Universidade Federal do Espírito Santo
Centro Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Influência do tratamento térmico na junção YBCO/316L

João Victor Soares Chagas

Vitória-ES, novembro de 2019

João Victor Soares Chagas

Influência do tratamento térmico na junção YBCO/316L

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFES (área de concentração: Materiais Avançados), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Centro Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos

Vitória-ES

novembro de 2019

João Victor Soares Chagas

Influência do tratamento térmico na junção YBCO/316L

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFES (área de concentração: Materiais Avançados), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Trabalho aprovado. Vitória-ES, 04 de novembro de 2019:

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos
Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Machado
Examinador externo - UFES

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'azeredo Orlando
Examinador interno - PPGEM/UFES

Vitória-ES
novembro de 2019

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a CAPES pelo fomento a pesquisa.

Agradeço ao TRICORRMAT, ao LabTecMec, ao LabPetro e ao LFT, todos pertencentes a UFES, pelo disponibilização de aparato experimental e pela presteza de seus técnicos. Agradeço também ao laboratório de microscopia do IFES, sobretudo ao técnico responsável, pela disponibilidade e ajuda na obtenção das imagens de MEV usadas nesse trabalho. Posso afirmar com toda certeza que seria impossível a realização desse trabalho sem o suporte vindo de todos esses laboratórios.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos, pelo apoio e comprometimento durante os quase dois anos de trabalho. Esse trabalho foi totalmente conduzido a partir das suas instruções, tenho certeza que termino esta etapa muito mais capacitado do que quando comecei e isso também é mérito seu. Não poderia deixar de agradecer a Andreia, responsável pela secretaria do PPGEM, pelo apoio e solicitude.

Vivemos em uma época sombria para a educação pública no Brasil, onde as condições de trabalho na área estão cada vez mais precárias e a perspectiva pro futuro não é boa. Em tempos como este é muito importante que o povo, sobretudo os alunos, consigam valorizar aqueles que contribuem para a educação pública de qualidade, mesmo em condições desfavoráveis para tal. Para todos vocês, meu mais sincero agradecimento.

Desde o período em que terminei minha graduação eu vejo como o ambiente acadêmico, recheado de tarefas, prazos, metas e cobranças (externas e internas), pode ser tóxico a nossa saúde mental. É por isso que eu agradeço a minha família, minha companheira e meus amigos, principalmente aqueles que fiz no mestrado. Se eu continuo são após esses 8 anos na UFES, isso é graças aos esforços de vocês!

"I'm smart enough to know that I'm dumb."

(Richard Feynman)

Resumo

Produzimos cerâmicas de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e as depositamos em aço AISI 316L com a finalidade de desenvolver um protótipo de um dispositivo supercondutor limitador de corrente de falta. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência dos tratamentos térmicos na junção YBCO/316L. Produzimos a cerâmica policristalina através de reação de estado sólido. Utilizamos Y_2O_3, $BaCO_3$ e CuO como reagentes, os quais foram misturados e macerados antes da calcinação e sinterização. O tratamento térmico de calcinação e sinterização foram realizados a 930°C por 12h seguido de resfriamento lento. Ambos tratamentos aconteceram sob fluxo de oxigênio. Cortamos chapas de aço AISI 316L de 3mm de espessura em pequenos dispositivos de 10mm x 75mm. Esses dispositivos passaram por um processo de fresagem no qual foi criado um rasgo de 3mm x 50mm x 1mm em sua superfície. Em seguida, realizamos a pré-deposição do YBCO na superfície do rasgo do AISI 316L. Preenchemos, então, o rasgo de duas amostras metálicas com YBCO e comprimimos os pós em seu interior com o auxílio de uma prensa hidráulica. As amostras permaneceram a 1040°C (A1040) e a 950°C (A950) por 20min e foram resfriadas lentamente até temperatura ambiente. A amostra A1040 apresentou grave deterioração estrutural, evidenciando a não adesão do supercondutor em seu interior. A amostra A950 apresentou integridade estrutural. Caracterizamos o YBCO produzido e as amostras depositadas através de DRX, MEV e EDS. Os resultados obtidos comprovam a existência de componentes espúrios no material, embora o tamanho médio de contorno dos grãos tenha reduzido significantemente.

Palavras-chaves: YBCO, supercondutividade, 316L, junção metal/cerâmica, aço inoxidável.

Abstract

We produced $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ceramic and deposited it in AISI 316L steel in order to develop a superconducting fault current limiter device. The objective of this work is to evaluate the influence of heat treatments on the YBCO/316L junction. We produce a polycrystalline ceramic through solid state reaction. We used Y_2O_3, $BaCO_3$ e CuO as reagents, which were mixed and macerated before calcination and sintering. The heat treatment of calcination and sintering were both performed at 930°C for 12h followed by slow cooling. Both treatments took place under oxygen flow. We cut 3mm thick AISI 316L steel plates into small 10mm x 75mm devices. These devices went through a milling process in which a 3mm x 50mm x 1mm groove was created on their surface. At first, we made a preliminary deposition of YBCO on the groove of the AISI 316L device. We then filled two metal samples with YBCO and compressed the powders inside it by using a hydraulic press. The samples remained at 1040°C (A1040) and 950°C (A950) for 20min and were slowly cooled to room temperature. Sample A1040 showed severe structural deterioration, evidencing the non-adhesion of the superconductor in its inside. Sample A950 showed structural integrity. We characterize the YBCO produced and the samples deposited through XRD, SEM and EDS. The results show the existence of spurious components in the material though the average grain boundary size reduced significantly.

Keywords: YBCO, superconductivity, metal/ceramic junction, 316L, stainless steel.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama esquemático de um SFCL. 15
Figura 2 – Curva de resistividade elétrica em função de temperatura para o Hg. . 18
Figura 3 – Demonstração da evolução da temperatura crítica dos supercondutores desde a descoberta da supercondutividade até 2015. 21
Figura 4 – Superfície que define o estado supercondutor para supercondutores do tipo I. 22
Figura 5 – Ilustração do efeito Meissner na amostra supercondutora. Em (a), a temperaturas maiores que a crítica, o campo magnético externo permeia o material supercondutor. Em (b), a temperaturas menores que a crítica, o campo magnético é expulso do material supercondutor. 23
Figura 6 – Ilustração da anomalia tipo lambda no calor específico para materiais no estado supercondutor. 23
Figura 7 – Ilustração da relação entre campo magnético aplicado e temperatura para supercondutores do tipo I e do tipo II. 24
Figura 8 – Célula unitária de uma perovskita. 25
Figura 9 – Estrutura cristalina do YBCO ortorrômbico, ilustrando a posição dos átomos. 26
Figura 10 – Relação da estrutura cristalina do YBCO com a quantidade de oxigênio. 26
Figura 11 – Seção do diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni a 650°C. 28
Figura 12 – Tratamento térmico de calcinação usado na produção do YBCO. . . . 30
Figura 13 – Tratamento térmico de sinterização usado na produção do YBCO. . . 30
Figura 14 – Pastilhas de YBCO após o término do processo de produção. 30
Figura 15 – Desenho cotado evidenciando as dimensões de projeto da base de aço AISI 316L. 31
Figura 16 – Bases de AISI 316L após todo o processo produtivo. 32
Figura 17 – Em (a) está ilustrado o tratamento térmico de deposição usado na amostra A1040. Em (b) ilustramos o tratamento térmico de deposição usado na amostra A950. 33
Figura 18 – Aparato usado para medição de densidade via método de Arquimedes. Utilizamos uma balança analítica para medir a massa m_1, m_2 e m_3 nas condições especificadas pela norma. 35
Figura 19 – Incidência do feixe de raios X sobre o material. 36
Figura 20 – MEV usado para gerar as micrografias deste trabalho. 38
Figura 21 – Segmentos de reta usados para medir o tamanho médio de contorno dos grãos na cerâmica supercondutora. 40

Figura 22 – Difratogramas do YBCO antes e após a sinterização. Os difratogramas foram normalizados. A amostra sobre a qual realizamos a técnica de DRX foi a amostra #1. 43
Figura 23 – Imagem das amostras finais de YBCO obtidas por MEV. Essa imagem corresponde a amostra #2. 44
Figura 24 – Ilustração do histograma obtido após tratamento de dados no Wolfram Mathematica e a função gama que aproxima o conjunto de dados. . . . 46
Figura 25 – Interior do rasgo antes (esquerda) e após (direita) o ataque eletroquímico. 47
Figura 26 – Difratograma normalizado do AISI 316L. 48
Figura 27 – Dispositivos antes e depois do processo de pré-deposição. 48
Figura 28 – Amostra A950 (esquerda) e A1040 (direita). 49
Figura 29 – Difratograma normalizado das amostras A950, A1040 e do AISI 316L. . 50
Figura 30 – Imagem do YBCO depositado na amostra A950 obtida por MEV. . . . 51
Figura 31 – Imagem da análise elementar por EDS, exibindo a localização e concentração de cada elemento através de cores distintas. 52
Figura 32 – Imagem da EDS em linha de (A) amostra de Corteletti e (B) amostra A950 mostrando a variação da composição na junção metal/cerâmica ao longo de uma linha reta. 54
Figura 33 – Ilustração do histograma obtido após tratamento de dados no Wolfram Mathematica e a função gama que aproxima o conjunto de dados para a amostra A950. 55
Figura 34 – Imagem obtida por MEV da amostra #2 de YBCO após a sinterização com ampliação de 10000x. 66
Figura 35 – Imagem obtida por MEV da amostra #2 de YBCO após a sinterização com ampliação de 10000x. 67
Figura 36 – Imagem obtida por MEV da amostra #3 de YBCO após a sinterização com ampliação de 1000x. 68
Figura 37 – Imagem obtida por MEV da amostra #3 de YBCO após a sinterização com ampliação de 5000x. 68
Figura 38 – Imagem obtida por MEV da amostra #3 de YBCO após a sinterização com ampliação de 5000x. 69
Figura 39 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 30x. . . 69
Figura 40 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 30x. . . 70
Figura 41 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 5000x. . 70
Figura 42 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 5000x. . 71
Figura 43 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 5000x. . 71

Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável AISI 316L como fornecido pelo fabricante. 28
Tabela 2 – Fração mássica, em porcentagem, de cada reagente para a produção da cerâmica supercondutora YBCO por meio de reação de estado sólido. . 29
Tabela 3 – Variação mássica das pastilhas de YBCO durante o tratamento térmico de sinterização. 41
Tabela 4 – Variação de densidade geométrica das amostras durante o tratamento térmico de sinterização. 42
Tabela 5 – Comparação entre os valores obtidos de densidade geométrica, verdadeira e relativa. A densidade verdadeira foi calculada em relação a amostra #3. 42
Tabela 6 – Fração mássica de cada composto no YBCO sinterizado a partir da análise de DRX. 43
Tabela 7 – Estequiometria estimada a partir dos resultados de EDS. Utilizamos as amostras #3 e #5 para a obtenção desses dados. 45
Tabela 8 – Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados por uma função gama. 46
Tabela 9 – Variações de massa ao longo dos processos de deposição de material cerâmica na base metálica de AISI 316L. 50
Tabela 10 – Fração mássica de cada composto no YBCO (sinterizado, não depositado) e nas amostras A950 e A1040 a partir da análise de DRX. 51
Tabela 11 – Estequiometria estimada a partir dos resultados de EDS para a amostra A950. 52
Tabela 12 – Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados da amostra A950 por uma função gama. 55

Lista de abreviaturas e siglas

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society of Testing and Materials
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
BSCCO	Bismuth Strontium Calcium Copper Oxide
CFC	Cúbica de Face Centrada
DRX	Difração de Raios X
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy
HTS	High Temperature Superconductor
IFES	Instituto Federal do Espírito Santo
LabPetro	Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias para Análise de Petróleos
LabTecMec	Laboratório de Tecnologia Mecânica
LBCO	Lanthanum Barium Copper Oxide
LFT	Laboratório de Fenômenos de Transporte
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio ótico
REBCO	Rare-earth Barium Copper Oxide
ROI	Region of Interest
SFCL	Superconducting Fault Current Limiter
T_c	Temperatura crítica
TRICORRMAT	Laboratório de Tribologia Corrosão e Materiais
Y-123	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$
Y-211	Y_2BaCuO_5
YBCO	Yttrium Barium Copper Oxide

Sumário

1 INTRODUÇÃO . . . 14

2 REVISÃO DOS MATERIAIS . . . 18
2.1 Introdução a supercondutividade . . . 18
2.1.1 Histórico . . . 18
2.1.2 Características do estado supercondutor . . . 21
2.2 O sistema YBCO . . . 24
2.3 AISI 316L . . . 27

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS . . . 29
3.1 Preparação da cerâmica supercondutora YBCO . . . 29
3.2 Preparação da base metálica AISI 316L . . . 31
3.3 Deposição 316L/YBCO . . . 32
3.4 Método de Arquimedes . . . 33
3.5 Difração de raios X (DRX) . . . 35
3.6 Microscopia ótica (MO) . . . 36
3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) . . . 37
3.8 Determinação do tamanho médio de contorno dos grãos . . . 38

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . 41
4.1 Caracterização YBCO . . . 41
4.1.1 Variações de massa . . . 41
4.1.2 Densidade . . . 41
4.1.3 Análise por DRX . . . 42
4.1.4 Análise das imagens de MEV e EDS . . . 44
4.1.5 Determinação do tamanho médio de contorno dos grãos . . . 46
4.2 Caracterização AISI 316L . . . 47
4.2.1 Microscopia ótica . . . 47
4.2.2 Análise de DRX . . . 47
4.3 Caracterização da junção YBCO/316L . . . 47
4.3.1 Análise visual . . . 47
4.3.2 Análise por DRX . . . 49
4.3.3 Análise de MEV e EDS . . . 51
4.3.4 Determinação do tamanho médio de contorno dos grãos . . . 55

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 56
5.1 Conclusões 56
5.2 Sugestões de trabalhos futuros 57

REFERÊNCIAS 58

APÊNDICE A – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV 66

1 Introdução

Materiais supercondutores são aqueles que abaixo de determinada temperatura apresentam resistividade elétrica nula e diamagnetismo perfeito. Além da temperatura, a densidade de corrente e o campo magnético ao qual o material está exposto também limitam o estado supercondutor. Essas qualidades do estado supercondutor têm aplicações tecnológicas interessantes. Em 1986 foram descobertos os cupratos supercondutores, que apresentam temperatura de transição acima da temperatura de liquefação do nitrogênio (77K). Tal descoberta ampliou as possibilidades de aplicação desses materiais, visto que reduzia os custos dos sistemas de controle de temperatura. Na atualidade, os supercondutores são usados na produção de fios e cabos de transmissão [1–3], bobinas [4,5], motores e geradores elétricos [6], veículos de levitação magnética [6,7], limitadores de corrente entre outros.

De modo específico e no contexto atual, a crescente demanda de energia elétrica mundial impulsionou o desenvolvimento de alternativas aos dispositivos elétricos convencionais [8,9]. Os dispositivos limitadores de corrente de falta têm sido extensivamente estudados ao longo das últimas décadas, sobretudo após o advento dos materiais supercondutores de alta temperatura (HTS – High Temperature Superconductor). Estes dispositivos tem o objetivo de limitar a corrente de curto circuito, que é danosa a integridade do sistema elétrico por assumir valores elevados em relação a corrente de operação. Comumente, são utilizados fusíveis para proteger o sistema das correntes de curto circuito, porém, observou-se que os limitadores de corrente supercondutores (SFCL – Superconducting Fault Current Limiter) desempenham melhor essa função, pois combinam características que não coexistem em dispositivos convencionais [10–12].

Existem quatro configurações para os SFCL's: tipo resistivo, tipo indutivo, híbrido e de fluxo fechado [13]. Entre essas configurações, o limitador de corrente de falta resistivo tem melhor desempenho no que se refere a peso, volume, custos operacionais e perdas [14]. O limitador desse tipo é colocado diretamente no percurso da corrente de curto-circuito. As correntes normais e as de curto-circuito circulam pelo supercondutor. Caso a intensidade da corrente exceda a corrente crítica para a qual o supercondutor foi projetado, ele retorna ao estado de condutor normal, aumentando a resistência elétrica do dispositivo e limitando efetivamente a corrente de falta. Esse aumento de resistência preserva os equipamentos e reduz os custos causados por ocasional substituição de equipamentos de manobra [15]. Outra grande vantagem do uso dos SFCL em plantas industriais é a capacidade de retorno ao estado supercondutor em um período curto de tempo após a supressão da corrente de curto-circuito sem necessidade de manutenção [16]. A Figura 1 ilustra a configuração de um dispositivo limitador de corrente elétrica.

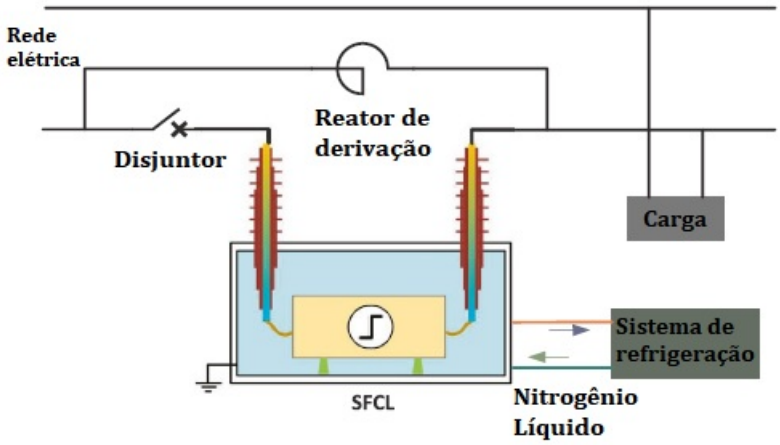


Figura 1 – Diagrama esquemático de um SFCL [17]. (Adaptado)

Diversos protótipos de SFCL foram fabricados e testados com sucesso em plantas industriais reais [18–20]. Esses protótipos podem ser constituídos de diferentes supercondutores (BSCCO, MgB_2, YBCO, REBCO, entre outros) em diferentes formatos, como tubos, fios e fitas. O primeiro SFCL comercial para sistemas de média voltagem foi desenvolvido pela Nexans SuperConductors GmbH Inc., em 2009. A Nexans utilizou BSCCO-2212 como supercondutor para a produção do dispositivo [21].

Vários estudos recentes vêm mostrando como a comunidade científica em todo mundo tem se interessado pelo desenvolvimento de dispositivos SFCL [17, 22–25]. Diversos HTS têm sido utilizados para esta finalidade. O recente interesse manifestado por algumas potências econômicas mundiais nos territórios da Groenlândia, recheados de reservas naturais de elementos terra-raras (base de notórios supercondutores), evidenciam a tendência de que estes materiais sejam ainda mais explorados e estudados nas próximas décadas [26].

Em 2018, Qiu et al. publicaram um estudo sobre a capacidade de limitação de corrente de um dispositivo SFCL indutivo composto por fitas de YBCO onde as bobinas não possuem isolamento. Foi avaliada a variação de impedância do protótipo sob a ação de diferentes correntes elétricas. Em situação de curto-circuito, a corrente de falta teve pico reduzido de 3,3 kA para 478 A, demonstrando que o dispositivo é funcional [24].

Liu et al., também em 2018, avaliou o limite de corrente suportado por fitas YBCO em situação de impulso transiente de sobrecorrente e a transferência de calor entre as fitas e o nitrogênio líquido. A primeira análise foi experimental; a segunda, computacional - por meio do método dos elementos finitos. O objetivo deste trabalho foi criar uma base de dados para o desenvolvimento de um SFCL a base de fitas de YBCO. Liu concluiu que a máxima corrente e voltagem resistidas diminuem com o aumento do tempo de impulso. Concluiu-se, também, que a transferência de calor supracitada pode ser desprezada [23].

Dai et al., em 2019, desenvolveram e testaram um SFCL resistivo. O dispositivo passou por 22 testes de limitação de corrente (entre 10 e 63 kA). O HTS usado nesse

trabalho, novamente, foram fitas de YBCO. De acordo com os resultados dos testes, o dispositivo SFCL mostrou-se capaz de limitar correntes efetivamente, atendendo a todos requisitos das normas nacionais chinesas. Os resultados dos testes indicam que esse dispositivo pode prover alta confiabilidade em operações por um longo período de tempo [17].

A linha de pesquisa de Materiais Avançados no Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo tem trabalhado com o objetivo de desenvolver um dispositivo SFCL do tipo resistivo. Trabalhos anteriores comprovaram a viabilidade da construção do dispositivo [27–32]. Passos et al. obtiveram 20% de limitação de corrente de falta ao usar $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ como SFCL sem que houvesse qualquer mudança nas propriedades da cerâmica, o que comprova a efetividade do material nesta função [27, 28].

Lepich propôs a deposição do pó cerâmico $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ em um suporte de aço inoxidável duplex de modo a compensar a falta de resistência mecânica da cerâmica supercondutora e sua baixa capacidade de difundir calor. Ele depositou o pó na base de aço inoxidável e realizou um tratamento térmico no conjunto com diferentes fluxos de oxigênio. Lepich constatou que o tamanho médio de contorno dos grãos do material resultante é maior para menores fluxos de oxigênio utilizados no tratamento térmico. Lepich também constatou que fluxos mais intensos de oxigênio favorecem o surgimento de fase deletéria de estrutura cristalina tetragonal na cerâmica supercondutora [29].

Seguindo a proposição de Lepich, Oliveira depositou a cerâmica de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ em base de aço inoxidável AISI 304L e analisou a difusividade térmica da interface metal/cerâmica. Oliveira também analisa as possibilidades de junções entre metal/cerâmica, destacando junções mecânicas, diretas ou indiretas na produção de componentes híbridos com propriedades individuais ou aditivas. No caso do dispositivo SFCL, o objetivo é a obtenção indireta de junção metal/cerâmica, via adesão, visando adição das propriedades individuais. Em seu trabalho, ele encontra valores de difusividade muito próximos ao valor estimado teoricamente, o que comprova sua hipótese de aditividade sem interferência entre os compostos. Diferentemente de Lepich, o tratamento térmico de união usado por Oliveira consistiu em submeter o material a temperatura acima de 1040°C por 20min – em seguida, o resfriamento ocorre naturalmente. De acordo com seus resultados de difração de raios X, Oliveira concluiu que o método de junção da cerâmica e do aço não altera significantemente a estequiometria dos compostos. Entretanto, ainda existe a necessidade de se melhorar o tratamento, uma vez que houve o escorrimento de material cerâmico sobre a base de aço [30].

Gripa propôs um modo padronizado de avaliar o tamanho médio de contorno dos grãos e o aplica ao material estudado por Lepich. Ele depositou pó cerâmico de $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ em base de aço inoxidável AISI 304L. O tratamento térmico de junção

foi muito similar ao utilizado por Oliveira. No trabalho de Gripa, as amostras da cerâmica apresentaram redução na quantidade de fase supercondutora após a junção, o que sugere que o nível do fluxo de oxigênio no processo ainda deve ser otimizado [31].

Corteletti avaliou se a realização da sinterização da cerâmica supercondutora deve ser feita antes da deposição ou na amostra já depositada em aço. Diferentemente de trabalhos passados, Corteletti depositou suas amostras supercondutoras no aço AISI 316L, de acordo com a literatura [33]. Corteletti usou amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$. Aquelas amostras que foram sinterizadas enquanto depositadas apresentaram diversos problemas, tal como desprendimento, escorrimento do pó cerâmico e quebra de estequiometria. No entanto, seus resultados de difração de raios X mostram que a fase supercondutora foi predominante independentemente do processo. Como o coeficiente de dilatação linear do AISI 316L é igual a $19,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ e do YBCO é $13,4 \cdot 10^{-6} {}^{\circ}C^{-1}$, existe a possibilidade de que esta diferença (aproximadamente 30%) seja responsável pelas más condições estruturais [34, 35]. Sugere-se, então, que a causa da adesão ruim da cerâmica ao aço seja a diferença na taxa de contração causada pela variação de temperatura, uma vez que a variação dimensional do aço com a temperatura é mais acentuada que na cerâmica [32].

No presente trabalho, a cerâmica supercondutora utilizada na construção do dispositivo SFCL é $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. O objetivo do trabalho foi produzir a cerâmica supercondutora e posteriormente depositá-la em aço inoxidável AISI 316L sob diferentes temperaturas, de maneira a investigar como a temperatura influencia a adesão metal/cerâmica. Propusemos, também, a realização de um pré-tratamento na base de aço e avaliamos sua eficiência no que se refere a integridade estrutural do pó cerâmico na base. Esse pré-tratamento consiste na deposição de uma camada fina de supercondutor seguido de tratamento térmico a 1040°C. A ideia é que essa pré-deposição torne mais eficiente a interface entre o aço e o material depositado, evitando desprendimento, escorrimento e desbalanço estequiométrico. Além disso, objetiva-se caracterizar o material através da técnica de difração de raios X, de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia. O tamanho médio de contorno dos grãos e a densidade do material também foram avaliados.

O trabalho seguirá a seguinte estrutura:

No capítulo 2 serão apresentados os dois materiais que compõem o dispositivo.

No capítulo 3 serão discutidas as técnicas experimentais usadas para análise e o método de preparação das amostras.

Os resultados de todos procedimentos experimentais são apresentados e discutidos no capítulo 4.

O capítulo 5 será dedicado às conclusões do trabalho e às sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão dos materiais

2.1 Introdução a supercondutividade

2.1.1 Histórico

O estado supercondutor foi descoberto em 1911 por H. Kamerlingh Onnes. Ao estudar as propriedades elétricas de metais em temperaturas criogênicas, Onnes descobriu que a resistividade elétrica do mercúrio (Hg) se tornava igual a zero quando a temperatura alcançava 4,2K (temperatura crítica) [36]. A Figura 2 mostra o resultado obtido. Onnes foi premiado com o Nobel de Física em 1913 por tal descoberta. Durante as décadas seguintes, a comunidade científica se interessou pelo desenvolvimento de teorias que explicassem o estado supercondutor. Os trabalhos mais notáveis nesse sentido são de Meissner e Ochsenfeld [37], em 1933, o trabalho dos irmãos London [38], em 1935, a teoria de Ginzburg-Landau [39], em 1950 e a teoria BCS [40], em 1957.

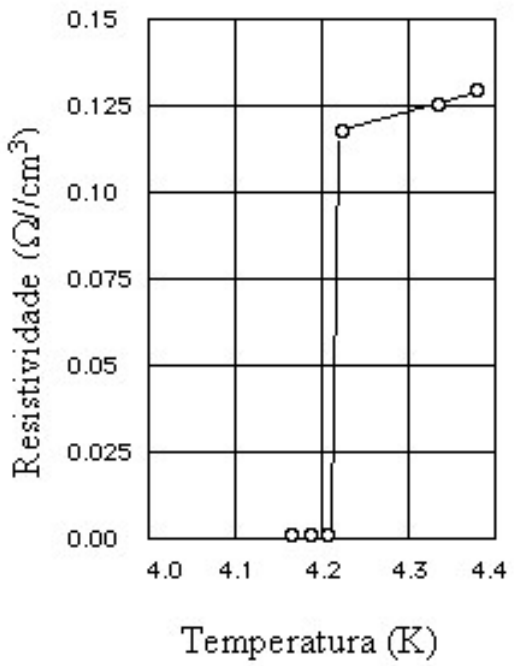


Figura 2 – Curva de resistividade elétrica em função de temperatura para o Hg [36]. (Adaptado)

Meissner e Ochsenfeld observaram que ao se resfriar uma amostra de estanho no estado normal, na presença de um campo magnético, ocorre a expulsão abrupta do fluxo magnético do interior do material ao se atingir a temperatura crítica (T_c). Esse comportamento foi denominado efeito Meissner, e também é conhecido como diamagnetismo perfeito. Essa propriedade pode ser explicada através da indução de supercorrentes na superfície da

amostra no momento da transição. Essas supercorrentes cancelam a indução magnética no seu interior e circulam em uma espessura do material chamada de comprimento de penetração (λ). Esta grandeza define também a espessura da camada superficial na qual o campo se anula ao entrar no interior do supercondutor [37, 41].

Os irmãos London partiram do pressuposto que alguns elétrons de condução do material agem de maneira livre (elétrons normais) e outros agem de forma anômala (superelétrons), sendo possível descrever propriedades a partir dessa suposição. Ao desenvolver essa ideia, os irmãos London foram capazes de descrever a eletrodinâmica dos supercondutores a partir das leis de Maxwell. Enquanto os elétrons normais obedecem à lei de Ohm, os superelétrons, responsáveis pela supercondutividade, têm o comportamento descrito de outra maneira. Esses elétrons não são espalhados por impurezas ou por vibrações da rede cristalina, portanto, não contribuem para a resistividade. Desenvolvendo sua teoria através da mecânica clássica, os irmãos descreveram a propriedade de resistividade elétrica nula de um material no estado supercondutor [41]. A equação 2.1 é a segunda equação de London, onde B é o campo magnético, B_0 é o fluxo magnético e λ_L é o comprimento de penetração de London.

$$B = B_0 e^{-x/\lambda_L} \tag{2.1}$$

A descrição do efeito Meissner em supercondutores fica clara quando se observa que B decresce exponencialmente à medida que x tende ao infinito, ou seja, o campo magnético se torna nulo ao passo que entra na amostra [38].

Ginzburg e Landau desenvolveram uma teoria macroscópica, embasada em conceitos de mecânica quântica, para descrever a transição de fase supercondutora. Nessa teoria, foi apresentado o parâmetro de ordem ψ, que caracteriza o estado supercondutor. Esse parâmetro é uma grandeza física que define o estado do sistema. O valor de ψ é zero quando o material está no estado normal, em uma temperatura acima de T_c; abaixo de T_c, ψ assume um valor diferente de zero, caracterizando o estado supercondutor. O valor de ψ relaciona-se com a densidade de superelétrons (cuja definição foi realizada previamente por London) por meio de $|\psi|^2$ [39]. Ao se desenvolver essa equação e aplicar fundamentos de cálculo variacional, Ginzburg e Landau encontraram duas equações equivalentes as equações de London. As equações de Ginzburg-Landau estão em consonância com as equações de London, porém são mais abrangentes. Além de corroborar com a teoria dos irmãos London, a descrição de Ginzburg-Landau para o fenômeno da supercondutividade foi a primeira a incluir uma análise termodinâmica da transição de fase [41].

A primeira teoria microscópica para explicar o fenômeno da supercondutividade foi proposta em 1957, por John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer. Em virtude do nome dos pesquisadores, essa teoria é conhecida como teoria BCS. Essa teoria prevê que dois

elétrons com energia próxima da energia de Fermi podem interagir de forma atrativa via troca de fônons. Esses dois elétrons formam um par ligado, com momentos e spins opostos. Os pares de elétrons ficaram conhecidos como pares de Cooper [40]. Por apresentarem spins opostos, os pares de Cooper exibem um comportamento de quase-bósons. Isso significa que em temperaturas abaixo de T_c forma-se um estado quântico condensado que apresenta um único movimento coerente devido a atração entre os elétrons. Desta forma, uma perturbação local não pode espalhar um par individualmente. Logo, o conjunto dos superelétrons fortemente relacionados se movimenta sob ação de um campo elétrico sem espalhamento [42]. A teoria BCS não explica o fenômeno da supercondutividade em temperaturas maiores que 30K, ou seja, não explica a supercondutividade nos cupratos supercondutores. Aceita-se que deve existir outro mecanismo que possa descrever o fenômeno em altas temperaturas ou de forma geral [43].

Paralelamente a investigação da origem da supercondutividade, outras pesquisas foram realizadas com o intuito de se obter materiais com maiores temperaturas críticas. Em 1986, Bednorz e Muller produziram um composto de lantânio, bário, cobre e oxigênio (LBCO) que alcançou temperatura crítica de 30K [44]. A temperatura de transição do composto criado por Bednorz e Muller superou a do Nb_3Ge, 22,3K, maior alcançada até então [45]. Logo, essa descoberta incentivou a busca por supercondutividade em uma nova classe de materiais, os cupratos.

Em 1987, o grupo de pesquisa liderado por Paul Chu descobriu a supercondutividade na cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ com temperatura crítica de 93K [46]. Essa descoberta foi um marco na história da supercondutividade, pois a cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ foi o primeiro material descoberto a apresentar temperatura de transição maior que a temperatura de liquefação do nitrogênio (77K), o que viabilizou grande diversidade de aplicações tecnológicas. Na Figura 3 fica evidente a evolução no que se refere a temperatura de transição dos novos compostos a partir da descoberta dos cupratos supercondutores em 1986.

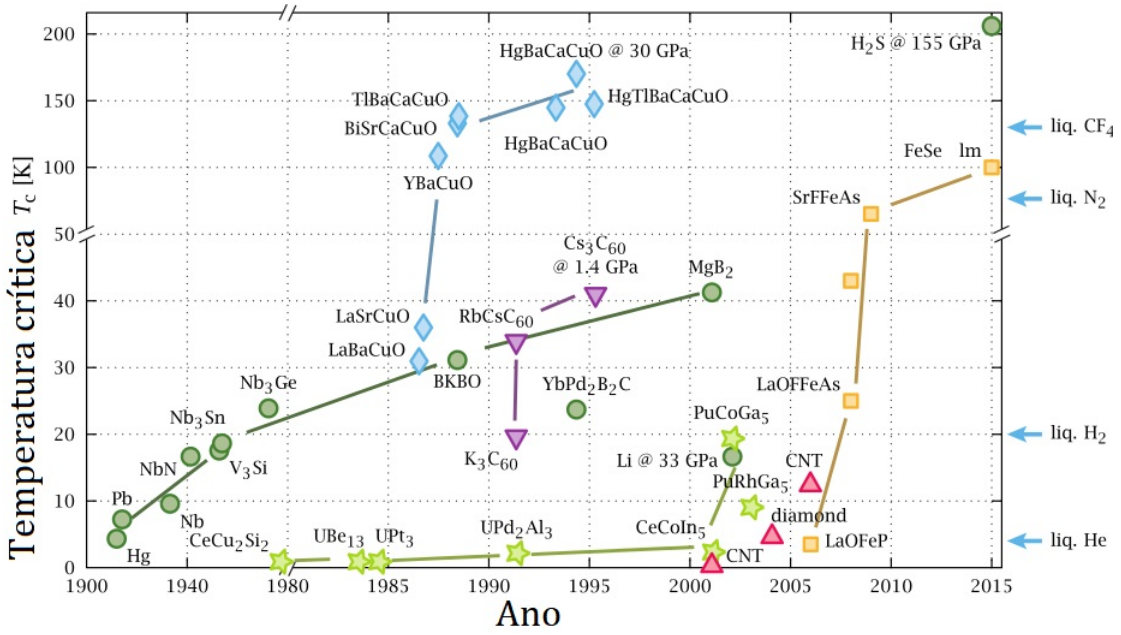


Figura 3 – Demonstração da evolução da temperatura crítica dos supercondutores desde a descoberta da supercondutividade até 2015. [47] (Adaptado)

Recentemente, a comunidade científica vem estudando compostos supercondutores sob elevadas pressões e obtendo temperaturas de transição da ordem de 200K, como pode ser visto em [48, 49].

2.1.2 Características do estado supercondutor

A transição do estado normal para o estado supercondutor é normalmente analisada sob o ponto de vista da temperatura. No entanto, a temperatura não é o único parâmetro que deve ser controlado quando se deseja trabalhar com um material no estado supercondutor. Esse estado também é limitado pelo campo magnético crítico e pela densidade de corrente crítica.

A aplicação de um campo magnético em uma amostra supercondutora reduz a temperatura na qual a resistividade se anula. Um campo magnético forte é capaz de provocar a transição, fazendo com que o material mantenha as propriedades do estado normal a qualquer temperatura [41]. Tendo isso em vista, os materiais apresentam um campo magnético crítico acima do qual o estado supercondutor não pode ser alcançado. Observa-se que se um material for submetido a um certo valor de corrente elétrica, o estado supercondutor também se torna inalcançável. Portanto, a supercondutividade é limitada pela corrente elétrica e pelo campo magnético aplicado, além da temperatura, como mostrado na Figura 4 [42]. A existência de um valor crítico de densidade de corrente é o que viabiliza a construção do dispositivo SFCL citado no capítulo anterior.

Três alterações nas propriedades físicas dos materiais são notáveis ao se passar do estado normal para o supercondutor:

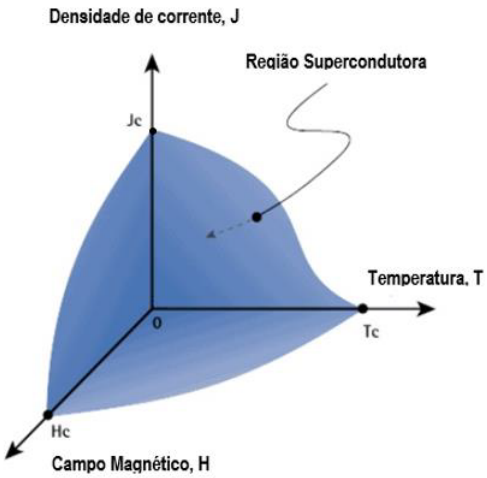


Figura 4 – Superfície que define o estado supercondutor para supercondutores do tipo I. [32]

- Resistividade nula;
- Diamagnetismo perfeito;
- Descontinuidade do calor específico.

A resistividade nula foi a característica que levou Onnes a descobrir a supercondutividade em 1911. Ele observou que a resistividade elétrica do Hg abaixo de 4,2K era igual a zero [36]. Nessa situação, o Hg não exibe resistência a passagem de corrente elétrica. A resistividade nula permite que a classe dos supercondutores tenha diversas aplicações tecnológicas, como mostrado em [1, 50].

O diamagnetismo perfeito, ou efeito Meissner, como citado no capítulo anterior, trata-se da expulsão abrupta do fluxo magnético no interior da amostra. Conhecido como blindagem magnética, este fenômeno também possui várias aplicações tecnológicas, o que evidencia a versatilidade dos supercondutores em relação às suas possíveis aplicações [51–53]. A Figura 5 ilustra o funcionamento do efeito Meissner num supercondutor do tipo I.

A variação do calor específico com a temperatura é diferente para o estado normal e o estado supercondutor. Para o segundo estado, ao aproximar-se da temperatura crítica, o calor específico apresenta uma descontinuidade conhecida como anomalia tipo lambda, como mostrado na Figura 6. Esse comportamento acontece em todo material supercondutor. Como essa propriedade é uma propriedade de equilíbrio termodinâmico, a descontinuidade é a comprovação de que ocorre uma mudança de fase sem calor latente, o que caracteriza uma transição de segunda ordem [41].

Os materiais supercondutores foram divididos em dois tipos de acordo com seu comportamento ante a presença de um campo magnético. Os supercondutores do tipo I exibem a blindagem magnética (Efeito Meissner) abaixo de um valor crítico de campo

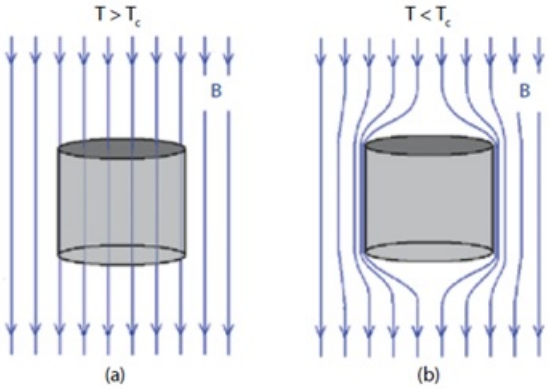


Figura 5 – Ilustração do efeito Meissner na amostra supercondutora. Em (a), a temperaturas maiores que a crítica, o campo magnético externo permeia o material supercondutor. Em (b), a temperaturas menores que a crítica, o campo magnético é expulso do material supercondutor. [42]

magnético. Ou seja, se o campo aplicado for inferior ao valor crítico, não ocorrerá penetração de fluxo magnético no material. A maioria dos elementos metálicos supercondutores é do tipo I [41, 42].

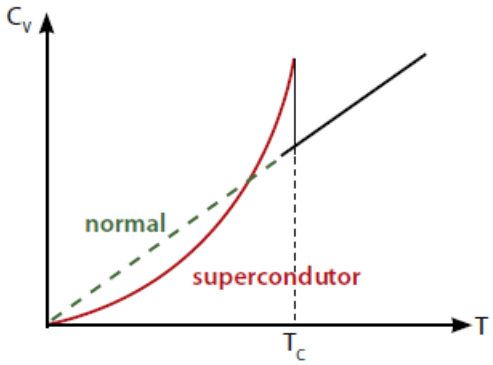


Figura 6 – Ilustração da anomalia tipo lambda no calor específico para materiais no estado supercondutor. [42]

Os supercondutores do tipo II apresentam dois campos críticos. Ao aplicar um campo magnético de intensidade menor que o campo crítico superior (H_{c2}) e maior que o inferior (H_{c1}), o material se encontrará em um estado misto, onde o campo o penetra parcialmente (Figura 7). Para valores de campo menores que H_{c1}, a blindagem magnética será total. No estado misto, o efeito Meissner é parcial [41, 42, 54]. Abrikosov explicou a fase termodinâmica entre H_{c1} e H_{c2}, mostrando que o campo magnético, nessa fase, entra no supercondutor em forma de vórtices. As especificidades da teoria dos vórtices de Abrikosov podem ser encontradas em [55, 56].

Dentro das características dos supercondutores interessantes a aplicação do presente trabalho, destaca-se a importância de investigar as regiões intergranulares. Supercondutores

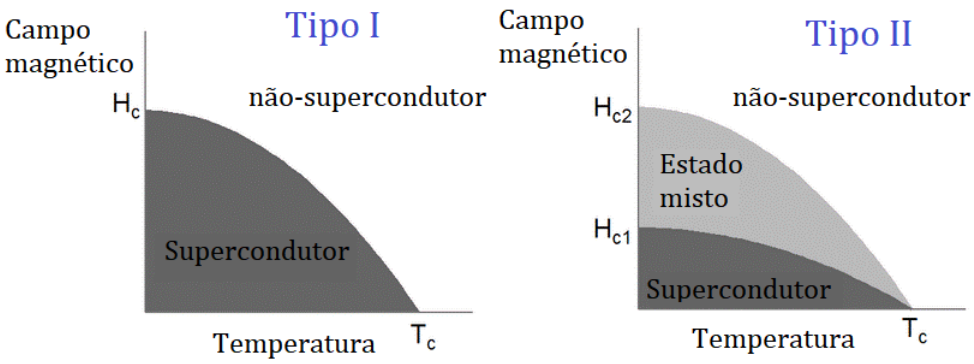


Figura 7 – Ilustração da relação entre campo magnético aplicado e temperatura para supercondutores do tipo I e do tipo II. [7] (Adaptado)

policristalinos comumente apresentam grãos orientados randomicamente e interconectados por "zonas fracas" – regiões das bordas dos grãos compostas por material isolante ou metal normal. A passagem da corrente no estado supercondutor ocorre em uma configuração percolativa – de grão em grão. Quando ocorre o curto circuito, as zonas fracas funcionam como obstáculos a passagem de corrente no estado supercondutor. Desta forma, essas zonas (hot spots) são aquecidas. Esse fenômeno é capaz de danificar e/ou reduzir a eficiência do SFCL. Por essa razão é importante estudar as regiões intergranulares e otimizar o tamanho médio de contorno dos grãos [29, 31, 32].

2.2 O sistema YBCO

Um marco na evolução da tecnologia dos supercondutores ocorreu em 1986, quando Bednorz e Muller anunciaram a ocorrência de supercondutividade num composto de lantânio, bário, cobre e oxigênio (LBCO) [44]. Esta descoberta trouxe a perspectiva do desenvolvimento de novos materiais supercondutores com elevadas temperaturas de transição. Isso motivou a comunidade científica a investigar a supercondutividade em uma nova classe de materiais, os cupratos supercondutores. Esses materiais apresentam uma sequência de planos atômicos paralelos, compostos por $Cu - O_2$, que são responsáveis pelo fenômeno da supercondutividade, intercalados com camadas atômicas contendo La, Ba e O (para o caso do LBCO), que atuam como reservatório de cargas [41, 42]. A descoberta de Bednorz e Muller teve um peso tão grande na comunidade científica que ambos pesquisadores foram premiados com o Nobel da física em 1987.

A descoberta mais notável decorrente do trabalho de Bednorz e Muller foi realizada por C. W. Chu, que em 1987 descobriu o $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) [46]. Chu substituiu o lantânio por ítrio no cuprato supercondutor e obteve temperatura crítica de aproximadamente 90K. Essa descoberta gerou grande euforia na comunidade científica pois foi o

primeiro material a apresentar supercondutividade a uma temperatura acima de 77K, que é a temperatura de liquefação do nitrogênio. Isso gerou muita expectativa em relação a aplicação tecnológica dos supercondutores. No presente trabalho, para o limitador de corrente de falta, o YBCO foi escolhido porque se trata de um supercondutor muito difundido na comunidade científica.

O YBCO é um composto cerâmico de estrutura cristalina do tipo perovskita. A estrutura de uma perovskita é cúbica e de estequiometria ideal ABO_3, tal que A e B são cátions metálicos (Figura 8). O YBCO consiste do empilhamento de 3 perovskitas quase cúbicas: $BaCuO_3$, $YCuO_2$ e $BaCuO_2$, sendo que as duas últimas são deficitárias em oxigênio. Dessa forma, Y e Ba (B) estão no centro das estruturas, enquanto Cu (A) está nos vértices e O está no centro das faces [57].

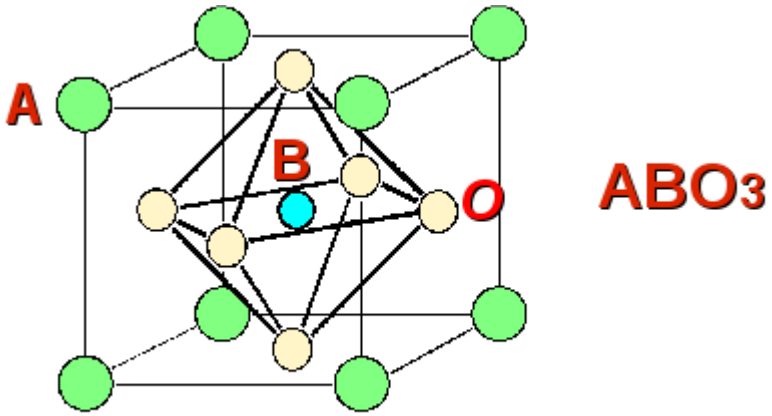


Figura 8 – Célula unitária de uma perovskita. [57]

A supercondutividade no YBCO é resultado de sua estrutura cristalina, característica dos cupratos supercondutores. Os planos de $Cu - O_2$ ocorrem em duplas e são intercalados por camadas de Y. Nas camadas de reservatórios de cargas, importantes para as propriedades eletrônicas, a composição das cadeias atômicas é de $Cu - O$ (Figura 9). O arranjo estrutural do YBCO é a razão de sua acentuada anisotropia planar. A resistividade do material na direção paralela aos planos de $Cu - O_2$, por exemplo, é menor que na direção perpendicular. A anisotropia planar pode ser notada no estado supercondutor através dos campos críticos (o YBCO é um supercondutor do tipo II), que diferem conforme a orientação relativa do campo magnético aplicado e dos eixos cristalográficos [41, 58, 59].

O YBCO existe na estrutura cristalina tetragonal ou na ortorrômbica, porém o comportamento supercondutor se manifesta apenas na estrutura ortorrômbica. A estrutura tetragonal é observada em altas temperaturas na faixa entre 750°C e 900°C. Ao reduzir a temperatura de tratamento e aumentar o teor de oxigênio na produção da amostra de YBCO, ocorre a transição estrutural de tetragonal para ortorrômbica a aproximadamente 700°C. O teor de oxigênio no YBCO determina sua estrutura cristalina e a concentração

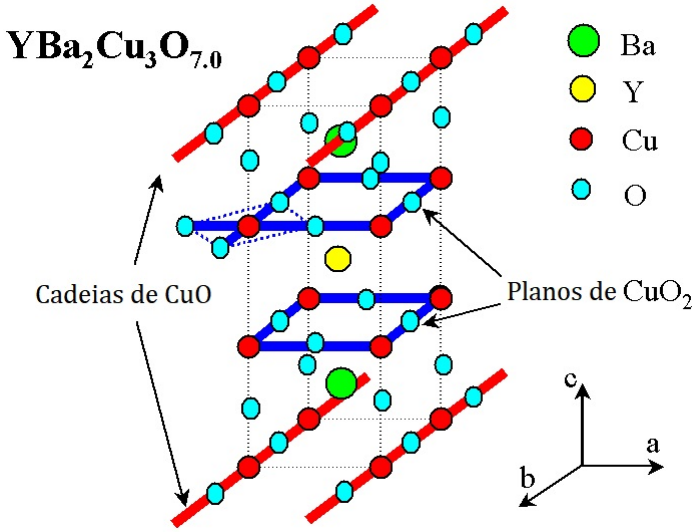


Figura 9 – Estrutura cristalina do YBCO ortorrômbico, ilustrando a posição dos átomos. [60] (Adaptado)

de vazios no plano de $Cu - O_2$. Para um teor de oxigênio de x=6, o composto YBCO possui estrutura tetragonal e é um isolante. Ao aumentar o teor de oxigênio para valores de x acima de 6,4, o composto passa de tetragonal para ortorrômbico. O valor ótimo de x para o qual a temperatura de transição é máxima é x = 6,94, devido a dopagem ótima dos vazios nos planos de $Cu - O_2$ [61–65]. A Figura 10 evidencia a relação do teor de oxigênio absorvido com a estrutura cristalina formada no processo de produção.

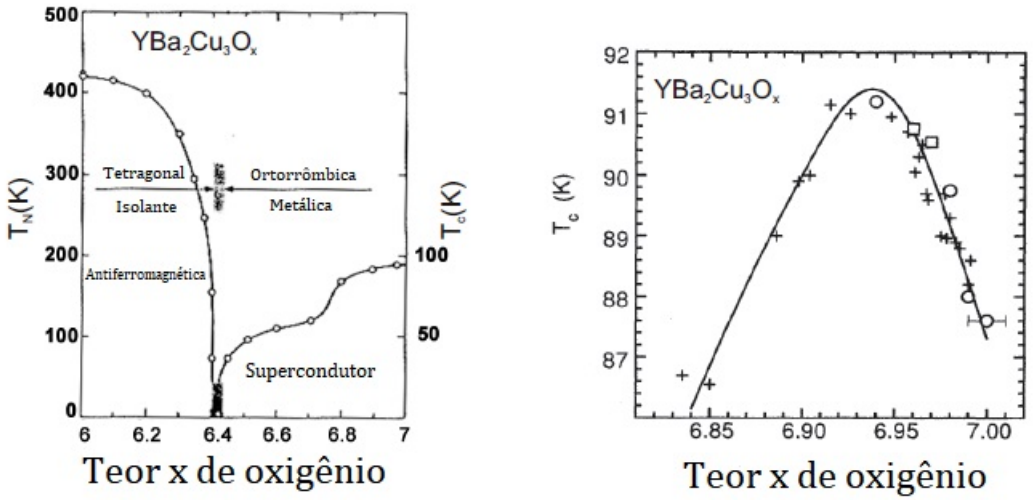


Figura 10 – Relação da estrutura cristalina do YBCO com a quantidade de oxigênio. [61] (Adaptado)

Neste trabalho, produzimos o YBCO através da reação de estado sólido. Este método consiste na mistura manual dos reagentes sólidos e posterior tratamento térmico de calcinação e sinterização. A oxigenação das amostras durante o tratamento desempenha papel fundamental no resultado final, tal como evidenciado na figura anterior. Pesquisadores

ao redor do mundo utilizam diferentes parâmetros nos tratamentos (temperatura, tempo, nível de oxigenação), o que mostra que não existe uma única maneira de se produzir a cerâmica.

Em sua dissertação de Mestrado, Orlando produziu amostras de YBCO que comprovadamente apresentaram temperatura crítica próxima de 90K. Ele realiza a calcinação a 950°C por 12h sob fluxo de oxigênio e a sinterização a mesma temperatura e pelo mesmo tempo. Seus resultados indicam que o YBCO alcançou a estequiometria desejada no que se refere a quantidade de oxigênio. [58]

Em 2008, Azambuja realiza três calcinações: a 870°C, a 900°C e 920°C, todas elas por 24h. Azambuja realizou o tratamento de sinterização por 24h a 920°C e o resfriamento durou 9h. Por último, as amostras de YBCO ainda foram submetidas a um tratamento de oxigenação por 24h a 420°C. Os resultados indicam que a amostra apresenta transição próximo de 90K. [66]

Silva, em 2016, preparou as amostras de YBCO através de um método distinto dos anteriores. A calcinação ocorreu a 940°C por 5h enquanto a sinterização ocorreu a 930°C por 12h. O resfriamento após a sinterização durou aproximadamente dois dias. Suas amostras também apresentaram transição para o estado supercondutor na temperatura de 90K. [67]

2.3 AISI 316L

Para a aplicação do aço como base metálica para pó supercondutor é preciso que o aço escolhido possua certas propriedades. O aço deve ser capaz de manter suas boas propriedades mecânicas em temperaturas criogênicas e não pode apresentar fase magnética, pois, nesse caso, a magnetização do aço poderia interferir negativamente na supercondutividade da cerâmica. Tendo isso em vista, optou-se pela classe de aços inoxidáveis austeníticos. O sistema Fe-Cr-Ni representa o conjunto dos aços inoxidáveis com matriz majoritariamente austenítica [68]. Todas as ligas de aço pertencentes a essa classe podem apresentar estrutura totalmente austenítica ou parcialmente ferrítica. Como o Cr é um elemento ferritizante e o Ni é um elemento austenitizante, o maior teor de cada um desses elementos corresponde a maior proporção da respectiva estrutura [68, 69]. O aumento da região austenítica no diagrama de equilíbrio (Figura 11) é proporcional ao percentual de Ni, tal que é necessário ao menos 8% de Ni em um aço inoxidável com 18% de Cr para que o produto final seja um aço predominantemente austenítico [68, 70].

O aço inoxidável 316L é um aço austenítico, isto é, tem como principal microconstituinte a austenita, de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Esses aços apresentam, além de boa resistência a corrosão, boas propriedades mecânicas em temperaturas muito baixas e são não-magnéticos, portanto, suas propriedades encaixam com

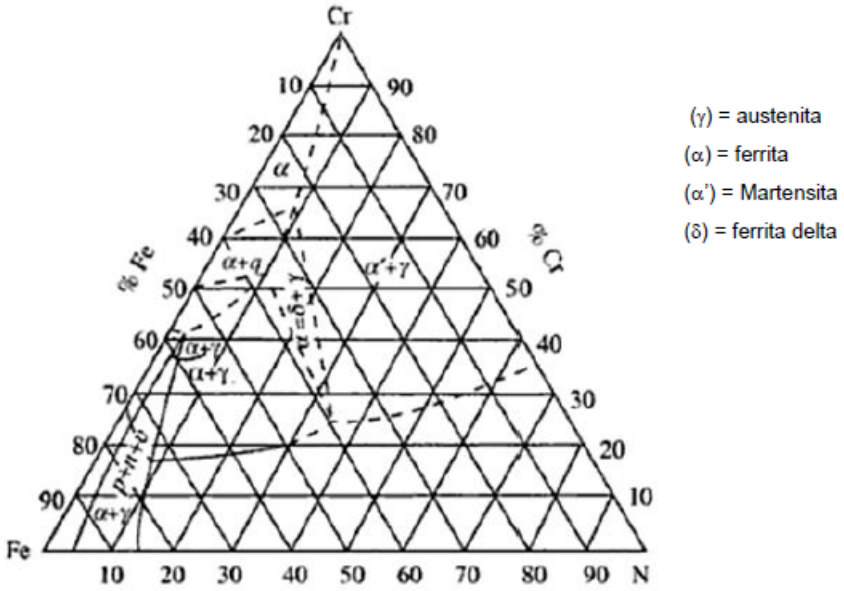


Figura 11 – Seção do diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni a 650°C. [70]

aquelas necessárias para a construção do dispositivo limitador de corrente de falta [71, 72]. A combinação de aços austeníticos com supercondutores é comprovadamente boa, visto que alguns trabalhos já foram publicados unindo os dois materiais para uma aplicação específica [33, 73]. A Tabela 1 mostra a composição química do material em questão.

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável AISI 316L como fornecido 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 Técnicas experimentais

3.1 Preparação da cerâmica supercondutora YBCO

Preparamos as pastilhas de YBCO por meio de reação de estado sólido. Para tal finalidade, utilizamos os reagentes óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e óxido de cobre (CuO) com pureza de 99,9% e da marca Aldrich. A equação 3.1 abaixo mostra a reação química de síntese da cerâmica supercondutora.

$$\frac{1}{2}Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-x} + 2CO_2 \tag{3.1}$$

Definimos a fração mássica dos reagentes de acordo com a estequiometria ideal do composto supercondutor, levando em conta a massa molar de cada reagente e a quantidade necessária de mols, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Fração mássica, em porcentagem, de cada reagente para a produção da cerâmica supercondutora YBCO por meio de reação de estado sólido.

Quantidade de reagente (mols)	Massa molar (g)	Fração mássica (%)
$\frac{1}{2}\ Y_2O_3$	112,9	15,13
$2BaCO_3$	394,7	52,89
$3CuO$	238,6	31,98

Separamos quantidade de material, em massa, para produzir 8g de YBCO. Levamos os reagentes ao forno por 24h a 200°C para secagem. Após a secagem, misturamos os pós reagentes e maceramos em um almofariz de ágata por 3h. No final do processo de maceração, adicionamos acetona (de alta pureza) à mistura com o objetivo de auxiliar na sua homogeneização. A mistura foi macerada até a acetona secar por completo e, então, levamos ao forno para o tratamento térmico de calcinação, descrito na Figura 12. O forno usado nos tratamentos térmicos é da marca EDG, modelo 7000.

O tratamento de calcinação tem o objetivo de remover carbono da mistura na forma de dióxido de carbono (CO_2). As amostras foram aquecidas a 930°C no forno aberto e permaneceram neste patamar de temperatura por 12h. Ao final deste período, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 0,5°C/min. Peneiramos o pó resultante do processo de calcinação por meio de uma malha de 160 μm. O pó peneirado foi compactado em 5 pastilhas sob uma pressão de 3ton. Usamos uma prensa hidráulica para fazê-lo. As pastilhas foram submetidas ao tratamento térmico de sinterização descrito na Figura 13.

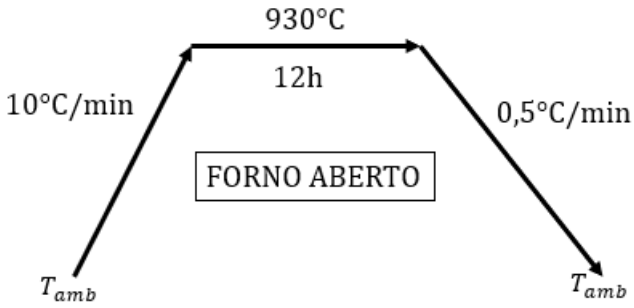


Figura 12 – Tratamento térmico de calcinação usado na produção do YBCO.

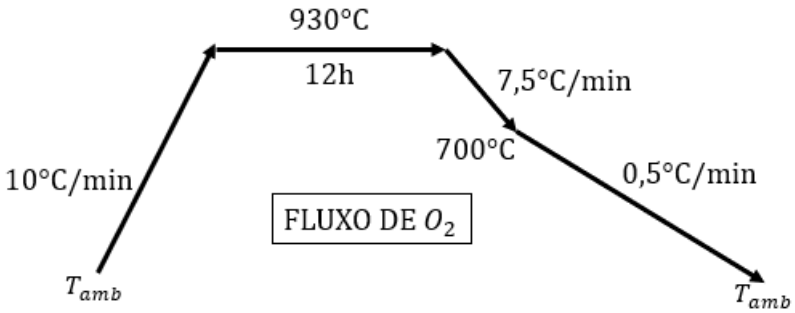


Figura 13 – Tratamento térmico de sinterização usado na produção do YBCO.

No tratamento de sinterização as pastilhas permanecem sob um fluxo de oxigênio a 1 bar. A temperatura alcança 930°C e permanece neste patamar por 12h. Em seguida, as amostras são resfriadas até 700°C com taxa de resfriamento de 7,5°C/min. É abaixo dessa temperatura que se desenvolve a microestrutura ortorrômbica na cerâmica, portanto, o resfriamento a partir de 700°C até a temperatura ambiente é realizado com taxa de 0,5°C/min. Usamos as pastilhas resultantes deste tratamento (Figura 14) para a produção da junção YBCO/316L. As massas do material antes e depois de cada tratamento térmico foram medidas com uma balança analítica de precisão (Eletronic Balance HK-TC220AB).

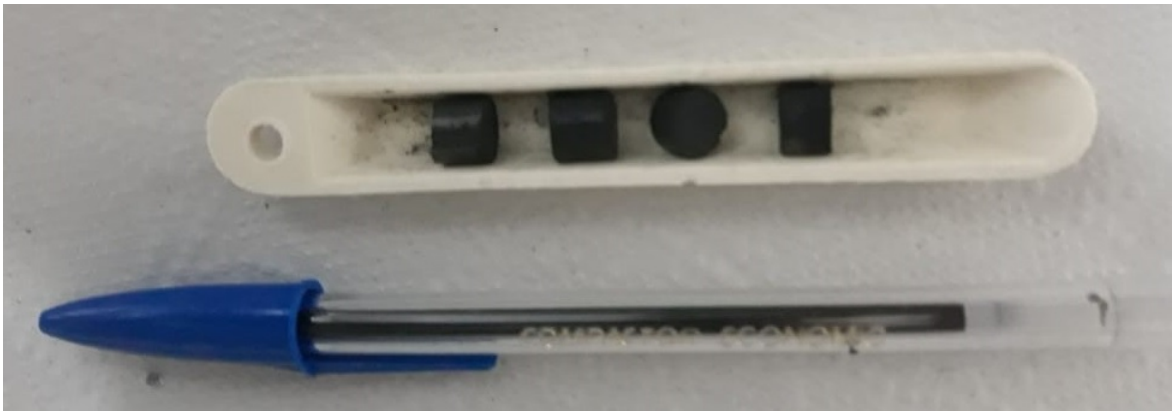


Figura 14 – Pastilhas de YBCO após o término do processo de produção.

3.2 Preparação da base metálica AISI 316L

A geometria proposta para a base metálica foi idealizada por trabalhos anteriores na linha de pesquisa [29, 31, 32]. O objetivo é a obtenção de uma base de aço com um rasgo de 1mm de profundidade para que seja depositada a cerâmica supercondutora. As dimensões de projeto do dispositivo estão mostradas na Figura 15 a seguir.

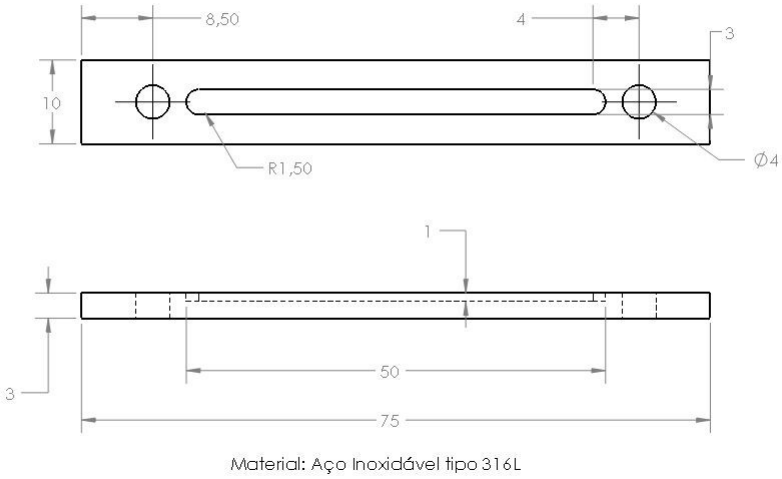


Figura 15 – Desenho cotado evidenciando as dimensões de projeto da base de aço AISI 316L.

Em relação aos trabalhos anteriores, a única modificação feita no projeto da base de aço inoxidável foi a largura do rasgo. Houve o aumento de 2,5mm para 3mm no diâmetro da ferramenta de corte em relação ao trabalho de Corteletti [32]. A decisão de ampliar o diâmetro da ferramenta ocorreu em virtude da dificuldade de obtenção de ferramentas de corte com diâmetros de 2,5mm em relação as de 3mm. As chapas de aço foram recebidas e cortadas com o auxílio de uma serra fita horizontal até alcançar as dimensões de projeto. Usamos uma broca de diâmetro 4mm para realizar os furos nos dispositivos. Os furos tem por objetivo facilitar a fixação da base metálica num circuito real. Por fim, utilizamos uma fresadora vertical para criar o rasgo na base de aço. O avanço da máquina foi de 48mm/min, rotação de 970rpm em 4 passes com profundidade de 0,25mm. Realizamos todos os processos de usinagem no Laboratório de Tecnologia Mecânica da UFES.

As amostras metálicas foram lixadas na politriz semiautomática DP-3 (STRUERS) do TRICORRMAT/UFES. Usamos lixas das seguintes granulometrias, progressivamente: P120, P220, P320, P500, P800 e P1200. Em seguida, os dispositivos foram polidos na politriz semiautomática DP-10 (STRUERS) do TRICORRMAT/UFES. O fluido particulado usado no processo de polimento foi o óxido de Alumínio (Al_2O_3). Os dispositivos resultantes (amostras metálicas) estão mostrados na Figura 16.

Para garantir a junção da interface metálica com o pó cerâmico, executamos um

Figura 16 – Bases de AISI 316L após todo o processo produtivo.

processo de corrosão controlado na superfície do rasgo. Esse processo tem o objetivo de preparar a superfície para a deposição do pó, promovendo maior adesão através de travamento mecânico. É importante ressaltar que a superfície do rasgo após os processos de usinagem apresenta direção preferencial (característica da fresagem) com aspecto grosseiro. O ataque corrosivo foi realizado com uma solução de 25% de H_2SO_4 em água destilada. Os parâmetros do processo foram idênticos aos utilizados por Corteletti - voltagem de 2,5V e corrente elétrica de 0,2A por 30min [32] . Realizamos este procedimento inteiramente no Laboratório de Fenômenos de Transporte da UFES.

3.3 Deposição 316L/YBCO

Depositamos YBCO superficialmente no rasgo de duas bases metálicas no processo que chamamos de pré-deposição. Avaliar o efeito dessa pré-deposição é um dos objetivos do trabalho, como mostrado no capítulo 1. O objetivo desse procedimento é preservar a estequiometria do pó cerâmico depositado posteriormente, pois trabalhos anteriores sugerem que a interação entre a superfície metálica e o YBCO a altas temperaturas é causadora do desbalanço estequiométrico [29, 30, 32]. O YBCO foi depositado superficialmente e levado a temperatura de 1040°C por 20min para que o material cerâmico se distribua homogeneamente na superfície da base metálica. O resfriamento aconteceu a taxa de

0,5°C/min até a temperatura ambiente.

Posteriormente a pré-deposição, realizamos a deposição de fato em duas bases metálicas. A primeira delas foi tratada termicamente a 1040°C e resfriada lentamente a 0,5°C/min. A outra foi tratada termicamente a 950°C e resfriada a mesma taxa que a anterior. As amostras serão identificadas como A1040 e A950, de acordo com a temperatura do tratamento. A escolha das temperaturas foi realizada com base nos trabalhos anteriores, cujo objetivo era fundir o YBCO na superfície de metal para causar uma adesão mais homogênea [29,30,32]. Submetemos as amostras a fluxo de oxigênio a 1 bar. Os tratamentos térmicos realizados nas amostras A1040 e A950 estão mostrados na Figura 17.

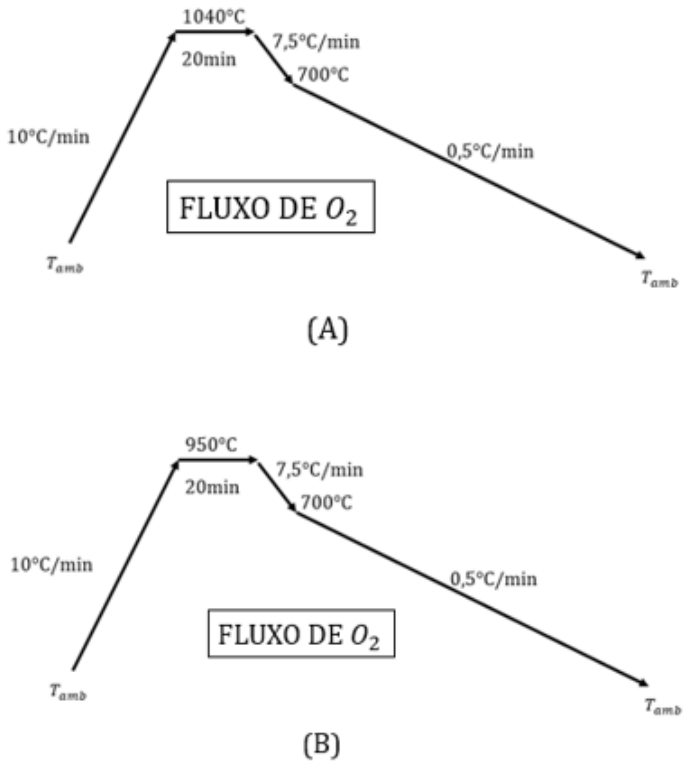


Figura 17 – Em (a) está ilustrado o tratamento térmico de deposição usado na amostra A1040. Em (b) ilustramos o tratamento térmico de deposição usado na amostra A950.

3.4 Método de Arquimedes

A densidade de um material pode ser definida como a relação de proporção entre a massa e o volume deste material. De acordo com essa definição, para determinar a densidade de uma amostra devemos quantificar a massa e o volume da mesma [74]. Diferentes campos da indústria e pesquisa desenvolveram vários termos relacionados a densidade, como pode ser visto a seguir:

• Densidade do sólido ou geométrica: a proporção de massa e volume de um material poroso desconsiderando a porosidade.

• Densidade do "bulk" ou verdadeira: a proporção de massa e volume de um material poroso considerando apenas os poros abertos.

• Densidade teórica: a proporção de massa e volume medida num material sem qualquer porosidade.

• Densidade relativa: razão entre a densidade do "bulk" e a densidade teórica.

A determinação da massa da amostra pode ser realizada diretamente através de um instrumento de medida, porém o volume geralmente não pode ser medido diretamente. Devido a dificuldade de se determinar o volume de uma amostra com precisão, sobretudo em amostras de formato irregular, a medição de densidade através do Princípio de Arquimedes é amplamente utilizada. Esse Princípio descreve a relação entre forças (ou massas), volumes e densidades de amostras sólidas imersas num líquido de densidade conhecida.

Um corpo imerso em água está sujeito a esforços de todos os lados devido a pressão hidrostática. Os esforços horizontais são de igual intensidade, mas sentido oposto, isto é, estão em equilíbrio. A pressão vertical no corpo imerso aumenta ao passo que se aumenta o volume submerso. Surge, então, uma força, exercida pelo líquido, sobre o corpo, chamada força de empuxo. Esta força tem mesma direção e sentido oposto a força peso. Se o empuxo é menor que a força peso, o corpo submerge; se o empuxo for maior que a força peso, o corpo flutua; se as duas forças forem iguais, o corpo estará em equilíbrio [74]. Baseando-se no conceito de empuxo, o princípio de Arquimedes, é possível determinar a densidade de um sólido poroso a partir da equação 3.2. O método de determinação da densidade "bulk" descrito a seguir foi realizado com base na norma ASTM B962-15 [75].

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2}\rho_{fl} \tag{3.2}$$

Na equação 3.2, ρ_b é a densidade verdadeira do sólido e ρ_{fl} é a densidade do líquido – usualmente água. O valor de m_1 é a massa da amostra seca. O valor de m_2 é a massa da amostra imersa em água. A massa m_2 é a massa da amostra considerando-se que o empuxo age sobre a mesma (massa aparente). m_3 é a massa da amostra úmida, isto é, após mergulhar a amostra em água e remover o excesso de água de sua superfície. A massa m_3 é a massa da amostra cujos poros estão preenchidos por água. É importante destacar que a densidade verdadeira se distingue da teórica porque a verdadeira não leva em consideração os poros fechados, apenas aqueles abertos, já que a água não consegue entrar nos poros fechados. As medidas de densidade da amostra foram realizadas no TRICORRMAT. A Figura 18 mostra o aparato para medição de densidade via método de Arquimedes.

Figura 18 – Aparato usado para medição de densidade via método de Arquimedes. Utilizamos uma balança analítica para medir a massa m_1, m_2 e m_3 nas condições especificadas pela norma.

3.5 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização microestrutural vastamente utilizada no âmbito acadêmico. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sob uma amostra do material a ser estudado. O resultado deste processo é o espalhamento coerente das ondas devido sua interação com os elétrons dos átomos que compõem a amostra citada acima. Tanto a criação das ondas incidentes quanto a detecção das ondas refletidas são realizadas pelo difratômetro. A equação mais importante no que se refere a teoria de difração de raios X é a Lei de Bragg (Equação 3.3).

$$N\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{3.3}$$

A Lei de Bragg relaciona o comprimento de onda do feixe incidente (λ) e o ângulo entre o vetor de propagação do feixe de onda e o plano de espalhamento (θ). A Equação 3.3 expressa as condições para ocorrência de difração, mostrando que a onda incidente é refletida com diferentes diferenças de fases a depender do plano de espalhamento (Figura 19). Os padrões de interferência construtivos e destrutivos ocorrem se as ondas estiverem em fase, originando os picos de difração de Bragg. O difratômetro reúne todos

os dados e, embasado na Lei de Bragg, fornece como resposta um gráfico relacionando a intensidade, em número de contagens, com o ângulo θ (difratogramas). Mais detalhes sobre a técnica de difração de raios X para caracterização de materiais podem ser encontrados em [76, 77].

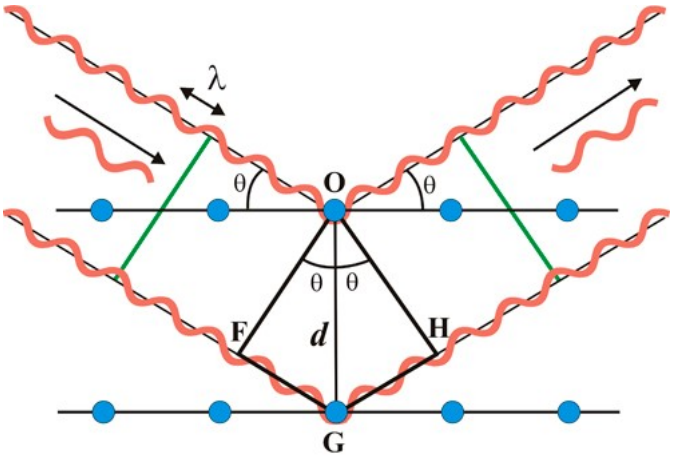


Figura 19 – Incidência do feixe de raios X sobre o material. [78]

Todas as medidas de difração de raios X presentes neste trabalho foram realizadas num equipamento modelo D8 Discover (Bruker). Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular (2θ) de 5° a 80°, com passo de 0,01°, radiação de cobre. As medidas foram feitas a temperatura de 20°C. O laboratório ao qual o equipamento pertence é o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LABPETRO), da Universidade Federal do Espírito Santo.

Neste trabalho, utilizamos os difratogramas para quantificar os compostos químicos presentes nas amostras. O método de quantificação, descrito por Passos, baseia-se na associação de cada composto a sua respectiva ficha cristalográfica (obtida de uma base de dados confiável) [79]. Obtivemos as áreas de cada pico de difração e associamos a um composto; no final, calculamos a proporção da área dos picos de determinado composto em relação a soma das áreas de todos os picos. Esse valor percentual é associado a quantidade daquele composto em toda amostra.

3.6 Microscopia ótica (MO)

O objetivo do microscópio ótico é tornar a imagem maior que o objeto, usualmente por meio de um arranjo específico de fontes luminosas e lentes. Em 1834, George Airy utilizou uma fonte luminosa muito pequena em frente a um conjunto formado por uma abertura circular e uma lente convergente. Nesse sistema, conhecido posteriormente como disco de Airy, uma imagem característica dos anéis concêntricos, claros e escuros, é formada. Baseando-se nessa configuração, Rayleigh adicionou uma fonte luminosa e propôs que o

limite da resolução é atingido quando a distância do centro dos anéis ao raio é igualada. Essa aproximação é considerada boa até dias recentes. [80]

O que torna um objeto visível ao microscópio é sua capacidade de interação com as ondas de luz. Para os casos nos quais o objeto não possui dimensão suficientemente grande para desviar as ondas de luz, o objeto não é detectado, ou seja, é considerado "invisível". Desta maneira, é possível afirmar que a luz visível impõe restrições a aplicação e resolução dos microscópios óticos. Para esses casos, sugere-se a utilização de microscopia eletrônica, pois esta técnica não possui tais restrições. [81]

Neste trabalho, utilizamos o microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 para obter imagens de microscopia ótica. O equipamento pertence ao TRICORRMAT, da Universidade Federal do Espírito Santo.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento utilizado para produzir imagens da superfície de materiais sólidos. Na engenharia de materiais, a análise microestrutural através do MEV é indispensável para o bom entendimento das propriedades morfológicas do material. O MEV funciona a partir de um feixe direcional de elétrons de diâmetro pequeno. Esse feixe tem o objetivo de mapear a superfície a ser analisada. O microscópio varre a superfície de ponto a ponto e realiza a transmissão do sinal captado para uma tela catódica que está sincronizada com o feixe de elétrons incidente. [80, 81]

É comum a utilização de filamento de tungstênio como fonte de elétrons. Quando aquecido, o filamento emite o feixe com tensões que podem variar de 1 a 50 kV. A tensão entre o filamento e o anodo é o que produz a aceleração do feixe de elétrons. A focalização do feixe é responsabilidade de um conjunto de lentes eletromagnéticas com fendas de dimensões nanométricas. Quando o feixe interage com a superfície da amostra, são produzidos elétrons e fótons. Estes são coletados por detectores e convertidos em um sinal visível de imagem. [80, 81]

O feixe de elétrons incidente alcança entre $1\mu m$ a $6\mu m$ de profundidade, dependendo das propriedades da amostra. Essa região de alcance é conhecida como volume de interação. Uma vantagem do MEV é que devido à grande profundidade de campo, as imagens obtidas são tridimensionais. Materiais metálicos e semicondutores são mais propícios a análise via microscopia eletrônica de varredura, pois são mais resistentes ao feixe de elétrons a altas tensões de maneira a não se degradarem durante a análise. [80, 81]

Ao passo que microscópios óticos ficam limitados a aumentos de no máximo 2000 vezes sem perda de resolução, os MEV's de última geração permitem ampliações da ordem

de 300000 vezes. Informações mais detalhadas sobre o funcionamento desse aparelho podem ser encontradas em [82, 83]. As imagens de MEV foram obtidas utilizando um instrumento da fabricante ZEISS modelo EVO 40. Esse dispositivo, mostrado na Figura 20, pertence ao Instituto Federal do Espírito Santo.

Figura 20 – MEV usado para gerar as micrografias deste trabalho.

A espectroscopia por dispersão de energia (EDS – Energy Dispersion Spectroscopy) é uma técnica experimental que é geralmente realizada em consonância com a microscopia eletrônica de varredura e tem o objetivo de determinar a composição química elementar de uma amostra. Essa técnica permite a avaliação química semiquantitativa da amostra utilizando informações de energia e distribuição de intensidades de sinais de raios X. Um detector coleta informações sobre a energia dos fótons de raios X produzidos a partir de espalhamento e as converte em sinais elétricos. Com isso, é possível criar um gráfico que relaciona a distribuição de intensidade em relação da tensão aplicada. Essas informações são comparadas com uma base de dados de elementos conhecidos. A posição dos picos do espectro identifica os elementos em comparação com o banco de dados. [84, 85]

3.8 Determinação do tamanho médio de contorno dos grãos

Em se tratando de cerâmicas supercondutoras, o tamanho médio de contorno dos grãos é um parâmetro muito importante, pois a corrente elétrica atravessa o material

de grão em grão, numa configuração percolativa. O tamanho do contorno dos grãos está diretamente ligado, portanto, a resistividade elétrica do material, propriedade de extrema relevância ao se produzir um dispositivo SFCL. [41, 42]

Avaliamos o tamanho médio de contorno dos grãos fazendo a aquisição dos dados provenientes de imagens da amostra obtidas por MEV. Analisamos as imagens por meio do software livre de processamento digital de imagens, FIJI [86]. Após carregar a imagem no software, devemos configurar a escala. A configuração da escala consiste em associar uma quantidade de pixels a uma unidade dimensional real, geralmente através da própria escala impressa na micrografia. Para tal, usamos as ferramentas de desenho do FIJI para criar um segmento de reta sobre a escala da imagem. Em seguida, abrimos a janela ”Set scale...” para fazer a associação de pixels a micrometros. Caso necessário, é importante também ajustar o brilho e contraste da imagem de maneira que as dimensões a serem medidas sejam facilmente identificáveis a olho nu. Todas as etapas citadas até aqui configuram o pré-processamento da imagem, que é o conjunto de operações cujo objetivo é preparar a imagem para a extração dos dados desejados.

A etapa seguinte consiste de associar um segmento de reta a cada contorno entre os grãos. Primeiramente, em "Set Measurements...”, configuramos quais medidas nós queremos obter. No caso, é o comprimento ("lenght”), mas também seria possível obter diferentes informações das imagens. Para fazer a aquisição dos dados utilizamos a ferramenta "ROI Manager...” no FIJI. ROI é a abreviação de "Region of Interest”. Essa ferramenta grava a posição de cada segmento e o numera, como mostrado na Figura 21. Por fim, ao clicar em "Measure” dentro da aba do "ROI Manager” é possível obter uma tabela com todos os dados obtidos dos segmentos já gravados. Esses dados podem ser facilmente copiados para outro software onde pode ser realizada a análise estatística. No presente trabalho obtivemos 64 imagens de cada micrografia.

Após adquirir os dados de comprimento a partir das imagens, realizamos uma análise estatística em cima dos mesmos. Os dados foram colocados em histogramas e caracterizados por uma função densidade de distribuição gama. A função gama representa um conjunto de dados reais, positivos e diferentes de zero. O trabalho de Gripa sugere que esta distribuição é a que melhor representa o conjunto dos dados obtidos pela análise [31]. A função densidade é dada pela Equação 3.4.

$$f(x) = \begin{cases} \frac{(\frac{1}{\beta})^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\frac{x}{\beta}}, & \text{se } x \geq 0 \\ 0, & \text{se } x < 0 \end{cases} \tag{3.4}$$

A função gama ($\Gamma\ (\alpha)$) está mostrada na Equação 3.5.

$$\Gamma(x) = \begin{cases} \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-x}\, dx, & \text{se } \alpha \in \mathbb{R} \\ (\alpha - 1)!, & \text{se } \alpha x \in \mathbb{Z} \end{cases} \tag{3.5}$$

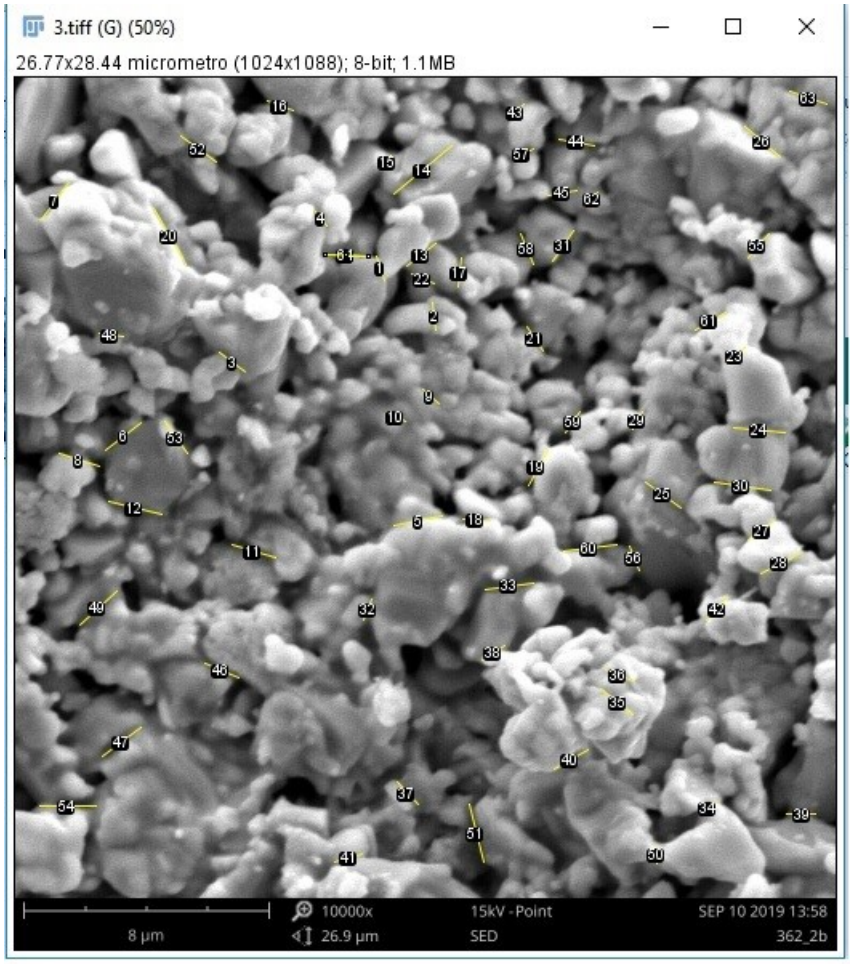


Figura 21 – Segmentos de reta usados para medir o tamanho médio de contorno dos grãos na cerâmica supercondutora.

O parâmetro α é o parâmetro de escala da função; o β é o de forma. Os valores de média aritmética, variância e desvio padrão foram obtidos em função de α, β e do número de medições. Mais detalhes sobre as equações usadas para a análise estatística do problema podem ser vistos em [31, 87, 88]. O tratamento estatístico foi realizado no software Wolfram Mathematica 11.2 [89].

4 Resultados e discussões

4.1 Caracterização YBCO

4.1.1 Variações de massa

Medimos a massa das pastilhas de YBCO antes e depois do tratamento térmico de sinterização. A variação de massa pode indicar se o fluxo de oxigênio na sinterização foi suficiente para que este elemento alcançasse a estequiometria desejada; espera-se, portanto, que a massa das pastilhas aumente significantemente durante o processo. A Tabela 3 mostra as massas das pastilhas antes e depois do tratamento e sua respectiva variação percentual de massa. As amostras citadas na Tabela 3 se referem às 5 pastilhas cujo o processo de produção foi idêntico. A massa da pastilha antes da sinterização é denotada por m_{cal} e a massa da pastilha sinterizada é denotada por m_{sin}.

Tabela 3 – Variação mássica das pastilhas de YBCO durante o tratamento térmico de sinterização.

Amostras	#1	#2	#3	#4	#5	Média
$m_{cal}(g)$	1,172	1,379	0,843	1,198	1,419	-
$m_{sin}(g)$	1,323	1,566	0,959	1,220	1,454	-
Variação de massa (%)	12,884	13,561	13,760	1,836	2,467	8,902

A variação média de massa nas pastilhas foi de 8,902%, o que indica que o oxigênio de fato conseguiu adentrar na amostra nas condições de tratamento térmico aplicadas. Podemos notar que a variação percentual de massa das pastilhas #4 e #5 foram menores que a das outras. Isso pode ter ocorrido devido a disposição das pastilhas no forno tubular. O fluxo de oxigênio atingia, primeiramente, as pastilhas #1, #2 e #3. As pastilhas #4 e #5 estavam mais afastadas da fonte do fluxo, isto é, estavam localizadas mais afastadas da entrada do forno. Outra possível explicação para que o aumento da massa das pastilhas #4 e #5 seja menor que das outras é o possível "descascamento" de sua lateral durante o processo de pastilhamento, resultante de umidade residual no interior do pastilhador.

4.1.2 Densidade

Medimos a densidade geométrica das pastilhas antes (D_{cal}) e após (D_{sin}) o tratamento de sinterização para observar a ocorrência de densificação das amostras. Como o processo de cálculo da densidade verdadeira via método de Arquimedes destrói o material, não realizamos essa medida antes da sinterização, apenas depois. Os resultados das medidas de densidade geométrica estão exibidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Variação de densidade geométrica das amostras durante o tratamento térmico de sinterização.

Amostras	#1	#2	#3	#4	#5	Média
$D_{cal}(g/cm^3)$	3,672	3,658	3,607	4,145	4,062	3,829
$D_{sin}(g/cm^3)$	3,842	4,210	4,193	4,296	3,709	4,050
Variação de densidade (%)	4,644	15,095	16,261	3,693	-8,700	6,188

O aumento da densidade geométrica da amostra sugere que ocorreu densificação da amostra no processo de sinterização. As amostras #2 e #3 apresentam densificação destacada em relação as demais devido ao aumento acentuado de massa. Por outro lado, a amostra #5 apresentou uma redução da densidade após o processo de sinterização. Como o cálculo da densidade geométrica não leva em conta as porosidades no interior do material, um possível aumento de porosidade levaria a um aumento de volume da amostra e, portanto, uma redução de densidade (para o caso da amostra #5). No entanto, de modo geral, houve aumento na densidade geométrica do YBCO. Na Tabela 5 exibimos as medidas de densidade teórica [90], geométrica, verdadeira e relativa das amostras sinterizadas.

Tabela 5 – Comparação entre os valores obtidos de densidade geométrica, verdadeira e relativa. A densidade verdadeira foi calculada em relação a amostra #3.

Densidades YBCO	Média	Desvio Padrão
$D_{teo}(g/cm^3)$	6,300	-
$D_{geo}(g/cm^3)$	4,050	0,231
$D_{verd}(g/cm^3)$	4,951	0,303
$D_{rel}(\%)$	78,582	4,810

Observa-se que a densidade verdadeira é maior que a geométrica. Esse resultado era esperado, visto que a densidade verdadeira leva em conta as porosidades abertas no material, isto é, no cálculo da densidade verdadeira o volume é menor, o que leva a uma densidade maior. Observamos também que a densidade relativa é de aproximadamente 78%. Também era esperada que a densidade relativa não fosse muito próxima de 100%, o que é característico de materiais preparados via reação de estado sólido, sobretudo quando ocorre maceração manual dos pós precursores. Trabalhos que utilizam pós nanométricos apresentam valores de densidade relativa por volta de 98%, o que mostra que o resultado obtido é razoável [91].

4.1.3 Análise por DRX

A técnica de DRX foi utilizada para caracterizar o YBCO antes e após a sinterização. Utilizamos o software SearchMatch Crystallographica para associar cada pico do difratograma a ficha de um material pertencente a base de dados PC PDF Win 2.1 (Powder Diffraction File - 1998), como está mostrado na Figura 22. Através o método mostrado

no Capítulo 3, quantificamos os compostos químicos presentes no material de estudo. A Tabela 6 mostra a porcentagem de cada componente antes e depois da sinterização, bem como o número da ficha PDF associada a cada um dos compostos.

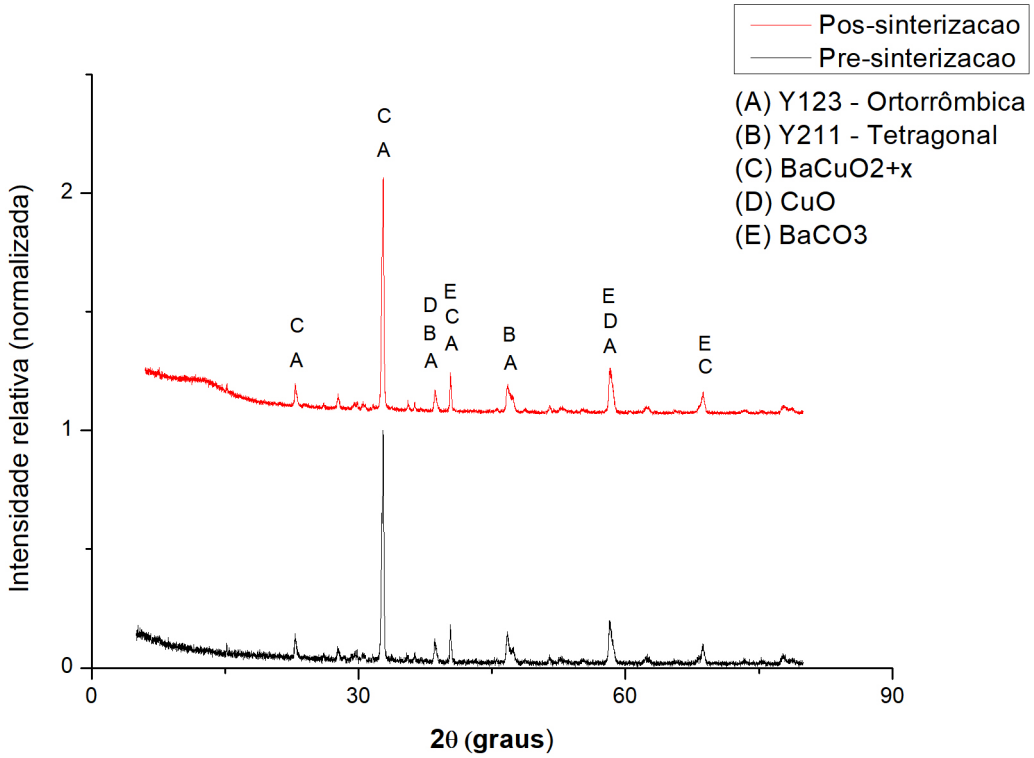


Figura 22 – Difratogramas do YBCO antes e após a sinterização. Os difratogramas foram normalizados. A amostra sobre a qual realizamos a técnica de DRX foi a amostra #1.

Tabela 6 – Fração mássica de cada composto no YBCO sinterizado a partir da análise de DRX.

Composto químico	Y-123	Y-211	$BaCuO_{2+x}$	CuO	$BaCO_3$	Não identificados
Ficha PDF	40-159	38-1434	41-67	5-661	45-1471	-
Calcinadas (%)	36,9	7,9	16,4	18,2	13,5	7,1
Sinterizadas (%)	56,4	7,6	20,9	6,1	8,8	0,2

A Figura 22 mostra que o processo de produção do YBCO formou o composto desejado, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y-123), em proporção maior que 50%. No entanto, é possível perceber que existem picos associados a fases espúrias, como o Y_2BaCuO_5 (Y-211) e $BaCuO_{2+x}$, além de reagentes. O processo de sinterização foi responsável por reduzir a fração de reagentes e aumentar a fração do composto principal (Y-123) (Tabela 6). Enquanto o Y-211 manteve-se em porcentagem inferior a 10%, o $BaCuO_{2+x}$ manteve-se próximo dos 20%. A presença de ambos compostos e dos reagentes em quantidade significante no produto final é um indicador de que o processo de produção precisa ser otimizado. As pastilhas sinterizadas não apresentaram transição supercondutora quando mergulhadas

em nitrogênio líquido. Isso foi constatado através do teste de levitação magnética. A ausência de transição supercondutora acima de 77K é explicada pela presença significativa, aproximadamente 45% (Tabela 6), de compostos espúrios na cerâmica finalizada.

4.1.4 Análise das imagens de MEV e EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de YBCO finalizadas mostram que o material é poroso (Figura 23), corroborando o resultado de densidade relativa. Os grãos não estão bem definidos e possuem geometrias e dimensões variadas. É possível observar a presença de materiais precipitados de dimensões muito menor que a do grão médio. Esses precipitados geralmente se referem aos compostos indesejados presentes no material como discutido na subseção anterior. Outras micrografias obtidas por MEV podem ser encontradas no Apêndice A.

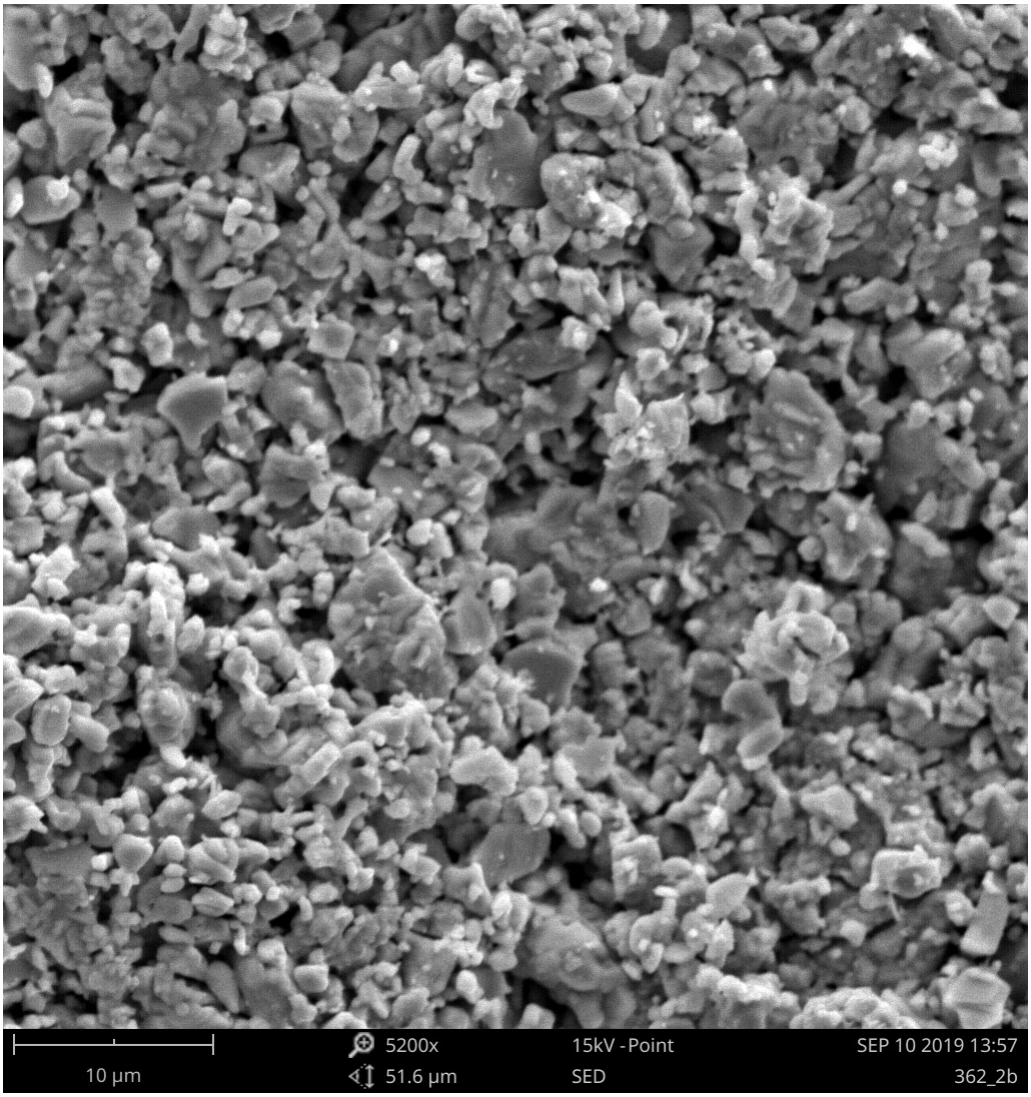


Figura 23 – Imagem das amostras finais de YBCO obtidas por MEV. Essa imagem corresponde a amostra #2.

A análise por EDS fornece informações acerca da estequiometria do material (Capítulo 3). A Tabela 7 apresenta a estequiometria do composto nas regiões de centro do grão, borda e nos particulados menores. A Tabela 7 também mostra uma análise global de parte da superfície de uma pastilha e do seu interior (face de uma pastilha cortada). A análise global por EDS fornece informações estatisticamente mais significantes sobre o material, muito embora a análise via EDS seja apenas semiquantitativa.

Tabela 7 – Estequiometria estimada a partir dos resultados de EDS. Utilizamos as amostras #3 e #5 para a obtenção desses dados.

Local/tipo de análise	Estequiometria
Interior do grão	$Y_{0,97}Ba_{2,18}Cu_{2,91}O_{5,95}$
Borda do grão	$Y_{0,95}Ba_{2,19}Cu_{2,96}O_{5,85}$
Partículas menores	$Y_{1,32}Ba_{2,12}Cu_{2,53}O_{6,05}$
Global (Face)	$Y_{0,99}Ba_{2,23}Cu_{2,78}O_{5,95}$
Global (Superfície)	$Y_{0,97}Ba_{2,10}Cu_{2,57}O_{8,04}$

A EDS mostra que a estequiometria do composto se mantém no centro do grão e em sua borda. Nota-se carência de cobre no produto final, isto é, parte do cobre não reagiu – corroborando o resultado da análise do DRX, que indica quantidade significante de CuO na amostra. As partículas menores apresentam um desbalanço na estequiometria, o que vai de encontro a sugestão de que essas partículas menores correspondem aos compostos espúrios indesejados mostrados na análise do DRX. A análise por EDS global evidencia que a estequiometria segue similar tanto no centro da pastilha quanto em sua superfície. É importante destacar que as quantidades estequiométricas de oxigênio possuem grande incerteza, visto que a EDS tem dificuldade em detectar picos de oxigênio devido a seu baixo número atômico. Embora a EDS permita uma análise semiquantitativa, é possível perceber que a amostra possui balanço estequiométrico próximo do ideal. Esses resultados serão usados para fins de comparação com os resultados de EDS da amostra cerâmica depositada no aço.

4.1.5 Determinação do tamanho médio de contorno dos grãos

Realizamos a análise em três imagens de microscopia eletrônica de varredura. Consideramos como tamanho de contorno de grão os segmentos de reta que separam dois grãos adjacentes, assim como mostrado na Figura 21. Os dados obtidos são apresentados em formato de histograma (Figura 24) juntamente da função distribuição gama.

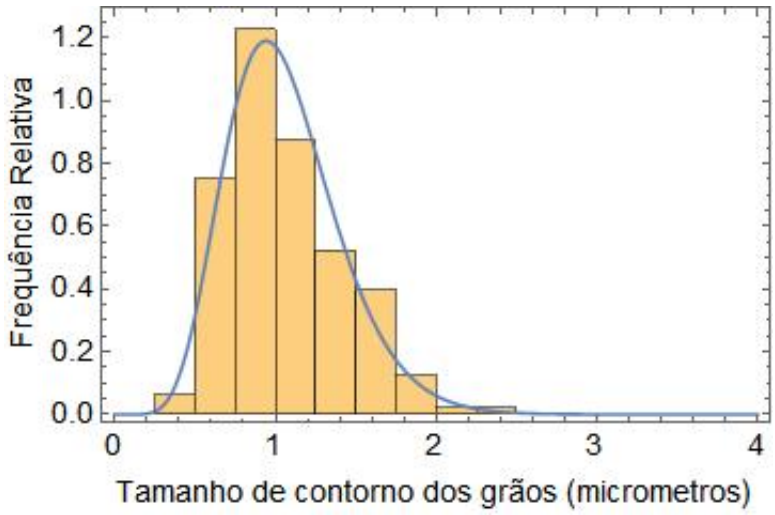


Figura 24 – Ilustração do histograma obtido após tratamento de dados no Wolfram Mathematica e a função gama que aproxima o conjunto de dados.

A Tabela 8 exibe os parâmetros estatísticos obtidos através da análise.

Tabela 8 – Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados por uma função gama.

Parâmetro	Valor
α	9,08844
β	0,11653
N	192
Média (μm)	1,05908
Incerteza (μm)	0,01021

Através da Figura 24 nota-se que a função gama ajusta bem o conjunto de dados. Na tabela podemos ver que o valor médio obtido é de $1,059 \pm 0,010 \mu m$. Esses valores são parecidos com aqueles obtidos por Rouver para o mesmo material [92]. De modo geral, é possível afirmar que o processo de produção foi um sucesso no que se refere a obtenção de granulometria fina no YBCO. A granulometria fina é desejada no projeto de um limitador de corrente, visto que essa característica otimiza as propriedades elétricas do material supercondutor.

4.2 Caracterização AISI 316L

Realizamos apenas o ensaio de DRX e microscopia ótica sobre o material, pois sua composição e características microestruturais já são conhecidas. A análise por MO tem como objetivo observar o efeito do ataque eletroquímico no interior do rasgo do metal.

4.2.1 Microscopia ótica

Produzimos imagens de microscopia ótica do interior do rasgo no dispositivo de aço AISI 316L antes e depois do ataque eletroquímico. O objetivo dessas imagens (Figura 25) é mostrar como o ataque eletroquímico modificou a superfície do material metálico. Percebe-se que o ataque eletroquímico produziu uma superfície mais heterogênea no interior do rasgo.

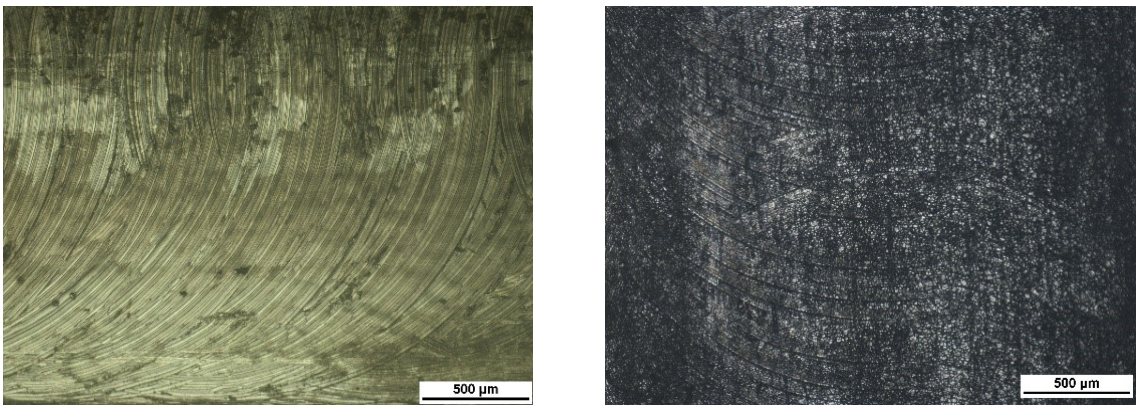


Figura 25 – Interior do rasgo antes (esquerda) e após (direita) o ataque eletroquímico.

4.2.2 Análise de DRX

O difratograma do AISI 316L está apresentado na Figura 26. Embora apresente muito ruído, este difratograma será útil para fins de comparação com o difratogramas do dispositivo final. Desta maneira, podemos identificar possíveis picos referentes ao aço no difratograma da amostra finalizada.

4.3 Caracterização da junção YBCO/316L

4.3.1 Análise visual

Como citado no Capítulo 3, produzimos dois dispositivos – A950 e A1040. O processo de pré-deposição foi idêntico para ambas amostras. Na Figura 27 apresentamos o material exatamente antes e exatamente após o processo de pré-deposição.

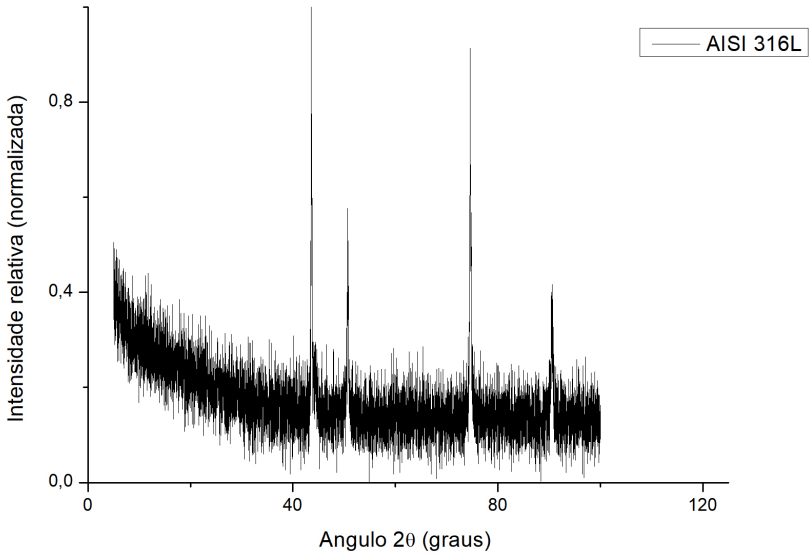


Figura 26 – Difratograma normalizado do AISI 316L.

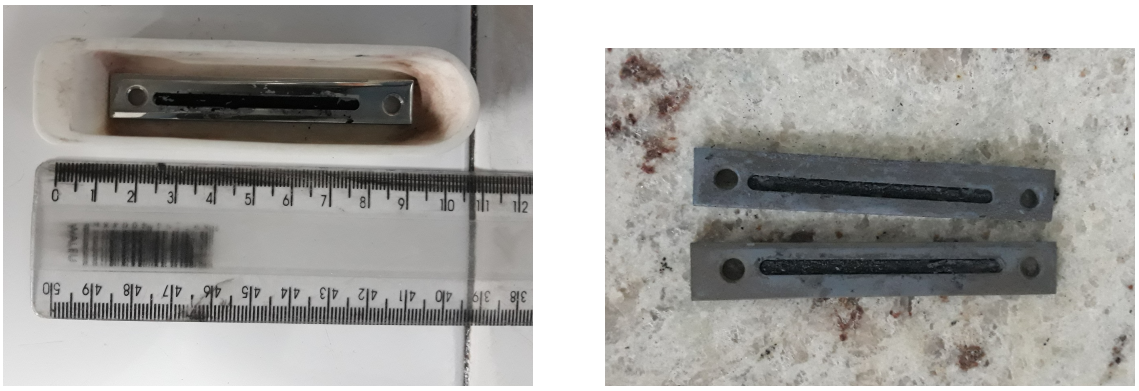


Figura 27 – Dispositivos antes e depois do processo de pré-deposição.

Depositamos o pó YBCO sobre o rasgo nas amostras resultantes da pré-deposição. Comprimimos o pó no rasgo, em cada amostra, usando uma prensa hidráulica. Aplicamos pressão de 3 ton. A partir daí realizamos os tratamentos térmicos de deposição específicos para cada amostra. Os dispositivos resultantes estão mostrados na Figura 28.

O pó cerâmico se desprendeu parcialmente do rasgo na amostra A1040 imediatamente após retirada do forno. Esse resultado se assemelha aos obtidos por Corteletti, sugerindo que o tratamento a temperaturas acima de 1000°C possa ser a causa para o desprendimento do YBCO [32]. Também percebemos que o YBCO se encontrava quebradiço e heterogêneo ao longo da superfície do dispositivo. Na Figura 28 podemos ver a parte da cerâmica que se destacou do interior da base.

Por outro lado, a amostra A950 manteve a integridade estrutural, isto é, não houve desprendimento de material cerâmico do interior do rasgo. A amostra não apresentou aspecto quebradiço. O pó cerâmico aderiu bem a superfície da base metálica. Poucas

Figura 28 – Amostra A950 (esquerda) e A1040 (direita).

partículas de pó soltas foram retiradas da superfície por um pincel. A análise visual dessa amostra sugere que a mesma se encontra em boas condições estruturais. Essa conclusão é um indicativo de que o tratamento a 950°C é aquele adequado para aderir efetivamente o pó de YBCO sobre a estrutura metálica no que tange ao aspecto físico do dispositivo.

A influência da pré-deposição sobre as amostras é avaliada quando as comparamos com aquelas produzidas por Corteletti. Todas as amostras que foram tratadas a temperaturas superiores a 1000°C apresentaram problemas estruturais, como escorrimento, desprendimento, superfície quebradiça e heterogeneidade excessiva. A amostra tratada a 1040°C por Corteletti sem deposição e a tratada nesse trabalho, com deposição, apresentaram os mesmos problemas. Isso indica que a temperatura de tratamento é um parâmetro mais relevante para a qualidade da amostra do que a inclusão da pré-deposição no processo [32]. As variações de massa das amostras e as quantidades depositadas estão evidenciadas na Tabela 9.

4.3.2 Análise por DRX

Usamos a técnica de DRX para caracterizar a cerâmica dentro do dispositivo nas amostras A950 e A1040 (Figura 29). Na amostra A1040, realizamos a análise por DRX na amostra em pó (usando o pó que desprendeu do dispositivo). Por outro lado, na amostra A950 usamos a técnica de DRX no dispositivo inteiriço, isto é, na cerâmica depositada no aço. Por esse motivo, é esperado que a amostra A950 possa apresentar em seu difratograma picos referentes ao aço AISI 316L.

Tabela 9 – Variações de massa ao longo dos processos de deposição de material cerâmica na base metálica de AISI 316L.

Massa das amostras por etapa (g)		
Etapa	A1040	A950
316L	16,732	17,900
316L Pré-depositado	16,814	17,989
316L Depositado	17,058	18,341
Variação na pré-deposição	0,082	0,089
Variação na deposição	0,244	0,352
Total de material depositado	0,326	0,441

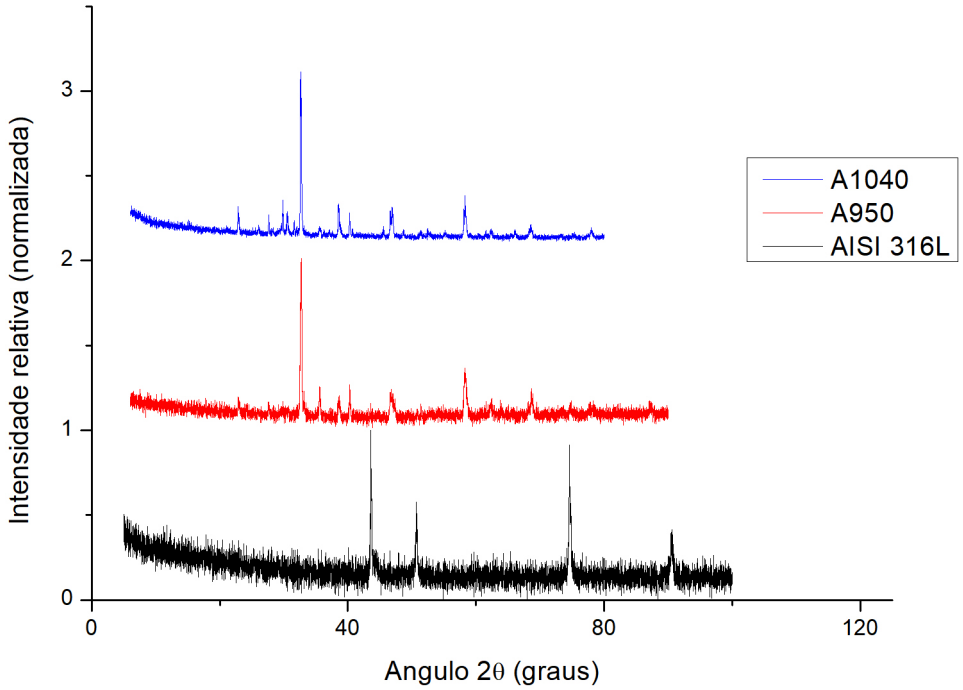


Figura 29 – Difratograma normalizado das amostras A950, A1040 e do AISI 316L.

O resultado do ensaio por raios X evidencia que as amostras A950 e A1040 não apresentam diferenças significantes em se tratando de composição. No difratograma da amostra A950 existem picos suprimidos referentes a base de aço. Na Tabela 10 é possível visualizar a diferença na quantidade dos componentes em cada amostra em relação a amostra de aço antes do processo de deposição.

A amostra A1040 destaca-se na quantidade de "fase verde", Y-211, tetragonal e indesejada. Ao contrário, a amostra A950 não exibe quantidades significantes deste componente. Ambas as amostras exibiram redução percentual na quantidade de fase ortorrômbica, Y-123, ao passo que ocorreu aumento em CuO e $BaCO_3$. Isso deve-se a possível interação do Cu e Ba com elementos da base metálica. A quantidade de picos

Tabela 10 – Fração mássica de cada composto no YBCO (sinterizado, não depositado) e nas amostras A950 e A1040 a partir da análise de DRX.

Composto químico	Y-123	Y-211	$BaCuO_{2+x}$	CuO	$BaCO_3$	Não identificados
Ficha PDF	40-159	38-1434	41-67	5-661	45-1471	-
Sinterizadas (%)	56,2	7,7	21,0	6,1	8,8	0,2
A950 (%)	32,5	-	10,5	21,8	29,2	6,1
A1040 (%)	24,0	18,3	16,7	14,9	18,7	7,4

não-identificados na amostra A950 pode ser causada pela interação da base metálica com feixe do raios X que, inicialmente, objetivava atingir apenas a cerâmica. Na amostra A1040 esses picos podem estar associados a outras fases indesejadas. A Tabela 10 indica que, ao passo que estruturalmente a cerâmica tenha aderido bem ao aço, sua composição química não é a ideal, já que a fase ortorrômbica se manifesta em baixa porcentagem (32% na A950 e 24% na A1040). Esses resultados podem ser melhor entendidos quando conciliados a análise por EDS.

4.3.3 Análise de MEV e EDS

Não realizamos análise por MEV e EDS da amostra A1040, apenas da A950, uma vez que a primeira apresentou desprendimento. Desta forma, a Figura 30 mostra uma imagem feita por MEV da amostra A950. Essa imagem mostra o material cerâmico no interior do dispositivo de aço.

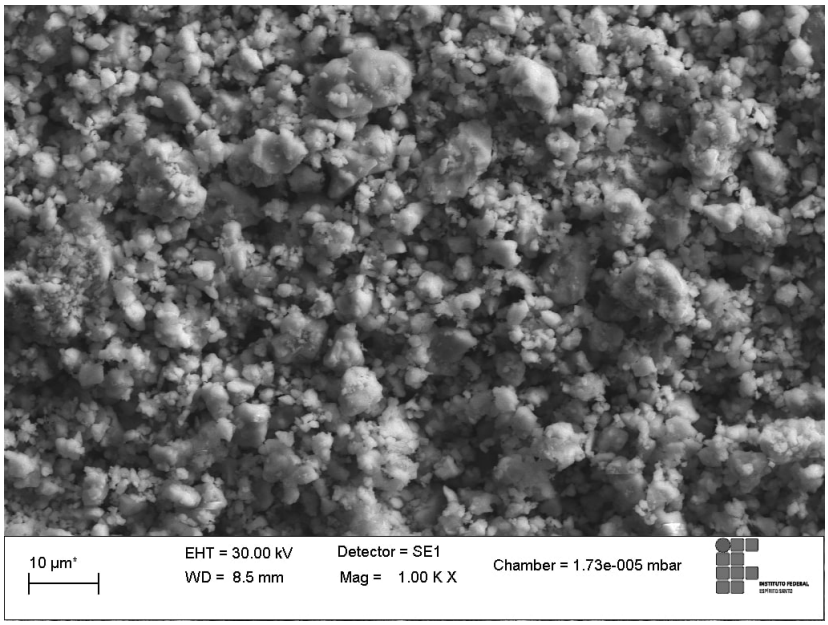


Figura 30 – Imagem do YBCO depositado na amostra A950 obtida por MEV.

É possível perceber que a morfologia dos grãos é muito similar a do material antes da deposição. Ainda se percebe a presença de grãos pequenos e de formato mais arredondado. O material apresenta muitas porosidades, o que era esperado, dado o processo

de produção da cerâmica e os resultados de densidade. Outras imagens de MEV da amostra A950 podem ser visualizadas no Apêndice A. A Figura 31 mostra a análise por EDS em mapa de uma região da cerâmica na amostra A950.

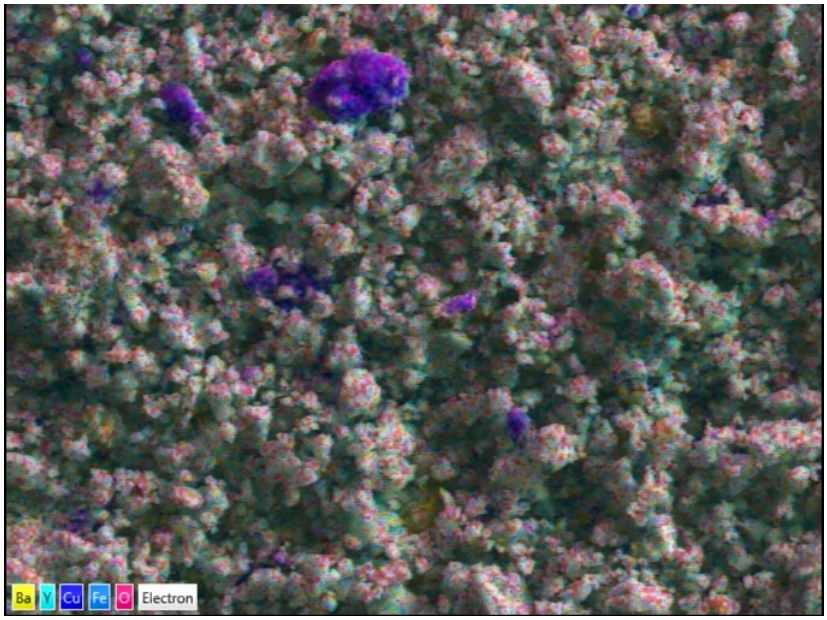


Figura 31 – Imagem da análise elementar por EDS, exibindo a localização e concentração de cada elemento através de cores distintas.

Essa imagem mostra que enquanto o Y, Ba e O estão bem difundidos em toda amostra, o Cu aparenta estar concentrado em algumas regiões, o que justifica a aparição de picos de CuO em quantidade significante nos difratogramas. O Fe também está presente em pequena quantidade. Como o tratamento térmico é feito a altas temperaturas, era esperado que quantidades pequenas de Fe fossem difundidas para o interior do rasgo. A Tabela 11 mostra a estimativa de estequiometria do material de acordo com os resultados de EDS.

Tabela 11 – Estequiometria estimada a partir dos resultados de EDS para a amostra A950.

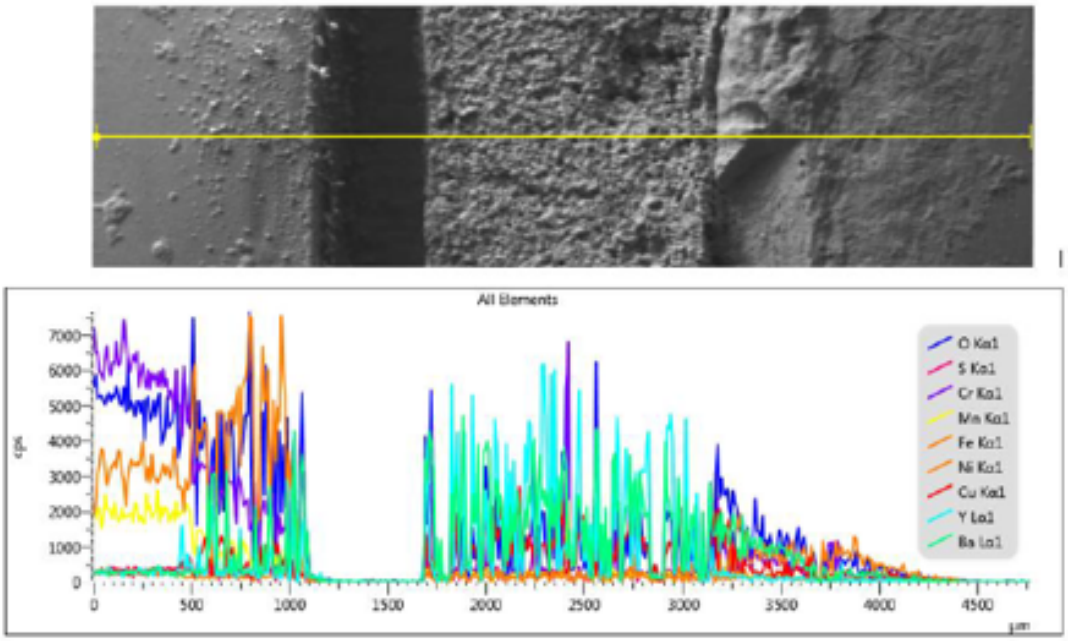
Local/tipo de análise	Estequiometria
Interior do grão	$Y_{0,99}Ba_{2,00}Cu_{2,77}O_{8,27}$
Borda do grão	$Y_{1,165}Ba_{2,00}Cu_{2,69}O_{6,58}$
Partículas menores	$Y_{0,98}Ba_{2,00}Cu_{2,79}O_{6,85}$
Global	$Y_{1,06}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_{6,10}$

A estequiometria da amostra A950 aparenta estar mais próxima da ideal do que aquela do pó cerâmico sinterizado de acordo com a análise por mapa. Para a presente análise, partimos do princípio que, pelo Ba possuir maior raio atômico, sua detecção é mais precisa do que dos outros elementos. A partir disto, estimamos a estequiometria de cada elemento considerando a do Ba correta. Neste caso, no EDS por pontos, destaca-se que a estequiometria do Cu está desequilibrada. Isso corrobora com o resultado de que o

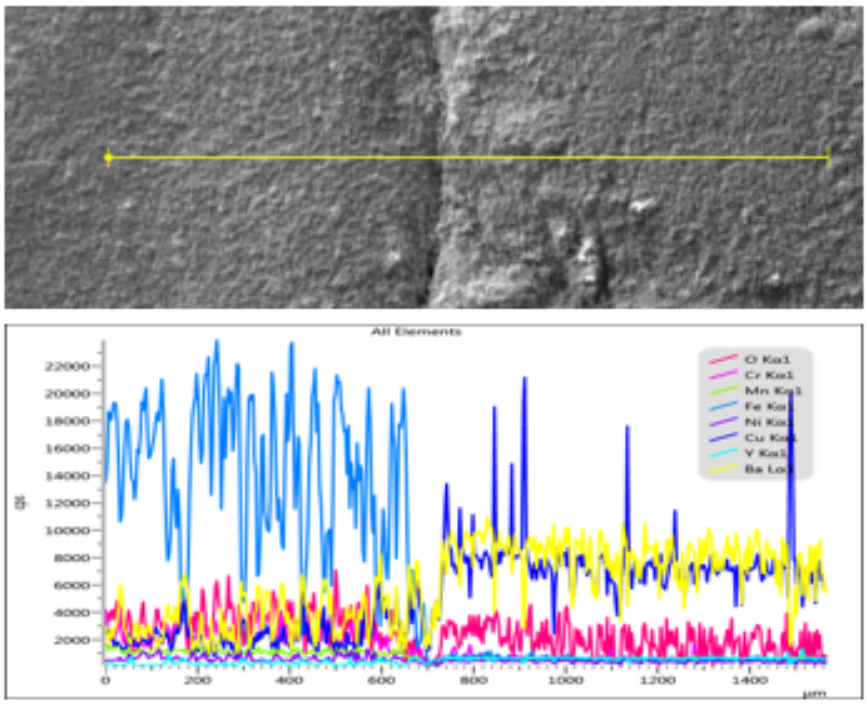
Cu está localizado em algumas áreas, não totalmente difundido na matriz. No entanto, a análise geral por mapa evidencia que o Cu está presente na quantidade correta no material. De maneira geral, ao comparar com os resultados obtidos por Corteletti, observamos que a estequiometria se conservou de maneira mais efetiva no método de produção evidenciado neste trabalho [32].

Na amostra A950 também fizemos a análise por EDS em linha, que apresenta as variações de composição ao longo de uma linha traçada numa imagem do material. Fizemos esta linha atravessando a interface do aço com a cerâmica com o objetivo de visualizar a mudança na composição ao atravessar a interface (Figura 32).

A Figura 32 mostra como a fronteira entre os materiais está bem definida no presente trabalho, diferentemente do trabalho de Corteletti. A parcela da esquerda em ambas imagens têm Fe, Cr e Ni presentes em maior quantidade, elementos característicos do AISI 316L. Após o “gap” correspondente a interface metálica, percebemos a presença em maior quantidade de Ba, Cu, Y e O, correspondentes a cerâmica. Uma mudança em relação ao trabalho de Corteletti é que na amostra A950 o "gap” é muito menor em comprimento, conferindo maior continuidade estrutural a junção, uma vez que o material está bem aderido ao rasgo metálico. Essa diferença é mais um indício de que a estabilidade mecânica da estrutura foi alcançada na amostra A950. [32]



(A)



(B)

Figura 32 – Imagem da EDS em linha de (A) amostra de Corteletti e (B) amostra A950 mostrando a variação da composição na junção metal/cerâmica ao longo de uma linha reta.

4.3.4 Determinação do tamanho médio de contorno dos grãos

O histograma do tamanho de contorno de grão para o material depositado na amostra A950 está mostrado na Figura 33.

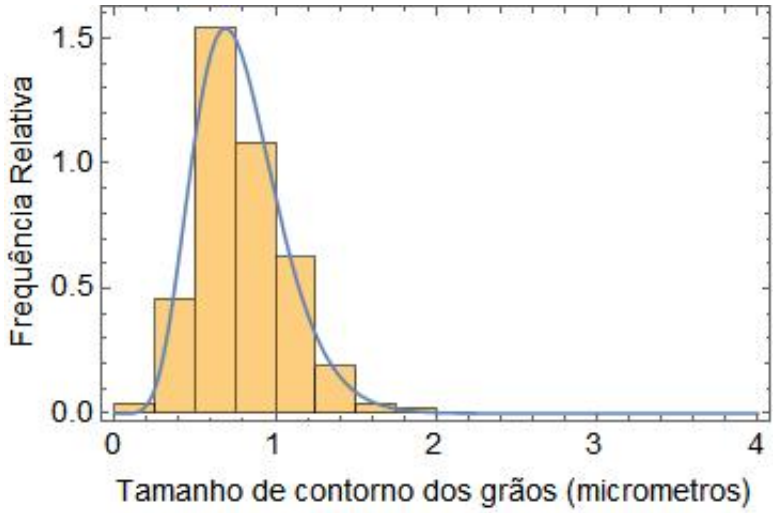


Figura 33 – Ilustração do histograma obtido após tratamento de dados no Wolfram Mathematica e a função gama que aproxima o conjunto de dados para a amostra A950.

A Tabela 12 mostra os parâmetros estatísticos da análise.

Tabela 12 – Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados da amostra A950 por uma função gama.

Parâmetro	Valor
α	8,24682
β	0,09508
N	192
Média (μm)	0,78418
Incerteza (μm)	0,00734

Os resultados da Tabela 12 mostram que, em comparação ao YBCO antes da deposição, ocorreu redução do comprimento médio entre as junções. Esse refino otimiza parâmetros que já estavam em condições muito melhores aquelas apresentadas em trabalhos anteriores. No Apêndice A exibimos algumas imagens de MEV usadas para a análise.

5 Considerações finais

5.1 Conclusões

A análise quantitativa por DRX do YBCO indica que seu método de preparação ainda deve ser otimizado no que se refere aos parâmetros dos tratamentos térmicos e ao fluxo de oxigênio aplicado, dada a presença significativa de componentes espúrios.

A análise por EDS do YBCO apresenta que o balanço estequiométrico do material está próximo do ideal. Os desvios dos valores ideais no Ba e no Cu são indícios dos compostos espúrios detectados por DRX.

Houve redução no tamanho médio de contorno dos grãos em relação ao trabalho de Rouver de aproximadamente 10% [92]. Como esse parâmetro é fortemente influenciado pela temperatura de tratamento, o resultado obtido indica que a temperatura de 930°C é adequada para refino de grão no YBCO.

A deterioração estrutural da amostra A1040 no tratamento térmico de deposição indica que esse valor de temperatura não é adequado, corroborando os resultados obtidos por Corteletti [32]. A amostra A950 apresentou ótimo aspecto estrutural após o tratamento térmico de deposição, reiterando que o tratamento deve ser realizado a temperaturas menores que 1000°C.

Ao comparar a amostra A950 com A1040, constatamos que a temperatura do tratamento térmico de deposição é um parâmetro mais relevante que a presença ou ausência da pré-deposição no YBCO, visto que houve pré-deposição em ambas amostras e os resultados apresentados foram distintos.

A quantificação através dos resultados de DRX para as amostras A1040 e A950 evidenciam que o tratamento térmico de deposição reduz a fração de Y-123.

A EDS em linha realizada na amostra A950 mostra que a cerâmica está bem aderida ao aço, pois o comprimento da interface entre a cerâmica e o aço é menor em relação ao trabalho de Corteletti [32]. A EDS global da amostra A950 mostra que a estequiometria se conservou (variação menor que 10%), possivelmente devido ao processo de pré-deposição, que pode ter reduzido a difusão entre elementos do aço e da cerâmica.

O tamanho médio de contorno dos grãos reduziu após o tratamento térmico de deposição na amostra A950, sugerindo que a rota de produção de tal amostra foi um sucesso no que se refere ao refino do grão. O tamanho médio de contorno dos grãos da amostra A950 foram aproximadamente 90% menores que aqueles obtidos por Corteletti [32].

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

Aumentar o tempo de tratamento térmico durante a síntese da cerâmica e/ou aumentar o fluxo de oxigênio no tratamento para redução da fração de componentes indesejados.

Realizar o corte transversal no dispositivo finalizado para observar como se encontra a interface inferior da deposição entre o aço e a cerâmica.

Verificar a variação no teor de austenita no aço 316L causada pelos tratamentos térmicos a altas temperaturas.

Realizar ensaios em dispositivos produzidos pela rota A950 para verificar seu desempenho e efetividade na função de limitador de corrente.

Referências

1 KRELAUS, J. et al. 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. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 13, n. 5, p. 567, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 22.

2 JONES, H. Superconductors in the transmission of electricity and networks. *Energy Policy*, Elsevier, v. 36, n. 12, p. 4342–4345, 2008. Citado na página 14.

3 STEVE, N. et al. High temperature superconducting cable field demonstration at detroit edison. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 354, n. 1-4, p. 49–54, 2001. Citado na página 14.

4 CHEN, X. Y. et al. Integrated smes technology for modern power system and future smart grid. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, IEEE, v. 24, n. 5, p. 1–5, 2014. Citado na página 14.

5 ABDELSALAM, M. et al. Operational aspects of superconductive magnetic energy storage (smes). *IEEE Transactions on Magnetics*, IEEE, v. 23, n. 5, p. 3275–3277, 1987. Citado na página 14.

6 NISHIJIMA, S. et al. Superconductivity and the environment: A roadmap. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 26, n. 11, p. 113001, 2013. Citado na página 14.

7 ROO, J. D. *The surface chemistry of metal oxide nanocrystals: from theory to applications*. Tese (Doutorado) — Ghent University, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 24.

8 REBIZANT, W. et al. Coordination of overcurrent protection relays in networks with superconducting fault current limiters. *International Journal of Electrical Power Energy Systems*, v. 95, p. 307 – 314, 2018. ISSN 0142-0615. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142061516327867>. Citado na página 14.

9 BADAKHSHAN, M.; G., S. M. Flux-lock type of superconducting fault current limiters: A comprehensive review. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 547, p. 51 – 54, 2018. ISSN 0921-4534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453417304549>. Citado na página 14.

10 Thuries, E. et al. Towards the superconducting fault current limiter. *IEEE Transactions on Power Delivery*, v. 6, n. 2, p. 801–808, April 1991. ISSN 0885-8977. Citado na página 14.

11 NOE, M.; STEURER, M. High-temperature superconductor fault current limiters: concepts, applications, and development status. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 20, n. 3, p. R15–R29, jan 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F20%2F3%2Fr01>. Citado na página 14.

12 TLEIS, N. 10 - control of high short-circuit fault currents and fault current limiters. In: TLEIS, N. (Ed.). *Power Systems Modelling and Fault Analysis (Second Edition)*. Second edition. Academic Press, 2019. p. 743 – 781. ISBN 978-0-12-815117-4. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128151174000102>. Citado na página 14.

13 OLIVEIRA, F. D. C. *Limitador de corrente de falta supercondutor*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória/ES, dec 2005. Citado na página 14.

14 Kozak, J. et al. Comparison of inductive and resistive sfcl. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v. 23, n. 3, p. 5600604–5600604, June 2013. ISSN 1051-8223. Citado na página 14.

15 Kovalsky, L. et al. Applications of superconducting fault current limiters in electric power transmission systems. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v. 15, n. 2, p. 2130–2133, June 2005. ISSN 1051-8223. Citado na página 14.

16 SCHETTINO, H. et al. A strategy for protection of high voltage systems using resistive superconducting fault current limiters. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 544, p. 40 – 45, 2018. ISSN 0921-4534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453417301788>. Citado na página 14.

17 DAI, S. et al. Development and test of a 220 kv/1.5 ka resistive type superconducting fault current limiter. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 565, p. 1253501, 2019. ISSN 0921-4534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453419301406>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

18 SEDIGHIZADEH, M.; YARMOHAMMADI, H.; ESMAILI, M. Enhancing frt performance and smoothing output power of dfig wind farm equipped by sfcl and smes in a fuzzy framework. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, v. 22, n. 3, p. 801 – 810, 2019. ISSN 2215-0986. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215098618310917>. Citado na página 15.

19 HATATA, A.; EBEID, A.; EL-SAADAWI, M. Application of resistive super conductor fault current limiter for protection of grid-connected dgs. *Alexandria Engineering Journal*, v. 57, n. 4, p. 4229 – 4241, 2018. ISSN 1110-0168. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016818302163>. Citado na página 15.

20 SONG, C. S. et al. Implementation of superconducting fault current limiter for flexible operation in the power substation. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 504, p. 158 – 162, 2014. ISSN 0921-4534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145341400046X>. Citado na página 15.

21 DOMMERQUE, R. et al. First commercial medium voltage superconducting fault-current limiters: production, test and installation. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 23, n. 3, p. 034020, feb 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F23%2F3%2F034020>. Citado na página 15.

22 BAIMEL, D.; KUPERMAN, A. Full theoretical analysis with simulation-based verification of thyristors-bridge-type sfcl operation modes. *Simulation Modelling Practice and Theory*, v. 94, p. 349 – 366, 2019. ISSN 1569-190X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1569190X19300334>. Citado na página 15.

23 LIU, S. et al. Threshold value analysis of ybco tapes under transient dc over-current impulse. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 554, p. 32 – 37, 2018. ISSN 0921-4534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453418301448>. Citado na página 15.

24 QIU, D. et al. Experiment study on an inductive superconducting fault current limiter using no-insulation coils. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 546, p. 1 – 5, 2018. ISSN 0921-4534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145341730388X>. Citado na página 15.

25 LEE, H.-Y. et al. Assessment of appropriate sfcl type considering dc fault interruption in full bridge modular multilevel converter hvdc system. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 563, p. 1 – 6, 2019. ISSN 0921-4534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453418304453>. Citado na página 15.

26 BBC. *Por que a remota groenlandia interessa tanto aos eua e a china*. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/mundo/noticia/2019/08/22/por-que-a-remota-groenlandia-interessa-tanto-aos-eua-e-a-china.ghtml>. Citado na página 15.

27 PASSOS, C. A. C. et al. Development and test of a small resistive fault current limiting device based on Hg, Re-1223 and Sm-123 ceramics. *Materials Research*, scielo, v. 17, p. 28 – 32, 08 2014. ISSN 1516-1439. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000700006&nrm=iso>. Citado na página 16.

28 PASSOS, C. A. C. et al. Performance of a polycrystalline smbacuo superconducting fault current limiter. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 28, n. 10, p. 2945–2952, Oct 2015. ISSN 1557-1947. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3141-3>. Citado na página 16.

29 LEPICH, R. S. *Caracterização da deposição de pós cerâmico supercondutor de SmBa2Cu3O7-x em aço inoxidável leanduplex*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, mar 2017. Citado 5 vezes nas páginas 16, 24, 31, 32 e 33.

30 OLIVEIRA, P. S. de. *Investigação sobre a difusividade térmica na junção metal/cerâmica AISI 304L/YBa2Cu3O7-x*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, nov 2017. Citado 3 vezes nas páginas 16, 32 e 33.

31 GRIPA, V. L. *Método de caracterização microestrutural da junção SmBa2Cu3O7-x/aço inoxidável 304L por imagiamento*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, dec 2017. Citado 6 vezes nas páginas 16, 17, 24, 31, 39 e 40.

32 CORTELETTI, R. T. *Caracterização de pó cerâmico supercondutor de YBa2Cu3O7-x e SmB2Cu3O7-x em aço inoxidável 316L*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, mar 2019. Citado 11 vezes nas páginas 16, 17, 22, 24, 31, 32, 33, 48, 49, 53 e 56.

33 NAM, K. et al. Visualization study on boiling of nitrogen during quench for fault current limiter applications. *IEEE transactions on applied superconductivity*, IEEE, v. 16, n. 2, p. 727–730, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 28.

34 KAWASHIMA, J.; YAMADA, Y.; HIRABAYASHI, I. Critical thickness and effective thermal expansion coefficient of ybco crystalline film. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 306, n. 1-2, p. 114–118, 1998. Citado na página 17.

35 MIAO, X. Observation of microcracks formed in ha-316l composites. *Materials Letters*, Elsevier, v. 57, n. 12, p. 1848–1853, 2003. Citado na página 17.

36 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 lecture*, v. 4, 1913. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 22.

37 MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 21, n. 44, p. 787–788, 1933. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

38 LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 149, n. 866, p. 71–88, 1935. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

39 GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. In: *On Superconductivity and Superfluidity*. [S.l.]: Springer, 2009. p. 113–137. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

40 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Physical review*, APS, v. 108, n. 5, p. 1175, 1957. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20.

41 OSTERMANN, F.; PUREUR, P. *Supercondutividade*. [S.l.]: Editora Livraria da Fisica, 2005. Citado 7 vezes nas páginas 19, 21, 22, 23, 24, 25 e 39.

42 PUREUR, P. Supercondutividade: cem anos de desafios. *Revista USP*, n. 92, p. 142–156, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 20, 21, 23, 24 e 39.

43 MOURACHKINE, A. *Room-temperature superconductivity*. [S.l.]: Cambridge Int Science Publishing, 2004. Citado na página 20.

44 BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible hight c superconductivity in the ba- la- cu- o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Springer, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 24.

45 GAVALER, J. Superconductivity in nb–ge films above 22 k. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 23, n. 8, p. 480–482, 1973. Citado na página 20.

46 WU, M.-K. et al. Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound system at ambient pressure. *Physical review letters*, APS, v. 58, n. 9, p. 908, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 24.

47 RAY, P. J. *Structural Investigation of La (2-x) Sr (x) CuO (4+ y): Following a Staging as a Function of Temperature*. [S.l.]: Niels Bohr Institute, Copenhagen University, 2015. Citado na página 21.

48 DROZDOV, A. et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 525, n. 7567, p. 73, 2015. Citado na página 21.

49 SOMAYAZULU, M. et al. Evidence for superconductivity above 260 k in lanthanum superhydride at megabar pressures. *Physical review letters*, APS, v. 122, n. 2, p. 027001, 2019. Citado na página 21.

50 BRANÍCIO, P. S. Introdução à supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do mgb2: uma abordagem didática. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 23, n. 4, p. 381, 2001. Citado na página 22.

51 GUBSER, D. U. Superconducting motors and generators for naval applications. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 392, p. 1192–1195, 2003. Citado na página 22.

52 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. Citado na página 22.

53 CHEN, M. et al. High temperature superconductors for power applications. *Journal of the European ceramic society*, Elsevier, v. 24, n. 6, p. 1815–1822, 2004. Citado na página 22.

54 SILVA, E. D. B. Estudo de materiais supercondutores: Corrente crítica de amostras granulares de yba2cu3o7-δ e instrumentação associada. 2014. Citado na página 23.

55 ABRIKOSOV, A. Soviet phys. *JETP*, v. 5, n. 117, p. 4, 1957. Citado na página 23.

56 ABRIKOSOV, A. Nobel lecture: Type-ii superconductors and the vortex lattice. *Reviews of modern physics*, APS, v. 76, n. 3, p. 975, 2004. Citado na página 23.

57 SCHNEIDER, T. L. et al. Processamento e caracterização do compósito supercondutor yba2cu3o7. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2014. Citado na página 25.

58 ORLANDO, M. Caracterização física e estudo das propriedades elétricas, magnéticas e térmicas do supercondutor de alta tc policristalino y1ba2cu3o7-x. 1991. *São Paulo: Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear)*, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.

59 HARABOR, A. et al. Orthorhombic ybco-123 ceramic oxide superconductor: Structural, resistive and thermal properties. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 2, p. 2899–2907, 2019. Citado na página 25.

60 HOTT, R. Materials aspects of high-temperature superconductors for applications. *arXiv preprint cond-mat/0306442*, 2003. Citado na página 26.

61 GÓMEZ-RECUERO, L. F. Grain boundary networks in rabits based yba2cu3o7 [-delta] coated conductors. 2004. Citado na página 26.

62 JIN, S. et al. Microstructure and properties of the y-ba-cu-o superconductor with submicron "211" dispersions. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 181, n. 1-3, p. 57–62, 1991. Citado na página 26.

63 THOMA, M. et al. Effect of y-211 particle size on the growth of single grain y–ba–cu–o bulk superconductors. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 412, p. 31–39, 2015. Citado na página 26.

64 ROTTA, M. et al. Synthesis of y2bacuo5 nano-whiskers by a solution blow spinning technique and their successful introduction into single-grain, ybco bulk superconductors. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 3, p. 3948–3953, 2019. Citado na página 26.

65 YU, Z. et al. Improvement of superconducting properties by y-211 particle size and oxygenation temperature control for bulk y–ba–cu–o. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 386, p. 236–240, 2003. Citado na página 26.

66 AZAMBUJA, P. d. et al. Processamento e caracterização de compósitos supercondutores yba2cu3o7-d/ag. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2008. Citado na página 27.

67 SILVA, G. F. F. d. Estudo da impedância numa amostra supercondutora de yba2cu3o7δ sinterizada. 2016. Citado na página 27.

68 MARSHALL, P. *Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1984. Citado na página 27.

69 SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steel, 2. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY (United States), 1996. Citado na página 27.

70 GUILHERME, L. H. *Influência da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por processos MIG do aço inoxidável AISI 316L*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

71 BEDDOES, J.; PARR, J. G. Introduction to stainless steels, 3. Materials Park, OH (United States); ASM International, 1999. Citado na página 28.

72 LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 65, n. 4-6, p. 39–104, 2009. Citado na página 28.

73 BERTINELLI, F. et al. Production of austenitic steel for the lhc superconducting dipole magnets. *IEEE transactions on applied superconductivity*, IEEE, v. 16, n. 2, p. 1773–1776, 2006. Citado na página 28.

74 RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; WALKER, J. *Fundamentos de física*. [S.l.]: Grupo Patria Cultural SA DE CV, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

75 B962-15, A. *Standard test methods for density of compacted or sintered powder metallurgy (PM) products using archimedes' principle*. 2015. Citado na página 34.

76 WARREN, B. E. *X-ray Diffraction*. [S.l.]: Courier Corporation, 1990. Citado na página 36.

77 GUINIER, A. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. [S.l.]: Courier Corporation, 1994. Citado na página 36.

78 RIPOLL, M. M. *Welcome to the world of Crystallography*. 2014. Disponível em: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html>. Citado na página 36.

79 PASSOS, C. Investigação do diagrama de fases do supercondutor (hg, re)-1223 através de medidas de transporte. *Vitória: Tese (Doutorado em Física)*, p. 161, 2007. Citado na página 36.

80 MURPHY, D. B. *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2002. Citado na página 37.

81 GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J. *Electron microscopy and analysis*. [S.l.]: CRC Press, 2000. Citado na página 37.

82 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007. Citado na página 38.

83 TELES, V.; ANDREANI, L.; VALADARES, L. Uso de microscopia de luz e eletrônica como técnicas de análise morfológica. *Embrapa Agroenergia-Circular Técnica (INFOTECA-E)*, Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2017., 2017. Citado na página 38.

84 SCHIMIDT, F. et al. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. *Química Nova*, SciELO Brasil, 2002. Citado na página 38.

85 KLAUSS, P. et al. Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva. 2003. Citado na página 38.

86 SCHINDELIN, J. et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 7, p. 676, 2012. Citado na página 39.

87 MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Applied statistics and probability for engineers*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2014. Citado na página 40.

88 LYON, A. Why are normal distributions normal? *The British Journal for the Philosophy of Science*, Oxford University Press, v. 65, n. 3, p. 621–649, 2013. Citado na página 40.

89 MATHEMATICA, W. Wolfram research. *Inc., Champaign, Illinois*, 2009. Citado na página 40.

90 KNIZHNIK, A. et al. Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic ybco. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 400, n. 1-2, p. 25–35, 2003. Citado na página 42.

91 ANSELMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J.; MUNIR, Z. A. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Scripta materialia*, Elsevier, v. 54, n. 5, p. 823–828, 2006. Citado na página 42.

92 ROUVER, A. do N. *Determinação da influência de contorno de grão na medida de difusividade térmica em cerâmicas supercondutoras YBa2Cu3O7*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, may 2013. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 56.

APÊNDICE A – Micrografias obtidas por MEV

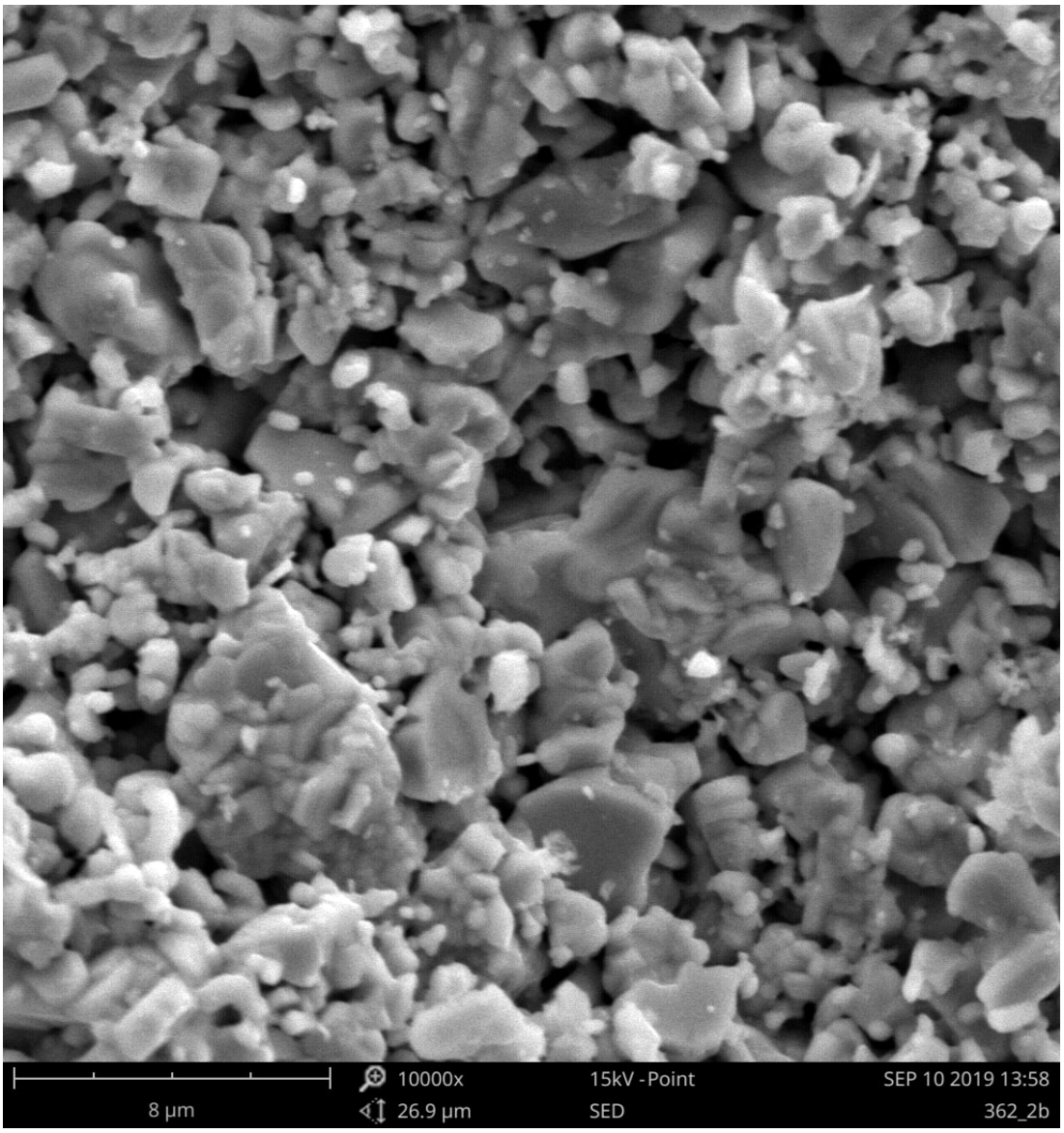


Figura 34 – Imagem obtida por MEV da amostra #2 de YBCO após a sinterização com ampliação de 10000x.

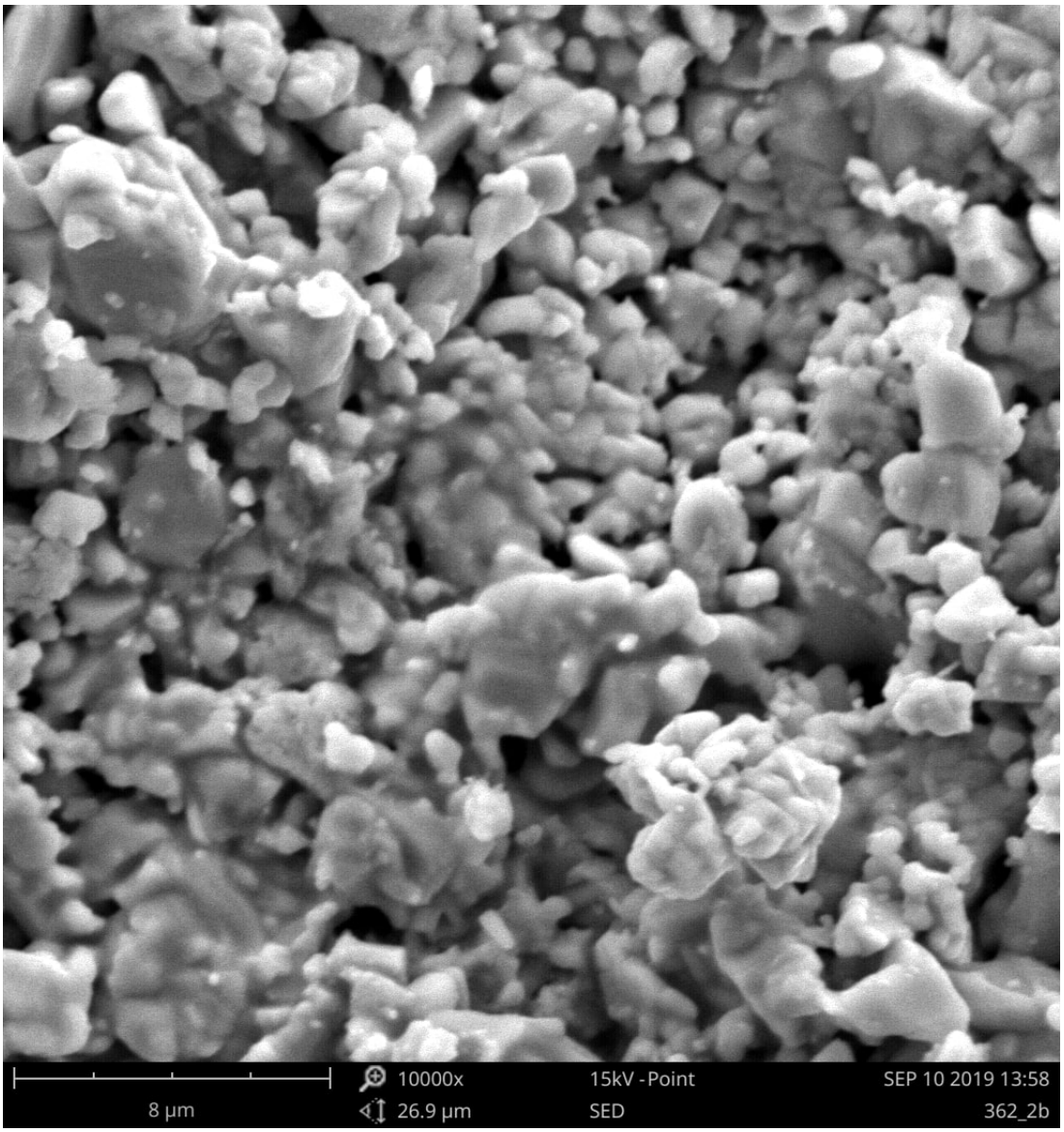


Figura 35 – Imagem obtida por MEV da amostra #2 de YBCO após a sinterização com ampliação de 10000x.

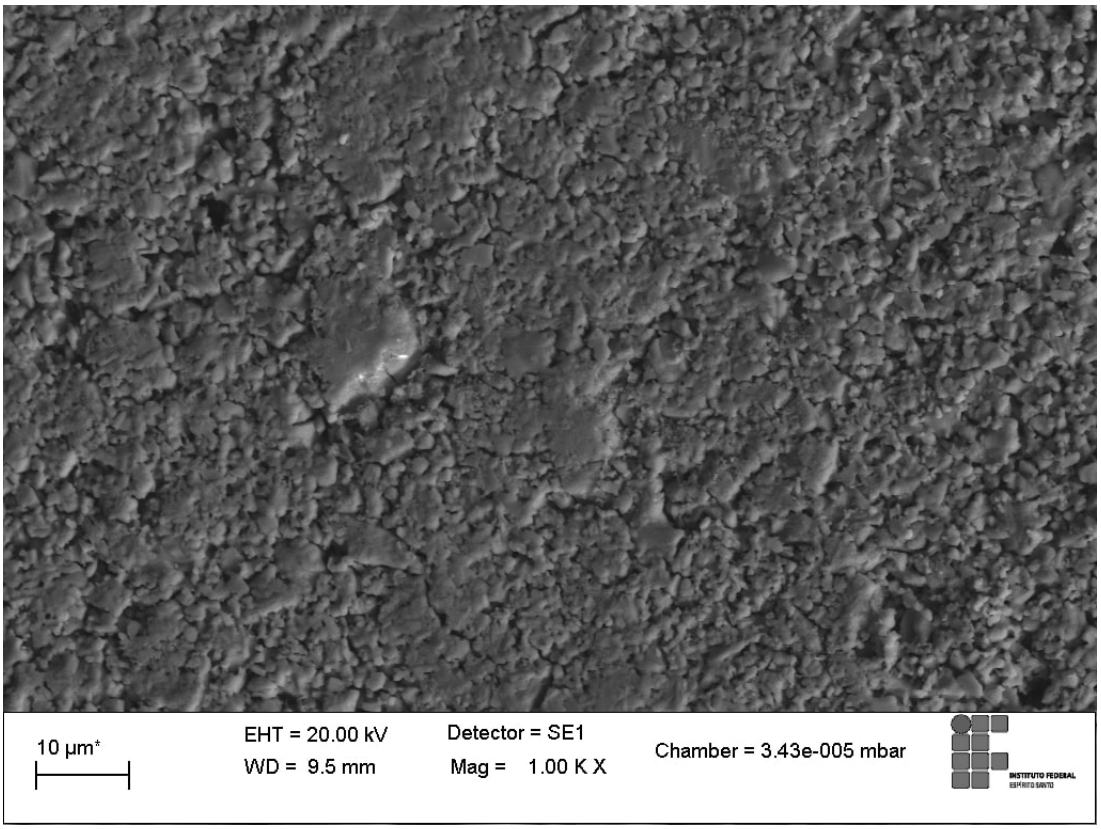


Figura 36 – Imagem obtida por MEV da amostra #3 de YBCO após a sinterização com ampliação de 1000x.

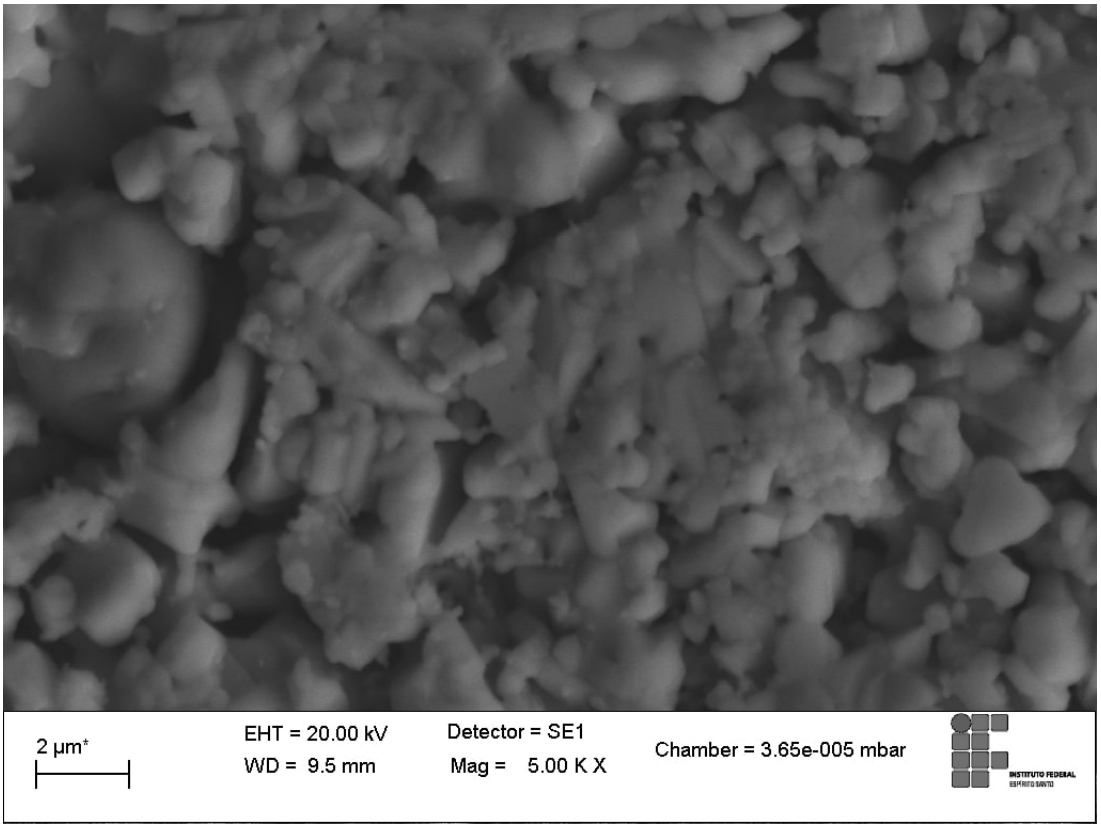


Figura 37 – Imagem obtida por MEV da amostra #3 de YBCO após a sinterização com ampliação de 5000x.

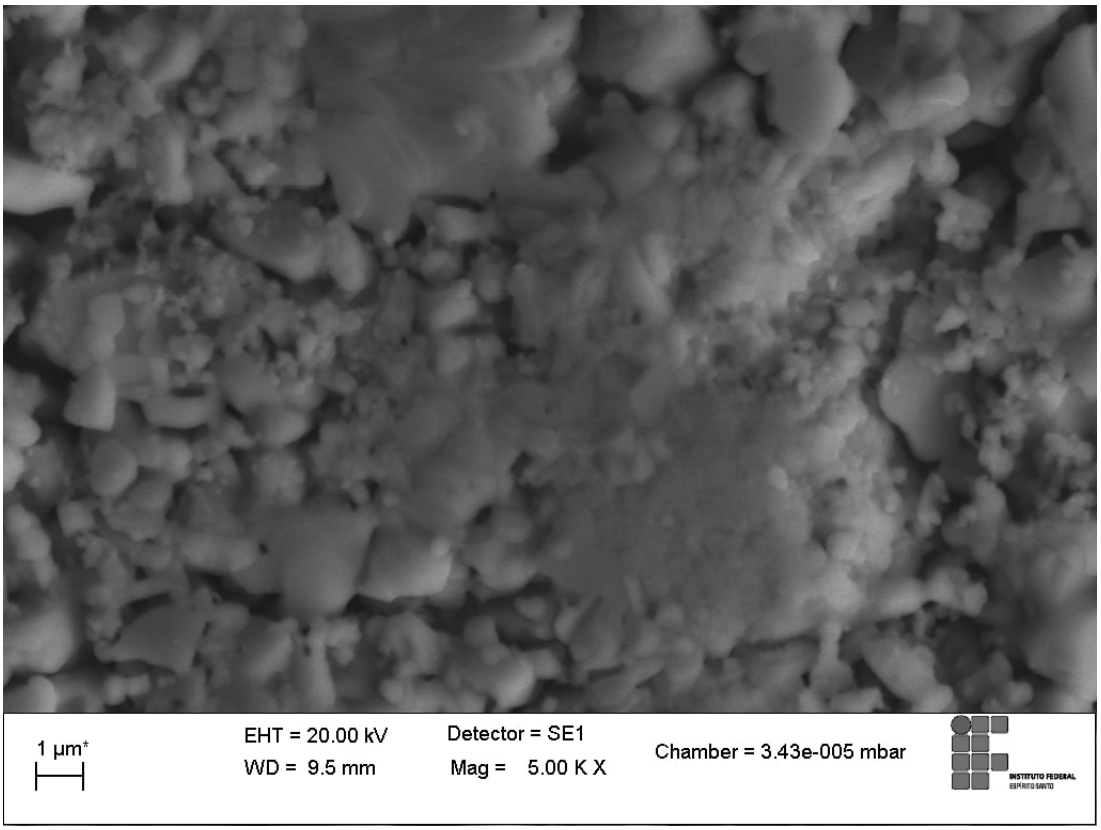


Figura 38 – Imagem obtida por MEV da amostra #3 de YBCO após a sinterização com ampliação de 5000x.

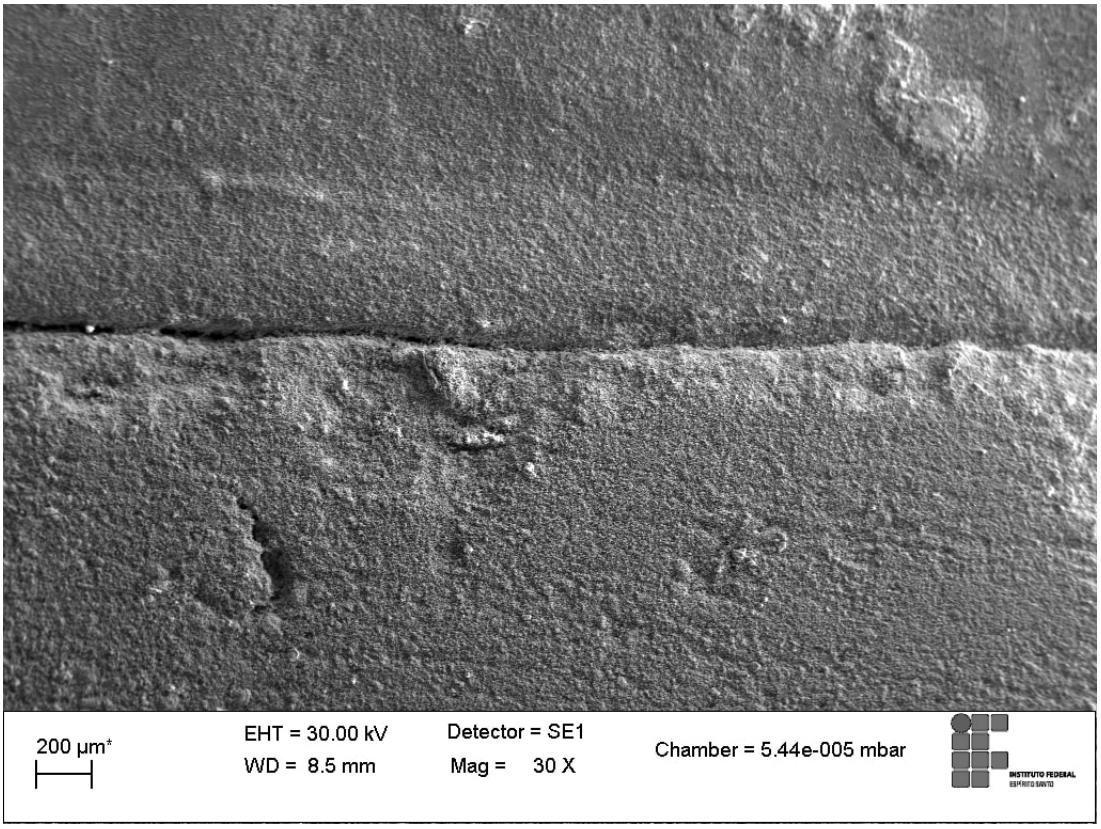


Figura 39 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 30x.

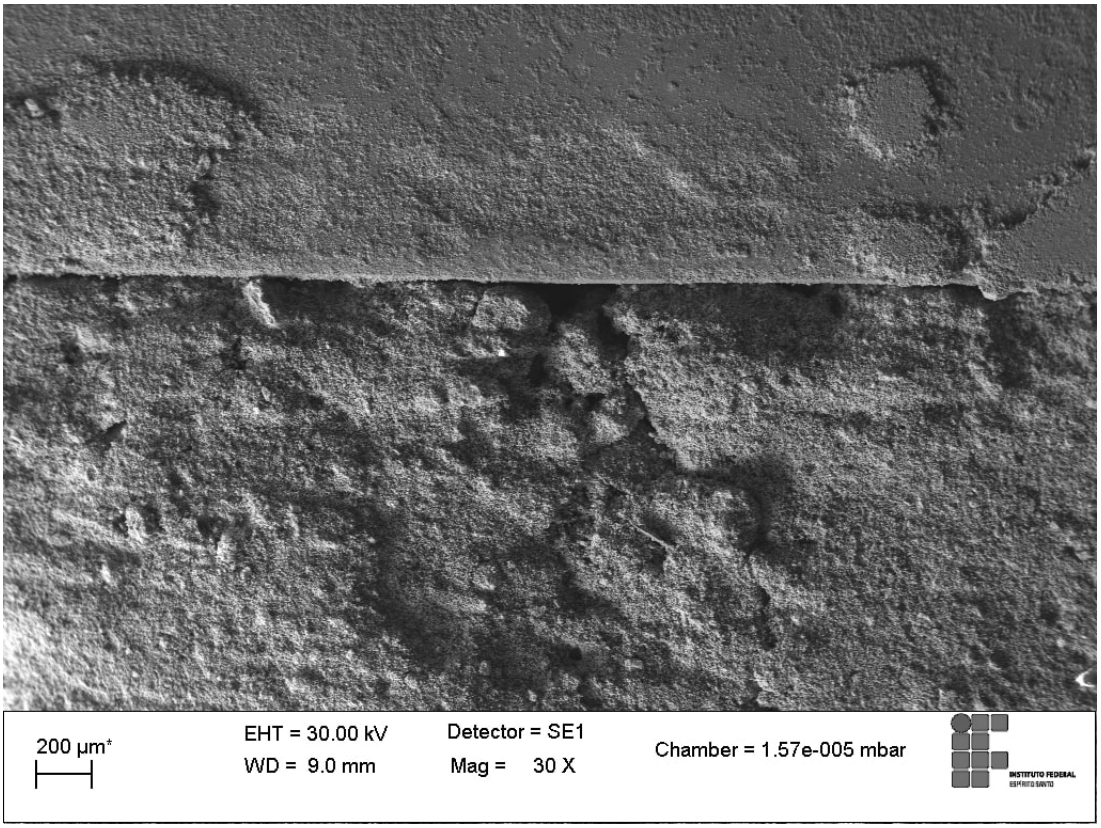


Figura 40 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 30x.

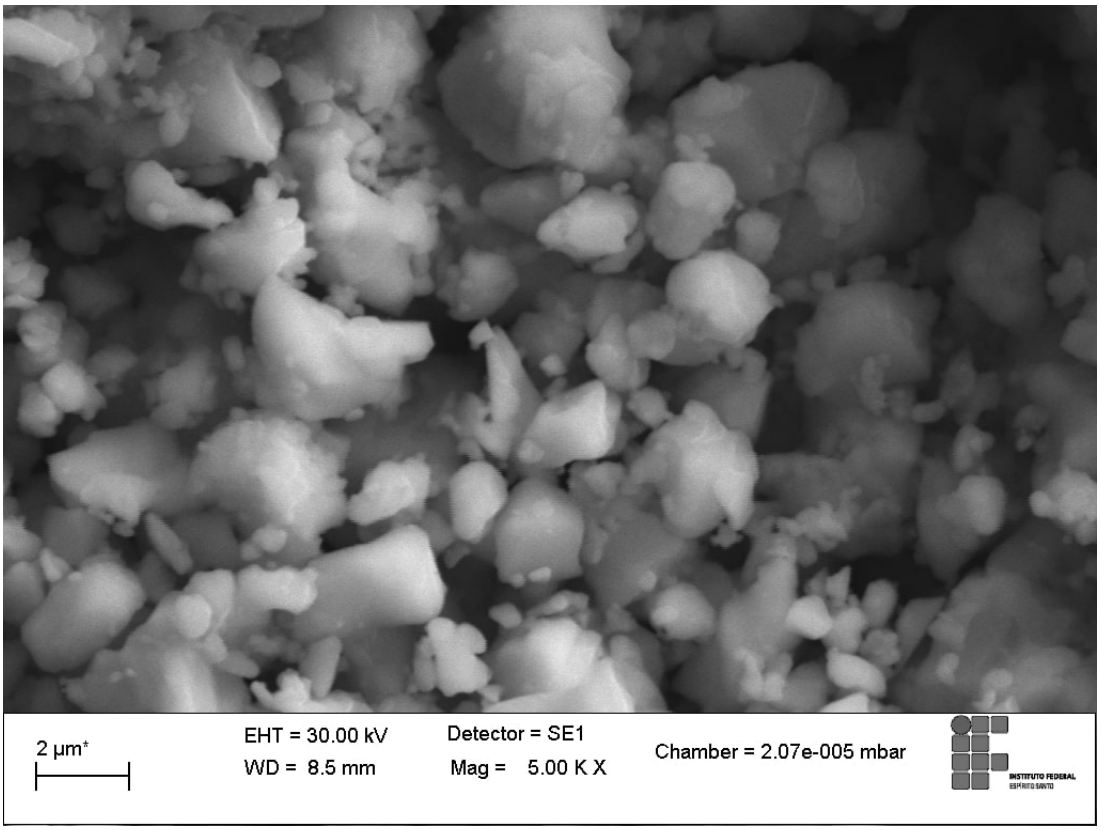


Figura 41 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 5000x.

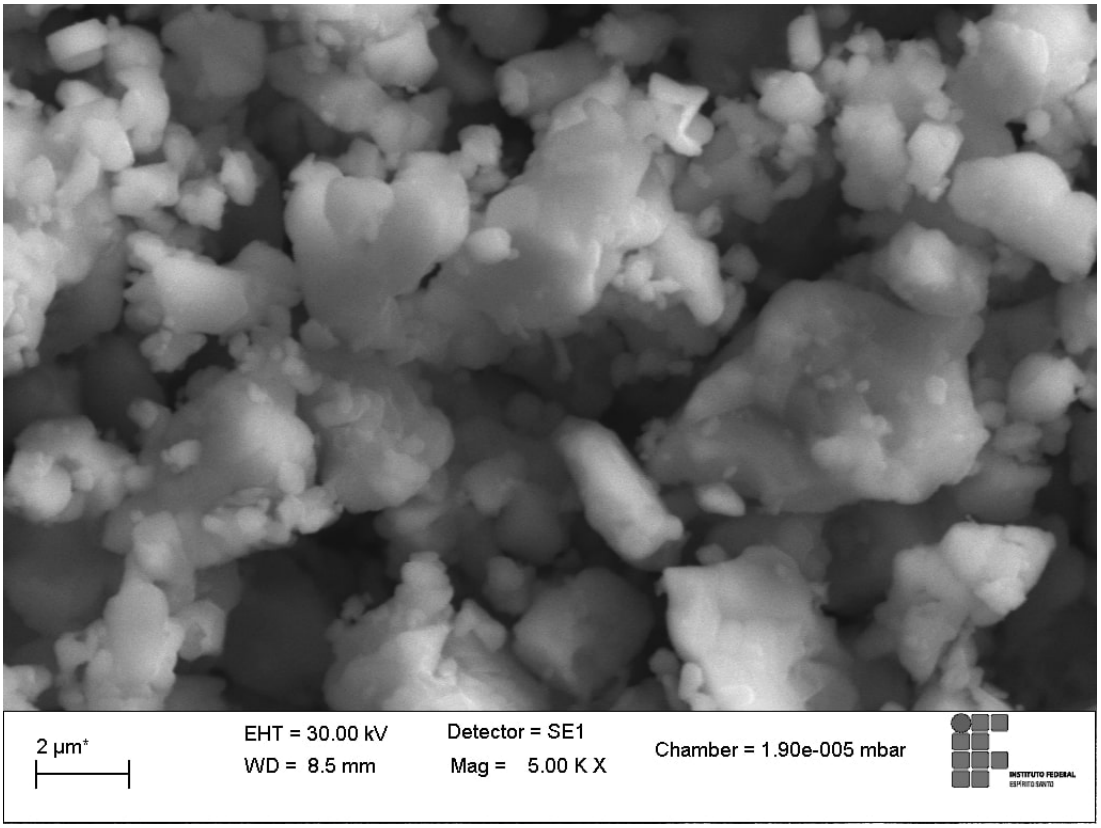


Figura 42 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 5000x.

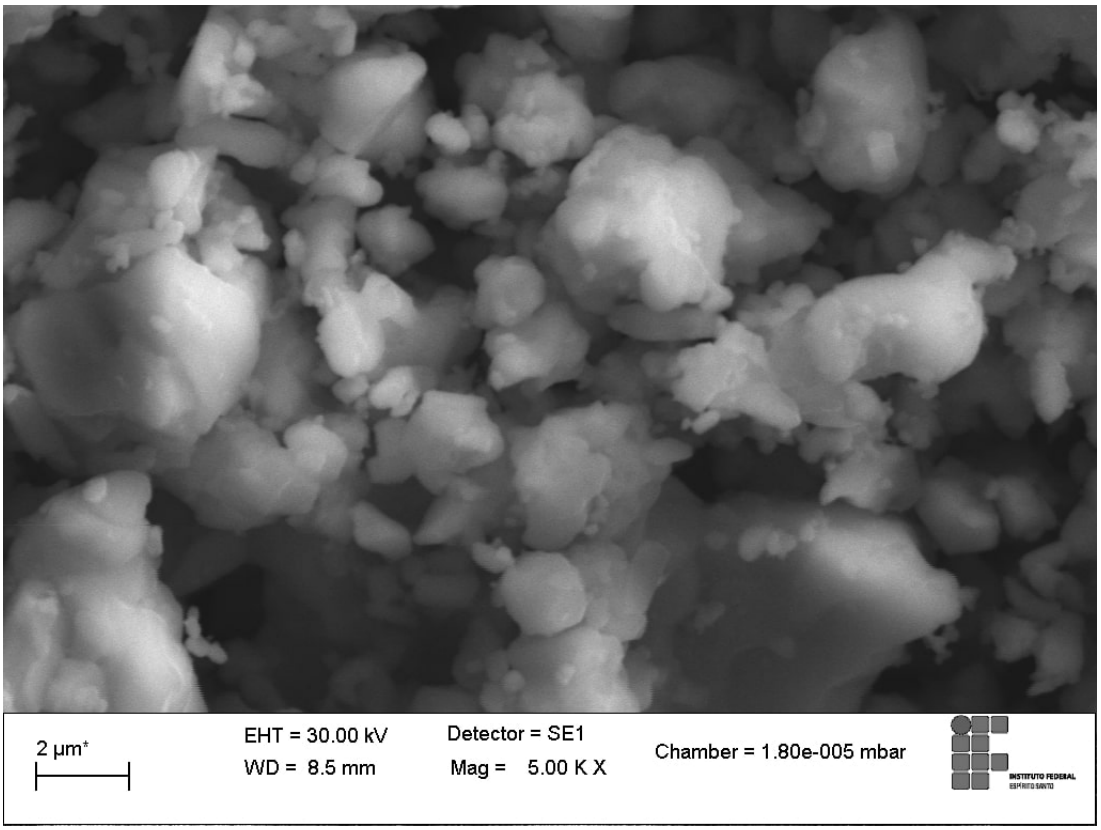


Figura 43 – Imagem obtida por MEV da amostra A950 com ampliação de 5000x.