  $0,01^\circ$  e com radiação de cobre cujo comprimento de onda  $\lambda=1,5418\text{Å}$ . A temperatura durante o ensaio foi mantida fixa a  $21^\circ\text{C}$ .



*Figura 28 - Difratorômetro de raios X D8 Discover utilizado para as medidas.*

### 3.5 O MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura permite a observação e análise de características microestruturais de materiais sólidos, propiciando avaliar a topologia superficial da amostra. O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) se baseia em utilizar um feixe direcional de elétrons de diâmetro pequeno que mapeia a superfície do material a ser analisado. O microscópio varre, ponto a ponto, através de linhas intercaladas e sucessivas e realiza a transmissão do sinal captado para uma tela catódica que está sincronizada com o feixe incidente [74].

A maioria dos instrumentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio, que ao ser aquecido emite o feixe desejado, operando com tensões que variam de 1 a 50 kV. A aceleração dos elétrons é realizada pela alta tensão criada entre o filamento

e o anodo. O feixe é focalizado com a ajuda de uma série de lentes eletromagnéticas com fendas da ordem de nanômetros. A imagem é gerada quando o feixe interage com a amostra e produz elétrons e fótons que são coletados por detectores e são convertidos no sinal de imagem visível.

Um microscópio convencional é constituído de uma coluna ótica-eletrônica, que apresenta um canhão de elétrons e um sistema de desmagnetização, um sistema produtor de vácuo, a câmara em que se porta a amostra e o sistema de detectores. A Figura 29 ilustra o esquemático do equipamento.

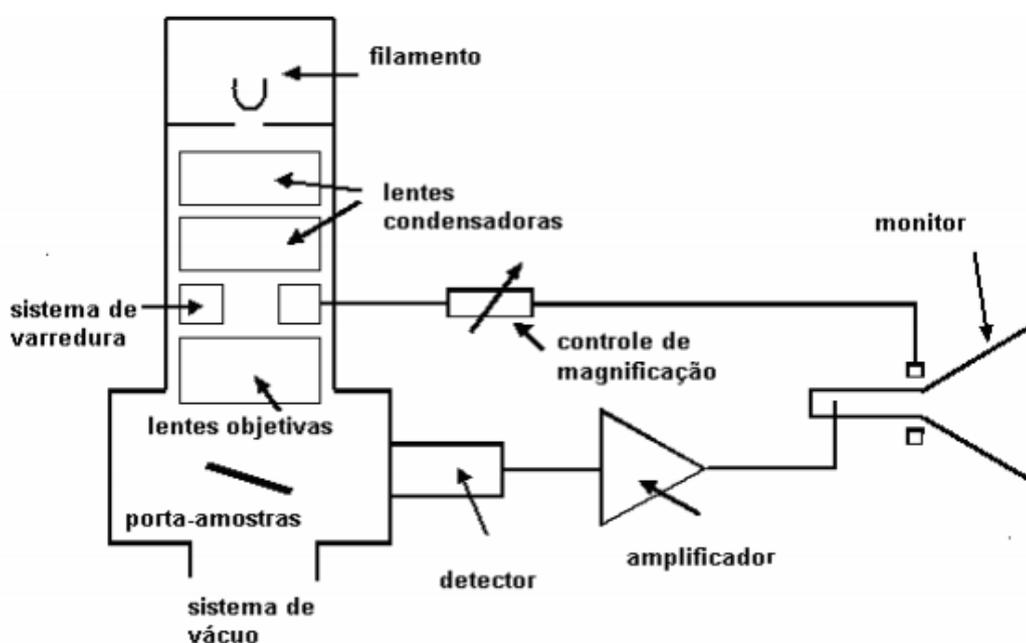


Figura 29 - Ilustração esquemática de um MEV. Adaptado de Kestenbach [75].

O feixe gerado interage com a região incidida até uma determinada profundidade que pode variar de  $1\mu\text{m}$  a  $6\mu\text{m}$ , dependendo das características do material analisado. Essa região é conhecida como volume de interação, e é a região da amostra que libera os elétrons que são detectados e são utilizados na formação da imagem para posterior análise. Metais e semicondutores são mais adaptados à microscopia eletrônica de varredura por apresentarem resistência ao feixe emitido, mesmo para altas acelerações provocadas por tensões acima de 50 kV, sem apresentar degradação.

Microscópios óticos convencionais ficam limitados a aumentos de até no máximo 2000 vezes, perdendo resolução quando ultrapassam esse limite. Enquanto isso, aparelhos

mais modernos de MEV podem chegar a aumentos de 300.000 vezes e instrumentos de pesquisa avançada alcançam resoluções melhores do que 1 nm.

As imagens de MEV foram realizadas utilizando o equipamento modelo EVO 40 da fabricante ZEISS localizado no Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), conforme Figura 30.



Figura 30 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo EVO 40 do IFES.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

A análise da espectroscopia por dispersão de raios X (ou do inglês *Engery Dispertion Spectroscopy* - EDS) permite uma avaliação química de amostras utilizando dados de energia e distribuição de intensidades de sinais de raios X. Os dados são produzidos pelo feixe de elétrons do aparelho medidor, no caso deste estudo, o MEV. Os fótons de raios X produzidos a partir de espalhamento, são coletados pelo detector e convertidos em sinais elétricos. Os dados obtidos produzem uma distribuição de intensidade em função de sua tensão conforme ilustrado na Figura 31.

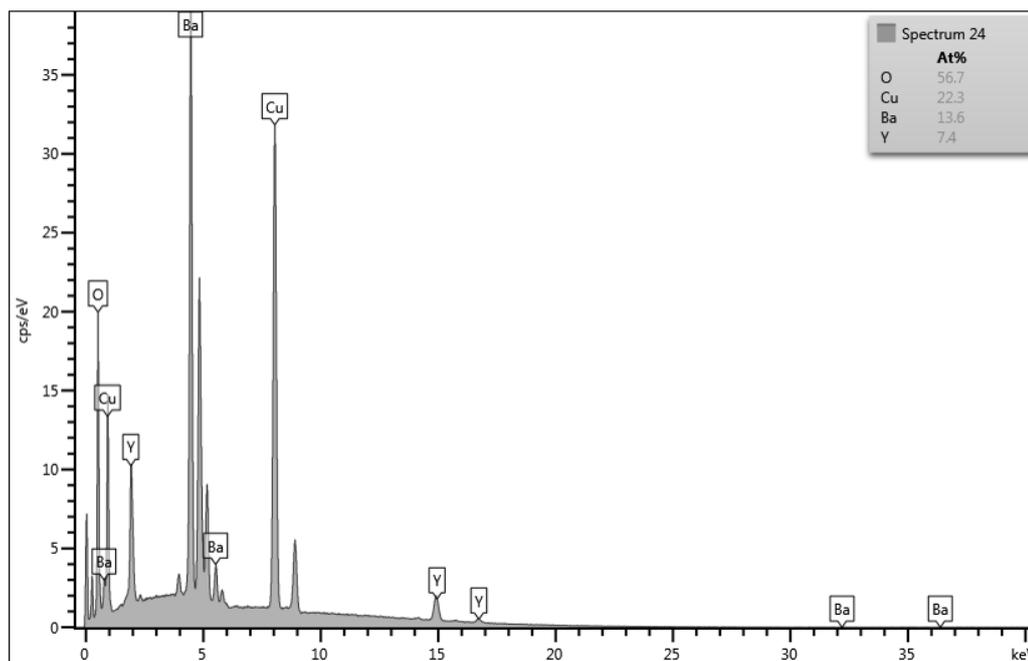


Figura 31 - EDS realizado em uma cerâmica precursora de Y-123.

Esses dados produzidos são confrontados com uma base de elementos já conhecidos e é produzido um espectro de contagens associado à energia dos fótons, composto da radiação característica do raio X do material e da radiação contínua chamada de background. A posição dos picos do espectro identifica os elementos utilizando a comparação com o banco de dados, onde se localizam as energias de transições eletrônicas de cada elemento.

### 3.7 TAMANHO MÉDIO DE CONTORNO DE GRÃOS

O tamanho médio de contorno dos grãos é um dos parâmetros de relevância em pesquisas de cerâmicas supercondutoras. Sendo então importantes quando se avalia a resistividade do material e para o entendimento de como ocorre a percolação da corrente elétrica entre grãos de cerâmica. Essa região integra as junções entre os grãos, local por onde a corrente elétrica atravessa de um grão para o outro.

Avaliou-se a distribuição de tamanhos de contornos de grãos, através da contagem visual a partir das imagens da MEV de cada amostra produzida. Essa quantificação permite avaliar as dimensões das junções apresentadas. Para uma melhor interpretação dos dados plotados em histogramas foi utilizada a função de densidade

de distribuição gama [76] que melhor caracterizou as curvas obtidas nos gráficos obtidos.

$$f(x) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\beta}\right)^\alpha \frac{x^{\alpha-1} e^{-\frac{x}{\beta}}}{\Gamma(\alpha)}, & \text{se } x \geq 0 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad (51)$$

onde  $\Gamma(\eta)$  é conhecida como função gama dada por

$$\Gamma(\eta) = \begin{cases} \int_0^\infty u^{\alpha-1} e^{-u} du & \alpha \in \mathbb{R} \\ (\alpha - 1)! & \alpha \in \mathbb{Z} \end{cases}. \quad (52)$$

Como os dados coletados são definidos como valores reais, positivos e diferentes de zero, a função distribuição gama é a mais representativa. Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são ambos positivos e também são conhecidos como parâmetros de escala e de forma da função, respectivamente. Para o cálculo do tamanho médio dos contornos de grãos utilizou-se os valores de média e variância através das equações 57 e 58 apresentadas abaixo.

$$\mu = \alpha \cdot \beta. \quad (53)$$

$$\sigma = \sqrt{\alpha \beta^2}. \quad (54)$$

O desvio relacionado à média dos tamanhos de contornos encontrado é dado pela seguinte equação:

$$\sigma_\mu = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} + 0,005, \quad (55)$$

onde  $N$  é o tamanho total de medidas da amostra.

Então, o desvio padrão será dado pela expressão:

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_\mu + (0,005)^2}. \quad (56)$$

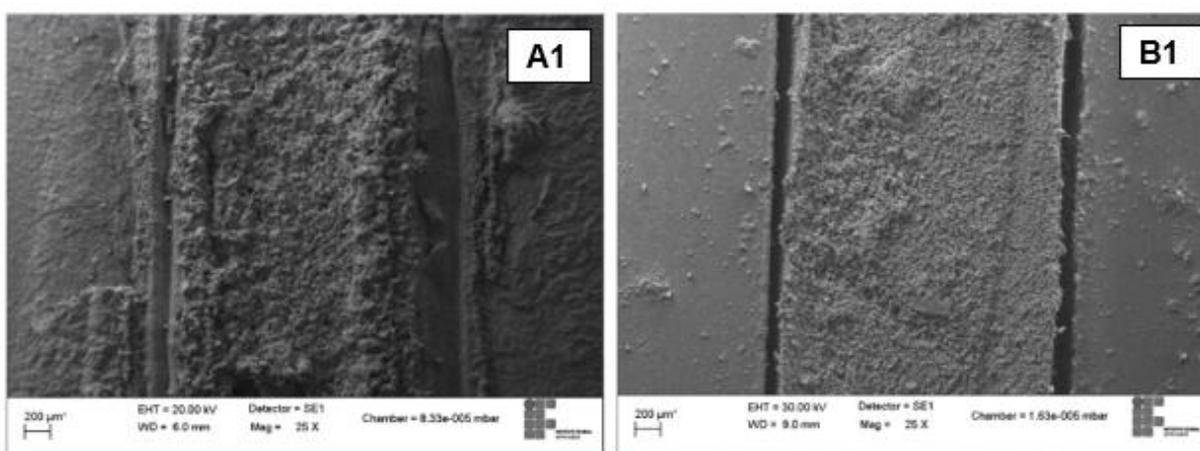
## 4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Este capítulo aborda da caracterização das amostras tanto de Y-123 quanto de Sm-123. Os resultados são avaliados nos tópicos abaixo e alguns subtópicos foram divididos entre os resultados de Y-123 e os de Sm-123 o para melhor organização e entendimento dos dados.

### 4.1 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

As amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura com a finalidade de avaliar a microestrutura das junções. Primeiro, as imagens foram obtidas com um aumento de 25 vezes para visualizar a interface da cerâmica com o aço.

Apenas a amostra A1 mostrou boa aderência à base de aço 316L, enquanto que as outras três (A2, B1 e B2), apresentaram "fendas" da junção da cerâmica com o metal. Na Figura 32 estão apresentadas duas micrografias que exemplificam as interfaces metal/cerâmica. O restante das imagens está no Apêndice A.1 ao final do trabalho.



*Figura 32 - Imagem com aumento de 25x. A amostra A1 (Y-123) não apresentou destacamento da base, enquanto a amostra B1 (Sm-123) apresenta uma fenda de separação da cerâmica com a base de aço 316L.*

A causa do destacamento evidente na amostra de samário é a diferença do coeficiente de expansão térmica do aço e da cerâmica. Enquanto a cerâmica apresenta coeficientes em torno de  $13 \times 10^{-6} / K$  [77], o aço a altas temperaturas atinge cerca de  $19 \text{ m/mK}$  [78]. Isso causa uma maior dilatação e contração do aço quando são

realizados os tratamentos térmicos, causando um stress térmico que leva à formação de fendas nas regiões de interface da junção. É importante ressaltar que o aço foi parcialmente recoberto como já descrito em trabalhos anteriores [35, 36, 38]. Aqueles autores indicaram que a cerâmica fundiu no processo de tratamento térmico e escorreu pelo aço. Este fato está melhor discutido na Seção 4.3.

Outras imagens foram obtidas utilizando aumentos de 1000 vezes e foram realizadas em 3 locais diferentes de cada amostra, com a finalidade de avaliar o tamanho médio das junções dos grãos de cerâmica e analisar a morfologia de seus grãos. As imagens e análises individuais estão apresentadas subseções 4.2.1 e 4.2.2 a seguir. O restante das imagens está apresentado no Apêndice A.2.

#### 4.1.1 MEV das amostras de Y-123

Nas amostras de Y-123 (A1 e A2), observa-se os grãos bem definidos com grande quantidade de poros. Há sinais de fusão do material devido as altas temperaturas atingidas pelo tratamento térmico. Observa-se também grãos com estruturas lamelares, formação de bastonetes e de material precipitado cujo tamanho é bem menor do que os grãos da cerâmica.

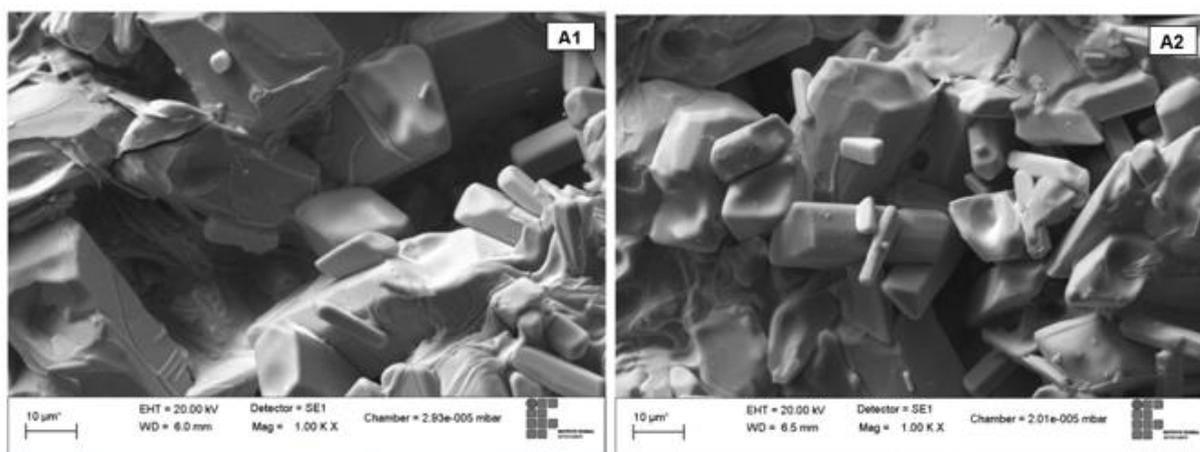


Figura 33 - Micrografias da amostra A1 (Y-123) e amostra A2 (Y-123) na região interna da cava.

#### 4.1.2 MEV das amostras de Sm-123

Nas amostras de Sm-123 (B1 e B2), a presença de poros também é evidente, mas menos acentuada na amostra B2. Também a formação de material precipitado provenientes de fases espúrias.

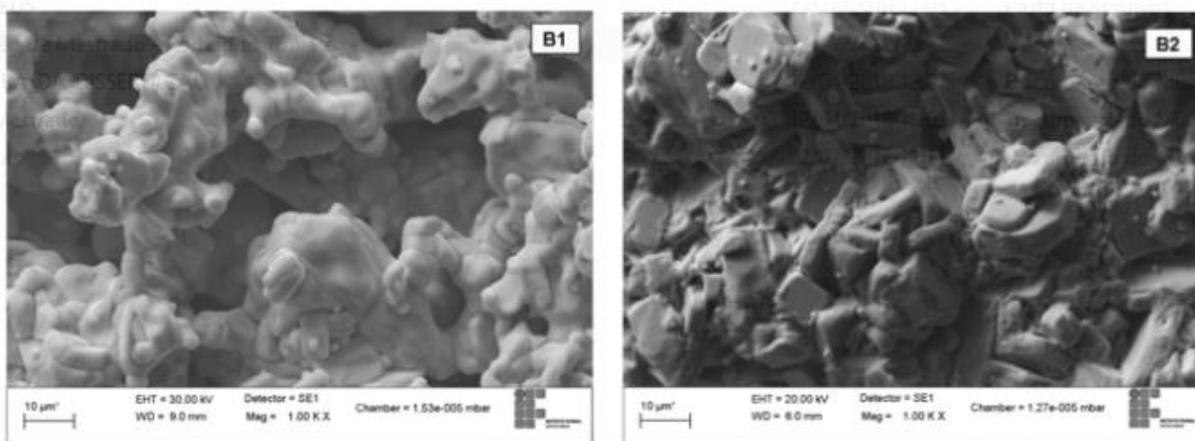


Figura 34 - Micrografias da amostra B1 (Sm-123) e amostra B2 (Sm-123) na região interna da cava.

Após a realização destas medidas de MEV, as cerâmicas desprenderam da cava. Assim as análises de difração de raios X foram feitas somente no pó cerâmico despreendido do aço. No tópico 4.4 serão apresentados os resultados.

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

Conforme estão apresentados nas micrografias da Figura 32 com ampliação de 25x e na Figura 35, o aço foi parcialmente recoberto. Para avaliar qual substância está presente na superfície do aço, foi utilizada a técnica de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS). Aqui o método foi avaliar a composição elementar em linha onde se transpassou a cava.

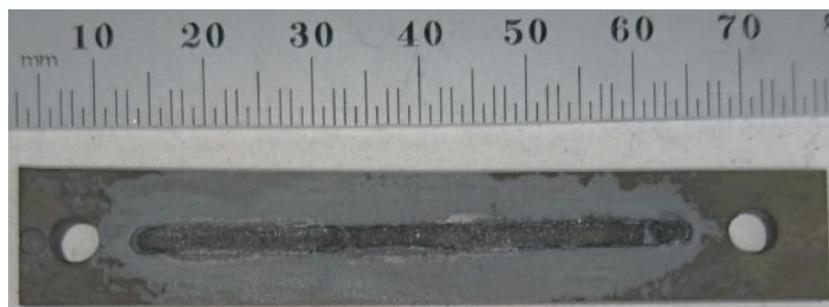


Figura 35 - Amostra A1 evidenciando o espalhamento ocorrido em regiões próximas à cava.

Para exemplificar a técnica de análise, utilizou-se a micrografia da amostra A2, cujo aumento foi de 25x conforme está ilustrado na Figura 36. Os resultados indicam que a região central da cava há presença dos elementos constituintes da cerâmica Y-123. Esses elementos são: ítrio representado pela linha azul claro, bário representado pela linha verde claro, cobre representado pela linha vermelha e o oxigênio representado pela linha azul escuro. Também foram identificados os elementos principais do aço como assinalado na Figura 36.

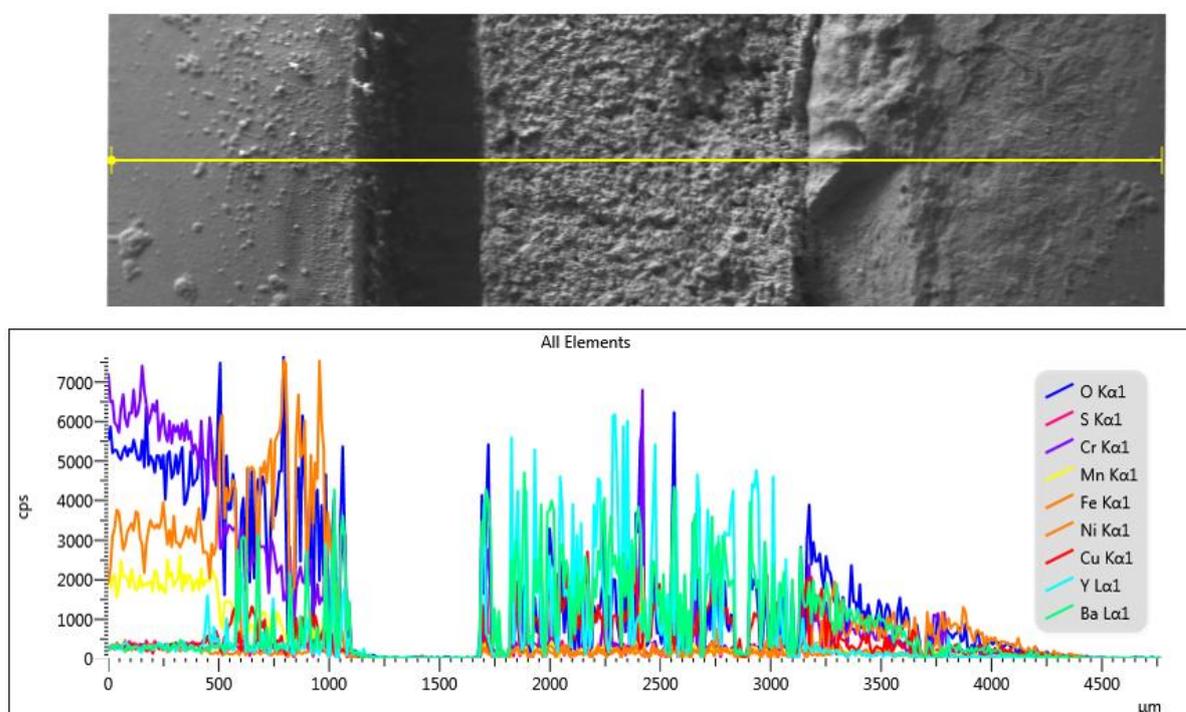


Figura 36 - EDS em linha realizado em imagem com aumento de 25X da junção cerâmica de Y-123 com o aço 316L.

As regiões laterais (lado esquerdo e lado direito da cava) há sinais dos elementos químicos do aço inoxidável 316L, mas há intensidades relativas (mais baixas) a composição da cerâmica Y-123. Além disso, a fenda observada na micrografia (somente lado esquerdo) gerou um sinal com intensidade zero como está no gráfico. Esta região está representada entre a região de 1250 a 1750 μm. É importante destacar que os picos relativos ao aço do lado esquerdo e do lado direito da cava estão com intensidade diferente porque a superfície não foi polida. E isto interfere diretamente na análise de EDS.

As amostras com samário apresentaram os resultados bastante semelhantes aos resultados encontrados para as amostras com ítrio. Na Figura 37 estão apresentados os resultados para a amostra B2. No gráfico linha cor verde escuro representa o samário, verde claro é o bário, vermelho é o cobre e azul escuro é oxigênio. Como observado na micrografia, há duas fendas na interface da cerâmica com o aço. No gráfico as fendas são representadas pela intensidade do sinal nulo em 1250  $\mu\text{m}$  e 3500  $\mu\text{m}$ .

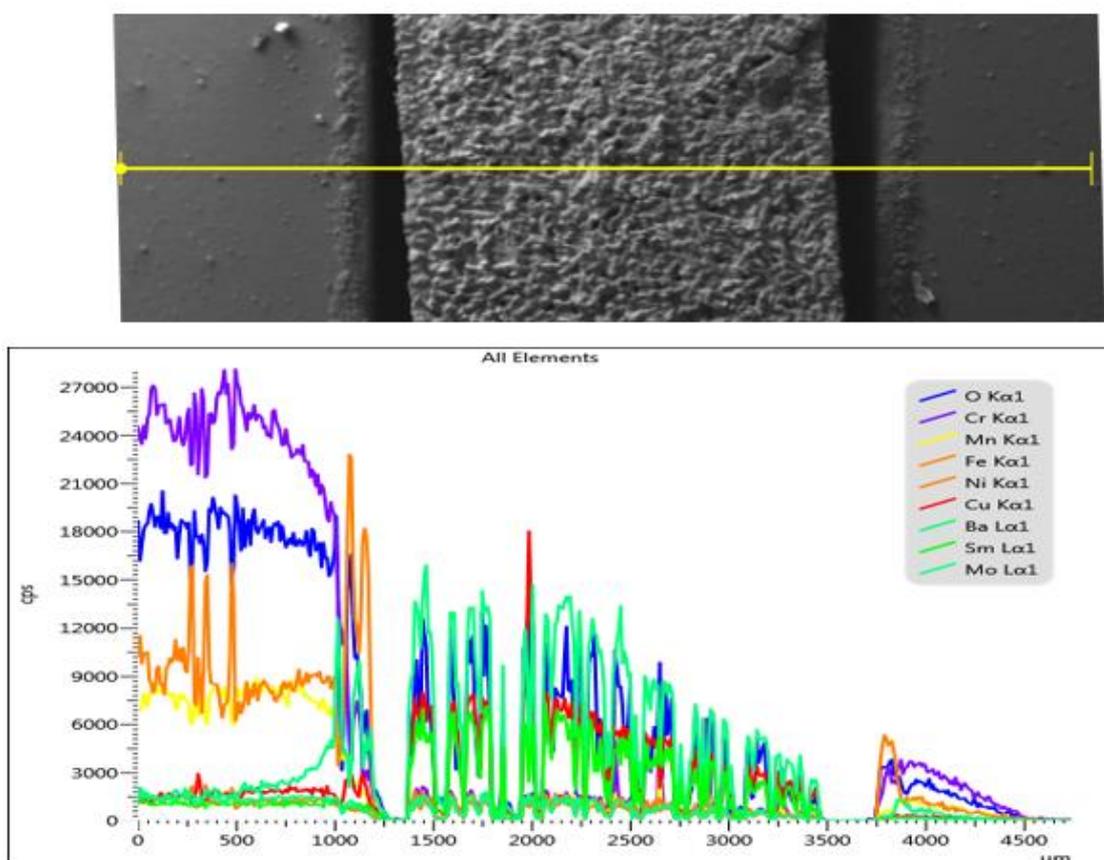


Figura 37 - EDS em linha realizado em imagem com aumento de 25X da junção cerâmica de Sm-123 com o aço 316L.

#### 4.3.2 Resultado da análise de EDS método de avaliação global

Avaliou-se as espectroscopias realizadas nas imagens das microscopias das amostras. Em cada imagem a análise foi feita em diversos pontos de regiões diferentes, buscando atingir pontos do centro e da borda dos grãos. Segue na Figura 38 uma das espectroscopias realizadas.

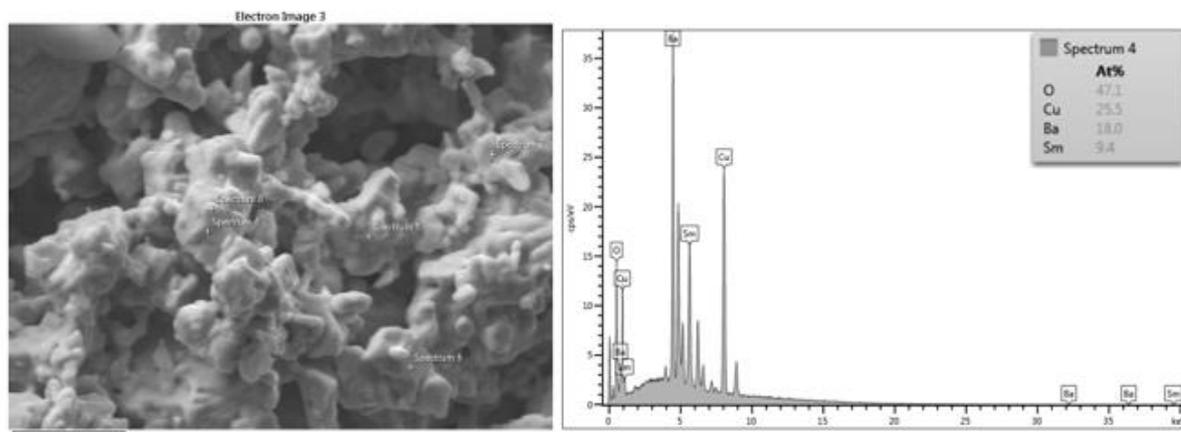


Figura 38 - Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizada na amostra B1.

Foi possível mensurar a estequiometria dos elementos presentes nas amostras processadas em regiões das bordas e no centro dos grãos utilizando as médias dos valores obtidos. Segue na Tabela 10 os resultados da análise semi-quantitativa realizada.

Tabela 10 - Estequiometria elementar obtida a partir do EDS realizado.

Amostra	Centro	Borda
A1	$Y_{2,42}Ba_{1,58}Cu_{1,81}O_{7,05}$	$Y_{1,75}Ba_{1,84}Cu_{2,55}O_{6,55}$
A2	$Y_{2,05}Ba_{1,88}Cu_{1,63}O_{6,52}$	$Y_{1,49}Ba_{1,55}Cu_{2,67}O_{8,17}$
B1	$Sm_{1,04}Ba_{2,13}Cu_{3,18}O_{6,14}$	$Sm_{0,93}Ba_{1,91}Cu_{2,65}O_{6,99}$
B2	$Sm_{0,86}Ba_{2,43}Cu_{2,19}O_{7,75}$	$Sm_{0,96}Ba_{2,18}Cu_{3,03}O_{5,67}$

A análise das amostras A1 e A2 mostraram que há variação de concentração de íons do centro do grão em relação à região do contorno de grão. Na literatura é reportado que há formação de fase  $Y_2BaCuO_5$  (não supercondutora). Esta fase é produto da reação peritética incompleta que ocorre em temperaturas entre 1000°C e 1200°C [65]. Considerando o fato que pode haver difusão de íons (Cu e O) para aço inoxidável, isto pode justificar o gradiente de concentração de íons entre o centro e a borda do grão.

As amostras de samário, por outro lado, também apresentaram uma variação de concentração de íons, como pode ser observado na Tabela 13. Isto pode ter ocorrido pela difusão do oxigênio e cobre para o aço.

### 4.3 CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DOS CONTORNOS DE GRÃOS

Para o cálculo do tamanho médio de contornos dos grãos foram utilizadas as imagens das microscopias eletrônicas por varredura realizadas. Cada amostra teve três imagens avaliadas de regiões distintas para minimizar os erros sistemáticos das medidas. Foram considerados como contornos os segmentos de retas que separam um grão de outro e estão ligados entre si, conforme apresentada na Figura 39. Os dados foram organizados em tabelas e tratados com o auxílio do *software* Wolfram Mathematica 11.3 [79]. Os resultados estão apresentados em histogramas e ajustados com uma função de densidade de distribuição gama como visto nas figuras 40 e 41. As linhas de comandos estão apresentadas no apêndice B. A escolha da função gama para a representação dos dados se deu devido à resultados obtidos por Grippa [39]. Grippa avaliou quatro tipos de funções (Normal, Lognormal, Gama e Weibull) e os resultados levaram à função densidade de probabilidade gama como a mais adequada para os dados de tamanho de contornos.

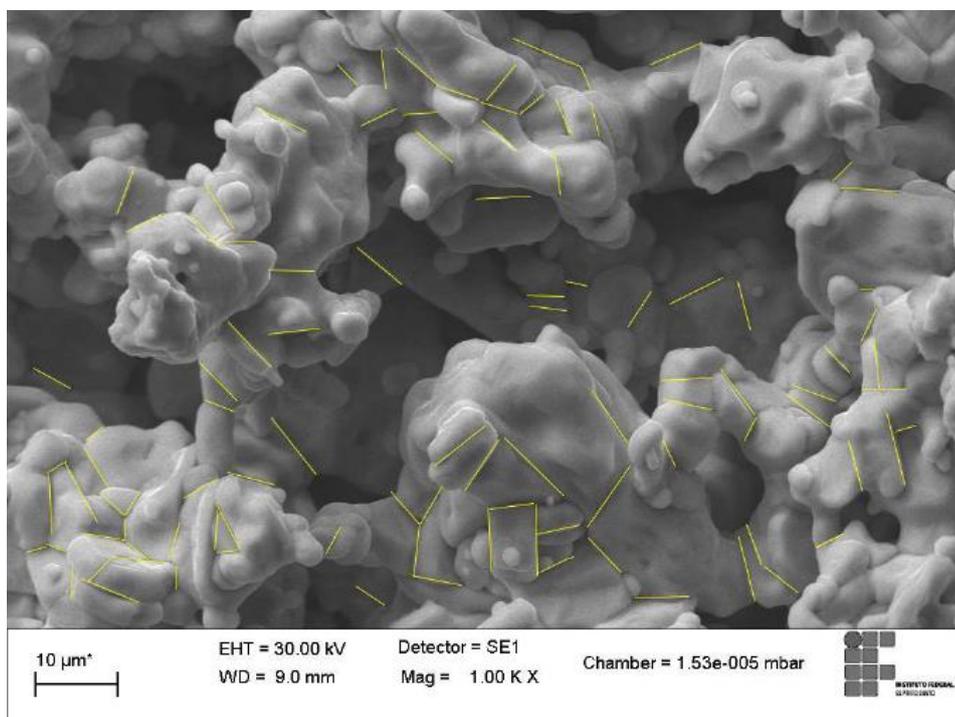


Figura 39 – Imagem de MEV utilizada para contabilizar os tamanhos de contornos de grãos da amostra B1.

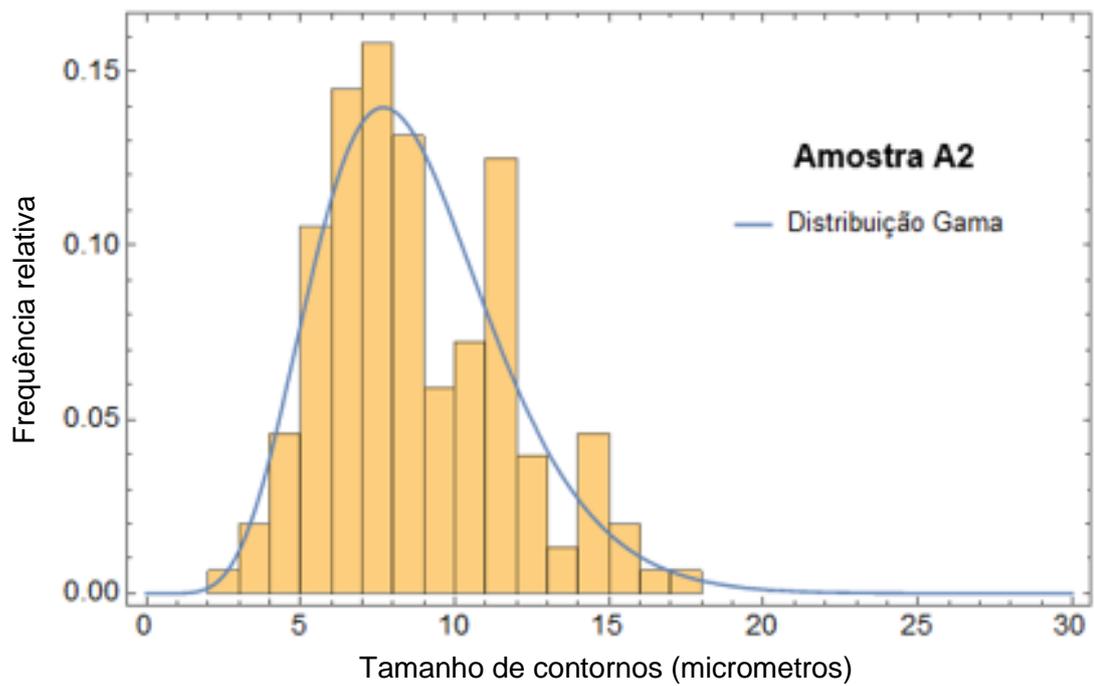
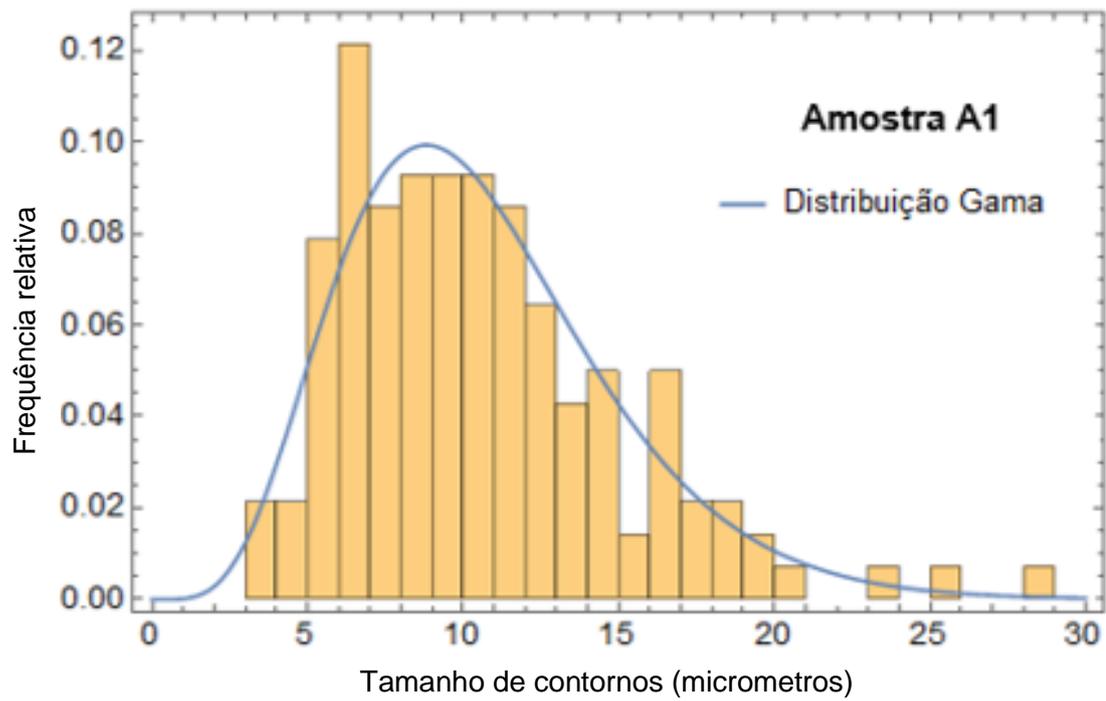


Figura 40 - Histograma do tamanho médio de contornos dos grãos das amostras de Y-123.

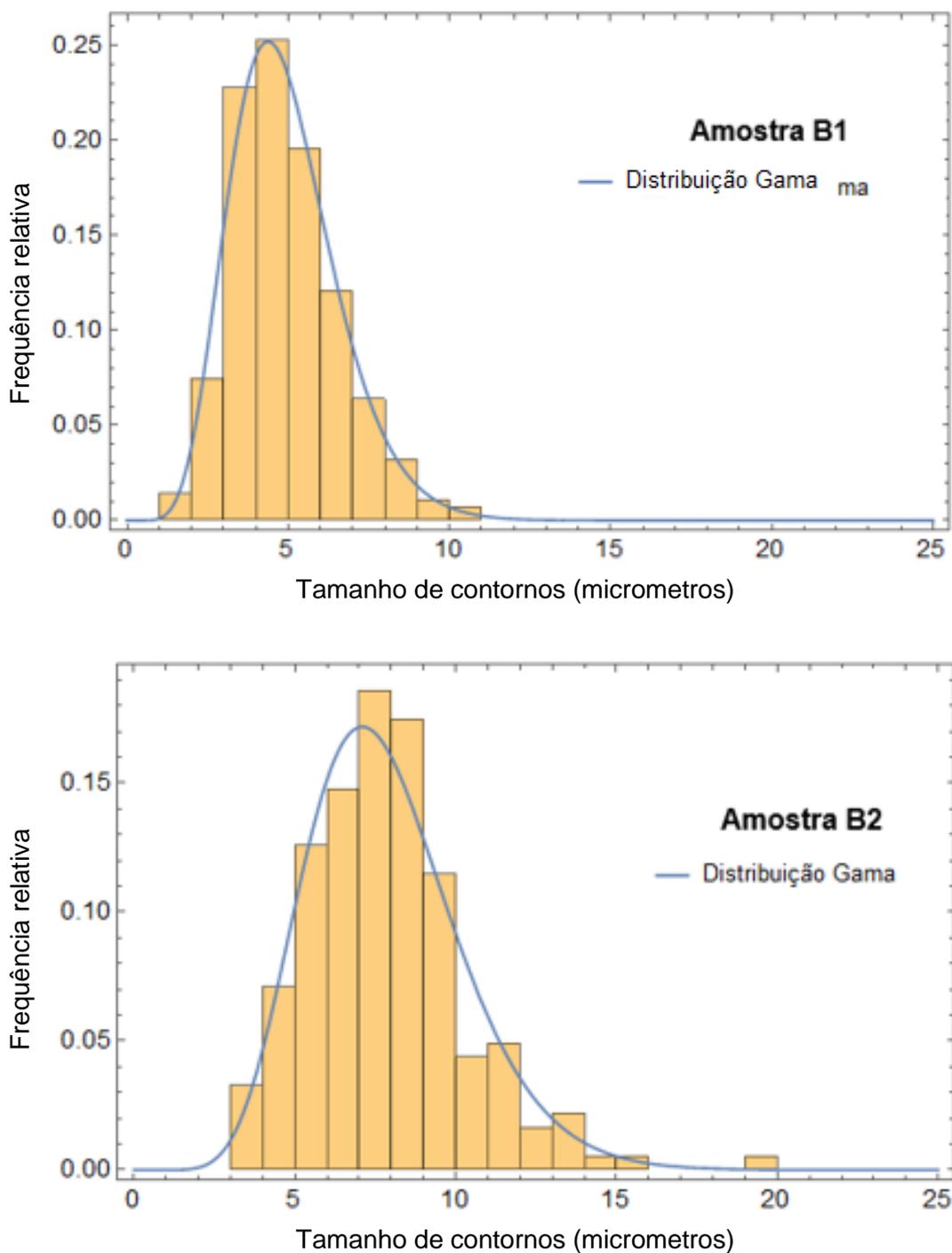


Figura 41 - Histograma do tamanho médio de contornos dos grãos das amostras de Sm-123.

A partir dos dados coletados apresentado no histograma e utilizando as equações de 53 à 56 do tópico 3.7, chegou-se aos resultados dos valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ , e  $\sigma_p$  que estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros estatísticos de distribuição gama das amostras.

Amostras de Y-123					Amostras de Sm-123				
Amostra	A	$\beta$	$\mu$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Amostra	$\alpha$	B	$\mu$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_p$ ( $\mu\text{m}$ )
A1	5,97	1,77	11	1	B1	8,80	0,56	4,9	0,3
A2	8,38	1,04	8,7	0,5	B2	10,51	0,74	7,8	0,4

(a) (b)

Nas amostras de Y-123 observou-se um decréscimo no tamanho médio contornos de grãos. A temperatura sinterização de 1040 °C favorece o controle mais fino do tamanho de grão para cerâmicas de Y-123 [73].

Já nas amostras de Sm-123 o efeito é contrário. Quando ocorre a redução da temperatura de sinterização, ocorreu um aumento de tamanhos médios de contornos de grão.

#### 4.4 RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difração de raios X foi realizada nas amostras com a finalidade de identificar as fases de cada cerâmica depositada na cava do aço. Os resultados da difratometria das amostras de Y-123 e Sm-123 são apresentados na Figura 42.

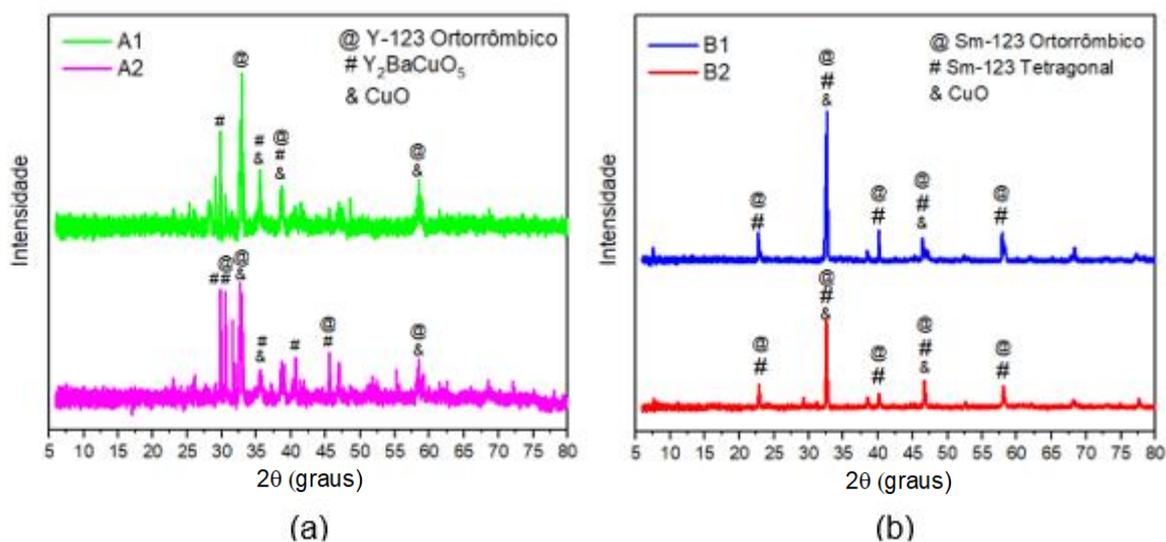


Figura 42 - Difratograma das amostras das cerâmicas supercondutoras de Y-123 (a) e Sm-123 (b)

É importante enfatizar que as cerâmicas depositadas em cada cava se desprenderam. Então as medidas de difração de raios X foram feitas somente nas cerâmicas.

A análise dos difratogramas indicou que as amostras de ítrio são polifásicas e apresentaram as seguintes composições: Y-123 (fase supercondutora),  $\text{BaCuO}_{2+x}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  e  $\text{CuO}$ . Enquanto nas amostras de samário foram encontradas as seguintes composições: Sm-123 com estrutura cristalina ortorrômbica e Sm-123 com estrutura cristalina tetragonal,  $\text{BaCuO}_{2+x}$ ,  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$ .

Para contabilizar cada fase presente nas amostras, foram utilizados os procedimentos descritos por Passos [80]. O procedimento baseia-se em associar cada fase aos seus picos correspondentes utilizando as fichas cristalográficas. Obteve-se as áreas sob cada pico identificado no difratograma e assim foram calculadas as proporções de fases presentes. As fichas utilizadas para as amostras de Y-123 e de Sm-123 seguem na Tabela 12. Os resultados estão da contabilização estão dispostos na Tabela 13.

*Tabela 12 - Fichas PDF utilizadas na identificação e contabilização de fases das amostras supercondutoras.*

Amostras de Y-123		Amostras de Sm-123	
Ficha PDF utilizada	Fase/Composto	Ficha PDF utilizada	Fase/Composto
40-159	Y-123 Ortorrômbico	39-1413	Sm-123 Ortorrômbico
38-1434	$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$	45-415	Sm-123 Tetragonal
45-937	$\text{CuO}$	45-937	$\text{CuO}$
41-66	$\text{BaCuO}_{2+x}$	38-1401	$\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$
5-574	$\text{Y}_2\text{O}_3$	13-244	$\text{Sm}_2\text{O}_3$
30-123	$\text{BaCuO}_2$	30-123	$\text{BaCuO}_2$

*Tabela 13 - Proporção de fases das amostras supercondutoras de Y-123 e Sm-123 em porcentagem.*

Amostras de Y-123			Amostras de Sm-123		
Fases	A1	A2	Fases	B1	B2
Y-123 Ortorrômbica (%)	42	30	Sm-123 Ortorrômbica (%)	43	25
$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ (%)	37	49	Sm-123 Tetragonal (%)	29	45
$\text{CuO}$ (%)	9	10	$\text{CuO}$ (%)	16	8
$\text{BaCuO}_2$ (%)	-	6	$\text{BaCuO}_2$ (%)	5	-
$\text{BaCuO}_{2+x}$ (%)	1	-	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ (%)	-	3
$\text{Y}_2\text{O}_3$ (%)	4	-	$\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (%)	-	16
Picos não identificados (%)	7	5	Picos não identificados (%)	7	4

É possível notar que as amostras de Y-123 (A1 e A2) apresentaram mais de 30% em massa de fase supercondutora Y-123. Entretanto, mais da metade é constituída de fases espúrias. Analogamente, ocorreu o mesmo fato nas amostras de Sm-123 (B1 e B2). Além disso, nas amostras com cerâmica de Sm-123 há presença de duas estruturas cristalinas como já observado em trabalhos anteriores [33] [35] [38] [63]. Estes resultados indicam que o fluxo de oxigênio não está adequado.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidas cerâmicas supercondutoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  e  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Estas cerâmicas foram depositadas em aço inoxidável 316L com a finalidade melhorar as propriedades físicas e mecânica das cerâmicas.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura indicaram que as amostras de Y-123 apresentam maiores tamanhos de grãos ( $11\ \mu\text{m}$  e  $8,7\ \mu\text{m}$ ) quando comparados as amostras de Sm-123 ( $4,9\ \mu\text{m}$  e  $7,8\ \mu\text{m}$ ). Nas amostras de Sm-123 ocorreu um crescimento do tamanho médio de contornos de grãos quando se reduz a temperatura de texturização.

As análises de EDS em linha confirmaram a presença de elementos químicos que confirmam que as cerâmicas escorreram e recobriram completamente no aço em regiões próximas à cava.

Os resultados dos difratogramas indicaram que as amostras são polifásicas. Independentemente da rota de tratamento térmico, as principais fases encontradas foram Y-123 (com estrutura cristalina ortorrômbica) e Sm-123 (com duas estruturas cristalinas) e de fases espúrias como  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ .

Além disso, as amostras foram colocadas em nitrogênio líquido para o teste de levitação magnética. Estes testes não indicaram que as amostras são supercondutoras acima da temperatura de 77K.

A rota 1 de produção se mostrou mais eficaz que a rota 2 de processamento para ambas as cerâmicas. A rota 1 ao tratar termicamente as cerâmicas em forma de pastilhas, propiciou a formação de mais fase supercondutora antes da junção com o aço inoxidável.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Fazer um pré-tratamento térmico da cerâmica no aço em forma de filme fino, ou seja, fundir uma fração da cerâmica para recobrir a cava. Depois realizar a deposição da cerâmica para evitar que o oxigênio e o cobre difundam no aço. A camada fina pode reduzir o efeito da difusão provocada pelas altas temperaturas de tratamento térmico.

Aumentar a pressão parcial de oxigênio nas amostras da cerâmica de Y-123, com a finalidade de aumentar formação da fase com estrutura ortorrômbica supercondutora.

Realizar a oxigenação das amostras em diferentes patamares de temperaturas para avaliar uma temperatura ótima de difusão.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ONNES, H. K. Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium. **Nobel Lectures**, v. 1, p. 306-336, 1911.
2. PASSOS, C. A. C. Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg,Re)-1223 através de medidas de transporte. **Vitória: Dissertação (Doutorado em Ciências em Física)**, p. 22, 2007.
3. MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Die Naturwissenschaften. **Die Naturwissenschaften**, v. 21, p. 787-788, 1933.
4. OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Supercondutividade**. 1ª. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005. 48-62 p.
5. LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the superconductor. Proceedings of the Royal Society. **Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 149, p. 71-88, 1935.
6. GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the Theory of Superconductivity. **Il Nuovo Cimento**, v. 2, p. 1234-1250, 1955. ISSN 6.
7. COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. **Phys. Rev.**, v. 104, p. 1189-1990, 1956.
8. BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Phys. Rev.**, v. 108, p. 1-30, 1957.
9. MATTHIAS, B. T. E. A. Superconductivity of Nb<sub>3</sub>Ge. **Phys. Rev.**, v. 139, p. A 1501-1503, 1965.
10. GAVALER, J. R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K. **Applied Physics Letters**, v. 23, p. 480-483, 1973.

- 11 BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible high-T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Z. Phys. B. - Condensed Matter**, v. 64, p. 189-193, 1986.
- 12 NOBELPRIZE.ORG. The Nobel Prize in Physics 1987. Disponível em: <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1987/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1987/)>. Acesso em: 21 maio 2018.
- 13 CHU, C. W.; AL., E. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, v. 58, p. 908-910, 1987.
- 14 MARCUS, J. E. A. High temperature superconductivity in SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>: transport properties and effect of pressure. **Journal de Physique.**, v. 49, p. 111-120, 1988.
- 15 SHIMOYAMA, J. E. A. Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors. **Physica C.: Superconductivity.**, v. 235-240, p. 2795-2796, 1994.
- 16 MAROUCHKINE, A. Room- Temperatura Superconductivity. **Cambridge International Science Publishing.**, p. 7, 2004.
- 17 NAGAMATSU, J. E. A. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. **Nature**, v. 410, p. 63-64, 2001.
- 18 JONES, H. Superconductors in the transmission of electricity and networks. **Energy Policy**, v. 36, p. 4342-4345, 2008.
- 19 KRELAUS, J. E. A. Novel, internally stranded Bi cuprate conductor concept for ac applications: ring-bundled barrier (RBB) tapes produced by the powder-in-tube assemble and react (PITAR) method. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 13, p. 567-575, 2000.
- 20 STEVE, N. E. A. High temperature superconducting cable field demonstration at Detroit Edison. **Physica C: Superconductivity**, v. 354, p. 49-54, 2001.

- 21 CHEN, X. Y. E. A. Integrated SMES Technology for Modern Power System and . Future Smart Grid. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 24, p. 3801605, 2014.
- 22 ABDELSALAM, M. E. A. Operational aspects of superconductive magnetic energy . storage (SMES). **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 23, p. 3275-3277, 1987.
- 23 BRANICIO, P. S. Introduction to the superconductivity, its applications and the . mini-revolution provoked by the rediscovered of the MgB<sub>2</sub>: a didactic approach. **Rev. Bras. Ens. Fis.**, v. 23, p. 381-390, 2001.
- 24 CANFIELD, P. C. E. A. Superconductivity in dense MgB<sub>2</sub> wires. **Phys. Rev. Lett.**, . v. 86, p. 2423, 2001.
- 25 CORPORATION, A. S. AMSC and Northrop Grumman announce successful load . testing of 36.5 megawatt superconductor ship propulsion motor. Disponível em: <<http://ir.amsc.com/static-files/594160c1-e623-4564-8480-994734d8b662>>. Acesso em: 2018 Maio 27.
- 26 NISHIJIMA, S. E. A. Superconductivity and the environment: a Roadmap. . **Superconductor Science and Technology**, v. 26, p. 113001, 2013.
- 27 DE SOUSA, W. T. B. E. A. Projeto Maglev Cobra - Levitação supercondutora para . transporte público urbano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 38, 2016.
- 28 BOCK, J. E. A. CURL 10: Development and Field-Test of a 10 kV/10 MVA . Resistive Current Limiter Based on Bulk MCP-BSCCO 2212. **IEEE Transactions On Applied Superconductivity**, v. 15, p. 1955-1960, 2005.
- 29 BOVERI, A. B. ABB delivers the worlds first superconducting device for . commercial use by an electrical utility. Disponível em: <<http://www.abb.co.il/cawp/seitp202/C1257CD9004CB69CC125673100226645.aspx>>. Acesso em: 2018 Maio 29.
- 30 PASSOS, C. A. C. . B. M. S. . O. M. T. D. . C. I. M. . A. V. T. . M. L. C. . & P. J. L. . Performance of a polycrystalline SmBaCuO superconducting fault current limiter.

- Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.**, v. 28, n. 10, p. 2945-2952, 2015.
- 31 PASSOS, C. A. C. Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ . **Dissertação (Mestrado em em Ciência Física). Universidade Federal do Espírito Santo**, Vitória, p. 77p., 2001.
- 32 ROUVER, A. N. Determinação da influência do contorno de grão na medida de difusividade térmica em cerâmicas supercondutoras  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . **Dissertação: Mestrado em Engenharia Mecânica. UFES**, Vitória, p. 95p., 2013.
- 33 PINTO, J. N. O. Influência dos Parâmetros de Síntese no Crescimento de Grão da Eletrocerâmica  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ . **Dissertação: Mestrado em Engenharia Mecânica**, Vitória, p. 86 p., 2014.
- 34 CAPUCHO, I. M. Influência dos arranjos de grãos nas propriedades de transporte de eletrocerâmicas do tipo  $\text{SmBaCuO}$ . **Dissertação Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo**, Vitória, 2015.
- 35 MIRANDA, K. C. Dependência dos parâmetros de síntese com relação a estrutura cristalina da cerâmica supercondutora  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . **Dissertação: Mestrado em engenharia mecânica - UFES**, Vitória, 2017.
- 36 LEPICH, R. S. Caracterização da deposição de pó cerâmico supercondutor de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  em aço inoxidável lean duplex. **Universidade Federal do Espírito Santo**, Vitória, 2017.
- 37 OLIVEIRA, P. S. Investigação sobre a difusividade térmica na junção metal/cerâmico AISI304L/ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . **Dissertação: Mestrado em engenharia mecânica - UFES**, Vitória, 2017.
- 38 LIMA, J. S. Efeito da dopagem de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  na microestrutura da cerâmica  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . **Dissertação: Mestrado em engenharia mecânica - UFES**, Vitória, 2017.

- 39 GRIPA, V. L. Método de caracterização microestrutural da junção SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  / aço inoxidável 304L por imagiamento. **Dissertação: Mestrado em engenharia mecânica - UFES**, Vitória, 2017.
- 40 ONNES, H. K. The resistance of pure mercury at helium temperatures. **Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden**, v. 12, p. 261-263, 1911.
- 41 TIMM, C. **Theory of superconductivity**. TU Dresden: Institute of Theoretical Physics., 2016.
- 42 QUINN, D. J.; ITTNER, W. B. Resistance in a Superconductor. **Appl. Phys.**, v. 33, p. 748-749, 1962.
- 43 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: Wiley, 1996. 117-140 p.
- 44 PUREUR, P. Supercondutividade: Cem anos de desafios. **Revista USP**, p. 142-156, 2012.
- 45 BOUQUET, F. E. A. Phenomenological two-gap model for specific heat of MgB<sub>2</sub>. **Europhysics Letters**, v. 56, p. 856-862, 2001.
- 46 ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. **Comm. Leiden**, v. 50a, 1924.
- 47 MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. **Naturwissenschaften**, v. 21, p. 787-788, 1933.
- 48 ANNET, J. F. **Superconductivity, superfluids and condensates**. New York: Oxford University Press, 2003.
- 49 ABRIKOSOV, A. A. Nobel lecture: Type-II superconductors and the vortex lattice. **Rev. Mod. Phys.**, v. 76, p. 975-979, 2004.
- 50 GINZBURG, V. L. **Il Nuovo Cimento**, v. 2, p. 1234-1250, 1950.

- 51 MAXWELL, E. The isotope effect in superconductivity. **Physics Today**, v. 5, p. 14-18, 1952.
- 52 DE LAUNAY, J. The isotope effect in superconductivity. **Physical Review**, Washington, v. 93, p. 661-665, Outubro 1953.
- 53 GOR'KOV, L. P. Theory of superconducting alloys in a strong magnetic field near the critical temperature. **Soviet Physics JETP**, v. 37, n. 10, p. 998-1004, Junho 1960.
- 54 PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **American Chemical Society**, v. 101, p. 1981-2017, 2000.
- 55 BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Mat Res Innovat**, v. 4, p. 3-26, 2000.
- 56 SPINICCI, R. E. A. Hexane total oxidation on LaMO<sub>3</sub> (M= Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 176, p. 247-252, 2001.
- 57 TEJUCA, L. G. E. A. Structure and Reactivity of perovskite-type oxides.. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 237-328, 1989.
- 58 SHARMA, R. G. **Superconductivity: basics and applications to magnets**. [S.l.]: Springer, 2015.
- 59 JORGENSEN, J. D. Defects and Superconductivity in the Copper Oxides. **Physics Today**, v. 44, p. 34, 1991.
- 60 CHONG, T. V.; KAMBE, S.; ISHII, O. The study on Zn and Ni substituted GdBaSrCu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> superconductor. **Physica C**, v. 468, p. 1214-1216, 2008.
- 61 OH, S. S. E. A. Development of long-length SmBCO coated conductors using a batch-type reactive coevaporation. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 21, p. 034003 (6 páginas), 2008.

- 62 FUGER, R. E. A. Superior properties of SmBCO coated conductors at high . magnetic fields and. **Physica C**, v. 470, p. 323-325, 2010.
- 63 CAPUCHO, I. M. **Influência dos Arranjos Randômicos de Grãos nas . Propriedades de Transporte de Eletrocerâmicas do Tipo SmBaCuO**. UFES. Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 2015.
- 64 BARAKAT, M. M. E. A. Stoichiometry Analysis and Normal-State Properties of . SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>RuxO<sub>7-δ</sub> Superconducting Phase. **J. Supercond. Nov. Magn.**, v. 29, p. 289-300, 2016.
- 65 MURAKAMI, M. E. A. A new process with the promise of high J<sub>c</sub> in oxide . superconductors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 7, p. 1189-11994, Julho 1989.
- 66 PLESCH, G. E. A. Magnetic properties fo YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> melt textured samples . prepared by powder melting process and quench and melt growht techniques. **Acta Physica Polonica**, v. 98, p. 327-334, Julho 2000.
- 67 KOBLSCHKA-VENEVA, A. E. A. Texture analysis of melt-textured YBCO . superconductors. **Physica C**, p. 601-606, Janeiro 2003.
- 68 MURAKAMI, M. The Properties of Melt-Textured Superconductors. **JOM**, v. 6, p. . 22-24, Junho 2000.
- 69 BEDDOES, J.; PARR, J. G. **Introduction to Stainless Steels**. USA: ASM . International, 1999.
- 70 KIN HO, L.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. . **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 39-104, 2009.
- 71 ASSOCIAÇÃO, B. D. N. T. **NBR: 5601: Aços inoxidáveis - Classificação por . composição química**. ABNT. Rio de Janeiro. 1981.

- 72 BERTINELLI, F. E. A. Production of Austenitic Steel for the LHC Superconducting . Dipole Magnets. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity** **16**, v. 2, p. 1773-1776, 2006.
- 73 YU, R. E. A. Effect of melt-processing temperature on the microstructure and the . levitation force of YBCO melt-textured superconductors. **Superconductor Science and Technology**, Bellaterra, v. 10, p. 583-589, Maio 1997.
- 74 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de . varredura e preparação de amostras. **EdPUCRS**, Porto Alegre, p. 60 p., 2007.
- 75 KESTENBACH, H. B. F. W. J. Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura. . **Associação Brasileira de Metais**, São Paulo, 1989.
- 76 MONTGOMERY, D. C. Applied Statistics and Probability for Engineers. **Johen** . **Wiley & Sons**, New York, n. 3 ed., p. 822, 2002.
- 77 KAWASHIMA, J. E. A. Critical thickness and effective thermal expansion . coefficient of YBCO crystalline film. **Physica C**, Nagoya, v. 306, p. 114-118, Julho 1998.
- 78 SAYMAN, O. et al. Thermal stress analysis of Wc–Co/Cr–Ni multilayer coatings . on 316L steel substrate during cooling process. **Elsevier**, Izmir, v. 30, p. 770-774, Junho 2008.
- 79 RESEARCH, W. Wolfram Mathematica 11.3, 2019.
- 80 PASSOS, C. A. C. Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do . tipo HeReBaCuO-1223. **Dissertação (Mestrado em Física)**, Vitória, p. 77 p., 2001.

## APÊNDICE A

## A.1. MEV da região das cavas

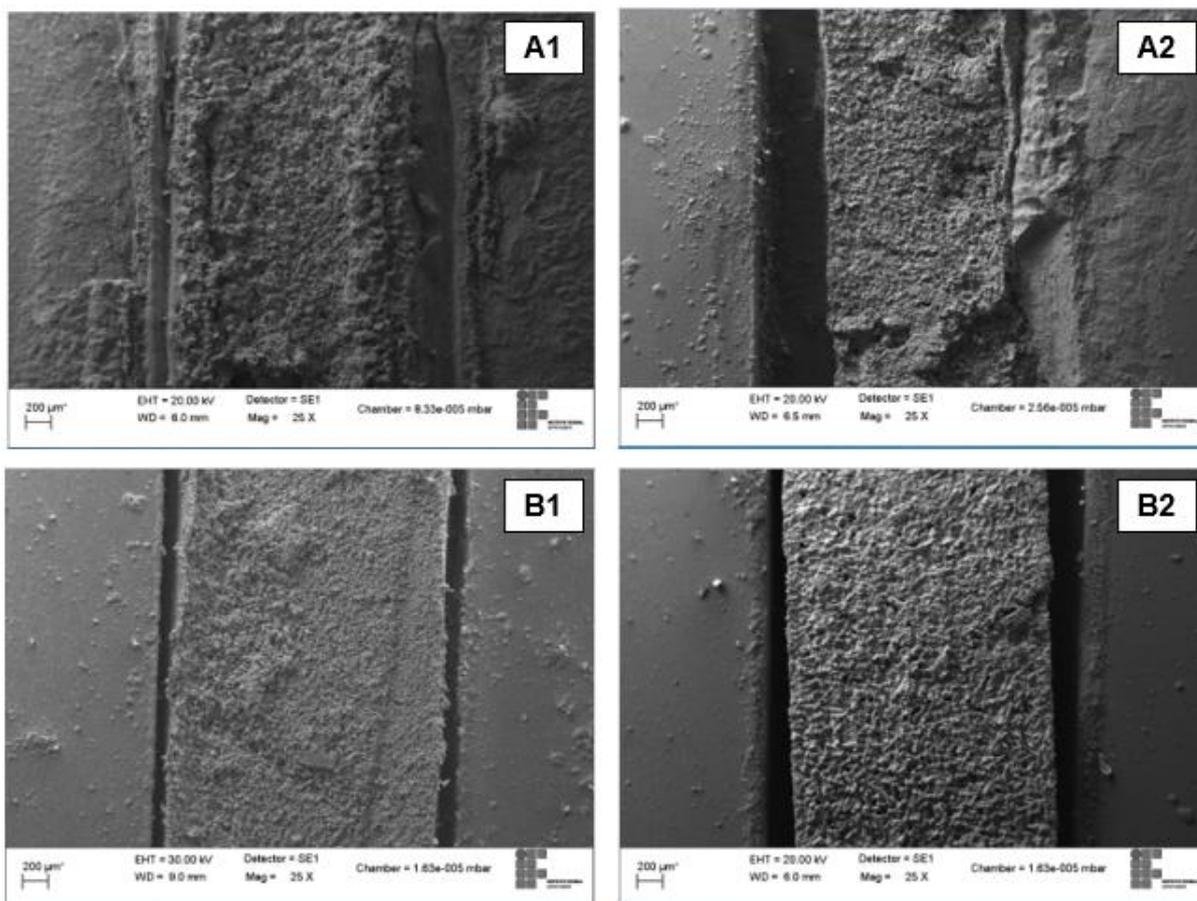


Figura 43 - Micrografia comparativa das 4 regiões de cavas das amostras A1, A2, B1 e B2, demonstrando o destacamento da cerâmica do aço em quase todos os protótipos.

## A.2. MEV de regiões distintas das amostras

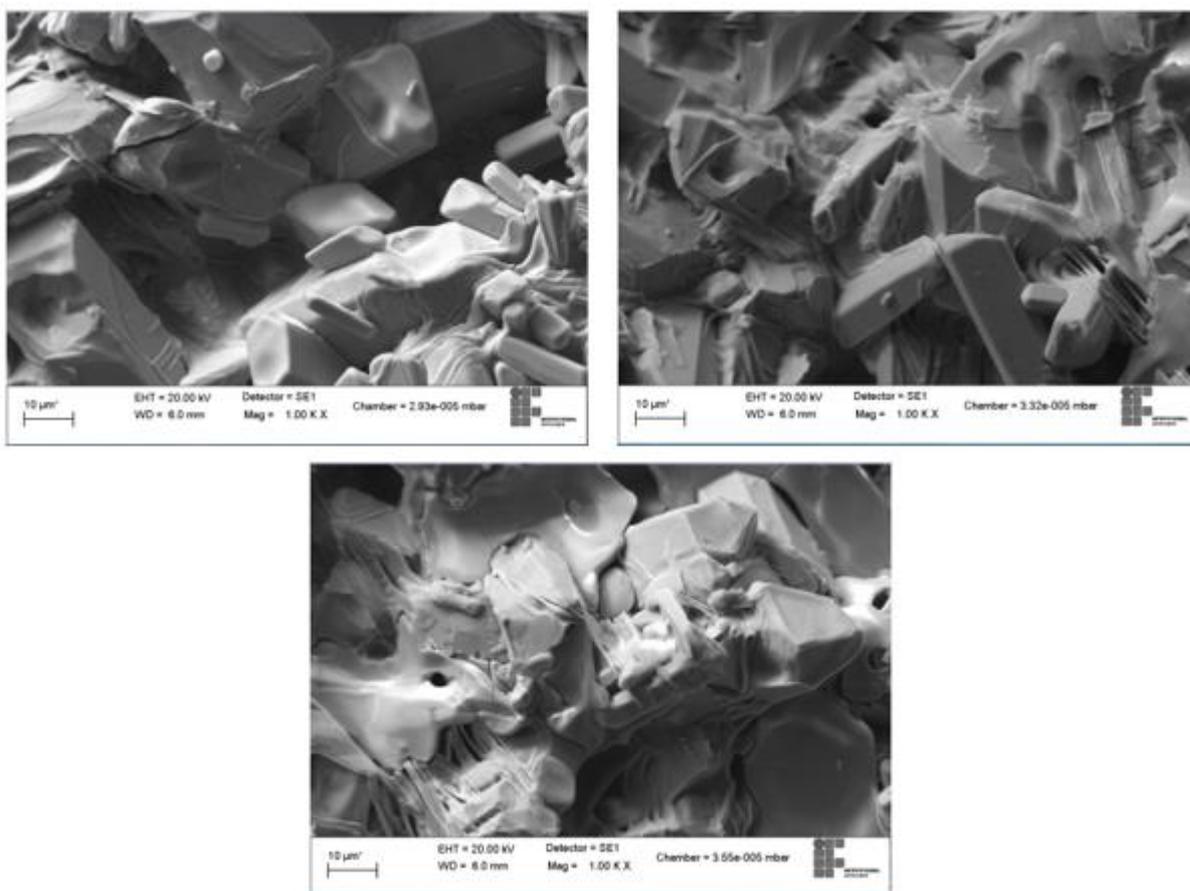
**Amostra A1**

Figura 44 - MEV da amostra A1 (Y-123; rota 1) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.

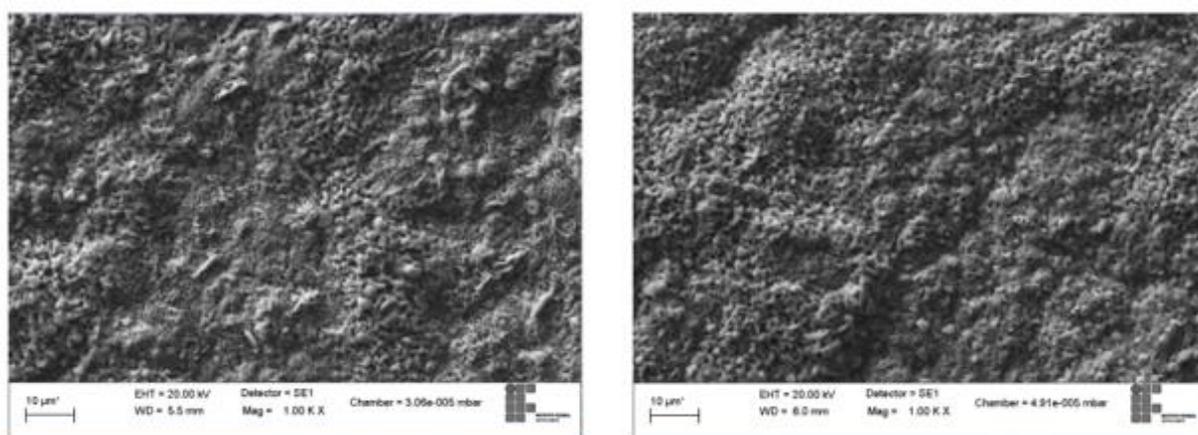


Figura 45 - MEV da amostra A1 (Y-123; rota 1) em regiões fora, mas próximas, à cava que indicam o escoamento da cerâmica.

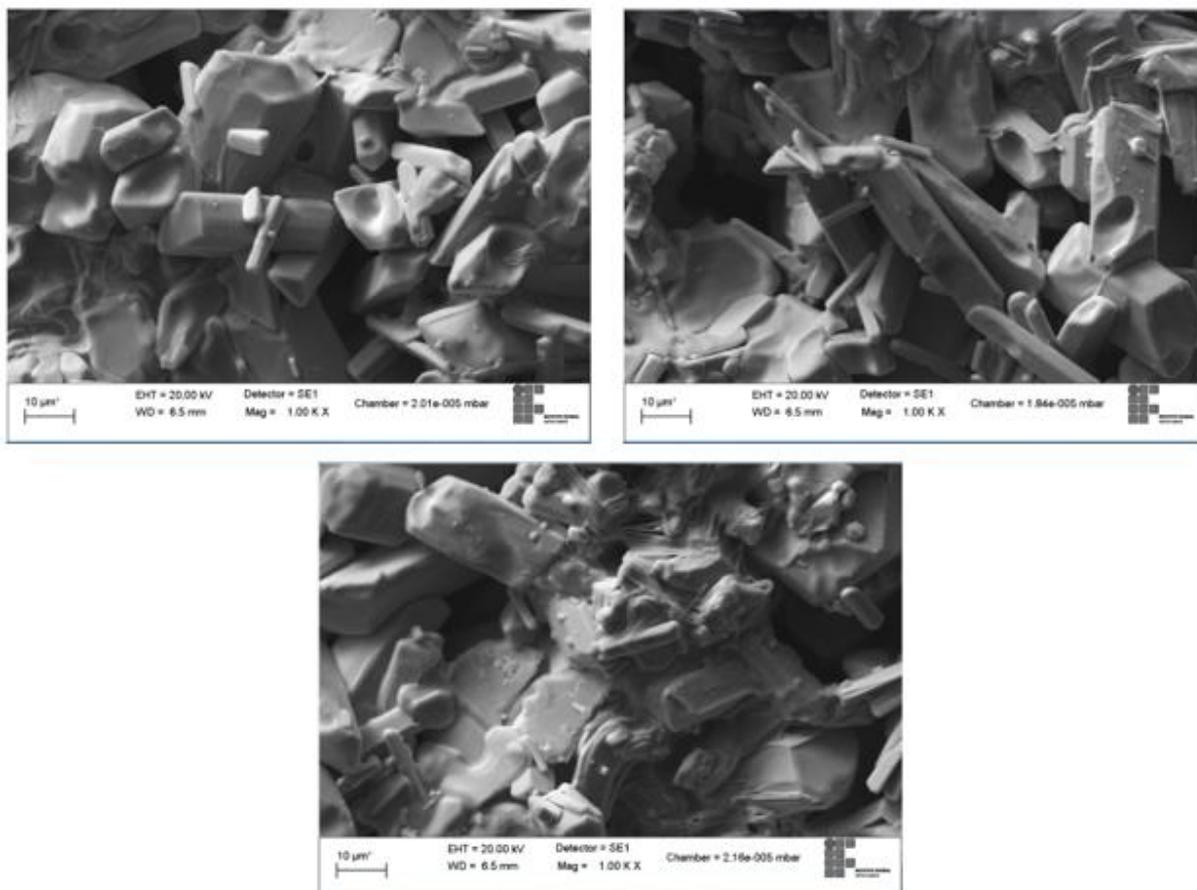
**Amostra A2**

Figura 46 - MEV da amostra A2 (Y-123; rota 2) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.

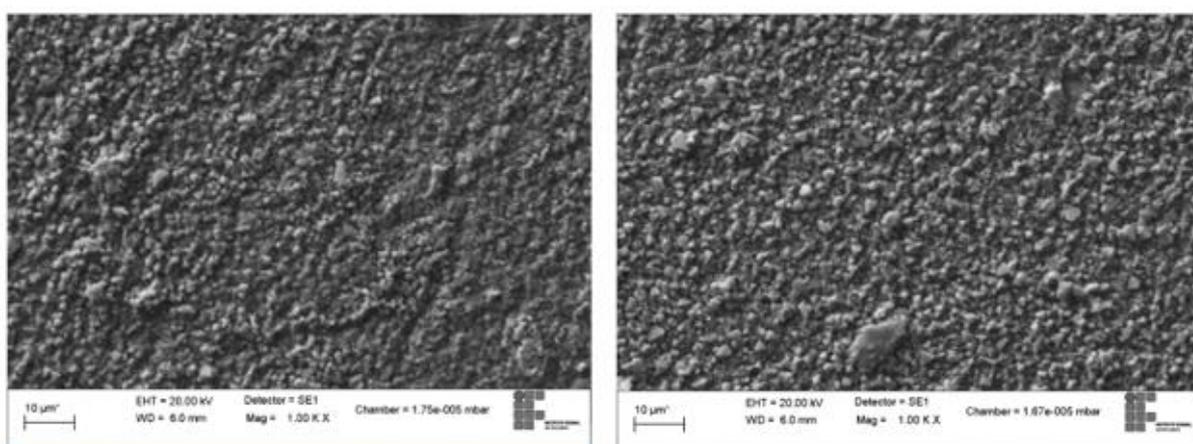


Figura 47 - MEV da amostra A2 (Y-123; rota 2) em regiões fora, mas próximas, à cava que indicam o escoamento da cerâmica.

## Amostra B1

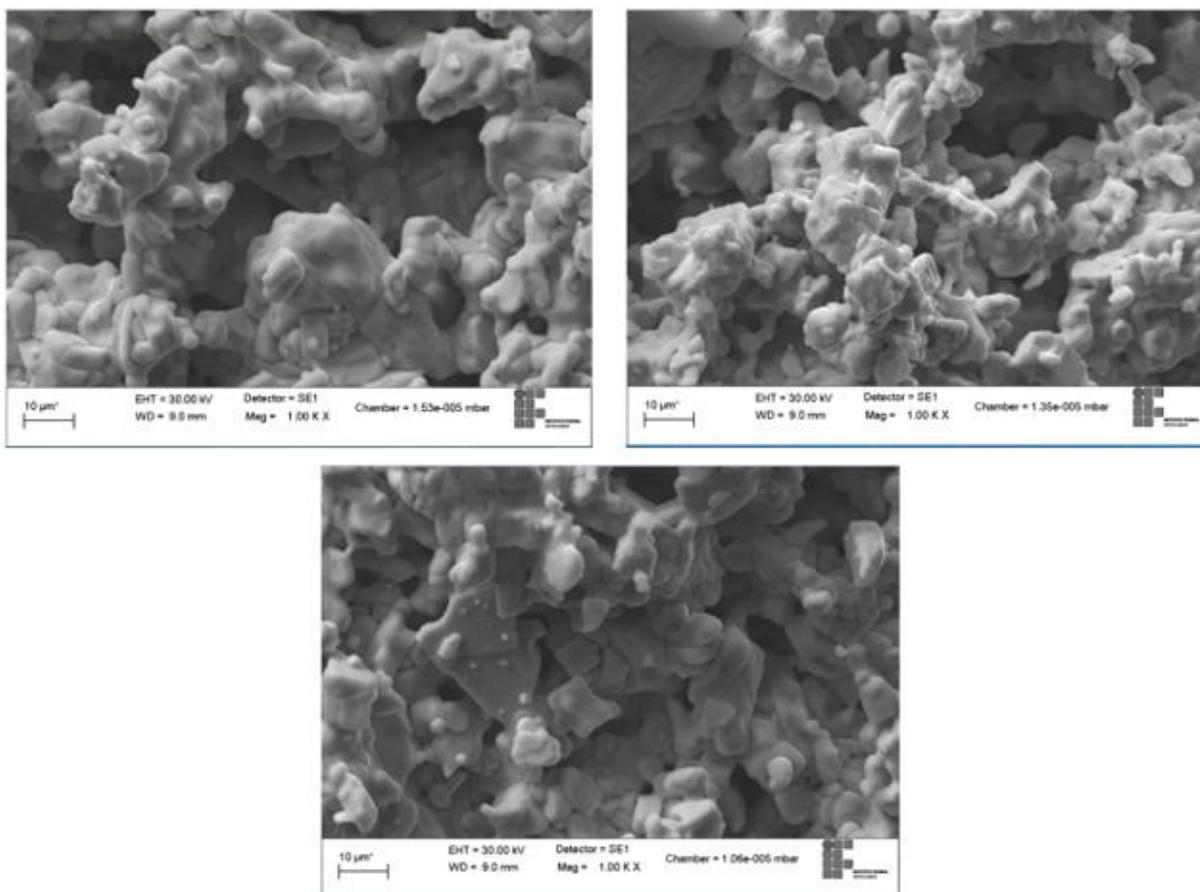


Figura 48 - MEV da amostra B1 (Sm-123; rota 1) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.

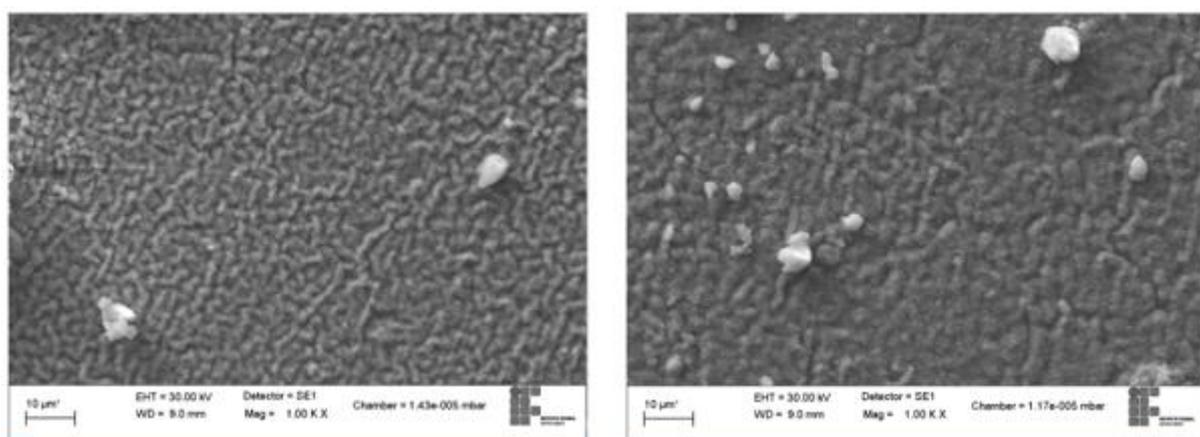


Figura 49 - MEV da amostra B1 (Sm-123; rota 1) em regiões fora, mas próximas, à cava que indicam o escoamento da cerâmica.

## Amostra B2

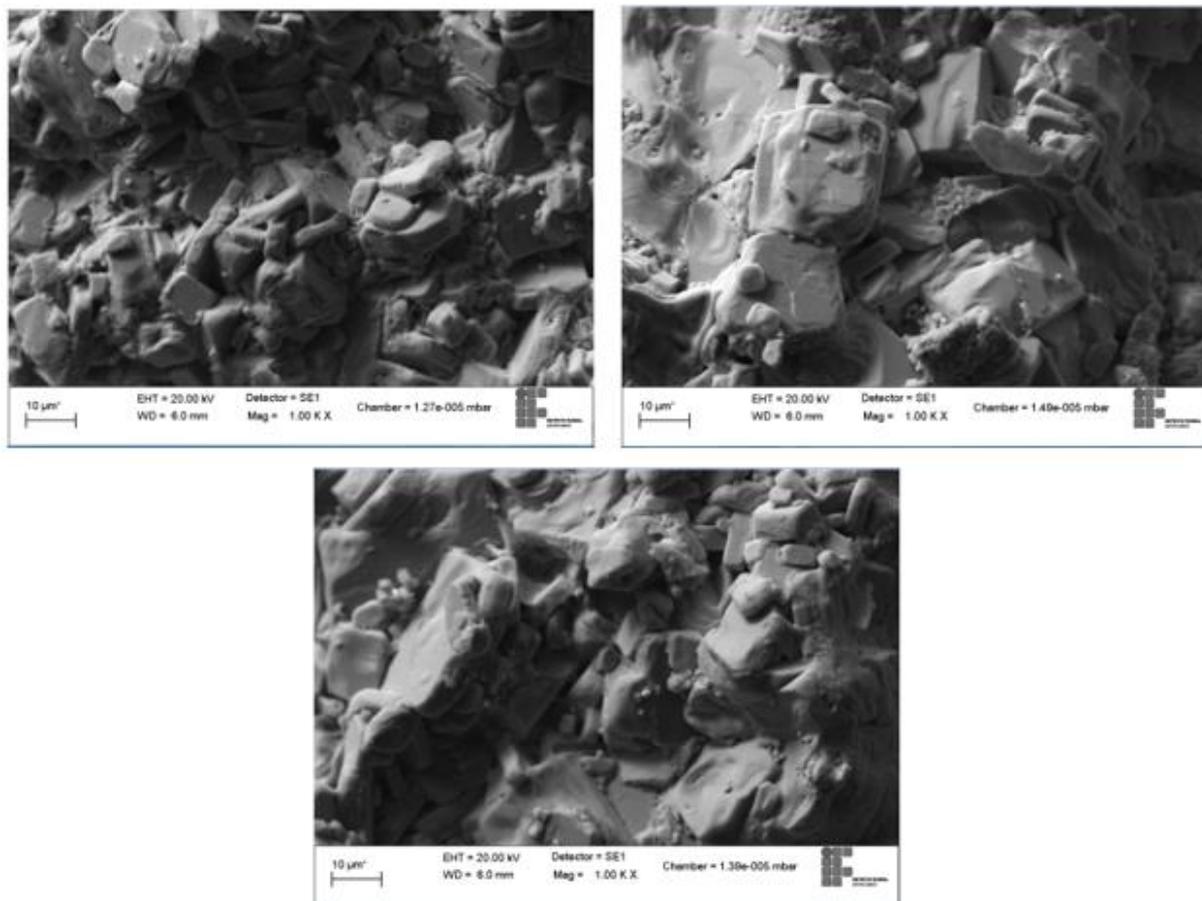


Figura 50 - MEV da amostra B2 (Sm-123; rota 2) em 3 regiões distintas da cerâmica depositada na cava do aço 316L.

## APÊNDICE B

### B.1. Programação para cálculo do tamanho médio das junções de grãos

A programação apresentada importa os dados em formato *.dat*, em um arquivo que só contenha uma coluna, com apenas os dados das medidas, sem nenhum título ou algo semelhante. A primeira linha traz os dados do arquivo para o programa e os organiza em formato de lista. A segunda linha de comando encontra os parâmetros de escala ( $\alpha$ ) e de forma ( $\beta$ ). A terceira linha calcula a média em função desses valores. A quarta linha determina o tamanho da amostra. A quinta e a sexta linha associa os parâmetros de escala e de forma à variáveis para ser possível utilizá-las em equação. A sétima linha calcula a incerteza associada aos dados coletados. E a última linha plota o histograma junto com a função distribuição gama e ajusta os parâmetros como títulos e legenda.

```
dados1 = Import["Caminho do arquivo a ser importado", "List"]
```

```
lparams = FindDistributionParameters[dados1, GammaDistribution[ $\alpha$ ,  $\beta$ ]]
```

```
 $\mu$  = Mean[GammaDistribution[ $\alpha$  /. lparams,  $\beta$  /. lparams]]
```

```
n = Length[dados1]
```

```
a =  $\alpha$  /. lparams
```

```
b =  $\beta$  /. lparams
```

```
incerteza = (Sqrt[((( $\mu$ *b)^2)/n) + ((0.005)^2)])
```

```
Show[Histogram[dados1, {0, 25, 1}, "PDF", PlotRangePadding -> Automatic],
Plot[PDF[GammaDistribution[ $\alpha$  /. lparams,  $\beta$  /. lparams], x], {x, 0, 25}], PlotStyle ->
Thick, PlotLegends -> Placed[LineLegend[{"Distribuição Gamma"},
LegendMarkerSize -> {35, 25}, LabelStyle -> {Bold, Gray, 15}], Center], Frame ->
{{True, True}, {True, True}}, FrameLabel -> {"Tamanho das Junções ( $\mu$  m)",
"Frequência Relativa"}, LabelStyle -> Directive[Black, 14, FontFamily -> "Arial"]]
```