Raoni Caetano Barbieri

Efeito do tratamento térmico na estrutura cristalina da cerâmica supercondutora

 $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Vitória

12 de março de 2020

Raoni Caetano Barbieri

Efeito do tratamento térmico na estrutura cristalina da cerâmica supercondutora $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

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

Universidade Federal do Espírito Santo Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação Centro Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos

Vitória 12 de março de 2020

Aos meus pais, Adriane e Nilcimar, e à minha namorada Thainara.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos pelas orientações e todo apoio na minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pelo conhecimento transmitido e pela disposição em ajudar.

Ao Paulo César Martins pelas diversas difrações de raios X e ajuda nos ajustes dos experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFES pela oportunidade, e à Andréia Guzi Eyng por sua prontidão e importantes lembretes.

Aos laboratórios TRICORRMAT, LabPetro e LUCCAR, representados pelos técnicos Carlos Alberto Rosa Neto, Nathan Fantecelle Strey, Paulo César Martins, Flávio Cunha Monteiro e Tadeu Caliman Zanardo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os cupratos supercondutores podem ser usados como dispositivos limitadores de corrente de curto circuito, principalmente por causa da sua alta temperatura crítica. Suas propriedades supercondutoras dependem da estrutura cristalina que, por sua vez, depende da rota de síntese escolhida. O objetivo desse trabalho é estudar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades mecânicas e supercondutoras do composto $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Partindo disso, amostras da cerâmica policristalina $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foram preparadas pelo método de reação em estado sólido, com a finalidade de produzir pastilhas supercondutoras. O precursor foi preparado a partir da calcinação de uma mistura de óxido de samário (Sm_2O_3) , carbonato de bário (BaCO₃) e óxido de cobre (CuO), na proporção molar de 1Sm:2Ba:3Cu. Três rotas de produção com diferentes parâmetros de calcinação foram testadas para estudar sua influência na formação das fases cristalinas do precursor. Em seguida, todos os precursores foram pastilhados, sinterizados e oxigenados. As pastilhas passaram por uma preparação ceramográfica e, por fim, foram caracterizadas por difração de raio X, espectroscopia por dispersão de energia, microscopia eletrônica de varredura, método de imersão para cálculo de densidade e análise computacional de imagem. Os experimentos mostraram que o tratamento de calcinação exerce influência na microestrutura, formação de fases cristalinas e densidade do material; também mostraram que os parâmetros da sinterização foram sobrestimados, provocando o efeito de superqueima nas amostras sinterizadas. Nenhuma amostra apresentou transição supercondutora até 77 K. Em relação a formação de fase, a amostra calcinada em 930 $^{\circ}C$ e resfriada lentamente mostrou-se a melhor, apresentando 63% de fase ortorrômbica e 29% tetragonal. A temperatura de sinterização usada reduziu a perda de massa comparado com trabalhos anteriores. A densidade relativa de algumas amostras foi maior que 90%, com média de 84,8%, se mostrando maiores que as encontradas anteriormente. A preparação ceramográfica para análise de microscopia prejudicou a contagem das bordas de grãos, mas evidenciou os poros do material. Assim, as imagens da superfície não polida puderam ser usadas para medir o tamanho médio das bordas dos grãos, enquanto as imagens da superfície polida permitiram estimar a porosidade por meio de análise de imagem.

Palavras-chave: Cupratos. Supercondutores. Sistema SmBCO. Caracterização. Cerâmicas Avançadas.

ABSTRACT

Superconducting cuprates can be used as fault current limiters devices, mainly because of their high critical temperature. Its superconducting properties depend on the crystalline structure, which, in turn, depends on the chosen synthesis route. The objective of this work is to study the influence of the synthesis parameters on the mechanical and superconducting properties of the $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound. Based on this, samples of $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ polycrystalline ceramic were prepared by the solid state reaction method, with the purpose of producing superconducting pellets. The precursor was prepared from the calcination of a mixture of samarium oxide (Sm_2O_3) , barium carbonate $(BaCO_3)$ and copper oxide (CuO), in the molar ratio of 1Sm:2Ba:3Cu. Several production routes with different calcination parameters were tested to study their influence on the formation of the crystalline phases of the precursor. Then, the precursors were conformed under 3.0 ton uniaxial pressure for 5 minutes, sintered and oxygenated. Sintering took place in a tubular oven at 960 $^{\circ}C$ for 72 hours, while oxygenation at 520 $^{\circ}C$ for 24 hours, both under pure oxygen atmosphere and flow of 1, $4 \ cm^3/s$. These samples were characterized by X-ray diffraction, energy dispersion spectroscopy, scanning electron microscopy, immersion method for density calculation and computational image analysis. No sample showed a superconducting transition up to 77 K. Regarding the phase formation, the sample calcined at 930 $^{\circ}C$ and cooled slowly proved to be the best, presenting 63% of orthorhombic phase and 29% tetragonal. The sintering temperature used has reduced mass loss compared to previous work. The relative density of some samples was greater than 90%, with an average of 84.8%, proving to be higher than those previously found. The synthesized tablets went through a ceramographic preparation for microscopic analysis, which affected the counting of the grain edges, but evidenced the pores of material. Thus, the images of the unpolished surface could be used to measure the average size of the grain edges, while the images of the polished surface allowed estimating the porosity by means of digital analysis. The sizes of the grain edges showed differences between the samples treated by the different calcination routes, demonstrating that the calcination treatment also influences the compound's microstructure.

Keywords: Cupratos. Superconductors. SmBCO system. Characterization. Advanced Ceramics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Modelo dos metais e movimento dos elétrons livres	17
Figura 2 –	Relação entre resistividade e custo de material	18
Figura 3 –	Evolução temporal da temperatura crítica nos supercondutores $\ .$	20
Figura 4 –	Efeito Meissner-Ochsenfeld	21
Figura 5 –	Parâmetros termodinâmicos da transição supercondutora	23
Figura 6 –	Partícula magnética quebrando a supercondutividade	24
Figura 7 $-$	Resumo da metodologia	29
Figura 8 –	Tratamento de calcinação realizado no primeiro experimento	30
Figura 9 –	Tratamento de calcinação pela rota C	31
Figura 10 –	Tratamento de sinterização e oxigenação	32
Figura 11 –	Dispositivo de levitação magnética	33
Figura 12 –	Pastilhas fraturadas para a preparação ceramográfica	35
Figura 13 –	Preparação ceramográfica das amostras para o MEV $\ .$	35
Figura 14 –	Medida de densidade do álcool isopropílico	36
Figura 15 –	Aparato para o teste de densidade por Arquimedes	37
Figura 16 –	Análise de imagem: remoção da legenda	38
Figura 17 –	Imagem segmentada pelo TWS	39
Figura 18 –	Mapa de probabilidade da classe cerâmica \hdots	40
Figura 19 –	Imagem dos contornos das partículas avaliadas pelo FIJI $\ .\ .\ .\ .$	41
Figura 20 –	Medição dos tamanhos das bordas de grãos $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	42
Figura 21 –	Análise visual da amostra A1-930 calcinada	44
Figura 22 –	Relação entre perda de massa e temperatura de calcinação $\ldots \ldots \ldots$	46
Figura 23 –	Difratogramas das amostras calcinadas no primeiro experimento $\ . \ . \ .$	47
Figura 24 –	Difratogramas das amostras calcinadas no segundo experimento $\ . \ . \ .$	48
Figura 25 –	Difratogramas das amostras calcinadas no terceiro experimento $\ . \ . \ .$	49
Figura 26 –	Peak Splitting das amostras calcinadas	50
Figura 27 –	Quantificação de fase do primeiro experimento	50
Figura 28 –	Quantificação de fase do segundo experimento \hdots	51
Figura 29 –	Quantificação de fase do terceiro experimento	51
Figura 30 –	Pastilhas sinterizadas	52
Figura 31 –	Difratogramas das amostras sinterizadas	54
Figura 32 –	MEV da amostra A3-960 evidenciando trincas e poros $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	55
Figura 33 –	EDS da Amostra A2-960 indicando contaminação	58
Figura 34 –	Partícula de alumina encontrada na matriz da cerâmica Sm 123 $\ \ldots$.	59
Figura 35 –	Difratogramas dos reagentes	59

Figura 36 – DRX indicando as fases presentes do $\mathrm{Sm}_2\mathrm{O}_3$ não tratado	60
Figura 37 – DRX indicando as fases presentes no Sm_2O_3 tratado $\ldots \ldots \ldots$	60
Figura 38 – Densidade das amostras sinterizadas pelo método geométrico	62
Figura 39 – Densidade absoluta e relativa pelo método de imersão	63
Figura 40 – Desgaste insuficiente da amostra A1-960 polida	64
Figura 41 – MEV da amostra A1-930 sinterizada	79
Figura 42 – MEV da amostra A1-960 sinterizada	80
Figura 43 – MEV da amostra A2-930 sinterizada	80
Figura 44 – MEV da amostra A2-960 sinterizada	81
Figura 45 – MEV da amostra A3-930 sinterizada	81
Figura 46 – MEV da amostra A3-960 sinterizada	82
Figura 47 – MEV da amostra A1-930 sinterizada polida	83
Figura 48 – MEV da amostra A1-960 sinterizada polida	84
Figura 49 – MEV da amostra A2-930 sinterizada polida	84
Figura 50 – MEV da amostra A2-960 sinterizada polida	85
Figura 51 – MEV da amostra A3-930 sinterizada polida	85
Figura 52 – MEV da amostra A3-960 sinterizada polida	86
Figura 53 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A1-930 .	87
Figura 54 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A1-960 .	87
Figura 55 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A2-930 .	88
Figura 56 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A2-960 .	88
Figura 57 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A 3-930 . $\hfill \hfill$	89
Figura 58 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A 3-960 . $\ $	89
Figura 59 – EDS da amostra A1-930 sinterizada	90
Figura 60 – EDS da amostra A1-960 sinterizada	
Figura 61 – EDS da amostra A2-930 sinterizada	
Figura 62 – EDS da amostra A2-960 sinterizada	92
Figura 63 – EDS da amostra A3-930 sinterizada	92
Figura 64 – EDS da amostra A3-960 sinterizada	93
Figura 65 – EDS pontual da partícula de alumina	
Figura 66 – EDS pontual da partícula encontrada no MEV	95
Figura 67 – Difração de raios X do reagente $BaCO_3$	96
Figura 68 – Fases do $BaCO_3$	96
Figura 69 – Difração de raios X do reagente CuO \hdots	97
Figura 70 – Fases do CuO	97
Figura 71 – Difração de raios X do reagente Sm_2O_3	98
Figura 72 – Fases do Sm_2O_3 não tratado	98
Figura 73 – Difração de raios X do reagente Sm_2O_3 tratado $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	99
Figura 74 – Fases do Sm_2O_3 tratado	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Massa molar e quantidade dos reagentes secos usados na reação de	
	estado sólido para produção de 10 g de precursor da cerâmica Sm 123	30
Tabela 2 –	Variação de massa das amostras do primeiro experimento	45
Tabela 3 –	Variação de massa das amostras do segundo experimento	45
Tabela 4 –	Variação de massa das amostras do terceiro experimento $\ . \ . \ . \ .$	46
Tabela 5 –	Variação da massa das pastilhas sinterizadas e oxigenadas. A massa das	
	pastilhas teve redução média de 3,4%. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	53
Tabela 6 –	Tamanho médio das bordas de grãos das amostras sinterizadas	56
Tabela 7 –	Estequiometrias proposta de acordo com o EDS	57
Tabela 8 –	Erros relativos dos elementos identificados no EDS $\ldots \ldots \ldots \ldots$	57
Tabela 9 –	Densidade das amostras sinterizadas pelo método geométrico	61
Tabela 10 –	Densidade das amostras sinterizadas pelo método de imersão	62
Tabela 11 –	Porosidade estimada pela análise de imagem	64

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11 14 16
1	SUPERCONDUTIVIDADE	17
1.1	Propriedades elétricas	17
1.2	Supercondutores	19
1.3	Síntese das cerâmicas supercondutores	25
1.3.1	Reação em Estado Sólido	25
1.3.1.1	Calcinação	26
1.3.1.2	Sinterização	26
1.3.1.3	Oxigenação	27
2	METODOLOGIA	28
2.1	Síntese da cerâmica $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	28
2.2	Caracterização do composto	31
2.2.1	Perda de massa	31
2.2.2	Levitação magnética	32
2.2.3	Difração de raios X	33
2.2.4	Microestrutura	34
2.2.5	Densidade	36
2.2.6	Análise de imagem	38
2.2.6.1	Porosidade	38
2.2.6.2	Tamanho das bordas dos grãos	41
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1	Resultados dos tratamentos de calcinação	44
3.1.1	Variação de Massa	45
3.1.2	Difração de raios X	47
3.2	Resultados do tratamento de Sinterização	52
3.2.1	Sinterização	52
3.2.2	Variação de massa	52
3.2.3	Levitação magnética	53
3.2.4	Difração de raios X	54
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	55
3.2.6	Espectroscopia por Dispersão de Energia	56

3.2.7	Densidade	61
3.2.8	Análise computacional de imagens	63
	Considerações finais	66
3.3	Trabalhos Futuros	68
3.4	Publicações	69
	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICES	78
	APÊNDICE A – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	79
A.1	MEV das amostras não polidas	79
A.2	MEV das amostras polidas	83
	APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS BORDAS DOS GRÃOS	87
	APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	90
C.1	Amostras sinterizadas e preparadas para análise microestrutural	90
C.2	EDS das partículas de contaminante	94
C.3	Difração de raios X dos reagentes	95
	ANEXOS 1	00
	ANEXO A – CÓDIGO PARA CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO	

DAS BORDAS DE GRÃOS					-											101	L
---------------------	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	---

INTRODUÇÃO

A escassez de energia tem se tornado um grande desafio em todo o mundo. Considerando desde a geração até os últimos níveis de distribuição, a perda energética mundial foi de 8,25% em 2018 [1], sendo maior que o estimado no ano de 2004 (8%) [2]. Em geral, os países mais ricos apresentam desperdício abaixo da média global, como Alemanha (3,9%), Austrália (4,8%) e EUA (5,9%). Já a maioria dos países em desenvolvimento superam a média, como, por exemplo, o Brasil (15%) e a Índia (19%). A questão é ainda mais grave ao analisar a eficiência energética de países como a Líbia, onde a perda alcança quase 70% da energia elétrica gerada.

A crescente escassez e o desperdício de energia, além de elevar seu custo, torna cada vez mais difícil cumprir com as responsabilidades de um desenvolvimento sustentável. A eficiência energética é um importante componente para reduzir as emissões de carbono [3], sendo necessário a busca por alternativas de economia e aumento de eficiência na geração e distribuição de energia [4]. Nesse cenário, algumas alternativas têm se mostrado interessantes, tais como as energias renováveis [3, 5, 6] e a geração e armazenamento distribuído [7–10]. Os materiais supercondutores também são ótimos candidatos para aplicações que visam melhorar a eficiência, capacidade e confiabilidade dos sistemas elétricos [4, 11].

Com a descoberta da supercondutividade em 1911 [12], tornou possível a aplicação de materiais condutores sem resistência elétrica, os supercondutores. Por não apresentarem resistência elétrica, esses materiais não dissipam energia na forma de calor por efeito Joule e, portanto, economizam energia e não promovem aquecimento nos sistemas elétricos. Quando comparado aos dispositivos elétricos convencionais, a principal vantagem do uso de dispositivos supercondutores é a economia significativa de energia, maior segurança e redução nas dimensões do dispositivo [4].

Os supercondutores podem ser utilizados de duas formas: como material substituto do cobre presente em dispositivos elétricos convencionais, por exemplo em cabos supercondutores [13, 14], transformadores [15] e máquinas supercondutoras [16]; ou de maneira que não possui contraparte em dispositivos elétricos convencionais, que só foi possível com a descoberta da supercondutividade, como os sistema de armazenamento de energia em bobinas supercondutoras (SMES - *Superconducting Magnetic Energy Storage*) [17] e limitadores de corrente de curto-circuito supercondutores (SFCL - Superconducting Fault Current Limiters) [18, 19].

A supercondutividade é o fenômeno caracterizado pela ausência de resistividade elétrica e, fundamentalmente, pela expulsão de campos magnéticos do interior do composto

supercondutor, desde que a temperatura seja inferior à temperatura crítica (T_c) [12]. Dos elementos puros que apresentam supercondutividade, destacam-se o mercúrio (Hg), no qual a supercondutividade foi verificada pela primeira vez, e o nióbio (Nb), cuja $T_c \notin 9, 2 K$, a maior entre os compostos elementares [20]. Posteriormente, foi proposto a mistura de elementos químicos para formação de ligas metálicas, tais como o composto Nb₃Ge [21], que elevou T_c para 17 K.

Até então, a maior desvantagem dos supercondutores era a sua baixa temperatura crítica, sendo a supercondutividade vista como um fenômeno restrito à baixas temperaturas, o que limitava muito sua aplicação e estudo [22]. Isso perdurou até a descoberta dos supercondutores de alta temperatura (HTS - *High Temperature Superconductors*), em 1986 [23]. A partir de então, os supercondutores com T_c menor que 30 K foram classificados como convencionais, enquanto aqueles com $T_c > 30$ K foram chamados de HTS.

Contudo, inspirados pela maneira como a supercondutividade em compostos intermetálicos foi descoberta, outros materiais supercondutores foram criados pela mistura de elementos, como as cerâmicas de óxidos e cobre (cupratos). Os primeiros cupratos apresentavam T_c na ordem de 30 K (LaBa₂Cu₃O δ , sistema LaBCO) [23], porém, mais tarde, através de substituição do lantânio (La) por ítrio (Y) na estrutura do sistema LaBCO, foi sintetizado o composto YBa₂Cu₃O₇- δ (YBCO) com $T_c = 93K$ [24].

Pela primeira vez a temperatura crítica ultrapassou 77 K, a temperatura de liquefação do gás nitrogênio (N_{2(L)}). Dessa forma, o N_{2(L)} passou a ser usado como líquido refrigerante, fato que promoveu uma revolução na aplicação tecnológica, uma vez que trouxe para as pesquisas e aplicações um aumento de segurança e a redução de custos quando comparado ao uso do hélio líquido [25]. Os HTS resfriados com (N_{2(L)}) tornaram as pesquisas acessíveis para a maioria dos laboratórios, levando a descoberta de temperaturas críticas ainda maiores, como no caso do sistema HgBaCaCuO que apresenta $T_c = 130 K$ em pressão atmosférica [26]; e quando submetido à alta pressão hidrostática, a temperatura crítica pode alcançar 160 K [27].

Alguns elementos não supercondutores em pressão ambiente passam a apresentar supercondutividade quando submetidos a altas pressões hidrostáticas, por exemplo o cálcio (Ca) e césio (Cs). Como a pressão modifica várias propriedades do material (estrutura, distância de ligação, número de ocupação orbital, entre outras) a temperatura crítica depende fortemente da pressão [28].

A busca de um material que seja supercondutor à temperatura e pressão ambiente é o que mais motiva as pesquisas sobre supercondutividade atualmente. Nesse sentindo, em 2019, um novo recorde da T_c foi obtido com o hidróxido de lantânio (LaH₁₀), que se torna supercondutor em temperaturas em torno de 250 K e submetido à alta pressão, 170 GPa, no caso do LaH₁₀ [29]. A supercondutividade em temperaturas próximas à ambiente eliminaria a exigência de um sistema de refrigeração que é o maior custo relacionado às aplicações dos supercondutores. A desvantagem ainda continua sendo as altas pressões exigidas.

Descobriu-se que outros elementos de terra rara (RE - *rare-earth*) - samário (Sm), gadolínio (Gd) e neodímio (Nd), entre outros, podiam substituir o ítrio no sistema YBCO, originando outros cupratos HTS, com composição (RE)Ba₂Cu₃O_{7- δ}, (RE)BCO. Esses novos sistemas apresentam boas propriedades para aplicações em altas temperaturas e intensos campos magnéticos, tanto na forma de filmes finos como em *bulks* [30].

O potencial de aplicação do sistema (RE)BCO, assim como da maioria dos supercondutores, depende da otimização de alguns parâmetros, principalmente, a temperatura crítica T_c , o campo crítico (H_c) , e a densidade de corrente crítica (J_c) . Esses três parâmetros são conhecidos como "parâmetros críticos" e são intrínsecos a cada material. A pressão hidrostática, apesar de não ser um parâmetro crítico, também é importante de ser observado durante as aplicações dos supercondutores.

Na área de sistema elétrico, os SFCL são dispositivos de segurança, isto é, um elemento de proteção para o sistema sujeito a falhas elétricas que tem o objetivo de interromper ou limitar as correntes de curto-circuito.

Durante uma oscilação da fonte ou rede elétrica, a intensidade da corrente elétrica pode alcançar, mesmo que por breves momentos, valores muito superiores aos da corrente nominal do sistema, caracterizando um curto-circuito. Esse problema pode ser solucionado com dispositivos que detectam o surto elétrico e limitam o aumento da correte ou seccionam a linha de transmissão, sendo que, em situações normais de operação, não devem alterar as características do sistema. Em casos específicos, a substituição dos equipamentos de segurança convencionais pelos SFCL traz grandes benefícios, tais como o aumento de confiabilidade e a eficiência dos sistemas. Algumas vantagens dos SFCL são [31]:

- Atuação rápida e independentes de sensores. Nos limitadores supercondutores a limitação ocorre devido à propriedade intrínseca do material em tornar-se resistivo quando submetido a correntes elétricas superiores a J_c . Os SFCL podem atuar em até meio ciclo de corrente elétrica e voltar ao estado supercondutor depois do curto-circuito, estando pronto para atuar novamente;
- Possui falha segura e não precisam ser substituídos ou rearmados depois de atuarem. Um defeito no sistema criogênico ou qualquer outro problema durante um curtocircuito fará com que o material transite para o estado normal e apresente resistência elétrica, limitando a corrente de curto-circuito;
- Grande capacidade de limitação, podendo limitar a corrente de falta em até 10 vezes;
- São leves e menores (especialmente no caso do tipo resistivo); e, em condições normais de operação, são "invisíveis" (não provocam quedas de tensão ou dissipação

de energia).

Contudo, os supercondutores cerâmicos ainda possuem baixa tenacidade à fratura e resistência mecânica, tornando-os muito vulneráreis às vibrações e desgastes, o que pode limitar suas aplicações práticas. Uma solução diante disso faz-se pela combinação da cerâmica e um material que suporte as vibrações do sistema elétrico, devido, por exemplo, às correntes de curto circuito [32]. Assim, surgem propostas para criar junções por meio da deposição do material cerâmico em um substrato de aço que contenhas as propriedades ausentes na cerâmica [33,34] ou por processos modernos de fabricação [35]. Mesmo com o uso de junção metal-cerâmica, as cerâmicas a serem depositadas na base metálica devem ser melhoradas mecânica e eletricamente, como, por exemplo, a partir do aumento de densidade, eliminação de trincas, e o controle da granulometria e microestrutura.

Neste contexto, este trabalho estuda a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da cerâmica supercondutora $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para ser usada em um SFCL do tipo resistivo. Controlando os parâmetros de sintetização é possível atingir maiores temperaturas críticas e manter o controle dos tamanhos de grãos. A formação de fases, tanto na calcinação como na sinterização, foi quantificada para as diferentes rotas de produção. Além disso, uma redução na temperatura de sinterização foi testada para evitar a fusão do material e refinar a granulometria. Um método para análise de imagem também foi proposto para a aferição do tamanho de grão e porosidade da cerâmica.

Esta dissertação é escrita em três capítulos divididos em seções. O primeiro capítulo apresenta, na seção 1, uma breve revisão teórica dos princípios e processos necessários para melhor compreensão da supercondutividade e desse trabalho; a seção 2, explica o processo de síntese das cerâmicas supercondutoras pelo método de reação em estado sólido e os tratamentos térmicos necessários. No segundo capítulo, é descrita a metodologia do trabalho, apresentando os materiais e métodos que foram empregados durante os experimentos, organizada entre a síntese do supercondutor (seção 1) e as técnicas de caracterização (seção 2). No terceiro capítulo, Resultados e Discussão, os resultados obtidos são apresentados e comentados. Ao fim da dissertação, são expostas as principais contribuições dessa pesquisa e as propostas para trabalhos futuros, onde são sugeridas algumas modificações que podem aprimorar a síntese do material.

Justificativa

Os supercondutores $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ são supercondutores do tipo II, portanto são resistentes a altos campos magnéticos (H_c) , mas também exibem alta temperatura crítica (T_c) , alta densidade de corrente crítica (J_c) e alto campo de irreversibilidade (H_{irr}) . Outra característica importante são os picos nos valores de $J_cvs.H$ ("peak effect") [36,37], que são maiores no sistema SmBCO [38] que nos sistemas YBCO [39] ou outros (RE)BCO [40]. Esses picos de J_c , quando explorados, aumentam a aplicabilidade do $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na construção de diversos dispositivos sob condições de intensas correntes elétricas e temperaturas relativamente altas, que vão desde fios condutores e limitadores de corrente, até rolamentos magnéticos [41] e armazenamento de energia em "flywheels"[42].

A simplicidade de fabricação é outra vantagem que faz os cupratos supercondutores promissores. Porém, o sistema (RE)BCO, em particular o SmBCO, apresentam particularidades que acabam tornando sua fabricação um pouco mais complexa que dos demais sistemas. O composto Sm123 requer cuidados quanto à alta temperatura de fusão dos reagentes, à rápida taxa de crescimento dos grãos e à necessidade de uma baixa pressão parcial de oxigênio (p_{O_2}) durante a sinterização [43]. A correta escolha da (p_{O_2}) é muito importante, pois inibi a substituição entre os íons de Sm e Ba por causa da semelhança entre seus raios atômicos [44–46] e promove uma densificação satisfatória [47], propriedades fundamentais para o bom desempenho do material.

O método usado na fabricação também exerce grande influência nas propriedades finais do supercondutor. Um dos problemas mais graves na sintetização das cerâmicas pela reação em estado sólido são as baixas resistências mecânicas. Tanto as propriedades mecânicas quanto as elétricas são prejudicadas pela presença de trincas e poros na matriz supercondutora. Além do mais, a quebra da estequiometria é recorrente nesse tipo de sintetização, resultando na formação de fases indesejáveis ou de quantidade insuficiente das fases supercondutoras. A distribuição do tamanho de grão também é fator importante devido à percolação da corrente elétrica. Granulometria pouco refinada melhora a blindagem magnética da cerâmica, mas pode levar ao surgimento de pontos críticos de acúmulo de calor (*weak-links* ou *hot-spots*) [48].

A densidade de corrente elétrica depende do controle da microestrutura do material, mas, principalmente, do grau de oxigenação durante a produção do composto Sm123. Essa cerâmica pode apresentar tanto a fase cristalina ortorrômbica quanto tetragonal, ou uma mistura das duas [47,49] dependendo do teor de dopagem de O_2 , o que influencia diretamente nas propriedades supercondutoras e mecânicas. O controle da microestrutura e a dopagem de oxigênio são realizados durante a síntese da cerâmica, porém, na literatura, é possível encontrar variados exemplos de tratamentos, o que dificulta a determinação do melhor a ser utilizado.

Analisando as rotas de síntese dos trabalhos anteriores [33, 50, 51], constatou-se que ao fim do primeiro tratamento térmico (calcinação), a fração volumétrica das fases cristalinas formadas consistia em grande parte da fase Sm-123 com estrutura cristalina tetragonal, que não é desejada por apresentar T_c menor que os 95 K da fase Sm-123 ortorrômbica [52]. Essa relação persistia mesmo após diferentes tratamentos de sinterização e oxigenação. Além disso, os resultados indicaram desequilíbrio estequiométrico dos reagentes tanto no interior dos grãos, quanto nas bordas, e perda significativa de massa por fusão durante a sinterização.

A hipótese levantada é de que a fase tetragonal é estável e, uma vez formada, é difícil induzir a sua transformação para a estrutura ortorrômbica. Sendo assim, se produzida em grande quantidade durante a calcinação, ela tende a permanecer mesmo após os tratamentos de sinterização e oxigenação. Também foi proposto que a quebra de estequiometria pode estar relacionada com a perda de massa por fusão das pastilhas [53].

Diante disso, nesse trabalho sintetizamos amostras do composto $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pelo método convencional de reação em estado sólido, sem fase líquida envolvida, e posterior recozimento para oxigenação. O foco é em determinar uma rota de produção que resulte em precursores com maior formação de fase supercondutora, granulometria mais fina, menor perda de massa por fusão e menor porosidade. Testamos vários parâmetros de calcinação para induzir a fase ortorrômbica no precursor; reduzimos, em relação ao processo convencional de texturização usados nos trabalhos anteriores, a temperaturas de sinterização para evitar perda de massa; e aumentamos o fluxo de oxigênio para 1,4 cm^3/s para evitar a substituição Ba-Sm e controlar o crescimento dos grãos.

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo determinar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades mecânicas e elétricas da cerâmica supercondutora $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para aplicações em dispositivos limitadores de corrente de curto-circuito do tipo resistivo, apresentando como objetivos específicos:

- Determinar a influência da temperatura, do tempo e da taxa de resfriamento do tratamento de calcinação para a formação de fases cristalinas do precursor;
- Determinar a influência da diminuição da temperatura de sinterização na perda de massa por fusão, granulometria e densidade da cerâmica Sm123.

1 SUPERCONDUTIVIDADE

1.1 Propriedades elétricas

Quando os átomos de um material se ligam para formar os cristais, a estrutura resultante define as propriedades elétricas desse material. No caso dos metais, existem os elétrons dos níveis mais externos, conhecidos como elétrons livres ou de condução, que são fracamente ligados ao núcleo atômico, e, portanto, são facilmente arrancados passando a se deslocar livremente através do metal [22]. O movimento dos elétrons de condução, sob certas condições, constitui a corrente elétrica Figura 1.

Figura 1 – Modelo da estrutura cristalina de um metal e os movimentos aleatórios dos elétrons. A vibração da rede cristalina desvia os elétrons de forma aleatória. A corrente elétrica surge quando o deslocamento líquido dos elétrons é diferente de zero.



Fonte: [22]

As propriedades elétricas estão relacionadas com a resposta dos elétrons ou outros tipos de cargas elétricas (íons, buracos etc.) à aplicação de um campo elétrico externo. As cargas sob uma diferença de potencial são impulsionadas e podem se deslocar no interior do material. A corrente elétrica (I) surge quando esse movimento de cargas ocorre de forma ordenada (deslocamento resultante não nulo). A corrente elétrica define a quantidade de carga (dQ) fluindo através do meio em determinado intervalo de tempo (dt) (Equação 1.1):

$$I = \frac{dQ}{dt} \tag{1.1}$$

As cargas elétricas em movimento sofrem choques entre si e com a rede cristalina. Os defeitos e as impurezas da rede impõem uma dificuldade ao fluxo da corrente elétrica, que depende da natureza elétrica do material. Essa oposição à corrente elétrica é chamada de resistência elétrica (R). A resistência é uma propriedade extensiva que depende do material e da sua geometria. Para um corpo cilíndrico, onde a corrente elétrica flui através da área de base (A) e ao longo do comprimento (L), a resistência pode ser relacionada com suas dimensões de acordo com a Equação 1.2.

$$R = \rho_o \frac{L}{A} \tag{1.2}$$

A constante de proporcionalidade ρ_o é chamada de resistividade elétrica. Ela é uma propriedade intensiva de cada material e está relacionada à estrutura química e à quantidade de elétrons livres do material. Em relação a resistividade elétrica, os materiais podem ser classificados entre condutores e isolantes (Figura 2). Materiais condutores, como os metais, tem baixa resistividade elétrica devido à grande quantidade de elétrons livres, e, portanto, são bons condutores de eletricidade e calor. Já os isolantes, maus condutores, possuem seus elétrons fortemente ligados ao núcleo atômico e apresentam alta resistividade, como, por exemplo, as cerâmicas.

Figura 2 – Relação entre resistividade e custo de material.



Fonte: [54]

Em aplicações elétricas, a resistência elétrica resulta em perda de energia e geração de calor (Efeito Joule). Quanto maior a resistividade de um material, mais intenso é o efeito Joule que, muitas vezes, é indesejável. Isso sempre limitou as aplicações e a evolução dos componentes tecnológicos, mas com a descoberta da supercondutividade, materiais sem resistência elétrica podem ser empregados abrindo novas oportunidades de desenvolvimento.

1.2 Supercondutores

A descoberta dos supercondutores é estreitamente relacionada com as pesquisas para alcançar temperaturas próximas do zero absoluto. O gás hélio foi condensado pela primeira vez em 1908 [55] e, com essa técnica, foi possível atingir temperatura próximas de 1 K, permitindo pela primeira vez o estudo do comportamento dos materiais em baixas temperaturas. Desses estudos emergiram dois novos fenômenos físicos, a supercondutividade [12] e a superfluidez [56]. A supercondutividade é a condução sem resistência elétrica da eletricidade em fios, e a superfluidez é o escoamento sem atrito de fluidos por canais fechados. Ambos os fenômenos são manifestações macroscópicas de princípios da mecânica quântica [57].

Em temperaturas criogênicas, acreditava-se que a resistividade elétrica seria nula, pois os íons do material estariam perfeitamente ordenados e sem vibração, assim, os elétrons não perderiam energia com choques na rede cristalina; ou que tenderia ao infinito, pois os elétrons seriam congelados e cessariam seu movimento.

Então, as primeiras experiências realizadas próximas do zero absoluto (0 K) foram para observar o comportamento da resistividade elétrica dos metais resfriados. Onnes mediu a resistividade elétrica do mercúrio resfriando-o com hélio líquido. Os experimentos mostraram que a resistência elétrica no mercúrio caia abruptamente, tendendo a zero, quando próximo da temperatura de 4,2 K.

A temperatura na qual a resistência do material se torna nula é chamada de temperatura de transição crítica (T_c) . Outros metais foram estudados e o fenômeno se manifestou em muito deles, porém sempre em temperaturas muito baixas. O nióbio foi o elemento que apresentou a maior temperatura de transição em pressão ambiente, com $T_c = 9, 2 K$. Temperatura mais elevadas foram verificadas para compostos intermetálicos (Nb₃Sn, $T_c = 18, 0 K$ [58]) e, mais tarde, a supercondutividade também foi descoberta em outros tipos de materiais, como cerâmicas (LaBaCuO, $T_c = 35 K$ [23]) e compostos orgânicos ((TMTSF)2PF6, $T_c = 0, 9 K$ [59]). A evolução da temperatura crítica é mostrada na Figura 3.

Com a resistência nula, os supercondutores se comportam de forma semelhante aos condutores perfeitos. Porém, os supercondutores se diferenciam por apresentar, além da



Figura 3 – Evolução temporal da temperatura crítica nos supercondutores.

resistividade nula, outras duas propriedades fundamentais: transição de fase termodinâmica e a expulsão do campo magnético externo [22].

Para ser um supercondutor não basta exibir resistência nula, uma característica ainda mais fundamental é a expulsão do campo magnético do seu interior. Um condutor perfeito pode ser explicado completamente pelas leis do eletromagnetismo, contudo um supercondutor não. As conhecidas leis de Maxwell conseguiam explicar a resistividade nula dos supercondutores, mas não a expulsão do fluxo magnético do interior dos supercondutores.

Um condutor só responde a uma variação do fluxo magnético, formando correntes elétricas de superfície por todo o material, de maneira a criar uma densidade de fluxo magnético própria que tenha sentido oposto e mesma intensidade do campo H aplicado. Anulando, dessa forma, qualquer campo no interior do supercondutor. Em temperaturas comuns, essas correntes decaem quase instantaneamente devido à resistividade finita do condutor e, como resultado, o fluxo externo penetra no material [22].

O efeito Meissner-Ochsenfeld [61] é a expulsão de um campo magnético externo de um supercondutor. Este fenômeno foi descoberto em 1933 pela medição da distribuição do fluxo magnético externo em condutores resfriados abaixo de sua T_c . Os condutores se tornaram perfeitamente diamagnético, cancelando todo o fluxo interno. Assim, o supercondutor não só conduz eletricidade sem perdas, como também é um diamagnético perfeito. Um material diamagnético perfeito, na presença de um campo magnético aplicado (H), exibe a magnetização (M), um comportamento magnético se opondo ao campo H. O campo magnético H é gerado por um ímã permanente, ou por outra fonte, e pode ser controlado externamente, por outro lado, a magnetização é uma resposta do material que depende só de suas propriedades. A resultantes desses dois valores dá origem à um campo magnético líquido (B), chamado de vetor de indução magnética ou densidade de fluxo magnético definido pela Equação 1.3, onde μ_0 é uma constante universal chamada de permeabilidade magnética do vácuo.

$$B = \mu_0(M + H) \tag{1.3}$$

É possível entender a diferença entre um condutor perfeito e um supercondutor observando a Figura 4. Um supercondutor acima da sua temperatura crítica na presença de um campo magnético constante H_{ext} se comporta como um condutor comum com alguma resistividade. No entanto, ao resfriar o supercondutor ainda sob o campo H_{ext} , o efeito Meissner-Ochsenfeld é observado através da expulsão da densidade de fluxo magnético de dentro do supercondutor, resultando em uma magnetização nula (B = 0). Esse fenômeno não pode ser explicado simplesmente pela resistividade nula.

Figura 4 – Demonstração do efeito Meissner-Ochsenfeld.





Por outro lado, um condutor perfeito submetido a essas mesmas situações, em uma temperatura maior que T_c , o fluxo magnético penetra no material devido à sua resistência diferente de zero que elimina as correntes elétricas de superfície. Mas se o condutor perfeito for resfriado abaixo de T_c , parando de apresentar resistência elétrica, a densidade do fluxo dentro dele permanece a mesma, e não nula como no supercondutor. Isso é pelo fato de o condutor só responder a uma variação do campo externo, e como o campo não foi alterado durante o procedimento de resfriamento, a magnetização é diferente de zero. Esse efeito é o que diferencia os supercondutores dos condutores perfeitos e faz da supercondutividade um fenômeno único.

Dessa forma, pela Equação 1.3, a exclusão total do fluxo magnético do interior de um supercondutor é definida com B = 0, o que leva a $M = -H_{ext}$, e diz que o supercondutor é perfeitamente diamagnético. A levitação magnética que consiste em levitar um ímã acima de um disco supercondutor é uma manifestação do efeito Meissner-Ochsenfeld.

A terceira propriedade característica dos supercondutores é a transição de fase termodinâmica. O estado supercondutor é uma transição de fase análoga àquelas do sistema dos estados físicos sólido-líquido-gás. Nesses sistemas, os limites entre as fases são bem definidos e a transição entre elas é determinada por certos parâmetros. No caso do sistema sólido-líquido-gás, esses parâmetros são a temperatura e a pressão. Essas duas variáveis podem ser controladas em laboratório e são denominadas variáveis termodinâmicas, pois dados os valores de pressão e temperatura, o estado do sistema pode ser determinado de forma completa, dando origem ao conhecido diagrama de fases [22].

Associando a ideia de transição de fase à supercondutividade, foi proposto que a supercondutividade também poderia ser uma transição de fase dos elétrons presentes no material. Por essa abordagem, um supercondutor poderia ser imaginado como uma mistura de dois fluidos de elétrons: um supercondutor e outro normal. Então, o estado termodinâmico do material seria caracterizado por variáveis termodinâmicas e a fração entre os dois tipos de superfluidos de elétrons que guardam relação com a temperatura do sistema.

Na supercondutividade, os limites de fase também são bem definidos e separam o estado supercondutor do estado normal. Os parâmetros termodinâmicos da transição de fase normal-supercondutor são a temperatura e o campo magnético. O estado supercondutor é estável até um campo magnético crítico H_c . Para campos superiores ao crítico, a supercondutividade deixa de existir e o supercondutor passa a ser comportar como um material comum. Isso dá origem ao diagrama de fases mostrado na Figura 5. A curva é um limite que separa o estado normal do estado supercondutor e a temperatura crítica diminui em função do campo magnético.

Além disso, outro parâmetro, chamado de densidade de corrente crítica (J_c) , por guardar relação com o campo magnético H_c (as correntes elétricas criam campos magnéticos), também define o estado do sistema. Para valores acima de J_c , o campo magnético formado é maior que H_c destruindo, assim, a supercondutividade.

Os materiais supercondutores que mostram um diagrama de fases como o mostrado na Figura 5 são conhecidos como supercondutores do tipo I, pois exibem uma transição de fase abrupta. Porém, existem os supercondutores do tipo II que possuem um diagrama de fases mais complicado contendo um terceiro estado chamado de estado misto (ou Figura 5 – Região tridimensional que define o estado supercondutor para materiais do tipo I. As duas variáveis que definem o estado são: temperatura crítica (T_c) e campo magnético crítico (H_c) . A densidade de corrente crítica (J_c) define o estado de forma indireta.



Fonte: [33]

estado de Meisnner). No estado Meisnner, as linhas de fluxo magnético penetram no material em determinados pontos, enquanto o restante do material permanece no estado de supercondutor. Para fins tecnológicos, os supercondutores do tipo II são mais interessantes porque podem sustentar a supercondutividade em campos magnéticos mais fortes, em alguns casos superando os 1, 5 T dos campos artificiais mais intensos. Os HTS estudados nesse trabalho pertencem a essa classe de materiais [22].

Durante as transições de fases, há uma mudança no grau de desordem das partículas. Por exemplo, no caso de um sistema sólido-líquido-gás, a organização das moléculas determina em qual estado o sistema é encontrado. As moléculas de um gás não interagem entre si, formando um estado desordenado, enquanto que nos líquidos essa desordem é menor até chegar no estado sólido, onde a desordem é tão pequena que é possível determinar a localização das suas moléculas [22].

No caso dos supercondutores, a condução elétrica se deve a cargas (elétrons) se movendo através do material, então, em analogia à desordem dos sistemas físicos normais, podemos supor que alguma mudança na organização das cargas ocorra quando o material passa do estado normal para o supercondutor. Essa foi a ideia usada na proposta de uma teoria microscópica da supercondutividade, a teoria BCS [63]. Foi verificado que o estado supercondutor é uma manifestação de um estado eletrônico ordenado que envolve uma interação atraente entre dois elétrons (pares de elétrons). Segundo a teoria BCS, os elétrons em um supercondutor se organizam em pares chamados pares de Cooper, que se movem através da rede cristalina do material provocando sua distorção. Essa teoria deu fim às explicações pelos modelos fenomenológicos e iniciou o entendimento microscópico da supercondutividade.

A Teoria BCS mostra que para a interação elétron-fônon acontecer, os elétrons devem ter spins antiparalelos. Caso contrário, os elétrons se repelem e o par de Cooper é desfeito. Para confirmar isso, foi realizado um experimento que constituiu em dopar o composto $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ com gadolínio (Gd). Foi escolhido o gadolínio porque é um elemento com grande spin e um átomo bastante magnético, portanto, ele seria capaz de girar os spins dos elétrons, tornando-os paralelos, e isso seria o suficiente para quebrar a supercondutividade. De fato, isso aconteceu quando a dopagem foi igual a 0.59%, não sendo mais possível perceber a supercondutividade do composto (Figura 6) [64].

Figura 6 – O composto La_{1-x}Gd_xAl₂ dopado com apenas $n_{cr} = 0.59\%$ em porcentagem atômica de gadolínio demonstrou quebra da supercondutividade.



Os pares de Cooper não pode ser explicada pela física clássica. Somente com o desenvolvimento da mecânica quântica a teoria microscópica pôde emergir [22]. Pela teoria microscópica, a supercondutividade não deveria ser muito maior que 30K, só conseguindo explicar os supercondutores de baixa temperatura. De acordo com ela, temperaturas muito maiores, como no caso do HTS, não seriam permitidas porque elas exigem uma vibração da rede cristalina tão alta que seria impossível o material se manter constituído.

Esses materiais que não podem ser explicados pela teoria BCS são conhecidos como supercondutores não convencionais.

1.3 Síntese das cerâmicas supercondutores

As propriedades físicas das cerâmicas supercondutoras são muito dependentes da sua forma de produção. Várias técnicas podem ser usadas para a síntese dos cupratos supercondutores, as mais comuns são a reação em estado sólidos, coprecipitação, sol-gel, entre outras [53].

O método de reação em estado sólido é o mais usado na preparação de *bulk* supercondutores policristalinos por sua simplicidade. Esse método consiste em formar um corpo "verde"pela mistura das matérias-primas em forma de pó fino (compostos sintéticos no caso das cerâmicas avançadas), com ou sem aditivos, e, em seguida, aquecer esse corpo para acelerar a reação dos compostos (calcinação), e, por fim, o sinterizar para aumentar a densidade e controlar a granulometria.

1.3.1 Reação em Estado Sólido

A reação em estado sólido é o método mais utilizado na produção de sólidos policristalinos. A produção parte da reação de uma mistura de materiais sólidos (reagentes), normalmente pós com granulometria finas. Grãos menores aumentam a energia de superfície, facilitando a reação entre as partículas de pó. Os sólidos não reagem à temperatura ambiente dentro de períodos de tempo aceitáveis, então, é necessário aquecê-los a altas temperaturas (podendo chegar a mais de 1500 °C) para acelerar a taxa de reação entre o reagente [65].

Vários fatores interferem no método de reação em estado sólido, permitindo ou não sua viabilidade. As taxas de uma reação dependem das condições da reação, propriedades estruturais dos reagentes, área superficial dos sólidos, reatividade e mudança de energia livre termodinâmica associada à reação [65].

Os reagentes escolhidos passam primeiramente por um tratamento de purificação para eliminar umidade e contaminantes. Em seguida, são pesados nas quantidades necessárias e misturados. Para a mistura manual de pequenas quantidades, geralmente são utilizados almofariz e pilão de ágata. Um líquido é adicionado à mistura para ajudar na homogeneização, normalmente são usados líquidos orgânicos voláteis, como a acetona ou álcool. Durante o processo de moagem e mistura, o líquido orgânico gradualmente evapora, deixando os reagentes bem misturados e homogeneizado [65].

Durante a reação em altas temperaturas, a mistura deve ser acomodada em recipientes inertes que podem ser cadinhos ou navículas. Devido às altas temperaturas é necessário escolher o material de recipiente que não reaja com a mistura sob as condições de aquecimento utilizadas. Os metais nobres, platina e ouro, são geralmente usados e, em casos com temperaturas muito elevadas, as cerâmicas, como alumina, são utilizadas. Alumina de alta pureza é praticamente inerte e possui alto ponto de fusão, mas, mesmo assim, a contaminação dos reagentes pode ocorrer em alguns casos. Para reações de baixa temperatura (abaixo de 600 °C), metais como níquel e alumínio também podem ser usados [65].

1.3.1.1 Calcinação

A calcinação é o primeiro tratamento para promover a reação entre os reagentes sólidos. Nessa etapa é que acontece a formação de compostos e fases do produto. A calcinação deve ser projetada de forma que a temperatura e tempo sejam suficientes para permitir a reação de todo o material e evitar a formação de fases espúrias.

Nesse trabalho, o uso do $BaCO_3$ exige um processo de calcinação precedente à sinterização. O óxido de bário (BaO) é pouco estável quando exposto à atmosfera e reage com a umidade e o dióxido de carbono (CO₂), isso impede que se tenha precisão na quantidade de bário adicionada.

O uso do carbonato, então, exige um tratamento de calcinação para decompor o carbonato em óxido. Pela decomposição ser uma reação exotérmica, a energia liberada por ela também é usada para acelerar a formação do composto supercondutor, como mostra a equação 1.4 [66].

$$BaCO_3 \longrightarrow BaO + CO_2$$
 (1.4)

Para o tratamento de calcinação, o conhecimento da cinética de decomposição do BaCO₃ é importante para otimizar a síntese da cerâmica supercondutora. Essa decomposição acontece a partir de 920°C e a reação eutética inicia em 1030°C [66, 67].

1.3.1.2 Sinterização

O processo de sinterização é definido pelo aquecimento em temperaturas próximas do ponto de fusão do material. Para a sinterização, é necessário que o material esteja conformado (compactado) para facilitar a interação entre os grãos.

A sinterização é definida como a ligação de partículas sólidas a uma estrutura monolítica, como resultado da compactação das partículas em um formato próximo do final, aquecimento lento até um pouco abaixo da temperatura de fusão, e manutenção dessa temperatura por várias horas. A força motriz da sinterização é a alta energia superficial de partículas finas, que é reduzida em volume e difusão superficial [68].

1.3.1.3 Oxigenação

Um dos principais parâmetros na síntese da cerâmica supercondutora é a oxigenação durante o processo de preparação. Diferentes dopagens de oxigênio na estrutura cristalina das amostras modificam diretamente a quantidade dos portadores de carga, sendo esses os responsáveis pelas propriedades supercondutoras do material [69]. A concentração dos buracos (os portadores de carga dos cupratos) nos planos de CuO₂ é determinada por um equilíbrio entre a natureza (valência e tamanho) dos cátions e pelo teor de oxigênio. Não só o teor da dopagem por oxigênio, mas também a ocupação dos sítios atômicos pelo oxigênio influência nas propriedades do material [70].

O tratamento de oxigenação tem o objetivo de dopar o composto com oxigênio. A estrutura tetragonal da cerâmica $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se transforma em ortorrômbica quando a dopagem de oxigênio é alta ($\delta < 0, 4$). A oxigenação da fórmula $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, dependendo da condição de síntese, é ótima quando $0, 2 < \delta < 0, 6$ [71]. Assim, a supercondutividade do composto é muito dependente da quantidade de oxigênio, pois ela regula a distribuição e concentração dos buracos eletrônicos na estrutura da cerâmica.

2 METODOLOGIA

A metodologia foi elaborada para determinar uma rota de síntese para a cerâmica supercondutora Sm123 com estrutura cristalina ortorrômbica. O processo de síntese é composto pelas etapas de produção do precursor (mistura, moagem e calcinação dos reagentes), sinterização e oxigenação [72,73]. Os precursores com a melhor relação entre as fases formadas foram submetidos ao tratamento de sinterização e oxigenação. Por fim, para avaliar as propriedades do material, as amostras foram estudadas por diferentes técnicas de caracterização, como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), teste de densidade e análise de imagens. Um resumo da metodologia é mostrado na Figura 7.

2.1 Síntese da cerâmica $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

A cerâmica supercondutora Sm123 foi preparada pelo método de reação em estado sólido com reagentes comerciais de alta pureza - óxido de samário (Sm_2O_3) , óxido de cobre (CuO) e carbonato de bário $(BaCO_3)$. Antes da mistura, os reagentes foram tratados para eliminar umidade e contaminação. O CuO e BaCO₃ secaram em uma mufla Jung J200 durante 24 horas em temperatura de 150 °C, enquanto o Sm₂O₃ passou por um tratamento em um forno tubular EDS-7000 a 1100 °C por 24 horas com fluxo de oxigênio [30].

Depois de tratados, os reagente tiveram suas massas medidas em uma balança semianalítica com precisão de 10^{-3} e misturadas em quantidade estequiométricas na proporção molar de 1Sm:2Ba:3Cu, de acordo com a reação química apresentada pela Equação 2.1. A mistura e maceração foram realizadas de forma manual em um almofariz de ágata com o uso de acetona líquida para melhorar a homogenização dos pós. Então, acomodou-se a mistura em navículas de alumina (Al₂O₃) que foram reservadas para a calcinação. A produção de 10 g de precursor corresponde às massas de reagentes secos mostradas na Tabela 1.

$$\frac{1}{2}\operatorname{Sm}_{2}\operatorname{O}_{3} + 2\operatorname{BaCO}_{3} + 3\operatorname{CuO} \longrightarrow 1\operatorname{SmBa}_{2}\operatorname{Cu}_{3}\operatorname{O}_{7-\delta} + 2\operatorname{CO}_{2}$$
(2.1)

A calcinação foi necessária pelo uso do $BaCO_3$ como substituto do BaO. O tratamento de calcinação foi então realizado em um forno tubular EDS-7000 com o material em pó depositado nas navículas de alumina. Durante a calcinação, foram realizados três experimentos variando os parâmetros de queima para testar a influência deles na formação das fases cristalinas do composto Sm123.

O parâmetro estudado no primeiro experimento foi a temperatura de calcinação que foi escolhida entre 920 °C, início da decomposição do BaCO₃ [66], e 960 °C, ponto de





Fonte: Autor

Reagentes	Massa molar (g/mol) [74]	Massa de reagente seco (g)
Sm_2O_3	348,717	2,159
CuO	79,545	2,955
BaCO ₃	197,335	4,887

Tabela 1 – Massa molar e quantidade dos reagentes secos usados na reação de estado sólido para produção de 10 g de precursor da cerâmica Sm123.

fusão da cerâmica Sm123. Outro motivo dessa escolha é o estudo mais detalhado em torno da temperatura de 930 °C, que resultou na melhor relação de fases durante a calcinação de trabalhos anteriores [50]. Dessa forma, a mistura estequiométrica dos reagentes foi dividida em partes iguais e calcinadas, separadamente, nas temperaturas de 920 °C, 930 °C, 940 °C, 950 °C e 960 °C, durante 40 horas em atmosfera ambiente (forno aberto). As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min, como representado na Figura 8.

Figura 8 – Tratamento de calcinação realizado durante o primeiro experimento para decompor o BaCO₃ em BaO. O material foi calcinado por 40 horas em cinco diferentes temperaturas. O tratamento foi realizado em forno aberto com aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.



Fonte: Autor

O segundo experimento estudou a relação do tempo de calcinação com a formação das fases. As amostras desse experimento foram submetidas duas vezes ao mesmo tratamento do experimento anterior nas temperaturas de 930 °C ou 960 °C, totalizando 80 horas de tratamento em forno aberto. Entre os tratamentos, o material foi macerado e peneirado em 160 μm .

O terceiro experimento avaliou uma taxa de resfriamento mais lenta para induzir a formação de fase supercondutora de maior temperatura crítica (ortorrômbica, $T_c = 94 K$). No composto Sm123, a transformação da estrutura tetragonal ($T_c = 90 K$) de alta temperatura para a estrutura ortorrômbica de baixa temperatura acontece em temperaturas próximas de 700 °C. As amostras dessa rota foram então calcinadas uma vez em 930 °C ou 960 °C por 40 horas em forno aberto e resfriada com taxa de 1 °C/min, conforme a Figura 9.

Figura 9 – Tratamento de calcinação testando a taxa de resfriamento de 1 °C/min.Nesse tratamento as amostras foram calcinadas em 930 °Cou 960 °Cdurante 40 horas.



Fonte: Autor

Após a calcinação, o material foi macerado manualmente em almofariz de ágata e peneirado em uma peneira granulométrica com rede metálica e abertura de $160 \mu m$ (aproximadamente 100 *mesh*). Parte desse material foi reservado para difratometria de raios X e o restante foi compactado.

A conformação foi realizada por uma prensa hidráulica manual e uma matriz cilíndrica. Porções de pó precursor com aproximadamente 0,800 g foram compactadas sob pressão uniaxial de três toneladas por cinco minutos no formato de pastilhas com 8 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. As pastilhas foram acomodadas em navícula de alumina e posteriormente sinterizadas.

Todas as amostras de Sm123 foram submetidas ao mesmo tratamento de sinterização e oxigenação. Buscou-se uma temperatura de sinterização menor que 1060 °C usadas em trabalhos anteriores [32,49–51], visando menor crescimento de grãos e perda de material por fusão. A amostra foi aquecida com taxa de 4 °C/min até a temperatura de 960 °C, permanecendo por 72 horas. Transcorrido o patamar de sinterização, as amostras resfriaram com taxa de 1 °C/min até 520 °C, quando se iniciou a oxigenação.

O pós-tratamento de oxigenação foi realizado sem retirar as amostras sinterizadas do forno, em temperatura de 520 °C por 24 horas e taxa de resfriamento 1 °C/min até a temperatura ambiente, como mostra a Figura 10. Todas as etapas de sinterização e oxigenação foram realizadas em atmosfera de oxigênio com fluxo de 1,4 cm^3/s (60 bolhas/min).

2.2 Caracterização do composto

2.2.1 Perda de massa

As massas da navícula e do material foram medidas antes e depois de cada tratamento em balança semianalítica com precisão de 10^{-3} . Antes das medições, a navícula Figura 10 – Tratamento de sinterização seguido do tratamento de oxigenação. Foi utilizada a temperatura de 960 °C durante 72 horas e a oxigenação em 520 °C por 24 horas. A taxa de resfriamento foi escolhida para ser de 1 °C/min permitindo maior tempo para formação da fase ortorrômbica. O tratamento inteiro foi realizado em atmosfera de oxigênio com fluxo de 1,4 cm^3/s .



Fonte: Autor

foi aquecida em 200 °C por 2 horas para eliminar umidade. Dessa forma, foi possível determinar a variação de massa da cerâmica e a perda de material na navícula durante o tratamento térmico.

2.2.2 Levitação magnética

A segunda técnica de caracterização foi testar a levitação magnética das amostras quando resfriadas com nitrogênio líquido $(N_{2(L)})$. As amostras eram colocadas em um recipiente contendo $N_{2(L)}$ e esperava-se que elas fossem resfriadas até 77 K. Um ímã permanente de neodímio era colocado sobre a amostras resfriada. Caso o ímã levitasse, isso seria um indicativo do sinal supercondutor da amostra devido ao aprisionamento magnético.

Porém, pelo fraco aprisionamento de campo das cerâmicas Sm123 em comparação com o sistema YBCO, sua levitação magnética apresenta pequeno deslocamento vertical, o que torna difícil sua percepção caso o sinal de supercondutividade da amostra seja fraco. Por isso, foi montado um dispositivo que permite medir o deslocamento horizontal das amostras cerâmicas mergulhadas em $N_{2(L)}$. O deslocamento horizontal, por se contrapor somente à projeção (componente) horizontal da força do peso, costuma ser maior e, portanto, mais fácil de ser observado.

O dispositivo construído (Figura 11) permite medir a intensidade da força de repulsão entre o supercondutor e o ímã. O dispositivo é constituído de dois pêndulos, uma haste, uma escala (papel milimetrado) e um suporte para a amostra supercondutora imersa em nitrogênio líquido. Um dos pêndulos permanece fixo e serve como referência da vertical (deslocamento nulo), enquanto o outro possui um ímã na sua extremidade que será deslocado pelo supercondutor. A amostra resfriada é colocada próxima do pêndulo móvel e, se a amostra for supercondutora, ela expulsa do seu interior o campo magnético gerado pelo ímã, mantendo-o deslocado da sua posição de equilíbrio. Com a escala de fundo é possível medir o ângulo de deslocamento do ímã em relação à vertical e, conhecendo a massa do conjunto ímã-cabo, calcula-se a força de repulsão necessária para esse deslocamento (equilíbrio de forças).

Figura 11 – Dispositivo para verificar o sinal supercondutor das amostras sinterizadas. A amostra fica imersa em nitrogênio líquido e é colocada perto de um ímã pendurado por um cabo leve. Se a amostra for supercondutora, ela expulsa do seu interior o campo magnético, assim o ímã é repelido e o pêndulo sofre um deslocamento, saindo da sua posição de repouso. Com uma escala de fundo e um segundo pêndulo de referência que permanece sempre na vertical, é possível medir o ângulo de deslocamento e calcular a força de repulsão.



Fonte: Autor

2.2.3 Difração de raios X

As amostras foram analisadas por difração de raios X pelo método do pó para verificar a formação de fases após os tratamentos de calcinação e sinterização. A difração foi realizada em temperatura ambiente no material em pó com granulometria de 160 μm .

Foram usados dois difratômetros do Laboratório de Raios-X, localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP): um Bruker D8 Discovery (Bruker AXS) com radiação de cobre (CuK α , $\lambda = 1,5418$ Å), com varredura 2θ de 5° a 85°, faixa onde se encontra os principais picos das fases Sm123 tetragonal e ortorrômbica; e um

Bruker D8 Advance (Bruker AXS), com fonte de cromo (CrK α , $\lambda = 2,2921$ Å) e varredura 2θ de 10° a 120°. Nos dois casos, foi usado fenda *slit* 0.6, sem monocromador, passo de 0,01° e tempo de exposição de 2,0 *segundo/passo*. Algumas amostras foram analisadas com radiação de cobre, enquanto outras com cromo.

A quantificação de fase foi feita a partir dos difratogramas de raios X pelo método baseado na razão da intensidade de referência (RIR - Reference Intensity Ratio). O RIR é uma constante geral independente de instrumento para uso em análises quantitativas de fase com padrão interno de difração de pó de raios X. Quando o padrão de referência é o corindo (corundum), o RIR é conhecido como I/I_c . O RIR é um valor medido experimentalmente ou calculado por simulação, e presente na maioria dos arquivos de difração de pó.

Inicialmente, era necessário o uso de um padrão interno no material a ser estudado, porém, o padrão interno pode ser dispensado se os valores de I/I_c forem generalizados em um RIR, substituindo o corindo por um padrão interno geral, como mostrado em [75].

O método usado foi o RIR normalizado [76] com auxílio de um software específico para a quantificação. A normalização usada neste método assume que a soma de todas as fases identificadas é de 100%. Isso significa que não há fases cristalinas não identificadas nem fase amorfa presente na amostra. Nessas condições é possível obter resultados muito significativos. Se alguma fase não for identificada, o resultado ainda será uma boa estimativa das frações de massa relativa das fases identificadas. A concentração X da fase α em uma mistura de n fases, é calculada a partir da Equação 2.2, pela relação entre intensidade das fases (I_j) , o RIR das fases (RIR_j) e a maior intensidade de cada fase identificada (I_i^{rel}) :

$$X_{\alpha} = \frac{I_{\alpha}}{(RIR_{\alpha})(I_{\alpha}^{rel})} \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^{n} (I_j/(RIR_j . I_j^{rel}))}\right]$$
(2.2)

Os valores do fator de escala e do RIR de cada fase foram retirados das fichas PDF (*Powder Diffraction File*) do banco de dados PCPDFWin 2.1 [77]. Mais informações sobre o método podem ser encontradas em [78].

2.2.4 Microestrutura

As amostras sinterizadas foram analisadas por MEV para examinar suas microestruturas. Cada amostra foi cortada manualmente com uma serra de aço inoxidável para expor a superfície interna (Figura 12) que foi então preparada ceramograficamente por meio de lixamento e polimento. Durante a preparação ceramográfica foram usadas lixas metalográfica de carbeto de silício (SiC) com *grid* de 800, 1200, 2500 e 5000, nessa ordem. Por fim, as amostras foram polidas em uma politriz com pasta de diamante de 1 μm [79]. A diferença entre a superfície polida e sem polimento pode ser notada na Figura 13.

As análises de MEV e EDS foram realizadas a partir dos fragmentos das pastilhas sinterizadas. A morfologia, o tamanho e a composição química foram obtidas pelo equipa-

Figura 12 – Uma amostra de cada rota de produção foi cortada manualmente com uma serra de aço inoxidável para expor a parte interna. Na figura é possível ver uma pastilha inteira e outra cortada ao longo do seu diâmetro.



Fonte: Autor

Figura 13 – Diferença entre a superfície polida e não polida de corrente da preparação ceramográfica das amostras para o MEV.



Fonte: Autor

mento MEV-JSM 6610 LV, localizado no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Espírito Santo. Para obter as imagens de MEV foi usado uma aceleração de feixe com energia de $25 \ kV$ e os aumentos de 500x e 1000x. As imagens foram salvas em formato tiff com resolução de 1280 x 960 pixels, juntamente do arquivo de texto contendo o seus metadados.

As análises de EDS foram feitas pelo módulo acoplado ao MEV com o objetivo de determinar a composição química elementar das amostras. Análises pontuais e lineares foram realizadas em regiões de interesse, e uma análise em área ("map") nas imagens com ampliação de 500x. Os dados foram armazenados em tabelas contendo, entre outras informações, a fração atômica dos elementos e os erros de medida. Uma imagem do espectro de dispersão de cada amostra também foi salva.
2.2.5 Densidade

Com a intenção de verificar a densificação da cerâmica durante a sinterização e comparar seu valor com a densidade teórica da estrutura Sm123 ortorrômbica (6,8716 g/cm^3 [71]), foi calculada a densidade das pastilhas pelo método geométrico e pelo princípio de Arquimedes (densidade aparente).

Para a densidade geométrica ρ_{geo} foram usados um paquímetro e uma balança digital com resolução de 10^{-3} g. As massas das pastilhas foram medidas diretamente na balança. O volume foi calculado através espessura e diâmetro da amostra, medidos por um paquímetro com resolução de 0,01 mm. Com os valores da massa (m), diâmetro (D) e espessura (e) das pastilhas, aplica-se a Equação 2.3.

$$\rho_{geo} = \frac{m}{V} = \frac{4m}{\pi D^2 e} \tag{2.3}$$

Para determinar a densidade aparente (ρ_{ap}) das amostras foi usado o princípio de Arquimedes. A amostra de cerâmica foi considerada porosa e o método foi aplicado para esse tipo de material. Devido à alta reatividade da cerâmica com a umidade, os testes realizados com água como fluido de referência são destrutivos [34,47]. Então, o líquido de referência foi substituído e foi empregado álcool isopropílico (C₃H₈O) para não degradar as amostras [53]. A massa específica do álcool ($\rho_{C_6H_8O}$) foi medida em laboratório com auxílio de uma proveta, termômetro de bulbo e um densímetro, como mostra a Figura 14. Foi encontrado o valor de 0,786 g/cm^3 para temperatura de 24,5 °C. Esse valor difere da literatura por apenas 0,12% ($\rho_{C_6H_8O} = 0,78509 g/cm^3, 25 °C$ [80]).

Figura 14 – Medida da densidade do álcool isopropílico (C_6H_8O) em laboratório com auxílio de um densímetro, proveta de líquidos e um termômetro de bulbo.



Fonte: Autor

As medidas de massa necessárias foram feitas em uma balança digital com resolução de 10^{-5} g do Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT). Inicialmente, a massa seca (m_s) de cada pastilha foi medida, em seguida a amostra foi imersa em álcool isopropílico para preencher seus poros com o líquido. Depois de um tempo imersa, a pastilha foi retirada e mediu-se a massa da amostra úmida (m_u) . Por fim, o aparato do método de Arquimedes foi acoplado à balança (Figura 15). Por fim, a massa aparente (m_{ap}) da amostra dentro da rede (porta-amostra) e imersa no álcool foi determinada. A densidade foi calculada pela relação entre a massa seca, úmida e aparente, de acordo com a Equação 2.4. Para o cálculo da porosidade assumiu-se que ela é igual ao complemento da densidade relativa (Equação 2.5).

$$\rho_{ap} = \rho_{(C_6 H_8 O)}(\frac{m_s}{m_u - m_{ap}}) \tag{2.4}$$

$$Porosidade = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{teo}} \tag{2.5}$$

Figura 15 – Aparato para determinar a massa aparente (m_{ap}) da cerâmica. O dispositivo é montado sobre a balança em uma configuração que permita que somente a massa aparente da amostra seja medida. Equipamentos disponíveis no TRICORRMAT-UFES.



Fonte: Autor

2.2.6 Análise de imagem

2.2.6.1 Porosidade

A análise de imagem foi usada para medir a porosidade da cerâmica sintetizada. A técnica foi aplicada em quatro imagens da superfície polida de cada amostra, uma com aumento de 500x e três com aumento de 1000x. Os MEV foram analisados através da distribuição FIJI (Fiji Is Just ImageJ) [81] do software de código aberto ImageJ2 [82]. O pluqin Trainable Weka Segmentation (TWS) [83] foi usado para automatizar a segmentação das imagens. Mais detalhes sobre as ferramentas do FIJI e seus usos podem ser encontradas em outros trabalhos [84,85].

Na caracterização da porosidade, as imagens de MEV foram carregadas no FIJI junto dos seus metadados. As escalas originais das imagens foram convertidas pelo comando Set Scale de 250 pixels/polegadas para 5 pixels/ μm , nas imagens com aumento de 500x, e $10 \ pixels/\mu m$ para as imagens com aumento de 1000x. A relação entre pixels e micrômetros foi obtida relacionando o comprimento, em pixels, da reta traçada com a ferramenta de desenho de retas (Straight lines) sobre a legenda da imagem. O valor indicado na legenda foi considerado como o valor conhecido para o comando Set scale.

As legendas das imagens precisam ser removidas para evitar erros de interpretação durante a segmentação e treinamento do classificador. Para remoção, as imagens foram cortadas pelo comando *crop* em uma região retangular de aproximadamente 1280 x 880 desenhada logo acima do texto da legenda, como indicado na Figura 16. As imagens cortadas foram usadas para a segmentação no TWS.

Figura 16 – As legendas das imagens de MEV usadas para estimar a porosidade foram removidas para não prejudicar a segmentação da imagem.



Fonte: Autor

No TWS, duas classes foram escolhidas para a segmentação: cerâmica e poros. Foram considerados como poros os espaços entre os grãos, com ou sem fundo cego, os poros globulares, os poros intermelares e as trincas [86]. Com ferramenta de desenho, várias regiões representativas de cada classe foram marcadas e gravadas pelo comando Add to (Class) (Figura 17).

Figura 17 – A segmentação da imagem foi realizada pelo plugins TWS. A cor vermelha representas as regiões segmentadas como dentro da classe cerâmica, e a cor verde a classe poros. Regiões com cores mais fortes foram marcadas pelo usuário como dados de entrada para o classificador, e as outras regiões foram segmentadas pelo TWS.



Fonte: Autor

Dentro da aba *Settings* da interface do TWS, foi escolhido o classificador Fast Random Forest, uma modificação do classificador Random Forest [87] que permite o trabalho com multitarefas. O classificador é inicializado com 200 árvores e duas características aleatórias por nó. Nos recursos de imagem usados no treinamento do classificador foram: Bilateral e Anisotropic diffusion (para remoção de ruído), Gabor e Sobel Filter (para detecção de bordas) e Entropy (para determinar textura). Os parâmetros dos filtros foram: minimum sigma = 1,0, maximum sigma = 32,0 e classes balanceadas.

Para corrigir erros, depois de cada treinamento, as regiões características marcadas eram modificadas ou deletadas, e o classificador era treinado novamente. O desempenho dos sucessivos treinamentos era avaliado através do *Out of bag error*, um índice apresentado na janela de log do TWS que indica a porcentagem de pixels que estão em discordância entre a marcação do usuário e a do programa. Um valor menor do error indica uma classificação melhor. Depois de suficientemente treinado, o classificador e os dados de segmentação foram salvos (comandos *Save Classifier* e *Save data* na interface do TWS) para serem usados em outras imagens, automatizando o processo de segmentação.

Da segmentação propostas pelo TWS, foi gerado um mapa de probabilidade (*Get probability*) de cada classe (cerâmica e poros). O mapa de probabilidade é uma imagem em escala de cinza, na qual a intensidade dos seus pixels indica a probabilidade de ele pertencer à classe do mapa gerado. Pixels com maior intensidade (mais claros) indicam uma segmentação com maior confiança do classificador na sua segmentação. Um mapa da classe cerâmica é mostrado na Figura 18, onde os pixels escuros indicam maior chance de eles pertencerem à classe dos poros.

Figura 18 – O mapa de probabilidade mostrado foi gerado ao fim da segmentação pelo TWS. A intensidade dos pixels na imagem indica a probabilidade desses pixels pertencerem a classe do mapa. Na figura, os pixels mais claros tem maior chance de serem da matriz cerâmica, enquanto os poros são representados mais fielmente pelos pixels escuros.



Fonte: Autor

O pós-processamento foi realizado nos mapas da classe cerâmica a partir da aplicação da limiarização (comando *Threshold*). A limiarização é uma forma de binarizar a imagem separando os pixels em dois grupos de acordo com sua intensidade. Pixels com intensidade maior que um valor de referência são modificados e recebem uma nova intensidade que é a máxima da escala (255), enquanto os pixels com intensidade menor, recebem um valor mínimo da escala (0). O método usado para limiarizar foi o *minimum*, escolhido na janela do *Threshold*. Em seguida, para melhorar a identificação das áreas, foram aplicados os filtros *Dilate*, para fechar contornos dos poros, e *Fill Holes*, para preencher o interior das regiões fechadas.

Com a imagem tratada, a ferramenta *Analyze Particles* foi usada para calcular a fração de área dos poros. A análise de partículas foi configurada através do comando

Set measurements para avaliar a área, fração de área, desvio padrão e intensidade média dos pixels da área. O comando Analyze Particles foi aplicado com as opções de gerar uma imagem dos contornos das partículas (Show: Outlines) (Figura 19), include holes e sumarize. A circularidade das partículas foi de 0-1 e, para reduzir a identificação dos artefatos de polimento como porosidade, o tamanho mínimo das partículas avaliadas foi de 100 $pixels^2$.

Figura 19 – Contorno das partículas identificadas pelo FIJI e avaliadas como poros da amostra.



Fonte: Autor

A fração de área indicada no *Sumarize* foi considerada como a porosidade da imagem. Através da Equação 2.5, a porosidade média das quatros imagens de cada amostra foi usada para calcular a densidade pelo método computacional. Esses valores de densidade foram comparados com os encontrados no teste de densidade por imersão para aferir a qualidade das estimativas do método computacional.

2.2.6.2 Tamanho das bordas dos grãos

Os tamanhos das bordas dos grãos foram medidos por meio das imagens de MEV das superfícies não polidas. Novamente foi usado o programa FIJI. Da mesma forma que na caracterização da porosidade, as imagens foram abertas no programa e as escalas configuradas.

Para medir o tamanho de uma borda, uma reta era desenhada sobre a estrutura através da ferramenta de desenho de retas. A reta desenhada era armazenada como uma região de interesse (ROI - Region of interret) pelo comando Add ROI do ROI Manager (tecla de atalho: T).

Todas as retas armazenadas como ROI se tornam visíveis se forem habilitadas as opções *Show all* e *Labels* na interface do *ROI Manager*. Assim, sobre as estruturas já

avaliadas, era adicionada uma nova camada (layer) na cor amarela com as retas gravadas pelo *ROI Manager*, dessa forma, evita-se repetir medições de uma mesma borda. Um exemplo das medições é mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Medição dos tamanhos das bordas de grãos por análise de imagens. Pelo ROI Manager é possível gravar as retas já desenhadas e armazenar seus comprimentos em uma planilha de dados.



Fonte: Autor

Depois que um número suficiente de bordas era medido, o comando *Measure*, na interface do *ROI manager* foi usado para gerar uma planilha com as várias informações de todas as ROIs armazenadas, nesse caso, as retas sobre as bordas de grãos. Os dados mostrados na tabela podem ser controlados pelo comando *Set Measuraments*, onde foi selecionado apenas o comprimento das retas como parâmetros de interesse.

A tabela de resultados era salva e dela se extraía a coluna de dados referente aos comprimentos das retas (tamanho das bordas). Esses dados foram convertidos em arquivo de texto que continham apenas uma coluna de dados. O arquivo, então, foi importado para o programa matemático Wolfram [88]. No programa, compilou-se o código escrito para o tratamento estatístico e distribuição gama dos dados [47] que foi adaptado para esse trabalho.

Os dados foram organizados em histogramas de distribuição de frequência e caracterizados por uma função densidade de distribuição gama. Essa função é geralmente usada quando o conjunto de dados analisados representa grandezas físicas possuindo somente valores positivos e diferentes de zero, como o comprimento.

A função gama é a que melhor se ajusta aos dados de tamanho de borda dos grãos

43

[89]. O código dá como informação de saída os valores dos parâmetros α (escala da função), β (forma da função), o número de medições e o desvio padrão. Uma imagem também é gerada contendo a distribuição de frequência em um gráfico de barras plotada sob a curva gama. Mais detalhes da função gama podem ser encontrados em trabalhos anteriores [51].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a análise dos resultados, as amostras receberam códigos de acordo com sua rota de sintetização. As amostras do primeiro experimento foram chamadas de A1, enquanto as do segundo e terceiro experimento, de A2 e A3, respectivamente. A temperatura de calcinação usada é representada pelo número em frente ao código do experimento. Assim, a amostra A1-930 foi calcinada na temperatura de 930 °C pela rota do primeiro experimento.

3.1 Resultados dos tratamentos de calcinação

A análise visual das amostras, após o tratamento de calcinação, permitiu constatar mudanças no material calcinado, em relação à mistura inicial. Para todas as rotas testadas, o material sofreu mudança de cor e redução de volume, além de se agregar, formando uma peça única. Essas características demonstram que o método de reação em estado sólido possibilitou alguma reação entre os compostos.

Em nenhum tratamento de calcinação houve sinal de fusão nem aderência do pó à navícula. Não foi possível identificar a presença de material esverdeado ("fase verde", Sm211) ou de cristais (pontos brilhantes). Esses detalhes podem ser vistos no material da amostra A1-930, mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Diferença entre o material cru e o precursor Sm123 depois da calcinação da amostra A1-930. É possível perceber a redução do volume e a mudança de cor do pó que antes recobria todo o fundo da navícula. Não houve sinais de fusão, aderência, cristais ou fases verdes em nenhuma rota testada



Fonte: Autor

3.1.1 Variação de Massa

Medir a massa, antes e depois dos tratamentos de calcinação, mostrou que houve perda de massa semelhante em todas as rotas usadas. A variação de massa das amostras calcinada seguindo os três experimentos são apresentadas na Tabela 2, Tabela 3 e Tabela 4.

A maior redução de massa foi de 12,31% da amostra A2-930 e a menor foi de 9,91% da amostra A1-930 (excluindo-se as perdas na segunda calcinação das amostras A2-930 e A2-960). A média de variação de massa das amostras calcinadas apenas uma vez foi de -11,17\%. As amostras A2-930 e A2-960 durante a segunda calcinação apresentaram pouca redução de massa (0,67% e 0,78%), indicando que somente uma calcinação foi suficiente para decompor grande parte do carbonato. As perdas de massa foram próximas das obtidas em trabalhos anteriores de 11,8% [50].

Tabela 2 – Todas as amostras do primeiro experimento apresentam perda de massa durante a calcinação. A perda de massa foi em média de 10,6%. Essa perda é 0,3% menor que o esperado e está relacionada com a liberação do CO₂.

Exp	Experimento #1 – Temperatura de calcinação						
Amostra	Massa antes do tratamento (g)	Massa após o tratamento (g)	Variação de massa				
A1-920	2,794	2,508	-10,24 ± 0,08%				
A1-930	2,786	2,510	-9,91 ± 0,08%				
A1-940	2,534	2,268	-10,50 ± 0,08%				
A1-950	2,563	2,289	-10,69 ± 0,08%				
A1-960	3,001	2,649	-11,73 ± 0,08%				
		Média	-10,61 ± 0,08%				

Fonte: Autor

Tabela 3 – A perda de massa das amostras do segundo experimento foi, em média, de -11,58% na primeira calcinação e de -0,7% na segunda calcinação. A perda de massa no segundo tratamento foi menor, indicando que a decomposição do carbonato foi quase completa apenas com uma calcinação.

Experimento #2 – Tempo de calcinação						
Amostra	Massa antes do tratamento (g)	Massa após o tratamento (g)	Variação de massa			
Primeiro tratamento (1TTT)						
A2-930	10,001	8,770	-12,31 ± 0,02%			
A2-960	9,931	8,854	-10,84 ± 0,02%			
	Média -11,58 ± 0,02%					
	Segundo tra	tamento (2TTT)				
A2-930	6,391	6,348	-0,67 ± 0,03%			
A2-960	8,670	8,602	-0,78 ± 0,02%			
Média -0.73 ± 0.03%						

Tabela 4 – As amostras calcinadas com taxa de resfriamento de 1 °C/min em média perderam 11,4% da sua massa, que é 0,5% maior que o esperado pela decomposição do carbonato.

Experimento #3 – Taxa de resfriamento					
AmostraMassa antes do tratamento (g)Massa após o tratamento (g)Variaç mas					
A3-930	2,785	2,473	-11,20 ± 0,08%		
A3-960	2,737	2,418	-11,66 ± 0,08%		
Média -11.43 + 0.08%					

Fonte:	Autor
Fonte:	Autor

Os experimentos mostraram que a perda de massa é maior para temperaturas de calcinação maiores e tempos mais longos. Foi realizada uma regressão linear para determinar a melhor reta de ajuste, que foi apresentada na Figura 22. A amostra A1-930 calcinada em 930 °C mostrou um desvio em relação as demais, perdendo menor massa do que a sugerida pela relação.

Comparando os resultados de cada experimento, as amostras calcinadas duas vezes ou com rampa de resfriamento lenta apresentaram maior perda de massa. Atribui-se esse aumento ao tempo do tratamento de sinterização que foi estendido por causa desses parâmetros.

Figura 22 – As amostras calcinadas no primeiro experimento demonstraram maior perda de massa com o aumento da temperatura. Uma reta de melhor ajuste foi calculada e apresentada na figura. A amostra A1-930 mostrou desvio da tendência, perdendo menos massa que o esperado.



Analisando a reação química de produção do composto Sm123 (Equação 2.1) e a Tabela 1, é possível explicar perdas de massa próximas de 11% pelo desprendimento de CO_2 durante a decomposição do Ba CO_3 em BaO. Para cada mol de Sm123 produzido, são necessários aproximadamente 808 g de reagentes. Isso produz 88 g de CO₂ (2 mols, massa molar de 44, 0g/mol [74], o que corresponde a aproximadamente 10,9% da massa total de reagentes. Os valores maiores ou menores do que o valor esperado estão relacionados às perdas de massa durante a manipulação ou na navícula, calcinação incompleta e absorção de oxigênio.

3.1.2 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada após as calcinações para acompanhar a formação de fases. Foram usadas duas fontes de radiação durante a caracterização, por isso os difratogramas com intensidade (I) em função do ângulo 2θ foram convertidos para o espaçamento interplanar (d), aplicando-se a lei de Bragg. Difratogramas em função de d são independentes da fonte de radiação usada, então permitem a comparação entre as amostras caracterizadas com $Cuk\alpha$ e $Crk\alpha$. Os difratogramas são apresentados nas Figura 23, Figura 24 e Figura 25.

Figura 23 – Difratogramas das amostras calcinadas pelas rotas do primeiro experimento para as diferentes temperaturas de calcinação.



Pelos difratogramas de raios X estimamos a fração volumétrica dos seguintes compostos possíveis de serem formados [90]: Sm123 (Tetragonal e Ortorrômbica), restos de reagentes (Sm₂O₃, BaCO₃ e CuO), BaO, BaCuO₂, Sm₂BaCuO₅ (Sm211), Sm₂CuO₄, Sm₂BaO₄, Sm₃Ba₃Cu₆Oy e SmBa₃Cu₂Oz. A identificação das fases presentes em cada pico

Figura 24 – Difratogramas das amostras calcinadas no segundo experimento. A amostra A2-960 mostrou o surgimento de vários picos entre 4 Å e 7 Å depois do seu segundo tratamento.



de difração foi feita pela comparação dos ângulos e intensidades dos espectros experimentais com a fichas PDF desses compostos.

Em relação ao primeiro experimento, percebe-se que todas as amostras apresentaram pouco deslocamento entre os picos principais. Houve uma maior definição nos picos entre d = 2,9 Å e d = 3,8 Å para temperaturas acima de 940 °C, o que indica a formação das fases BaCuO₂ e Sm₂BaCuO₅ [38,91,92]. O pico em d = 2,3 Å teve um crescimento na calcinação em 960 °C e se igualou ao pico em d = 2,2 Å. Isso pode indicar uma substituição do Sm e Ba ou um aumento na dopagem de oxigênio [38].

A amostra A1-960 foi o que mais se diferenciou das outras, apresentando uma divisão em vários picos (*peak splitting*), como pode ser observado no detalhe em torno do pico principal apresentado na Figura 26. Isso também aconteceu em vários outros picos, como em d = 1,60 Å, 1,94 Å, 3,90 Å. A divisão pode ser atribuída à falta do monocromador durante a DRX, o que faz existir mais de uma componente da radiação, por exemplo $Cuk\alpha 1$ e $Cuk\alpha 2$. A divisão por $k\alpha 1 - k\alpha 2$ é facilmente determinada pelo cálculo das áreas dos picos que, teoricamente, devem resultar em uma proporção de 2:1 [93], portanto, para uma mesma FWHM, a radiação $k\alpha 2$ sempre tem intensidade de metade da radiação principal.

Figura 25 – Difratogramas das amostras calcinadas no terceiro experimento. Os difratogramas dessas amostras foram os mais parecidos entre si. Houve supressão de alguns picos relacionados as fases secundárias $BaCuO_2$ e Sm211.



Fonte: Autor

Alguns picos apresentam essa relação de intensidades, porém outros não, como os identificado na Figura 26. Esses picos podem representar a presença de duas ou mais fases depois da sintetização e redução de simetria das fases. A divisão desses picos indica transformação da fase tetragonal para a ortorrômbica de menor simetria [94].

Durante o segundo experimento também houve a separação dos picos e um crescimento dos picos em torno de d = 5, 0 Å e 12, 0 Å para a amostra A2-960 calcinada duas vezes. O surgimento desses picos indica o aparecimento da fase tetragonal e BaCuO₂. A amostra A2-930 após um tratamento mostrou supressão dos picos referente às fases secundária (BaCuO₂ e Sm111). A amostra A2-960 na sua segunda calcinação apresentou picos entre d = 4 Å e d = 7 Å que não puderam ser identificados. Pelo segundo experimento, notou-se que a amostra A2-930, calcinada em menor temperatura, apresenta mais fase ortorrômbica e maior quantidade de fases secundárias. A temperatura 960 °C promoveu aumento da fase tetragonal, mas reduziu as impurezas.

A quantificação de fases cristalinas mostrou que as amostras são polifásicas, com predomínio dos compostos Sm123 ortorrômbico e tetragonal, além de BaCuO_{2+x}, Sm₂BaCuO₅, BaCO₃, CuO e, em algumas amostras, foram identificados traços de Sm₂O₃ e Sm₂BaO₄. A quantificação de fases para o primeiro, segundo e terceiro experimentos são mostradas Figura 26 – O DRX das amostras calcinadas mostrou uma divisão dos picos de difração. Observando o pico principal (d = 2,75 Å) é possível perceber uma diferença na amostra calcinada em 960 °C. Os picos referentes a estrutura tetragonal são identificados por $Cuk\alpha 1$ e $Cuk\alpha 2$ e da fase ortorrômbica por "*". A separação do pico principal parecer ser proporcional ao amento da temperatura de calcinação.



nas Figura 27, Figura 28 e Figura 29, respectivamente.

Figura 27 – Quantificação de fase das amostras calcinadas durante o primeiro experimento. Avaliou-se a influência da temperatura de calcinação na formação de fases cristalinas. O aumento da temperatura mostrou diminuição nas fases espúrias e crescimento da fase Sm123 ortorrômbica.



Análise quantitativa das fases cristalográficas

As amostras calcinadas no terceiro experimento com taxa de resfriamento igual a

Figura 28 – As amostras calcinadas pelas rotas do segundo experimento mostraram que a temperatura de 930 °C induziu a fase ortorrômbica. A temperatura 960 °C promoveu aumento da fase tetragonal e $BaCuO_2$.



Análise quantitativa das fases cristalográficas

- $1 \, ^{\circ}C/min$ foram as que apresentaram maior formação de fase ortorrômbica (Figura 29), mostrando que a redução na taxa de resfriamento foi benéfica para a amostra. Novamente, a temperatura maior reduziu as fases deletérias, mas aumentou a quantidade de fase tetragonal e $BaCuO_2$.
- Figura 29 As amostras resfriadas lentamente foram as que apresentaram maior formação de fase ortorrômbica, indicando que a taxa de temperatura tem mais efeito em induzir as fases supercondutoras do que os outros parâmetros.



Análise quantitativa das fases cristalográficas

Experimento #3 - Taxa de resfriamento da calcinação

Fonte: Autor

3.2 Resultados do tratamento de Sinterização

3.2.1 Sinterização

Ao fim da sinterização, por análise visual não foram identificadas trincas nem presença de fase verde. O volume das pastilhas reduziu de forma perceptível (demonstrando indícios de densificação) e a massa teve redução menor que as encontradas após a calcinação. Por toda a superfície das amostras era possível ver pontos brilhantes, sinal da formação de cristais (fases cristalinas Sm123 ou outras). Houve aderência de material fundido nas navículas, principalmente onde havia contato entre pastilhas e navícula. A Figura 30 mostra as pastilhas sendo retiradas do forno após o tratamento de oxigenação.

Figura 30 – Pastilhas depois de saírem do tratamento de sinterização e oxigenação. No destaque é possível observar os pontos brilhantes, possivelmente formação de cristais. Também é possível perceber os pontos de fusão na navícula nos locais de contato com as pastilhas durante o tratamento.



Fonte: Autor

A fusão do material indica que o tratamento de sinterização provocou um efeito conhecido como superqueima, o qual ocorre quando o material é aquecido acima da temperatura e tempo ideal de sinterização, fazendo com que a amostra sofra fusão parcial e sua superfície apareça bolhas [53]. A temperatura foi reduzida em relação aos trabalhos passados, porém, o tempo de 72 horas continua sendo muito longo. Se o tempo de sinterização for reduzido é provável que evite esse efeito.

3.2.2 Variação de massa

Após o tratamento de sinterização e oxigenação as massas das amostras foram medidas e são apresentadas na Tabela 5. A perda de massa das pastilhas sinterizadas foi menor que das pastilhas calcinadas, porém nenhuma amostra apresentou ganho de massa, como esperado em razão da absorção de oxigênio. O ganho de massa seria um indicativo da possível formação de fase supercondutora [47].

As pastilhas tiveram perda de massa, em média de 3,4%. Esse valor se mostrar semelhante aos encontrados em trabalhos anteriores (1,14% [51] e 5,16% [50]). Se a massa do material fundido que permaneceu dentro da navícula for contabilizada, a perda passa é de 0,86%. Como a temperatura de sinterização usada já é 100 °C menor que dos trabalhos anteriores e ainda assim ocorreu fusão do material, provavelmente o tempo de sinterização foi muito longo.

Tratamento de Sinterização e Oxigenação						
Pastilhas das amostras sinterizadas	Massa antes do tratamento (g)	Massa antes do Masa após tratamento (g) tratamento (g)				
A1-920	0,913	0,883	-3,3 ± 0,2%			
A1-920	0,934	0,899	-3,7 ± 0,2%			
A1-930	0,706	0,685	-3,0 ± 0,3%			
A1-930	0,772	0,746	-3,4 ± 0,3%			
A1-940	0,595	0,578	-2,9 ± 0,3%			
A1-940	0,566	0,548	-3,2 ± 0,4%			
A1-940	0,576	0,557	-3,3 ± 0,4%			
A1-950	0,779	0,761	-2,3 ± 0,3%			
A1-950	0,839	0,824	-1,8 ± 0,2%			
A1-960	0,748	0,741	-0,9 ± 0,3%			
A1-960	0,721	0,720	-0,1 ± 0,3%			
A2-930	0,973	0,944	-3,0 ± 0,2%			
A2-930	1,011	0,973	-3,8 ± 0,2%			
A2-960	0,770	0,741	-3,8 ± 0,3%			
A2-960	0,788	0,761	-3,4 ± 0,3%			
A3-930	0,631	0,598	-5,2 ± 0,3%			
A3-930	0,629	0,598	-4,9 ± 0,3%			
A3-930	0,616	0,586	-4,9 ± 0,3%			
A3-960	0,614	0,590	-3,9 ± 0,3%			
A3-960	0,812	0,768	-5,4 ± 0,3%			
A3-960	0,853	0,805	-5,6 ± 0,3%			
		Média:	$-34 \pm 0.3\%$			

Tabela 5 – Variação da massa das pastilhas sinterizadas e oxigenadas. A massa das pastilhas teve redução média de 3,4%.

Fonte: Autor

3.2.3 Levitação magnética

Nenhuma amostra apresentou sinal de supercondutividade quando resfriadas a 77 K e testadas por levitação magnética ou pelo deslocamento horizontal do pêndulo. Isso

está de acordo com o resultado de difração de raios X, onde a fase supercondutora era parte pequena do volume da amostra, ou seja, o procedimento de síntese deste trabalho não induziu a formação do composto supercondutor $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em quantidade suficiente. Devido à ausência do sinal, as amostras não prosseguiram para a caracterização elétrica (susceptibilidade magnética AC e resistividade elétrica).

3.2.4 Difração de raios X

Nas amostras sinterizadas e oxigenadas, foram realizadas as difrações de raios X em temperatura ambiente. Na Figura 31 são apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas, onde é possível perceber que o material é policristalino, apresentando os compostos Sm123 (tetragonal e ortorrômbico) e fases secundárias (BaCuO₂ e Sm211). As fases secundárias provavelmente apareceram porque o longo tempo de sinterização proporcionou as condições necessárias para sua formação. Os picos referentes à fase Sm123 ortorrômbica não mostraram alta intensidade devido aos parâmetros de oxigenação não serem os ideais.





Fonte: Autor

Figura 32 – O MEV revelou, na microestrutura das amostras, a presença de poros e algumas trincas. Os poros ficaram mais evidente nas amostras com maior tempo e temperatura de tratamento.



Fonte: Autor

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Como descrito na metodologia, apesar das amostras serem sinterizadas e oxi-genadas pela mesma rota, as microestruturas reveladas pelo MEV tiveram diferenças, demonstrando que a calcinação também exerce influência na microestrutura do material. As imagens de todas as amostras podem ser encontradas no Apêndice A.

Nas imagens de MEV foi possível verificar a maior presença de poros e trincas nas amostras calcinadas em 960 °C em relação as calcinadas em 930 °C (Figura 32). De forma geral, as amostras tratadas em 930 °C apresentaram grãos maiores, mais alongados e bem definidos, enquanto as amostras tratadas em 960 °C apresentaram maior porosidade, sinais de fusão, além de grãos arredondados e menores, possivelmente porque essas amostras foram aquecidas em temperatura e tempo acima do ideal para sinterização.

A amostra A2-930 mostrou arredondamento de grãos maior que as demais amostras calcinadas nessa temperatura, esse efeito foi semelhante ao ocorrido nas amostras calcinadas em 960 °C, e foi provocado pela segunda calcinação que aumentou o tempo de aquecimento.

A distribuição do tamanho de borda linear dos grãos foi calculada e os dados obtidos são apresentados na Tabela 6 e em formato de histograma junto da função de distribuição gama no Apêndice B.

No primeiro experimento, a amostra A1-930 apresentou bordas maiores que a

amostra A2-960. O maior crescimento de grãos em temperaturas de calcinação menores foi observado também no sistema YBCO [95]. Pela tabela é possível perceber uma inversão de tamanho das bordas de grãos na temperatura de 930 °C entre o primeiro experimento (amostra A1-930) e os outros (amostras A2-930 e A3-930).

As amostras calcinadas em temperatura menor, porém com um tempo de calcinação mais longo exibiram um decréscimo no tamanho das bordas dos grãos. Isso é devido ao efeito de superqueima que foi intensificado com o aumento do tempo do tratamento, que provocou um início de fusão dos grãos mesmo na temperatura de 930 °C.

Os maiores valores para as amostras A2-960 em relação à A2-930, e da amostra A3-960 em relação à A3-930, podem ser explicados pelo fato das amostras calcinadas por longo tempo em temperaturas mais altas fundirem vários grãos pequenos formando outros maiores.

Bordas Lineares dos grãos								
Amostra	α	β	μ (μm)	σ (μm)				
A1-930	2,161	2,986	6,5	0,6				
A1-960	6,099	0,468	2,85	0,05				
A2-930	3,399	1,001	3,4	0,1				
A2-960	2,692	2,460	6,6	0,7				
A3-930	2,174	2,479	5,4	0,5				
A3-960	4,254	1,440	6,1	0,4				

Tabela 6 – Tamanho médio das bordas de grãos das amostras sinterizadas.

Fonte: Autor

3.2.6 Espectroscopia por Dispersão de Energia

Análises de EDS foram realizadas nas amostras sinterizadas e são apresentados no Apêndice C. O EDS em área realizado nas imagens com aumento de 500x foi usado para estimar uma estequiometria do composto. O bário é o elemento mais pesado e com maior raio atômico, então, para a proposta de estequiometria, assumimos que sua concentração era a mais confiável. As estequiometrias são apresentadas na Tabela 7.

Observa-se um desequilíbrio nas quantidades de samário e, principalmente, nas quantidades de cobre. O samário e cobre parecem estar em excesso, portanto o $BaCO_3$ pode ter agido como um composto limitante durante a reação. A estequiometria para oxigênio e carbono não foi estimada porque análises quantitativas de EDS para esses elementos são, na maioria das vezes, sem significado. Eles são elementos leves e dispersam na região de baixa energia, onde as perdas por absorção são elevadas [95], fazendo seus erros relativos serem maiores que dos outros elementos, como pode ser visto na Tabela 8.

Estequiometria Proposta
Sm _{1,18} Ba _{2,00} Cu _{3,46} O _{7-x}
Sm _{1,06} Ba _{2,00} Cu _{2,62} O _{7-x}
Sm _{1,38} Ba _{2,00} Cu _{9,00} O _{7-x}
Sm _{1,01} Ba _{2,00} Cu _{2,62} O _{7-x}
Sm _{1,12} Ba _{2,00} Cu _{4,92} O _{7-x}
Sm _{1,00} Ba _{2,00} Cu _{3,78} O _{7-x}

Tabela 7 – Estequiometrias proposta de acordo com a análise elementar quantitativa do EDS.

Tabela 8 – O erro relativo para os elementos detectados pelo EDS na amostra A2-960 foi calculado e são mais altos para os elementos leves, como oxigênio, carbono e silício, fazendo o EDS não ser a melhor técnica de caracterização para quantificar esses elementos.

Elemento	N° atômico	Massa (%)	Massa Norm. (%)	Erro relativo (%) (1 sigma)
Carbono	6	6,08	6,67	17,01
Oxigênio	8	14,03	15,39	12,71
Alumínio	13	1,42	1,55	7,58
Silício	14	0,75	0,83	8,77
Cálcio	20	0,32	0,35	13,50
Cobre	29	19,22	21,08	2,69
Bário	56	31,73	34,81	2,80
Samário	62	17,62	19,33	2,77
Total		91,15	100,00	

Fonte: Autor

O EDS indicou contaminação nas amostras que passaram por preparação ceramográfica. Na Figura 33, referente ao EDS da amostra A2-960, é observado a presença de carbono, alumínio, silício e cálcio por meio dos picos de 0,3 keV, 1,5 keV, 1,7 keV, 3,7 keV, respectivamente.

Os contaminantes foram encontrados em todas as amostras e foi atribuído ao processo de lixamento e polimento. Essa hipótese explica a presença de carbono e silício pelo uso de lixas de carbeto de silício (SiC) e da suspensão de diamante para polimento.

O alumínio parece ter origem no uso da politriz onde pasta de alumina foi usada em polimentos anteriores. O equipamento e os panos de polimento foram lavados antes do Figura 33 – Espectro de dispersão de energia da amostra A2-960. Os picos dos elementos Sm, Ba, Cu e O são bem evidentes. Porém, picos dos elementos Ca, Al, Si e C também aparecem com menor intensidade. Esses elementos não esperados foram considerados contaminantes do processo de preparação ceramográfica das amostras.



Fonte: Autor

uso, mesmo assim, não foi suficiente para eliminar os resquícios de alumina. A presença do cálcio não pode ser explicada.

Além do DRX realizado nas amostras antes do polimento não mostrar indícios de contaminação, a presença desses contaminantes, com exceção do cálcio, em amostras de outros trabalhos que foram sintetizadas de forma independente, mas que compartilharam a mesma preparação ceramográfica, são dois fatores que fortalecem a contaminação durante o processo de lixamento e polimento.

Durante o MEV foi possível encontrar partículas que se diferenciavam da matriz de cerâmica, como demonstrado na Figura 34. Análises de EDS pontual feitas sobre essas partículas constataram que sua composição elementar era de alumínio, cobre e oxigênio. Por mostrar picos de alumínio e oxigênio, é provável que essas partículas sejam de alumina. Não foram localizadas partículas formadas por cálcio, silício ou carbono.

Outra possibilidade de contaminação poderia ser o uso de reagentes contaminados. Por isso foi realizado DRX dos pós reagentes para verificar sua pureza. Na Figura 35 são apresentados os DRX do CuO, BaCO₃ e Sm_2O_3 (tratado e não tratado). Para a análise qualitativa das fases presentes nesses reagentes, seus difratogramas foram comparados com as seguintes fichas cristalográficas:

- PDF-2: 5-0378, BaCO₃, ortorrômbica (Pmcn);
- PDF-2: 48-1548, CuO, monoclínica (C2/c);
- PDF-2: 1-074-1989, Sm_2O_3 , cúbica (I213);
- PDF-2: 1-075-1548, CO₂, cúbica (Pa-3);
- PDF-2: 1-075-2078, C, romboédrica (R-3m).
- Figura 34 Partícula de alumina encontrada na matriz da cerâmica supercondutora Sm123.



Fonte: Autor

Figura 35 – Os reagentes foram analisados por DRX para verificar a pureza dos compostos. O óxido de samário foi estudado antes e depois de ser tratado.



Fonte: Autor

A análise dos difratogramas mostrou que CuO e BaCO₃ eram puros e monofásicos. O Sm₂O₃ apresentava presença da fase cúbica, CO₂ e grafite (C) (Figura 36). Após ser aquecido a 1100 °C por 24 horas, o óxido apresentou uma mistura de fases monoclínica (C2/m) e cúbica (Ia3), com predomínio da primeira (Figura 37). Os resultados comprovam a pureza dos reagentes usados. As análise são apresentadas no apêndice C.3.

Figura 36 – O DRX do reagente Sm_2O_3 antes do tratamento a 1100 °C por 24 horas indicou uma mistura de fase cúbica, CO_2 e grafite (C).



Fonte: Autor

Figura 37 – O DRX indica uma mistura de fase monoclínica (predominante) e cúbica. Durante o tratamento, houve uma modificação estrutural do composto cúbico para monoclínico. Os contaminantes (CO₂ e grafite) foram eliminados do óxido.



Fonte: Autor

3.2.7 Densidade

As densidades das pastilhas sinterizadas foram avaliadas geometricamente e pelo princípio de Arquimedes. As densidades absolutas e relativas calculadas pelo método geométrico são apresentadas na Tabela 9 e Figura 38, e as densidades calculadas pelo método de imersão são mostradas na Tabela 10 e Figura 39.

Como esperado, a densidade geométrica foi menor que a calculada por imersão, uma vez que a primeira considera o material como massivo, desprezando os seus poros. Foi usado para comparação o valor da densidade da célula unitária com estrutura ortorrômbica (ρ_{teo}) de 6,87 g/cm^3 .

Tabela 9 – Densidade absoluta e relativa das amostras sinterizadas calculada pelo método geométrico.

Amostra	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm³)	Dens. Relativa (%)
A1-920	7,10	3,88	0,891	5,8 ± 0,2	85 ± 3%
A1-930	7,15	3,10	0,7155	5,7 ± 0,2	84 ± 3%
A1-940	7,33	2,43	0,561	5,5 ± 0,2	79 ± 4%
A1-950	7,70	3,70	0,7925	4,6 ± 0,1	67 ± 3%
A1-960	7,83	3,25	0,7305	4,7 ± 0,1	68 ± 3%
A2-930	7,68	4,33	0,9585	4,8 ± 0,1	70 ± 3%
A2-960	7,35	3,18	0,751	5,6 ± 0,2	81 ± 3%
A3-930	6,38	3,42	0,594	5,4 ± 0,2	79 ± 3%
A3-960	6,88	3,47	0,721	5,6 ± 0,2	81 ± 3%
•			Média:	5.3 ± 0.2	77 ± 3%

Fonte: Autor





Tabela 10 – Densidade absoluta e relativa das amostras sinterizadas calculada pelo método de imersão pelo princípio de Arquimedes. A porosidade foi calculada assumindo que era o complemento da densidade relativa.

Amostra	Massa Seca (g)	Massa Úmida (g)	Massa Aparente (g)	Densidade (g/cm³)	Densidade Relativa (%)	Porosidade (%)
A1-920	0,85754	0,85848	0,75217	$6,26 \pm 0,08$	$91 \pm 1\%$	9%
A1-930	0,72736	0,72833	0,63852	$6,28 \pm 0,05$	$91 \pm 1\%$	9%
A1-940	0,54366	0,54406	0,47588	$6,\!19 \pm 0,\!06$	$90 \pm 1\%$	10%
A1-950	0,67438	0,68988	0,58671	$5,07 \pm 0,07$	74 ± 1%	26%
A1-960	0,58381	0,60240	0,51180	$5,00 \pm 0,03$	73 ± 1%	27%
A2-930	0,73076	0,73258	0,64343	$6,36 \pm 0,01$	92,6 ± 0,3%	7,4%
A2-960	0,91009	0,91158	0,79271	$5,94 \pm 0,07$	86,5 ± 0,1%	13,5%
A3-930	0,60019	0,60053	0,52187	$5,92 \pm 0,07$	86 ± 1%	14%
A3-960	0,58566	0,58612	0,50903	$5,90 \pm 0,01$	85,8 ± 0,2%	14,2%
			Média:	$5,88 \pm 0,05$	85,6 ± 0,8%	14,4%

Fonte: Autor

Fonte: Autor



Figura 39 – Cálculo da densidade aparente absoluta e relativa calculada pelo método de imersão pelo princípio de Arquimedes.



As temperaturas de calcinação mais altas prejudicaram a densificação das amostras, já o maior tempo de tratamento foi eficaz para aumentar a densidade. A amostra A2-930 apresentou maior densidade, em torno de 6,36 g/cm^3 ou 92,6%, enquanto a amostra A1-960 apresentou a menor densificação (72,8%). A densificação se mostrou maior que a de trabalhos anteriores [47][49].

A densidade cresceu nas amostras que passaram por longos tempos de tratamento porque os grãos tiveram mais tempo para crescer, o que contribui para aumentar a densidade. Porém, se o tempo longo for associado com altas temperaturas de calcinação, o efeito na densificação é prejudicado pela superqueima [53].

3.2.8 Análise computacional de imagens

A porosidade foi calculada pela análise computacional de imagens por meio do *software* ImageJ2. O valor estimado foi validado pela porosidade obtida pelo método de Arquimedes (Tabela 11).

Percebe-se que a porosidade estimada pelo método computacional é próxima da porosidade determinada por Arquimedes, com erro relativo médio de 3,56%. Os desgastes da amostra A1-960 não foram suficientes para permitir a aplicação do método. Uma possível explicação é que a dureza dessa amostra foi maior, e, portanto, como lixamento

Tabela 11 – A porosidade foi estimada pela análise das imagens obtidas na MEV. Foi considerada como porosidade a fração de área das regiões segmentadas com a classe de poros. A Amostra A1-960 não pôde ser analisada pelo método porque seu desgaste não foi suficiente para uniformizar a superfície.

Amostra	Imagem			Porosidade	Densidade média das	Densidade	Erro rolativo	
	1	2	3	4	imagens	imagens (g/cm³)	(g/cm ³)	
A1-930	12,312%	6,624%	7,128%	12,457%	9,63%	6,21	6,28	-1,14%
A2-930	6,516%	8,997%	10,158%	11,998%	9,42%	6,22	6,36	-2,15%
A2-960	11,083%	9,460%	14,021%	11,121%	11,42%	6,09	5,94	2,45%
A3-930	10,908%	7,357%	14,389%	10,382%	10,76%	6,13	5,92	3,56%
A3-960	18,498%	16,091%	17,966%	9,857%	15,60%	5,80	5,90	-1,73%

Fonte: Autor

Figura 40 – O lixamento e polimento foram padronizados, mas a amostra A1-960 exibiu desgaste insuficiente que não permitiu usar a caracterização por análise de imagem.



Fonte: Autor

e polimento foram padronizados, esse processo não desgastou a superfície dela de forma uniforme (Figura 40).

Os erros podem ser atribuídos aos artefatos da preparação ceramográfica e ao reduzido número de imagens para cada análise (foram usados apenas quatro MEV por amostra). Durante a segmentação das imagens, os artefatos da preparação, como riscos, trincas e pontos de remoção de material, foram classificados erroneamente como poros, isso faz a densidade calculada ser maior que a real. Melhorar a qualidade do polimento ajudará a reduzir os erros devidos aos artefatos.

Quanto à quantidade de imagens para análise, verificou-se que a porosidade sofre grande variação dependendo da região de captura da imagem, portanto é importante aumentar a quantidade de imagens analisas para reduzir os erros decorrente entre as diferentes regiões. O tempo para análise de mais imagens é compensado pela automatização do processo que a metodologia usada permite. A automatização pode ser obtida pela criação de macros para realizar tarefas como abrir e cortar as imagens, e o uso do classificador de segmentação treinado. Com a metodologia completa, as imagens podem ser empilhadas (comando *Import/Image sequence*) e analisadas em lote, ao invés de individualmente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram produzidas cerâmicas supercondutoras de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Elas passaram por diferentes tratamentos de calcinação para avaliar a melhor rota em relação a formação de fase supercondutora e, então, foram sinterizadas e oxigenadas. Uma temperatura de sinterização de 960 °C, menor que em trabalhos anteriores, foi testada para evitar a fusão do material, reduzindo, assim, a perda de massa e quebra de estequiometria.

O material foi caracterizado por difração de raios X para quantificar a formação das suas fases cristalinas, densidade por imersão para medir sua porosidade, espectroscopia dispersiva de energia para determinar sua constituição elementar, e microscopia eletrônica de varredura para avaliar sua microestrutura. Este trabalho também propôs a caracterização de cerâmicas supercondutoras através de processamento digital de imagens gerada por MEV, para tal, usou-se o *software* de código aberto ImageJ2 com o *plugin* Treinable Weka Segmentation. Com essas ferramentas foi possível extrair os dados das imagens de MEV e tratá-los estatisticamente.

Os resultados de difração de raios X indicaram o predomínio da fase Sm123 com estrutura tetragonal e ortorrômbica, bem como o aparecimento de outras fases espúrias. O aumento da temperatura de calcinação promoveu um crescimento da fase Sm123 com estrutura tetragonal e BaCuO₂, assim como o aumento do tempo de calcinação. As amostras resfriadas lentamente foram as que apresentaram maior formação de fase ortorrômbica, indicando que a taxa de temperatura tem mais efeito em induzir as fases supercondutoras do que os outros parâmetros.

As amostras sintetizadas apresentaram, predominantemente, a fase cristalina Sm123 tetragonal e ortorrômbica. Isso demonstra que a rota de calcinação conseguiu formar o precursor desejado, mesmo assim a cerâmica não manifestou transição supercondutora em temperatura acima de 77 K, de acordo com o teste de levitação magnética.

As hipóteses para a não manifestação da supercondutividade estão relacionadas ao tratamento de oxigenação usado, que não foi suficiente para dopar o composto com a quantidade ótima de oxigênio. A sinterização também pode ter sido a responsável, uma vez que foi sobrestimada, provocando o crescimento exagerado dos grãos, quebra de estequiometria, perda de material por fusão e fragilização pela formação de bolhas (porosidade), devido ao efeito da superqueima.

A densidade do material foi avaliada pelo método geométrico e de imersão. A densidade geométrica se mostrou menor que a aparente por não considerar os poros do material. O processo de síntese beneficiou a densificação em comparação aos trabalhos anteriores, elevando sua densidade relativa para valores de até 91%.

Os resultados de MEV indicaram que as amostras calcinadas a 930 °C ou 960 °C apresentam morfologias diferentes, indicativo que o tratamento de calcinação exerce influência na microestrutura do material. Poros e raras trincas foram reveladas pelo MEV. Nas amostras de Sm123 ocorreu um crescimento do tamanho médio das bordas de grãos quando se reduz a temperatura de calcinação.

As análises de EDS confirmaram desequilíbrio estequiométrico e a presença de elementos químicos contaminantes provenientes da preparação ceramográfica. A quebra de estequiometria pode estar relacionada a perda de massa por fusão. Os valores de bário, cobre e samário fora do esperado indicam a presença de fases espúrias, em consonância com as análises de difração de raios X. O EDS também evidenciou que a contagem no detector de elétrons foi baixa mesmo com as amostras sendo condutoras, isso mostra que a metalização das amostras deve ser realizada antes do teste. A metalização também permitirá maiores magnificações e resolução das imagens.

A análise das imagens das superfícies polidas permitiu contabilizar a porosidade do material de forma rápida e não destrutiva. Por meio de segmentação das imagens, os poros foram identificados e sua fração de área estimada. Esse valor foi comparado com os encontrados pelo método de imersão e os erros foram menores que 4%. Os erros podem ser reduzidos pela análise de mais imagens e melhorando o polimento (reduzir os artefatos).

O software ImageJ2 mostrou-se uma importante ferramenta para avaliação da microestrutura de cerâmicas, e o plugin Treinable Weka Segmentation demonstrou ser eficaz na segmentação das imagens, oferecendo grande potencial para automatizar o processo. A automatização é importante pois acrescenta rapidez e confiabilidade na caracterização, além de ser um método não destrutivo. Outra vantagem recai sobre o baixo recurso computacional exigido pelo método, sendo possível realizar a análise digital em computadores simples com tempos aceitáveis de processamento.

Esse trabalho contribui com a linha de pesquisa por usar uma rota de síntese que densificou mais as amostras em relação à trabalhos anteriores. Também identificou o efeito de superqueima em temperaturas e tempos de sinterização maiores que o ideal, que resulta em menor densificação. Outra contribuição foi a constatação que a preparação ceramográfica, da forma que foi realizada nesse trabalho, não contribuiu para a contagem de tamanho de grãos, porém tornou possível medir a densidade/porosidade através de análise computacional com baixos erros. A quantificação por esse método tem vantagens sobre o tradicional por ser mais rápida, passível de automatização e não prejudicar a amostra. Em relação ao teste de densidade, a substituição da água pelo isopropanol como fluido de referência contribuiu para tornar o teste de densidade por imersão aparentemente não destrutivo.

3.3 Trabalhos Futuros

Com a conclusão dessa pesquisa surge como propostas para trabalhos futuros determinar uma nova rota de sintetização que produza cerâmicas com melhores propriedades supercondutoras. Como existe a possibilidade de o erro estar no tratamento de oxigenação, sugere-se aumentar a temperatura do tratamento para 700 °C. É nessa temperatura que a transformação de fases tetragonal para ortorrômbica acontece quando em atmosfera pura de oxigênio [90,96]. O tempo de calcinação deve ser reduzido para 24 horas para refinar a granulometria e evitar a superqueima do material. Dessa forma, sugere-se o teste da seguinte rota:

- Sinterização na temperatura de 960 °C e patamar de 24 horas, sob fluxo de oxigênio e taxa de resfriamento de 1 °C/min.
- Oxigenação em temperatura de 700 °C e patamar de 24 horas, separada do tratamento de sinterização.

Recomenda-se, também, a realização das difrações de raios X com um padrão interno. O padrão é qualquer composto que tenha seus picos de difração já conhecidos e bem definidos, como a alumina ou o silício. Sua adição em pequenas quantidades durante a sintetização da cerâmica permitirá usar o método modificado de Rietveld [97] para a quantificação das fases cristalinas e amorfas, além do cálculo dos parâmetros da função de Caglioti (U, V e W) e da função de forma (*shape function*) do difratômetro usado nos testes. É importante que o padrão adicionado não possua muitos picos de difração coincidente com os das possíveis fases do material que será estudado.

Outra proposta é a metalização das amostras nas análises de MEV e EDS para o aumento da interação entre o feixe de elétrons e o material, melhorando, assim, a resolução das imagens e a contagem do EDS. Os resultados desse trabalho mostraram que na análise feita sem metalização, mesmo a cerâmica Sm123 sendo condutora, a magnificação do MEV ficou limitada e a contagem do EDS foi baixa.

3.4 Publicações

- Barbieri, R. C.; Chagas, J. V. S.; Nunes, L. G. S.; "Determinação de fração volumétrica de ferrita em aços inoxidáveis duplex através do Trainable Weka Segmentation", p. 1-4. In: Anais do X Encontro Científico de Física Aplicada. São Paulo: Blucher, 2019. ISSN 2358-2359, DOI: 10.5151/ecfa2019-01;
- Chagas, João Victor Soares; Caceres, Jaime Alberto Sanchez; Nunes, Lumena Gloria de Souza; Barbieri, Raoni Caetano; Passos, Carlos Augusto Cardoso. DETERMINA-ÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS ATRAVÉS DA ANÁLISE COMPUTACIONAL DE IMAGENS, p. 2193-2199. In: 74º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2019. ISSN: 2594-5327, DOI: 10.5151/2594-5327-33635;
- Caceres, Jaime Alberto Sanchez, Passos, Carlos Augusto Cardoso, Chagas, João Victor Soares, Barbieri, Raoni Caetano, e Corteletti, Rodolpho Toniato. (2019). Study of Structural and Electric Properties of the PZT 52/48 Doped With Er+3. Materials Research, 22(5), e20190123. Epub November 25, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2019-0123.

REFERÊNCIAS

1 AGENCY, I. E. *Electric power transmission and distribution losses (output)*. 2018. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/EG.ELC.LOSS.ZS?end=2014&start=2014& view=map>. Acesso em: 20 jan 2020.

2 Hassenzahl, W. V. et al. Electric power applications of superconductivity. *Proceedings* of the *IEEE*, v. 92, n. 10, p. 1655–1674, Oct 2004. ISSN 0018-9219.

3 FAWCETT, T.; ROSENOW, J.; BERTOLDI, P. Energy efficiency obligation schemes: their future in the eu. *Energy Efficiency*, v. 12, n. 1, p. 57–71, Jan 2019. ISSN 1570-6478. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s12053-018-9657-1.

4 YUAN, W. Introduction. In: _____. Second-Generation High-Temperature Superconducting Coils and Their Applications for Energy Storage. London: Springer London, 2011. p. 1–4. ISBN 978-0-85729-742-6. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-0-85729-742-6_1.

5 SCHMITT, R. J. P. et al. Deploy diverse renewables to save tropical rivers. *Nature*, v. 596, p. 330–332, maio 2019. ISSN 1476-4687. Disponível em: https://www.nature.com/articles/d41586-019-01498-8>.

6 ERDIWANSYAH et al. Renewable energy in southeast asia: Policies and recommendations. *Science of The Total Environment*, v. 670, p. 1095 – 1102, 2019. ISSN 0048-9697. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719312653>.

7 REGUANT, M. The efficiency and sectoral distributional impacts of largescale renewable energy policies. *Journal of the Association of Environmental* and Resource Economists, v. 6, n. S1, p. S129–S168, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1086/701190>.

8 HO, W. S. et al. Optimal scheduling of energy storage for renewable energy distributed energy generation system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 1100 – 1107, 2016. ISSN 1364-0321. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211501480X>.

9 Meng, W.; Wang, X. Distributed energy management in smart grid with wind power and temporally coupled constraints. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, v. 64, n. 8, p. 6052–6062, Aug 2017. ISSN 1557-9948.

10 YOLDAŞ, Y. et al. Enhancing smart grid with microgrids: Challenges and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 205 – 214, 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117300746>.

11 G, V. S. V.; MADICHETTY, S. Application of superconducting magnetic energy storage in electrical power and energy systems: a review. *International Journal of Energy Research*, v. 42, n. 2, p. 358–368, 2018. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.3773>.

12 ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. g. on the electrical resistance of pure metals, etc. vi. on the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, n. 124c, 1911.

13 MAGUIRE, J.; YUAN, J. Status of high temperature superconductor cable and fault current limiter projects at american superconductor. *Physica C: Superconductivity*, v. 469, n. 15, p. 874 – 880, 2009. ISSN 0921-4534. Proceedings of the 21st International Symposium on Superconductivity (ISS 2008). Disponível em: <<u>http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453409001725></u>.

14 HEALD, S. M. et al. Evidence from exafs for different ta/ti site occupancy in high critical current density nb3sn superconductor wires. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 4798, 2018. ISSN 2045-2322. Disponível em: https://doi.org/10.1038/s41598-018-22924-3>.

15 Schlosser, R. et al. Development of high-temperature superconducting transformers for railway applications. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v. 13, n. 2, p. 2325–2330, June 2003. ISSN 2378-7074.

16 Balachandran, T.; Lee, D.; Haran, K. S. Optimal design of a fully superconducting machine for 10- mw offshore wind turbines. In: 2019 IEEE International Electric Machines Drives Conference (IEMDC). [S.l.: s.n.], 2019. p. 1903–1909. ISSN null.

17 DONDAPATI, R. S. et al. Superconducting magnetic energy storage (smes) devices integrated with resistive type superconducting fault current limiter (sfcl) for fast recovery time. *Journal of Energy Storage*, v. 13, p. 287 – 295, 2017. ISSN 2352-152X. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X17302499>.

18 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.

19 PASSOS, C. A. C. et al. Development and test of a small resistive fault current limiting device based on a smbacuo ceramic. In: *Electroceramics VI.* [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2014. (Advanced Materials Research, v. 975), p. 173–178.

20 ANNETT, J. F. Superconductivity, Superfuids and Condensates. [S.1.]: Oxford University Press., 2003. 138 p.

21 MATTHIAS, B. T. et al. Superconductivity of nb₃ge. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 139, p. A1501–A1503, Aug 1965. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A1501.

22 OSTERMANN, F.; FERREIRA, L. M. Preparing teachers to discuss superconductivity at high school level: a didactical approach. *Physics Education*, IOP Publishing, v. 41, n. 1, p. 34–41, dec 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1088%2F0031-9120%2F41%2F1%2F002>.

23 BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible high tc superconductivity in the ba-la-cu-o system. *Phys. B Condens. Matter*, Edp sciences, v. 64, p. 189–193, 1986. Disponível em: https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00231730>.
WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 58, p. 908–910, Mar 1987. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908>.

25 HUEBENER, R. P. Conductors, Semiconductors, Superconductors: An Introduction to Solid State Physics. 2. ed. German: Springer, 2013. 236 p. Acesso em: 21 dez 2019.

26 SCHILLING, A. et al. Superconductivity above 130 k in the hg-ba-ca-cu-o system. *Nature*, v. 363, n. 6424, p. 56–58, 1993. ISSN 1476-4687. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/363056a0>.

27 GAO, L. et al. Superconductivity up to 164 k in hgba₂ca_{m-1}cu_mo_{2m+2+ δ} (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 4260–4263, Aug 1994. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.4260>.

28 LARSSON, S. Effect of pressure on superconducting properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 28, n. 6, p. 1693–1698, 2015. ISSN 1557-1947. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10948-015-2959-z.

29 DROZDOV, A. P. et al. Superconductivity at 250 k in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, v. 569, n. 7757, p. 528–531, 2019. ISSN 1476-4687. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1201-8>.

30 MAňKA, J. et al. Effects of slight non-stoichiometry in sm-ba-cu-o systems on superconducting characteristics. *Measurement Science Review*, v. 11, n. 1, p. 9 – 14, 2011. Disponível em: https://content.sciendo.com/view/journals/msr/11/1/article-p9.xml>.

31 SOUSA, W. T. B. d. et al. Limitadores de corrente de curto-circuito supercondutores: principais conceitos e testes. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, scielo, v. 34, p. 1 – 8, 12 2012. ISSN 1806-1117. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172012000400013&nrm=iso>.

32 LEPICH, R. S. *Caracterização da deposição de pó cerâmico supercondutor de SmBa2Cu3O7-d em aço inoxidável lean duplex.* Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

33 CORTELETTI, R. T. CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE PÓ CERÂMICO SUPERCONDUTOR DE YBa2Cu3O7-d E SmBa2Cu3O7-d EM AÇO INOXIDÁVEL 316L. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

34 CHAGAS, J. V. S. Influência do tratamento térmico na junção YBCO/316L. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

35 COSTAKIS, W. J. et al. Additive manufacturing of boron carbide via continuous filament direct ink writing of aqueous ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 14, p. 3249 – 3256, 2016. ISSN 0955-2219. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221916303028>.

36 PIPPARD, A. B. A possible mechanism for the peak effect in type ii superconductors. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, Taylor & Francis, v. 19, n. 158, p. 217–220, 1969. Disponível em: https://doi.org/10.1080/14786436908217779>.

37 KAWANO, M. et al. Peak effect of critical current density in stoichiometric smba2cu3oy sample. *Materials Science and Engineering: B*, v. 54, n. 1, p. 123 – 127, 1998. ISSN 0921-5107. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510798001408>.

38 SUEMATSU, H. et al. Peak effect in critical current density induced by oxygen non-stoichiometry in cation-stoichiometric smba2cu3o7 $-\delta$ superconductor. *Physica C:* Superconductivity, v. 324, n. 3, p. 161 – 171, 1999. ISSN 0921-4534. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453499004621.

39 DIKO, P. et al. The peak effect induced by al and mn in top-seeded meltgrown YBCO bulk superconductors. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 22, n. 6, p. 065005, apr 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F22%2F6%2F065005>.

40 MURAKAMI, M. et al. A new type of pinning center in melt grown nd123 and sm123. *Physica C: Superconductivity*, v. 235-240, p. 2781 – 2782, 1994. ISSN 0921-4534. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921453494926115>.

41 TAKAHATA, R.; UEYAMA, H.; KUBO, A. Characterization of superconducting magnetic bearings (runnout performance at high speed rotation). Advances in Superconductivity V: Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity, p. 1309–1312, Nov. 16-19 1992.

42 MIYAGAWA, Y. et al. A 0.5 kwh flywheel energy storage system using a high-tc superconducting magnetic bearing. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, v. 9, n. 2, p. 996–999, 1999.

43 DROZD, V. et al. Oxygen stoichiometry and structural parameters of sm1+xba2xcu3oy solid solutions versus composition and temperature. *Journal of Alloys* and Compounds, v. 384, n. 1, p. 44 – 50, 2004. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<u>http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838804005262></u>.

44 ZHAO, W. Improvement in the Growth and Superconducting Properties of Bulk Sm-Ba-Cu-O Superconductors Fabricated in Air. Tese (Tese de Doutorado) — Department of Engineering - University of Cambridge, Enschede, The Netherlands, 2017. Acesso em: 30 jul. 2019.

45 CHAUHAN, H. S.; MURAKAMI, M. Hot seeding for the growth ofc-axis-oriented nd-ba-cu-o. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 13, n. 6, p. 672–675, may 2000. Disponível em: https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F13%2F6%2F308>.

46 NAKAMURA, M.; KRAUNS, C.; SHIOHARA, Y. Fabrication of single crystal of $\boldsymbol{F} = \{2\} \subset \{3\} \subset \{7-\{\min x\}\}\}$ by the modified top-seeded solution growth method in low oxygen partial pressure atmosphere. *Japanese Journal of Applied Physics*, Japan Society of Applied Physics, v. 34, n. Part 1, No. 11, p. 6031–6035, nov 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1143%2Fjjap.34.6031.

47 CAPUCHO, I. M. Influência dos arranjos randômicos de grãos nas propriedades de transporte de eletrocerâmicas do tipo SmBaCuO. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

48 KIM, B. et al. Detection of weak link superconductivity by magnetically modulated electrical resistance. *Physica C: Superconductivity*, v. 161, n. 1, p. 76 – 82, 1989. ISSN 0921-4534. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921453489900440>.

49 PINTO, J. N. Influência dos parâmetros de síntese no crescimento de grão da eletrocerâmica SmBa2Cu3O7-d. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

50 MIRANDA, K. C. Dependência dos parâmetros de síntese com relação a estrutura cristalina da cerâmica supercondutora de SmBa2Cu3O7-d. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

51 LIMA, J. S. *Efeito da dopagem de Ca2MnReO6 na microestrutura da cerâmica* SmBa2Cu3O7-d. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

52 SCHULLER, I. K. et al. Structural phase transition in yba2cu3o7 – δ : the role of dimensionality for high temperature superconductivity. *Solid State Communications*, v. 63, n. 5, p. 385 – 388, 1987. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<u>http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109887911343</u>>.

53 MARTIN, A. A. Preparação e caracterização de cerâmicas supercondutoras nos sistemas Y-Ba-Cu-O e Tm-Ba-Cu-O. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Departamento de Física e Ciência de Materiais -Universidade de São Paulo, São Carlos, 1988.

54 ASHBY, M. *Chart: Resistivity - Cost.* Cambridge University, 2012. Disponível em: <<u>http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/default.html></u>.

55 ONNES, H. K. The liquefaction of helium. *KNAW*, *Proceedings*, v. 11, n. 1908-1909, p. 168–185, 1909. Disponível em: https://www.dwc.knaw.nl/DL/publications/PU00013525. pdf>.

56 ALLEN, J. F.; MISENER, A. D. Flow of liquid helium ii. *Nature*, v. 141, n. 3558, p. 75–75, 1938. ISSN 1476-4687. Disponível em: https://doi.org/10.1038/141075a0.

57 DONNELLY, R. J. The discovery of superfluidity. *Physics Today*, v. 48, n. 7, p. 30, 1995. Disponível em: https://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.881467.

58 MATTHIAS, B. T. et al. Superconductivity of nb3sn. *Phys. Rev.*, v. 95, n. 6, p. 1435, 1954.

59 JÉROME, D. et al. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)2PF 6. Journal de Physique Lettres, Edp sciences, v. 41, n. 4, p. 95–98, 1980. Disponível em: https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00231730>. 60 RAY, P. J. Master's thesis: Structural investigation of La(2-x)Sr(x)CuO(4+y) - Following staging as a function of temperature. figshare, 2016. Disponível em: <https://figshare.com/articles/Structural_investigation_of_La_2_x_Sr_x_CuO_4_ y_Following_staging_as_a_function_of_temperature/2075680/2>.

61 MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, v. 21, p. 787, 1933. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01504252>.

62 NARLIKAR, A. V. *Superconductors.* 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press., 2014. 471 p.

63 LONDON, F.; LONDON, H.; LINDEMANN, F. A. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* -*Mathematical and Physical Sciences*, v. 149, n. 866, p. 71–88, 1935. Disponível em: <<u>https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1935.0048></u>.

64 MAPLE, M. The superconducting transition temperature of la1 - xgdxal2. *Physics Letters A*, v. 26, n. 10, p. 513 - 514, 1968. ISSN 0375-9601. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960168908220.

65 WEST, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. [S.I.]: Wiley and Sons, 2005.

66 ARVANITIDIS, I.; SICHE, D.; SEETHARAMAN, S. A study of the thermal decomposition of baco3. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 27, n. 3, p. 409–416, Jun 1996. ISSN 1543-1916. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF02914905>.

67 JONGPRATEEP, O.; CHANSURIYA, A.; RUGTHAICHAREONCHEEP, S. Composition and particle size of reba2cu3o7-x superconductor powders synthesized by solid state reactions. *Suranaree. J. Sci. Technol.*, v. 19, n. 3, p. 155–160, 2013.

68 CHINN, R. E. Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures. [S.l.]: ASM International, 2002. 228 p. ISBN 0-87170-770-5.

69 ROCHA, J. R. Investigação dos efeitos do campo magnético no transporte no supercondutor (Hg, Re)-1223. Dissertação (Dissertação (Mestrado em Física)) — Programa de Pós-graduação em Física - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

70 KARPPINEN, M.; YAMAUCHI, H. Hole-doping routes for understanding the relationship between atomic arrangements and superconductivity properties in multi-layered copper oxides. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, n. 6, p. 589 – 599, 2000. ISSN 1466-6049. Dedicated to Prof Raveau on the occasion of his 60th Birthday. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466604900000854>.

71 HAMADNEH, I. et al. The sintering effect on the phase formation and transport current properties of smba2cu3o7-dceramic prepared from nano-coprecipitated precursors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 29, n. 3, p. 829–834, 2016. ISSN 1557-1947. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10948-015-3341-x>.

72 PASSOS, C. A. C. et al. Effects of oxygen content on the properties of the hg0.82re0.18ba2ca2cu3o8\$plus\$d superconductor. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 15, n. 8, p. 1177–1183, jun 2002. Disponível em: <<u>https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F15%2F8%2F301></u>.

73 TAKESHITA, N. et al. Zero resistivity above 150 k in $hgba2ca2cu3o8 + \delta$ at high pressure. Journal of the Physical Society of Japan, v. 82, n. 2, p. 023711, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.023711.

74 MEIJA, J. et al. Atomic weights of the elements 2013 (iupac technical report). v. 88, n. 3, p. 265–291, 2016. Disponível em: http://pubs.er.usgs.gov/publication/70178125>.

75 HUBBARD, C. R.; SNYDER, R. L. Rir - measurement and use in quantitative xrd. *Powder Diffraction*, Cambridge University Press, v. 3, n. 2, p. 74–77, 1988.

76 CHUNG, F. Quantitative interpretation of x-ray diffraction patterns, i: Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis. *J.Appl.Cryst*, v. 7, p. 513–519, 1974a.

77 ICDD, I. C. f. D. D. Powder Diffraction File PCPDF-WIN. 1998.

78 HILLIER, S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by xrd: comparison of a rietveld and a reference intensity ratio (rir) method and the importance of sample preparation. *Clay minerals*, De Gruyter, v. 35, n. 1, p. 291–302, 2000.

79 KIM, C.-J. et al. Low temperature melt process of smba2cu3o7-y using a liquid infiltration technique. *Applied Superconductivity*, v. 6, n. 2, p. 149 – 156, 1998. ISSN 0964-1807. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964180798000957>.

80 HAYNES, W. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 91. ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press Inc., 2010–2011. 3-442 p.

81 SCHINDELIN, J. et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, v. 9, n. 7, p. 676–682, 2012. ISSN 1548-7105. Disponível em: https://doi.org/10.1038/nmeth.2019.

82 RUEDEN, C. T. et al. Imagej2: Imagej for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics*, v. 18, n. 1, p. 529, 2017. ISSN 1471-2105. Disponível em: <<u>https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z></u>.

83 ARGANDA-CARRERAS, I. et al. Trainable weka segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification. *Bioinformatics*, v. 33, n. 15, p. 2424–2426, Mar 2017. ISSN 1367-4803. Disponível em: https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx180>.

84 CHAGAS, J. V. S. et al. DeterminaÇÃo de tamanho de grÃo em materiais cerÂmicos atravÉs da anÁlise computacional de imagens. *In: 74º Congresso Anual da ABM*, ABM, v. 3, n. 2, p. 2193–2199, 2019. ISSN 2594-5327.

85 BARBIERI, R. C.; CHAGAS, J. V. S.; NUNES, L. G. S. Determinação de fração volumétrica de ferrita em aços inoxidáveis duplex através do trainable weka segmentation. *In: Anais do X Encontro Científico de Física Aplicada*, p. 1–4, 2019. ISSN 2358-2359.

86 DESHPANDE, S. et al. Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering. *Surface* and Coatings Technology, v. 187, n. 1, p. 6 – 16, 2004. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<u>http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204000568></u>.

87 BREIMAN, L. Random forests. Machine Learning, v. 45, p. 5–32, 2001.

88 WOLFRAM. Mathematica 12 - Student Version. 2019.

89 GRIPA, V. L. *MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA JUNÇÃO SmBa2Cu307-d/AÇO INOXIDÁVEL 304L POR IMAGIAMENTO*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

90 CZERWONKA, J.; EICK, H. Phase relationships in the sm-ba-cu-o system at 950°c. Journal of Solid State Chemistry, v. 90, n. 1, p. 69 – 78, 1991. ISSN 0022-4596. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245969190173F>.

91 ABDEEN, W. et al. Role of improving the physical properties of sm-123 phase by adding nano-magnetic mnfe2o4. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 419, p. 354 – 362, 2016. ISSN 0304-8853. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531631143X>.

92 MIRYALA, M.; MURAKAMI, M. Effect of gd addition on the superconducting properties of (nd-sm-eu)123 system. *Applied Superconductivity*, Pergamon Press Ltd., v. 5, n. 1-6, p. 127–131, 1 1997. ISSN 0964-1807.

93 LOGRASSO, T.; SUMMERS, E. Detection and quantification of d03 chemical order in fe–ga alloys using high resolution x-ray diffraction. *Materials Science and Engineering:* A, v. 416, n. 1, p. 240 – 245, 2006. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<u>http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509305012372></u>.

94 MCQUEEN, T. M. et al. Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 k in the superconductor fe_{1.01}Se. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 057002, Jul 2009. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103. 057002>.

95 ROUVER, A. do N. Determinação da inflêencia do contorno de grão na medida da difusividade térmica em cerâmicas supercondutoras YBa2Cu3O7-d. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenheira Mecânica - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

96 JORGENSEN, J. D. et al. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in Yba₂cu₃o_{7-x}. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 36, p. 3608–3616, Sep 1987. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.3608>.

97 BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the rietveld method. J. Appl. Cryst., v. 21, p. 86–91, 1988.

Apêndices

APÊNDICE A – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A.1 MEV das amostras não polidas



Figura 41 – Imagem de MEV da amostra A1-930 sinterizada.



Figura 42 – Imagem de MEV da amostra A1-960 sinterizada.



Figura 43 – Imagem de MEV da amostra A2-930 sinterizada.



Figura 44 – Imagem de MEV da amostra A2-960 sinterizada.



Figura 45 – Imagem de MEV da amostra A3-930 sinterizada



Figura 46 – Imagem de MEV da amostra A3-960 sinterizada

A.2 MEV das amostras polidas



Figura 47 – Imagem de MEV da amostra A1-930 sinterizada preparada ceramograficamente para análise microestrutural.



Figura 48 – Imagem de MEV da amostra A1-960 sinterizada preparada para análise microestrutural.



Figura 49 – Imagem de MEV da amostra A2-930 sinterizada preparada para análise microestrutural.



Figura 50 – Imagem de MEV da amostra A2-960 sinterizada preparada para análise microestrutural.



Figura 51 – Imagem de MEV da amostra A3-930 preparada para análise microestrutural.



Figura 52 – Imagem de MEV da amostra A3-960 sinterizada preparada para análise microestrutural.

APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS BORDAS DOS GRÃOS



Figura 53 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A1-930.



Figura 54 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A1-960.



Figura 55 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A2-930.



Figura 56 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A2-960.



Figura 57 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A3-930.



Figura 58 – Distribuição do tamanho das bordas dos grãos da amostra A3-960.

APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

C.1 Amostras sinterizadas e preparadas para análise microestrutural



Figura 59 – Espectro de dispersão de energia da amostra A1-930 sinterizada.



Figura 60 – Espectro de dispersão de energia da amostra A1-960 sinterizada.



Figura 61 – Espectro de dispersão de energia da amostra A2-930 s
interizada.



Figura 62 – Espectro de dispersão de energia da amostra A2-960 sinterizada.



Figura 63 – Espectro de dispersão de energia da amostra A3-930 sinterizada.



Figura 64 – Espectro de dispersão de energia da amostra A3-960 sinterizada.



C.2 EDS das partículas de contaminante

Figura 65 – Espectro de dispersão de energia da partícula encontrada na amostra A1-930 sinterizada.



Figura 66 – EDS realizado em diversos pontos que se destacavam da matriz cerâmica. Partículas encontradas na amostra A1-930 sinterizada.

C.3 Difração de raios X dos reagentes

Os DRX dos reagente são apresentado acompanhados da comparação dos picos de difração de cada composto com as fichas cristalográficas. Foram usados para verificar a pureza dos reagentes.



Figura 67 – Difração de raios X do reagente ${\rm BaCO}_3$



Figura 68 – Fases do $BaCO_3$



Figura 69 – Difração de raios X do reagente CuO



Figura 70 – Fases do CuO



Figura 71 – Difração de raios X do reagente $\rm Sm_2O_3$



Figura 72 – Fases do $\rm Sm_2O_3$ não tratado



Figura 73 – Difração de raios X do reagente $\rm Sm_2O_3$ tratado



Figura 74 – Fases do $\mathrm{Sm}_2\mathrm{O}_3$ tratado.

Anexos

ANEXO A – CÓDIGO PARA CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DAS BORDAS DE GRÃOS

O código [47] foi escrito para o *software Wolfram Mathematica* 12.0 [88] e adaptado para esse trabalho. A finalidade do código é obter o tamanho médio das bordas dos grãos e ajustar uma função de distribuição gama sobreposta ao histograma. As medidas das bordas foram obtidas das imagens de MEV analisadas por meio da distribuição FIJI [81] do software ImageJ2 [82].

As linhas de comando são:

data1 = Import["arquivo.dat", "List"] (Importa os dados em formato de txt ou dat)

lparam
s = FindDistributionParameters[dada1,GammaDistribution[α,β]] (Retorna os parâmetros α
e β da distribuição Gamma)

 $\mu = \text{Mean}[\text{GammaDistribution}[\alpha, \beta]$. lparams] (Retorna a média dos valores)

n = Length[data] (Retorna o número total de dados da lista)

a = α /. l
params (Retorna o valor do primeiro parâmetro da distribuição, α)

b = β /. lparams (Retorna o valor do segundo parâmetro da distribuição, β)

incerteza = $(Sqrt[((((\mu * b)\hat{2})/n) + ((0.005)\hat{2}))])$ (Calcula a incerteza) (As linhas de comando

abaixo são para plotar a distribuição e a curva)

Show[Histogram[data1, Automatic, "PDF", PlotRangePadding -> Automatic],

 $Plot[PDF[GammaDistribution[\alpha, \beta]] /. lparams, x], \{x, 0, 50\},$

PlotStyle -> Thick, PlotLegends -> Placed[LineLegend[{"Distribuição Gamma"},

LegendMarkerSize -> {35, 25}, LabelStyle -> {Bold, Gray, 15}], Center]],

Frame -> {{True, True}, {True, True}},

FrameLabel -> {"Tamanho médio das bordas de grãos (μm)", "Frequência Relativa"},

LabelStyle -> Directive[Black, 14, FontFamily -> "Arial"]]