

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

WAGNER GARCIA FERNANDES

**OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO
TÉRMICO DA ELETROCERÂMICA $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Vitória
2021

WAGNER GARCIA FERNANDES

**OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO
TÉRMICO DA ELETROCERÂMICA $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos.

Vitória
2021

Ficha Catalográfica

Dados de catalogação e Publicação (CIP), Biblioteca _____, Universidade
Federal do Espírito Santo, ES, Brasil.

Fernandes, Wagner Garcia,

Otimização dos parâmetros de tratamento térmico da eletrocerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /
Wagner Garcia Fernandes. – 2021.

Orientador: Carlos Augusto Cardoso Passos.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –

Universidade Federal do Espírito Santo,

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação,

Centro Tecnológico,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), _____ de

de 2021.

1. Supercondutores de alta Tc. 2. Calcinação. 3. Sinterização. 4. Eletrocerâmicas. 5.
Microestrutura. I. Passos, Carlos Augusto Cardoso. II. Universidade Federal do Espírito
Santo. III. Título.

WAGNER GARCIA FERNANDES

**OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO
TÉRMICO DA ELETROCERÂMICA $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

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

Aprovado em de de 2021.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Augusto Passos (Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Jefferson Oliveira do Nascimento
Examinador

Prof. Dr. Jaime Alberto Sanchez Carceres
Examinador

Aos meus pais José e Dorides (*in memoriam*),
e à minha esposa Mônica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e forças para superar os desafios impostos por tal propósito.

Aos meus pais José Garcia Fernandes e Dorides Moreira (*in memoriam*) pelo seu amor, dedicação e orientação educacional.

A minha esposa Mônica por seu amor, apoio e incentivo.

A esta universidade, seu corpo docente, direção, administração, coordenação e secretaria do curso, com a confiança no mérito e na ética, obrigado por todo o suporte disponibilizado ao longo desta jornada.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), onde trabalho, aqui representado pela Coordenadoria do Curso Técnico em Mecânica do Campus Guarapari-ES, obrigado pela oportunidade.

A Alessandra Souza Vieira Santiago Borzi por sua atenção, paciência e empatia.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFES.

A Andréia Guzi Eyng por sua competência, sua presteza no atendimento e sua simpatia.

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

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Augusto C. Passos, por seu incansável trabalho junto aos mestrados, seu comprometimento com a pesquisa, suas intervenções e correções com relação às investigações desenvolvidas na pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando por procurar sempre dividir o conhecimento e por sua disposição em ajudar sempre.

Ao Paulo César Martins por seu incansável trabalho para realizar as medidas de difração de raios X e apoio no Laboratório de Fenômenos de Transporte da UFES (LFT).

Agradeço aos colegas de mestrado pelo auxílio em algumas das atividades exigidas e, principalmente, por estarmos juntos nesta caminhada.

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

RESUMO

Nesta dissertação, amostras da cerâmica policristalina do tipo $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123) foram preparadas por reação sólido-vapor. Para tal finalidade, foi realizada a mistura dos reagentes Sm_2O_3 , BaCO_3 e CuO na relação estequiométrica de 1Sm:2Ba:3Cu. O material foi então macerado em um gral de ágata por uma hora e compactado em formato cilíndrico com diâmetro de 8 mm. As pastilhas foram feitas em uma matriz de compactação com aplicação de uma pressão uniaxial de 3,0 toneladas por 5 minutos. Depois disso, elas foram submetidas a tratamento térmico em forno tubular horizontal isostático. No primeiro tratamento térmico (calcinação) para formação do precursor realizado em forno aberto, foram utilizadas duas isotermas 930 °C e 960 °C por 40 horas e resfriamento pela inércia da termodinâmica do forno. Logo após, as amostras foram maceradas, compactadas novamente e submetidas ao segundo tratamento térmico (sinterização) sob fluxo constante de oxigênio com taxa de 10 bolhas/minuto com isotermas de 960 °C e 1060 °C por período de 72 horas. Depois disto as amostras foram resfriadas até 520 °C pela inércia do forno ou com uma taxa de resfriamento de 5 °C/min e mantidas naquele patamar por 24 horas. Em seguida, foram utilizados os mesmos parâmetros de resfriamento até atingir a temperatura ambiente. As amostras foram caracterizadas por técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia e determinação de densidade aparente pelo método de Arquimedes. Os resultados dos difratogramas indicaram a predominância da fase Sm-123 com duas estruturas cristalinas: tetragonal e ortorrômbica. Além disso, surgiram fases espúrias resultantes de reação incompleta e/ou queima excessiva. Foi observado que umas das amostras, a amostra D, apresentou 62,5% de fase ortorrômbica, 24,4% de fase tetragonal e 13% de fases não identificadas. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicaram que as amostras apresentaram tamanho médio de contorno de grão entre 1,70 e 2,30 μm , exceto a amostra M, que teve valor da ordem de 10,20 μm . Por fim, as medidas de densidade relativa indicaram que são dependentes do processo de tratamento térmico e seus resultados variaram entre 79% e 96% da densidade teórica. Entretanto, nenhuma das amostras apresentou transição supercondutora acima de 77 K. Conclui-se que os tratamentos de calcinação exercem forte influência na microestrutura, na formação das fases e na densidade da cerâmica Sm-123.

Palavras-chave: Supercondutores de alta T_c . Calcinação. Sinterização. Eletrocerâmicas. Microestrutura. Densidade da cerâmica.

ABSTRACT

In this dissertation, samples of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123) polycrystalline ceramics were prepared through solid-vapor reaction. For this purpose, the mixture of Sm_2O_3 , BaCO_3 , and CuO was mixed in the stoichiometric reaction of 1Sm:2Ba:3Cu. The tablets were made in a ceramics compaction matrix with the application of a 3.0 ton, single-axle pressure for 5 minutes. After that, they were subjected to thermal treatment in a horizontal isostatic tubular oven. To obtain the precursor in an open furnace, in the first thermal treatment (calcination) we used two isotherms 930 °C and 960 °C for 40 hours and cooling through the inertial thermodynamics of the furnace. After that, the samples were macerated, compacted once more, and subjected to a second thermal treatment (sintering) under a constant oxygen flow of 10 bubbles/min with isothermals of 960 °C and 1060 °C for 72 hours. Then the samples were cooled to 520 °C through the furnace's inertia at a rate of 5 °C/min and sustained at that level for 24 hours. At that point, the same cooling parameters were used until reaching room temperature. The samples were characterized by X-ray diffraction techniques, electron scanning microscopy, energy dispersion spectroscopy, and apparent density determination by the Archimedes method. The diffractogram results indicated the predominance of the Sm-123 phase with two crystalline structures: tetragonal and orthorhombic. Besides, spurious phases resulted from incomplete reaction and/or excessive burning. It was observed that one of the samples, sample D, presented 62.5% of orthorhombic phase, 24.4% of tetragonal phase, and 13% of unidentified phases. The micrographs obtained by electron microscopy scanning indicated that the samples had an average grain boundary radius between 1.70 and 2.30 μm , except for sample M, which had a value of the order of 10.20 μm . Finally, the relative density measures indicated that they are dependent on the heat treatment process, and the results varied between 79% and 96% of the theoretical density. However, none of the samples showed a superconducting transition above 77 K. Thus, we conclude that the calcination treatments have a strong influence on the microstructure, phase formation, and density of the Sm-123 ceramic.

Keywords: High Temperature Superconductors. Calcination. Sintering. Electroceramics. Microstructure. Ceramic density.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Kamerlingh Onnes em seu laboratório de pesquisas.....	14
Figura 2 – Evolução da supercondutividade em relação à temperatura crítica (Tc)	15
Figura 3 – Modelo da estrutura cristalina de um metal e os movimentos aleatórios dos elétrons	23
Figura 4 – Comportamento de uma amostra de um material que exibe condutividade perfeita e não é supercondutor.....	26
Figura 5 – Efeito Meissner-Ochsenfeld	27
Figura 6 – Amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenoide	31
Figura 7 – Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I (A) e do tipo II (B).....	33
Figura 8 – O diagrama de fase H-T de supercondutores do tipo I e do tipo II.....	36
Figura 9 – Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em supercondutores do (a) tipo I e (b) tipo II.....	37
Figura 10 – Esquema do tratamento térmico de calcinação com patamar de temperatura de 960 °C.....	40
Figura 11 – Esquema do tratamento térmico de sinterização com patamar de temperatura de 1060 °C e 520 °C (2° TTT)	42
Figura 12 – Esquema do tratamento térmico de sinterização com patamar de temperatura de 1060°C e 520°C (2° TTT)	42
Figura 13 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')	44
Figura 14 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.....	45
Figura 15 – Difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D8 Discover	46
Figura 16 – Esquema dos componentes básicos do MEV.....	47
Figura 17 – Esquema do volume de interação MEV.....	49
Figura 18 – Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV.....	51
Figura 19 – Medida por marcação de contorno de grãos de segmentos lineares	52
Figura 20 – Sistema montado no laboratório do TRICORRMAT-UFES	55
Figura 21 – Resultados da difração de raios X para a amostra A como preparada (pó misturado).....	56
Figura 22 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica B2 Sinterizada (a) não polida e (b) polida	62
Figura 23 – Espectro amostra B2 (sinterizada)	63

Figura 24 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica M2 Sinterizada (c) não polida e (d) polida	64
Figura 25 – Espectro amostra M2 (sinterizada).....	64
Figura 26 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica Sinterizada B2 não polida.....	66
Figura 27 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica Calcinação I1 não polida.....	66
Figura 28 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica M2 Sinterizada não polida.....	67
Figura 29 – Esquema da medida da massa específica do álcool realizada em laboratório	69

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Variação da resistência elétrica de uma amostra de Hg em função da temperatura	14
Gráfico 2 – Porcentagem (%) das fases obtidas após calcinação	58
Gráfico 3 – Porcentagem (%) de fases obtidas após sinterização	59
Gráfico 4 – Comparação das fases obtidas após os tratamentos de calcinação e sinterização .	61
Gráfico 5 – Ajuste da função densidade de Distribuição Gama referente a amostra B2.....	67
Gráfico 6 – Ajuste da função densidade de Distribuição Gama referente a amostra I1	68
Gráfico 7 – Ajuste da função densidade de Distribuição Gama referente a amostra M2.....	68
Gráfico 8 – Valores médios da densidade aparente para cada amostra.....	71
Gráfico 9 – Valores médios da densidade relativa para cada amostra	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns elementos químicos e compostos supercondutores com suas respectivas temperaturas críticas	15
Tabela 2 – Massas atômicas teóricas dos elementos reagentes do supercondutor	38
Tabela 3 – Massa de cada reagente utilizado na maceração.....	39
Tabela 4 – Parâmetros para o tratamento de calcinação das amostras	40
Tabela 5 – Parâmetros de Tratamento de Sinterização das amostras	43
Tabela 6 – Resultados obtidos em porcentagem de fases tetragonal e ortorrômbica tratamento de calcinação.....	57
Tabela 7 – Resultados em porcentagem das análises de fases tetragonal e ortorrômbica do tratamento de sinterização (2º TTT).....	59

Tabela 8 – Resultado em porcentagem das fases tetragonal e ortorrômbica do tratamento de calcinação e sinterização (1 ^o TTT e 2 ^o TTT).....	60
Tabela 9 – Amostra B2 quantificação de elementos químicos.....	63
Tabela 10 – Amostra M2 quantificação de elementos químicos.....	65
Tabela 11 – Resumo do resultado do valor médio dos seguimentos lineares em micrometros das amostras B2, I1 e M2	68
Tabela 12 – Valores das densidades aparente relativas às amostras de Sm-123.....	70
Tabela 13 – Valores das densidades relativa das amostras de Sm-123.....	72
Tabela 12 – Valores das densidades aparente relativas às amostras de Sm-123.....	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	RESUMO HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	13
1.2	MOTIVAÇÃO.....	17
1.3	APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	18
1.4	JUSTIFICATIVA	20
1.5	OBJETIVOS.....	22
2	TEORIA DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	23
2.1	PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	23
2.2	PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES.....	25
2.3	EFEITO MEISSNER-OCHSENFELF.....	25
2.4	TEORIA DE LONDON	27
2.5	MODELO GINZBURG-LANDAU	30
2.5.1	Termodinâmica da Transição de Fase.....	31
2.6	SUPERCONDUTORES DO TIPO I E II.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS.....	38
3.1	PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA CERÂMICA	38
3.2	CALCINAÇÃO DO PRECURSOR.....	39
3.3	SÍNTESE DAS ELETROCERÂMICAS.....	41
3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	43
3.4.1	Lei de Bragg	44
3.4.2	Aplicação da Técnica de Difração de Raios X	45
3.4.3	Aparato Experimental Difratometro	46
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	46
3.5.1	Aparato Experimental do MEV	50
3.5.2	Preparação Metalográfica	51
3.6	TAMANHO MÉDIO DE BORDAS LINEARES DE GRÃOS.....	51
3.7	MEDIDAS DE DENSIDADE APARENTE.....	54
4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	56
4.1	ANÁLISES DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X	56
4.2	IMAGENS DE MEV E MEDIDAS DE EDS	61
4.3	TAMANHO DE BORDAS LINEARES DOS GRÃOS	65
4.4	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE.....	69

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	APÊNDICE	85
	APÊNDICE A – RESULTADOS DE DIFRATOMETRIA, PARÂMETROS DE TRATAMENTOS E ANÁLISES DAS AMOSTRAS DA ELETROCERÂMICA.....	85
	APÊNDICE B – IMAGENS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	96
	APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA E QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS	101
	ANEXOS.....	103
	ANEXO A – CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DAS BORDAS DE GRÃOS	103

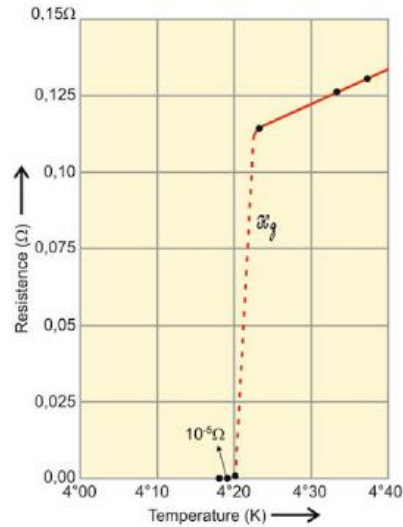
1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo introdutório apresentamos um resumo da história da supercondutividade, as motivações da comunidade científica em torno desse assunto e suas aplicações tecnológicas. No sentido de introduzir o leitor a esta dissertação, tratamos também neste capítulo da justificativa e dos objetivos da pesquisa que a antecede.

1.1 RESUMO HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE

O trabalho apresentado nesta dissertação, desenvolvido com eletrocerâmica, está relacionado com materiais supercondutores que surgiram a partir de uma demanda pela criogenia. Esta teve seu desenvolvimento a partir do início do século XVIII, e seus estudos proporcionaram as condições necessárias para se investigar fenômenos físicos a baixas temperaturas [1, 2]. Etimologicamente, a palavra criogenia resulta da junção de “crio” (frio), *krýos* na origem grega, com “genia” (produção ou origem), *génos* em grego [3]. No final do século XIX, surgiu uma demanda pela criogenia onde era necessária a aplicação de temperaturas próximas do zero absoluto para verificar propriedades elétricas de alguns metais. Então, vários pesquisadores se dedicaram a desenvolver sistemas criogênicos para atingir temperaturas cada vez menores [3, 4]. Em 1908, Heike Kamerlingh Onnes, na Holanda, conseguiu pela primeira vez liquefazer o gás hélio, acontecimento que permitiu a Onnes investigar a resistência elétrica de metais. Ele observou que o mercúrio apresentava resistência elétrica nula abaixo de 4,2 K. Os resultados obtidos por Onnes estão representados no Gráfico 1 e indicam a variação da resistência elétrica de uma amostra de Hg em função da temperatura, e o comportamento de mudança abrupta da resistência que, no caso do Hg, ocorre a 4,2 K. Esta medida foi realizada por Heike Kamerling Onnes em 1911 [5].

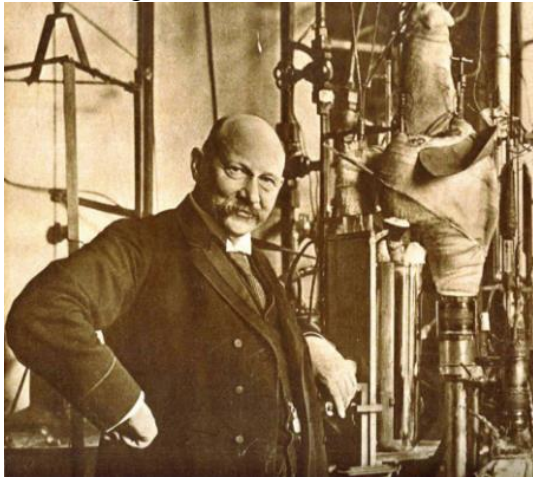
Gráfico 1 – Variação da resistência elétrica de uma amostra de Hg em função da temperatura



Fonte: [6]

A mudança da resistividade elétrica, em uma temperatura crítica (T_c), pode ser analisada como transição de fase da matéria para alguns materiais sólidos [5].

Figura 1– Kamerlingh Onnes em seu laboratório de pesquisas



Fonte: [7]

A partir dos resultados de Onnes, outras pesquisas surgiram, com elementos químicos puros e ligas metálicas, que também apresentaram bons resultados em relação às suas propriedades supercondutoras. Determinados elementos químicos puros da tabela periódica tornam-se supercondutores a baixas temperaturas. Destaca-se o nióbio, que é o elemento com maior temperatura crítica (T_c), sendo 9,2 K à pressão atmosférica [8]. Na Tabela 1 há alguns desses elementos químicos, ligas e compostos que apresentam supercondutividade e suas respectivas temperaturas críticas, representadas em ordem crescente.

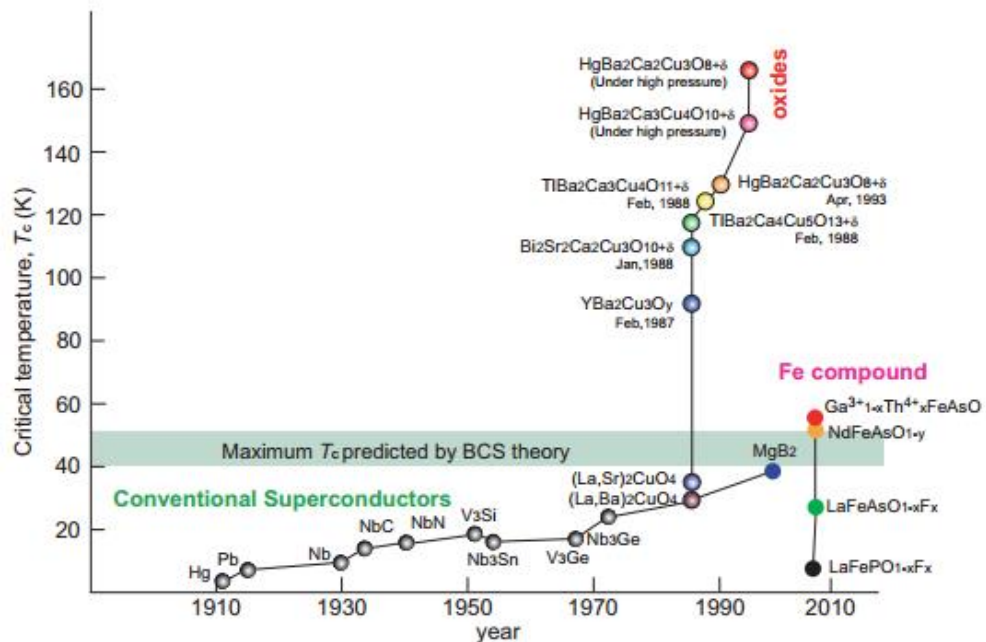
Tabela 1 – Alguns elementos químicos e compostos supercondutores com suas respectivas temperaturas críticas

Substância	Zn	Al	Fe	Sn	Hg	Nb	S	Nb ₃ Ge	O	MgB ₂	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	H
T _c (K)	0,88	1,2	2	3,7	4,1	9,3	10	23	30	38	92	300

Fonte: [8]

A seguir, apresentamos a Figura 2, que mostra a cronologia da evolução da temperatura crítica (T_c) em função do ano de descoberta a partir de 1911, a partir da qual podemos observar que os elementos e as ligas metálicas tiveram a evolução de sua (T_c) aumentada linearmente ao longo do tempo.

Figura 2 – Evolução da supercondutividade em relação à temperatura crítica (T_c)



Fonte: [9]

Além do interesse em descobrir novos materiais supercondutores, existia também a necessidade em explicar como surge o fenômeno da supercondutividade, de modo que os pesquisadores procuravam descrever teoricamente este fenômeno. Em 1933, os físicos alemães Walther Meissner e Robert Ochsenfeld descreveram supercondutores inseridos em uma região de campo magnético. O material supercondutor reagia ao campo magnético externo (H_{ext}) e apresenta uma magnetização de mesma intensidade, mesma direção e sentido contrário do campo magnético aplicado. Hoje, esse fenômeno é chamado de efeito Meissner [10]. Dois anos depois, em 1935, os irmãos Fritz e Heinz London apresentaram a descrição

com base no eletromagnetismo comparando a condutividade perfeita aos supercondutores e conseguiram fazer a previsão do efeito Meissner [11].

Em 1950, Vitaly L. Ginzburg e Lev Landau desenvolveram a teoria fenomenológica da transição de fase de um supercondutor. Esta teoria, chamada de Landau-Ginzburg, descreve as propriedades macroscópicas de um supercondutor com parâmetros termodinâmicos [12]. Posteriormente, em 1957, Alexei Abrikosov propôs que os supercondutores podem ser classificados quanto à resposta ao campo magnético aplicado: Supercondutor do Tipo I e supercondutor do Tipo II [13]. No mesmo ano, os cientistas John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer apresentaram a teoria microscópica sobre a supercondutividade. Segundo essa teoria, os elétrons formam pares (estado energético de atração) que contrariam a teoria eletromagnética, sendo estes pares de elétrons são denominados pares de Cooper [14].

Seguindo a cronologia, em 1973 o físico Bernd Theodor Matthias mostrou que o composto Nb_3Ge apresentava uma temperatura crítica de 23,9 K [15]. Este foi o recorde até a década de 1980, quando os cientistas K. A. Muller e J. G. Bednorz observaram que o composto cerâmico de LaBaCuO tem temperatura crítica de transição de 30 K [16, 17]. Este fato despertou interesse por uma nova classe de materiais que pudesse apresentar (T_c) cada vez maiores.

Neste contexto, a cerâmica do lantânio possibilitou a substituição pelo ítrio, que tem um raio atômico menor. Em 1987 Paul Ching-Wu Chu e seus colaboradores descobriram o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123). Isto permitiu que a temperatura crítica desse composto atingisse algo em torno de 92 K, de modo que ele pôde ser resfriado com nitrogênio líquido, pois esta temperatura de transição está acima da temperatura de liquefação do nitrogênio, que é de 77 K [18]. Como o nitrogênio era na época um refrigerante de preço muito menor do que o hélio, isto ampliou as possibilidades de aplicações tecnológicas. Este fato fez o custo relacionado com o supercondutor baixar [18, 19].

Com o passar dos anos apareceram outras cerâmicas, ocorrendo um crescimento ainda maior da T_c . Neste período foram descobertos outros compostos supercondutores que não possuem a estrutura Cu-O, mas suas microestruturas são em camadas também e apresentam T_c entre 50 e 60 K. Após estas descobertas, novas cerâmicas à base de Bi, Tl e Hg foram pesquisadas, e identificou-se que as temperaturas críticas desses compostos são em torno de 110, 125 e 135 K respectivamente [14]. De acordo com a temperatura crítica dos supercondutores, existe uma classificação para estes materiais. Supercondutores com temperatura crítica inferior a 30 K são classificados como supercondutores de baixa

temperatura crítica (em inglês *Low-T_c*), e os que possuem temperaturas críticas superiores a 30 K são chamados supercondutores de alta temperatura crítica (em inglês *Hig-T_c*) [20].

Recentemente foram descobertos materiais com temperaturas críticas próximas da ambiente. Um dos casos foi reportado em 2015, o sulfeto de hidrogênio com T_c igual a -70 °C ou 203 K sob pressão de aproximadamente 90 Gpa [21], e abriu a possibilidade para estudar o hidreto de lantânio cujo trabalho foi publicado em 2018, com temperatura crítica da ordem de -23 °C ou 250 K sob pressão de aproximadamente 170 Gpa [22], mas como podemos observar ambos os compostos necessitam de altas pressões hidrostáticas para atingir estes resultados. Estes acontecimentos possibilitam avanços na área da supercondutividade e novas descobertas.

1.2 MOTIVAÇÃO

Há um esforço enorme da comunidade científica em produzir cerâmicas supercondutoras com propriedades física, mecânica e química adequadas para que possam ser utilizadas em aplicações tecnológicas com sistema de refrigeração mais barato. Isto foi possível com a publicação do trabalho “Possible High- T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”, que marcou o início de uma nova era na história da supercondutividade [16]. A partir de então, as pesquisas desenvolvidas com outras cerâmicas ficaram mais acessíveis, uma vez que a temperatura crítica (T_c) dos materiais descobertos ficou acima da temperatura de liquefação do Nitrogênio (77 K) [9, 17]. No entanto, alguns desafios ainda permanecem para que as cerâmicas policristalinas sejam de fato aplicadas em grande escala.

Um dos problemas mais importantes é o processo de produção de cerâmicas policristalinas supercondutoras. Estas cerâmicas apresentam grãos com orientação randômica, são frágeis e apresentam baixa condutividade térmica. A questão principal é a não-homogeneidade de grãos em amostras policristalinas, que leva à formação de zonas fracas (*weak zones*) caracterizadas por baixos valores críticos de corrente e temperatura crítica. Estas regiões afetam as propriedades magnéticas da cerâmica supercondutora. Em outras palavras, sob uma condição de falha, há dissipação de energia quando a corrente de transporte passa pelas zonas fracas. Essa energia pode causar danos permanentes ao material supercondutor. Entretanto, estas características podem ser controladas pelo processo de tratamento térmico [23, 24].

1.3 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

O potencial de aplicação de um material supercondutor depende da otimização de alguns parâmetros, sendo eles: a temperatura crítica (T_c); o campo crítico (H_c); e a densidade de corrente crítica (J_c). Além destes parâmetros, existem outras diversas variedades que podem ser citadas [23]:

- técnicas de preparação, manuseio e estabilidade química;
- controle de tamanho de grão de supercondutores policristalinos;
- custo-benefício;
- propriedades mecânicas;
- tamanhos dos dispositivos;
- meio ambiente; e
- confiabilidade.

Uma classe de materiais supercondutores são utilizadas para desenvolver fios e bobinas para produzir campos magnéticos. E outra são utilizadas para dispositivos elétricos e eletrônicos. Alguns exemplos são os usos dos supercondutores em: dispositivo SQUID, equipamentos médicos, motores elétricos, aceleradores de partículas, meio de transporte e dispositivo de proteção.

Uma aplicação comum do supercondutor é no dispositivo chamado de SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Esse dispositivo é baseado em tunelamento de pares de Cooper através de uma barreira isolante colocada entre dois eletrodos supercondutores (junções Josephson). O mecanismo é capaz de fazer medidas com alta sensibilidade e com alta precisão. Os SQUIDs foram utilizados em diversas aplicações, incluindo a área de engenharia, equipamentos médicos, geológicos e metrológicos [25].

Considerando as bobinas supercondutoras, destaca-se sua aplicação em equipamentos de diagnóstico médico, como no caso da técnica de ressonância magnética (*Magnetic resonance imaging*), em que há a necessidade de produção de intensos campos magnéticos. Ressonância magnética é um método de diagnóstico não invasivo, no qual se aplica um grande campo magnético e ondas de rádio [26].

Outra aplicação interessante dos materiais supercondutores é no âmbito da indústria. Neste caso, destaca-se o uso nos motores elétricos, que apresentam mais eficiência do que os

motores elétricos convencionais, devido à resistência ser zero nos enrolamentos com materiais supercondutores. Essa eficiência acarreta uma constante economia de energia e torna-se um estímulo para o avanço das pesquisas tecnológicas das máquinas elétricas [27].

Os aceleradores de partículas também são um exemplo de aplicação em supercondutividade. Eles são dispositivos capazes de ceder energia às partículas subatômicas eletricamente carregadas, de maneira que essas partículas possam chegar a elevadas velocidades. Os aceleradores de partículas são utilizados para uma melhor distinção das partículas subatômicas por meio de colisões entre elas e a aplicação dos supercondutores torna-se necessária devido à necessidade da utilização de grandes campos magnéticos nesse dispositivo [28].

Outra possibilidade é usar o supercondutor para meio de transporte, neste caso é utilizada a resposta ao campo magnético externo: levitação magnética (LEVMAG ou *Magnetic Levitation* - MAGLEV). Seu funcionamento é dado pela impulsão de um campo magnético gerado a partir de uma corrente elétrica instalada dentro do veículo e nos trilhos. No MAGLEV, não ocorre nenhum contato do trem com o trilho, de modo que não existe atrito. Desta forma, a manutenção exigida apresenta um custo menor e é um meio de transporte altamente seguro [29].

Na área de sistema elétrico, o material supercondutor pode ser usado como dispositivo de proteção, isto é, um elemento de segurança quando o sistema é sujeito a falhas elétricas. Durante um surto elétrico, a corrente elétrica é muito superior à corrente nominal do sistema. Esse problema pode ser solucionado com a substituição dos equipamentos de segurança convencionais pelos limitadores de correntes de curto circuito supercondutores. Estes limitadores já estão sendo estudados e testados por diversos grupos de pesquisas e apresentam grandes benefícios quando comparados aos dispositivos elétricos de segurança convencionais. Pode-se destacar algumas vantagens [30]:

- rápido tempo de atuação – o dispositivo supercondutor atua com eficiência em meio ciclo de corrente elétrica;
- amplo período de uso – no momento em que ocorre o curto-circuito, o limitador de corrente supercondutor passa para o estado normal, acrescentando uma resistência elétrica ao sistema. E, quando ocorre a finalização do curto-circuito, o material supercondutor retorna ao seu estado com resistividade elétrica nula;

- atuam sem auxílio de sensores – alguns limitadores convencionais necessitam de sensores ou chaves para que a falta possa ser detectada e, então, ser acionada a limitação. Nos limitadores supercondutores a limitação ocorre devido à propriedade intrínseca do material em alterar o valor de sua resistividade quando submetido às altas correntes elétricas; e
- falha segura – no caso do dispositivo limitador supercondutor falhar, ele irá limitar a corrente de falta. Um defeito no sistema criogênico ou qualquer outro problema durante um curto-circuito fará com que o material transite para o estado normal e apresente resistividade diferente de zero, limitando a corrente de curto-circuito. Isto não acontece nos dispositivos de proteção convencionais.

1.4 JUSTIFICATIVA

Os supercondutores $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ são do tipo II, portanto são resistentes a altos campos magnéticos (H_c), possuem 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 $J_c \times H$ (*peak effect*) [31, 32], que são maiores no sistema SmBCO [33] que nos sistemas YBCO [34] ou outros (RE)BCO [35]. Esses picos de J_c , quando explorados, aumentam a aplicabilidade do $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 [36] e armazenamento de energia em *flywheels*[37].

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 tornam 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 (pO_2) durante a sinterização [38]. A correta escolha dessa pressão de oxigênio é muito importante, pois inibe a substituição entre os íons de Sm e Ba por causa da proximidade entre as medidas de seus raios atômicos [39, 40, 41] e promove uma densificação boa [42], características fundamentais para obter as propriedades supercondutoras.

O método usado na fabricação também exerce grande influência nas propriedades finais do supercondutor. Um dos problemas mais graves na sinterização das cerâmicas através da reação em estado sólido são as baixas resistências mecânicas. Tanto as propriedades mecânicas quanto as elétricas são muito prejudicadas pela presença de trincas e poros na matriz supercondutora. Além disso, a quebra da estequiometria é recorrente nesse tipo de processo de tratamento, 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. Uma 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*) [24]. 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 [42, 43] dependendo do teor de dopagem de O₂, 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.

Uma hipótese considerada em nosso trabalho, a estrutura tetragonal é a mais 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 com oxigenação. Uma outra hipótese proposta é que a quebra de estequiometria pode estar relacionada com a oxigenação e a taxa de resfriamento durante a sinterização [44]. Diante disso, nesse trabalho sintetizamos amostras do composto SmBa₂Cu₃O_{7- δ} pelo método convencional de reação em estado sólido, sem fase líquida envolvida, e posterior tratamento de recozimento e oxigenação. O foco é 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 e trabalhamos com fluxo de oxigênio de 10 bolhas/minuto constante para todas as amostras durante a sinterização para controlar a homogeneidade da cerâmica e o controle de crescimento dos grãos.

1.5 OBJETIVOS

Diante disso, esta dissertação tem como objetivo geral preparar o composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes parâmetros de tratamento térmico. De modo específico, investigar os parâmetros de síntese do composto, produzir cerâmicas de estruturas cristalinas com maior porcentagem de fase ortorrômbica, aumentar a densidade relativa das cerâmicas e produzir cerâmicas com tamanhos de grãos mais homogêneos. Durante os trabalhos, foram estabelecidos métodos baseados na literatura com o intuito de descobrir quais parâmetros seriam os mais adequados, para tanto, foi necessário investigar exaustivamente, estabelecer critérios para criar rotas de tratamento e estabelecer ações de controle, para que desta forma pudesse gerar uma maior eficiência na obtenção da fase supercondutora nos tratamentos de calcinação e sinterização das amostras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123). Desta forma, poderíamos obter uma maior quantidade de estruturas cristalinas com forma ortorrômbica mais próximas do ideal de 100% em massa, e assim obter as propriedades do estado supercondutor, que em conjunto com outras condições necessárias favoreça o acontecimento desse fenômeno [43].

Na presente pesquisa mostramos a influência da taxa de oxigenação durante os processos de calcinação e síntese [38, 43, 44]. Destaca-se que esta variação modificou diretamente as estruturas cristalinas e as propriedades supercondutoras das cerâmicas [38, 45, 46]. Além disso, nas isotermas que foram propostas, foi possível controlar a distribuição de tamanhos dos grãos da cerâmica policristalina do tipo Sm-123 [43, 46]. Assim, esta dissertação é apresentada da seguinte forma: capítulo 2 – fundamentação teórica da supercondutividade; capítulo 3 – materiais e métodos utilizados no trabalho; capítulo 4 – caracterização das amostras; capítulo 5 – considerações finais sobre as investigações realizadas; capítulo 6 – sugestões propostas para trabalhos futuros.

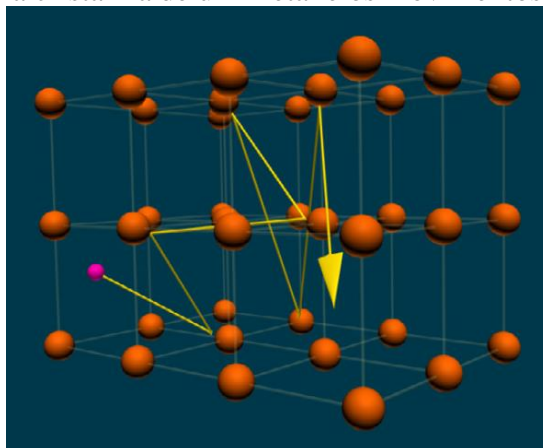
2 TEORIA DA SUPERCONDUTIVIDADE

Neste capítulo apresentamos os aspectos teóricos da pesquisa. Nesse sentido, abordamos as propriedades elétricas e as principais propriedades dos materiais supercondutores. Em seguida, falamos do efeito de Meissner-Ochsenfeld, da Teoria de London e do modelo de Guinzburg-Landau. Por fim, tratamos de distinguir os supercondutores do tipo I e do tipo II.

2.1 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 desprendidos, passando a se deslocar livremente através do metal [47]. O movimento dos elétrons de condução, sob certas condições, constitui a corrente elétrica da Figura 3.

Figura 3 – Modelo da estrutura cristalina de um metal e os movimentos aleatórios dos elétrons



Legenda: 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: [47].

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), conforme a Equação (1):

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

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 de 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 (2).

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2)$$

A constante de proporcionalidade ρ_0 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 à resistividade elétrica, os materiais podem ser classificados como condutores e isolantes. Materiais condutores, como os metais, têm 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.

Em aplicações elétricas, a resistência elétrica resulta em perda de energia através da geração de calor por efeito Joule. Quanto maior a resistividade de um material, mais intensa é a geração desse tipo de energia que, muitas vezes, é indesejável. Isso sempre foi um fator limitante das aplicações e na evolução dos componentes tecnológicos, mas, com a descoberta da supercondutividade, materiais sem resistência elétrica podem ser empregados, abrindo novas oportunidades de desenvolvimento.

2.2 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES

A supercondutividade foi observada somente após o início do século XX. O motivo para isto é muito simples: os materiais não se tornam supercondutores em condições normais. Mesmo os chamados supercondutores de "altas temperaturas" ocorrem a temperaturas muito baixas, quando comparadas à temperatura ambiente. A temperatura na qual ocorre a transição do estado normal para o estado supercondutor chama-se temperatura crítica (T_c). A propriedade mais conhecida dos materiais supercondutores é o fenômeno da resistência elétrica nula, quando o sistema é percorrido por uma corrente elétrica contínua, ou seja, após atingir a T_c , quando os materiais que possuem a característica da supercondutividade simplesmente não oferecem resistência à passagem de corrente elétrica. Contudo, se um supercondutor for submetido a uma corrente alternada de alta frequência, ocorrerá dissipação de energia, assim, o material apresentará certa resistividade mesmo abaixo da temperatura crítica [14]. Ademais, o estado supercondutor pode ser destruído quando a amostra é percorrida por uma corrente contínua superior a um determinado valor crítico. Assim, outra propriedade importante é a densidade de corrente crítica (J_c). Além da T_c e da J_c , outra característica relevante dos materiais supercondutores é o campo magnético crítico (H_c). Se um campo magnético aplicado sobre o supercondutor for suficientemente intenso, a amostra transiciona para o estado normal, com resistividade diferente de zero. O módulo do campo magnético crítico depende tanto do material como da temperatura e seu comportamento é muito influenciado por impurezas.

2.3 EFEITO MEISSNER-OCHSENFELF

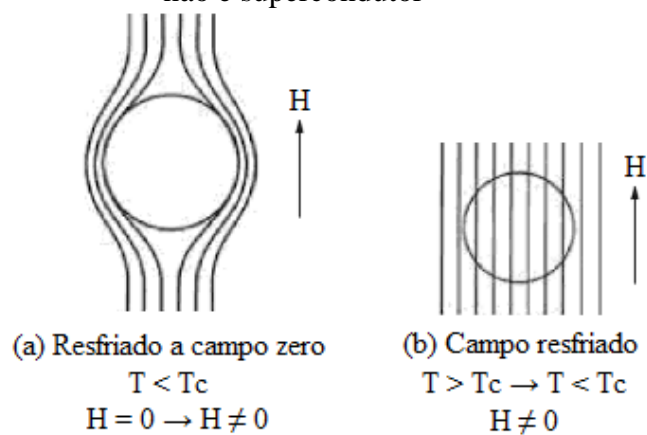
O efeito Meissner-Ochsenfeld foi apresentado em 1933. Ele surgiu em decorrência de uma amostra supercondutora ter sido resfriada concomitantemente à exclusão do fluxo magnético do seu interior abaixo da temperatura crítica. Independente da amostra estar ou não sob um campo magnético, quando a temperatura é inferior a T_c , o fluxo magnético no seu interior é sempre nulo, ou seja, a amostra apresentava o diamagnetismo perfeito. O estudo desse efeito foi considerado como um dos mais importantes do estado supercondutor. Neste estudo analisou-se o desempenho de amostras de estanho em função da temperatura e na presença de um campo magnético $H < H_c$ à temperatura ambiente e depois ocorreu a diminuição gradual da temperatura, conforme pode ser visto na Figura 4 (b).

A Figura 5 (a) apresenta a penetração do campo externo na amostra no estado normal acima da T_c . Abaixo da T_c , ocorre um contraste de comportamento esperado para um condutor perfeito, conforme visto na Figura 4 (b), foi descoberto que o campo magnético fora da amostra mudou abruptamente, expulsando completamente a indução magnética do interior, levando a um estado onde $B = 0$ (Figura 5 (b)). Esse efeito chamado de Meissner-Ochsenfeld mostra o estado correspondente à exclusão de fluxo, ou seja, $B = 0$. Surgem então supercorrentes superficiais que anulam o campo magnético no seu interior.

O campo penetra abruptamente na amostra no momento em que H ultrapassa H_c , esse episódio destrói o estado supercondutor e faz com que a amostra retorne ao seu estado normal (Figura 5 (c)). Considera-se este processo como reversível, visto que, ao reduzir o campo abaixo de H_c , o campo é repentinamente expelido, tornando a amostra supercondutora novamente. O efeito Meissner declara que um composto supercondutor é um material diamagnético.

A Figura 4 apresenta o comportamento de uma amostra de um material que exibe condutividade perfeita, porém não apresenta supercondutividade.

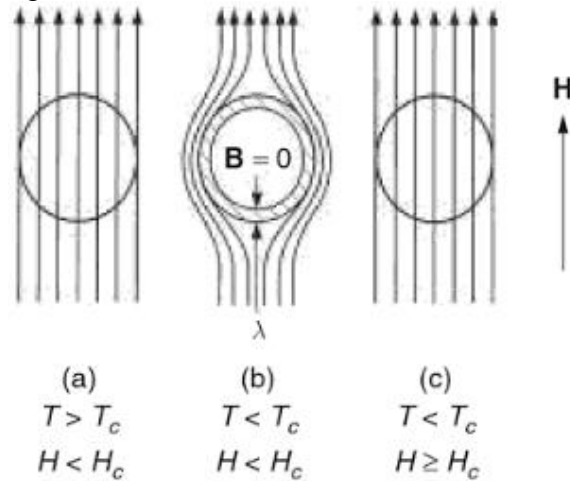
Figura 4 – Comportamento de uma amostra de um material que exibe condutividade perfeita e não é supercondutor



Fonte: [48].

Onde H = campo magnético externo.

Figura 5 – Efeito Meissner-Ochsenfeld



Fonte:[48].

O fluxo no interior de um supercondutor se dará da seguinte forma: $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, com $H < H_c$, desde que $B = 0$, $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, onde M é magnetização por unidade de volume. Um supercondutor em um campo $H < H_c$ comporta-se como uma substância perfeitamente diamagnética com permeabilidade $\mu = 0$. O Campo magnético penetra na amostra ao longo de uma pequena distância denominada de comprimento de penetração (λ). O comprimento de penetração determina também a espessura da camada superficial em que o campo magnético se anula ao penetrar no supercondutor. Nesse local, circulam as correntes superficiais [48].

2.4 TEORIA DE LONDON

A teoria dos irmãos F. e H. London apresenta um estudo indicando que no interior de um supercondutor os portadores de carga conseguem transitar livremente. A modelagem inicial surgiu a partir da condição de que somente uma fração de elétrons de condução está no estado supercondutor.

Tem-se n , n_n e n_s , que são, respectivamente, a densidade por unidade de volume total de elétrons, densidade de elétrons normais e densidade de elétrons supercondutores. A densidade total de elétrons no material é dado por: $n = n_n + n_s$. Existe uma relação de n_n e n_s com a temperatura. Com o aumento da temperatura aproximando-se da temperatura crítica (T_c), ocorre a diminuição da densidade de elétrons supercondutores. Os elétrons não encontram resistência e aceleram um campo elétrico aplicado de forma que:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{e\mathbf{E}}{m} \quad (3)$$

Onde: e = carga do elétron; m = massa do elétron; \mathbf{v} = velocidade do elétron; \mathbf{E} = campo elétrico; e $e\mathbf{E}$ = é a força sobre os superelétrons (existe somente força elétrica e não existe força resistiva).

Fazendo a multiplicação de ambos os lados da Equação 3 com a densidade dos elétrons e com a carga e é possível obter:

$$\frac{d}{dt}(n_s e \mathbf{v}) = \left[\frac{n_s e^2}{m} \right] \mathbf{E} \quad (4)$$

A partir da lei de Faraday, aplicando um campo magnético a um supercondutor, ocorrerá o aparecimento de campo elétrico na amostra. Esses campos são os responsáveis por acelerar os superelétrons que estão caminhando livremente. Dessa maneira, a partir da Equação 4, a densidade da corrente elétrica \mathbf{J}_s é dada por:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{J}_s) = \left[\frac{n_s e^2}{m} \right] \mathbf{E} \quad (5)$$

O movimento dos elétrons é governado pela segunda lei de Newton. A aceleração dos elétrons supercondutores é tida apenas pela força devido ao campo elétrico induzido. Desta forma, a segunda lei de Newton pode ser escrita como:

$$\sum \mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (6)$$

Onde: a = aceleração dos portadores de carga; e m = massa dos portadores de carga.

Os irmãos F. e H. London apresentaram o campo eletromagnético em termos de um potencial vetorial \mathbf{A} . Abaixo é apresentada a relação entre o fluxo magnético e o campo elétrico:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (7)$$

$$\mathbf{E} = - \left| \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right| \quad (8)$$

Utilizando as Equações 5 e 8 é possível obter a seguinte expressão:

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{J}_s) = - \frac{n_s e^2}{m} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] \quad (9)$$

Integrando a Equação 9 é possível obter a expressão para \mathbf{J}_s conforme mencionada abaixo:

$$\mathbf{J}_s = - \left(\frac{n_s e^2}{m} \right) \mathbf{A} \quad (10)$$

Utiliza-se a Lei de Ampère para apresentar a expressão para o campo magnético \mathbf{B} :

$$(\nabla \times \mathbf{B}) = \mu_0 \mathbf{J}_s \quad (11)$$

A partir das Equações 7 e 10 é possível eliminar \mathbf{J}_s e obter uma expressão para \mathbf{B} :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = - \frac{n_s e^2}{m} \mu_0 \mathbf{B} \quad (12)$$

Assumindo o campo ao longo da direção z , abaixo está apresentada a equação de London para o campo dentro do supercondutor ao longo da direção x :

$$\frac{d^2 \mathbf{B}(x)}{dx^2} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{B}(x) \quad (13)$$

Que tem a solução do tipo:

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}_0 \exp(-x/\lambda) \quad (14)$$

Onde: \mathbf{B}_0 = fluxo magnético e λ = profundidade de penetração London.

A equação para a profundidade de penetração (λ) é descrita por:

$$\lambda^2 = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{m}{n_s e^2} \right] \quad (15)$$

Observações importantes:

- A profundidade de penetração (λ) é inversamente proporcional à raiz quadrada de n_s e a densidade dos elétrons altera-se com a temperatura;
- De acordo com o aumento de temperatura, n_s diminui e a penetração de fluxo aumenta. T_c e n_s tendem para zero e todo o material é penetrado com campo magnético, transformando assim o supercondutor no estado normal [13].

2.5 MODELO GINZBURG-LANDAU

Esta teoria foi apresentada no ano de 1950 por Ginzburg e Landau. Por meio dela foi descrita a transição de fase supercondutora do ponto de vista termodinâmico. Ginzburg e Landau apresentaram um parâmetro de ordem Ψ que caracteriza o estado supercondutor. Esse parâmetro é uma grandeza física que determina o estado do sistema. No estado normal acima da temperatura crítica (T_c) do supercondutor, tem-se o parâmetro como zero; enquanto no estado supercondutor abaixo de T_c , tem-se o parâmetro diferente de zero. Desta forma:

$$\Psi = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \Psi(T) \neq 0 & T < T_c \end{cases} \quad (16)$$

O parâmetro Ψ relaciona-se com a densidade dos superelétrons através de $|\Psi|^2$.

2.5.1 Termodinâmica da Transição de Fase

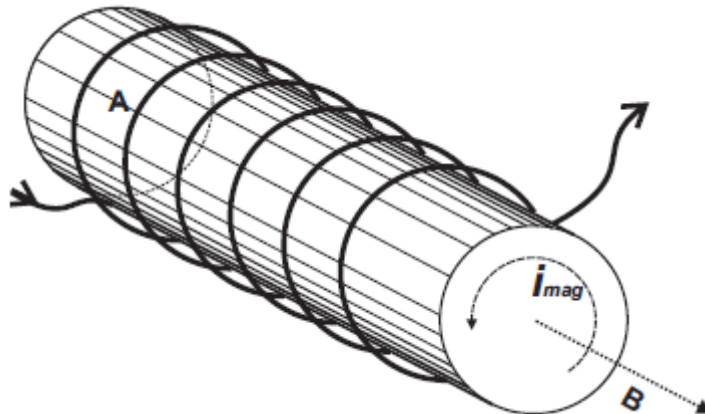
A Figura 6 apresenta uma amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenoide. Existem algumas variáveis como o campo de intensidade magnética (\mathbf{H}) e a magnetização (\mathbf{M}), considerando uma amostra cilíndrica supercondutora com área de $A = \pi r^2$ e comprimento L em uma direção z . O volume é tido como $V = AL$. Sabe-se que existe um supercondutor no interior de solenoide, em que este possui raios = X e comprimento L . Suas espiras estão espaçadas no mesmo formato de tamanho.

Por meio da Lei de Ampère ($\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = NI$), encontra-se o campo aplicado na amostra:

$$\mathbf{H} = \frac{N}{L} I \mathbf{e}_z \quad (17)$$

Onde: N/L = número de voltas por metro; I = corrente; e \mathbf{e}_z = vetor unitário ao longo do eixo do cilindro.

Figura 6 – Amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenoide



Fonte: [41].

O trabalho total realizado (dW), de acordo com o aumento da corrente I para $I + dI$ será dado por:

$$dW = -NEI dt$$

$$dW = +N \frac{d\Phi}{dt} I dt$$

$$dW = +NI d\Phi$$

$$dW = +NAI dB$$

$$dW = +NVH \cdot d\mathbf{B}$$

$$dW = +\mu_0 V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}) \quad (18)$$

$\mathcal{E} = -d\Phi/dt$ é a *f.e.m* induzida pela mudança do fluxo magnético total (Φ) através da amostra.

Com a identidade $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{M} + \mathbf{H})$ é possível descrever a Equação 18.

Onde: $d\mathbf{M} \rightarrow$ trabalho magnético realizado na amostra supercondutora; $d\mathbf{H} \rightarrow$ trabalho da autoindutância da bobina.

Caso não exista a amostra no interior da bobina, ainda assim será considerável esta variável. Nesse caso, existe a necessidade de descobrir o trabalho realizado somente sob o supercondutor, então o termo $d\mathbf{H}$ pode ser desprezado.

Como se trata de um tratamento termodinâmico em um supercondutor, utiliza-se a primeira Lei da Termodinâmica:

$$U = Q - W$$

$$dU = TdS + \mu_0 V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H})$$

$$dU = TdS + \mu_0 V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (19)$$

Onde: U = energia interna total; TdS = energia térmica; T = temperatura; S = entropia; e $\mu_0 V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}$ = trabalho atingido pela autoindutância do solenoide, nesse caso deverá ser desprezado.

Alguns parâmetros como a magnetização e a entropia (S) não são possíveis de medir nos laboratórios. Sendo assim, torna-se necessária a mudança de variável usando a energia livre de Gibbs e, em termos de G , é possível calcular a entropia e magnetização:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad (20)$$

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{\mu_0 V} \frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}} \quad (21)$$

Logo,

$$dG(T, H) = -SdT - \mu_0 \mathbf{V} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + (-\mu_0 V d\mathbf{H} - TdS + dU) \quad (22)$$

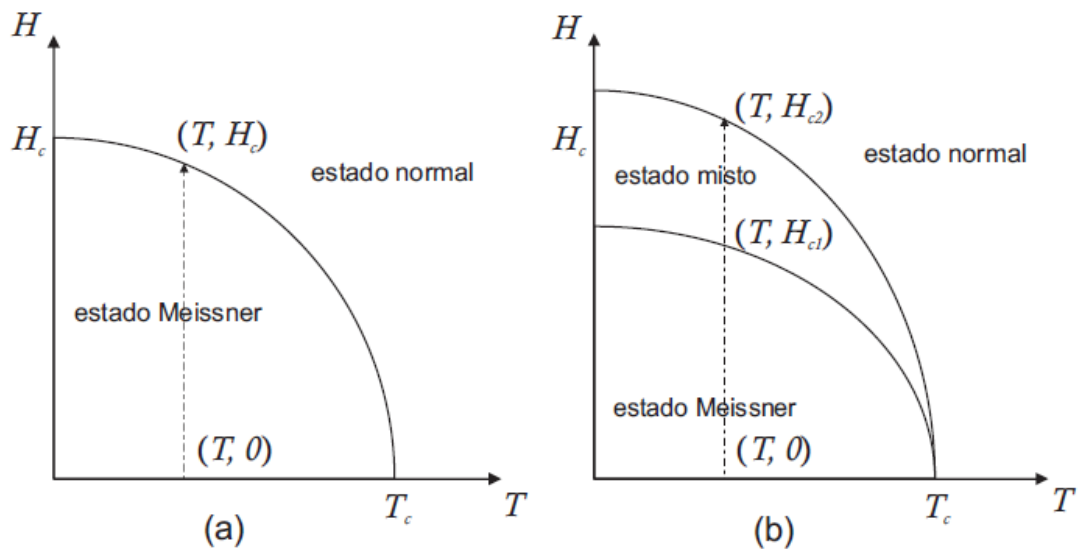
Como $dU = \mu_0 V d\mathbf{H} + SdT$, o termo entre os parênteses da Equação 22 é zero, desta forma:

$$dG = -SdT - \mu_0 \mathbf{V} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (23)$$

$G(T, H)$ é na maioria das vezes a quantidade termodinâmica ideal para trabalhar, uma vez que T e H são as variáveis geralmente controladas experimentalmente.

Com a Figura 7 é possível entender o comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I e tipo II.

Figura 7 – Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I (A) e do tipo II (B)



Fonte: [49].

A energia livre de Gibbs permite calcular a diferença de energia livre entre o estado supercondutor (G_s) e o estado normal (G_n). Considere o H e o T no diagrama de fase de um

supercondutor de tipo I, como posteriormente mostrado na Figura 8. Podemos avaliar a mudança na energia livre de Gibbs no estado supercondutor integrando-se ao longo da linha vertical desenhada. Nesta linha $dT = 0$, e assim tem-se claramente a partir da Equação 21 a seguinte expressão:

$$G_s(T, H_C) - G_s(T, 0) = \int_0^{H_C} dG = -\mu_0 V \int_0^{H_C} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \quad (24)$$

O subscrito s dita que $G(T, H)$ está no estado supercondutor.

Pelo efeito Meissner, $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, em um supercondutor do tipo I:

$$G_s(T, H_C) - G_s(T, 0) = \mu_0 \frac{H_C^2}{2} V \quad (25)$$

Observando o campo crítico (H_C), na Figura 8, em que o estado normal e o estado supercondutor estão em equilíbrio termodinâmico. O equilíbrio entre as fases implica que as duas energias livres de Gibbs são iguais, havendo assim um equilíbrio termodinâmico:

$$G_s(T, H_C) = G_n(T, H_C) \quad (26)$$

No estado normal $\mathbf{M} = 0$. Portanto quando $H_C \rightarrow 0$, a energia livre de Gibbs será dada por:

$$G_n(T, H_C) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \int_0^{H_C} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = 0 \quad (27)$$

Torna-se possível encontrar a diferença entre a energia de Gibbs no estado supercondutor e no estado normal:

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \frac{H_C^2}{2} \quad (28)$$

O potencial de Gibbs para o estado supercondutor é menor, por isso o estado é estável, ou seja, ocorreu a diminuição da energia livre de Gibbs devido a $\Delta G < 0$.

A quantidade $\mu_0 V \frac{H_C^2}{2}$ é a energia de condensação. É uma medida do ganho em energia livre por unidade de volume no estado supercondutor em comparação com o estado normal à mesma temperatura [15].

Conforme mencionado anteriormente:

$$G_s(T, H_C) = G_n(T, H_C) \quad (29)$$

$$dG_s(T, H_C) = dG_n(T, H_C) \quad (30)$$

Com uma visão relacionada à entropia e utilizando a mesma igualdade da equação anterior, chega-se a seguinte equação:

$$S_s - S_n = \mu_0 V H_C \cdot \frac{dH_C}{dT} \quad (31)$$

O termo $\frac{dH_C}{dT}$ é menor que zero. Sendo assim, a entropia do estado supercondutor é menor que a do estado normal. Existe gasto de energia entre as fases na transição à temperatura constante, sendo essa uma transição de primeira ordem. Na temperatura crítica T_C , onde $H_C = 0$, teremos:

$$\Delta Q = T(S_s - S_n) < 0 \quad (32)$$

É possível observar que não ocorre gasto de energia entre duas fases, tornando uma transição de segunda ordem [43].

2.6 SUPERCONDUTORES DO TIPO I E II

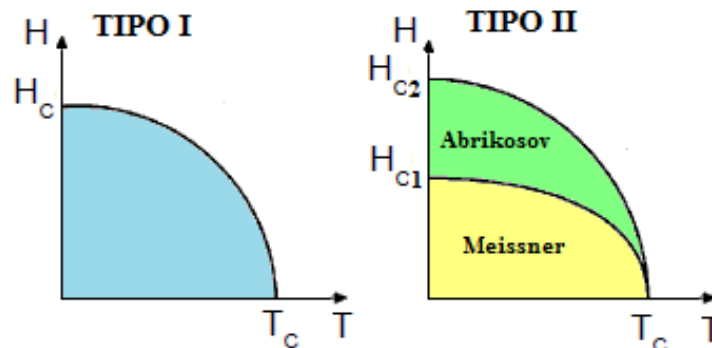
Os materiais supercondutores dividem-se em duas categorias: supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II. Sua principal particularidade está na transição de fase, que é a

condição de transformação que um material possui de mudar de um estado não supercondutor para o tão esperado estado supercondutor.

A principal característica do tipo I é que ele apresenta o efeito Meissner enquanto é resfriado abaixo de T_c . Os supercondutores do tipo I possuem uma transição rápida entre o estado normal e o estado supercondutor. Supercondutores do tipo I são compostos por metais puros e, como possuem também baixos valores de H_c e T_c , esses materiais acabam sendo difíceis de serem utilizados [50].

A Figura 8 apresenta o diagrama de fase H-T dos supercondutores do tipo I e do tipo II. Entre H_{c1} e H_{c2} , o supercondutor está numa condição chamada de estado misto e neste ponto o efeito Meissner é parcial. Esses dois campos (H_{c1} e H_{c2}) são tidos como os campos críticos nos supercondutores do tipo II [51].

Figura 8 – O diagrama de fase H-T de supercondutores do tipo I e do tipo II



Legenda: Em supercondutores de tipo II, a fase abaixo de H_{c1} é normalmente denominada estado de Meissner, enquanto a fase entre H_{c1} e H_{c2} é o estado de Abrikosov ou estado misto.

Fonte: [51].

No interior do supercondutor do tipo I, o campo B permanece zero até o momento em que a supercondutividade é extinta. Isto ocorrerá no campo crítico (H_c).

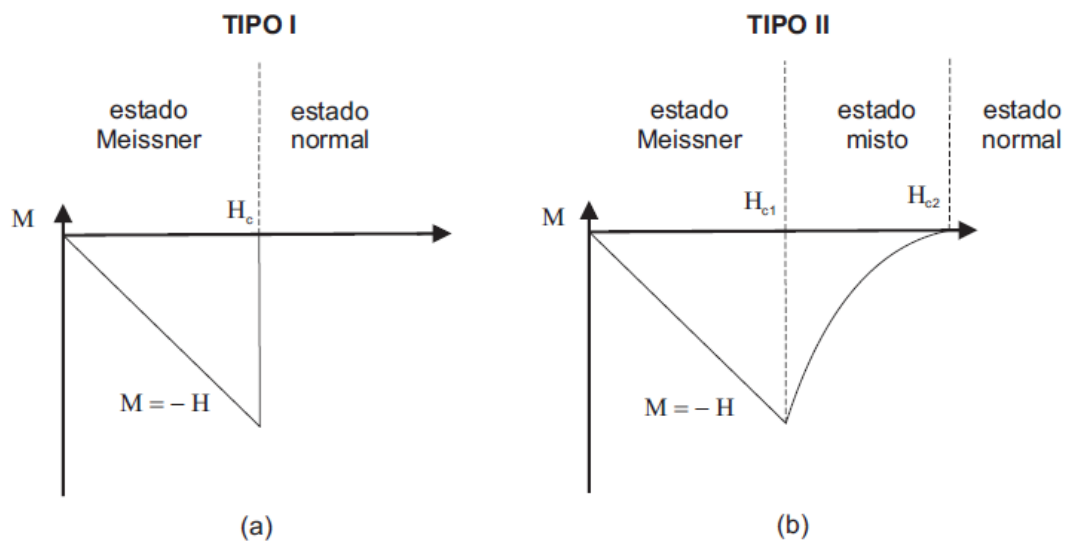
A Figura 9 apresenta o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em ambos os supercondutores (tipo I e II). A magnetização corresponde a $M = -H$ para todos os campos menores que H_c , e então torna-se zero (ou muito próximo de zero) para campos acima de H_c .

Em um supercondutor do tipo II, existem dois campos críticos H_{c1} (campo crítico inferior) e H_{c2} (campo crítico superior). Em valores pequenos do campo aplicado H , o efeito

Meissner governa a condição de $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, sendo que não há densidade de fluxo magnético dentro da amostra $\mathbf{B} = \mathbf{0}$, em que \mathbf{M} é a magnetização e \mathbf{H} são os campos externos. Portanto, no supercondutor do tipo II, quando o campo ultrapassa H_{c1} , o fluxo magnético começa a adentrar no supercondutor, sendo assim \mathbf{B} será $\neq 0$, e \mathbf{M} estará mais próximo de zero do que o valor de Meissner de $-\mathbf{H}$.

Com o aumento do campo \mathbf{H} , ocorre também um aumento gradativo da densidade do fluxo magnético. A supercondutividade é extinta em $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ e H_{c2} . Detalhes são vistos na Figura 9 [15].

Figura 9 – Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em supercondutores do (a) tipo I e (b) tipo II



Fonte: [49].

O supercondutor poderá sofrer uma transição para o estado normal quando o campo magnético aplicado for igual a H_{c2} . A explicação física da fase termodinâmica entre H_{c1} e H_{c2} foi dada por Abrikosov.

3 MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

A preparação do precursor e a síntese do material cerâmico na produção das amostras deste trabalho estão descritos nos tópicos a seguir: processo de preparação da cerâmica Sm-123; calcinação do precursor; síntese das eletrocerâmicas; difração de raios X; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); tamanho médio das bordas lineares dos grãos; medidas de densidade aparente.

3.1 PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA CERÂMICA

As amostras de Sm-123 utilizadas neste trabalho foram preparadas no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Para tanto, foi utilizada a técnica de reação de estado sólido. Os componentes reagentes usados no processo de obtenção dos precursores foram os óxidos CuO e Sm₂O₃ e o carbonato BaCO₃. Na estequiometria das reações foi usada a seguinte proporção:



Tabela 2 – Massas atômicas teóricas dos elementos reagentes do supercondutor

Elemento	Massa molar
Cu	63,546 g/mol
Ba	137,327 g/mol
O	15,999 g/mol
Sm	150,36 g/mol
C	12,01 g/mol

Fonte: [autor].

Onde:

$$1 \text{ mol de Sm}_2\text{O}_3 = 2.(150,36) \text{ g} + 3.(15,999) \text{ g} = 348,717 \text{ g};$$

$$1 \text{ mol de BaCO}_3 = 137,327 \text{ g} + 12,01 \text{ g} + 3.(15,999) \text{ g} = 197,334 \text{ g e}$$

$$1 \text{ mol de CuO} = 63,546 \text{ g} + 15,999 \text{ g} = 79,545 \text{ g}.$$

A massa total dos reagentes utilizada na maceração foi de 2,0 g. Desta forma, tornou-se necessário encontrar um fator (**f**) que indica qual a massa ideal de cada reagente:

$$\frac{\frac{1}{2}(348,717)}{f} + \frac{2(197,334)}{f} + \frac{3(79,545)}{f} = 2,0 \quad (34)$$

$$f = 403,8308$$

Com o valor do fator **f**, encontrou-se a massa de cada reagente utilizado na maceração. A fração mássica ideal dos compostos reagentes que formam a cerâmica é mostrada na Tabela 3 a seguir, cujo cálculo foi obtido a partir das massas molares teóricas dos elementos que participam da reação.

Tabela 3 – Massa de cada reagente utilizado na maceração

Reagente	Massa
Sm_2O_3	0,4318 g
BaCO_3	0,9769 g
CuO	0,5907 g

Fonte: [autor].

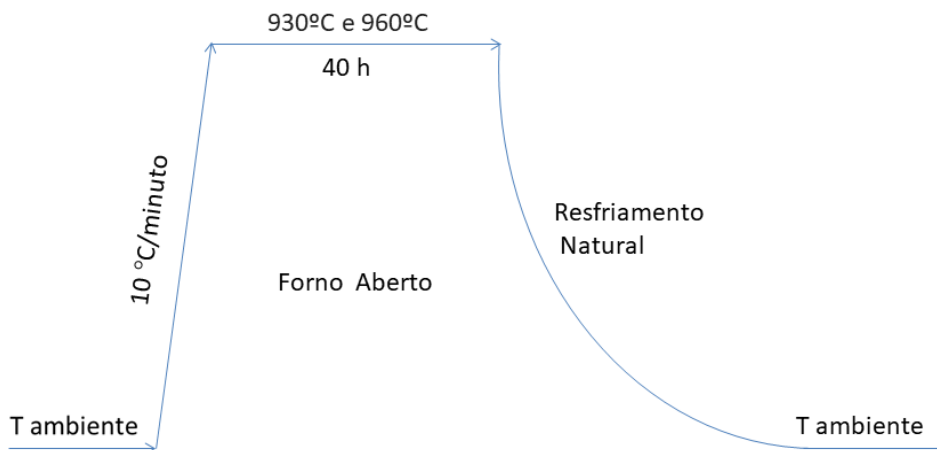
3.2 CALCINAÇÃO DO PRECURSOR

A maceração dos reagentes foi feita em um almofariz de ágata por uma hora até a completa homogeneização. O material misturado foi compactado utilizando uma matriz em formato cilíndrico com 8 mm de diâmetro e foi aplicada uma pressão uniaxial de 0,5 tonelada por 30 segundos, a qual foi aumentada até atingir 5,0 toneladas, permanecendo assim por 5 minutos. Após a compactação, as amostras pastilhadas em forma de disco cilíndrico foram nomeadas em ordem alfabética com letras maiúsculas e inseridas no forno tubular horizontal da marca EDG modelo EDG10PS, disponível no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT) da UFES para início do tratamento térmico. Esta etapa do 1º TTT é chamada de calcinação e tem o propósito de obter a fase precursora e retirar o carbono da estrutura do composto.

O tratamento foi determinado pelos seguintes parâmetros: taxa de aquecimento a partir da temperatura ambiente de 10 °C/min, mantido em um patamar de temperatura entre 930 °C e 960 °C por um período de tempo de 40 h, seguido de resfriamento natural realizado pela

inércia do forno até a temperatura ambiente em forno desligado e aberto. O esquema apresentado na Figura 10 resume o processo de calcinação da cerâmica Sm-123.

Figura 10 – Esquema do tratamento térmico de calcinação com patamar de temperatura de 960 °C



Fonte: [autor].

Uma pequena quantidade de amostras apresentaram rachaduras e/ou manchas claras, assim como ocorrência de fusão (fixação) das mesmas na navícula causando perda de massa após o 1º TTT. As amostras escolhidas para o 2º TTT receberam o índice 1 após a letra correspondente, portanto, as amostras A1, B1, I1, K1, L1 e M1 foram escolhidas para o tratamento de sinterização e, após este tratamento, receberam o índice 2.

Na Tabela 4 encontram-se os parâmetros usados nas calcinações das amostras estudadas.

Tabela 4 – Parâmetros para o tratamento de calcinação das amostras

PARÂMETROS DE TRATAMENTO						
Amostras	Tipo tratamento	Taxa aq. °C/min.	Fluxo de o2	T (°c)	t (h)	Resfriamento
A1	1º TTT- Calcinação	10	Sem Fluxo de O2	930 °C	40	Natural
B1	1º TTT- Calcinação	10	Sem Fluxo de O2	930 °C	40	Natural
C	1º TTT- Calcinação	10	Sem Fluxo de O2	930 °C	40	Natural
D	1º TTT- Calcinação	10	Sem Fluxo de O2	960 °C	40	Natural
E	1º TTT- Calcinação	10	O2 - 10 bolhas / min.	930 °C	40	Natural
F	1º TTT- Calcinação	10	O2 - 10 bolhas / min.	960 °C	40	Natural
G	1º TTT-	10	O2 - 60 bolhas /	930 °C	40	Natural

	Calcinação	°C/min.	min.			
H	1° TTT- Calcinação	10	O2 - 60 bolhas / min.	960 °C	40	Natural
II	1° TTT- Calcinação	10	Sem Fluxo de O2	960 °C	40	Natural
J	1° TTT- Calcinação	10	O2 - 10 bolhas / min.	960 °C	40	Natural
K1	1° TTT- Calcinação	10	Sem Fluxo de O2	960 °C	40	Natural
L1	1° TTT- Calcinação	10	Sem Fluxo de O2	960 °C	40	Natural
M1	1° TTT- Calcinação	10	O2 - 10 bolhas / min.	960 °C	40	Natural

Fonte: [autor].

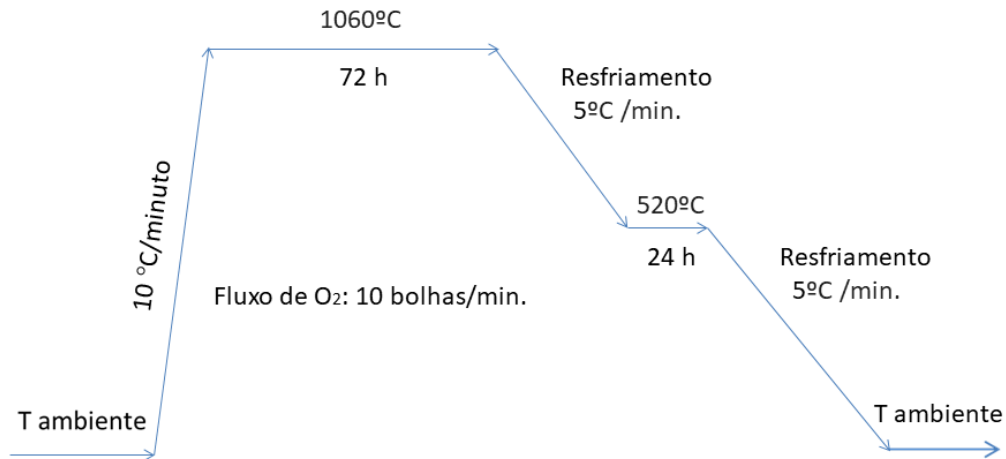
3.3 SÍNTESE DAS ELETROCERÂMICAS

A sinterização é o processo mais utilizado na produção de cerâmicas supercondutoras policristalinas. É realizada através do aquecimento do material em altas temperaturas, após ser prensado. Durante a sinterização, os grãos finos do material são transformados em um grupo policristalino; isso ocorre a uma temperatura sempre abaixo do ponto de fusão dos grãos. O processo de sinterização é realizado em uma temperatura superior à temperatura do processo de calcinação. Através do aumento da temperatura, ocorre a elevação da velocidade de reação induzindo novas fronteiras dos grãos [24, 42, 44]. Esse processo é um dos responsáveis pela compactação dos grãos e poros da estrutura final, sendo assim, é um fator importante no comportamento das propriedades supercondutoras [24, 42, 44].

Após as amostras serem retiradas do forno, o material precursor foi novamente macerado com o objetivo de homogeneização do pó, a seguir, foi recompactado como descrito na seção anterior. Com o propósito de ter uma quantidade suficiente de amostras, foram produzidas pastilhas das amostras com a finalidade de realizar as medidas de caracterização posteriormente. Na etapa seguinte, elas foram levadas ao forno, e iniciou-se o tratamento térmico para o processo de síntese do material. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente a uma taxa de 10 °C/min até atingir uma temperatura entre 960 °C e 1060 °C. Nessas isotermas, o tempo de tratamento foi de 72 h (as amostras permaneceram neste patamar de temperatura referenciado por este tempo). Em seguida, ocorreu o resfriamento das amostras em uma rampa de descida de 5 °C/minuto ou através da inércia do forno até atingir 520 °C, permanecendo assim por mais 24 h. Nesta etapa do tratamento deve acontecer a interpenetração do oxigênio com maior intensidade na cerâmica. Este fenômeno depende fortemente do fluxo de oxigênio e da velocidade de resfriamento. As amostras foram

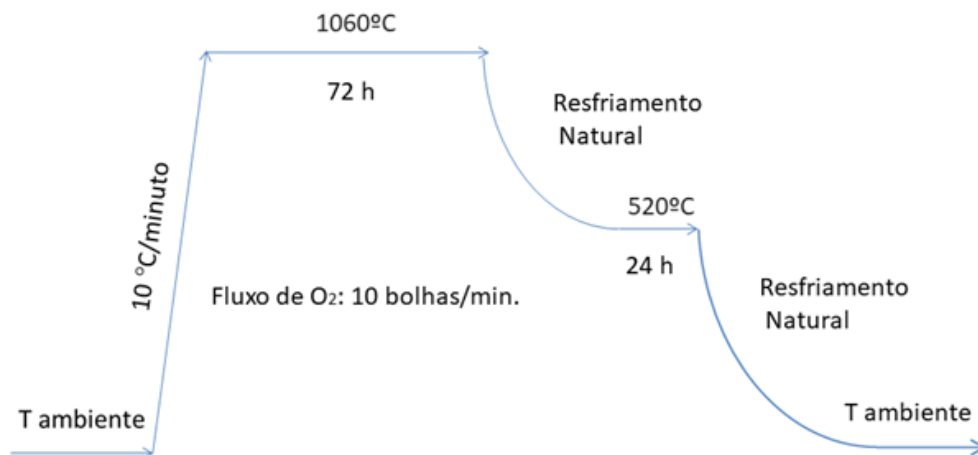
colocadas e retiradas do forno a uma temperatura ambiente de 23 °C. Os esquemas da Figura 11 e Figura 12 resumem o processo de sinterização da cerâmica Sm-123 das amostras investigadas.

Figura 11 – Esquema do tratamento térmico de sinterização com patamar de temperatura de 1060 °C e 520 °C (2° TTT)



Fonte: [autor].

Figura 12 – Esquema do tratamento térmico de sinterização com patamar de temperatura de 1060°C e 520°C (2° TTT)



Fonte: [autor].

Para saber a influência dos parâmetros de sinterização, modificamos somente a taxa de resfriamento da cerâmica Sm-123. Na Tabela 5 estão descritos os parâmetros usados na sinterização das nossas amostras.

Tabela 5 – Parâmetros de Tratamento de Sinterização das amostras

PARÂMETROS DE TRATAMENTO									
Amostras	Tipo tratamento	Taxa aquecimento	Fluxo de O ₂	T (°C)	t (h)	Resfriamento	T (°C)	T (h)	Resfriamento
A2	2° TTT Sinterização	10 °C/min.	O ₂ 10 bolhas /min.	930 °C	72	5 °C /minuto até 520 °C	520 °C	24	5 °C /minuto até Temp. Amb.
B2	2° TTT Sinterização	10 °C/min.	O ₂ 10 bolhas /min.	106 0 °C	72	NATURAL até 520 °C	520 °C	24	NATURAL até Temp. Amb.
I2	2° TTT Sinterização	10 °C/min.	O ₂ 10 bolhas /min.	106 0 °C	72	NATURAL até 520 °C	520 °C	24	NATURAL até Temp. Amb.
K2	2° TTT Sinterização	10 °C/min.	O ₂ 10 bolhas /min.	106 0 °C	72	NATURAL até 520 °C	520 °C	24	NATURAL até Temp. Amb.
L2	2° TTT Sinterização	10 °C/min.	O ₂ 10 bolhas /min.	106 0 °C	72	NATURAL até 520 °C	520 °C	24	NATURAL até Temp. Amb.
M2	2° TTT Sinterização	10 °C/min.	O ₂ 10 bolhas /min.	106 0 °C	72	NATURAL até 520 °C	520 °C	24	NATURAL até Temp. Amb.

Legenda: o índice 2 na nomenclatura das amostras representam o segundo tratamento.

Fonte: [autor].

A metodologia utilizada para acompanhar o processo de produção e verificar as composições formadas nas amostras está descrita nas seções a seguir. A metodologia é composta das seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), contagem do tamanho médio de bordas dos grãos, espectroscopia eletrônica por dispersão de energia (EDS), medidas de massa, cálculo de densidade aparente com uso do método de arquimedes, e cálculo da densidade relativa pelo método aditivo proporcional às fases encontradas. Cada uma das técnicas estão descritas nas seções seguintes.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Neste trabalho, as amostras em pó foram submetidas à difração de raios X para identificar a formação de fases. A fim de comparar os resultados, os produtos da calcinação e sinterização foram macerados separadamente em um almofariz de ágata e peneirados mecanicamente de modo a obter partículas com dimensões reduzidas e granulometria da ordem de 100 µm.

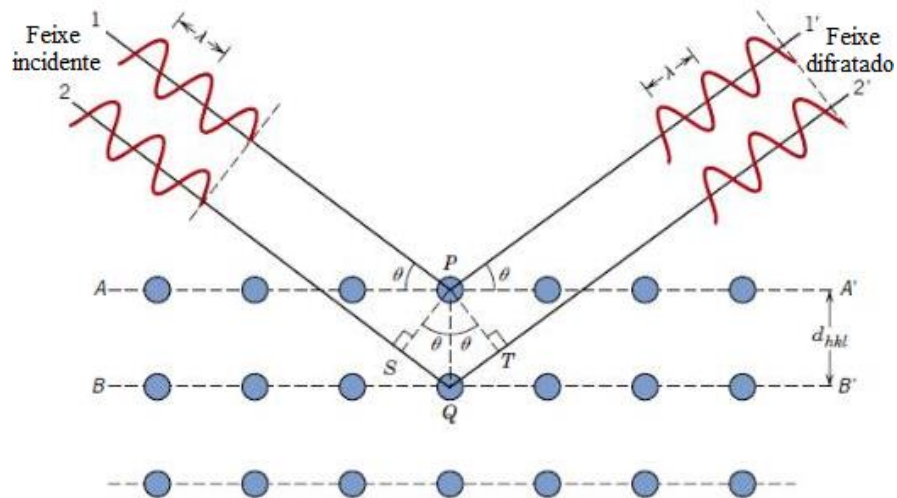
O ensaio de DRX consiste em incidir um feixe de raios X com comprimento de onda λ (definido) sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (existência de periodicidade do arranjo cristalino); cada átomo é uma fonte de emissão esférica de radiação.

Assim, se as ondas eletromagnéticas estiverem em fase, ocorrerão padrões de interferências construtivos e destrutivos. Para descrever o fenômeno, utilizamos a Lei de Bragg.

3.4.1 Lei de Bragg

O fenômeno de difração ocorre quando uma onda (feixe de fótons de raios X) incide sobre uma superfície plana. Os raios X utilizados nesta dissertação são de altas energias e comprimentos de onda curtos (1,54184 Angstroms). Uma quantidade de feixe se dispersa em todas as direções pelos elétrons de cada íon da cerâmica, conforme está representado na Figura 13 [52].

Figura 13 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')



Fonte: [52].

Tomando como base os dois planos de átomos paralelos A-A' e B-B', considera-se que eles estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} e neles contêm os mesmos índices de Miller, h , k e l . Existem dois raios neste feixe, nomeados como 1 e 2, e são espalhados pelos átomos P e Q. Quando a diferença entre as dimensões das trajetórias 1-P-1' e 2-Q-2' ($\overline{SQ} + \overline{QT}$) forem iguais a um número inteiro (n) de comprimento de onda, ocorrerá interferência dos raios dispersos 1' e 2', devido a um ângulo θ em relação aos planos. A Equação 35 abaixo representa a lei de Bragg [52]:

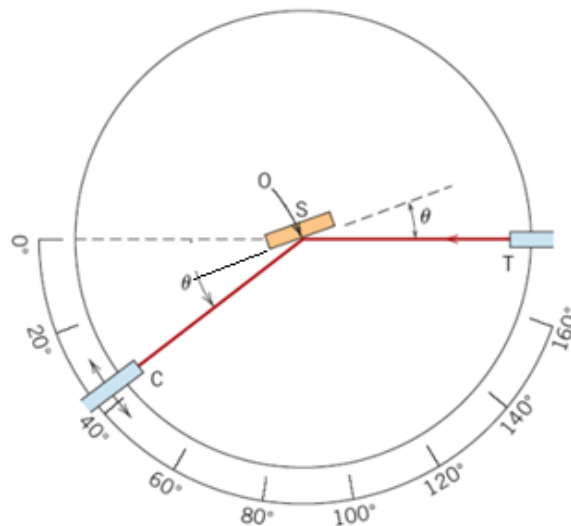
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (35)$$

Onde: n = ordem da reflexão; λ = comprimento de onda; d_{hkl} = distância interplanar; e θ = ângulo de incidência.

3.4.2 Aplicação da Técnica de Difração de Raios X

A principal aplicação desta técnica é na determinação da estrutura cristalina da substância e quantificação de fases. Assim, é necessário uma configuração instrumental para obter aquelas informações. A Figura 14 apresenta o diagrama esquemático de um difratômetro [31] em que o feixe incidente e o feixe espalhado estão contidos no mesmo plano. Na configuração desta dissertação, as posições do feixe incidente e do detector variaram a posição angular de 5° a 80° .

Figura 14 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X



Legenda: T = fonte dos raios X; S = amostra; C = detector; e O = eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram.

Fonte: [52].

3.4.3 Aparato Experimental Difratorômetro

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento da marca Bruker modelo D8 Advance que está disponível no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciências Exatas (CCE) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Figura 15 – Difratorômetro de raios X da marca Bruker modelo D8 Discover



Fonte: [53].

Foram usados os seguintes parâmetros de medidas: intervalo de medidas angulares 2θ de 5° a 80° , com um passo de 0,01 e radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), tamanho da fenda (slit) de 0,5 e lentes divergentes.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

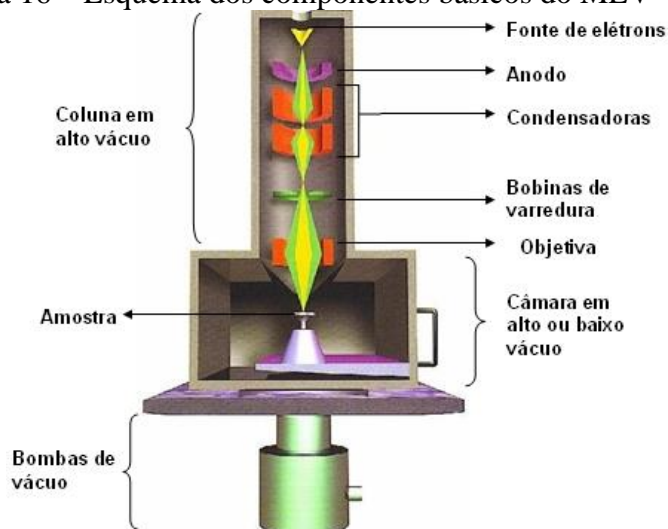
As análises microestruturais de nossas cerâmicas foram realizada por um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Este equipamento produz feixe de elétrons como fonte de “iluminação”. O aparelho utilizado nesta dissertação permite ampliação máxima de 300.000 vezes [54]. No caso particular desta dissertação, as amostras têm aparência tridimensional, que ocorre devido à grande profundidade de campo do microscópio.

O MEV apresenta basicamente uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons aterrado) adaptada a uma câmara de amostra, da unidade de varredura do sistema de detectores e vácuo, além do sistema de visualização por imagem, Na coluna ótico-eletrônica

está localizado o canhão de elétrons que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras colimam o feixe de elétrons primários para que o feixe seja orientado através de bobinas de deflexão de modo a varrer a superfície da amostra. Toda a coluna deve estar sob vácuo e, durante a emissão do feixe de elétrons, o vácuo primário é em torno de 10^{-3} Torr, e para o vácuo secundário cerca de 10^{-6} Torr. No final, o sinal recebido pelo detector é utilizado para modular o brilho no monitor, o que permite a observação.

O MEV convencional (Figura 18) funciona a partir do lançamento de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, e a varredura é diretamente relacionada com este feixe incidente. O aparelho apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo, conforme vistos na Figura 16 [54].

Figura 16 – Esquema dos componentes básicos do MEV



Fonte: [54].

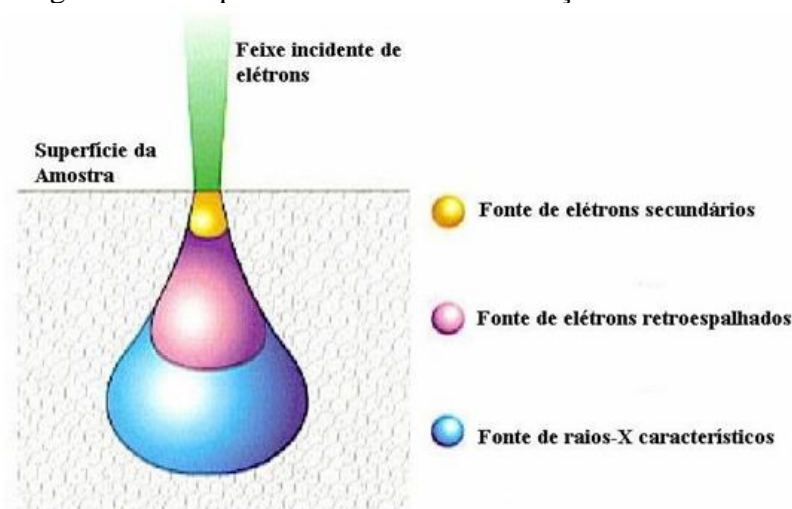
Nesse aparato, as bobinas de deflexão são responsáveis pelo direcionamento do feixe; através dele é feita a varredura da superfície da amostra. Diversos aparelhos utilizam como fonte de elétrons o filamento de tungstênio (W) aquecido porque o custo é mais baixo. A faixa de operação de tensões de aceleração varia de 1 a 50 kV. O aceleração do feixe é dado através da alta tensão formada entre o filamento e o ânodo. Posteriormente, ocorre a focalização da amostra pelas lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. A partir da ligação do feixe com a amostra, são formados elétrons e fótons, coletados pelos detectores, sendo, ao final, transformados em sinal de vídeo.

A imagem é formada em decorrência da ampliação do sinal adquirido de uma ligação entre o feixe eletrônico e a amostra. Sendo assim, a imagem surgida através do sinal captado pode proporcionar diversas características. Alguns sinais são dados pela amostra, sendo eles os utilizados para obtenção da imagem, oriundos dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários (*secondary electron* – SE) no MEV ocorrem devido à interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Esses elétrons formam imagens com alta resolução (3-5 nm) e são de baixa energia (< 50 eV). O relevo da amostra é um fator importante para o desenvolvimento do contraste da imagem. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra, têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm.

Os elétrons retroespalhados (*backscattering electron* – BSE) possuem energia variante entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Destaca-se que os elétrons retroespalhados que possuem energia próxima à dos elétrons primários são os que possuem espalhamento elástico. Outra característica importante dos elétrons retroespalhados de alta energia é a sua derivação de camadas mais superficiais da amostra, característica que ocorre devido ao fato de serem resultantes de uma colisão elástica. O sinal de BSE se origina das interações tidas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação, abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. Esses elétrons são capazes de fornecer diferentes informações relacionadas ao contraste apresentado. Apresenta-se uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) e a imagem da composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [55].

Figura 17 – Esquema do volume de interação MEV



Fonte: [56].

A região tida por volume de interação (Figura 17) é aquela onde os sinais são gerados, sendo estes os que são detectados e empregados na produção da imagem e para a microanálise. Dependendo da amostra, o feixe poderá se correlacionar com a região de incidência da amostra com uma profundidade variante entre 1 μm a 6 μm [56].

A resolução das imagens em um MEV pode ser influenciada pelos seguintes parâmetros: tensão de aceleração dos elétrons; corrente da sonda – quanto maior a corrente, maior é o diâmetro do feixe; e a distância de trabalho, que é a distância entre a amostra e a lente objetiva – quanto menor a distância de trabalho, melhor será a resolução.

A resolução do MEV irá depender do tamanho da zona da direção de onde vem o sinal obtido para formar a imagem. Quando uma amostra sólida é bombardeada por um feixe de elétrons, irá ocorrer a microanálise eletrônica, considerada uma medida de raios X. As linhas de raios X obtidas são diferenciadas para cada número atômico da amostra, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

A técnica de espectroscopia por dispersão de energia EDS foi utilizada para confirmar a composição química das amostras, ela consiste no princípio em que a energia de um fóton (E) está diretamente relacionada à frequência eletromagnética ν na relação $E = h \cdot \nu$, em que h é a constante de Planck. Os comprimentos de onda são medidos de modo simultâneo, o que ocorre devido aos fótons com energias pertencentes a todo espectro de raios X alcançarem o detector de raios X praticamente de modo simultâneo, sendo dessa forma uma medição rápida. A teoria da lei de Bragg rege a relação entre o comprimento da onda de raios X (λ) e o

ângulo θ pertencente à incidência do feixe para a interferência. Finalmente chega-se à expressão a seguir (Equação 36), responsável por esta ocorrência, já representada anteriormente como Equação 35:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (36)$$

Onde: d é o espaçamento interplanar da família de planos difratados; e n é um número inteiro.

A zona analisada será aquela onde o feixe PE será percorrido. Poderá ocorrer a análise de toda a superfície, quando a operação for no modo varredura (formação de uma imagem).

O detector é o componente que determina a energia recebida dos fótons, proporcionando, assim, o desenho do esboço do histograma da energia dos fótons (keV) pelo número de fótons recebidos (contagens). Com a utilização de um banco de dados composto com o histograma de cada elemento, é possível realizar a interpretação dos espectros obtidos.

Torna-se possível conhecer as quantidades dos elementos analisados. Para isto é necessário uma escolha adequada da tensão de aceleração relacionada com os elementos analisados [55].

3.5.1 Aparato Experimental do MEV

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizadas neste trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JSM-6610LV representado na Figura 18, destacada a seguir.

Figura 18 – Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV



Legenda: Microscópio pertence ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) – Universidade Federal do Espírito Santo.
Fonte: [autor].

3.5.2 Preparação Metalográfica

Todas as amostras selecionadas para os ensaios de imagem no MEV e EDS foram preparadas superficialmente utilizando os processos de lixamento e de polimento manual com a finalidade de melhorar a superfície do material a ser analisado. A execução destes procedimentos ocorreu no laboratório TRICORRMAT da UFES. Para tanto, utilizou-se de lixas de SiC dos tipos P800, P1200, P2500 e P5000 respectivamente. A numeração citada indica a granulometria das lixas, segundo a qual, por exemplo, a P800 é a mais grossa e a P5000 é a mais fina. Para limpeza das amostras nesse processo foi utilizado o processo ultrassônico com álcool isopropílico. Ainda com o objetivo de garantir uma melhor eficiência nas operações, as amostras foram movimentadas em relação às lixas de forma a manter um desgaste similar em toda a sua superfície.

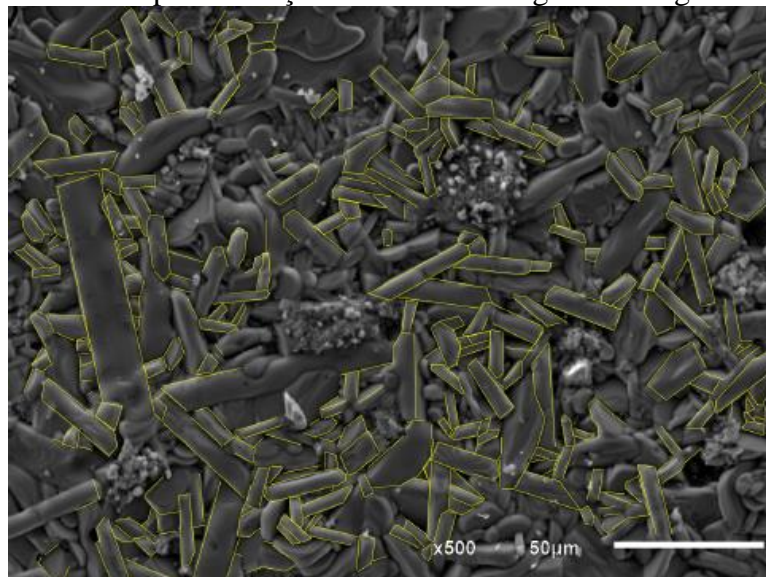
3.6 TAMANHO MÉDIO DE BORDAS LINEARES DE GRÃOS

Uma vez que é obtida a micrografia da amostra, o próximo passo é realizar o procedimento de determinação de tamanhos de contorno de grão. Assim, nesta dissertação utilizamos os seguintes critérios:

1. Medição semiautomática com o auxílio do programa ImageJ e escalímetro com precisão de 1 mm.
2. Foram desconsiderados todos os grãos incompletos apresentados nas bordas laterais das imagens analisadas.
3. Desconsiderou-se também todas as possíveis fases espúrias e precipitações percebidas a olho nú nas imagens.
4. Foram desconsiderados ainda todos os possíveis poros e microporos visualizados, por não apresentarem limites entre grãos.
5. Foram traçados seguimentos de retas (linhas poligonais) acompanhando os limites de arredondamento, e, respeitando a precisão do instrumento de medição para facilitar as medições; os eventuais grãos sobrepostos visualizados não foram considerados.

A seguir apresentamos um exemplo de medição semiautomática de bordas lineares de grãos.

Figura 19 – Medida por marcação de contorno de grãos de segmentos lineares



Legenda: Exemplo de medidas realizadas com marcação de contorno grãos de segmentos lineares (tamanho de bordas) com auxílio do software imagej em eletrocerâmica, imagem de MEV ampliada.

Fonte: [57].

Os resultados obtidos foram tabulados, e foram criados os histogramas. Cada gráfico foi ajustado com auxílio de uma função de densidade de distribuição gama. Essa função é definida pela Expressão 37 [58]:

$$f(x) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\beta}\right)^\alpha \frac{x^{\alpha-1} e^{-\frac{x}{\beta}}}{\Gamma(\alpha)}, & \text{se } x \geq 0 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (37)$$

Onde $\Gamma(\alpha)$ é tida como função gama e é dada pela Expressão 38:

$$\Gamma(\alpha) = \begin{cases} \int_0^\infty u^{\alpha-1} e^{-u} du & \alpha \in \mathbb{R} \\ (\alpha - 1)! & \alpha \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (38)$$

A distribuição gama é composta unicamente por valores positivos. Sendo assim, os parâmetros α e β são positivos e estão relacionados à função de densidade da distribuição gama. A função de distribuição gama é adequada para determinar as dimensões médias das bordas entre grãos devido a só existirem se possuírem um valor real positivo e diferente de zero (Equações 37 e 38).

Utilizou-se o desvio padrão $\sigma_{\text{padrão}}$ para alcançar os valores das incertezas associadas às medidas dos tamanhos das bordas (Equação 40):

$$\mu = \alpha\beta \quad (39)$$

$$\sigma = \sqrt{\alpha\beta^2}. \quad (40)$$

O valor da incerteza é obtido da seguinte maneira pela Equação 41:

$$\sigma_\mu = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} 0,005. \quad (41)$$

Onde: N = é a quantidade de medidas de tamanho de bordas para cada amostra; μ = valor médio das bordas; $\sigma_{\text{padrão}}$ = dispersão de tamanho de bordas; e σ_μ = desvio em relação ao cálculo da média.

Sendo assim, o desvio padrão ($\sigma_{\text{padrão}}$) se apresentará no formato descrito abaixo pela Equação 42:

$$\sigma_{\text{padrão}} = \sqrt{\sigma_{\mu}^2 + 0,005^2}. \quad (42)$$

Onde: 0,005 = incerteza sistemática gerada pelo programa; e $\sigma_{\text{padrão}}$ = desvio padrão.

3.7 MEDIDAS DE DENSIDADE APARENTE

A densidade das amostras foi obtida pelo princípio de Arquimedes [59]. O sistema de medição utilizado foi o pertencente ao laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT-UFES). As medidas das massas foram realizadas em balança analítica digital com precisão de décimos de milésimos de gramas (10^{-5} g) e o procedimento estabelecido foi o seguinte. As massas de cada amostra foram obtidas em três etapas: a primeira etapa foi a obtenção direta da massa seca (m_s); na segunda a amostra foi colocada em um Becker contendo álcool isopropílico cuja densidade a 25°C ($\rho(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$) é conhecida e igual a $0,78509 \text{ g/cm}^3$, este procedimento foi realizado com o objetivo de manter a integridade das amostras [44, 60]. As amostras ficaram imersas por um período de 1 minuto para absorção e preenchimento do líquido nos poros abertos, logo após, secou-se superficialmente em um papel toalha e mediu-se a massa (m_u). Na terceira etapa, a amostra foi imersa novamente no Becker com álcool e mediu-se a sua massa aparente (m_{ap}) dispondo de um dispositivo para obtenção da massa de forma indireta. Cada etapa de medição teve 5 medidas subsequentes e de maneira similar para não ocorrer variações ou distorções nas mesmas. A massa média de cada amostra em cada uma das etapas foi quantificada através do cálculo da média aritmética. Com a diferença dessas massas foi possível calcular a densidade aparente usando a Expressão 43 a seguir:

$$\rho_{\text{amostra}} = \rho_{(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})} \cdot \left(\frac{m_s}{m_u - m_{\text{ap}}} \right) \quad (43)$$

Figura 20 – Sistema montado no laboratório do TRICORRMAT-UFES



Legenda: Ilustração do sistema montado no laboratório do TRICORRMAT-UFES com uso de uma balança digital analítica para aquisição das medidas de massa.
Fonte: [autor].

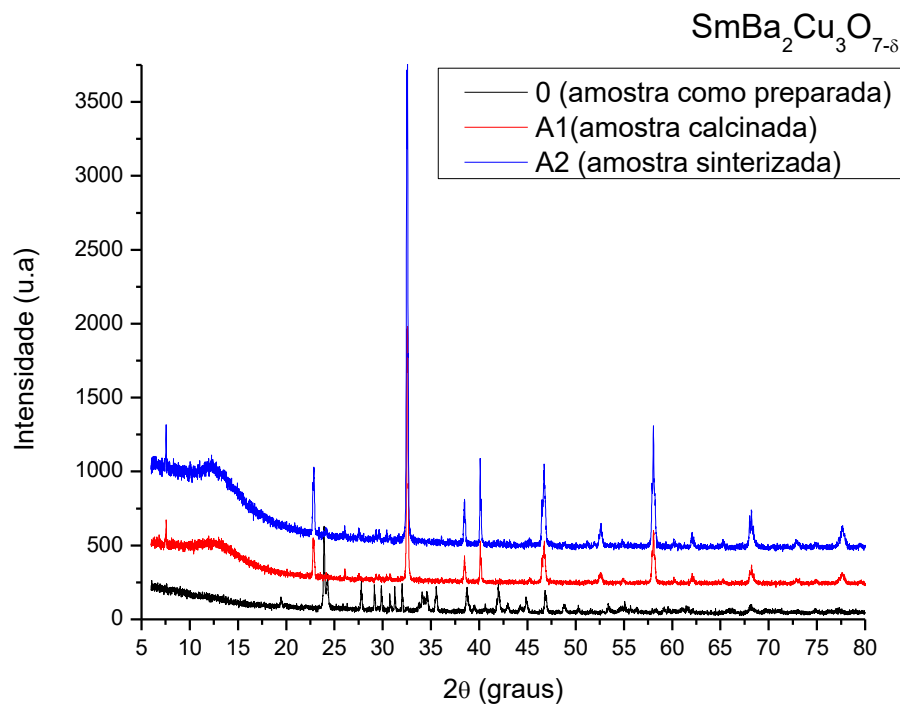
4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste capítulo apresentamos a caracterização das amostras trabalhadas nesta pesquisa. Nesse sentido, tratamos das análises da difração de raios X; das imagens de MEV e das medidas de EDS; do tamanho de bordas lineares dos grãos; e da determinação de densidade aparente.

4.1 ANÁLISES DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras preparadas por diversas rotas foram caracterizadas por difração de raios X. As medidas foram realizadas após cada tratamento térmico para que fosse possível acompanhar a evolução das fases nas cerâmicas produzidas. Como exemplo de difratograma, os resultados da amostra A estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Resultados da difração de raios X para a amostra A como preparada (pó misturado)



Fonte: [autor].

Conforme descrito por Passos [23], a identificação das fases presentes em cada difratograma foi feita pela comparação dos ângulos e intensidades dos espectros

experimentais com a base de dados do programa PCPDF-Win 2.1 (*Powder Diffraction File*, 1996) [61]. As fichas para esta dissertação foram:

- Ficha 41-171 associada à fase Sm-123 com estrutura cristalina ortorrômbica;
- Fichas 44-0134 e 45-0151 utilizadas para identificar a fase supercondutora Sm-123 com estrutura cristalina tetragonal;
- Ficha 46-0324 utilizada para identificar o composto $\text{BaCuO}_{1,977}$;
- Ficha 30-0123 utilizada para identificar o composto BaCuO_2 ;
- Ficha 41-0067 utilizada para identificar o composto BaCuO_{2+x} ;
- Ficha 24-0998 utilizada para identificar o composto Sm_2CuO_4 ;
- Ficha 38-1401 utilizada para identificar o composto $\text{BaCuSm}_2\text{O}_5$;
- Ficha 01-0746 utilizada para identificar o composto BaO ;
- Fichas 37-0755 e 05-0378 utilizadas para identificar o composto BaCO_3 ;
- Ficha 25-0749 utilizada para identificar o composto SmO_3 .

Depois de identificar os picos de cada difratograma, o procedimento foi calcular as áreas sob cada pico usando uma Função de Distribuição Gaussiana para ajustar os dados experimentais. Estes resultados mostraram que nas amostras ocorreram predominância da fase Sm-123 com dois tipos de estruturas cristalinas, que, daqui em diante, são denominadas fase ortorrômbica e fase tetragonal. Além disso, foram encontradas fases deletérias, composições de reagentes que podem ser provenientes de reação incompleta. Para facilitar a análise da fase principal Sm-123, destacamos na Tabela 6, as porcentagens da fase principal com estrutura tetragonal e ortorrômbica considerando apenas o tratamento de calcinação. As amostras selecionadas para o segundo tratamento estão em destaque e com índice 1.

Tabela 6 – Resultados obtidos em porcentagem de fases tetragonal e ortorrômbica tratamento de calcinação

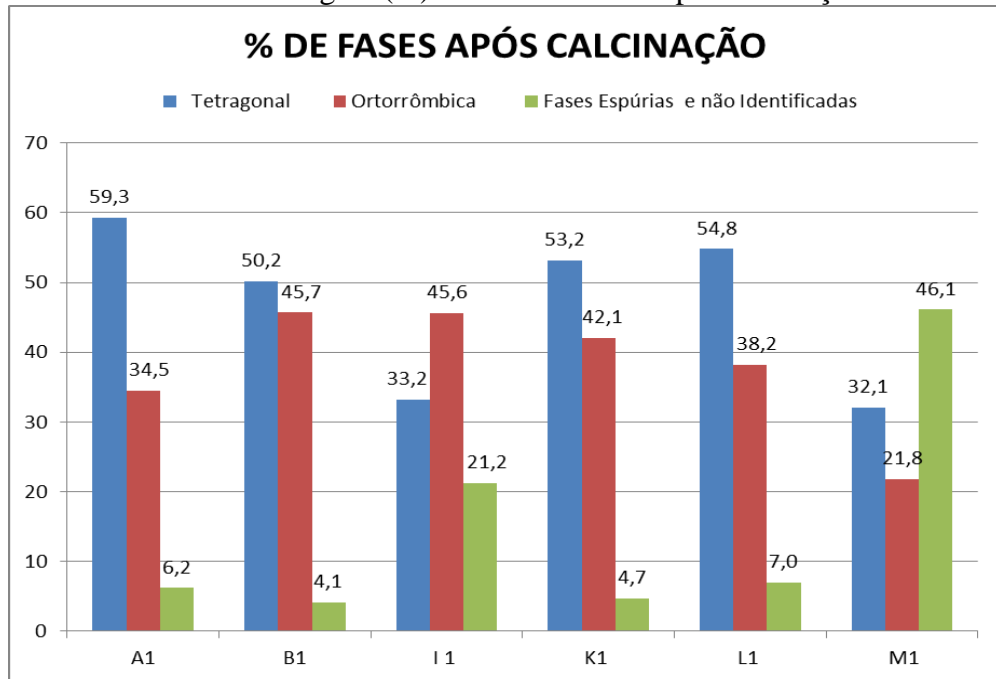
% FASES	$\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2.75}\text{O}_{6.2}$ Tetragonal	$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômbica	Fases Espúrias
AMOSTRAS	(44-0134)	(41-0171)	e não Identificadas
A1	59,3	34,5	6,2
B1	50,2	45,7	4,1
C	48,0	40,5	11,5
D	24,4	62,5	13,1
E	63,1	29,4	7,5
F	45,1	19,5	35,4
G	61,0	23,6	15,4

H	45,7	44,5	9,8
I1	33,2	45,6	21,2
J	50,2	41,1	8,7
K1	53,2	42,1	4,7
L1	54,8	38,2	7,0
M1	32,1	21,8	46,1

Fonte: [autor].

O Gráfico 2 mostra a porcentagem de fases após a calcinação das amostras A1, B1, I1, K1, L1 e M1 selecionadas para o segundo tratamento. Nele estão representadas as fases tetragonal, ortorrômbica e fases espúrias.

Gráfico 2 – Porcentagem (%) das fases obtidas após calcinação



Fonte: [autor].

Notamos pelos resultados que as amostras de código D e I1 eram aquelas com maior porcentagem de fase ortorrômbica após a calcinação. Desta forma, os resultados indicavam melhor potencial para obtenção de alta porcentagem de fase ortorrômbica após o tratamento de sinterização, pois, espera-se que na síntese ocorra uma elevação na quantificação desta fase supercondutora. Contudo, infelizmente a amostra D foi danificada e descartada na seleção para sinterização.

A Tabela 7 a seguir mostra um resumo dos resultados das análises de fases dos ensaios de DRX das amostras após tratamento de sinterização (2º TTT).

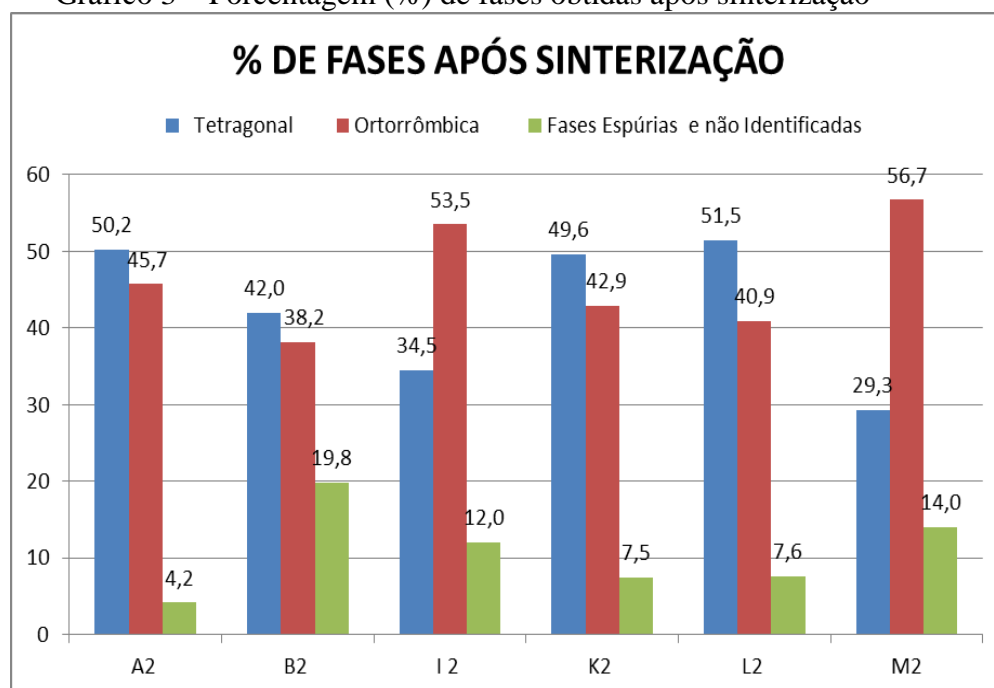
Tabela 7 – Resultados em porcentagem das análises de fases tetragonal e ortorrômbica do tratamento de sinterização (2º TTT)

% FASES	SmBa ₂ Cu _{2,75} O _{6,2} Tetragonal	SmBa ₂ Cu ₃ O ₇ Ortorrômbica	Fases Espúrias e não Identificadas
AMOSTRAS	(44-0134)	(41-0171)	e não Identificadas
A2	50,2	45,7	4,2
B2	42,0	38,2	19,8
I2	34,5	53,5	12,0
K2	49,6	42,9	7,5
L2	51,5	40,9	7,6
M2	29,3	56,7	14,0

Fonte:[autor].

O Gráfico 3 mostra a porcentagem de fases após a realização da sinterização das amostras selecionadas, em que estão representadas as fases tetragonal, ortorrômbica e fases espúrias.

Gráfico 3 – Porcentagem (%) de fases obtidas após sinterização



Fonte: [autor].

Na análise dos resultados dos difratogramas das amostras representadas na Tabela 7, podemos constatar que as amostras sinterizadas mais promissoras foram as de código **I2** e **M2**, com porcentagens de fase ortorrômbica de 53,5% e 56,7% respectivamente, porém apresentaram alta porcentagem de fases não identificadas.

A seguir mostramos um resumo geral do resultado das análises de DRX em porcentagem de fases após a realização da calcinação e posterior sinterização. Neste quadro

foram correlacionados e comparados os resultados para ambos tratamentos, e realizada uma verificação da evolução na quantificação das fases ortorrômbica e tetragonal entre eles.

A Tabela 8 a seguir apresenta os resultados em porcentagem da análise de fases do ensaio de DRX para seis amostras com ambos tratamentos realizados, porém com parâmetros diferentes.

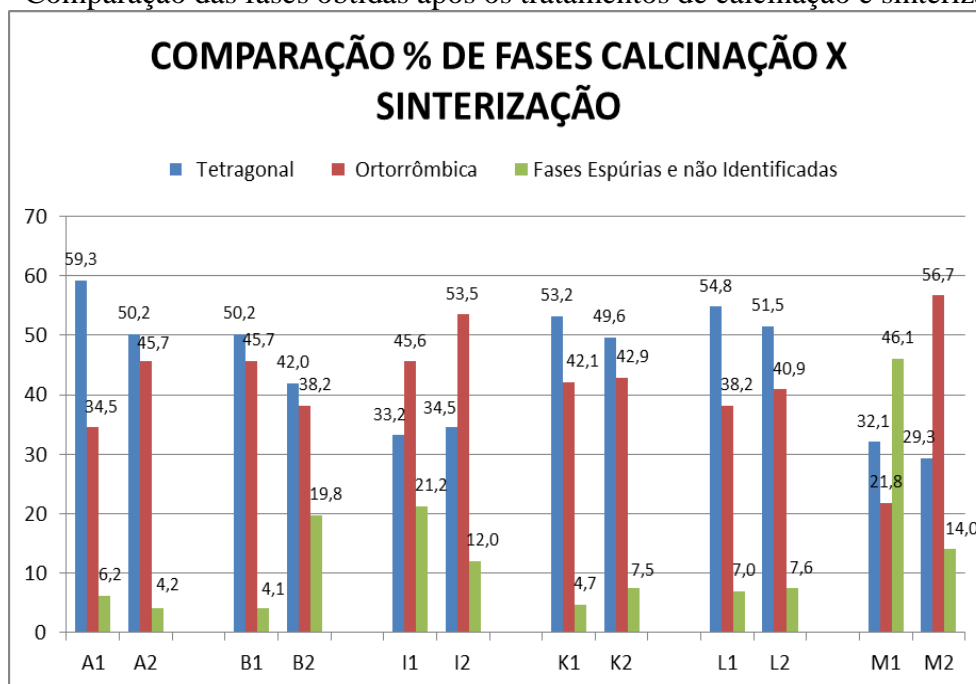
Tabela 8 – Resultado em porcentagem das fases tetragonal e ortorrômbica do tratamento de calcinação e sinterização (1^o TTT e 2^o TTT)

% FASES	SmBa₂Cu_{2.75}O_{6.2} Tetragonal	SmBa₂Cu₃O₇ Ortorrômbica	Fases Espúrias
AMOSTRAS	(44-0134)	(41-0171)	e não Identificadas
A1	59,3	34,5	6,2
A2	50,2	45,7	4,2
B1	50,2	45,7	4,1
B2	42,0	38,2	19,8
I1	33,2	45,6	21,2
I2	34,5	53,5	12,0
K1	53,2	42,1	4,7
K2	49,6	42,9	7,5
L1	54,8	38,2	7,0
L2	51,5	40,9	7,6
M1	32,1	21,8	46,1
M2	29,3	56,7	14,0

Fonte: [autor].

O Gráfico abaixo mostra as porcentagens de fases obtidas após os tratamentos de calcinação e sinterização para comparação dos resultados.

Gráfico 4 – Comparação das fases obtidas após os tratamentos de calcinação e sinterização



Fonte: [autor].

Ao fazer a comparação dos resultados em questão observa-se um decréscimo da fase tetragonal em conjunto com uma elevação da fase ortorrômica para a amostra **A**, porém não significativo o suficiente para um resultado satisfatório. Os resultados das comparações das amostras **B**, **I**, **K**, e **L** não obtiveram sucesso quanto ao aumento da fase ortorrômica; já para a amostra **M** ocorreu um pequeno decréscimo da fase tetragonal e um aumento significativo da fase ortorrômica, porém, não foi o suficiente para se obter uma quantificação adequada com relação à obtenção das características desejadas de um supercondutor. Entretanto, ficou demonstrada a possibilidade de obtenção de uma quantificação de fase ortorrômica extremamente alta, o que poderia permitir alcançar as propriedades supercondutoras.

4.2 IMAGENS DE MEV E MEDIDAS DE EDS

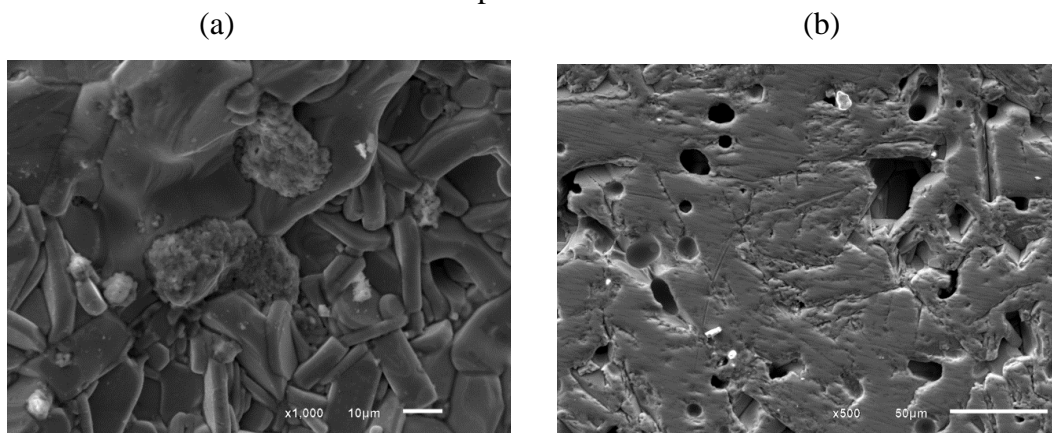
As análises de microestrutura foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com acessório de espectroscopia de dispersão de energia. Para esta análise foram escolhidas seis amostras, com as codificações **I1** (amostra calcinada), **A2**, **B2**, **K2**, **L2** e **M2** (amostras sinterizadas), que correspondem àquelas com porcentagens acima de 40% de fase ortorrômica.

As imagens obtidas no MEV revelaram amostras bem compactadas, mostrando sinais de precipitações de segunda fase e/ou produtos de reações incompletas e resíduos. Nas

amostras polidas, ficaram nítidos os poros da cerâmica, bem como, microporos dentro dos grãos que podem ter sido causados por arrancamento de partículas durante o processo de lixamento e polimento. Lembramos ainda que todas as amostras levadas a realização de ensaio no MEV estavam fraturadas antes do preparo, o que expôs sua parte mais interior e permitiu se obter as características granulométricas mais profundas, garantindo uma tridimensionalidade mais evidenciada no caso das amostras não polidas.

Na Figura 22 estão apresentados as imagens da amostra B2 não polida e polida.

Figura 22 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica B2 Sinterizada (a) não polida e (b) polida



Legenda: lixamento e polimento foram realizados com lixas de SiC.

Fonte: [autor].

As amostras **B2** e **M2** foram submetidas à técnica de medidas EDS no MEV. Ficou evidenciada a presença de elementos contaminantes que podem ter sido provenientes da preparação das amostras durante o polimento, e/ou da fita adesiva usada para fixação da amostra no *stub* (dispositivo suporte para fixação de amostras), assim como do porta amostras por ser fabricado em alumínio.

O Espectro da amostra sinterizada **B2**, assim como a quantificação de seus elementos químicos pela técnica de EDS estão demonstrados na Figura 23 e na Tabela 9 a seguir.

Figura 23 – Espectro amostra B2 (sinterizada)



Legenda: Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da Universidade Federal do Espírito Santo.

Fonte: [autor]

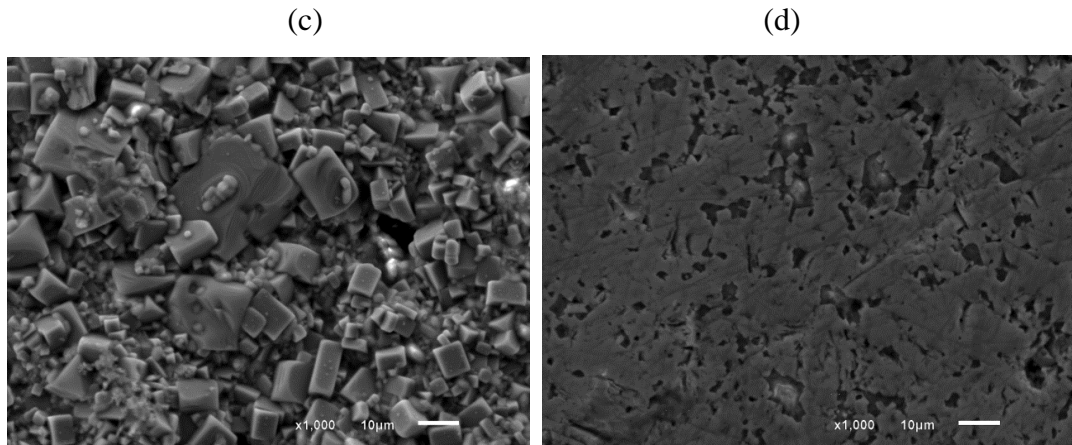
Tabela 9 – Amostra B2 quantificação de elementos químicos

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. Error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	4775	5,642116	6,198767	22,84396	0,945894	16,76488
Oxygen	8	30162	14,1307	15,52484	42,95053	1,78868	12,65811
Copper	29	80118	19,90043	21,86381	15,2294	0,533489	2,68079
Barium	56	210013	33,30743	36,59354	11,79463	0,929303	2,790079
Samarium	62	80255	17,1082	18,7961	5,533254	0,475044	2,776705
Aluminium	13	1890	0,508731	0,558923	0,916917	0,067717	13,31097
Silicon	14	2845	0,422353	0,464023	0,731311	0,05353	12,67415
		Sum	91,01997	100	100		

Fonte: [autor]

A Figura 24 a seguir mostra a comparação das imagens da amostra **M2** não polida e polida.

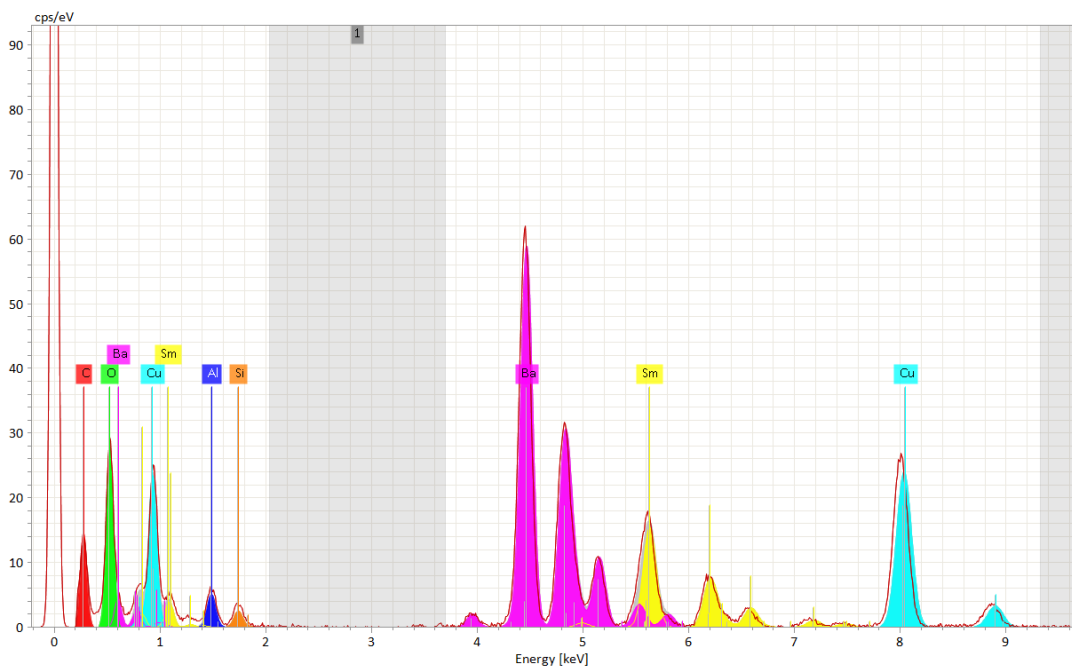
Figura 24 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica M2 Sinterizada (c) não polida e (d) polida



Legenda: lixamento e polimento com lixas de SiC. Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), Universidade Federal do Espírito Santo. Fonte: [autor].

O Espectro da amostra sinterizada **M2**, assim como a quantificação de seus elementos químicos pela técnica de EDS estão demonstrados na Figura 25 e na Tabela 10 a seguir.

Figura 25 – Espectro amostra M2 (sinterizada)



Legenda: Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) Universidade Federal do Espírito Santo.

Fonte: [autor].

Tabela 10 – Amostra M2 quantificação de elementos químicos

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	15381	15,36849	16,42876	43,73866	2,083399	13,5563
Oxygen	8	31264	16,22074	17,3398	34,65615	2,042049	12,58913
Aluminium	13	6974	1,558941	1,666492	1,975043	0,112259	7,200967
Copper	29	65922	15,28043	16,33462	8,21979	0,416952	2,72867
Barium	56	218552	32,07817	34,29123	7,984682	0,895666	2,792136
Samarium	62	63235	12,57352	13,44096	2,8585	0,358308	2,8497
Silicon	14	3713	0,465999	0,498148	0,567174	0,053674	11,518
		Sum	93,54629	100	100		

Fonte: [autor].

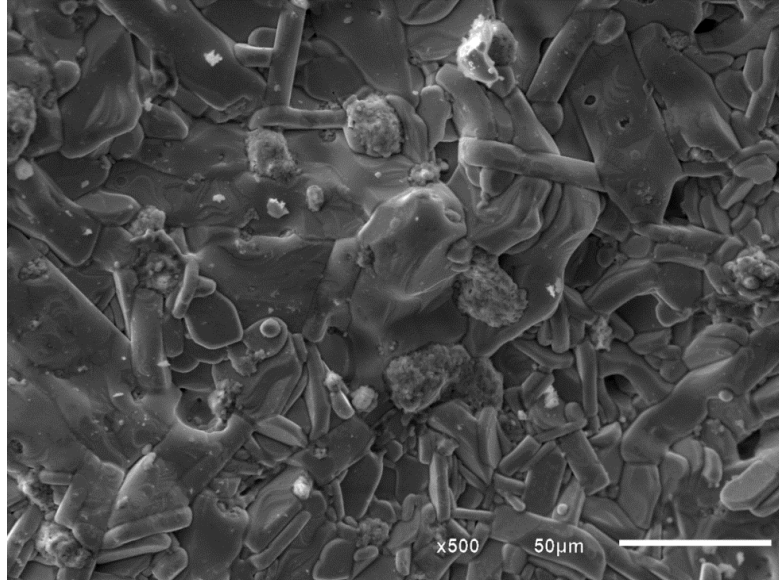
4.3 TAMANHO DE BORDAS LINEARES DOS GRÃOS

Para a contagem e as distribuições estatísticas dos tamanhos das bordas lineares de grãos, foram escolhidas amostras a partir da realização da análise qualitativa microestrutural por meio de imagens geradas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em cada registro dessas imagens, havia os dados de escala, o que possibilitou também obter o fator de conversão dos valores de mm para a ordem de grandeza real em μm . Com o objetivo de obtenção de uma alta precisão dos tamanhos lineares de bordas, cada imagem foi minuciosamente medida, e com auxílio do software ImageJ, as quantidades de medições suficientes para gerar confiabilidade estatística foram determinadas.

Para obter as medidas lineares das bordas foram considerados apenas os grãos inteiros, desta forma, descartou-se as laterais das imagens. Utilizou-se ainda escalas reproduzidas nas imagens para a conversão de unidades de milímetros em micrometros. Ao final da contagem, os valores obtidos dos tamanhos lineares das bordas referentes aos contornos dos grãos foram organizados em histogramas e analisados com o auxílio da Função Densidade da Distribuição Gama, este tipo de modelo de distribuição de medidas é um dos que melhor se adaptam aos dados coletados para análise. Para este fim, foi usado o software Wolfram Mathematica V.12.0.0 2019 [62] para ajustar os dados estatísticos coletados e transformados em histogramas. Este é um programa originalmente concebido por Stephen Wolfram, e continuamente desenvolvido pela empresa Wolfram Research, localizada em Champaign, que implementa um sistema de álgebra computacional.

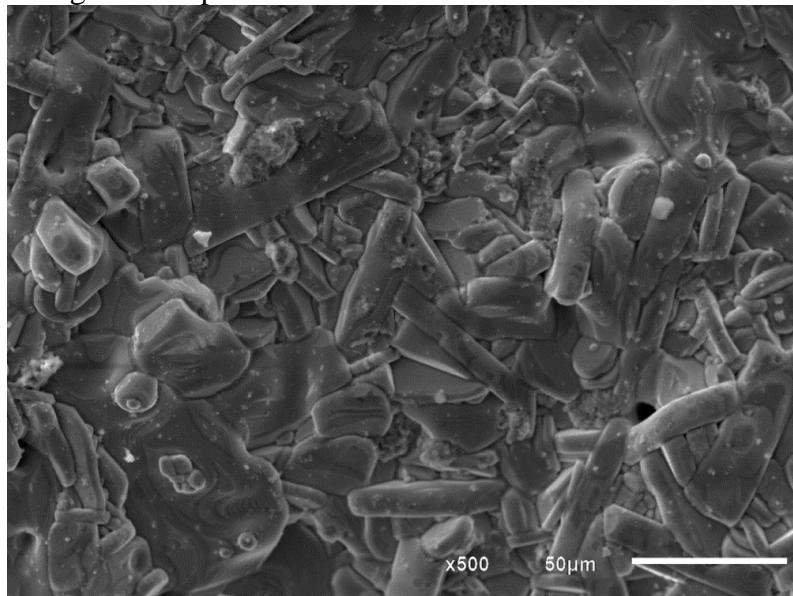
A seguir mostramos as imagens micrográficas obtidas no MEV e tratadas com auxílio do software ImageJ V. 1.52a 2018 [63]. O ImageJ é um programa de computador de domínio público, feito em linguagem Java e destinado ao processamento de imagens. Ele foi desenvolvido no National Institutes of Health. O ImageJ é um programa de arquitetura aberta que pode ser expandido via Java em plugins e macros.

Figura 26 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica Sinterizada B2 não polida



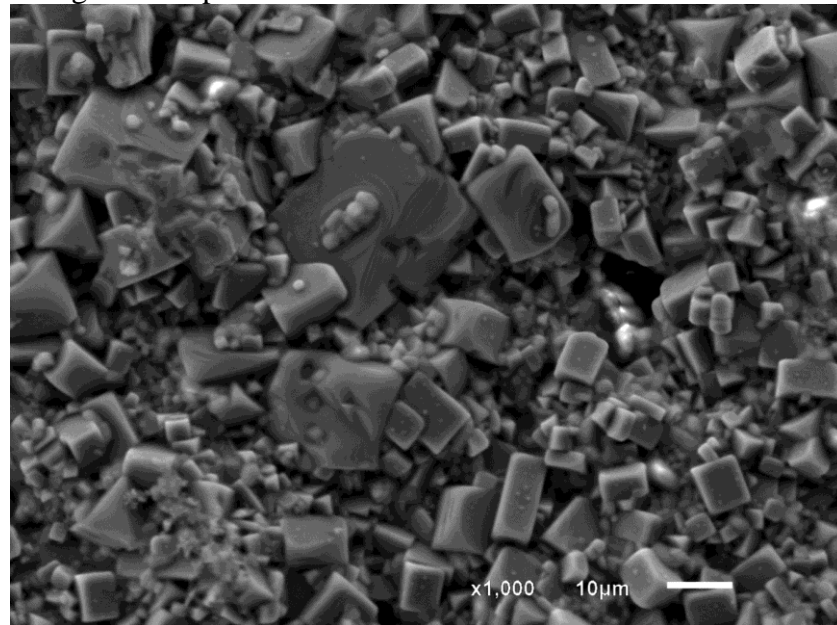
Legenda: Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da Universidade Federal do Espírito Santo.
Fonte: [autor].

Figura 27 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica Calcificada II não polida



Legenda: Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) Universidade Federal do Espírito Santo.
Fonte: [autor].

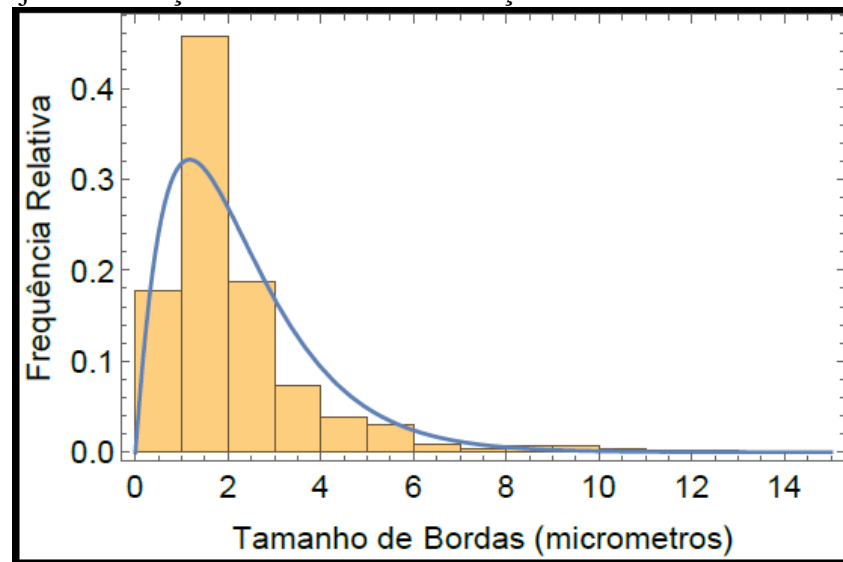
Figura 28 – Micrografia Ampliada da Amostra Cerâmica M2 Sinterizada não polida



Legenda: Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da Universidade Federal do Espírito Santo.
Fonte:[autor].

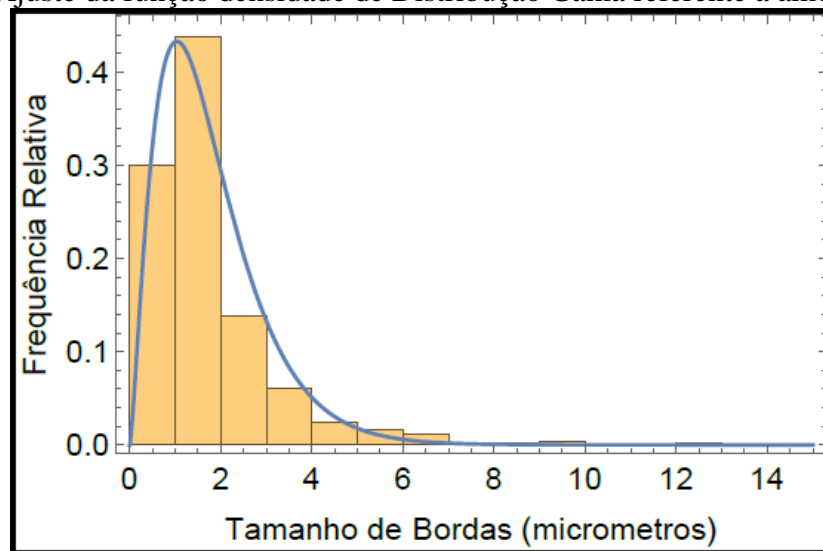
Os resultados da estatística de medição das bordas lineares dos grãos são apresentados abaixo seguindo a ordem respectiva das imagens das amostras **B2**, **I1** e **M2** apresentadas acima juntamente com os histogramas gerados e ajustados pelo software Wolfram Mathematica [62]:

Gráfico 5 – Ajuste da função densidade de Distribuição Gama referente a amostra B2



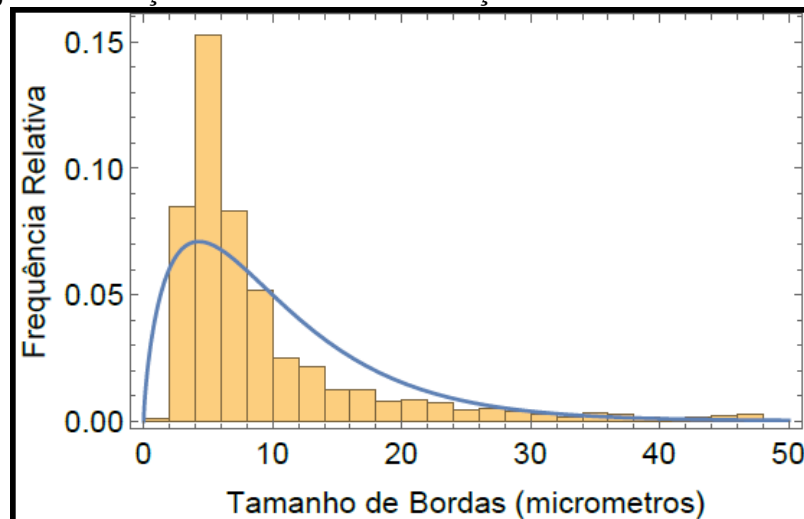
Fonte: [autor].

Gráfico 6 – Ajuste da função densidade de Distribuição Gama referente a amostra I1



Fonte: [autor].

Gráfico 7 – Ajuste da função densidade de Distribuição Gama referente a amostra M2



Fonte: [autor].

A Tabela 11 a seguir apresenta um resumo dos resultados obtidos pelo cálculo estatístico realizado pelo programa Wolfran Mathematica V.12 2019 [62], a partir dos dados de medidas de segmentos lineares de bordas de grãos coletados das imagens micrográficas do MEV para as amostras **B2**, **I1** e **M2**. As medidas foram realizadas com o auxílio do software ImageJ V. 1.52a 2018 [63].

Tabela 11 – Resumo do resultado do valor médio dos seguimentos lineares em micrometros das amostras B2, I1 e M2

AMOSTRAS	QUANTIDADE (MEDIDAS)	VALOR MÉDIO (MICROMETROS)
B2	1179	2,30 ± 0,05

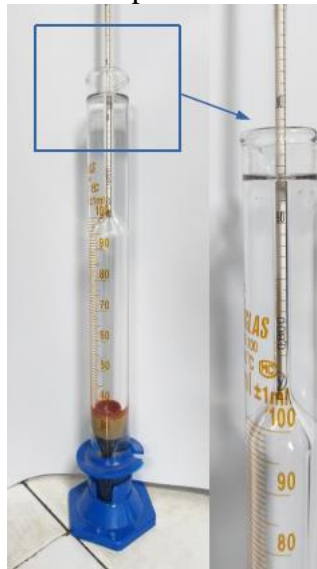
I1	1162	$1,77 \pm 0,03$
M2	1263	$10,2 \pm 0,5$

Fonte: [autor].

4.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

O método de cálculo considerado para as amostras cerâmicas foi o de corpo poroso, que é comumente 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 [44]. Desta forma, o líquido de referência usado foi o álcool isopropílico com a pretensão de preservar as amostras [44]. A massa específica do álcool foi medida em laboratório com auxílio de uma proveta, termômetro de bulbo e um densímetro, como mostrado na Figura 29 a seguir.

Figura 29 – Esquema da medida da massa específica do álcool realizada em laboratório



Fonte:[autor].

O valor da densidade medido no densímetro foi de $0,7800 \text{ g/cm}^3$ para temperatura de $24,0 \text{ }^\circ\text{C}$. A densidade do líquido de referência álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$): $0,7800 \text{ (g/cm}^3\text{)}$. A incerteza do densímetro foi $0,0005$. A densidade teórica da fase ortorrômbica é igual a $6,87 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ [64], e segundo a literatura a densidade teórica da fase tetragonal é igual a $6,58 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ [65].

É importante enfatizar que o álcool isopropílico foi usado por ser extremamente volátil, e desta maneira para manter a integridade das amostras, já que são altamente higroscópicas, assim como para evitar erros grosseiros de medidas de massa devido ao preenchimento dos poros internos, o que no caso da água tornaria mais difícil a secagem. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados das densidades aparentes, relativos aos valores médios das massas para as nossas amostras e calculados pela expressão 43 (método de Arquimedes). Nas medidas das massas, a incerteza da balança analítica digital foi de $\pm 0,00001$ g.

Tabela 12 – Valores das densidades aparente relativas às amostras de Sm-123

Amostra	Massa Seca (g)	Massa Úmida (g)	Massa Aparente (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Incerteza (g/cm ³)
A2	0,46440	0,47568	0,40764	5,324	$\pm 0,002$
B2	0,32027	0,32126	0,27865	5,864	$\pm 0,003$
K2	0,16538	0,16584	0,14465	6,089	$\pm 0,006$
L2	0,28839	0,28895	0,25401	6,438	$\pm 0,004$
M2	0,24179	0,24272	0,21308	6,362	$\pm 0,005$

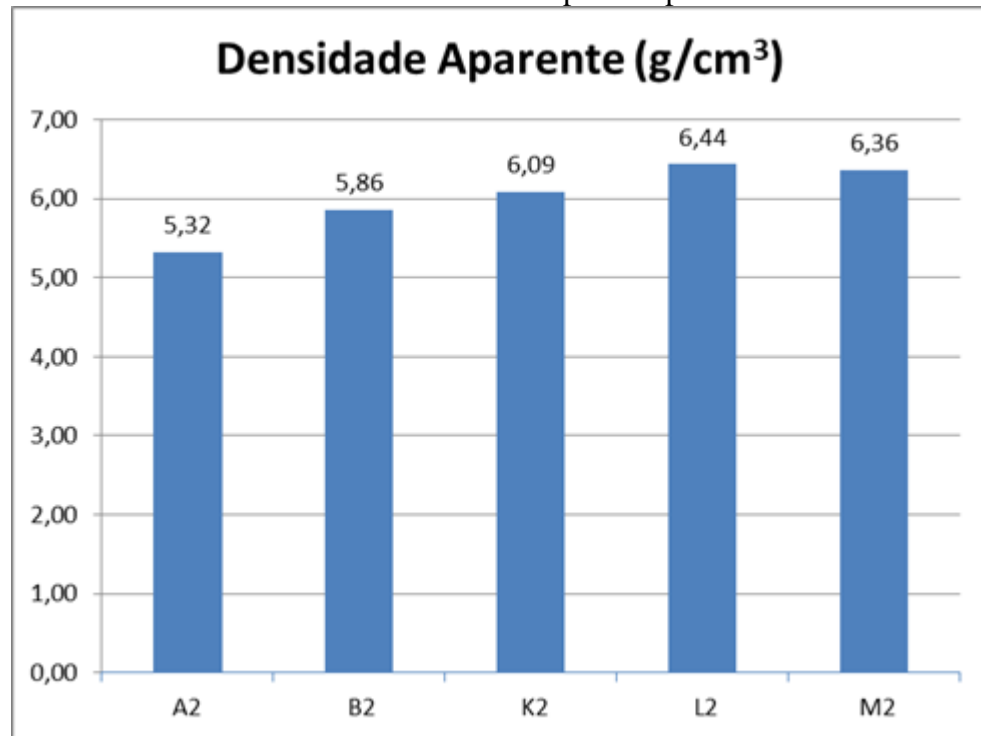
Fonte:[autor].

Observamos que há uma variação nos resultados obtidos em função do tratamento térmico de calcinação e também na sinterização que modifica muito a densidade dessas amostras, como já havíamos observado nas imagens das micrografias.

Podemos notar pelos resultados mostrados na Tabela 12 que a temperatura de calcinação pode ter influenciado nos valores de densidade das amostras. Comparando a densidade teórica com as densidades obtidas percebemos que as amostras L2 e M2 têm as maiores densidades aparente, e são as mais coerentes com o valor teórico. Assim, podemos afirmar que as densidades médias das amostras L2 e M2 têm densidades próximas à densidade teórica de referência obtida na literatura.

Ao serem representados em um gráfico de colunas, os resultados permitem uma visualização comparativa, mostrando um crescimento na densidade da amostra A para amostra M, sendo que a amostra L tem o maior resultado.

Gráfico 8 – Valores médios da densidade aparente para cada amostra



Fonte: [autor]

Como visto anteriormente, essas amostras induzem duas estruturas cristalinas diferentes. Como a tetragonal tem uma densidade inferior à estrutura ortorrômbica, nós propusemos o método da adição, mas com uma média ponderada. Utilizamos a fração correspondente ao conteúdo em massa de cada uma das estruturas obtidas nas análises de difração de raios X, multiplicamos pelo valor da densidade teórica da estrutura cristalina que está sendo calculada e obtemos o produto de cada amostra. Após os cálculos das frações fizemos a adição para obter a densidade teórica da amostra.

Para a realização do cálculo da densidade relativa, utilizamos as Equações (43) e (44) a seguir:

$$D_{\text{teórica}} = \frac{\%fase_{\text{tetragonal}}}{\%fase_{\text{tetragonal}} + \%fase_{\text{ortorrômbica}}} D_{\text{teór. tetragonal}} +$$

$$+ \frac{\%fase_{\text{ortorrômbica}}}{\%fase_{\text{tetragonal}} + \%fase_{\text{ortorrômbica}}} D_{\text{teór. ortorrômbica}}$$

(43)

$$D_{\text{relativa}} = (D_{\text{aparente}} / D_{\text{teórica}}) * 100 \quad (44)$$

Aqui descrevemos um exemplo de cálculo para a amostra A2. A porcentagem da estrutura tetragonal de 50,2% e da estrutura ortorrômbica de 45,7%, obtendo os resultados ilustrados abaixo.

Exemplo de cálculo: amostra A2

$$D_{\text{teórica}} = (0,502/ 0,959)*6,58 + (0,457/0,959)* 6,87$$

$$D_{\text{teórica}} = 6,72 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{\text{relativa}} = (D_{\text{aparente}} / D_{\text{teórica}}) * 100 = (5,32 / 6,72)*100$$

$$D_{\text{relativa}} = 79,2 \%$$

Ao fazer esses cálculos para todas as amostras selecionadas, obtivemos como resultado a Tabela 13 representada a seguir.

Tabela 13 – Valores das densidades relativa das amostras de Sm-123

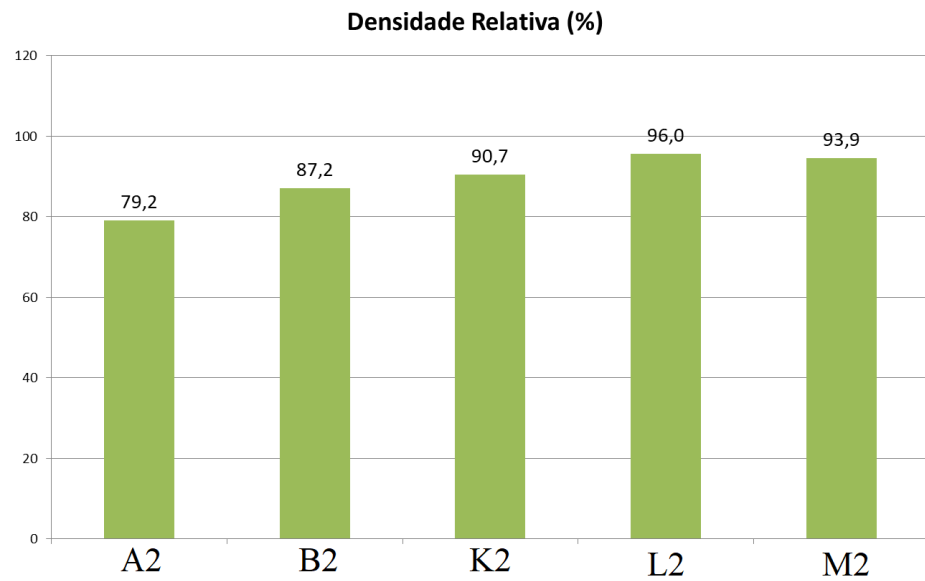
Densidade						
Amostra	Dens.Teór. % Tetragonal	Dens.Teór. % Ortorrômbico	Teórica Calculada	Medida	Incerteza	Relativa (%)
A2	3,4444	3,2738	6,72	5,324	±0,002	79,2
B2	3,4459	3,2722	6,72	5,864	±0,003	87,2
K2	3,5283	3,1862	6,71	6,089	±0,006	90,7
L2	3,6674	3,0409	6,71	6,438	±0,004	96,0
M2	2,2418	4,5294	6,77	6,362	±0,005	93,9

Fonte: [autor].

A tabela evidencia que a amostra L tem a maior porcentagem de densidade em relação à densidade teórica. Portanto, é a que está mais densa, de modo que a quantidade de poros dessa amostra é menor do que nas outras, o que é interessante para a produção das nossas electrocerâmicas. Ao colocar os resultados de densidade relativa de maneira gráfica,

observamos aquí que os parâmetros utilizados na amostra A indicam uma quantidade de poros muito grande.

Gráfico 9 – Valores médios da densidade relativa para cada amostra



Fonte: [autor].

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho de dissertação o objetivo principal foi otimizar os parâmetros de tratamento térmico para obter maior porcentagem de fase supercondutoras com estrutura cristalina ortorrômbica. Desta forma, as amostras foram preparadas com diferentes parâmetros de tratamento térmico, e foram comparados os resultados das análises de DRX, de microscopia eletrônica de varredura e de densidade relativa.

A produção das cerâmicas foi feita em duas etapas, a calcinação e a sinterização. As amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas com e sem fluxo de oxigênio com intuito de fixar a fase supercondutora do Sm-123. Estas amostras foram avaliadas sob difração de raios X cujos resultados revelaram que as amostras apresentaram fase majoritária Sm-123, mas com duas estruturas cristalinas: ortorrômbica e tetragonal. Os destaque foram as amostras D e I, em que há 62,5% e 45,6%, respectivamente, da fase Sm-123 com estrutura cristalina ortorrômbica.

Assim, foram escolhidas algumas amostras (amostra A, amostra B, amostra I, amostra K, amostra L e amostra M) com maior potencial de formação de fase com estrutura ortorrômbica. Apesar da amostra D ter excelente resultado, ela não foi selecionada porque foi perdida (quebrada). Após o processo de sinterização, as amostras foram avaliadas por difração de raios X novamente e realizada contabilização de fases. Os resultados resumidos foram apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados em porcentagem das análises de fases tetragonal e ortorrômbica do tratamento de sinterização (2° TTT)

% FASES	SmBa₂Cu_{2.75}O_{6.2} Tetragonal (44-0134)	SmBa₂Cu₃O₇ Ortorrômbica (41-0171)	Fases Espúrias e não Identificadas
AMOSTRAS			
A2	50,2	45,7	4,2
B2	42,0	38,2	19,8
I2	34,5	53,5	12,0
K2	49,6	42,9	7,5
L2	51,5	40,9	7,6
M2	29,3	56,7	14,0

Fonte: [autor].

Comparativamente, as amostras I1 e M2 obtiveram os melhores resultados com relação à fase ortorrômbica após a sinterização, eles foram acima de 53%. No entanto, nenhuma das amostras apresentaram Tc acima de 77K (foi realizado teste de levitação

magnética com ímã de neodímio e não houve flutuação). Estes resultados de DRX evidenciaram que a variação de temperatura da isoterma não influenciou positivamente na quantidade de fase supercondutora.

Uma vez que não há sinal de supercondutividade acima de 77K, as hipóteses podem estar relacionadas ao processo de oxigenação, que foi insuficiente ou inadequado. Não houve também reação completa dos reagentes durante o processo de tratamento térmico, ocorrendo uma quebra da estequiometria do material cerâmico, o que pode ser explicado pela grande quantidade de fases após a sinterização. Outra possibilidade é a temperatura de sinterização em 1060 °C que favoreceu o crescimento de grãos e a formação de porosidade interna e externas a superfícies (bolhas). As micrografias mostraram grãos arredondados com sinais de fusão e muitos poros. Estes resultados sugerem redução da temperatura da isoterma e uma redução drástica na taxa de resfriamento para que possa ser promovida uma reação mais lenta e uniforme. Este procedimento é importante para induzir a formação da fase supercondutora ortorrômbica e deve melhorar as propriedades da eletrocerâmica.

Em relação aos tamanhos de contornos de grãos, os processos de preparação da cerâmica induziram tamanhos de contornos de grãos similares da ordem de $(2,0 \pm 0,5)\mu\text{m}$, exceto para amostra M2, cujo tamanho médio foi de $(10,2 \pm 0,5)\mu\text{m}$. As análises de EDS confirmaram o desequilíbrio estequiométrico e a presença de elementos químicos contaminantes provenientes da preparação ceramográfica e/ou do dispositivo de suporte (stub) para amostras. Os valores de bário, cobre e samário fora do esperado indicam a presença de fases espúrias em concordância com as análises de difração de raios X.

As amostras foram caracterizadas também por densidade aparente pelo método de Arquimedes usando líquido que não as danificou. O teste de densidade foi com álcool isopropílico. Os resultados mostraram que as amostras têm quantidades de poros diferentes que foram influenciados pelo processo de preparação das amostras. Nossos resultados mostraram que a densidade aparente está no intervalo de 5,324 e 6,438 g/cm³. Como já descrito, os resultado de difração de raios X indicaram duas estruturas cristalinas. Assim, para avaliar adequadamente a contribuição de cada fase para densidade, nesta dissertação foi proposto uma equação heurística para comparar densidade teórica com a densidade experimental (Equação 43).

$$D_{\text{teórica}} = \frac{\%fase_{\text{tetragonal}}}{\%fase_{\text{tetragonal}} + \%fase_{\text{ortorrômbica}}} D_{\text{teór. tetragonal}} + \frac{\%fase_{\text{ortorrômbica}}}{\%fase_{\text{tetragonal}} + \%fase_{\text{ortorrômbica}}} D_{\text{teór. ortorrômbica}}$$

Como visto anteriormente, essas amostras induzem estruturas cristalinas. Então, como a tetragonal tem uma densidade inferior à da estrutura ortorrômbica, nós propusemos o método da adição, mas com uma média ponderada, utilizamos a fração correspondente ao conteúdo em massa de cada uma das estruturas obtidas nas amostras (proporcionalidade da fase em relação ao total para cada uma das amostras) nas análises de difração de raios X, e multiplicamos pelo valor da densidade teórica da estrutura cristalina que está sendo calculada, e assim obtivemos o produto de cada fase (ortorrômbica e tetragonal). Após os cálculos das frações, fizemos a adição para obter a densidade teórica da amostra, conforme apresentamos nas Equações 43 e 44.

Para obtermos a densidade relativa de cada amostra usamos a relação entre a densidade aparente obtida a partir da Tabela 12 e a densidade teórica calculada pela Equação 43.

Tabela 14 – Valores das densidades aparente relativas às amostras de Sm-123

Amostra	Massa Seca (g)	Massa Úmida (g)	Massa Aparente (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Incerteza (g/cm ³)
A2	0,46440	0,47568	0,40764	5,324	±0,002
B2	0,32027	0,32126	0,27865	5,864	±0,003
K2	0,16538	0,16584	0,14465	6,089	±0,006
L2	0,28839	0,28895	0,25401	6,438	±0,004
M2	0,24179	0,24272	0,21308	6,362	±0,005

Fonte:[autor].

Em destaque está a amostra L, cuja densidade relativa foi de 96,0%. As amostra K, L (calcinação sem oxigenação) e M (calcinação com oxigenação) são aquelas com melhor

densificação. Seus parâmetros de preparação – tais como taxa de aquecimento, isotérmica de tratamento, taxa de resfriamento e oxigenação – devem ser considerados para otimizar a produção da cerâmica supercondutora.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade às investigações realizadas nesta pesquisa sugerimos:

- Fazer o tratamento de sinterização das amostras modificando a rampa de resfriamento para 1oC/minuto para induzir a fase supercondutora com estrutura cristalina.
- Fazer novos tratamentos térmicos alterando parâmetros, tais como: temperatura e tempos de reação de síntese, oxigenação durante o tratamento, rampa de resfriamento e controle das variáveis. Fazer também novos ensaios e análises para correlacionar resultados.
- Produzir amostras com a mesma estequiometria, e refazer os tratamentos térmicos com controle dos novos parâmetros de oxigenação, temperaturas de reação, tempos de reação e rampas de arrefecimento. Realizar novamente os ensaios e comparar os resultados.
- Utilizar as micrografias eletrônicas das amostras polidas para estimar a porosidade.
- Diminuir a isoterma da sinterização em 10°C para evitar crescimento de tamanho de grão e aumentar a densidade das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] REIF-ACHERMAN, Simón. Liquefaction of gases and discovery of superconductivity: two very closely scientific achievements in low temperature physics. **Revista Brasileira de ensino de Física**, v. 33, n. 2, p. 2601 1-2601 17, 2011, Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/rbef/v33n2/a16v33n2.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [02] RADEBAUGH, Ray. About Cryogenics. *In*: NIST – National Institute of Standards and Technology. **Cryogenic Technology Resources**. Disponível em: <https://trc.nist.gov/cryogenics/aboutcryogenics.html>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [03] CRIOGENIA. *In*: **MICHAELIS** – Dicionário brasileiro da Língua Portuguesa. Online. Disponível em: <https://michaelis.uol.com.br/busca?id=1BpO>. Acesso em: 12 fev. 2021.
- [04] SCURLOCK, R. G. A matter of degrees: A brief history of cryogenics. **Cryogenics**, v. 30, n. 6, p. 483-500, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/001122759090048H>. Acesso em: 13 fev 2021.
- [05] FOERG, Wolfgang. History of cryogenics: the epoch of the pioneers from the beginning to the year 1911. **International Journal of Refrigeration**, v. 25, n. 3, p. 83-292, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0140700701000202>. Acesso em: 13 fev 2021.
- [06] OUBOTER, Rudolf de Bruyn. Heike Kamerlingh Onnes's Discovery of Superconductivity. **Scientific American**, March 1997. Disponível em: <https://www.scientificamerican.com/article/heike-kamerlingh-onness-discovery-o/>. Acesso em: 13 fev 2021.
- [07] ONNES, H. K. Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium. **Nobel Lectures**, p. 306-336, 1913. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1913/onnes/lecture/>. Acesso em: 13 fev 2021.
- [08] 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. *In*: **KNAW, Proceedings**, v. 14, n. 2, p. 818-821, 1911-1912, Disponível em: <https://www.dwc.knaw.nl/DL/publications/PU00013242.pdf>. Acesso em: 13 fev 2021.
- [09] MALAEB, W. **Iron-Pnictide and Cuprate High-temperature Superconductors Investigated by Photoemission Spectroscopy**. 2009. Tese (Doutorado em Física) – University of Tokyo, Tokyo, 2009, 123f.
- [10] PERUZZO, J. **Física Quântica: Conceitos e aplicações**. 1 ed. Irani (SC): Edição do autor, 2014. 343p.

- [11] WU, M. K *et al.* Superconductivity at 93K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 9, pp. 908-910, 1987. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.58.908>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [12] SHIMOYAMA, J. *et al.* Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors. **Physica C: Superconductivity**, v. 235-240, p. 2795-2796, dez. 1994. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0921453494926182>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [13] SHARMA, R. G. **Superconductivity: Basics and Applications to Magnets**. Índia: Springer, 2015. 438p.
- [14] OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Supercondutividade**. São Paulo: Editora Livraria da Física – Sociedade Brasileira de Física. 1ª ed. 2005. 79p.
- [15] ANNETT, J. F. **Superconductivity, Superfluids and Condensates**. New York: Oxford University Press – University of Bristol, 2003. 138p.
- [16] BEDNORZ, J.G.; MULLER, K.A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter**, v. 64, p. 189-193, 1986. Disponível em: <https://inspirehep.net/literature/243857>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [17] A. TAMPIERI, G. CELOTTI. **International Advanced School "Leonardo Da Vinci" on Superconducting Materials: Advances in Technology and Applications**. Singapore: World Scientific, 1998. 361p.
- [18] CYROT, M., PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials**. Singapore: World Scientific, 1992. 239p.
- [19] HUEBENER, R. P. **Conductors, Semiconductors, Superconductors: An Introduction to Solid State Physics**. 2. Ed. German: Springer, 2013. 236p.
- [20] **TÓPICOS em Física do Estado Sólido: Supercondutividade**. Disponível em: <http://fisica.ufpr.br/grad/supercondutividade.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [21] DROZDOV, A. *et al.* Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. **Nature**, n. 525, p. 73-76, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature14964>. Acesso em: 16 fev. 2021.
- [22] DROZDOV, A.P. *et al.* Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. **Nature**, n. 569, p. 528-531, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1201-8>. Acesso em: 16 fev. 2021.
- [23] PASSOS, C. A. C. Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg,Re)-1223 através de medidas de transporte. 2007. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007. 161p.
- [24] 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. Disponível

em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453489900440>. Acesso em: 13 fev. 2021.

[25] SOUSA, W. T. B. *et al.* Limitadores de corrente de curto-circuito supercondutores: principais conceitos e testes. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 2012, p. 4313 1-4313 8 . Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/rbef/v34n4/a13v34n4.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2021.

[26] LUBBIG, H. HAHLBOHM, H. D. **SQUID'85 Superconducting Quantum Interference Devices and their Applications**. 3ª ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1985. 1238p.

[27] ATLAS, S. W. **Magnetic Resonance Imaging of the Brain and Spine**. 4ª ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2009. 1917p.

[28] TONG, W. **Mechanical Design of Electric Motors**. 1ª ed. New York: CRC Press, 2014. 736p.

[29] BALIEIRO, F; FÁBRICIO, T. A supercondutividade e os aceleradores de partículas. **ClickCiência**. Disponível em: http://www.clickciencia.ufscar.br/portal/edicao26/materia3_detalhe.php. Acesso em: 13 fev. 2021.

[30] SEEBER, B. **Handbook of Applied Superconductivity**. 2. Vol. Philadelphia: Institute of Physics, 1998. 135p.

[31] 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**, v. 19, n. 158, p. 217-220, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14786436908217779>. Acesso em: 13 fev. 2021.

[32] KAWANO, M. *et al.* Peak effect of critical current density in stoichiometric $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sample. **Materials Science and Engineering: B**, v. 54, n. 1-2, p. 123-127, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510798001408>. Acesso em: 13 fev. 2021.

[33] SUEMATSU, H. *et al.* Peak effect in critical current density induced by oxygen non-stoichiometry in cation-stoichiometric $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ superconductor. **Physica C: Superconductivity**, v. 324, n. 3, p. 161-171, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453499004621>. Acesso em: 13 fev. 2021.

[34] DIKO, P. *et al.* The peak effect induced by Al and Mn in top-seeded meltgrown YBCO bulk superconductors. **Superconductor Science and Technology, IOP Science Publishing**, v. 22, n. 6, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F22%2F6%2F065005>. Acesso em: 13 fev. 2021.

[35] 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. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453494926115>. Acesso em: 13 fev. 2021.

- [36] TAKAHATA, R.; UEYAMA, H.; KUBO, A. Characterization of superconducting magnetic bearings (runnout performance at high speed rotation). **Advances in Superconductivity V**. Tokyo: Springer, p. 1309-1312, 1993. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-4-431-68305-6_293#citeas. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [37] MIYAGAWA, Y. *et al.* A 0.5 kwh flywheel energy storage system using a high-*t_c* superconducting magnetic bearing. **IEEE Trans. Appl. Supercond**, v. 9, n. 2, p. 996-999, 1999.
- [38] DROZD, V. A. *et al.* Oxygen stoichiometry and structural parameters of $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solutions versus composition and temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 384, n. 1-2, p. 44-50, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838804005262>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [39] ZHAO, W. Improvement in the Growth and Superconducting Properties of Bulk Sm-Ba-Cu-O Superconductors Fabricated in Air. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia) – University of Cambridge, Enschede (Netherlands), 2017.
- [40] CHAUHAN, H. S.; MURAKAMI, M. Hot seeding for the growth of *c*-axis-oriented Nd-Ba-Cu-O. **Superconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 13, n. 6, p. 672-675, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F13%2F6%2F308>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [41] NAKAMURA, M. *et al.* Fabrication of single crystal of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 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. 11, p. 6031–6035, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1143%2Fjap.34.6031>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [42] CAPUCHO, I. M. **Influência dos arranjos randômicos de grãos nas propriedades de transporte de eletrocerâmicas do tipo SmBaCuO** . 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. 109f.
- [43] PINTO, J. N. **Influência dos parâmetros de síntese no crescimento de grão da eletrocerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$** . 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. 86f.
- [44] MARTIN, A. A. **Preparação e caracterização de cerâmicas supercondutoras nos sistemas Y-Ba-Cu-O e Tm-Ba-Cu-O** . 1988. Dissertação (Departamento de Física e Ciência de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1988.
- [45] PASSOS, C. A. C. *et al.* Effects of oxygen content on the properties of the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductor. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 15, p. 1177-1183, 2002. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-2048/15/8/301>. Acesso em: 13 fev. 2021.

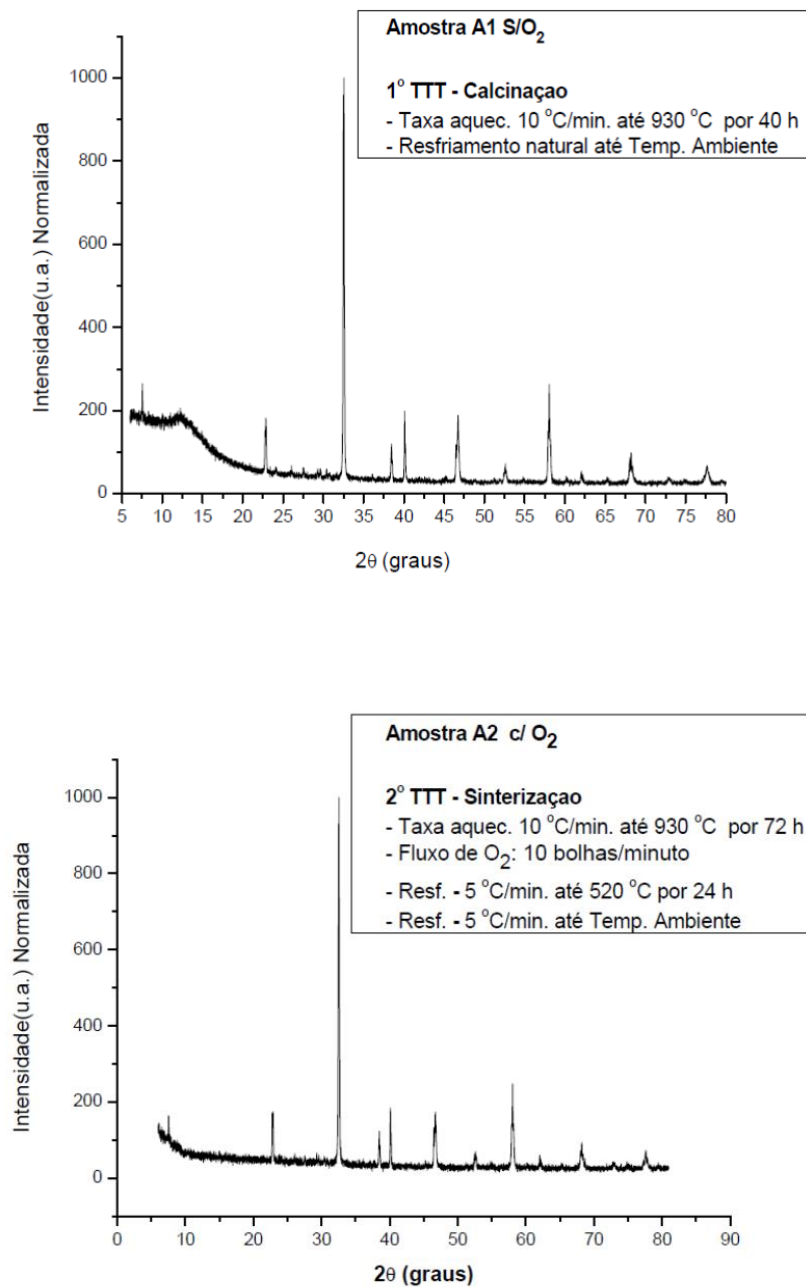
- [46] KARPPINEM, M; YAMAUCHI, H. Hole-doping routes for understanding the relationship between atomic arrangements and superconductivity properties in multi-layered copper oxides. **International Journal of Inorganic Materials**, v 2, n. 6, p. 589–599, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1466604900000854>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [47] 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, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0031-9120%2F41%2F1%2F002>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [48] NARLIKAR, A. V. **Superconductors**. 1ª ed. United Kingdom: Oxford, 2014. 471p.
- [49] ROUVER, A. N. **Determinação da Influência do Contorno de Grão na Medida de difusividade Térmica em Cerâmicas Supercondutoras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013. 94f.
- [50] SILVA, E. B. **Estudo de materiais supercondutores: Corrente crítica de amostras granulares de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e instrumentação associada**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro (BA), 2014. 115f.
- [51] LIMA, J. S. **Efeito da dopagem de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ na microestrutura da cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Espírito Santo – Vitória, 2017, 76 f.: il.
- [52] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817p.
- [53] MIRANDA, K. C. **Dependência dos parâmetros de síntese com relação a estrutura cristalina da cerâmica supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017. 88f.
- [54] LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISES – Lmic, DEGEO-UFOP. **Microscopia Eletrônica**. Disponível em: <https://lmic.degeo.ufop.br/microscopia-eletr%C3%B4nica>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- [55] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 1ª ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- [56] LABORATÓRIO DE FILMES FINOS, USP. **Imagens - Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)**. São Paulo. Disponível em: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>. Acesso em: 13 fev. 2021.

- [57] BARBIERI, R. C. Efeito do tratamento térmico na estrutura cristalina da cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2020. 102f.
- [58] MONTGOMERY, D. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 822 p.
- [59] MAZALI, I. O. **Como medir a densidade utilizando o princípio de Arquimedes**. São Paulo: Notas de aula, 2000. 1-11 p.
- [60] HAYNES, W. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 91. ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press Inc., 2010-2011. 3-442 p.
- [61] Powder Diffraction File PCPDF-WIN.1998.
- [62] WOLFRAM, research – Software Wolfram Mathematica – student version - V.12.0.0, 2019.
- [63] ImageJ 1.52 a; Java 1.8.0_112 [64 bit]; 457 comandos; 76 macros. Disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2021.
- [64] HAMADNEH, I. *et al.* The Sintering Effect on the Phase Formation and Transport Current Properties of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ceramic prepared from Nano-Coprecipitated Precursors. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29, n. 3, p. 829-834, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3341-x>. Acesso em: 16 fev. 2021.
- [65] HODOROWICZ, E.; HODOROWICZ, S. A.; EICK, H. A. The Yb_{203} - and Lu_{203} - $\text{BaO}(\text{BaCO}_3)$ - CuO systems: compounds and phase compatibilities in air at 940-980 °C. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 181, n. 1-2, p. 445-455, 1992. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092583889290339B>. Acesso em: 16 fev. 2021.

APÊNDICE

APÊNDICE A – RESULTADOS DE DIFRATOMETRIA, PARÂMETROS DE TRATAMENTOS E ANÁLISES DAS AMOSTRAS DA ELETROCERÂMICA

Figura 1 – Amostra A Calcinaada e Sinterizada



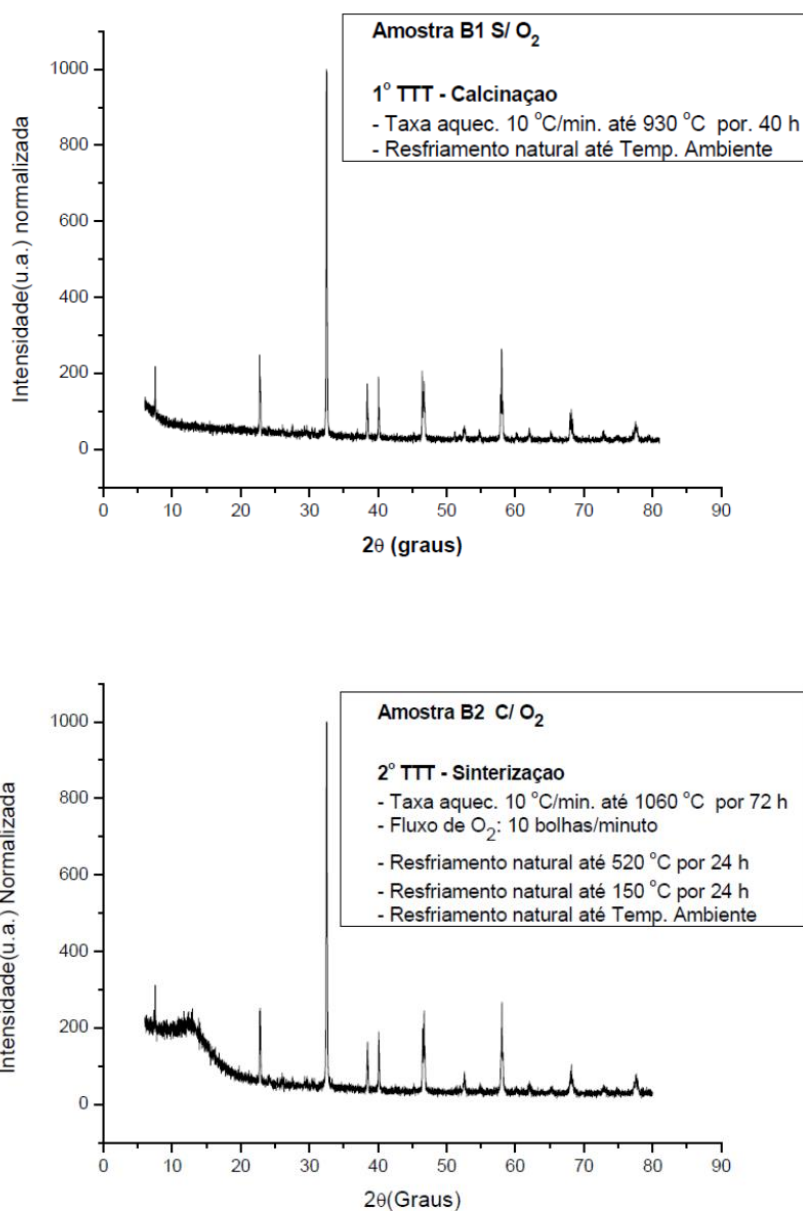
Fonte: [autor].

Tabela 1 – Dados da amostra A Calcinaada e Sinterizada

Amostra	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2.75}\text{O}_{6.2}$ Tetragonal	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômbica	% BaCuO_{2+x}	% BaO	% $\text{BaCuO}_{1.977}$	% BaCO_3	% NI
Calcinaada A1	59,3	34,5	---	3,2	0,1	1,5	1,6
Sinterizada A2	50,2	45,7	0,9	---	---	---	3,3

Fonte: [autor].

Figura 2 – Amostra B Calcinaada e Sinterizada

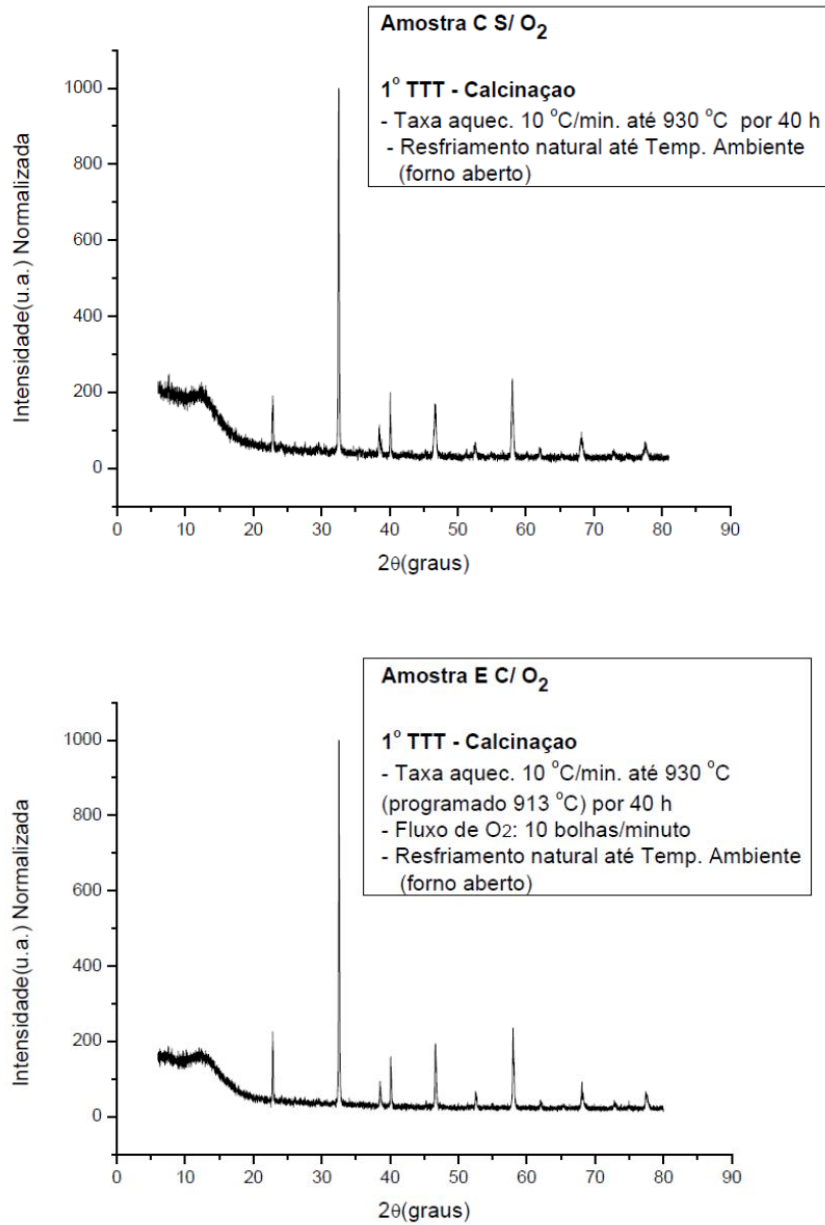


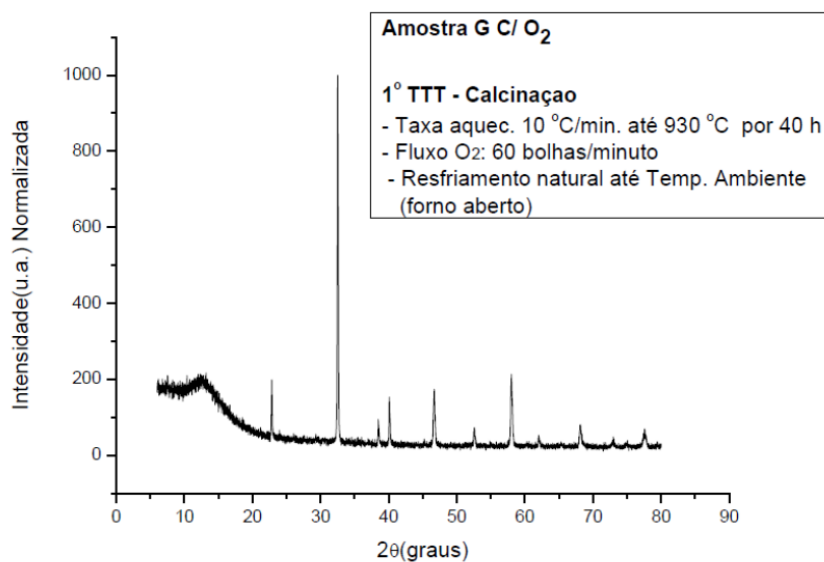
Fonte: [autor].

Tabela 2 – Dados da amostra **B** Calcinaada e Sinterizada

Amostras	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2,75}\text{O}_{6,2}$ Tetragonal	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômbica	% $\text{BaCuO}_{1,977}$	% BaCuO_2	% BaCuO_{2+X}	% NI
Calcinaada B1	50,2	45,7	---	---	1,7	3,3
Sinterizada B2	42,0	38,2	4,2	5,4	2,1	8,1

Fonte: [autor].

Figura 3 – Amostras **C**, **E** e **G** Calcinaadas

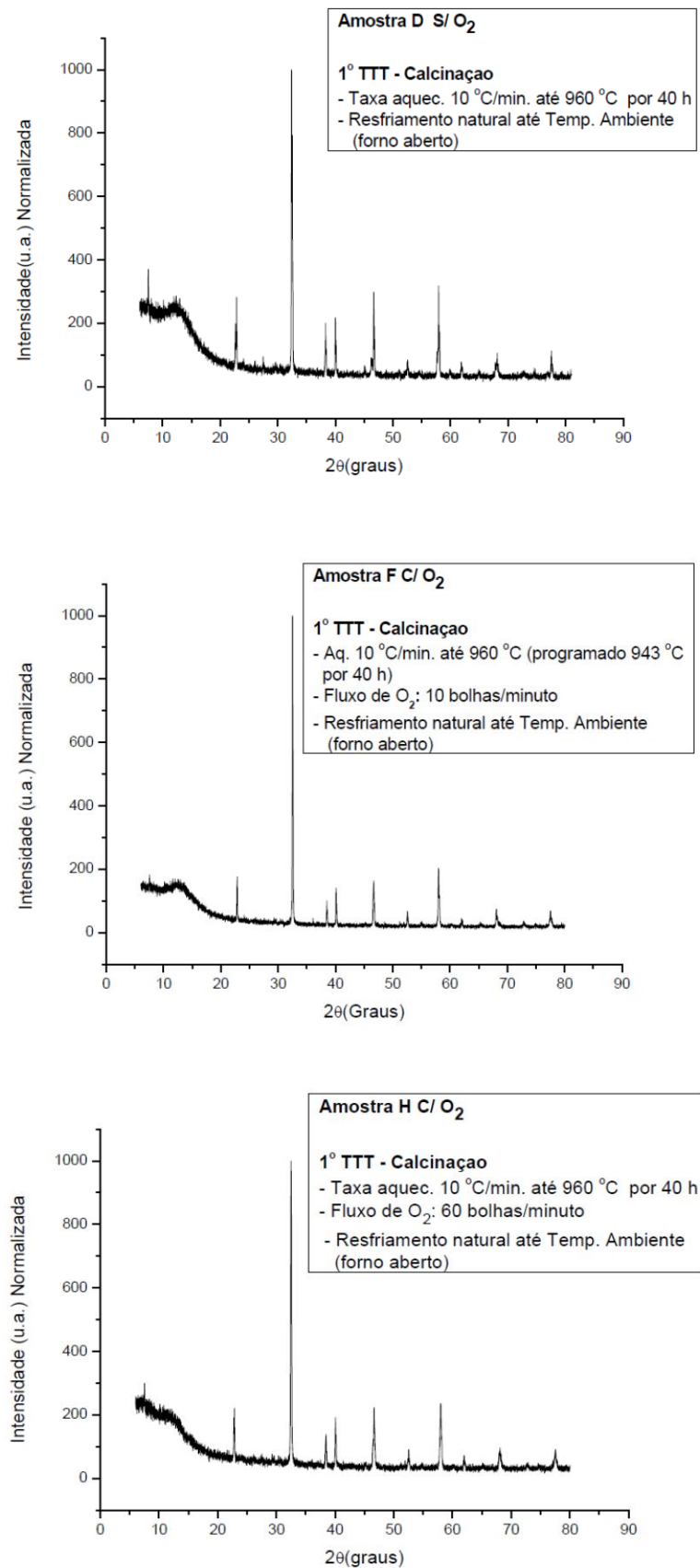


Fonte: [autor].

Tabela 3 – Dados da amostra C, E e G Calcinadas

Amostras	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2.75}\text{O}_{6.2}$ Tetragonal	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômbica	% $\text{BaCuO}_{1.977}$	% BaCO_3	% BaCuO_2	% BaO	% NI
Calcinada C	48,0	40,5	---	1,2	---	---	10,3
Calcinada E	63,1	29,4	---	---	---	5,8	1,7
Calcinada G	61,0	23,6	0,3	---	1,2	9,4	4,5

Fonte: [autor].

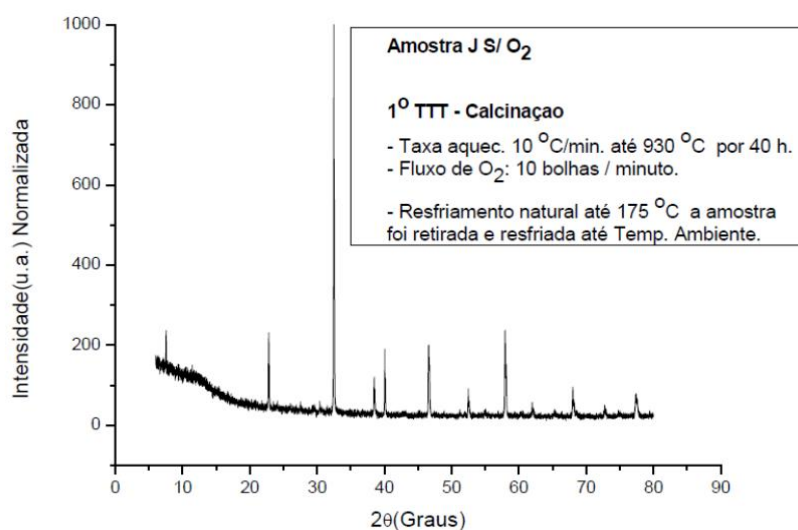
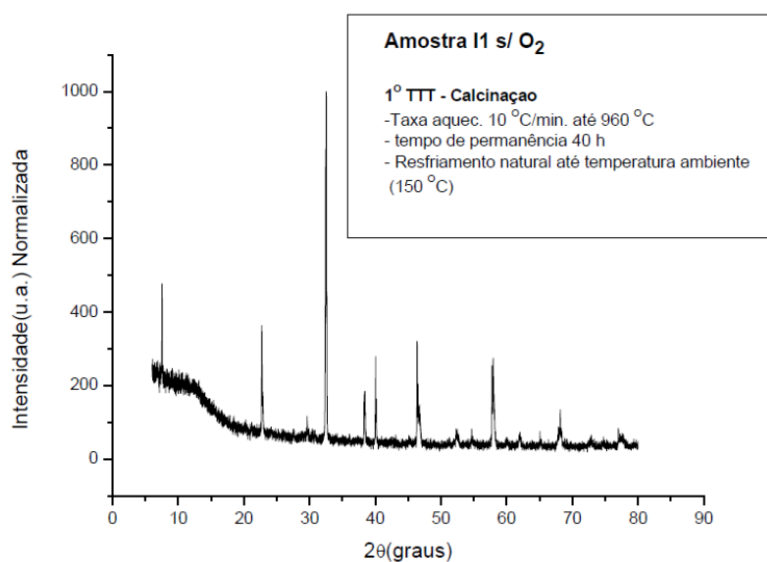
Figura 4 – Amostras **D**, **F** e **H** Calcinaadas

Fonte: [autor].

Tabela 4 – Dados das amostras **D**, **F** e **H** Calcinadas

Amostras	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2.75}\text{O}_{6.2}$ Tetragonal	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômbica	% BaCuO_{2+X}	% BaO	% NI
Calcinção D	24,4	62,5	---	---	13,0
Calcinção F	45,1	19,5	---	33,3	2,2
Calcinção H	45,7	44,5	1,6	1,1	7,2

Fonte: [autor].

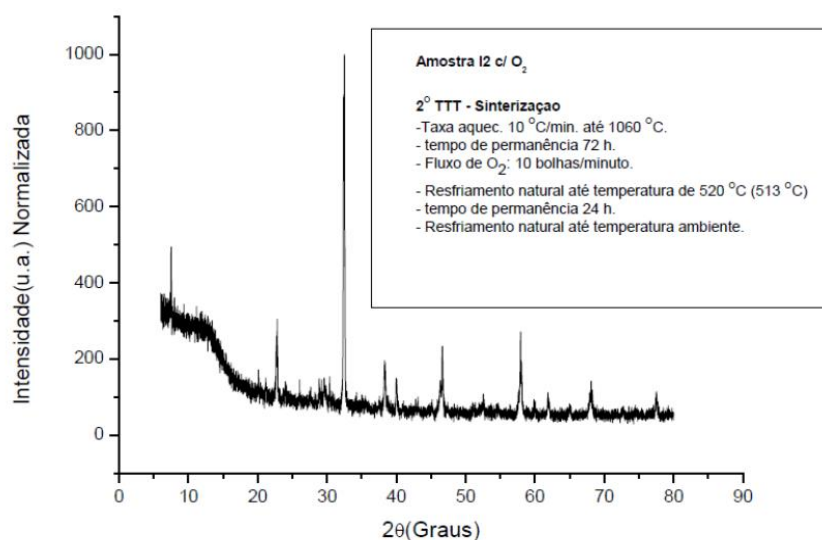
Figura 5 – Amostras **I1** e **J** Calcinadas

Fonte: [autor].

Tabela 5 – Dados das amostras **I1** e **J** Calcinaadas

Amostras	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2.75}\text{O}_{6.2}$ Tetragonal	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômica	% Sm_2CuO_4	% NI
Calcinação I1	31,0	47,8	6,5	14,7
Calcinação J	50,2	41,1	---	8,7

Fonte: [autor].

Figura 6 – Amostra **I2** Sinterizada

Fonte: [autor].

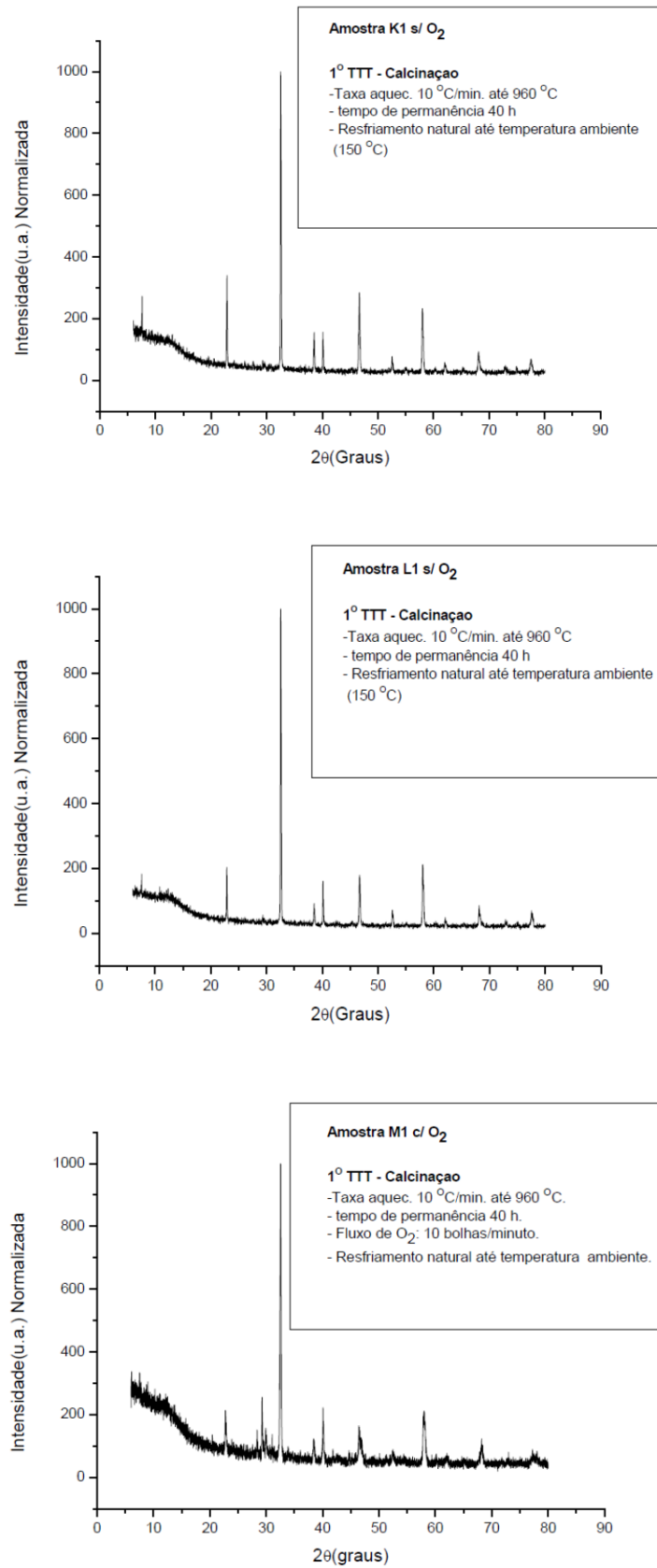
Obs: Como a intensidade de radiação $\text{CuK}\alpha$ foi muito baixa no primeiro DRX, optou-se pela realização de outra difratometria com radiação de Cr (lâmpada com filamento de Cromo). Com isso, foi possível validar a análise anterior, pois seus resultados foram muito similares.

Tabela 6 – Dados da amostra **I2** Sinterizada

% Amostras	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2.75}\text{O}_{6.2}$ Tetragonal	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômica	% NI
Sinterização I2(CuKa)	34,5	53,5	12,0
Sinterização I2(Cr)	35,1	54,5	10,4

Fonte: [autor].

Figura 7 – Amostras K1, L1 e M1 Calcinaadas

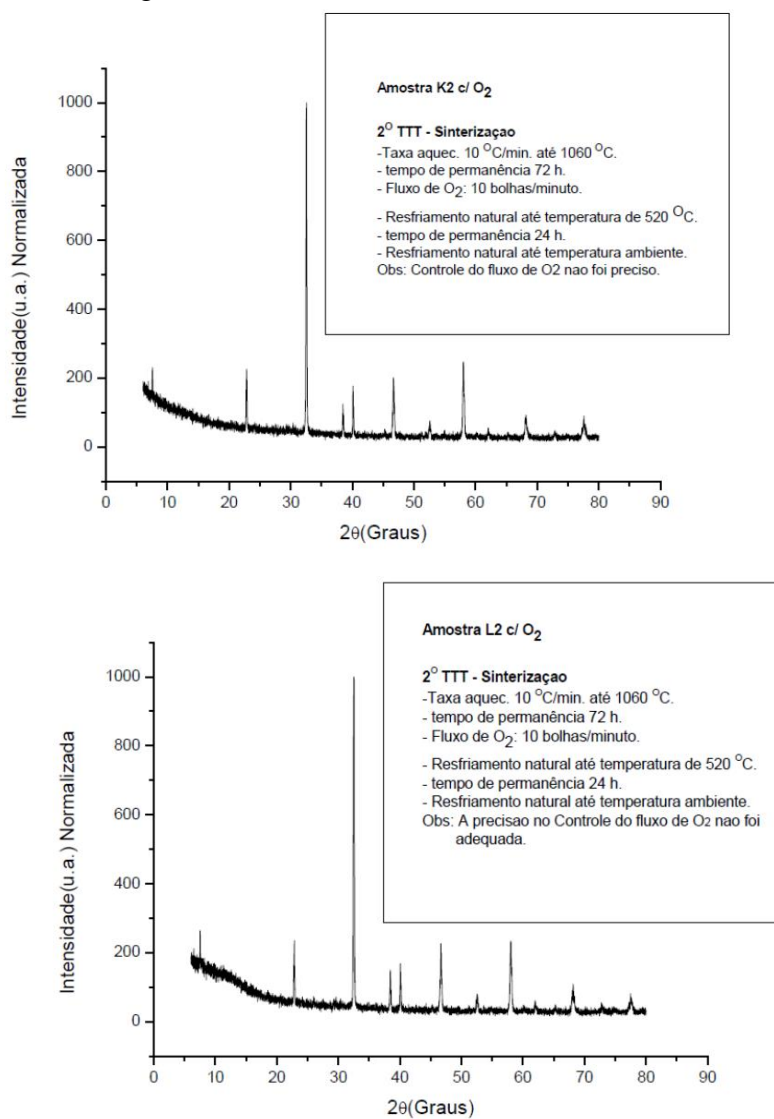


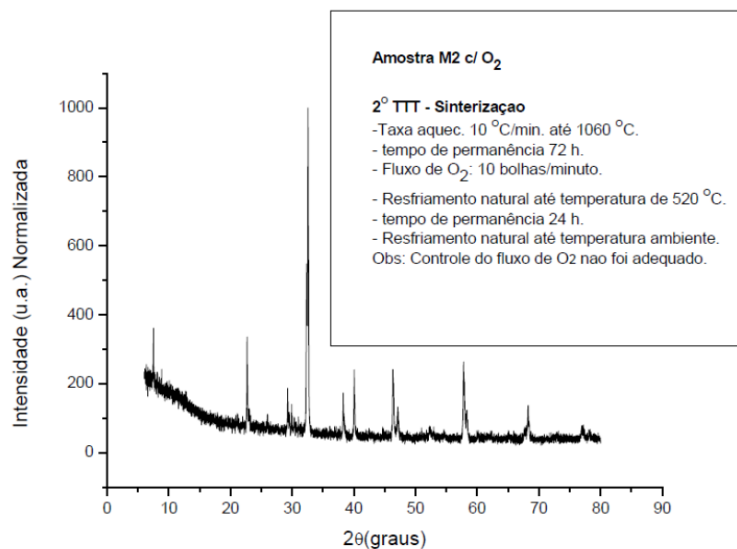
Fonte: [autor].

Tabela 7 – Dados das amostras **K1**, **L1** e **M1** Calcinadas

Amostras	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2.75}\text{O}_{6.2}$ Tetragonal	% $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ortorrômbica	% $\text{BaCuO}_{1.977}$	% BaCuO_2	% $\text{BaCuSm}_2\text{O}_5$	% BaCO_3	% NI
Calcinada K1	53,2	42,1	---	---	---	---	4,7
Calcinada L1	54,8	38,2	---	---	---	---	7,0
Calcinada M1	32,1	21,8	1,4	4,1	23,2	10,0	7,3

Fonte: [autor].

Figura 8 – Amostras **K2**, **L2** e **M2** Sinterizadas



Fonte: [autor].

Tabela 8 – Dados das amostras **K2**, **L2** e **M2** Sinterizadas

Amostras	% SmBa ₂ Cu _{2,75} O _{6,2} Tetragonal	% SmBa ₂ Cu ₃ O ₇ Ortorrômica	----	----	% BaCuO _{2+X}	% NI
Sinterização K2	49,6	42,9	---	---	3,6	3,9
Sinterização L2	51,5	40,9	---	---	---	7,6
Amostras	SmBa ₂ Cu ₃ O ₇ Tetragonal	SmBa ₂ Cu ₃ O ₇ Ortorrômica	BaCuO _{1,977}	BaCuO ₂	BaCuSm ₂ O ₅	NI
Sinterização M2	7,4	48,6	11,8	14,5	8,7	9,1

Fonte: [autor].

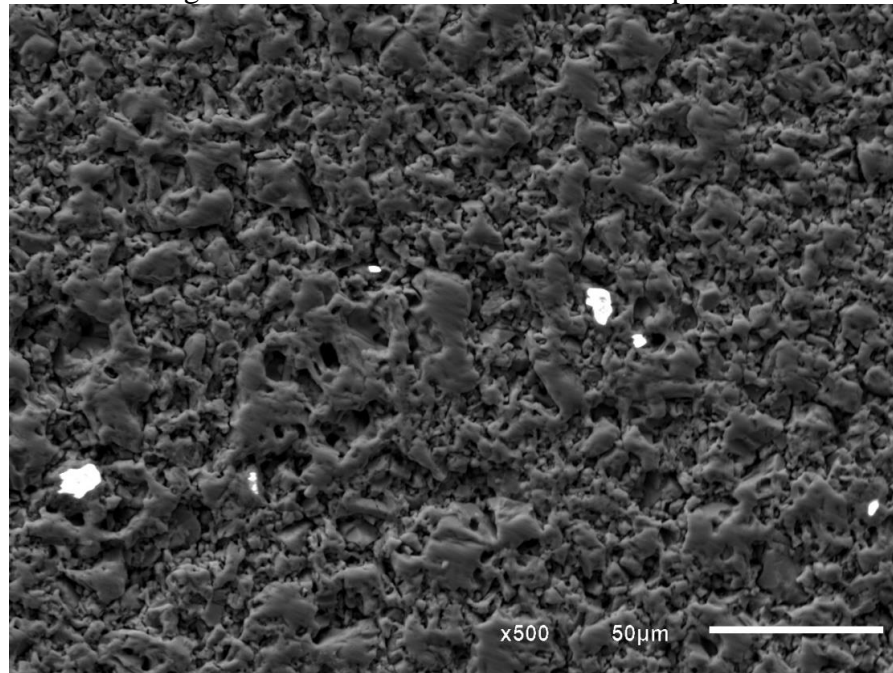
Quadro 1 – Resumo das amostras produzidas, Calcinadas e Sinterizadas

% FASES	SmBa ₂ Cu _{2.7506.2} Tetragonal	SmBa ₂ Cu ₃₀₇ Tetragonal	SmBa ₂ Cu ₃₀₇ Ortorrômica	BaCuO _{1,977}	BaCuO ₂	BaCuO _{2+X}	Sm ₂ CuO ₄	BaCuSm ₂ O ₅	BaO	BaCO ₃	BaCO ₃	NI
AMOSTRAS	(44-0134)	(45-0151)	(41-0171)	(46-0324)	(30-0123)	(41-0067)	(24-0998)	(38-1401)	(01-0746)	(37-0755)	(05-0378)	
A1-1TTT-930 S/O2	59,3		34,5	0,1					3,2	1,5		1,6
B1-1TTT-930 S/O2	50,2		45,7			1,7						3,3
C -1TTT-930 S/O2	48,0		40,5								1,2	
D -1TTT-960 S/O2	24,4		62,5									13,0
E -1TTT-930 C/O2-10	63,1		29,4						5,8			1,7
F -1TTT-960 C/O2-10	45,1		19,5						33,3			2,2
G -1TTT-930 C/O2-60	61,0		23,6	0,3	1,2				9,4			4,5
H -1TTT-960 C/O2-60	45,7		44,5			1,6			1,1			7,2
A2 -2TTT-930 C/O2-10	50,2		45,7			0,9						3,3
B2 -2TTT-1060 C/O2-10	42,0		38,2	4,2	5,4	2,1						8,1
I1 -1TTT-960 S/O2	33,2		45,6				6,5					14,7
J -1TTT-960 C/ O2-10	50,2		41,1									8,7
K1 -1TTT-960 S/ O2	53,2		42,1									4,7
L1 -1TTT-960 S/ O2	54,8		38,2									7,0
M1 -1TTT-960 C/ O2-10	32,1		21,8	1,4	4,1			23,2			10,0	7,3
I2 -2TTT-1060 C/O2-10	34,5		53,5									12,0
K2 -2TTT-1060 C/O2-10	49,6		42,9			3,6						3,9
L2 -2TTT-1060 C/O2-10	51,5		40,9									7,6
M2 -2TTT-1060 C/O2-10		7,4	48,6	11,8	14,5			8,7				9,1

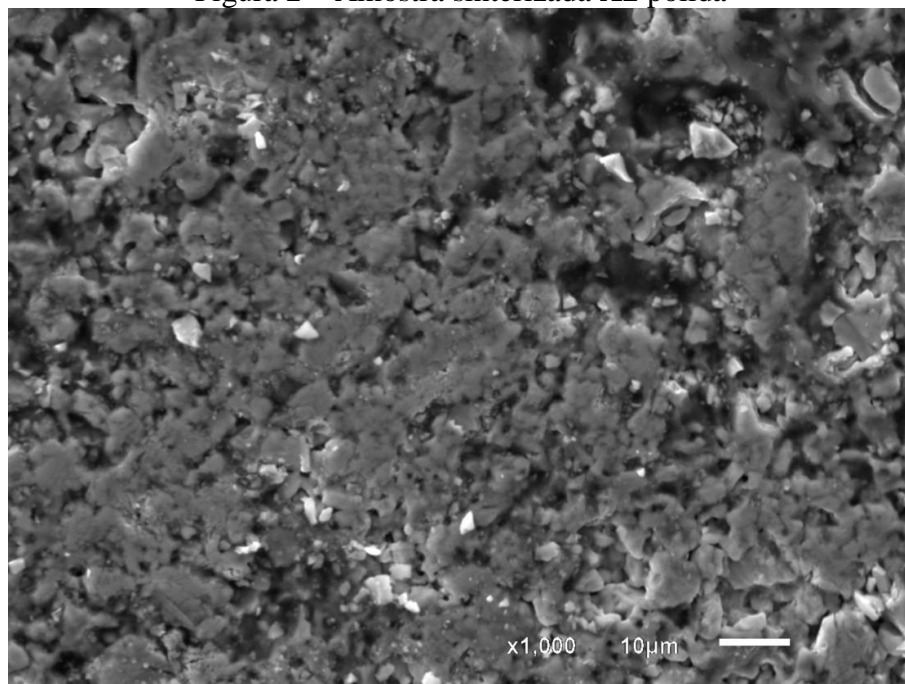
Fonte: [autor].

Os resultados mostrados neste quadro é um resumo obtido pela análise de DRX de todas as amostras produzidas após a realização dos tratamentos térmicos, e realizada a contabilização de fases calculadas em porcentagens de massa.

APÊNDICE B – IMAGENS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

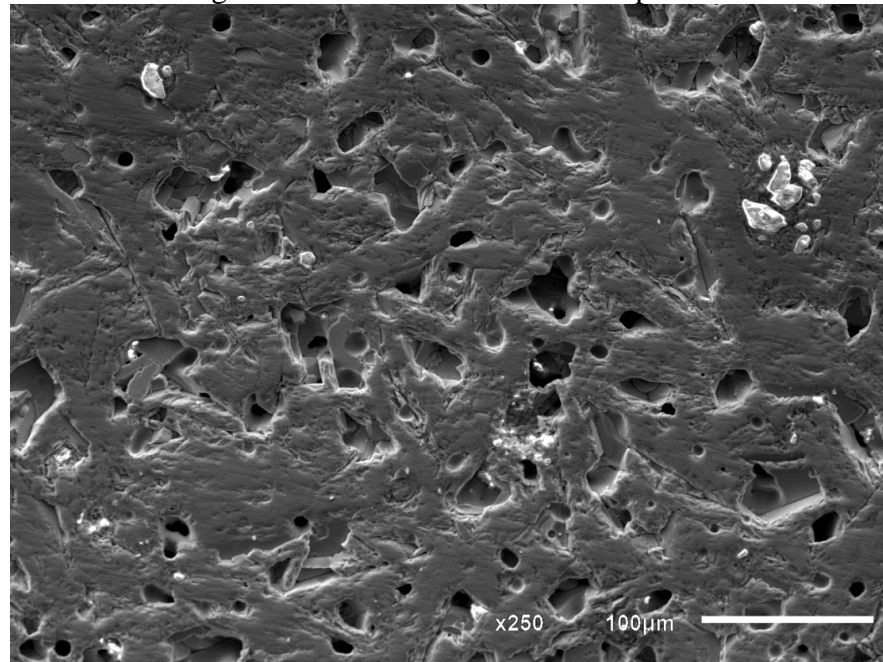
Figura 1 – Amostra sinterizada **A2** não polida

Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra A2 não polida, aumento (x500).
Fonte: [autor].

Figura 2 – Amostra sinterizada **A2** polida

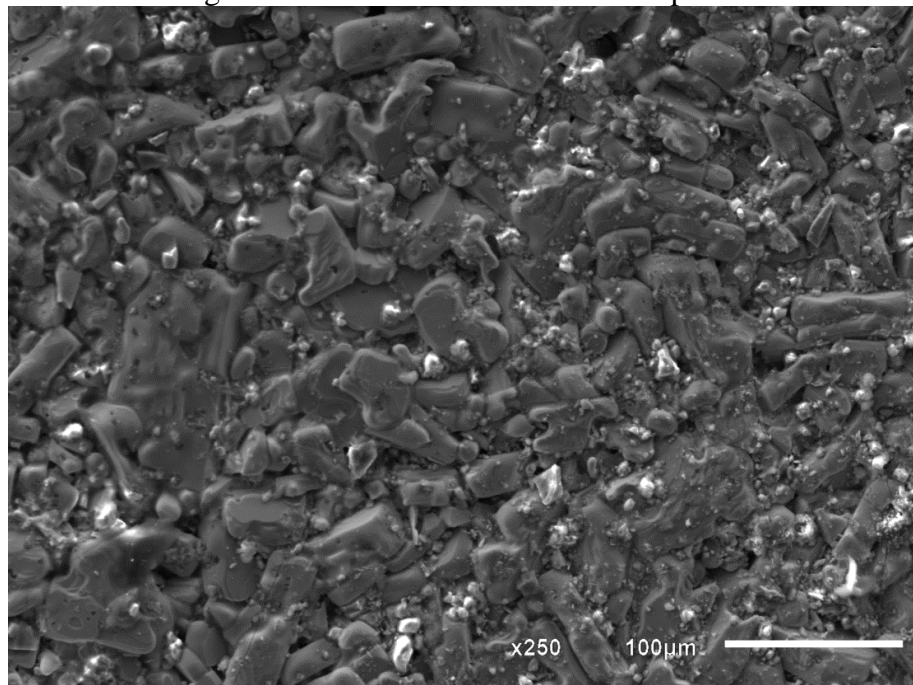
Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra A2 polida, aumento (x1000).
Fonte: [autor].

Figura 3 – Amostra sinterizada **B2** polida

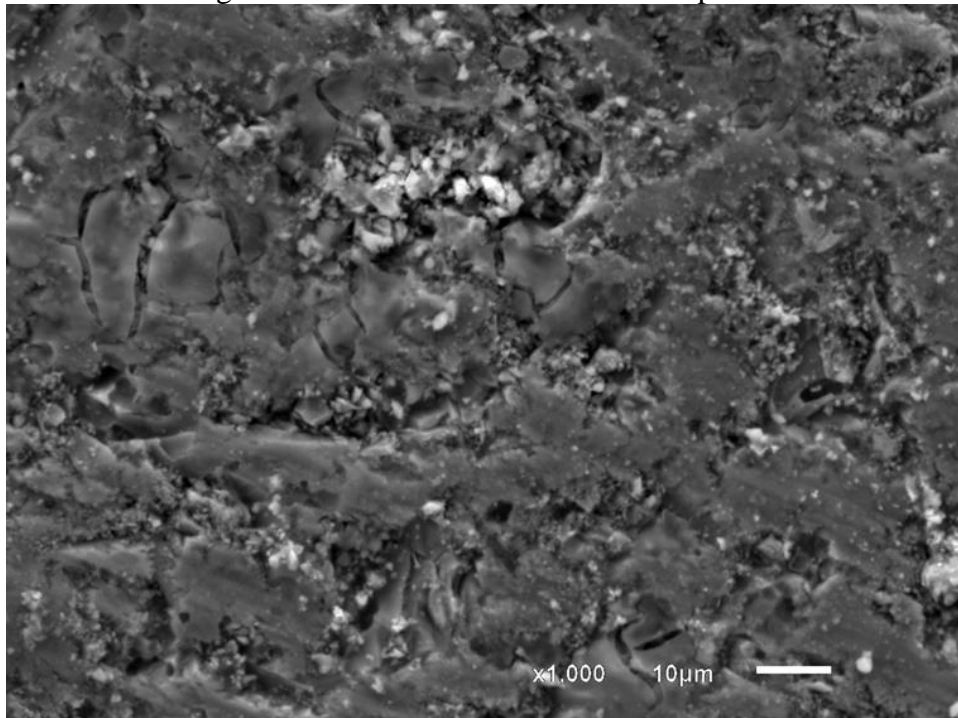


Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra B2 polida, aumento (x250).
Fonte: [autor].

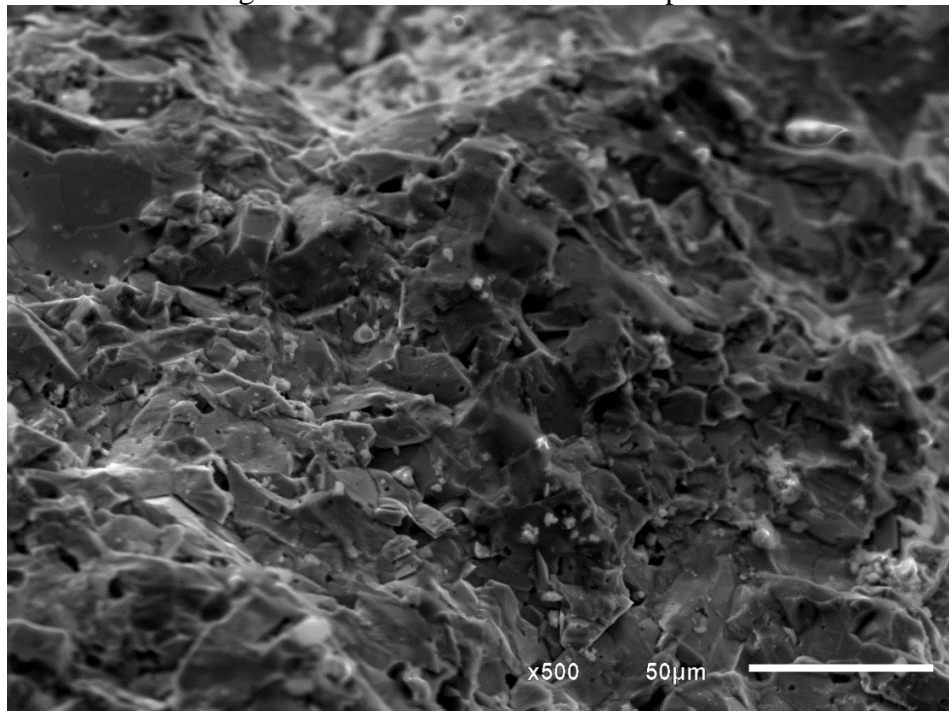
Figura 4 – Amostra Calcinação **I1** não polida



Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra I1 não polida, aumento (x250).
Fonte: [autor].

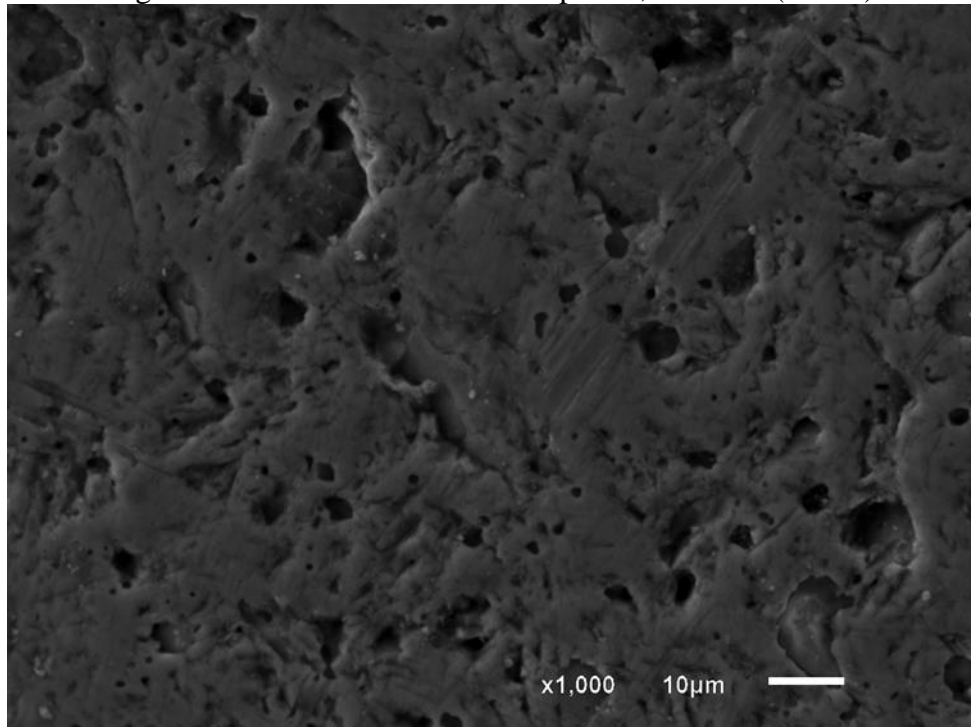
Figura 5 – Amostra sinterizada **K2** não polida

Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra K2 não polida, aumento (x1000).
Fonte: [autor].

Figura 6 – Amostra sinterizada **K2** polida

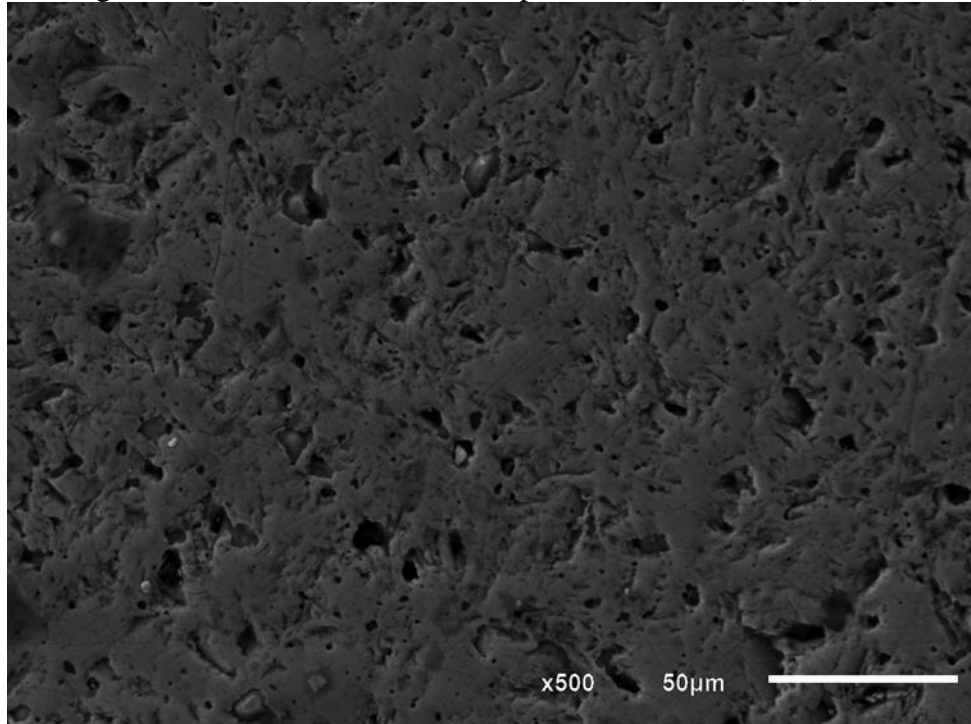
Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra K2 não polida (Superfície Fraturada), aumento (x500).
Fonte: [autor].

Figura 7 – Amostra sinterizada **L2** polida, aumento (x1000)



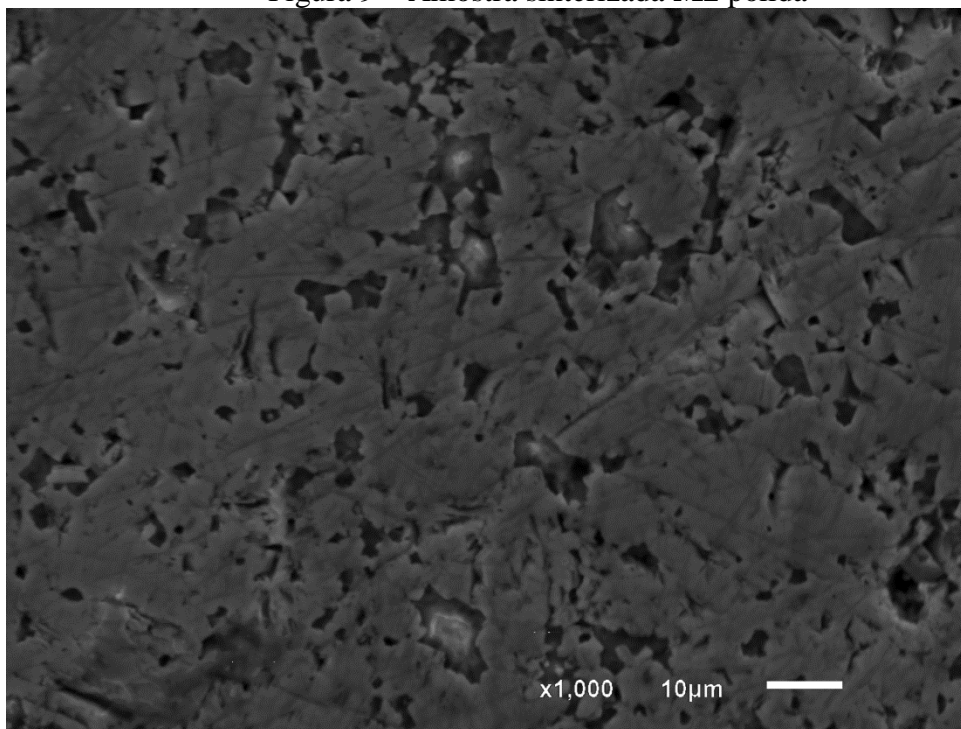
Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra L2 polida, aumento (x1000).
Fonte: [autor].

Figura 8 – Amostra sinterizada **L2** polida, aumento (x500)



Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra L2 polida, aumento (x500).
Fonte: [autor].

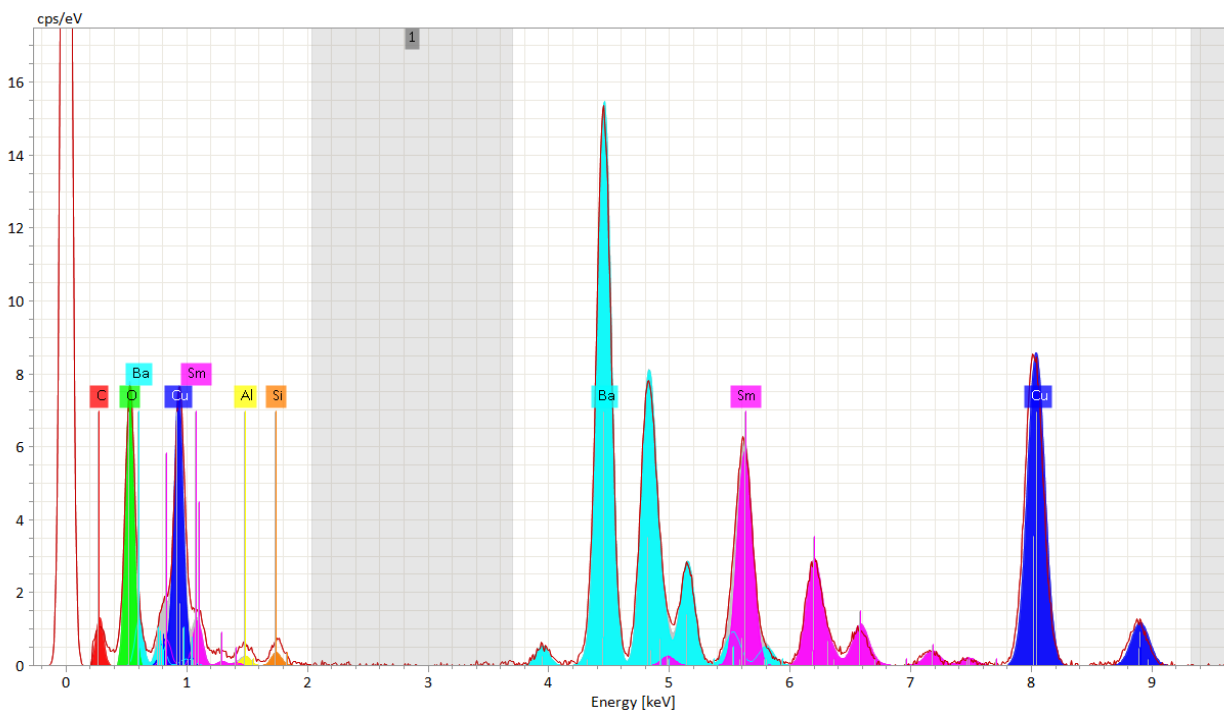
Figura 9 – Amostra sinterizada M2 polida



Legenda: Micrografia Ampliada da Amostra M2 polida, aumento (x1000).
Fonte: [autor].

APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA E QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS

Figura 1 – Espectro da amostra sinterizada A2

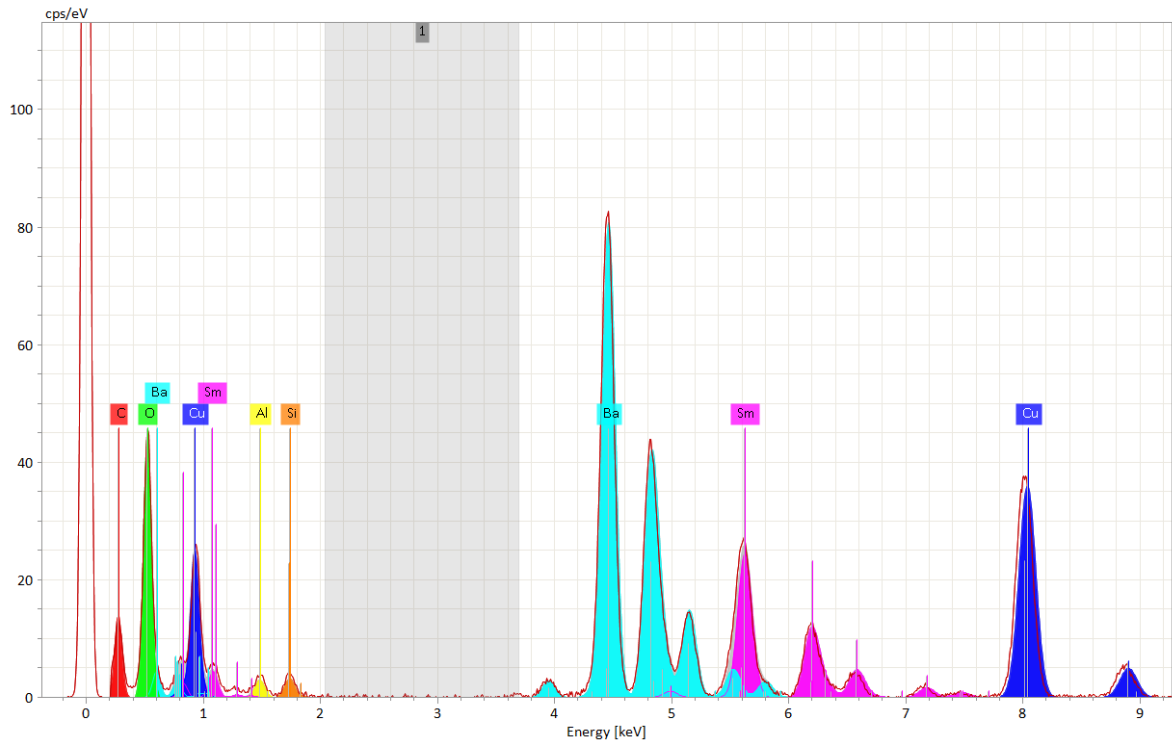


Fonte: [autor].

Tabela 1 – Quantificação de seus elementos químicos da amostra A2

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	4760	5,650522	6,255245	23,03925	0,94662	16,75279
Oxygen	8	29833	14,08578	15,59325	43,11576	1,78542	12,67533
Copper	29	81406	20,10721	22,2591	15,4961	0,538657	2,678923
Samarium	62	83145	17,79353	19,6978	5,795468	0,492647	2,768685
Barium	56	199167	32,06868	35,50069	11,43601	0,896009	2,794033
Silicon	14	1823	0,284839	0,315323	0,49668	0,049475	17,36955
Aluminium	13	1206	0,341991	0,378591	0,620735	0,062499	18,27502
		Sum	90,33255	100	100		

Fonte: [autor].

Figura 2 – Espectro da amostra sinterizada **K2**

Fonte: [autor].

Tabela 2 – Amostra **K2** quantificação de elementos químicos

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	10909	11,00727	11,7833	34,73795	1,572625	14,28715
Oxygen	8	37019	17,29442	18,51371	40,9738	2,137718	12,36074
Copper	29	73565	16,35046	17,5032	9,753168	0,443485	2,712369
Barium	56	223581	32,88204	35,2003	9,076059	0,917363	2,789861
Samarium	62	74507	14,59271	15,62153	3,678812	0,409774	2,808074
Aluminium	13	3006	0,7774	0,832208	1,092148	0,077768	10,00367
Silicon	14	3551	0,509806	0,545749	0,688061	0,056094	11,003
		Sum	93,41411	100	100		

Fonte: [autor].

ANEXOS

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

O código foi escrito para o software Wolfram Mathematica 12.0 [62] 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 com o auxílio do software ImageJ2 [63].

As linhas de comando usadas são:

```
data1 = Import["arquivo.dat", "List"] (Importa os dados em formato de txt ou dat);
lparams = FindDistributionParameters [data1, GammaDistribution[ $\alpha$ ,  $\beta$ ]] (Retorna os
parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  da distribuição Gamma);
 $\mu$  = Mean[GammaDistribution [ $\alpha$ ,  $\beta$  /. lparams ] (Retorna a média dos valores);
n = Length[data] (Retorna o número total de dados da lista);
a =  $\alpha$  /. lparams (Retorna o valor do primeiro parâmetro da distribuição,  $\alpha$ );
b =  $\beta$  /. lparams (Retorna o valor do segundo parâmetro da distribuição,  $\beta$ );
incerteza = (Sqrt[((( $\mu$  * b)2)/n) + ((0.005)2)]]) (Calcula a incerteza).
```

As linhas de comando plotar a distribuição e a curva são:

```
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 ( $\mu$ m)", "Frequência Relativa"};
LabelStyle -> Directive[Black, 14, FontFamily -> "Arial"].
```