

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Influência da temperatura de síntese nas
propriedades física e mecânica do
supercondutor SmBaCuO.

Alisson Poletto Machado

Vitória, 13 de agosto de 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Alisson Poletto Machado

Influência da temperatura de síntese nas
propriedades física e mecânica do
supercondutor SmBaCuO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Augusto dos Passos

13 de agosto de 2021

Vitória

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

M149i Machado, Alisson Poletto, 1992-
Influência da temperatura de síntese nas propriedades física e mecânica do supercondutor SmBaCuO / Alisson Poletto Machado. - 2021.
117 f. : il.

Orientador: Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.
Coorientador: Carlos Augusto Cardoso Passos.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Supercondutores. 2. Sm-123. 3. Cerâmica Avançada. I. Orlando, Marcos Tadeu D'Azeredo. II. Passos, Carlos Augusto Cardoso. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

"Influência da temperatura de síntese nas propriedades física e mecânica do supercondutor SmBaCuO"

ALISSON POLETTO MACHADO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por videoconferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Jefferson Oliveira do Nascimento
(SENAI Cimatec – Salvador/BA)

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
(Orientador- PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Arthur Sant'Ana Cavichini
(PPGOAM/UFES)

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos
(Coorientador- DFis/UFES)

Prof. Dr. José Luis Passamai Junior
(DFis/UFES)

Vitória-ES, 29 de julho de 2021..



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
CARLOS AUGUSTO CARDOSO PASSOS - SIAPE 4342552
Departamento de Física - DF/CCE
Em 02/08/2021 às 18:43

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/241215?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARCOS TADEU D AZEREDO ORLANDO - SIAPE 1175391
Departamento de Física - DF/CCE
Em 02/08/2021 às 18:53

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/241223?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
JOSE LUIS PASSAMAI JUNIOR - SIAPE 1544156
Departamento de Física - DF/CCE
Em 02/08/2021 às 21:37

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/241326?tipoArquivo=O>

*Aos meus pais, **Neusa e Otávio**;
À minha esposa, **Leticia**;
Aos meus professores;
Aos meus amigos.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ser refúgio nos momentos de tribulação.

Aos meus pais Neusa e Otávio que sempre me apoiaram e me deram condições de chegar até aqui.

A minha esposa Leticia que me acompanha desde o início, da graduação ao mestrado, e que sempre esteve ao meu lado nos momentos bons e ruins. Sempre me apoiou, incentivou e aconselhou em minhas decisões.

A Universidade Federal do Espírito Santo que me acolheu tão bem.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Ao meu orientador Carlos Augusto que passou todas orientações e conhecimentos sempre com muito empenho e paciência.

Ao Paulo César Martins pela realização das medidas de difração de raios X e apoio no Laboratório de Fenômenos de Transporte da UFES (LFT).

Ao TRICORRMAT (UFES) pela cessão do laboratório para os experimentos essenciais para realização da pesquisa.

Ao técnico Carlos Alberto Rosa Neto do TRICORRMAT (UFES) que não mediu esforços em me ajudar.

Aos meus companheiros de laboratório, em especial a Lumena pela parceria.

Agradeço ao Instituto Federal do Espírito Santo, que fez parte de minha vida por quase uma década e despertou meu interesse pela ciência, além de ter me formado não apenas nas disciplinas regulares, mas também para a vida.

Por fim, agradeço a todos que tornaram isto possível.

"Nada é mais fatal para o progresso da mente humana do que assumir que nossa visão da ciência seja definitiva; que não existem mistérios na natureza; que nossos triunfos estão completos, e que não há novos mundos a conquistar."

(HUMPHRY DAVY)

Resumo

Com a finalidade de futura aplicação foram confeccionadas cerâmicas policristalinas do tipo $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Sm-123) com objetivo de produzir amostras supercondutoras. Foram utilizadas duas rotas de preparação de forma que em um caso foram utilizados reagentes em proporções estequiométricas e outro em que a mistura foi não estequiométrica. Através da reação de estado sólido foram misturados reagentes de alta pureza de acordo com a equação estequiométrica de cada rota. As amostras estequiométricas foram calcinadas em patamares de 930°C e 960°C variando de 20 a 80 horas de forno aberto. Foram também sinterizadas em dois patamares diferentes: 1060°C por 72 horas e 520°C por 24 horas em forno com atmosfera de oxigênio. Para caracterização as amostras foram submetidas a difração de raios X para quantificação das estruturas cristalinas, teste de densidade e teste de dureza. A calcinação a 930°C resultou em melhor formação de estrutura ortorrômbica em 80 horas, enquanto abaixo disso houve muita mais formação da estrutura tetragonal. Para 960°C não houve grande diferença no tempo e das estruturas formadas. Após a sinterização, no grupo de 930°C, a amostra de 80 horas continuou com melhor resultado na formação de estrutura ortorrômbica enquanto que o grupo 960°C continuou apresentando menos estrutura ortorrômbica que tetragonal. A densidade em ambos os grupos apresentam um comportamento parabólico em que atinge um máximo e depois decresce. A dureza também apresentou comportamento parabólico no grupo A960, uma vez que não foi possível realizar o ensaio no grupo A930, uma vez que a preparação em lixamento semiautomático e depois o polimento com DiaDuo 3 μ m funcionou apenas para A960. Para as amostras não estequiométricas foram realizadas apenas a calcinação em forno aberto e patamar de 960°C por 20, 60 e 80 horas. Foram feitas difrações de raios X em cada uma e quantificado sua estrutura cristalina que mostrou maior formação de estrutura ortorrômbica e menos tetragonal sendo uma possível rota para confecção de cerâmicas de Sm-123 com maior presença de estrutura cristalina.

Palavras-chaves: Supercondutores. Sm-123. Caracterização. Cerâmica avançada.

Abstract

With the purpose of future application, polycrystalline ceramics of the type $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Sm-123) were made in order to produce superconducting samples. Two preparation routes were used so that, in one case, the reagent was used in stoichiometric proportions and the other in which the mixture was non-stoichiometric. Through the solid state reaction, high purity reagents were mixed according to the stoichiometric equation of each route. The stoichiometric samples were calcined at levels of 930°C and 960°C varying from 20 to 80 hours in an open oven. They were also sintered at two different levels: 1060°C for 72 hours and 520°C for 24 hours in an oxygen atmosphere oven. For characterization, the samples were submitted to X-ray diffraction for quantification of crystalline structures, density test and hardness test. Calcination at 930°C resulted in better formation of orthorhombic structure in 80 hours, while below that there was much more formation of the tetragonal structure. For 960°C there was no great difference in time and in the formed structures. After sintering, in the 930°C group, the 80-hour sample continued with better results in the formation of an orthorhombic structure, while the 960°C group continued to present less orthorhombic structure than the tetragonal one. Density in both groups has a parabolic behavior in which it reaches a maximum and then decreases. The hardness also showed parabolic behavior in the A960 group, since it was not possible to perform the test on the A930 group, as the preparation in semi-automatic grinding and then polishing with DiaDuo 3 micro worked only for A960. For non-stoichiometric samples, only calcination was performed in an open oven at a level of 960°C for 20, 60 and 80 hours. X-ray diffractions were made in each one and its crystal structure was quantified, which showed greater formation of orthorhombic structure and less tetragonal, being a possible route for making Sm-123 ceramics with greater presence of crystal structure.

Key-words: Superconductors. Sm-123. Characterization. Advanced ceramic

Lista de ilustrações

Figura 1 – Gráfico resistência em função da temperatura.	15
Figura 2 – História de alguns dos compostos supercondutores descobertos.	17
Figura 3 – Estrutura cristalina do $SmBa_2Cu_3O_x$	19
Figura 4 – Superfície tridimensional definida pelas variáveis temperatura, campo magnético aplicado e densidade de corrente.	20
Figura 5 – Anomalia na temperatura do planeta ao longo dos anos.	21
Figura 6 – Concentração atmosférica global média de longo prazo de dióxido de carbono, medida em partes por milhão (ppm).	22
Figura 7 – Desenho esquemático SFCL resistivo.	24
Figura 8 – Desenho esquemático SFCL indutivo.	25
Figura 9 – Desenho esquemático SFCL híbrido.	26
Figura 10 – Características de um motor com bobinas supercondutoras.	27
Figura 11 – Desenhos esquemáticos do Maglev	29
Figura 12 – Desenho esquemático do Efeito Meissner.	31
Figura 13 – Penetração do fluxo magnético no interior de um supercondutor.	34
Figura 14 – Superfície delimitada pela curva fechada com fluxo e corrente.	37
Figura 15 – Comportamento da função $g(x)$ dentro do material supercondutor	42
Figura 16 – Comportamento da função $n_s(x)$ dentro do material supercondutor.	42
Figura 17 – Diagrama de fase para supercondutores tipo I e II.	44
Figura 18 – Representação dos vórtices.	45
Figura 19 – Desenho esquemático dos pares de Cooper.	46
Figura 20 – Desenho esquemático da nucleação de uma esfera sólida a partir de um líquido.	57
Figura 21 – Curvas esquemáticas para as contribuições das energias livres de volume e superfície em função do raio do núcleo.	58
Figura 22 – Curvas para variação da energia livre em função do raio para diferentes temperaturas.	59
Figura 23 – Curvas esquemáticas da relação da temperatura e (a) n^* , (b) ν_d e \dot{N}	60
Figura 24 – Desenho esquemático da nucleação heterogênea.	61
Figura 25 – Gráfico esquemático da energia livre total em função do raio. Estão representadas a nucleação homogênea (vermelha) e a heterogênea (azul).	62
Figura 26 – Desenho esquemática da saturação de sítios e nucleação constante.	63
Figura 27 – Fenômeno do <i>impingement</i>	64
Figura 28 – Curva da equação de Avrami.	65
Figura 29 – Parâmetros de calcinação do Sm-123 experimento 1.	67
Figura 30 – Parâmetros de calcinação do experimento 2.	68

Figura 31 – Parâmetros de sinterização do Sm-123.	68
Figura 32 – Ilustração da lei de Bragg.	69
Figura 33 – Aparato montado para medição da massa suspensa para determinação da densidade.	71
Figura 34 – Politriz Struers Tegrapol-25 combinado com TegraForce-5.	73
Figura 35 – Difratogramas de raios X das amostras (a) A930 e (b) A960 após calcinação do experimento 1.	76
Figura 36 – Quantificação das estruturas cristalinas formadas durante a calcinação das amostras em patamar de 930°C e 960°C do experimento 1.	77
Figura 37 – Aspecto visual das amostras de patamar 930°C do experimento 1.	78
Figura 38 – Aspecto visual das amostras de patamar 960°C do experimento 1.	79
Figura 39 – Difratogramas de raios X das amostras (a) A930 e (b) A960 após sinterização do experimento 1.	81
Figura 40 – Quantificação das estruturas cristalinas formadas após a sinterização das amostras que foram calcinadas em patamar de 930°C e 960°C do experimento 1.	82
Figura 41 – Gráficos de densidade em função do tempo de calcinação das amostras A930 e A960 do experimento 1.	86
Figura 42 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x para as amostras A930-50 e A960-50.	87
Figura 43 – Gráfico do comportamento da dureza em função do tempo de calcinação.	89
Figura 44 – Aspecto visual das amostras do experimento 2.	90
Figura 45 – Difratogramas de raios X das amostras B960 após calcinação do experimento 2.	91
Figura 46 – Quantificação das estruturas cristalinas formadas após a calcinação das amostras do experimento 2.	92
Figura 47 – Comparação da quantificação das estruturas cristalinas pós calcinação das amostras do experimento 1 e 2.	93
Figura 48 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-20.	105
Figura 49 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-50.	105
Figura 50 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-60.	106
Figura 51 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-70.	106
Figura 52 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-80.	107

Figura 53 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-20.	107
Figura 54 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-40.	108
Figura 55 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-50.	108
Figura 56 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-60.	109
Figura 57 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-70.	109
Figura 58 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-80.	110
Figura 59 – Gráficos do ensaio de dureza das amostras A960-20 e A960-40.	111
Figura 60 – Gráficos do ensaio de dureza das amostras A960-50 e A960-60.	112
Figura 61 – Gráficos do ensaio de dureza das amostras A960-70 e A960-80.	113

Lista de tabelas

Tabela 1 – Relação da variação dos parâmetros termodinâmicos e o tipo de reação química.	57
Tabela 2 – O valor do expoente de Avrami n indica a forma geométrica dos cristais formados devido a nucleação.	65
Tabela 3 – Massas antes e depois do tratamento térmico da calcinação para as amostras de patamar 930°C do experimento 1.	74
Tabela 4 – Massas antes e depois do tratamento térmico da calcinação para as amostras de patamar 960°C do experimento 1.	74
Tabela 5 – Massas antes e depois do tratamento térmico da sinterização para as amostras de patamar 930°C do experimento 1.	79
Tabela 6 – Massas antes e depois do tratamento térmico da sinterização para as amostras de patamar 960°C do experimento 1.	80
Tabela 7 – Densidade das amostras de patamar 930°C do experimento 1.	84
Tabela 8 – Densidade das amostras de patamar 960°C do experimento 1.	84
Tabela 9 – Densidade relativa e porosidade das amostras de patamar 930°C do experimento 1.	85
Tabela 10 – Densidade relativa e porosidade das amostras de patamar 960°C do experimento 1.	85
Tabela 11 – Dureza Vickers das amostras A960.	88
Tabela 12 – Massas antes e depois do tratamento térmico da calcinação para as amostras de patamar 960°C do experimento 2.	90

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Uma breve história da supercondutividade	15
1.2	Supercondutores de alta temperatura crítica	16
1.3	Cerâmica Sm-123	18
1.4	Criticidade	19
1.5	Aplicações tecnológicas	19
1.5.1	Grande escala	20
1.5.1.1	Fios supercondutores	21
1.5.1.2	Geração de Energia	23
1.5.1.2.1	Resistivo	24
1.5.1.2.2	Indutivo	25
1.5.1.2.3	Híbrido	25
1.5.1.3	Carros elétricos	26
1.5.1.4	Transporte em massa	27
1.6	Objetivos	30
2	SUPERCONDUTIVIDADE	31
2.1	Efeito Meissner	31
2.2	Equações de London	32
2.3	Teoria de Ginzburg-Landau	34
2.3.1	Comprimento de coerência	40
2.4	Parâmetro de Ginzburg-Landau	43
2.4.1	Supercondutores tipo I e II	43
2.5	Os vórtices de Abrikosov	44
2.6	Teoria BCS	45
2.6.1	Pares de Cooper	47
2.6.2	Estado fundamental BCS	48
2.6.2.1	Método variacional	50
2.6.2.2	Método transformação canônica	53
3	TRANSFORMAÇÕES DE FASE	56
3.1	A cinética das transformações de fase	56
3.1.1	Nucleação homogênea	56
3.1.2	Nucleação heterogênea	61
3.2	Equação Johnson-Mehl, Avrami, Kolmogorov	62
3.2.1	Saturação de sítio	63

3.2.2	Nucleação constante	64
4	METODOLOGIA	66
4.1	Confecção das amostras	66
4.1.1	Calcinação do Experimento 1: estequiométrico	67
4.1.2	Calcinação do Experimento 2: não-estequiométrico	67
4.1.3	Sinterização	68
4.2	Caracterização das amostras	69
4.2.1	Difração de raios X	69
4.2.1.1	Quantificação cristalográfica	70
4.2.2	Densidade	70
4.2.3	Ensaio de dureza	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1	Experimento 1: estequiométrico	74
5.1.1	Calcinação	74
5.1.1.1	Variação de massa	74
5.1.1.2	Difração de raios x e quantificação de estruturas cristalinas	75
5.1.2	Sinterização	78
5.1.2.1	Aspecto visual e variação de massa	78
5.1.2.2	Difração de raios x e quantificação de estruturas cristalinas	80
5.1.2.3	Densidade	83
5.1.2.4	Ensaio de dureza	87
5.2	Experimento 2: não-estequiometria	90
5.2.1	Calcinação	90
5.2.1.1	Aspecto visual e variação de massa	90
5.2.1.2	Difração de raios x e quantificação de estruturas cristalinas	91
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
7	TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – MICROSCOPIA ÓPTICA	105
A.1	Microscopia ótica das amostras A930	105
A.2	Microscopia ótica das amostras A960	107
	APÊNDICE B – GRÁFICOS ENSAIO DE DUREZA	111

1 Introdução

1.1 Uma breve história da supercondutividade

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em Laiden, nos Países Baixos, pelo físico Heike Kamerlingh Onnes, em 1911. Três anos após liquefazer o hélio Onnes realizou um experimento com mercúrio (Hg) no qual submeteu o metal a temperaturas do hélio líquido [1]. O mercúrio utilizado estava na forma líquida a 0°C e sua resistência era $172,7 \Omega$. Através de extrapolação chegou-se a resistência no estado sólido correspondente a $39,7 \Omega$. Ao resfriar o metal e extrapolar para o estado sólido foram encontradas resistências de $0,084 \Omega$ a $4,3 \text{ K}$; $3 \times 10^{-6} \Omega$ a $3,0 \text{ K}$; e resfriando a $1,5 \text{ K}$ o valor anterior permanecia como limite da resistência elétrica [2]. Dessa forma, em um determinado valor de temperatura, chamada de temperatura crítica (T_c), o material sofre uma transição de fase passando para o estado supercondutor (ver Figura 1), o que não era algo inesperado devido as teorias de condutividade da época [3].

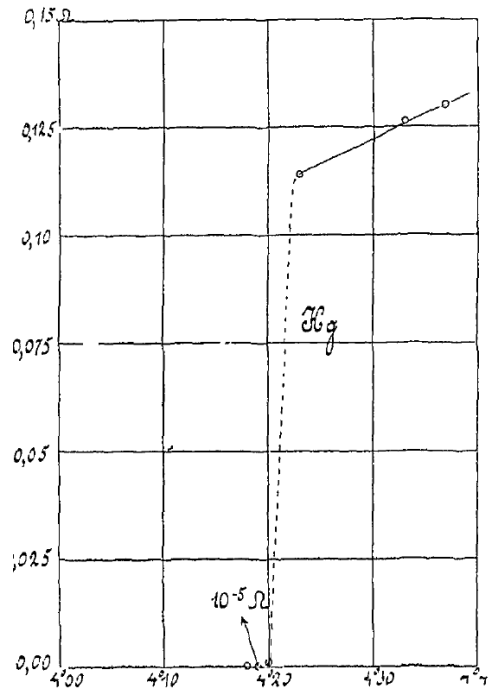


Figura 1 – Gráfico original da resistência em função da temperatura feita por Onnes em 1911. Fonte: [4].

Após os experimentos de Onnes, a supercondutividade ficou sem novas descobertas significativas¹ até 1933 quando os físicos alemães Karl Walther Meissner e Robert Ochsenfeld observaram um efeito não condizentes a de um condutor perfeito [3], que ficou

¹ Algumas metais e ligas supercondutoras foram descobertas, mas sem grande impacto [3].

conhecido como Efeito Meissner. Tal efeito está relacionado ao diamagnetismo que, basicamente, está relacionado com uma suscetibilidade magnética negativa devido a um campo induzido na amostra condutora. O efeito Meissner será melhor discutido no capítulo 2.

O próximo passo em busca de uma explicação para os efeitos da supercondutividade foram dados por dois irmãos alemães Fritz e Heinz London que desenvolveram duas equações: $\vec{E} = \lambda_L \dot{\vec{J}}_s$ e $\vec{B} = -\lambda_L \nabla \times \vec{J}_s$ (Equações de London) que relacionou a densidade de corrente supercondutora com as propriedades elétricas e magnéticas do material a temperaturas abaixo da temperatura crítica. Após as descobertas de tais propriedades foi desenvolvida uma nova teoria na tentativa de explicar os efeitos dos supercondutores, que foi elaborada por Ginzburg e Landau, e se baseava na teoria de Landau para transições de fase de segunda ordem.

Apesar das descobertas feitas até o momento sobre o fenômeno da supercondutividade ainda não existia uma teoria capaz de explicar a origem dos efeitos supercondutores que os materiais apresentavam abaixo da temperatura crítica. Tal façanha foi alcançada pelos cientistas Bardeen, Cooper e Schrieffer quando propuseram uma teoria microscópica da supercondutividade [5], a teoria BCS. A teoria conseguia reproduzir satisfatoriamente as equações de London e Geinzburg-Landau [5] além de conseguir explicar os supercondutores. Porém foram descobertos materiais de alta temperatura crítica e a teoria BCS não era capaz de explicar o comportamento deles.

1.2 Supercondutores de alta temperatura crítica

Estudiosos da supercondutividade do mundo todo buscam por novos materiais com temperaturas de transição de fase cada vez maiores com o objetivo de tornar mais eficiente e viável tecnologias a base de supercondutores. Um gargalo na aplicação da supercondutividade é a necessidade de resfriar os materiais a temperaturas do nitrogênio líquido (77 K) ou até mesmo no hélio líquido (4 K), como é o caso dos supercondutores utilizados em máquinas de ressonância magnética por imagem [6].

A possibilidade de supercondutores de alta temperatura crítica foi sugerido em artigo publicada em 1986 pelos pesquisadores Bednorz e Müller [7] no qual desenvolveram um material de lantânio, bário, cobre e oxigênio (Ba-La-Cu-O) com $T_c=30$ K. Antes desse marco, a temperatura crítica mais alta obtida até então era o supercondutor formado por nióbio e germânio, o Nb_3Ge , que possuía $T_c=23.2$ K [8].

A descoberta do sistema metálico oxigênio deficiente a base Ba-La-Cu-O foi uma injeção de ânimo nos pesquisadores da área e um ano depois, em 1987, o grupo de pesquisa liderado por Paul Chu desenvolveram uma nova cerâmica supercondutora em que a temperatura crítica estava acima do nitrogênio líquido [9]. O composto era formado pelos elementos ítrio, bário, cobre e oxigênio (Y-Ba-Cu-O) e sua temperatura crítica ficou

em $T_c=93$ K. Tendo a fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) esse material foi o primeiro com transição de fase acima do nitrogênio líquido [5] e esse fato tem relevância uma vez que é economicamente mais viável a utilização desse líquido criogênico.

Outros compostos continuaram a ser descobertos com T_c mais altas do que o do sistema Y-123. Em 1988, os sistemas Bi-Ca-Sr-Cu-O e Ti-Ca-Ba-Cu-O atingiram a transição de fase supercondutora em $T_c=110$ K e $T_c=125$ K, respectivamente [10].

No estudo das substituições químicas, em 1933, foi descoberto os compostos da família Hg-Ba-Ca-Cu-O com temperatura crítica de até 135 K a pressão atmosférica e um acréscimo de 30 K a T_c através de uma pressão hidrostática externa [5].

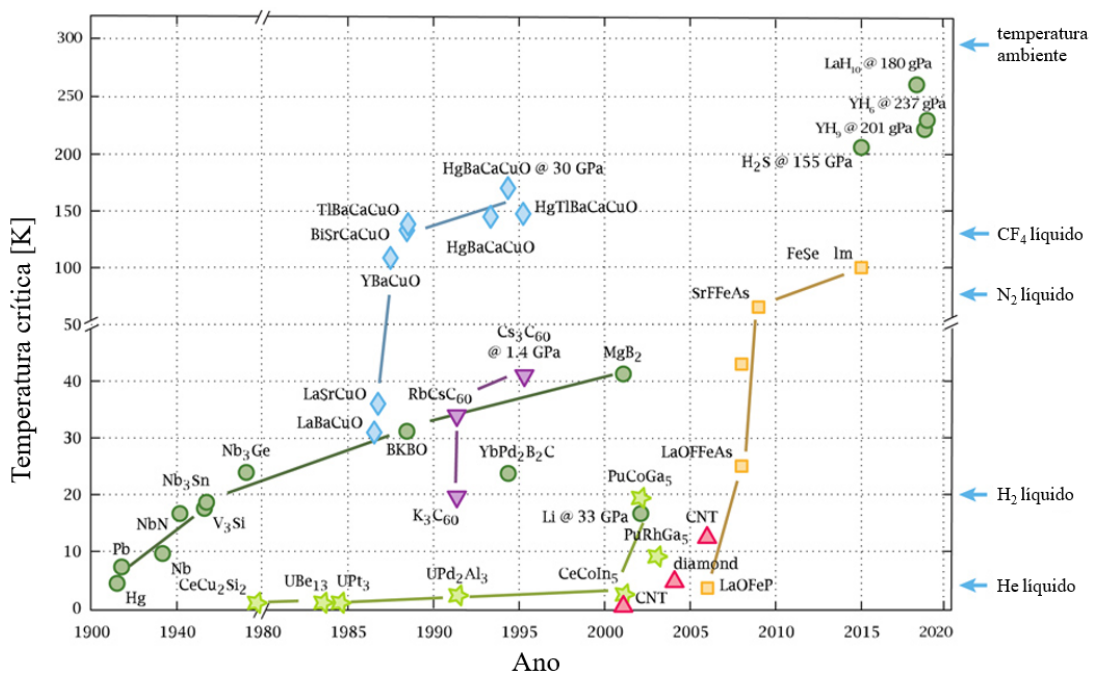


Figura 2 – História de alguns dos compostos supercondutores descobertos. Os círculos verdes são supercondutores descritos pela teoria BCS; os diamantes azuis são os cupratos; os quadrados amarelos são os metálicos; as estrelas verdes são os materiais fermiônicos pesados; os triângulos invertidos roxo são os fulerenos; e os triângulos vermelhos, as alotrópicos do carbono. Fonte: adaptado e traduzido de [11].

Apesar de alta para um supercondutor, a temperatura de crítica de 135 K (-138°C) do Hg-Ba-Ca-Cu-O é ainda gélida para os padrões humanos e é necessário um sistema de refrigeração criogênico para alcançar a transição de fase. Os cientistas buscam a cada dia novos materiais com T_c cada vez maiores e buscam alcançar um supercondutor que transicione de fase a temperatura ambiente ou a temperaturas que sejam mais praticáveis comercialmente.

Nesse último sexênio tivemos avanços em materiais com altas temperaturas críticas, ficando acima de 200 K. Em artigos publicados na Nature [12, 13] foram encontrados $T_c=203$ K e $T_c=250$ K para os compostos H_2S e LaH_{10} , respectivamente, mas a altas

pressões. Os hidretos, como o YH_4 , YH_6 , YH_9 e ThH_{10} tem apresentado bons resultados quanto a T_c , mas também com o ônus das altas pressões [14, 15, 16]. Outro ponto em relação aos hidretos que estão sendo descobertos é que eles podem ser explicados pela bem sucedida teoria BCS. A figura 2 mostra uma linha do tempo com as descobertas de alguns compostos e suas respectivas temperaturas críticas e pressões.

1.3 Cerâmica Sm-123

A cerâmica supercondutora $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, descoberta em 1987, foi um marco na história dos supercondutores por apresentar uma alta T_c e ser um material de fácil fabricação. O sistema Y-Ba-Cu-O, ainda, pode ser modificado e ter o elemento ítrio (Y) trocado por outro elemento de terra rara (ETR) sem perda substancial em suas propriedades [17, 18].

Os ETR estão presentes na família 3 da tabela periódica e são encontrados na crosta terrestre, porém estão distribuídos em pequenas concentrações [19]. Podem ser divididos em dois grupos: elementos leves de terra rara e elementos pesados de terra rara. O primeiro é composto pelo lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e európio (Eu). O segundo por gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), ibério (Yb), lutécio (Lu), ítrio (Y) e escândio (Sc). Os elementos Y e Sc não estão no grupo dos lantanídeos como os outros ETR, porém, devido a forma como é encontrado na natureza e por possuir propriedades semelhantes aos ETR, eles são classificados como tal.

Em artigo publicado em 1997 [17] foi feita a troca do ítrio por quatro ETR: Nd, Sm, Eu e Gd, e as T_c se mantiveram altas, entre 93 e 95 K, além de uma alta densidade de corrente crítica (\vec{J}_c) para Nd, Eu e Gd. A substituição do Y por outros ETR podem acontecer pois os raios atômicos são semelhantes o que leva a uma estabilidade nas ligações químicas. Além disso tem também a igualdade do número de oxidação +3 do Y que é igual ao dos óxidos de terra rara.

A cerâmica $SmBa_2Cu_3O_7$, nosso objeto de estudo, é uma perovskita² tripla oxigênio deficiente, com estrutura $A_3B_3O_{9-\delta}$ [18], no qual A representa os átomos centrais Sm e Ba e o B os átomos de cobre (Cu). Os átomos de cobre estão organizados em dois sítios: Cu1 e Cu2. No primeiro os Cu estão coordenados com quatro oxigênios de um plano quadrado enquanto no segundo estão coordenados a cinco oxigênios numa estrutura de pirâmide quadrada.

A estequiometria do oxigênio de $SmBa_2Cu_3O_x$ deve variar entre $6 < x < 7$ de

² São minerais no qual sua fórmula química genérica é ABO_3 . Elas podem ter diversas estruturas cristalinas. No entanto, os novos supercondutores não apresentam uma estrutura ABO_3 tão simples [20].

forma a manter a estrutura de perovskita tripla [18], sendo que para ter propriedades supercondutoras a variação deve ser $6.5 < x < 7.0$, pois nesse intervalo há uma deficiência de oxigênio resultando em uma estrutura ortorrômbica. No entanto, com diminuição do teor oxigênio ($x < 6.5$) a estrutura cristalina sofre uma transição para tetragonal, que não possui propriedades supercondutoras. As estruturas cristalinas com diferentes teores de oxigênio são mostradas na Figura 3. Dessa forma, a cerâmica com essa estrutura possui um caráter bastante anisotrópico.

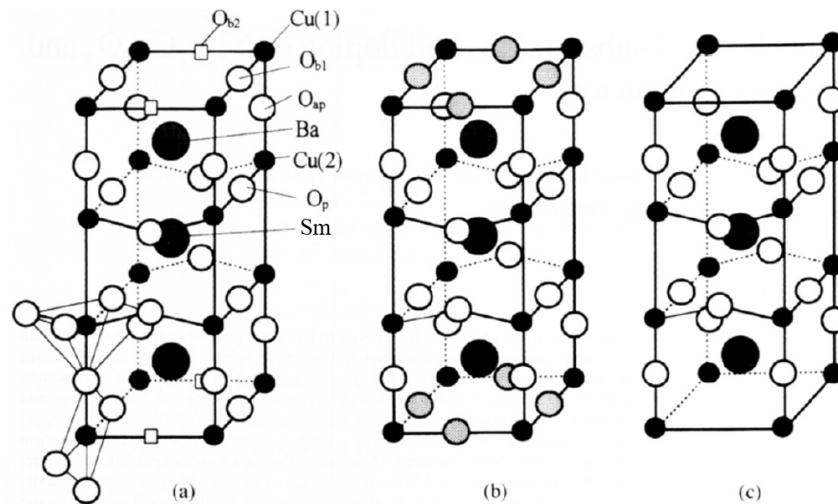


Figura 3 – Estrutura cristalina do $SmBa_2Cu_3O_x$. (a) $x=7.0$, os quadrados representam vacâncias. (b) $x=6.5$, os círculos sombreados representam sítios semi-ocupados. (c) $x=6.0$. Fonte: [18].

1.4 Criticidade

Os supercondutores possuem três parâmetros característicos: temperatura, campo magnético aplicado e densidade de corrente. Dessa forma, há uma superfície tridimensional esquemática no qual dentro dessa superfície ocorre o estado supercondutor, conforme Figura 4. Os pontos que delimitam tal superfície são chamados de pontos críticos (temperatura crítica, campo magnético crítico e densidade de corrente crítica). Assim, se um supercondutor alcançar qualquer um dos três pontos críticos a supercondutividade é cessada voltando o material ao estado normal.

1.5 Aplicações tecnológicas

A pesquisa e desenvolvimento tecnológico andam juntas. Ao realizar pesquisa básica descobrimos fenômenos e entidades que num primeiro momento parece não haver utilidade prática, porém desenvolvimentos posteriores nos permite aperfeiçoar e transformar as novas descobertas em tecnologia para benefício da humanidade.

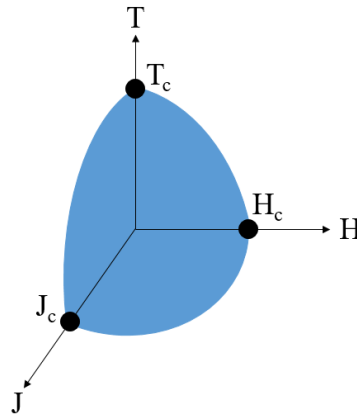


Figura 4 – Superfície tridimensional definida pelas variáveis temperatura, campo magnético e densidade de corrente, no qual, dentro dessa superfície, ocorre o estado supercondutor. Fonte: autor.

O elétron foi descoberto em 1897 por J. J. Thomson através de seu estudo sobre raios catódicos nos tubos de vácuo concebidos por William Crookes [21]. No entanto, uma de suas principais aplicações só foi descoberta no final da década de 40 com a invenção dos transistores a partir do desenvolvimento da teoria quântica. O transistor é base da eletrônica moderna e o processador de seu computador tem de milhões a bilhões deles. O processador Intel Core i7-6950X, por exemplo, possui por volta de 4,7 bilhões de transistores [22].

Os supercondutores, um século depois de sua descoberta, já são empregados em tecnologias que beneficiam a humanidade. A aplicação tecnológica dos supercondutores pode ser subdividido em dois grupos: pequena e grande escala [10]. O primeiro grupo utiliza dos aspectos quânticos como por exemplo o efeito Josephson, e são comumente utilizados em sensores e dispositivos que podem ser empregados em áreas como a geologia e medicina. Já o segundo grupo usa dos efeitos macroscópicos que os supercondutores manifestam e encontram-se em equipamentos de ressonância magnética por imagens, sistemas de proteção elétrico, geração de energia elétrica, transporte individual e público, dentre outras aplicações. Esse trabalho tem como objetivo desenvolvimento de supercondutores para aplicações do tipo grande escala, portanto focará nesse tipo de aplicação.

1.5.1 Grande escala

No dia 16 de agosto de 2020 o Vale da Morte, localizado na Califórnia nos Estados Unidos, registrou a temperatura mais alta registrada no planeta desde 1931 alcançando 54,4 °C [23, 24]. Também no verão do hemisfério norte, porém no continente europeu, uma onda de calor deixou a França em estado de alerta quando os termômetros marcaram temperaturas acima de 40 °C [25].

A década de 2010 foi a mais quente da história. De acordo com as agências *Nasa*

e *National Oceanographic and Atmospheric Administration* os anos de 2016 e 2019 foram os mais quentes [26]. Além disso, as anomalias de temperaturas vem aumentando durante a década conforme Figura 5 [27].

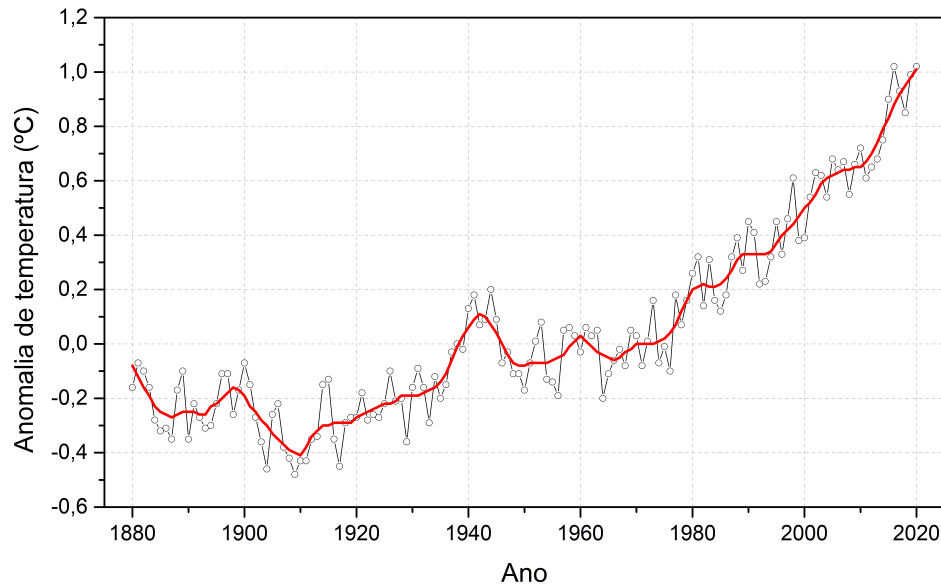


Figura 5 – Anomalia na temperatura do planeta ao longo dos anos. Fonte: autor com dados do Goddard Institute for Space Studies (GISS).

As anomalias na temperatura ocorrem de forma natural ao longo das eras do planeta, porém elas vem aumentando consideravelmente e seguem o aumento na concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, principalmente depois de 1800 em que a concentração tem crescimento exponencial indicando influência da atividade humana no nível de CO_2 (ver na Figura 6).

O site *Our World in Data* [28] possui uma seção em que mostra a emissão de CO_2 por setor no globo [29]. A fonte dos dados é *Clima Wacth, the World Resources Institute (2020)* e indica que no ano de 2016 foram emitidos 49,4 bilhões de toneladas de CO_2 na atmosfera. Desses, quase três quartos é para conversão em energia e o restante é produzido na agricultura, por lixo e por indústrias. Os dois setores de maior emissão de carbono são eletricidade e transportes, portanto é necessário que pesquisas descubram e desenvolvam novas tecnologias para redução dos níveis de carbono na atmosfera e frear o aquecimento global e mudanças climáticas. Nesse sentido, tecnologias a base de supercondutores podem ajudar no desenvolvimento de máquinas e dispositivos mais eficientes e sustentável.

1.5.1.1 Fios supercondutores

Os tradicionais cabos de cobre utilizado em linhas de transmissão e em bobinas tem sua eficiência diminuída devido a energia dissipada por efeito Joule. Ao utilizar fios de materiais supercondutores a corrente flui sem resistência e, portanto, sem dissipação

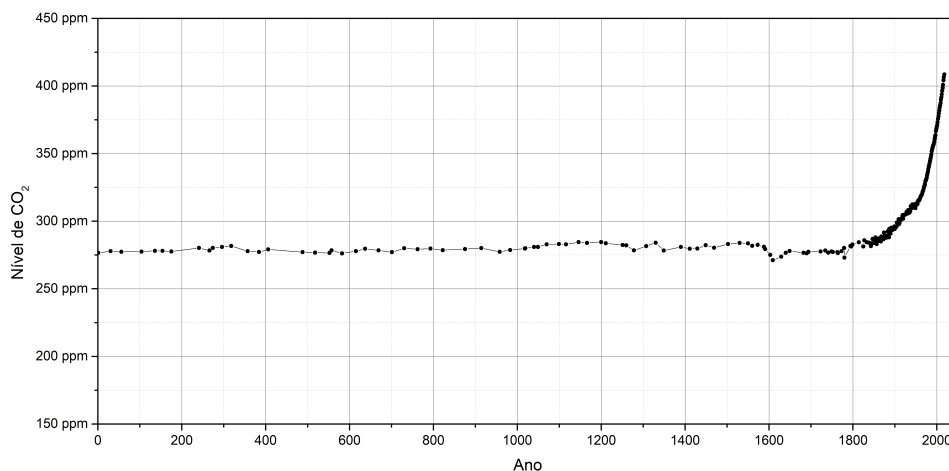


Figura 6 – Concentração atmosférica global média de longo prazo de dióxido de carbono, medida em partes por milhão (ppm). As tendências de longo prazo nas concentrações de CO_2 podem ser medidas em alta resolução usando amostras de ar preservadas de núcleos de gelo. Fonte: autor com dados de EPICA Dome C CO_2 record (2015) & NOAA (2018).

de energia, aumentando a eficiência. Além disso, bobinas feitas de materiais supercondutores geram campos magnéticos mais fortes e constante. No entanto, um dos gargalos na utilização dessa tecnologia, é a baixa temperatura crítica e propriedades mecânicas.

Os materiais supercondutores com maior temperatura crítica são as cerâmicas, porém, são quebradiços, portanto, difíceis de transformá-las em fios. Apesar disso, já é possível a confecção de cabos de cerâmica supercondutora a base de bismuto (BSCCO) através da técnica *Powder-in-Tube* [30], no qual o material é transformado em pó, colocado em um tubo metálico (geralmente prata) e extrusado na forma de fios e finalizado com um tratamento térmico.

Os metais e ligas metálicas são mais maleáveis e, assim, mais fáceis de serem conformados em fios, porém possuem menor temperatura crítica. O MgB_2 é um bom material para essa finalidade uma vez que é supercondutor de alta temperatura crítica ($T_c=40$ K) e uma liga metálica.

Os fios e cabos supercondutores podem ser utilizados na fabricação de magnetos supercondutores, transmissão de energia, geradores de eletricidade, dentre outros [10, 5, 8].

Os magnetos supercondutores produzem campos magnéticos mais intensos e uniformes do que as bobinas feitas de cobre. Isso permite sua aplicação em equipamentos de ressonância magnética por imagens permitindo que médicos examinem o corpo do paciente de forma não invasiva e sem a utilização de radiação ionizante. Também podem ser empregados em projetos na área de transportes e geração de energia.

1.5.1.2 Geração de Energia

O artigo [31] faz uma revisão a respeito de futuras tecnologias para geração e distribuição de eletricidade. Ele trata da integração de energia renovável, armazenamento de energia, veículos elétricos e supercondutores na rede de geração e distribuição de energia elétrica.

Os armazenadores de energia magnética a base de supercondutor (SMES, em inglês) são excelentes quando combinados com geradores de energia elétrica solar. Esse tipo de usina pode sofrer com flutuações devido a fatores que podem influenciar a emissão de energia solar. Dessa forma, é necessário um sistema que armazene a energia gerada e que seja de rápida resposta frente as flutuações. Devido a essa necessidade os SMES são ótimas soluções pois, diferente das baterias químicas, eles conseguem carregar e descarregar totalmente em apenas alguns instantes.

Outra possibilidade de uso de supercondutores em energia sustentável são geradores eólicos supercondutores. Apenas com campo e armaduras supercondutores turbinas eólicas são capazes de alcançar megawatts de produção de energia [31]. Além disso, ao utilizar supercondutores o custo desse tipo de usina diminui uma vez que não há necessidade de caixa de engrenagens e seu peso e tamanho é reduzido.

Ainda na área de potência, sistemas elétricos estão sujeitos a sobrecargas na rede, portanto são necessários dispositivos que protejam o sistema contra danos, uma vez que as correntes de curto circuito podem ser 100 vezes maior que a corrente nominal [32].

A demanda por energia elétrica vem aumentando e de acordo com o Plano Decenal de Expansão 2029 [33] há uma estimativa de um crescimento médio anual de 2,5% no consumo de energia elétrica entre os anos de 2019 e 2029 no Brasil. A elevação na necessidade de ampliação da matriz energética aliado a outros fatores tem aumentado os níveis das corrente de curto circuito, já tendo casos de superação dos sistemas de proteção existentes [32, 34].

As soluções utilizados atualmente envolve a troca do equipamento superado, reconfiguração do sistema ou adoção de limitadores de corrente. As duas primeiras apresentam significativos problemas de implementação uma vez que a troca possa ser inviável tanto economicamente quanto operacionalmente. Já a reconfiguração é uma medida paliativa. Dessa forma, a melhor estratégia seria a adoção de limitadores de corrente de falta (FCL, em inglês) que funcionam reduzindo a amplitude da corrente de curto circuito para níveis operáveis. Através de um sistema de impedância variável, ao detectar um pico de corrente proveniente de alguma falha, há uma mudança para alta impedância atenuando a corrente de curto circuito.

Um bom candidato a limitador de corrente são os feitos com material supercondutor. Os limitadores de corrente de falta supercondutores (SFCL) possuem algumas

vantagens em relação aos convencionais [32, 34]: rápida atuação, alta capacidade de limitação, não influenciam no funcionamento normal da rede. Então, em caso de falha, o sistema de proteção supercondutor rapidamente é acionado, atuando em meio ciclo de corrente e podendo reduzir em até 10 vezes a corrente de curto circuito [32]. Em funcionamento normal, o SFCL está invisível ao sistema devido a característica do supercondutor de apresentar resistividade nula em temperaturas abaixo da crítica. Os dispositivos SFCL podem ser de três modelos: resistivo, indutivo e híbrido.

1.5.1.2.1 Resistivo

Os limitadores do tipo resistivo baseiam-se na propriedade supercondutora de resistividade nula. O equipamento é composto de um material supercondutor imerso em um líquido criogênico ligado em série ao circuito (Figura 7). Nessa configuração, em estado normal de funcionamento, a corrente flui normalmente pela rede sem dissipação de energia no limitador. Ao ocorrer uma falha na rede elétrica e, conseqüentemente, a superação da J_c do supercondutor, o mesmo sofre uma transição de fase para o estado normal se transformando em um resistor ôhmico passando a limitar a corrente e dissipar energia.

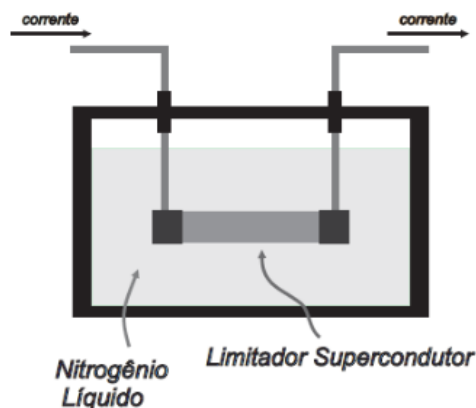


Figura 7 – Desenho esquemático do limitador de corrente supercondutor resistivo. Fonte: [32].

Os limitadores desse tipo são melhor empregados na distribuição de energia, uma vez que não necessitam de bancos de capacitores para correção do fator de potência [32]. Além disso, são mais modestos nos tamanhos e limitam mais a corrente de falta.

Em relação ao material supercondutor ele pode ser feito em forma de blocos ou em formato de fita. Os limitadores feitos na forma de blocos costumam utilizar cerâmicas a base de bismuto como, por exemplo, o Bi-2212. Já as fitas costumam ser confeccionadas de Bi-2223 ou YBCO [32].

1.5.1.2.2 Indutivo

Os SFCL do tipo indutivo ou núcleo blindado utiliza-se do efeito Meissner em seu funcionamento. O sistema é parecido com um transformador com a diferença que o enrolamento secundário no limitador é composto por um cilindro supercondutor que também pode ser chamado de blindagem (Figura 8). Nesse tipo de equipamento protetor, a carga a ser protegida é ligada em série ao enrolamento primário.

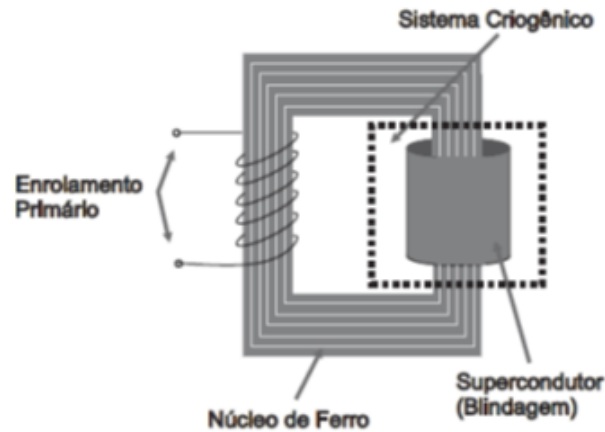


Figura 8 – Desenho esquemático do limitador de corrente supercondutor indutivo. Fonte: [32].

Através do efeito Meissner o supercondutor blinda o fluxo magnético gerado pelo enrolamento primário em condições normais de funcionamento. Na ocorrência de falhas no sistema a corrente de falta gera um aumento fluxo magnético no enrolamento primário e, ao atingir o campo magnético crítico 1 (H_{c1}) o fluxo começa a penetrar no supercondutor e também no núcleo de ferro, gerando um aumento na impedância e, conseqüentemente, uma redução na corrente.

Pelas características de funcionamento do limitador indutivo percebe-se que é necessário a utilização de supercondutores do tipo II, pois são esses compostos que possuem o estado de vórtice, que é a penetração do fluxo magnético no supercondutor (Esses conceitos são melhor detalhados na seção sobre a teoria da supercondutividade). Além disso, por possuírem um núcleo de ferro, os limitadores indutivos são equipamentos mais robustos em comparação aos resistivos.

1.5.1.2.3 Híbrido

No modelo híbrido o SFCL é composto por um transformador e um material supercondutor. Como no modelo indutivo o enrolamento primário está ligado em série com a carga a ser protegida em caso de falha no sistema. Já o enrolamento secundário está ligado em série a um material supercondutor. O circuito elétrico de um SFCL híbrido pode ser visto na Figura 9.

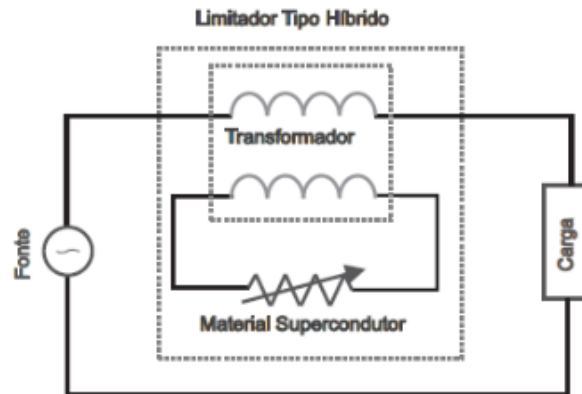


Figura 9 – Desenho esquemático do limitador de corrente supercondutor híbrido. Fonte: [32].

Em condições normais de funcionamento o sistema está em um estado de baixa impedância, uma vez que o material ligado a segunda bobina está no estado supercondutor. Durante uma falha em que J_c é superada, ocorre uma transição de fase transformando o material em um resistor ôhmico, da mesma forma como ocorre ao SFCL resistivo. Dessa maneira, há um aumento na impedância do sistema e, conseqüentemente, uma limitação da corrente.

1.5.1.3 Carros elétricos

Nos dias atuais uma cena muito comum é vista nas grandes cidades e metrópoles: grandes quantidades de carros enfileirados gerando poluição ambiental e sonora. Para resolver a primeira cena é necessário o investimento em transportes em massa seguros, rápidos e confortáveis. Já a segunda é necessário desenvolvimento tecnológico para substituir os clássicos motores a combustão ruidosos e poluentes por equipamentos silenciosos e limpos.

Carros elétricos estão se tornando mais populares, mas ainda necessitam de desenvolvimento tecnológico e infraestrutura para sua disseminação. Para a popularização dos veículos elétricos é necessário investimentos e pesquisa com objetivo de construir veículos com motores mais eficientes, com maior desempenho e maior autonomia das baterias. Com a ascensão dos supercondutores de alta temperatura crítica e novas tecnologias de resfriamento, motores mais eficientes podem ser tornar realidade.

Automóveis necessitam de amplo regimes de motor: de alto torque para aceleração, a baixo torque em velocidade constante. Um motor elétrico com bobinas supercondutoras, ao contrário do a combustão, pode entregar altos torques mantendo sua eficiência. Isso acontece devido a bobina supercondutora prover alta densidade de fluxo magnético que induz correntes mais altas, que por sua vez, entrega um torque maior. Além disso, as perdas são mínimas, uma vez que materiais em estado supercondutor não apresentam

resistência elétrica.

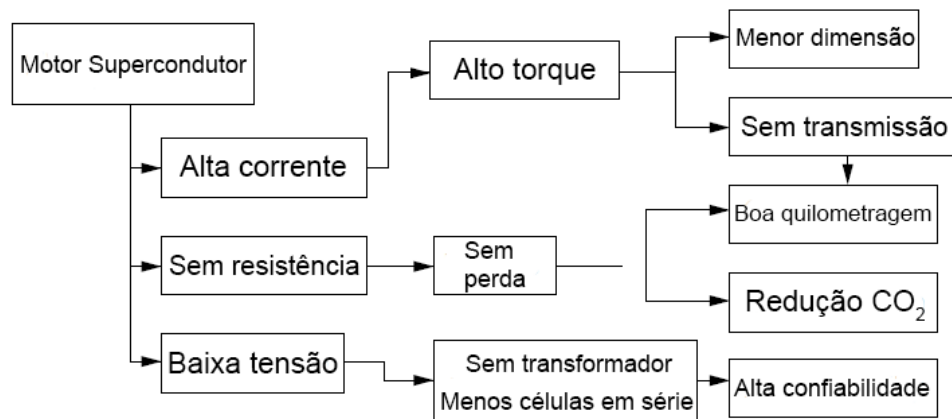


Figura 10 – Características de um motor com bobinas supercondutoras. Fonte: traduzido de [35].

Dessa forma, os supercondutores podem tornar carros elétricos mais eficientes e contribuir na redução dos níveis de poluição ambiental, uma vez que necessitam de energia elétrica para seu funcionamento e este pode ser adquirida de fontes sustentáveis.

1.5.1.4 Transporte em massa

Os transportes em massa estão cada vez mais necessários devido ao crescimento populacional e a globalização. Os aviões são muito usados pois conectam qualquer região do mundo em pouco tempo. De acordo com o site *The World Bank* [36] que reuni dados da *International Civil Aviation Organization, Civil Aviation Statistics of the World* e *ICAO staff estimates* o número de passageiros transportados por tal meio vem crescendo ao longo dos anos.

Os aviões convencionais utilizados na aviação civil são de motores que utilizam combustível fóssil para movimentar-se, o que gera muita poluição atmosférica e sonora. Há propostas de motores elétricos a base de supercondutor para aeronaves [37, 38, 39, 40] que demonstraram alta eficiência.

O artigo *Design of HTS Axial Flux Motor for Aircraft Propulsion* (Projeto de motor de fluxo axial HTS para propulsão de aeronaves) [37] faz um projeto de um motor para propulsão de aeronaves utilizando supercondutores cerâmicos $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO ou Y-123) magnetizados por bobinas também supercondutoras mas com fios feitos do composto Bi2223.

O motor proposto pelos autores utiliza o método de resfriamento de campo, que consiste em resfriar o material supercondutor, no caso o YBCO, sob campo magnético aplicado pela bobina supercondutora de Bi2223. Além disso, a configuração é de fluxo axial e a bobina é resfriada com hidrogênio líquido.

A escolha de um fluxo axial seria devido a possibilidade de uma máquina mais compacta. Já a utilização da cerâmica Y-123 seria por causa do seu alto valor de aprisionamento de fluxo (até 17 T a 29 K).

As simulações mostraram um valor máximo de 6 T a 20 K. Ademais foi modelado estator monofásico e depois extrapolado para trifásico, contabilizando um torque de 1060 Nm e potencia de saída de 450 kW, que está de acordo com projeto preliminar.

Em relação a eficiência o projeto atingiu um bom valor, maior que 99%. As maiores perdas foram por efeito Joule na armadura resistiva. Assim, um motor elétrico a base de supercondutores pode tornar aeronaves mais eficientes e, conseqüentemente, menos poluentes.

Outro modal de transporte em massa de passageiros e que também tem crescido em quantidade de passageiros transportados [41] são os trens. Eles podem transportar grandes quantidades de pessoas a altas velocidades, dependendo do modelo utilizado. Existem trens de alta velocidade que não possuem rodas pois funcionam através da eletricidade e magnetismo: os maglevs.

Os trens Maglevs, diferentemente dos trens convencionais, não se movimentam através de rodas e trilhos, e sim com magnetos que fazem com que o trem levite e se movimente. Há, basicamente, três tipos de tecnologia de levitação [42]: suspensão eletromagnética (SEM), suspensão eletrodinâmica (SED) e suspensão eletromagnética híbrida (SEH). Cada tecnologia tem suas particularidades, vantagens e desvantagens.

A SEM utiliza-se da força de atração entre os magnetos do vagão e do trilho. Além disso, por ser um sistema naturalmente instável [42], necessita de um controle na folga de ar entre os magnetos (círculo vermelho na Figura 11a). A técnica SEM é mais simples do que a SED e sua levitação ocorre mesmo com o trem parado, porém não atinge grandes velocidades pois esse aumento ocasiona instabilidade devido a folga de ar ser geralmente pequena. A levitação por suspensão eletromagnética é adotado pelo trem coreano *UTM*, o japonês *HSST*, e o alemão *Transrapid* [42].

A outra técnica, a SED, utiliza a repulsão entre os magnetos para levitar. Os magnetos dessa tecnologia podem ser ímãs permanentes e bobinas de material condutor (Figura 11b) ou de bobinas supercondutoras (Figura 11c). O princípio de funcionamento entre as diferentes tecnologias de SED são os mesmos e, basicamente, funcionam da seguinte forma: durante o movimento do vagão o ímã preso no mesmo induz uma corrente nas bobinas de indução localizadas na guia, que gerarão um campo magnético levitando a composição ferroviária. Um esquema de uma guia feita com magnetos supercondutores é mostrada na Figura 11d. Dito isso, é notável que nessa técnica a levitação apenas ocorre quando a composição está em movimento e, portanto, a levitação não ocorre com o trem parado, diferindo da tecnologia SEM. Para resolver essa limitação, os trens desse

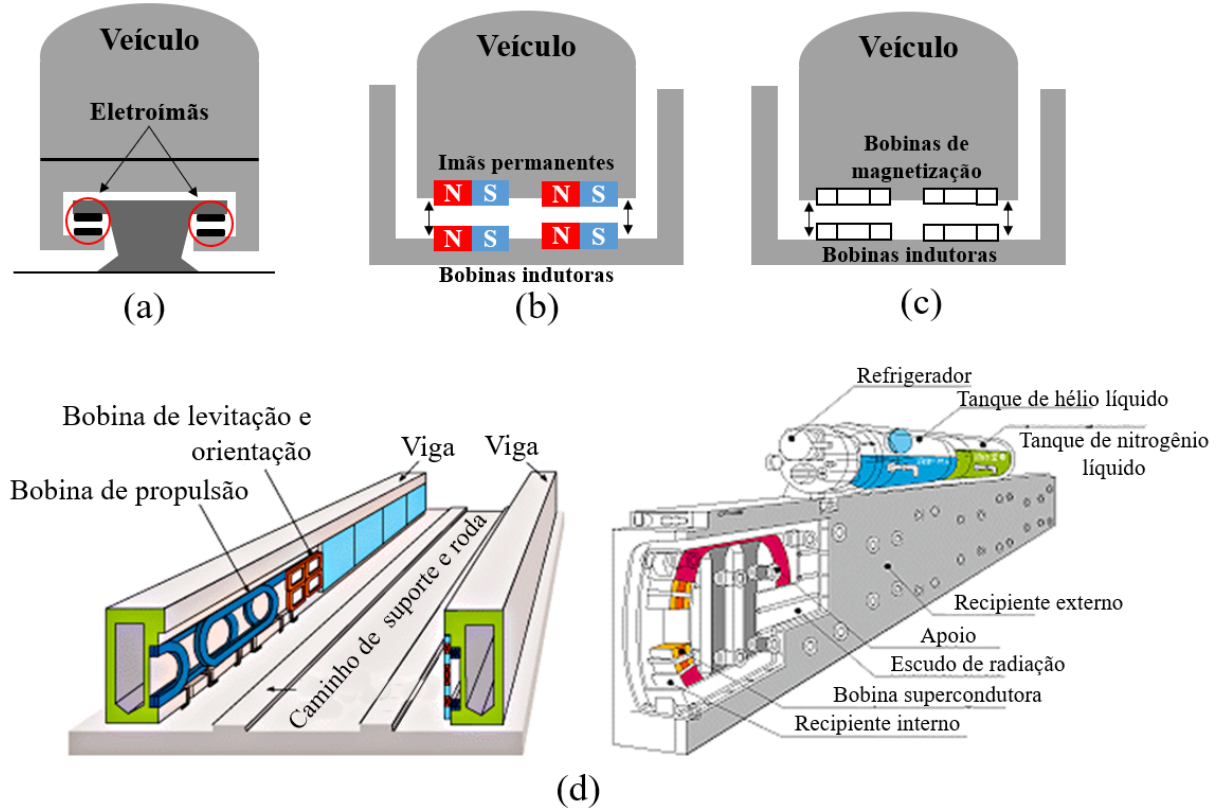


Figura 11 – Desenhos esquemáticos do Maglev. (a) Suspensão eletromagnética. (b) e (c) Suspensão eletrodinâmica com magnetos permanentes e supercondutores, respectivamente. (d) Esquema dos trilhos de um Maglev que utiliza magnetos supercondutores. Fontes: imagens (a), (b) e (c) autor inspirado em [42]; imagem (d) modificada e traduzida de [43].

sistema de levitação necessitam de rodas com pneus de borracha quando se está em uma velocidade abaixo de aproximadamente 100 km/h [42]. Apesar disso, o sistema SED é tão estável que dispensa a utilização de controladores de ar, tendo melhor desempenho na variação de carga.

Apesar do princípio de funcionamento ser o mesmo entre os magnetos permanentes (MP) e os supercondutores (MSC), há diferenças entre eles. Os MP não necessitam de um fornecimento de energia elétrica, no entanto, por não fornecerem campos altos o suficiente, devem ser usados em sistemas pequenos. Os magnetos supercondutores, ao contrário, são capazes de gerar campos magnéticos mais intensos, no entanto tem o entrave das temperaturas criogênicas e, por isso, é um sistema mais complexo, pois o hélio líquido utilizado no resfriamento é evaporado devido ao calor gerado nas bobinas de indução. Apesar disso, os trens SED, que utilizam supercondutores, são mais rápidos. Um protótipo localizado no Japão atingiu 581 km/h em 2003 [42, 44] e bateu o recorde de velocidade entre os Maglevs atingindo 603 km/h em 2016 [45]. O Japão tem planos para lançar uma linha de passageiros em 2027.

Os trens maglevs, principalmente os supercondutores, são mais eficientes, rápidos,

seguros, confiáveis e confortáveis em relação aos trens convencionais com rodas. Essas características são fatores determinantes na hora do passageiro decidir qual modal irá adotar para sua locomoção [46]. Dessa forma, com pesquisa multidisciplinar em engenharia ferroviária e supercondutividade, podemos ter trens mais eficientes e mais presentes nos deslocamento em massa de populações.

1.6 Objetivos

Nossa pesquisa tem como objetivo buscar uma otimização da cerâmica supercondutora $SmBa_2Cu_3O_y$ com a finalidade de aplicá-la tecnologicamente em diversas áreas. Para isso foram observados os seguintes pontos:

- influência do tempo e temperatura na formação das estruturas cristalinas, observando principalmente a estrutura ortorrômbica de Sm-123;
- influência do tempo e temperatura na perda de massa, densidade e dureza;
- influência da deficiência e excesso de samário e bário, respectivamente, na formação da estruturas cristalinas da cerâmica;

2 Supercondutividade

2.1 Efeito Meissner

Em 1933, Karl Walther Meissner e Robert Ochsenfeld utilizaram os elementos estanho (Sn) e chumbo (Pb) em temperaturas inferiores a da T_c e imersos em campo magnético para realizar um experimento [47]. Eles observaram que o fluxo magnético no interior das amostras eram expulsos, ou seja, o fluxo magnético no interior dos materiais eram nulos. Dessa forma, os materiais se tornaram um diamagnético perfeito.

O diamagnetismo surge da resposta das camadas eletrônicas a aplicação de um campo magnético. O momento magnético de um átomo está associado basicamente ao spin do elétron, o momento angular orbital e o momento orbital induzido [1]. Os dois primeiros estão envolvidos na resposta paramagnética e em átomos de camadas eletrônicas incompletas; o último está envolvido nos efeitos diamagnéticos e, em geral, presente em átomos de camadas cheias.

Ao submeter um átomo de camada cheia a um campo magnético, há alteração no momento orbital gerando um momento magnético contrário ao campo externo aplicado, em outras palavras, possui susceptibilidade magnética χ negativa.

Em materiais supercondutores abaixo da T_c na presença de um campo magnético externo (Figura 12a) há uma indução de uma corrente supercondutora, que por sua vez induz um campo magnético reativo oposto ao externo aplicado, ou seja, uma susceptibilidade magnética negativa (Figura 12b), tornando o campo magnético no interior do supercondutor nulo (Figura 12c).

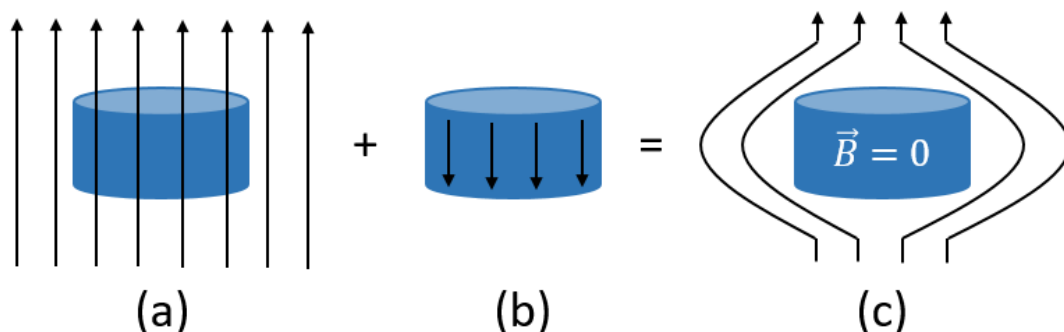


Figura 12 – Desenho esquemático do Efeito Meissner. Fonte: autor.

O efeito Meissner mostrou que os supercondutores não podiam ser simplesmente tratados como condutores com resistividade nula, pois a condutividade perfeita implica em um campo magnético independente do tempo no interior, mas não compromete o

valor que o campo deve ter. Em um supercondutor, o campo não é apenas independente do tempo, mas também zero [48]. Por causa disso, os supercondutores começaram a ser tratados como um novo estado da matéria e daí vem a denominação estado normal e estado supercondutor [3].

Dois anos após as descobertas de Meissner e Ochsenfeld, os irmãos Heinz London e Fritz London deram mais um passo na tentativa de explicar os efeitos da supercondutividade.

2.2 Equações de London

Os irmãos London publicaram um artigo [49] em que descrevem as propriedades elétricas e magnéticas dos supercondutores. A teoria de London leva em consideração o modelo de dois fluidos (elétrons normais e superelétrons), que considera que apenas uma parte dos elétrons de condução estão no estado supercondutor [3].

Para chegar as equações de London podemos partir das equações de Maxwell aplicando condições específicas para supercondutores ($\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \ll 1$) [5]. Assim, temos que

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{Lei de Gauss}), \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Faraday}), \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Lei de Gauss magnética}), \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} \quad (\text{Lei de Ampère-Maxwell}). \quad (2.4)$$

Ao aplicar um campo magnético no supercondutor um campo elétrico é induzido (Lei de Faraday) acelerando os elétrons responsáveis pela supercondutividade. Portanto, a densidade de corrente dos superelétrons \vec{J}_s é dado por

$$\vec{J}_s = n_s e \vec{v}_s, \quad (2.5)$$

no qual n_s é a densidade de superelétrons, e a carga do elétron e \vec{v}_s a velocidade dos elétrons supercondutores.

A equação de movimento dos elétrons tem a seguinte expressão:

$$m \frac{d\vec{v}_s}{dt} = e\vec{E}. \quad (2.6)$$

Então, derivando a equação 2.5 e substituindo em 2.6, chegamos a

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{d}{dt} \vec{J}_s, \quad (2.7)$$

que é a **primeira equação de London** [50]. Podemos reescreve-la como

$$\vec{E} = \lambda_L \frac{d}{dt} \vec{J}_s, \quad (2.8)$$

no qual $\lambda_L \equiv \frac{m}{n_s e^2}$ é o **comprimento de penetração de London**. Utilizando a equação acima junto com a lei de indução de Faraday, obtemos que

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{n_s e^2} \nabla \times \vec{J}_s + \vec{B} \right) = 0. \quad (2.9)$$

Sabendo que $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ e $\vec{H} = \nabla \times \vec{A}$, portanto $\vec{B} = \mu_0 \nabla \times \vec{A}$. Podemos utilizar tais expressões para encontrar a relação entre a densidade de corrente e o potencial vetor. Dessa forma,

$$\frac{d}{dt} \left[\nabla \times \left(\vec{J}_s + \mu_0 \frac{n_s e^2}{m} \vec{A} \right) \right] = 0 \quad (2.10)$$

$$\vec{J}_s = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \vec{A}. \quad (2.11)$$

Fazendo o rotacional em ambos os lados da equação 2.11, teremos

$$\nabla \times \vec{J}_s = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \nabla \times \vec{A} \quad (2.12)$$

$$\vec{B} = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \nabla \times \vec{A} \quad (2.13)$$

$$\vec{B} = -\frac{\mu_0}{\lambda_L} \nabla \times \vec{A}. \quad (2.14)$$

A equação 2.14 é a **segunda equação de London** [50].

Ao resolver as equações de London para uma dimensão a solução é um decaimento exponencial a medida que o campo magnético penetra o interior do supercondutor (ver Figura 13). Matematicamente, $\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-x/\lambda_L}$ [3]. Portanto, o comprimento de penetração de London mede o quanto penetra o fluxo magnético no supercondutor, e seu valor varia de acordo com o material.

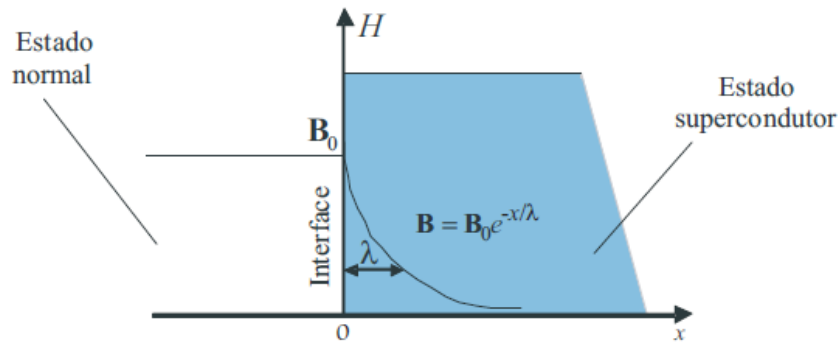


Figura 13 – Penetração do fluxo magnético no interior de um supercondutor. Fonte: [3].

Em artigo publicado por Fritz London [51], mostrou-se que as mesmas equações podiam ser obtidas através da Mecânica Quântica considerando a corrente supercondutora governada por uma função de onda superflúida $\Psi(\vec{r}, t)$ [5].

Por volta da mesma época, o russo Lev Davidovich Landau elaborou uma nova teoria [52] a respeito da transição de fase introduzindo um parâmetro de ordem [5]. Em 1950 Landau, junto com Vitaly Lazarevich Ginzburg, deram um próximo passo na compreensão dos supercondutores. Eles pesquisaram a respeito da energia livre na transição de fase de segunda ordem que caracteriza a transição do estado supercondutor para o normal [5].

2.3 Teoria de Ginzburg-Landau

A descrição termodinâmica do sistema pode ser feita expandindo a energia livre de Helmholtz em termos do parâmetro de ordem Ψ . Assim, na ausência de campo magnético, a expansão, próxima de T_c , tem a seguinte forma

$$f_s^0 = f_n^0 + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \dots \quad (2.15)$$

no qual f_s^0 e f_n^0 são energias livres no estado supercondutor e normal em campo nulo, respectivamente. Os parâmetros α e β são fenomenológicos e serão posteriormente determinados e Ψ é a função de onda que descreve os elétrons supercondutores. A energia livre no estado supercondutor deve apresentar um valor mínimo e um mínimo estável no entorno da temperatura crítica, portanto

$$\frac{\partial f_s^0}{\partial |\Psi|^2} = 0 \quad (2.16)$$

e

$$\frac{\partial^2 f_s^0}{\partial |\Psi|^4} = \frac{\beta}{2} > 0. \quad (2.17)$$

Assim, as equações (2.16) e (2.17) nos mostra a respeito dos parâmetros fenomenológicos e também da densidade de elétrons supercondutores. A saber

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (2.18)$$

No estado normal não há uma densidade de elétrons supercondutores, logo $|\Psi|^2 = 0$ e, por conseguinte, $\alpha(T_c) = 0$. Já no estado supercondutor $|\Psi|^2 \geq 0$ e dessa forma α e β devem ter sinais opostos uma vez que a condição de mínimo estável implica em $\beta > 0$. Fazendo uma análise dos parâmetros ligeiramente abaixo da temperatura crítica, temos

$$\alpha(T) = \alpha(T_c) + \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} (T - T_c) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right)_{T_c} (T - T_c)^2 + \dots \quad (2.19)$$

$$\alpha(T) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} (T - T_c) \quad (2.20)$$

e

$$\beta(T) = \beta_c = \text{constante}. \quad (2.21)$$

Desse modo, a partir das equações (2.20) e (2.21), encontramos a expressão para densidade de elétrons supercondutores

$$|\Psi|^2 = -\frac{1}{\beta_c} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} (T - T_c). \quad (2.22)$$

Inserindo as expressões (2.20), (2.21) e (2.22) em (2.15) encontramos a seguinte energia livre abaixo de T_c

$$f_s^0 = f_n^0 - \frac{1}{2\beta_c} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c}^2 (T - T_c)^2. \quad (2.23)$$

Até o momento as relações encontradas são para campo magnético nulo. Agora vamos considerar o supercondutor metálico imerso em um campo magnético estático $\vec{H}(\vec{r})$. Dessa forma, variações nos potenciais termodinâmicos podem ocorrer ocasionando acréscimos a energia livre do sistema. Assim,

$$f_s^H = f_n^H + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + f_K + f_H. \quad (2.24)$$

O termo f_k é uma contribuição devido a energia cinética dos elétrons supercondutores. Então, quanticamente, temos

$$f_K = \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\Psi|^2. \quad (2.25)$$

A inclusão do campo magnético se dá através do momento linear. Então

$$\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A} \quad (2.26)$$

$$m\vec{v} = \vec{p} - q\vec{A} \quad (2.27)$$

$$m\vec{v} = \frac{\hbar}{i}\nabla - q\vec{A} \quad (2.28)$$

$$m\vec{v} = \frac{\hbar}{i} \left(\nabla - \frac{i}{\hbar} q\vec{A} \right) \quad (2.29)$$

$$\frac{\hbar}{i}\nabla = \frac{\hbar}{i}\nabla - q\vec{A}. \quad (2.30)$$

Portanto

$$\nabla \rightarrow \nabla - \frac{i}{\hbar} q\vec{A}. \quad (2.31)$$

Dessa maneira, a equação (2.25) fica da seguinte forma:

$$f_K = \frac{1}{2m} \left| -i\hbar\nabla\Psi - q\vec{A}\Psi \right|^2. \quad (2.32)$$

A aplicação do campo magnético estático ao supercondutor acarreta num aumento de energia livre do sistema. Se temos campo magnético podemos associar uma densidade de energia magnética. Vamos considerar uma superfície S delimitada pela curva Γ , no qual flui uma corrente I (ver Figura 14). Agora, vamos tomar uma região infinitesimal dS . Assim

$$dE = B_n d\mu, \quad (2.33)$$

em que B representa campo magnético e μ o momento de dipolo magnético dado por $\mu = IA$. A energia se torna

$$E = I \sum_n B_n dS. \quad (2.34)$$

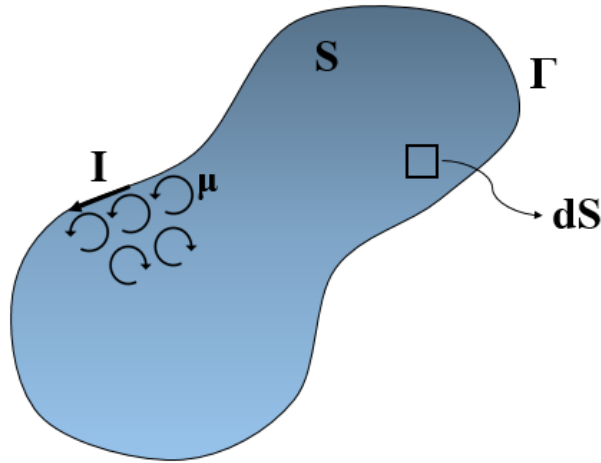


Figura 14 – Superfície S delimitada pela curva fechada Γ com fluxo e corrente. Fonte: autor.

Fazendo $n \rightarrow \infty$ a somatória se transforma numa integral de superfície. Além disso pela definição $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ e portanto

$$E = I \int_S (\nabla \times \vec{A}) \cdot d\vec{S}, \quad (2.35)$$

que, pelo teorema de Stokes, se torna

$$E = I \oint_{\Gamma} \vec{A} \cdot d\vec{l}. \quad (2.36)$$

Para evitar a contagem dupla dos momentos de dipolo magnético inserimos um fator $\frac{1}{2}$, assim

$$E = \frac{I}{2} \oint_{\Gamma} \vec{A} \cdot d\vec{l}. \quad (2.37)$$

Agora, considerando uma densidade de corrente \vec{J} , fazemos uma mudança de variáveis: $I d\vec{l} \rightarrow \vec{J} dV$. Dessa maneira, encontramos uma energia magnética

$$E_{mag} = \frac{1}{2} \int_V \vec{A} \cdot \vec{J} dV. \quad (2.38)$$

Porém, ao invés de considerar apenas o volume no qual tenha uma densidade de corrente, vamos adotar o volume do espaço todo. Além disso, podemos escrever $\vec{J} = \nabla \times \vec{H}$, portanto

$$E_{mag} = \frac{1}{2} \int_V \vec{A} \cdot (\nabla \times \vec{H}) dV \quad (2.39)$$

Adotando a identidade $\vec{A} \cdot (\nabla \times \vec{H}) = \nabla \cdot (\vec{A} \times \vec{H}) + \vec{H} \cdot \nabla \times \vec{A}$ e considerando todo espaço ($\vec{A} \times \vec{H} = 0$), teremos

$$E_{mag} = \frac{1}{2} \int_V \vec{H} \cdot \nabla \times \vec{A} dV \quad (2.40)$$

$$E_{mag} = \frac{1}{2} \int_V \vec{H} \cdot \vec{B} dV. \quad (2.41)$$

Por fim, a densidade de energia magnética é dada por

$$u_{mag} = \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2} \quad (2.42)$$

$$u_{mag} = \frac{\mu_0}{2} \vec{H}^2. \quad (2.43)$$

Após encontrada as contribuições devido ao campo magnético, a energia livre total por unidade de volume do supercondutor se torna

$$f_s^H = f_n^H + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| -i\hbar \nabla \Psi - q\vec{A}\Psi \right|^2 + \frac{\mu_0}{2} H^2. \quad (2.44)$$

Ao integrar a equação (2.44) teremos a energia livre total. Assim

$$F_s^H = \int_{V_0} f_s^H d^3r \quad (2.45)$$

$$F_s^H = F_n^H + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| -i\hbar \nabla \Psi - q\vec{A}\Psi \right|^2 + \frac{\mu_0}{2} H^2. \quad (2.46)$$

Ao minimizar a energia livre total encontramos uma das expressões do sistema de equações de Ginzburg-Landau. Então

$$\frac{\partial F_s^H}{\partial \Psi^*} = 0 \quad (2.47)$$

$$\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - q\vec{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (2.48)$$

com condição de contorno

$$\vec{n} \cdot (-i\hbar \nabla \Psi - q\vec{A}\Psi) = 0, \quad (2.49)$$

no qual \vec{n} é o vetor normal a superfície. Além disso, esta condição assegura que as correntes não possam atravessar a interface supercondutora [3].

A outra expressão das equações de Ginzburg-Landau podemos calcular partindo do rotacional do potencial vetor, dessa forma

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{B}. \quad (2.50)$$

Aplicando o rotacional a equação, temos

$$\nabla \times \nabla \times \vec{A} = \nabla \times \vec{B} \quad (2.51)$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{A} = \mu_0 \vec{J}, \quad (2.52)$$

no qual a densidade de corrente é dada por [53]

$$\vec{J} = -\frac{i\mu_0 q \hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{\mu_0 q^2}{m} |\Psi|^2 \vec{A}. \quad (2.53)$$

Assim, chegamos as duas equações de Ginzburg-Landau que ditam o comportamento de um supercondutor na presença de um campo magnético estático.

Agora vamos considerar uma função complexa $\Psi = |\Psi|e^{i\theta}$ e inseri-la na equação (2.53), portanto

$$\vec{J} = -\frac{i\mu_0 q \hbar}{2m} (i\Psi^* \nabla \Psi - i\Psi \nabla \Psi^*) - \frac{\mu_0 q^2}{m} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (2.54)$$

$$\vec{J} = \frac{\mu_0 q \hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{\mu_0 q^2}{m} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (2.55)$$

$$\vec{J} = \frac{\mu_0 q \hbar}{2m} (\nabla |\Psi|^2 + \nabla |\Psi|^2) - \frac{\mu_0 q^2}{m} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (2.56)$$

$$\vec{J} = \frac{\mu_0 q \hbar}{m} \nabla |\Psi|^2 - \frac{\mu_0 q^2}{m} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (2.57)$$

$$\vec{J} = \frac{\mu_0 q \hbar}{m} |\Psi|^2 \left(\nabla - \frac{q}{\hbar} \vec{A} \right). \quad (2.58)$$

Se considerarmos a temperatura abaixo da temperatura crítica ($T < T_c$) temos que $\nabla = 0$ e, portanto, a equação (2.58) resulta na primeira equação de London (equação 2.7). Além disso, $|\Psi|^2$ é a densidade de elétrons supercondutores.

2.3.1 Comprimento de coerência

A densidade de elétrons supercondutores n_s nos mostra a quantidade de elétrons responsáveis pela supercondutividade, a saber

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s(\vec{r}). \quad (2.59)$$

Precisamos, então, descobrir a forma da função e descobrir como se comporta os elétrons supercondutores em diferentes regiões do material supercondutor e, para isso, retornaremos a equação (2.48). Reescrevendo-a

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - q\vec{A})^2\Psi = 0.$$

Tal equação diferencial nos revela a forma de Ψ e, conseqüentemente, n_s (equação 2.59). Além disso, essa é uma equação diferencial parcial não linear e sua solução, considerando três dimensões, necessita de condições de contorno [54]. Na superfície e exterior a supercondutividade é nula e, dessa forma, temos que $\Psi(\vec{r}) = 0$. Já dentro do material, em sua parte mais interna, a função Ψ adquire um valor máximo Ψ_M , que é praticamente constante na ausência de campo magnético, portanto, $\vec{A} = 0$ e $\nabla\Psi_M = 0$. Aplicando as condições de contorno impostas na equação (2.48), temos

$$\alpha\Psi_M + \beta\Psi_M|\Psi_M|^2 = 0 \quad (2.60)$$

$$|\Psi_M|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (2.61)$$

Vamos tratar o problema como unidimensional, por simplicidade, e considerar a função real. Essas implicações são suficiente para entendermos o comportamento de Ψ [54]. Além disso, vamos introduzir um novo termo normalizado

$$\Phi \equiv \frac{\Psi}{\Psi_M}. \quad (2.62)$$

Essa nova variável normalizada tem seu valor máximo entre 0 e 1, assim, no interior do material, seu valor é máximo e na superfície e exterior, nulo.

Agora vamos considerar que o supercondutor não esteja imerso em campo magnético, então a equação (2.48) se torna

$$\alpha\Psi + \beta\Psi^3 - \frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = 0. \quad (2.63)$$

Para resolvê-la em termos da variável Φ normalizada vamos dividir a expressão por Ψ_M^3 . Então

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \alpha\right) \frac{\Psi}{\Psi_M^3} + \beta \frac{\Psi}{\Psi_M^3} = 0. \quad (2.64)$$

Além disso, vamos considerar a equação (2.61). Dessa forma, encontramos a equação diferencial

$$\xi^2 \frac{d^2\Phi}{dx^2} + \Phi - \Phi^3 = 0, \quad (2.65)$$

no qual surge o **comprimento de coerência**

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{2m|\alpha|}}. \quad (2.66)$$

A equação diferencial em termos de Φ possui a solução

$$\Phi(x) = \tanh\left(\frac{\sqrt{2}}{2\xi}x\right). \quad (2.67)$$

Para melhor compreender o significado físico do comprimento de coerência é interessante reescrever Φ da seguinte forma:

$$\Phi(x) = 1 - g(x). \quad (2.68)$$

Com essa mudança introduzimos uma nova variável $g(x)$, que nos mostra o quanto Ψ difere de Ψ_M . Considerando que não há uma grande variação em Φ ($g \ll 1$), a equação (2.65) se torna

$$\frac{d^2g(x)}{dx^2} = \frac{2}{\xi^2}g(x), \quad (2.69)$$

com solução

$$g(x) = e^{-\frac{\sqrt{2}}{\xi}x}. \quad (2.70)$$

Como podemos ver, a solução de $g(x)$ é um decaimento exponencial com comprimento ξ (figura 15). A medida que se adentra o material $g(x) \rightarrow 0$ e, assim, $\Phi(x) \rightarrow 1$. Em outras palavras, quando $x \rightarrow \infty$ temos que Ψ difere pouco de Ψ_M . Assim, o comprimento de coerência ξ é o comprimento típico sobre o qual $\Psi(\vec{r})$ pode variar [3].

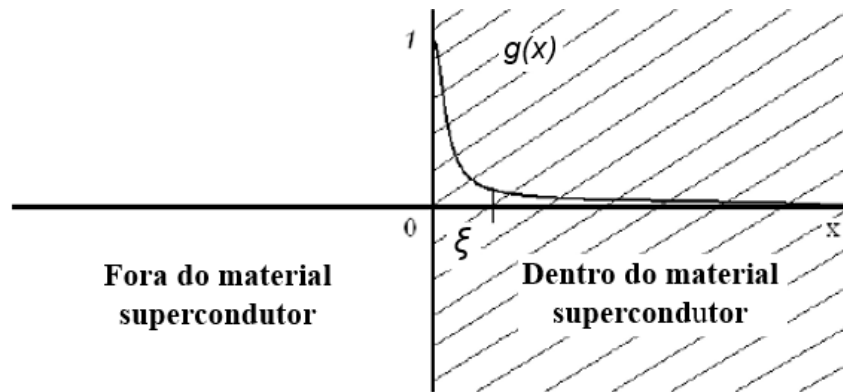


Figura 15 – Comportamento da função $g(x)$ dentro do material supercondutor. Ela parte de um valor máximo igual a 1 e decai exponencialmente com um comprimento característico dado pelo comprimento de coerência. Fonte: modificado de [54].

Por fim, podemos retornar a equação (2.59) e descobrir o comportamento dos elétrons supercondutores em diferentes regiões do material. Assim,

$$n_s = \Psi_M^2 \tanh^2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2\xi} x \right). \quad (2.71)$$

Na superfície não há densidade de elétrons supercondutores, portanto, não há supercondutividade na mesma. Adentrando o material a densidade aumenta com o comprimento ξ até o valor máximo Ψ_M (Figura 16). Dessa forma, a supercondutividade vai se desenvolvendo a medida que se entra no supercondutor, uma vez que a densidade de elétrons supercondutores também aumenta.

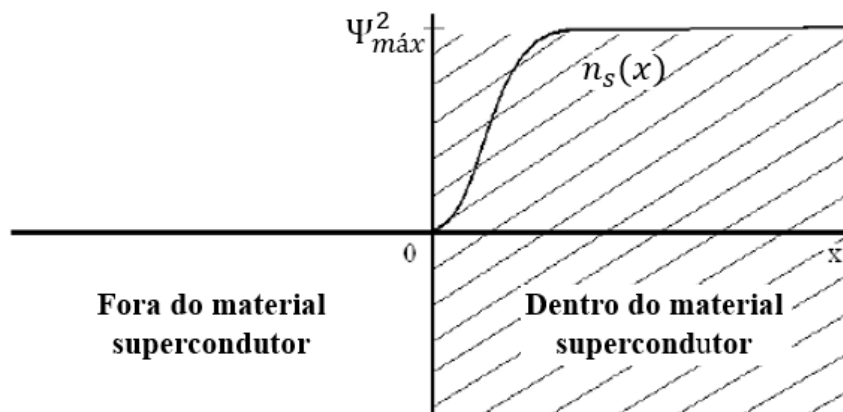


Figura 16 – Comportamento da função $n_s(x)$ dentro do material supercondutor. Ela parte de zero na superfície do material e cresce até o valor máximo Ψ_M^2 no interior do material, onde a supercondutividade é máxima. Fonte: modificado de [54].

2.4 Parâmetro de Ginzburg-Landau

O físico russo chamado Alexei Alexeyevich Abrikosov fez importantes contribuições a teoria da supercondutividade estudando a teoria de Ginzburg-Landau. Ele introduziu um novo parâmetro κ , que posteriormente ficou conhecido como **parâmetro de Ginzburg-Landau**.

A teoria de Ginzburg-Landau da supercondutividade fez ótimas previsões a respeito do campo magnético crítico de filmes finos e corrente crítica em fios finos, por exemplo [55]. No entanto tais previsões necessitavam de testes para fins de comprovação experimental.

Medindo o campo crítico em filmes finos, Nikolay Zavaritskii, a princípio, observou que teoria e experimento coincidiam. Porém, a pedido de seu chefe, ele mudou o processo de produção dos filmes passando a ser fabricados em temperatura do hélio líquido ao invés de em temperatura ambiente. Essa mudança na confecção levou a resultados surpreendentes: a dependência do campo crítico em relação à espessura ou temperatura não se encaixava nas previsões da teoria de Ginzburg-Landau [55]. Então, Abrikosov e Zavaritskii, discutindo a respeito do resultado dos experimentos, não acreditaram que a teoria estava errada, pois se ajustava muito bem aos dados anteriores. Observando a teoria perceberam que, nas palavras de Abrikosov [55], as equações da teoria, em que todas as quantidades inseridas foram expressas em unidades correspondentes, dependiam apenas de uma constante adimensional κ , e que supercondutores convencionais da época levaram a valores pequenos de κ estando os cálculos da Teoria Ginzburg-Landau dentro desse limite de κ pequeno.

O novo parâmetro formulado por Abrikosov relaciona os comprimentos de penetração de London e de coerência. É dado por

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (2.72)$$

e nos permite dividir os supercondutores em dois grupos: tipo I e tipo II.

2.4.1 Supercondutores tipo I e II

Após a descoberta de κ por Abrikosov, ele resolveu estudar os supercondutores em que $\kappa > 1/\sqrt{2}$ e percebeu que a transição de fase nesses materiais era de segunda ordem independente da espessura, além de se ajustar perfeitamente aos dados experimentais de Zavaritskii [55]. Portanto, concluíram que existia um grupo especial de supercondutores que eles chamaram de supercondutores do segundo grupo [55], que hoje são chamados de tipo II. Assim,

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow \text{Tipo I};$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow \text{Tipo II}.$$

Outra diferença entre os dois tipos está em seu diagrama de fase, mostrado na Figura 17. Os supercondutores de tipo I possuem apenas um campo magnético crítico H_c que ao ser alcançado a supercondutividade cessa. Além disso eles não apresentam¹ o estado de vórtices. Já os supercondutores de tipo II possuem um estado intermediário no qual o fluxo magnético é quantizado, os vórtices, que serão melhor detalhados a frente. Por possuírem um estado intermediário, há mais de um campo crítico. Ao atingir o campo crítico H_{c1} surge o estado de vórtice; em H_{c2} , uma supercondutividade apenas na superfície do material; e ao alcançar H_{c3} não há mais efeito supercondutor.

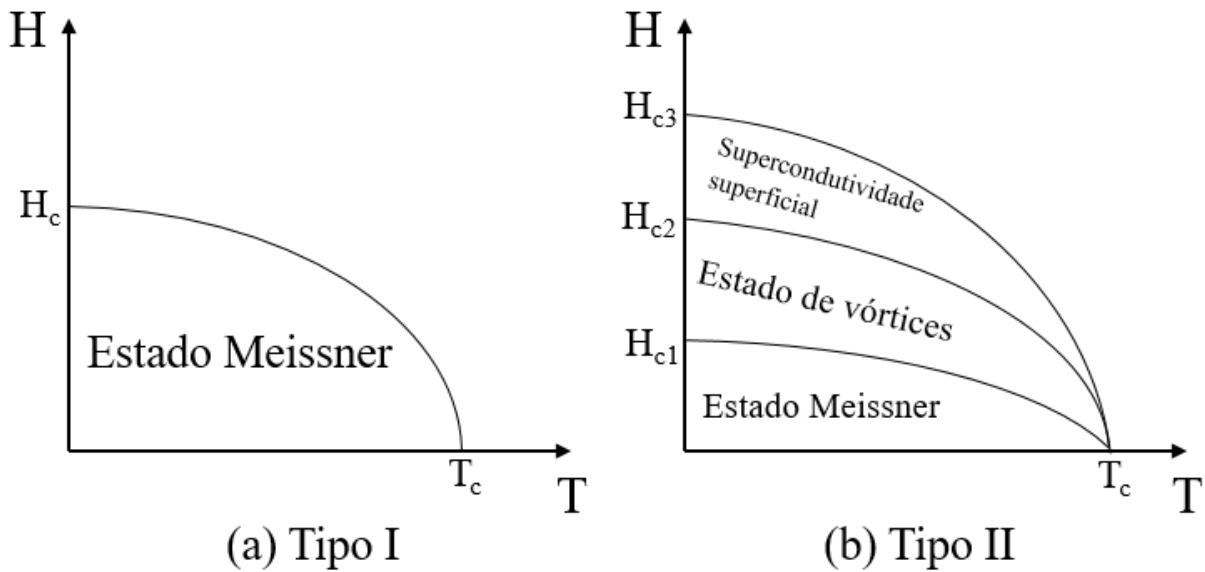


Figura 17 – Diagrama de fase para supercondutores tipo I e II. Fonte: autor.

2.5 Os vórtices de Abrikosov

Outra consequência dos estudos da teoria de Ginzburg-Landau feita por Abrikosov foi a descoberta dos vórtices que ocorriam nos supercondutores de tipo II. Ele encontrou solução periódica para o parâmetro de ordem Ψ , que, a princípio, foi proposto como uma rede quadrada [3, 56], porém, posteriormente, ficou demonstrado [57] que a simetria triangular é ligeiramente mais estável que as demais. Sua solução indicava regiões normais

¹ Há casos especiais de supercondutores de tipo I que apresentam o estado misto dependendo da geometria e direção do campo magnético [3].

e supercondutoras no material. As regiões normais ($n_s = 0$), na verdade, são compostas de estruturas tubulares paralelas ao campo aplicado por onde um fluxo magnético quantizado penetra no supercondutor. Tais estruturas, chamadas vórtices, são mantidas por uma corrente circular que flui a seu redor. Dessa forma, os vórtices são compostos por uma estrutura de raio λ_L onde adensa a maior parte do fluxo magnético e em seu centro, numa região de raio da ordem de ξ , o fluxo magnético atinge seu valor máximo enquanto a densidade de elétrons supercondutores, mínima. O desenho esquemático dos vórtices pode ser visto na Figura 18.

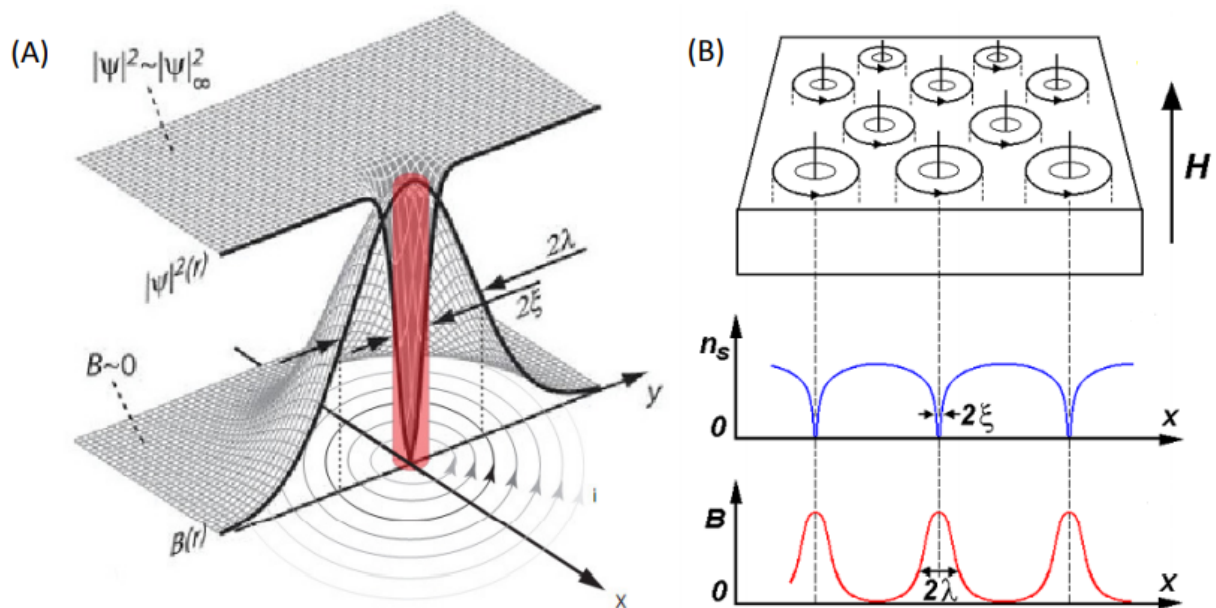


Figura 18 – Em (A) temos a representação tridimensional da estrutura dos vórtices. Ao lado, em (B), na figura de cima temos a representação da rede triangular de Abrikosov e a de baixo o comportamento da densidade de elétrons supercondutores e do fluxo magnético. Fonte: [58].

A teoria de Ginzburg-Landau e as redes de vórtices de Abrikosov deram importantes contribuições para o entendimento do fenômeno supercondutor, porém a grande revolução na explicação da supercondutividade se deu com a publicação, por três físicos americanos, de uma elegante teoria que ficou conhecida como BCS.

2.6 Teoria BCS

Quarenta e seis anos após a descoberta da supercondutividade por Onnes, surgiu uma teoria capaz de explicar satisfatoriamente o fenômeno microscopicamente, além de usar as ferramentas da mecânica quântica em sua formulação. O artigo *Theory of Superconductivity* [59] publicado pelos físicos norte americanos John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer (O nome da teoria é devido a primeira letra dos sobrenomes dos autores) alcançou grande aceitação na comunidade científica. Os três autores

foram laureados com o prêmio nobel de física em 1972 [60] pela contribuição conjunta no desenvolvimento da teoria da supercondutividade.

O ponto central da BCS são elétrons da banda de condução que se ligam em pares. Tais elétrons ligados são chamados de Pares de Cooper e derivam de uma interação entre a rede cristalina e os elétrons de condução. Mas Cooper não foi o primeiro a propor um estado ligado. O alemão Herbert Fröhlich foi o primeiro a propor tal ideia e que a atração entre os elétrons produzia um gap de energia. Além disso, Bardeen publicou que os elétrons mudam de comportamento conforme interagem com a rede cristalina.

A interação elétron-rede é mediada por fônons, que são os quanta da energia de vibração da rede cristalina. Os elétrons livres que fluem pela banda de condução porventura colidem com íons que formam o cristal ocasionando troca de energia entre eles levando a emissão ou absorção de fônons. Essa interação é chamada de interação elétron-fônon e tem consequência também na teoria de resistividade dos metais.

A dinâmica da formação dos pares de Cooper ocorre basicamente com a passagem do elétron que atrai os íons da rede cristalina distorcendo-os e criando uma região polarizada de carga positiva levando a atração de outro elétron, conforme esquema da Figura 19.

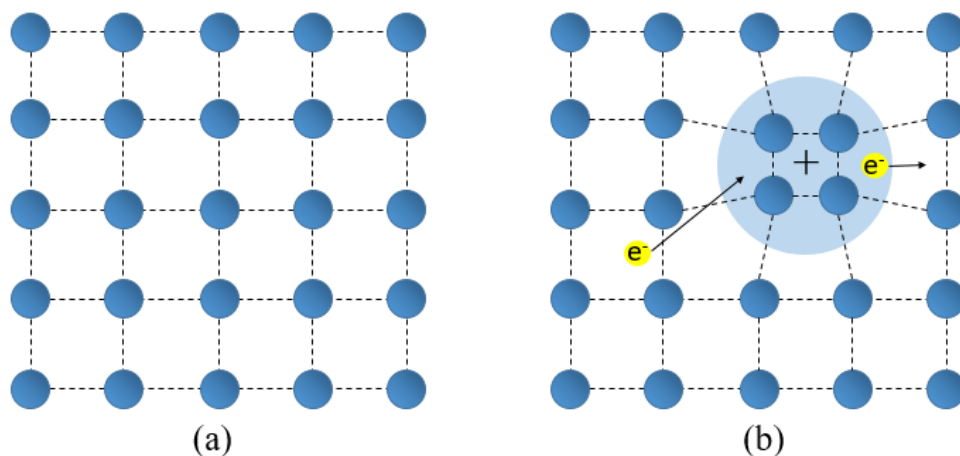


Figura 19 – Desenho esquemático dos pares de Cooper. Em (a) temos uma rede cristalina organizada. Já em (b) um elétron distorce a rede gerando uma região positiva que, por sua vez, atrai outro elétron. Fonte: autor.

Os físicos Bardeen e David Pines mostraram que o gap proposto por Fröhlich era devido a interação elétron-fônon produzir uma atração ligeiramente maior do que a repulsão coulombiana. Cooper sugeriu que tal gap era a energia necessária para romper o sistema de interação elétron-fônon-elétron [3]. Além disso, mostrou que o mar de elétrons de Fermi é instável contra a formação de pelo menos um par ligado, independentemente de quão fraca a interação seja, desde que seja atrativa [61].

2.6.1 Pares de Cooper

Para ver como ocorre a ligação entre os elétrons em pares vamos considerar o seguinte modelo: dois elétrons adicionados ao mar de Fermi a temperatura $T = 0$ K. Além disso, vamos considerar apenas a interação entre os elétrons. Já com o mar de Fermi há apenas interação via princípio de exclusão de Pauli.

Esperamos que o estado quântico de mais baixa energia tenha momento total nulo, ou seja, os elétrons devem ter momentos opostos. Assim, a função de onda tem a seguinte forma:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_2}. \quad (2.73)$$

De acordo com a estatística de Fermi-Dirac os elétrons são indistinguíveis, portanto, a função de onda deve ser antissimétrica. Devido essa condição ψ_0 é convertido em uma função antissimétrica de spin singleto e uma simétrica de spin tripleto. A saber

$$\psi_0^S(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \left\{ \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \cos[\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] \right\} [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) - \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)] \quad (2.74)$$

$$\psi_0^T(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \left\{ \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \sin[\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] \right\} [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) + \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)]. \quad (2.75)$$

Por estarmos interessados numa atração e num mínimo de energia a função de singleto nos garante isso, já que a dependência cosinusoidal garante uma maior amplitude de probabilidade de os elétrons se encontrarem mais próximos [61].

Agora vamos aplicar a expressão (2.74) à equação de Schrödinger. Então

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi_0 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\psi_0 = E\psi_0 \quad (2.76)$$

$$2\epsilon_{\vec{k}}\psi_0 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\psi_0 = E\psi_0 \quad (2.77)$$

$$(E - 2\epsilon_{\vec{k}})g_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k},\vec{k}'} g_{\vec{k}'}, \quad (2.78)$$

no qual $V_{\vec{k},\vec{k}'} = \langle e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} | V | e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \rangle$ e é a força do potencial para espalhar um par de elétrons com momento $(\vec{k}', -\vec{k}')$ para $(\vec{k}, -\vec{k})$. Já $\epsilon_{\vec{k}}$ são energias de ondas planas não perturbáveis.

Além disso, se um conjunto de $g_{\vec{k}}$ satisfaz a equação (2.78) com $E < 2E_f$, pode ser encontrado um estado ligado [61].

Uma análise com $V_{\vec{k},\vec{k}'}$ geral é de difícil análise, então Cooper fez uma aproximação em que

$$V_{\vec{k},\vec{k}'} = \begin{cases} -V, & \text{se } -\hbar\omega_c < \epsilon < \hbar\omega_c; \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Assim, a equação (2.78) se torna

$$g_{\vec{k}} = V \frac{\sum_{\vec{k}'} g_{\vec{k}'}}{2\epsilon_{\vec{k}} - E}. \quad (2.79)$$

Somando ambos os lados e cancelando $g_{\vec{k}}$ teremos

$$\frac{1}{V} = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2\epsilon_{\vec{k}} - E}. \quad (2.80)$$

Nesse ponto nós podemos trocar a soma por uma integral e incluir a densidade de estados que estão no nível de Fermi para cada spin $[N(0)]$. Dessa forma, a expressão imediatamente acima se transforma em

$$\frac{1}{V} = \int_{E_f}^{E_f + \hbar\omega_c} \frac{d\epsilon}{2\epsilon - E}, \quad (2.81)$$

que é de fácil resolução. Através de substituição simples obtemos que

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} N(0) \ln \left(\frac{2E_f - E + 2\hbar\omega_c}{2E_f - E} \right). \quad (2.82)$$

Nos supercondutores mais clássicos, é encontrado que $N(0)V < 0,3$ [61], portanto podemos fazer a aproximação de acoplamento fraco válido para $N(0)V \ll 1$. Então, a equação (2.82) pode ser escrita como

$$E \approx 2E_f - 2\hbar\omega_c e^{-\frac{2}{N(0)V}}, \quad (2.83)$$

que é a energia de formação dos pares de Cooper. Além disso, a energia do potencial atrativo supera o excesso de energia cinética, levando ao acoplamento dos elétrons.

2.6.2 Estado fundamental BCS

Na seção anterior tratamos da função de onda de um par de Cooper em um modelo em que não há interação entre os elétrons ligados e o mar de Fermi, exceto por princípio

de exclusão. Foi visto também que o mar de Fermi é instável à formação de um par de Cooper quando há uma interação atrativa. Dessa forma, espera-se que os pares ligados se condensem até um ponto de equilíbrio. Tal ponto ocorre quando há uma grande quantidade de pares em que o estado fica tão diferente do mar de Fermi que a energia de ligação de um par adicional vai a zero. Os pares ligados de férmions se comportam como bósons e em um supercondutor de N elétrons pode ser visto como condensado de Bose de $N/2$ pares de Cooper. Assim, a função de onda no estado fundamental que descreve a situação exposta deve ter a seguinte forma:

$$|\psi_{BCS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle = |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle |\psi(\vec{r}_3, \vec{r}_4)\rangle \dots |\psi(\vec{r}_{N-1}, \vec{r}_N)\rangle \quad (2.84)$$

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle, \quad (2.85)$$

em que

$$|\psi_{BCS}\rangle = u_{\vec{k}} |00\rangle + v_{\vec{k}} |11\rangle. \quad (2.86)$$

Os parâmetros $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ são reais e o $|u_{\vec{k}}|^2$ representa a probabilidade do par estar desocupado enquanto $|v_{\vec{k}}|^2$, ocupado.

Lidar com funções de onda com mais pares da mesma forma como lidamos com um único par é um tanto estranho. Por esse motivo é conveniente trabalharmos com determinantes de Slater. Assim, é possível especificar funções antissimétricas do produto de N elétrons.

Uma forma de compactar o determinante de Slater é utilizar a linguagem de segunda quantização. Nesse tipo de notação os estados ocupados são especificados pelo operador criação $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ e aniquilação $c_{\vec{k}\sigma}$, em que σ representa o estado do spin (\uparrow ou \downarrow). Ademais, os elétrons, por obedecerem a estatística de Fermi, apresentam as seguintes relações de anticomutação de operadores fermiônicos:

$$\{c_{\vec{k}\sigma}, c_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger\} = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'}; \quad (2.87)$$

$$\{c_{\vec{k}\sigma}, c_{\vec{k}'\sigma'}\} = \{c_{\vec{k}\sigma}^\dagger, c_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger\} = 0. \quad (2.88)$$

Há também o operador número de partículas $n_{\vec{k}\sigma} \equiv c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}$ que tem autovalor de unidade ao operar em um estado ocupado e zero em um estado desocupado. Dessa maneira, o

estado $|\psi_{\vec{k}}\rangle$, em termos da segunda quantização compacta, é dada por

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \left(u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle. \quad (2.89)$$

e, portanto, a função de onda BCS no estado fundamental se torna

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{k}} \left(u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle. \quad (2.90)$$

O próximo passo é encontrar o de gap de energia no nível de Fermi devido a criação dos pares e Cooper. Além disso, determinaremos os coeficientes $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$. No artigo original [59] os autores utilizam o método variacional que é uma abordagem direta para calcular a energia de condensação do estado fundamental do supercondutor em relação ao estado normal. Já o método transformação canônica é um método mais moderno e de campo autoconsistente que facilita quando se trabalha com estados excitados.

Em ambos os casos vamos considerar que o estado fundamental da supercondutividade seja um gás de Fermi na presença de interações sendo o hamiltoniano dado por

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}\vec{l}} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{-\vec{l}\downarrow} c_{\vec{l}\uparrow}, \quad (2.91)$$

em que o primeiro termo referente a energia cinética, enquanto o segundo o potencial atrativo. A seguir, com base nesse hamiltoniano, mostraremos os resultados obtidos nas duas formulações.

2.6.2.1 Método variacional

O hamiltoniano mostrado na expressão (2.91) não leva em consideração elétrons não pareados, dessa forma é necessário uma correção para regular o número médio de partículas, que é feito através da inserção do termo $-\mu N_{op}$. Assim, o novo hamiltoniano do sistema tem a forma $H - \mu N_{op}$, em que μ é o potencial químico e N_{op} o operador número de partículas com expressão

$$N_{op} = \sum_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}. \quad (2.92)$$

Dito isso, vamos minimizar o valor esperado do hamiltoniano corrigido pelo estado fundamental BCS. Então

$$\delta \langle \psi_{BCS} | H - \mu N_{op} | \psi_{BCS} \rangle = 0. \quad (2.93)$$

Sendo $\langle N_{op} \rangle = \sum_{\vec{k}} 2|v_{\vec{k}}|^2$ e $\langle V \rangle = \sum_{\vec{k}\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} u_{\vec{l}} v_{\vec{l}}$, temos que

$$\langle \psi_{BCS} | H - \mu N_{op} | \psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 + \sum_{\vec{k}\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} u_{\vec{l}} v_{\vec{l}}, \quad (2.94)$$

em que $\xi_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} - \mu$. A equação (2.94) deve ser minimizada com a seguinte restrição: $u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1$. Dessa maneira, podemos, convenientemente, escrever a expressão (2.94) em termos de $\theta_{\vec{k}}$, pois

$$u_{\vec{k}} = \sin \theta_{\vec{k}} \quad \text{e} \quad v_{\vec{k}} = \cos \theta_{\vec{k}}. \quad (2.95)$$

Substituindo as expressões em (2.95) em (2.94) e fazendo manipulações trigonométricas chegamos que

$$\langle \psi_{BCS} | H - \mu N_{op} | \psi_{BCS} \rangle = \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}} (1 + \cos 2\theta_{\vec{k}}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} \sin 2\theta_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{l}}. \quad (2.96)$$

Finalmente vamos minimizar $\langle \psi_{BCS} | H - \mu N_{op} | \psi_{BCS} \rangle$ tomando a derivada parcial em relação a $\theta_{\vec{k}}$ e igualar a zero. Então

$$\frac{\partial}{\partial \theta_{\vec{k}}} \langle \psi_{BCS} | H - \mu N_{op} | \psi_{BCS} \rangle = -2\xi_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{k}} + \sum_{\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} \cos 2\theta_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{l}} = 0 \quad (2.97)$$

$$\tan 2\theta_{\vec{k}} = \frac{1}{2\xi_{\vec{k}}} \sum_{\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} \sin 2\theta_{\vec{l}}. \quad (2.98)$$

Neste ponto vamos definir duas quantidades: $\Delta_{\vec{k}}$ e $E_{\vec{k}}$. O primeiro é a energia de gap, enquanto o segundo é a energia de excitação de uma quase-partícula de momento $\hbar\vec{k}$. Matematicamente

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} u_{\vec{l}} v_{\vec{l}} = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} \sin 2\theta_{\vec{l}} \quad (2.99)$$

e

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\Delta_{\vec{k}}^2 + \xi_{\vec{k}}^2}. \quad (2.100)$$

Inserindo as equações (2.99) e (2.100) em (2.98) obtemos as seguintes relações:

$$\tan 2\theta_{\vec{k}} = - \frac{\Delta_{\vec{k}}}{\xi_{\vec{k}}}, \quad (2.101)$$

$$\sin 2\theta_{\vec{k}} = \frac{\Delta_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \quad (2.102)$$

e

$$\cos 2\theta_{\vec{k}} = -\frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}}. \quad (2.103)$$

Com a relação (2.102) podemos desenvolver $\Delta_{\vec{k}}$ conduzindo a condição de auto-consistência. Assim, a equação (2.99) se torna

$$\Delta_{\vec{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{l}} \frac{\Delta_{\vec{l}}}{\sqrt{\Delta_{\vec{l}}^2 + \xi_{\vec{l}}^2}} V_{\vec{k}\vec{l}}. \quad (2.104)$$

Utilizando o $V_{\vec{k}\vec{l}}$ proposto por Cooper em que

$$V_{\vec{k},\vec{l}} = \begin{cases} -V, & \text{se } |\xi_{\vec{k}}| \text{ e } |\xi_{\vec{l}}| < \hbar\omega_c; \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (2.105)$$

com V positivo, encontramos que

$$\Delta_{\vec{k}} = \begin{cases} \Delta, & \text{para } |\xi_{\vec{k}}| < \hbar\omega_c; \\ 0, & \text{para } |\xi_{\vec{k}}| > \hbar\omega_c. \end{cases} \quad (2.106)$$

Dessa forma, vemos que o gap de energia não depende de \vec{k} quando $|\xi_{\vec{k}}| < \hbar\omega_c$, sendo uma constante Δ . Portanto, podemos cancelá-los em ambos os lados da equação (2.104) e reescreve-lá como

$$1 = \frac{V}{2} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E_{\vec{k}}}. \quad (2.107)$$

Trocando o somatório por uma integral com limites de $-\hbar\omega_c$ a $\hbar\omega_c$ temos

$$\frac{1}{N(0)V} = \frac{1}{2} \int_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c} \frac{d\xi}{\sqrt{\Delta^2 + \xi^2}}, \quad (2.108)$$

que resulta em

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_c e^{-\frac{1}{N(0)V}}, \quad (2.109)$$

válido para o regime $N(0)V \ll 1$.

Por fim, encontrado o Δ , podemos encontrar os valores dos coeficientes $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ lembrando da condição anteriormente imposta em que $|u_{\vec{k}}|^2 + |v_{\vec{k}}|^2 = 1$. Assim, os coeficientes são

$$v_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right)} \quad (2.110)$$

e

$$u_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right)}. \quad (2.111)$$

2.6.2.2 Método transformação canônica

A interação hamiltoniana característica de um par na teoria BCS leva a um estado fundamental, que é uma superposição coerente de fase de muitos estados de muitos corpos com pares de Bloch ($\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$) ocupados ou desocupados como unidade [61]. Como estamos trabalhando com um grande número de partículas, os valores esperados para os operadores $c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow}$ devem sofrer pouca variação. Então podemos expressar tais operadores como

$$c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} = b_{\vec{k}} + (c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} - b_{\vec{k}}), \quad (2.112)$$

com $b_{\vec{k}} = \langle c_{-\vec{k}\downarrow} | c_{\vec{k}\uparrow} \rangle$. Então, reescrevendo o hamiltoniano de pares [equação (2.91)], teremos

$$H = \sum_{\vec{k}\vec{\sigma}} \xi_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k}\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} \left(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger b_{\vec{l}} + b_{\vec{k}}^\dagger c_{-\vec{l}\downarrow} c_{\vec{l}\uparrow} - b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{l}} \right). \quad (2.113)$$

Agora, vamos definir o gap de energia $\Delta_{\vec{k}}$ e seguir com a solução. Assim,

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} b_{\vec{l}} = - \sum_{\vec{l}} V_{\vec{k}\vec{l}} \langle c_{-\vec{l}\downarrow} | c_{\vec{l}\uparrow} \rangle. \quad (2.114)$$

Dessa forma, o hamiltoniano se torna

$$H = \sum_{\vec{k}\vec{\sigma}} \xi_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - \sum_{\vec{k}} \left(\Delta_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger + \Delta_{\vec{k}}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} - \Delta_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger \right). \quad (2.115)$$

Uma forma mais simples de se trabalhar é diagonalizar o hamiltoniano. Utilizando as transformações de Bogoliubov [61, 5]

$$\begin{cases} c_{\vec{k}\uparrow} = u_{\vec{k}}^\dagger \gamma_{\vec{k}0} + v_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}1}^\dagger \\ c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger = -v_{\vec{k}}^\dagger \gamma_{\vec{k}0} + u_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}1}^\dagger \end{cases} \quad (2.116)$$

o hamiltoniano fica com a seguinte forma

$$\begin{aligned} H = \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}} \left[(|u_{\vec{k}}|^2 - |v_{\vec{k}}|^2) (\gamma_{\vec{k}0}^\dagger \gamma_{\vec{k}0} + \gamma_{\vec{k}1}^\dagger \gamma_{\vec{k}1}) + 2|v_{\vec{k}}|^2 + 2u_{\vec{k}}^\dagger v_{\vec{k}}^\dagger \gamma_{\vec{k}1} \gamma_{\vec{k}0} + 2u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}0}^\dagger \gamma_{\vec{k}1}^\dagger \right] \times \\ + \sum_{\vec{k}} \left[(\Delta_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^\dagger + \Delta_{\vec{k}}^\dagger u_{\vec{k}}^\dagger v_{\vec{k}}) (\gamma_{\vec{k}0}^\dagger \gamma_{\vec{k}0} + \gamma_{\vec{k}1}^\dagger \gamma_{\vec{k}1} - 1) + (\Delta_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^{\dagger 2} - \Delta_{\vec{k}}^\dagger u_{\vec{k}}^{\dagger 2}) \gamma_{\vec{k}1}^\dagger \gamma_{\vec{k}0} \right] \times \\ + \sum_{\vec{k}} \left[(\Delta_{\vec{k}}^\dagger v_{\vec{k}}^2 - \Delta_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^2) \gamma_{\vec{k}0}^\dagger \gamma_{\vec{k}1}^\dagger + \Delta_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger \right]. \end{aligned} \quad (2.117)$$

Se escolhermos $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ de modo que os coeficientes $\gamma_{\vec{k}0}^\dagger \gamma_{\vec{k}1}^\dagger$ e $\gamma_{\vec{k}0} \gamma_{\vec{k}1}$ desapareçam, o hamiltoniano é diagonalizado [61]. Assim, os coeficientes de ambos os termos indesejados são zero se

$$2\xi_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} + \Delta_{\vec{k}}^\dagger v_{\vec{k}}^2 - \Delta_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^2 = 0. \quad (2.118)$$

Multiplicando por $\frac{\Delta_{\vec{k}}^\dagger}{u_{\vec{k}}^2}$ vamos encontrar a seguinte equação de segundo grau

$$\Delta_{\vec{k}}^{\dagger 2} \left(\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} \right)^2 + 2\xi_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^\dagger \left(\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} \right) - |\Delta_{\vec{k}}|^2 = 0, \quad (2.119)$$

com raízes

$$\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} = \frac{-\xi_{\vec{k}} \pm \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + |\Delta_{\vec{k}}|^2}}{\Delta_{\vec{k}}^\dagger}. \quad (2.120)$$

escolhendo o sinal positivo, que corresponde a uma menor energia, e utilizando $E_{\vec{k}} \equiv \sqrt{\Delta_{\vec{k}}^2 + \xi_{\vec{k}}^2}$ chegamos que

$$\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} = \frac{E_{\vec{k}} - \xi_{\vec{k}}}{\Delta_{\vec{k}}^\dagger}. \quad (2.121)$$

Por fim, sabendo que $u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1$ e manipulando juntamente com a equação (2.121) chegamos aos valores dos coeficientes. A saber:

$$\begin{cases} v_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right)}; \\ u_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right)}. \end{cases} \quad (2.122)$$

Eles são os mesmos que os encontrados no método variacional [equações (2.110) e (2.111)].

3 Transformações de fase

Entre 1939 e 1941 Mélvyn Avrami publicou três artigos sobre cinética das transformações de fase [62, 63, 64]. Além de Avrami outros três cientistas deram importantes contribuições a teoria: William Johnson, Robert Mehl e Andrey Kolmogorov. Assim, a expressão matemática que descreve o modelo proposto ficou conhecido como equação Johnson-Mehl, Avrami, Kolmogorov (JMAK).

O modelo JMAK tem grande aplicabilidade. O estudo da nucleação e cinética de cristalização tem grande importância no desenvolvimento de tecnologias voltadas às telecomunicações, por exemplo, como fibras óticas e amplificadores [65]. Além disso, tem sido empregado em outras áreas que não a de materiais. Há publicações em que modelos epidêmicos [66, 67] e do progresso da ferrugem em folhas de trigo [68] são elaborados a partir da teoria elaborada por Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov, mostrando sua versatilidade.

Dessa forma, neste capítulo, vamos fazer um revisão a respeito da teoria de transformações de fase com o objetivo de entender melhor a formulação bem como os conceitos e definições. Em outras palavras, vamos fazer uma revisão do modelo JMAK.

3.1 A cinética das transformações de fase

A transformação de fase é caracterizada pelo surgimento de uma nova fase que difere da original em suas características físico-química. A dinâmica da transformação ocorre com o surgimento de pequenos núcleos da nova fase que crescem com o tempo. O aparecimento de novas partículas é dado o nome de nucleação enquanto o aumento das mesmas, crescimento. Assim, a transformação de fase possui dois momentos: nucleação e crescimento.

A nucleação, relacionada ao surgimento de núcleos capazes de crescerem, se apresenta de duas formas: homogênea e heterogênea. A primeira consiste no surgimento uniforme das novas partículas em toda fase de origem. Já a segunda, os novos núcleos preferencialmente emergem nas superfícies, em impurezas, em contornos de grão, entre outros. Detalharemos agora esses dois tipos de nucleação.

3.1.1 Nucleação homogênea

Para o entendimento e construção do modelo de nucleação homogênea vamos considerar um meio líquido em que há o surgimento de um núcleo sólido de formato esférico, conforme desenho esquemático representado na Figura 20.

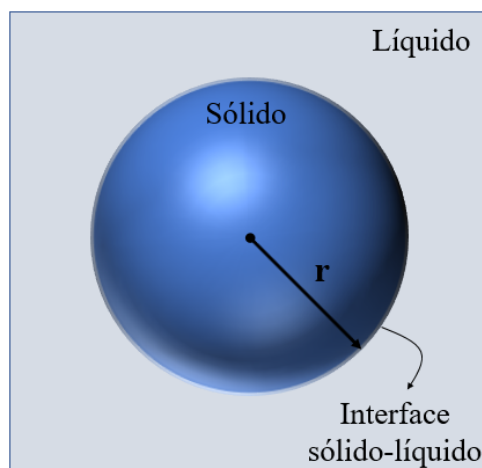


Figura 20 – Desenho esquemático da nucleação de uma esfera sólida a partir de um líquido. Fonte: autor.

Para as transformações de fase há um parâmetro termodinâmico de grande importância que é a variação da energia livre de Gibbs (ΔG). A energia livre em questão é ainda função da variação de outras duas grandezas termodinâmicas: entalpia e entropia. A saber

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.1)$$

Assim, a variação da energia de Gibbs é a diferença entre a a variação do total de energia do sistema e a energia perdida devido ao desordenamento do sistema. Além disso, a depender do sinal de ΔG a reação pode ser espontânea ou não. Se uma reação é endotérmica ($\Delta H > 0$) e a entropia diminui, a energia livre é positiva e, portanto, uma reação não-espontânea; se a entalpia ainda for positiva, porém ocorrer um aumento da entropia, o tipo de reação vai depender da temperatura da mesma. Já quando a reação é exotérmica ($\Delta H < 0$) e há um aumento na entropia, então $\Delta G < 0$ que configura uma reação espontânea; considerando ainda uma entalpia negativa mas com uma diminuição da entropia a definição do tipo de reação fica por conta da temperatura. Um resumo disso está na Tabela 1.

ΔH	ΔS	ΔG	Reação
+	↓	+	Não-espontânea
-	↑	-	Espontânea
+	↑	?	Depende da temperatura
-	↓	?	Depende da temperatura

Tabela 1 – Relação da variação dos parâmetros termodinâmicos e o tipo de reação química. Fonte: autor

Dessa forma, para que ocorra uma transformação de fase de forma espontânea, ΔG tem que ser negativo.

Durante o processo de solidificação a variação da energia livre do sistema é dada por

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma. \quad (3.2)$$

O primeiro termo significa a diferença entre as energias livres entre o estado líquido e sólido e sua contribuição para energia livre total é o produto do volume do novo núcleo esférico e a energia livre de volume. Já o segundo termo vem da energia livre de superfície γ oriunda da interface sólido-líquido e será sempre positiva. Assim, para a transformação ocorrer de forma espontânea ΔG_v tem que ser negativo e, para isso, a temperatura da reação tem que ser menor que a temperatura de solidificação de equilíbrio. Tanto o comportamento de ΔG_v quanto de γ em relação ao tamanho da partícula pode ser visto na Figura 21a.

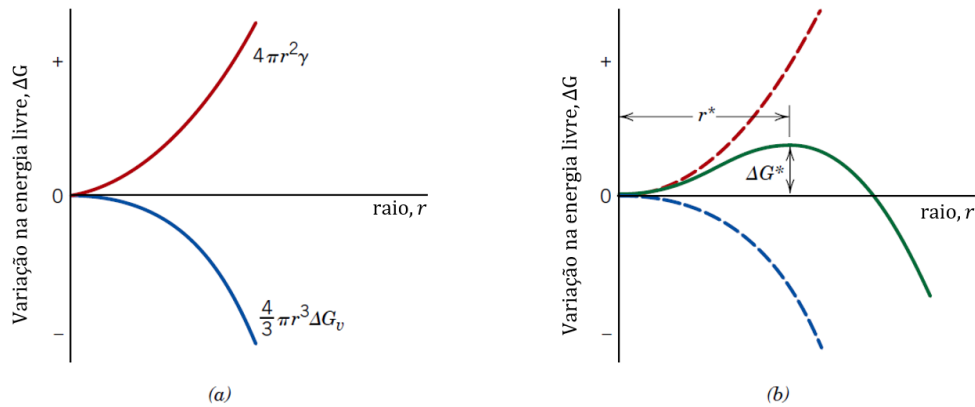


Figura 21 – Em (a) as curvas das energias livres de volume e superfície em função do raio do núcleo. (b) Mostra a curva da energia livre total (verde) em função do raio além de mostrar o raio e variação da energia livre críticos. Fonte: traduzido de [69]

A energia livre de volume decresce com o cubo do raio pois, para uma reação espontânea, seu valor é negativo (curva azul). Já a energia de superfície é positivo e, dessa forma, aumenta com o quadrado do raio (curva vermelha). A Figura 21b nos mostra o comportamento da variação da energia livre total considerando a contribuição das outras energias. Assim, na transformação de fase homogênea, ΔG experimenta um aumento e se, atingindo um determinado raio, o crescimento prosseguirá com uma diminuição em ΔG . Por outro lado, se tal raio não for alcançado ele regredirá para a fase líquida novamente. Tal raio limite é denominado raio crítico r^* . No ponto r^* temos uma energia associada ΔG^* que é uma energia livre de ativação responsável pela formação de um núcleo estável.

A coordenada $(r^*, \Delta G^*)$ é um ponto de máximo da curva de variação da energia livre total. Dessa forma, através de simples cálculos, encontramos que

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.3)$$

e

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}. \quad (3.4)$$

Durante a transformação de fase líquido-sólido, ΔG_v é a força motriz do processo. Ela também é uma função da temperatura e tem a seguinte forma:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f(T_f - T)}{T_f}. \quad (3.5)$$

Os coeficiente ΔH_f e T_f são, respectivamente, o calor latente de fusão e temperatura de solidificação de equilíbrio.

Agora, inserindo a Equação (3.5) nas expressões (3.3) e (3.4) encontramos o ponto crítico em função da temperatura. A saber:

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{T_f}{T_f - T} \right) \quad (3.6)$$

e

$$\Delta G^* = \left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta H_f^2} \right) \left(\frac{T_f}{T_f - T} \right)^2. \quad (3.7)$$

Na Figura 22 vemos o comportamento de ΔG em função de diferentes temperaturas. Podemos perceber que tanto r^* quanto ΔG^* diminuem com a queda na temperatura. Isso significa que em $T < T_f$ a nucleação acontece de maneira mais rápida.

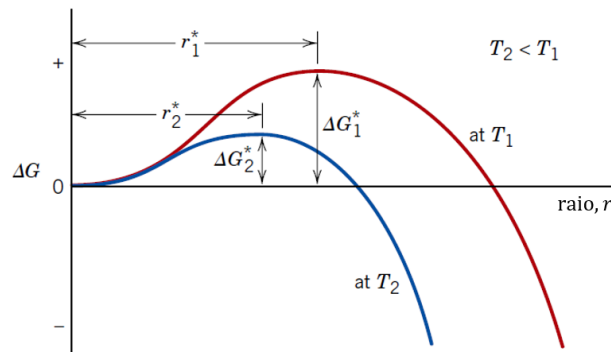


Figura 22 – Curvas para variação da energia livre em função do raio para diferentes temperaturas. Fonte: traduzido de [69].

Dessa forma, o número de núcleos n^* , estáveis, é também uma função da temperatura. Matematicamente, temos

$$n^* = K_1 e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}, \quad (3.8)$$

em que k é a contante de Boltzmann e K_1 uma constante relacionado ao número total de núcleos na fase sólida. Percebe-se pela equação (3.8) que uma diminuição na temperatura acarreta em um aumento em n^* , ou seja, um aumento no número de núcleos estáveis. O comportamento de n^* pode ser visto na Figura 23a.

Outro importante parâmetro nas transformações de fase é ν_d , que também depende da temperatura. Fisicamente, esse parâmetro significa a frequência em que átomos do líquido aderem ao núcleo sólido. Essa aglomeração de átomos está relacionado com a difusão de curta distância. Assim,

$$\nu_d = K_2 e^{-\frac{Q_d}{kT}}, \quad (3.9)$$

em que K_2 é um constante temperatura independente e Q_d é a energia de ativação para difusão e também é independente da temperatura. A curva esquemática de ν_d é representada na Figura 23b.

Por fim, chegamos a taxa de nucleação \dot{N} que são os núcleos por unidade de volume por segundo. Esse novo parâmetro depende diretamente de n^* e ν_d , então

$$\dot{N} = K_3 n^* \nu_d \quad (3.10)$$

$$\dot{N} = K_1 K_2 K_3 e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} e^{-\frac{Q_d}{kT}}, \quad (3.11)$$

em que K_3 é o número de átomos na superfície do núcleo. O comportamento da taxa e nucleação é representado pela curva verde na Figura 23c.

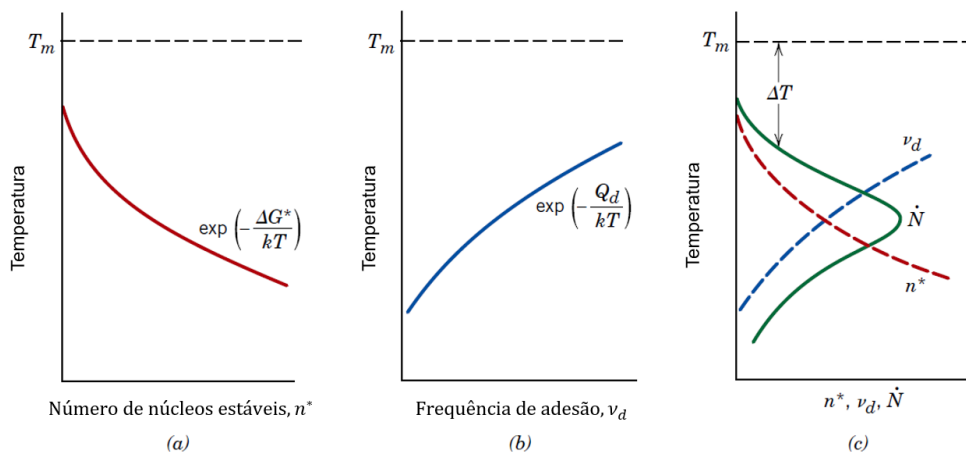


Figura 23 – Curvas esquemáticas da temperatura versus (a) núcleos estáveis n^* , (b) frequência de adesão ν_d e taxa de nucleação \dot{N} . Fonte: traduzido de [69]

3.1.2 Nucleação heterogênea

Quando se resfria um líquido uma taxa de nucleação surge quando $T < T_f$, conforme podemos ver na Figura 23c. Chamamos a isso de super-resfriamento e, em uma nucleação homogênea, pode ser da ordem de centenas de graus Celsius. Oposto a isso, temos a nucleação heterogênea em que o fenômeno do super-resfriamento ocorre em poucos graus Celsius. Nesse tipo de nucleação o crescimento do núcleo ocorre a partir de uma superfície, fazendo com que a energia livre de superfície γ seja menor diminuindo a energia livre de ativação ΔG^* [ver equação (3.4)].

Aqui vamos considerar uma superfície ou interface e uma fase líquida em cima da mesma no qual se dará o surgimento de uma fase sólida, conforme desenho esquemático da Figura 24.

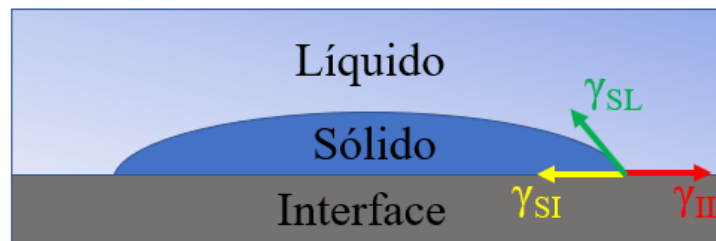


Figura 24 – Desenho esquemático da nucleação heterogênea. Fonte: autor.

Nesse modelo há três energias de superfície: sólido-interface γ_{SI} ; interface-líquido γ_{IL} ; e sólido-líquido γ_{SL} , que faz um ângulo θ com a interface. As três energias são representadas como vetores e em equilíbrio, temos

$$\gamma_{IL} - \gamma_{SI} - \gamma_{SL} \cos \theta = 0 \quad (3.12)$$

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta. \quad (3.13)$$

Na nucleação heterogênea, de procedimento semelhantes a homogênea, é possível encontrar r^* e ΔG^* para a presente situação. Assim, temos

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (3.14)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \right) S(\theta). \quad (3.15)$$

O raio crítico de ambas as nucleações são as mesmas, porém a barreira de energia de ativação ΔG^* na heterogênea é menor devido ao fator $S(\theta)$ que depende apenas do formato do núcleo, tendo seu valor entre 0 e 1. Dessa forma, tal nucleação precisa de menor

energia para superar a barreira de energia e, conseqüentemente, ocorre mais rapidamente (ver Figura 25).

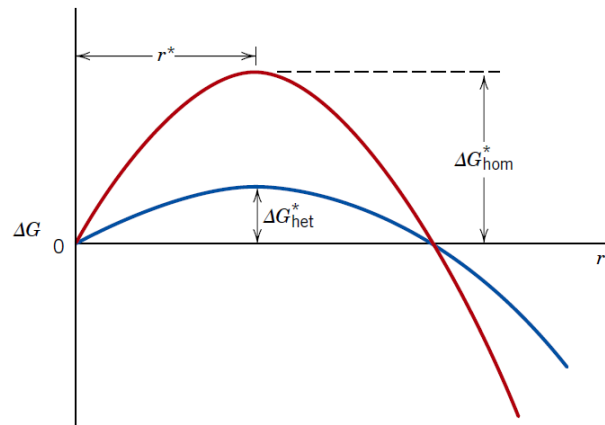


Figura 25 – Gráfico esquemático da energia livre total em função do raio. Estão representadas a nucleação homogênea (vermelha) e a heterogênea (azul). Fonte: traduzido de [69]

Como dito anteriormente as partículas crescem se atingirem um raio crítico r^* . Na nucleação heterogênea, porém, o crescimento ocorre por difusão atômica de longa distância. Matematicamente, a taxa de crescimento é

$$\dot{G} = C e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (3.16)$$

em que k é a constante de Boltzmann, C uma constante e Q a energia de ativação. Tanto C , quanto Q independem da temperatura.

O tamanho das partículas da fase resultante depende da temperatura como visto na equação (3.16). Assim, em $T \approx T_f$, por exemplo, a taxa de nucleação \dot{N} diminui e a taxa de crescimento \dot{G} aumenta. Então veremos uma estrutura com poucas partículas, porém grandes.

3.2 Equação Johnson-Mehl, Avrami, Kolmogorov

A equação desenvolvida por Johnson-Mehl, Avrami, Kolmogorov pode ser obtida através de dois métodos: saturação de sítios e nucleação constante. No primeiro consideramos que os núcleos iniciam e terminam seu crescimento ao mesmo tempo (Ver Figura 26a). Já o segundo, cada região cresce num instante diferente tendo como resultado final fases de tamanhos diferente (Ver Figura 26b).

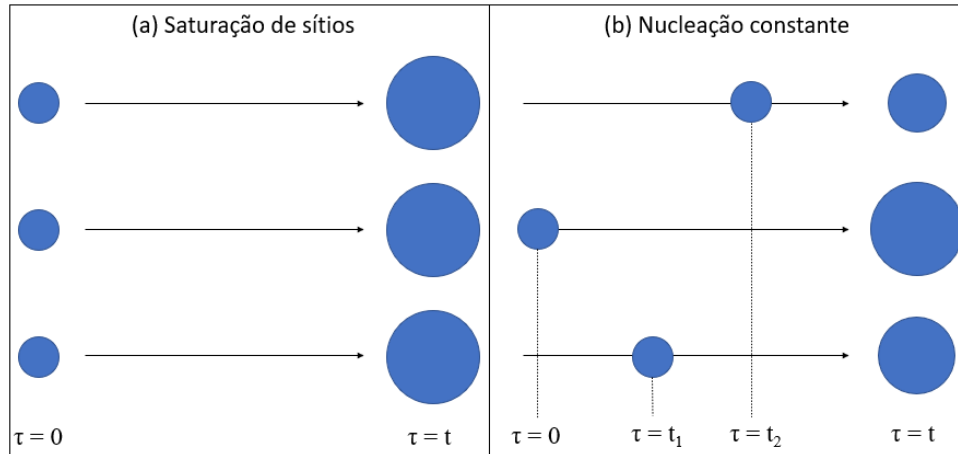


Figura 26 – Desenho esquemática da (a) saturação de sítios e (b) nucleação constante. Fonte: autor.

3.2.1 Saturação de sítio

Os materiais possuem sítios preferenciais para nucleação sendo nesses locais a iniciação da transformação de fase. Quando a nucleação é muito rápida no início da reação, todos os sítios preferenciais são ocupados por novos núcleos fazendo com que todos cresçam no mesmo instante.

As principais hipóteses para a dedução da equação JMAK são considerar que os núcleos são esféricos e sua velocidade de crescimento G constante e isotrópica, o que garante a forma esférica da partícula. Então, em um volume com N núcleos com velocidade G possui uma fração volumétrica de novas fases correspondente a

$$V_V = N_V \frac{4\pi}{3} R^3, \quad (3.17)$$

considerando que em todas as regiões ocorre uma saturação de sítio. A equação (3.17) pode ser reescrita em termos da velocidade de crescimento G e o tempo t . Como $dR/dt = G$, temos

$$V_V = \frac{4\pi}{3} N_V G^3 t^3. \quad (3.18)$$

Porém, tal fração volumétrica falha para valores maiores que 10% pois ocorre o fenômeno do *impingement* que é quando os núcleos começam a interferir um no outro como se tentassem se sobrepor. Dessa forma, as regiões começam a mudar de forma e deixam de ser esféricas (ver Figura 27).

Para resolver o problema do *impingement* Avrami, Johnson e Mehl propuseram que ao invés do modelo utilizar uma fração volumétrica utilizasse uma fração volumétrica estendida. Assim, o que chamávamos de fração volumétrica passa a ser fração volumétrica

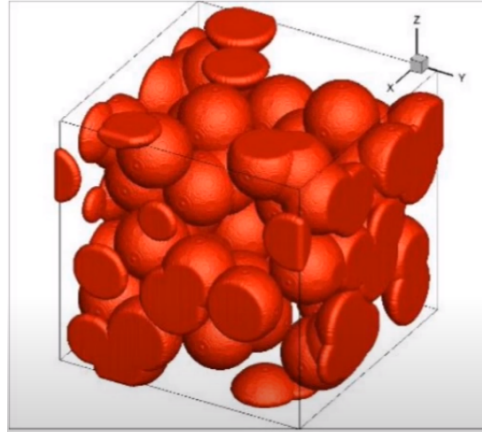


Figura 27 – Fenômeno do *impingement*. As regiões começam a perder a forma esférica a partir de uma fração volumétrica de 10%. Fonte: [70].

extendida. Dessa maneira, a fração volumétrica se transforma em

$$V_V = 1 - e^{-V_{VE}} \quad (3.19)$$

$$V_V = 1 - e^{-\frac{4\pi}{3}N_V G^3 t^3}. \quad (3.20)$$

3.2.2 Nucleação constante

A nucleação constante é representada na Figura 26b e os novos núcleos surgem em momentos diferentes e resultam em fases de tamanhos diferentes.

Nesse modelo temos um novo parâmetro, a taxa de nucleação I . Ela representa o números de novos núcleos que surgem por tempo vezes o volume. Assim,

$$I = \frac{\text{n}^\circ \text{ de novos núcleos}}{\text{tempo} \times \text{volume}} = \text{constante}. \quad (3.21)$$

Vamos considerar que o núcleo de uma nova fase surja no tempo τ e que termina seu crescimento em t . Dessa forma, o tempo de crescimento é de $\tau - t$. Além disso, o número de núcleos por unidade de volume que surgem entre τ e $\tau d\tau$ é $I d\tau$. Portanto, a fração volumétrica extendida para esse caso, na forma diferencial, é

$$dV_{VE} = \frac{4\pi}{3} G^3 (t - \tau)^3 I d\tau. \quad (3.22)$$

Essa é uma integral de simples resolução. Ao fazer uma simples substituição chegamos que

$$V_{VE} = \frac{\pi}{3} I G^3 t^4. \quad (3.23)$$

Dessa maneira, a fração volumétrica se torna

$$V_V = 1 - e^{-\frac{\pi}{3}IG^3t^4}. \quad (3.24)$$

Comparando as equações (3.20) e (3.24) podemos escrever a fração volumétrica V_V como

$$V_V = 1 - e^{-kt^n}, \quad (3.25)$$

que é conhecida como equação de Avrami. As variáveis k e n são parâmetros ajustáveis. Além disso, a curva gerada pela expressão (3.25) é do tipo sigmoidal (Figura 28a). Podemos, então, aplicar duplo ln nas ordenadas e ln simples nas abscissas para obter uma reta em que sua inclinação nos dá o parâmetro n (Figura 28b).

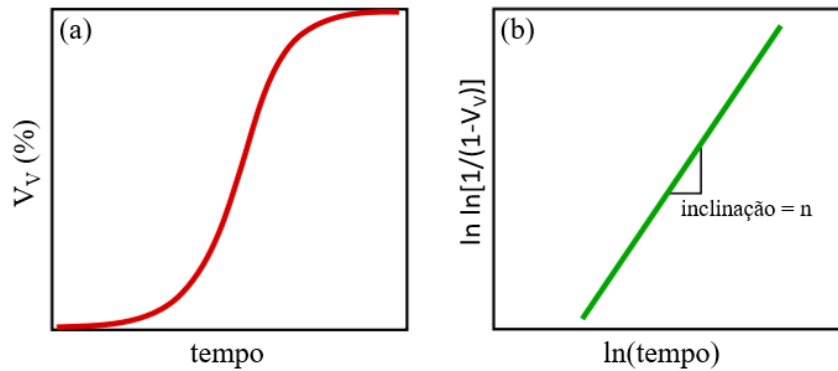


Figura 28 – Curva da equação de Avrami. Em (a) temos uma curva do tipo sigmoidal. Em (b) foi aplicado duplo ln no eixo y, enquanto no eixo x foi aplicado apenas ln simples, o que resultou em uma reta. Fonte: modificada e traduzida de [71].

O expoente de Avrami n nos dá alguns indicativos a respeito da nucleação. Além do tipo de nucleação (homogênea ou heterogênea) [63], ele também nos mostra a geometria dos cristais da fração volumétrica resultante da nucleação [72, 73, 74], conforme Tabela 2.

Expoente de Avrami	Tipo de crescimento
$n = 1$	Superficial
$n = 2$	Unidimensional
$n = 3$	Bidimensional
$n \leq 4$	Tridimensional

Tabela 2 – O valor do expoente de Avrami n indica a forma geométrica dos cristais formados devido a nucleação. Fonte: autor.

4 Metodologia

A pesquisa para otimização dos parâmetros das cerâmicas $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Sm-123) contou com dois experimentos, ambos com objetivo principal de aumentar a formação da estrutura cristalina ortorrômbica, responsável pela supercondutividade na cerâmica Sm-123. Aqui utilizamos o termo estrutura cristalina ortorrômbica para nos referir a geometria ortorrômbica, mas, por simplicidade, as geometrias das redes de Bravais de agora em diante serão denominadas apenas fase: fase ortorrômbica, cúbica, tetragonal etc.

No primeiro experimento escolhemos duas temperaturas de patamar que indicaram boa formação da fase ortorrômbica em trabalhos anteriores e variamos o tempo de isoterma no primeiro tratamento térmico, mas mantendo a estequiometria do Sm-123. Já no segundo experimento confeccionamos três amostras de Sm-123 não estequiométricas, no qual reduzimos a proporção de samário, com calcinação em três tempos diferentes de forno.

Para caracterização das cerâmicas foram feitas difrações de raios X para quantificação das fases, testes de densidade e dureza.

4.1 Confeccção das amostras

Para a síntese das cerâmicas supercondutoras de ambos os experimentos utilizamos a reação de estado sólido (RSS), que é uma técnica de simples implementação em que misturamos reagentes óxidos de alta pureza (99,99%). Os reagentes utilizados foram o óxido samárico (Sm_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e óxido de cobre (CuO).

Em ambos os experimentos os reagentes foram submetidos a um processo de retirada de umidade ficando por 24 horas em uma muffle Jung J200 a 150 °C. Após essa secagem, os reagentes foram pesados e então macerados em uma almofariz de ágata até a obtenção de um pó homogêneo de coloração cinza, que é o precursor.

O precursor do primeiro experimento foi formado a partir de uma proporção de 1Sm:2Ba:3Cu dos reagentes, enquanto o segundo experimento, de 0,45Sm:2,1Ba:3Cu. Além disso, o precursor do experimento 1 foi compactado através de uma prensa hidráulica manual com matriz cilíndrica em 11 pastilhas de aproximadamente 2 gramas cada, enquanto que no experimento 2, não foi feito a prensa do precursor. Foram produzidos um total de 3,856 g de precursor que foram alocados em três cadinhos para posterior tratamento térmico.

Para confecção de um supercondutor cerâmico de alta temperatura crítica é feito

a mistura dos reagentes óxidos e então sinterizados em altas temperaturas. Porém, especialmente utilizando o $BaCO_3$, a formação da fase supercondutora não acontece de forma satisfatória [75], sendo necessário um primeiro tratamento térmico para decomposição do $BaCO_3$ e em seguida um segundo tratamento térmico, a sinterização, para promover a formação da fase supercondutora.

As pastilhas do experimento 1 e o pó do experimento 2, em cadinhos de alumina (Al_2O_3), foram colocadas em fornos tubular abertos modelos EDG10P-S e EDG7000 para realização do tratamento térmico.

4.1.1 Calcinação do Experimento 1: estequiométrico

Foram calcinados dois grupos de amostras. O primeiro grupo contou com patamar de $930^\circ C$, enquanto o segundo, $960^\circ C$. Para ambas as amostras a rampa de aquecimento foi de $10^\circ C/min$ e de resfriamento, $1^\circ C/min$. Além disso, o tempo que a cerâmica se manteve na isoterma foram 20, 40, 50, 60, 70 e 80 horas, conforme esquematizado na Figura 29. Todas as calcinações foram feitas separadamente. Ao todo foram calcinadas 11 pastilhas do precursor de Sm-123 e a identificação de cada uma ocorre através da temperatura e tempo de patamar. Assim, por exemplo, se o material permaneceu em patamar de $960^\circ C$ por 20 horas, sua identificação será A960-20.

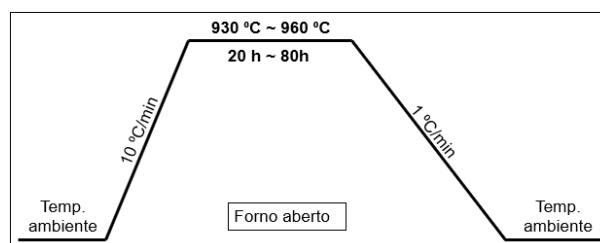


Figura 29 – Parâmetros de calcinação do Sm-123 experimento 1. Foram feitas amostras com patamar de $930^\circ C$ e $960^\circ C$ com tempos variando de 20 a 80 horas de isoterma. Fonte: autor.

Na confecção da amostra de Sm-123 busca-se induzir a formação de uma maior quantidade de fração volumétrica da fase ortorrômbica, que é responsável pela supercondutividade do material (ver Seção 1.3). Em trabalhos anteriores [76, 77] foram encontradas boas porcentagens de fases ortorrômbicas em patamares de $930^\circ C$ e $960^\circ C$, por isso a escolha dessas temperaturas de calcinação, além de serem temperaturas próxima a fusão da cerâmica.

4.1.2 Calcinação do Experimento 2: não-estequiométrico

No experimento 2 o pó do precursor foi depositado em 3 navículas e as mesmas foram inseridas no forno, que foi configurado com rampas de aquecimento e resfriamento

de 10°C e 1°C, respectivamente, para ambas as amostras do experimento 2. A Rampa de resfriamento lenta tem como objetivo formar maior quantidade de fase ortorrômbica. No entanto, cada navícula ficou em tempo diferente em patamar de 960°C. Foram programados tempos de 20, 60 e 80 horas. Os parâmetros de calcinação do segundo experimento estão esquematizados na Figura 30.

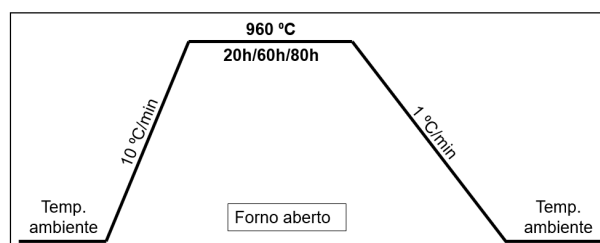


Figura 30 – Parâmetros de calcinação do experimento 2. Foram calcinados precursores em patamar de 960°C por 20h, 60h e 80 horas. Fonte: autor.

4.1.3 Sinterização

Ao final do primeiro tratamento térmico de ambos os experimentos parte de todas as amostras foram enviadas para realização da difração de raios-x e posterior análise. O restante das amostras calcinadas foram preparadas para o segundo tratamento térmico.

O segundo tratamento térmico, a sinterização, tem como objetivo aumentar a quantidade de fase ortorrômbica. Todas as amostras utilizaram os mesmos parâmetros de sinterização. As pastilhas foram novamente maceradas e prensadas em pastilhas. A rampa de aquecimento foi de 10°C/min enquanto as duas rampas de resfriamento foram de 1°C/min. Esse resfriamento mais lento tem como objetivo ter mais tempo para formação da fase ortorrômbica. Os patamares escolhidos foram 1060°C e 520°C. Além disso, diferente da calcinação, foi utilizada uma atmosfera de oxigênio com um fluxo de 14 cm³/min (10 bolha/min). A temperatura de 1060°C tem como finalidade aumentar o crescimento de grãos, enquanto que em 520°C é quando acontece a interpenetração de oxigênio. O desenho esquemático dos parâmetros de sinterização estão na Figura 31.

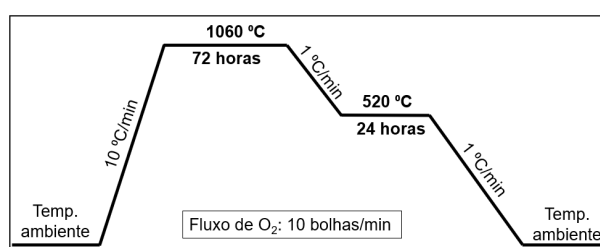


Figura 31 – Parâmetros de sinterização do Sm-123. Todas as amostras foram sinterizadas com primeiro patamar de 1060°C por 72 horas e o segundo 520°C por 24 horas. A rampa de subida foi 10°C/min, enquanto a de descida foi 10°C/min. O fluxo de oxigênio foi 10 bolhas/min. Fonte: autor.

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Difração de raios X

A cerâmica confeccionada é policristalina. Através da difração de raios X é possível descobrir quais composições cristalográficas foram formadas durante os tratamentos térmicos. Além disso, os difratogramas são utilizados para contabilizar as frações volumétricas de cada composição presente na amostra, podendo serem usadas na equação JMAK.

Os sólidos cristalinos são caracterizados pela periodicidade de sua estrutura elementar. Há estruturas mais simples formadas por um único átomo, bem como por 10000 cristais em certas proteínas [1]. Assim, uma estrutura cristalina é formada pela periodicidade de um conjunto de átomos ligados que não possui invariância por rotação espacial, que chamamos de base.

Em 1912, Max von Laue, físico alemão, pensou que a periodicidade presente nos sólidos cristalinos poderia funcionar como um rede de difração. Basicamente, as radiações incidentes são espalhadas em todas as direções ocorrendo interferências construtivas e destrutivas. Porém, foi Sir William Lawrence Bragg que propôs [78] uma explicação simples para a difração em sólidos cristalinos. Em seu modelo a radiação sofre uma reflexão especular nos planos cristalinos e a difração ocorre quando os feixes sofrem interferência construtiva. A interferência construtiva devido as reflexões sucessivas de planos cristalinos decorre quando a diferença de caminho for um número inteiro do comprimento de onda. Então, a lei de Bragg é dada por

$$m\lambda = 2d \sin \theta. \quad (4.1)$$

O desenho esquemático da explicação proposta por Bragg pode ser vista na Figura 32.

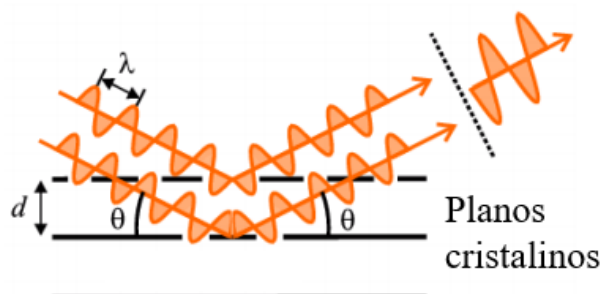


Figura 32 – Ilustração da lei de Bragg. Os planos adjacentes da rede cristalina possuem espaçamento d . O feixe incide e é refletido com o mesmo ângulo θ . Fonte: [79].

Há diferentes métodos experimentais para realização da difração de materiais cristalinos. Para a pesquisa foi utilizado o método do pó, que consiste em incidir radiação

monocromática sobre pó de material policristalino em tubo de paredes finas.

Para realização da difração de raios X foi retirado uma pequena quantidade de cada amostra e macerada numa almofariz de ágata para transformar em pó. O difratômetro utilizado foi um Bruker D8 Discovery localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo na Universidade Federal do Espírito Santo. A radiação foi de cobre ($CuK\alpha$) de comprimento de onda $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ com o angulação 2θ variando de 20° a 90° com passos de $0,01^\circ$.

A quantificação da composição cristalográfica do material foi realizada a partir do método de padrão interno que utiliza a razão da intensidade de referência (RIR - Reference Intensity Ratio). O RIR é uma constante geral independente do instrumento para uso em análise de fase quantitativa pelo método de padrão interno de difração de pó de raios X [80]. Como as constantes de calibração podem ser transferidas de um laboratório para outro o Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD, em inglês) tem adicionado a sua base de dados PCPDFWin 2.1 [81] valores de constantes de calibração (I/I_c)¹.

4.2.1.1 Quantificação cristalográfica

Para identificar e quantificar as estruturas cristalinas presentes nas amostras foi utilizada a técnica da integração por área. Utilizando o software Origin 9, os picos foram selecionados manualmente e feito ajuste de múltiplos picos através de gaussianas, que retornou os valores de centro, largura, altura e área do pico selecionado. Então foi comparado os dados fornecidos pelo software com as fichas cristalográficas *Powder Diffraction File* (PDF) da base de dados PCPDFWin 2.1 e quantificado a porcentagem de cada fase presente no material. Para considerar um pico como sendo de determinada estrutura foi considerado um erro de \pm a largura do pico.

4.2.2 Densidade

Também foi feito experimento para determinar a densidade e, conseqüentemente, a porosidade das amostras. As equações que nos mostram tais quantidades são, respectivamente

$$\rho_{aparente} = \rho_{(C_3H_8O)} \left(\frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{suspensa}} \right). \quad (4.2)$$

e

$$porosidade = 1 - \rho_{relativa}, \quad (4.3)$$

¹ Originalmente era utilizado o mineral corindo como padrão interno, por isso o subscrito c. Porém, o método RIR generaliza a razão I/I_c trocando o mineral por outro padrão geral.

em que $\rho_{relativa}$ é a razão $\rho_{aparente}/\rho_{teórica}$.

Na determinação de todas as massas foi utilizada uma balança eletrônica semimicro e analítica de precisão modelo *Sartorius CP225D* com precisão de 10^{-5} .

Para a massa seca a amostra foi depositada na balança e fechada a câmara de proteção contra correntes de ar. Quando a balança estabilizava era anotado o valor da massa.

Para determinar a massa suspensa foi montado um aparato em que é utilizado o princípio de Arquimedes. O aparato pode ser visto na Figura 33. Depois de montado o experimento é feito a tara da balança e então depositada a amostra no álcool isopropílico (propan-2-ol) P.A. ACS de concentração de 99,8% da marca Dinâmica. É utilizado o álcool pois a água danifica a cerâmica, que é altamente reativa a umidade.

Como incerteza dessas duas medidas foi adotado a metade do menor valor medido pela balança, que até 80 g é 0,01 mg.



Figura 33 – Aparato montado para medição da massa suspensa para determinação da densidade. Fonte: autor.

Por fim, para medir a massa úmida as amostras foram imersas em álcool isopropílico e então depositadas na balança, dentro da câmara de proteção, e foi esperado a balança estabilizar para anotar a massa medida. Devido a evaporação do álcool e as amostras terem sido colocadas em posições diferentes da balança, foram realizadas 3 medidas e calculada a média. Como incerteza dessas medidas foram utilizados os respectivos desvios padrão amostral.

De posse das três medidas de massa e da Equação (4.2) foi determinada as densidades aparentes das 11 amostras de cerâmica Sm-123 e suas respectivas incertezas, calculadas utilizando o método das derivadas:

$$\sigma^2 = \sum_i \left(\frac{df}{dx_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2. \quad (4.4)$$

4.2.3 Ensaio de dureza

Para a realização dos testes de dureza nas 11 cerâmicas do experimento 1 foi necessário prepará-las, a fim de obter um melhor resultado no teste de dureza Vickers.

A dureza Vickers apresenta certas vantagens em relação a outros tipos de ensaio como Rockwell e Brinell. O método Vickers leva em consideração a relação ideal entre o diâmetro da esfera do penetrador de Brinell e o diâmetro da calota esférica obtida, e vai além uma vez que utiliza outro tipo de penetrador: pirâmide de base quadrada de diamante [82]. Dessa forma, possibilita a medição de qualquer dureza, dos mais moles aos mais duros com ampla faixa de ajuste de cargas. A utilização do mesmo indentador para diferentes materiais é um vantagem.

Para polir as amostras na politriz automática foi necessário embutir a frio as cerâmicas deixando apenas suas superfícies a mostra. Após o embutimento foi realizado o lixamento com três granulometrias de lixa: 320, 500 e 800, nessa ordem.

Com as amostras devidamente lixadas, foram colocadas na politriz automática Struers Tegrapol-25 combinado com TegraForce-5 localizado no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Ufes.

A Figura 34 mostra o equipamento utilizado e que foi configurado para polir com abrasivo DiaDuo 3 μm durante 3 minutos sob uma força de 20 N. O disco presente na TegraPol-25 (inferior) girou a 200 RPM enquanto o porta amostras da TegraForce-5 (superior) girou 130 RPM em sentidos contrários.

Para realizar o teste de dureza Vickers foi utilizado o equipamento Shimadzu HMV-20ST também localizado no TRICORRMAT. O teste consiste em penetrar uma pirâmide de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , assim, o teste Vickers, está ligado a resistência que o material oferece a penetração. A dureza Vickers, expressa em HV, é dada por

$$HV = \frac{1,8544F}{d^2}, \quad (4.5)$$

em que d é a média das diagonais do losango formado ao penetrar a carga na amostra e F a carga aplicada ao material. A força F é expressa em kgf e d em mm.



Figura 34 – Politriz Struers Tegrapol-25 combinado com TegraForce-5 para polimento das cerâmicas com finalidade de obter uma melhor superfície para o teste de dureza. Fonte: autor.

O equipamento foi calibrado para fazer 5 medições em que a carga é mantida por 15 segundos no material com cargas variando de 0,15 a 1 kgf. Através de um microscópio acoplado a máquina marcamos as diagonais e nos é devolvido o valor da dureza em HV. Como são feitas cinco medidas por carga é feita a média para determinar a dureza e o desvio padrão das mesmas é considerado como incerteza de medida.

5 Resultados e discussão

5.1 Experimento 1: estequiométrico

5.1.1 Calcinação

5.1.1.1 Variação de massa

As amostras foram todas calcinadas de forma individual devido a cada uma ter um tempo de patamar. Mas ambas foram pesadas antes e após os tratamentos térmicos. Nas Tabelas 3 e 4 temos as informações a respeito da variação de massas para as amostras A930 e A960, respectivamente.

Amostra	Antes da calcinação (g)	Depois da calcinação (g)	Variação (%)
A930-20	2,074	1,850	-10,80
A930-50	2,041	1,821	-10,78
A930-60	2,031	1,804	-11,18
A930-70	2,090	1,868	-10,62
A930-80	1,988	1,763	-11,32
		Média	-10,94

Tabela 3 – Massas antes e depois do tratamento térmico da calcinação para as amostras de patamar 930°C do experimento 1. Todas as amostras apresentaram perda de massa, uma média de 10,94% de perda. Fonte: autor.

Amostra	Antes da calcinação (g)	Depois da calcinação (g)	Variação (%)
A960-20	1,973	1,750	-11,30
A960-40	2,015	1,799	-10,72
A960-50	1,990	1,770	-11,06
A960-60	2,067	1,667	-19,35
A960-70	1,994	1,782	-10,63
A960-80	1,969	1,758	-10,72
		Média	-12,30

Tabela 4 – Massas antes e depois do tratamento térmico da calcinação para as amostras de patamar 960°C do experimento 1. Todas as amostras apresentaram perda de massa, uma média de 12,30% de perda. Fonte: autor.

Ambos os experimentos apresentaram redução de massa tanto na média quanto nas amostras individualmente. As amostras A960 tiveram uma perda, em média, ligeiramente maior que as A930, perdas de 12,30% e 10,94% respectivamente. Essas perdas podem ser explicadas pela formação de gás carbônico (CO_2) durante a reação. A reação química de

formação do composto $SmBa_2Cu_3O_{(7-x)}$ é dada por



e a mistura dos reagentes resulta na formação de 1 mol da cerâmica Sm-123 e 2 mols de CO_2 . Assim, a mistura dos reagentes, nas proporções da equação (807,68 g), resulta na formação de 88,02 g de CO_2 , que representa 10,90% da massa total. O valor é compatível com as perdas obtidas nos experimentos. Além disso, a manipulação das amostras resultam em perdas de pequenas quantidades do espécime. Possivelmente essa é a causa da discrepância na variação de massa da amostra A960-60, pois nada indica que as condições em que foi calcinada seja especial e favoreça tal perda.

5.1.1.2 Difração de raios x e quantificação de estruturas cristalinas

Após o tratamento térmico da calcinação um pedaço da amostra foi utilizado para difração de raios x para caracterização das amostras. Os difratogramas das cerâmicas A930 e A960 são mostradas nas Figuras 35.

A partir dos difratogramas é feito a análise da composição cristalográfica de cada amostra. As cerâmicas em cada um dos experimentos obtiveram um perfil semelhante com picos mais intensos em $2\theta \approx 22,6^\circ, 32,5^\circ, 38,4^\circ, 40,2^\circ, 40,6^\circ, 46,4^\circ, 58^\circ$ e 68° , que indica a formação da fase Sm-123 na geometria ortorrômbica e tetragonal. Os outros picos de menor intensidade são outras formações que ocorrem durante o tratamento térmico.

A quantificação das fases cristalográficas que se formaram na calcinação foram feitas comparando os difratogramas com as fichas cristalográficas PDF. Para as temperaturas de calcinação utilizadas era possível a formação das seguintes fases [76, 77, 83]: resto de reagentes não consumidos, $BaCuO_2$, $BaSm_2O_4$, BaO , Sm_2BaCuO_5 (Sm-211), $Sm_3Ba_3Cu_6O_y$ e $SmBa_3Cu_2O_z$. No entanto existem picos que não batem com as possíveis formações cristalográficas sendo classificadas como picos não identificados (PNI).

Na Figura 36a temos as frações volumétricas das fases formadas durante a calcinação em patamar de $930^\circ C$. Foram formados de forma mais significativa a fase Sm-123 (ortorrômbica + tetragonal) e fases que não foram possíveis de serem identificadas, os picos não identificados. Foram encontradas também, porém em menor quantidade, outras fases: Sm_2O_3 , $BaCO_3$, $BaCuO_2$, BaO e Sm_2BaCuO_5 (Sm-211).

É perceptível que o tempo de calcinação até 70 horas não tem grande influência na formação da fase Sm-123 ortorrômbica (barras azuis), porém em 80 horas é induzido 15% a mais de fase ortorrômbica em comparação com 70 horas, um aumento de 55,56%. Assim, em um patamar de $930^\circ C$, o melhor resultado foi obtido quando permaneceu em isoterma de 80 horas, em que foi obtido maior quantidade de fase ortorrômbica em relação a tetragonal, porém ainda insuficiente para tornar a cerâmica supercondutora.

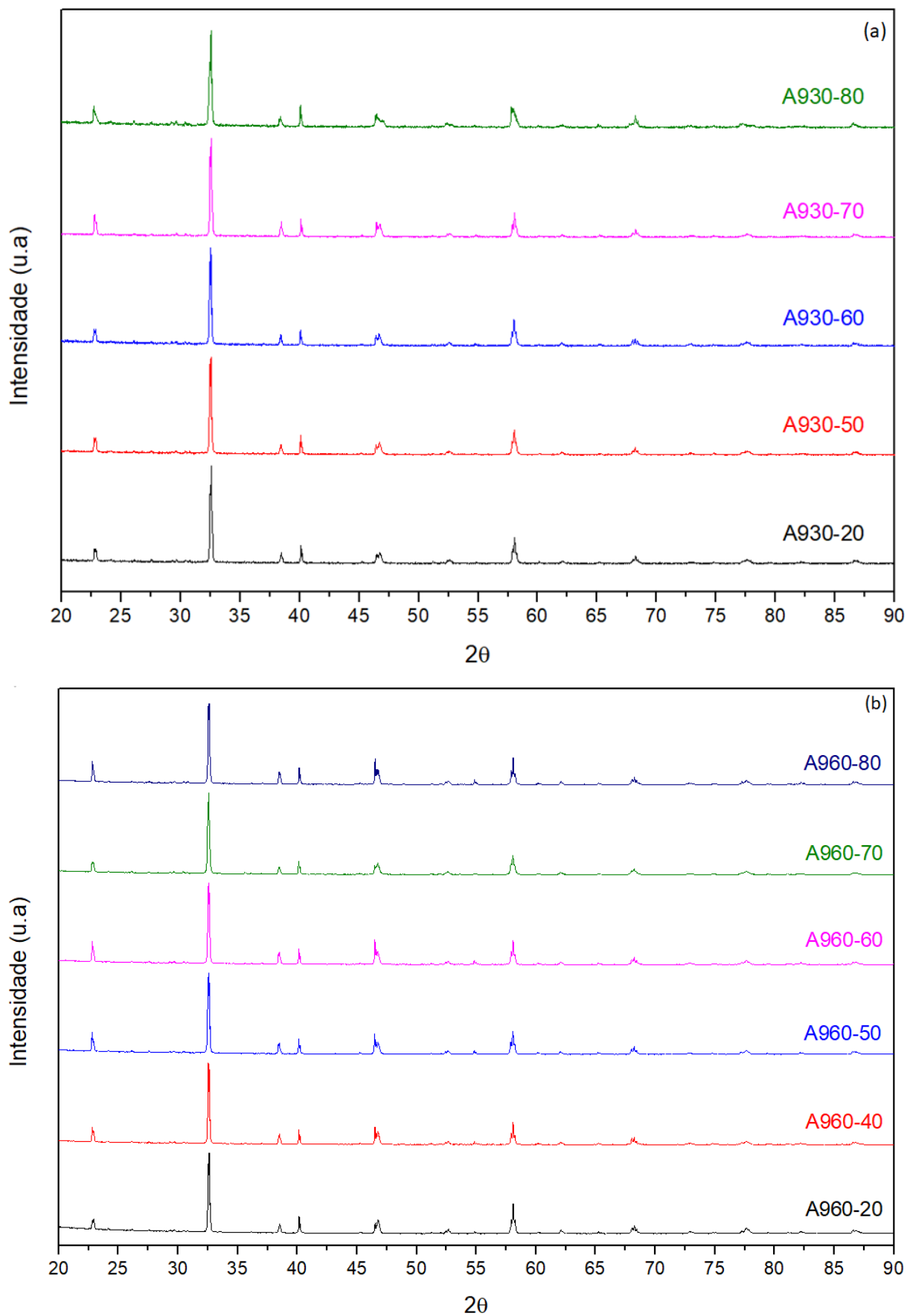


Figura 35 – Difratoogramas de raios X das amostras (a) A930 e (b) A960 após calcinação do experimento 1. Fonte: autor.

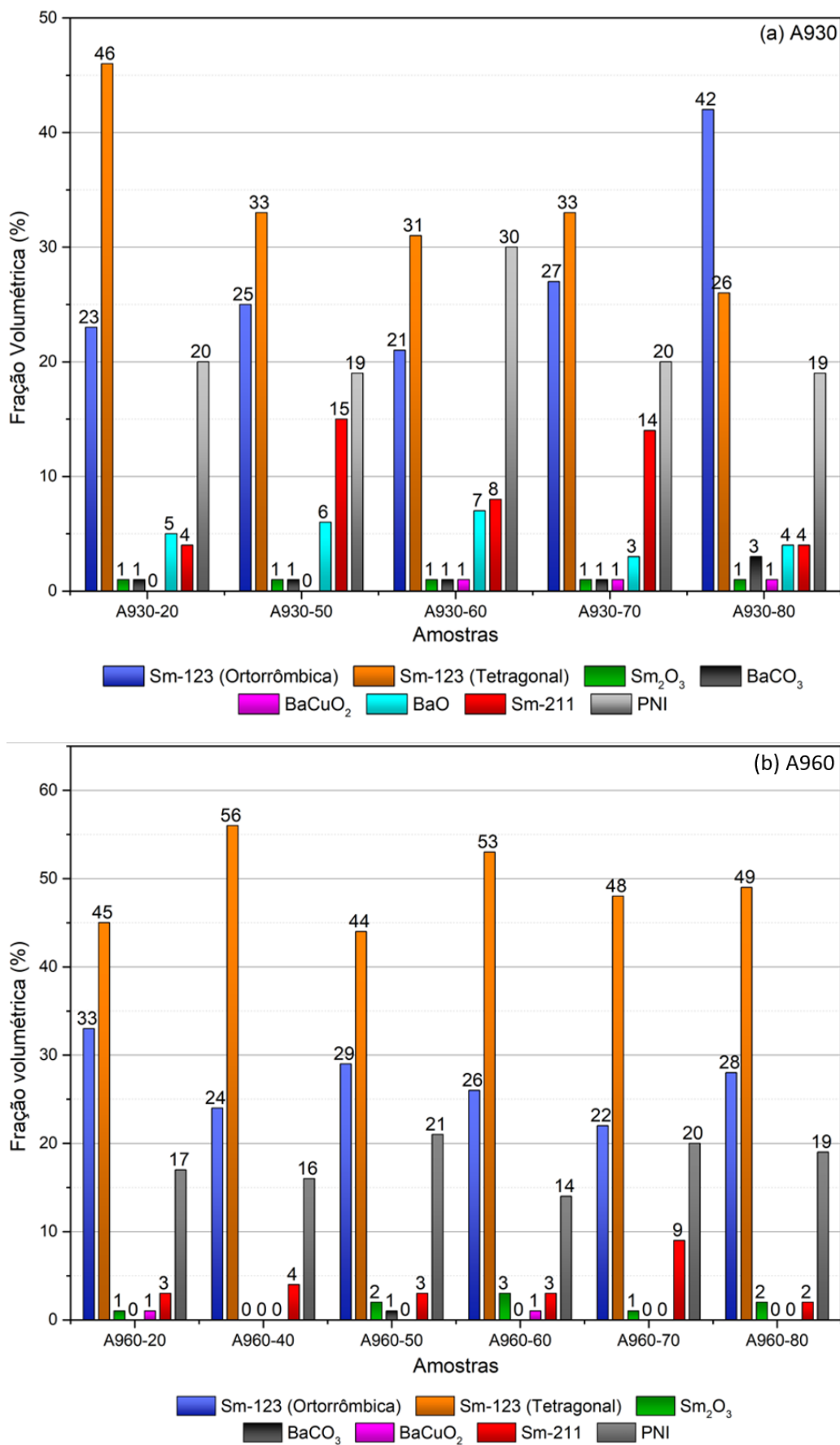


Figura 36 – Quantificação das estruturas cristalinas formadas durante a calcinação das amostras do experimento 1 em patamar de (a) 930°C e (b) 960°C. Fonte: autor.

Na Figura 36b temos as quantificações das fases formadas durante a calcinação em patamar de 960°C. Foram identificadas as formações de Sm-123 ortorrômbica e tetragonal, Sm_2O_3 , $BaCO_3$, $BaCuO_2$, Sm_2BaCuO_5 (Sm-211) e alguma quantidade de PNI.

Podemos ver que no caso das amostras A960 a fase Sm-123 tetragonal foi dominante em todas. É visível também que o tempo de patamar não induziu maior formação de fase Sm-123 ortorrômbica, permanecendo praticamente constante. Além disso, as amostras A960 apresentaram menor quantidade de picos não identificados que as A930, apesar de não ser tão significativa, uma média de 3,77%.

De todas as cerâmicas produzidas a A930-80 foi a que apresentou melhor resultado de calcinação, em que apresentou maior quantidade da fase ortorrômbica do que da fase tetragonal uma diferença de 15% entre eles.

5.1.2 Sinterização

Durante o segundo tratamento térmico, a sinterização, as 11 amostras produzidas foram oxigenadas conforme descrito na Seção 4. Durante a segunda isoterma, em que as amostras ficam durante 24 horas a 520°C em atmosfera de oxigênio, houve queda de energia e o forno foi desligado. O equipamento ficou desligado até atingir a temperatura ambiente e reiniciado o tratamento térmico quando percebido o problema. No entanto, essa é a temperatura de maior interpenetração de oxigênio nas amostras, o que pode ter influenciado nos resultados encontrados.

5.1.2.1 Aspecto visual e variação de massa

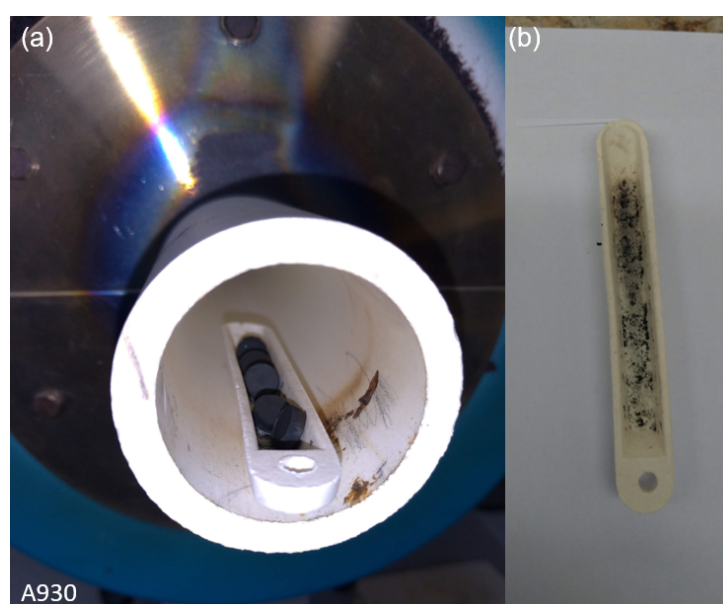


Figura 37 – Aspecto visual das amostras de patamar 930°C do experimento 1. Em (a) visualmente não há indícios de formação de cristais devido a coloração fosca. Em (b) não há indícios de material fundido no cadinho. Fonte: autor.

Todas as amostras foram sinterizadas juntas e nas mesmas condições como descrito no Capítulo 4 - Metodologia. Primeiramente foram analisadas os aspectos visuais e variação de massas das amostras de patamar 930°C e, em seguida, as de 960°C logo após o fim do tratamento térmico.

As amostras A930, independente do tempo de calcinação, apresentaram aspecto visual da cor preto fosco, não indicando a formação de cristais na superfície das pastilhas cerâmicas. Além disso não houve a fusão de material ao cadinho em nenhuma das amostras. Tais características podem ser vistas na Figura 37.

Em relação a variação de massa as cerâmicas que foram calcinadas em 930°C apresentaram, em média, uma baixa perda de massa, uma redução de 0,77%. Além disso, apenas a amostra A930-60 apresentou um pequeno ganho de massa de 0,004 g, aumento de 0,56%. Os dados de variação de massa para as amostras A930 estão na Tabela 5.

Amostra	Antes da sinterização (g)	Depois da sinterização (g)	Variação (%)
A930-20	0,669	0,661	-1,20
A930-50	0,680	0,667	-1,91
A930-60	0,714	0,718	0,56
A930-70	0,679	0,676	-0,44
A930-80	0,697	0,691	-0,86
		Média	-0,77

Tabela 5 – Massas antes e depois do tratamento térmico da sinterização para as amostras de patamar 930°C do experimento 1. As amostras apresentaram pouca perda de massa, em média 0,77%. Fonte: autor.

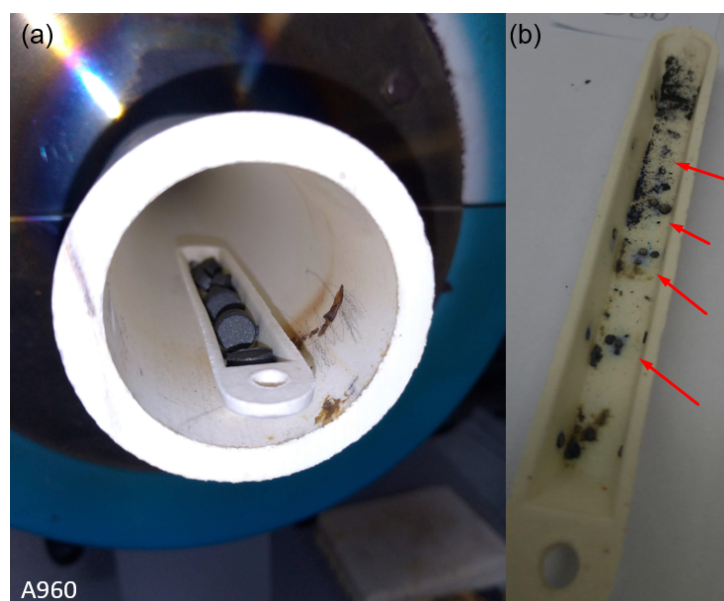


Figura 38 – Aspecto visual das amostras de patamar 960°C do experimento 1. Em (a) visualmente há indícios de formação de cristais devido a coloração brilhante. Em (b) há material fundido na navícula. Além disso apareceu mancha azulada em algumas amostras. Fonte: autor.

As cerâmicas calcinadas a 960°C foram, visualmente, diferentes das de 930°C. A superfície das amostras indicam a formação de cristais devido ao aspecto brilhoso como pode ser visto na Figura 38a. Ocorreu também de o material da cerâmica fundir no cadinho, além de aparecer manchas azuis nas amostras A960-40, A960-50, A960-60 e A960-70. As setas vermelhas na Figura 38b mostram tais manchas.

A variação de massa das cerâmicas A960 apresentaram todas redução em suas massas, uma média de 2,19% de perda. Há, porém, um destaque nas reduções nos extremos das amostras, em que a de menor tempo de calcinação (A960-20) sofreu a maior perda (4,41%) enquanto a de maior tempo (A960-80) reduziu sua massa em apenas 0,69%. Esses dados estão presentes na Tabela 6.

Amostra	Antes da sinterização (g)	Depois da sinterização (g)	Variação (%)
A960-20	0,726	0,694	-4,41
A960-40	0,669	0,656	-1,94
A960-50	0,704	0,690	-1,99
A960-60	0,677	0,665	-1,77
A960-70	0,680	0,664	-2,35
A960-80	0,725	0,720	-0,69
		Média	-2,19

Tabela 6 – Massas antes e depois do tratamento térmico da sinterização para as amostras de patamar 960°C do experimento 1. Todas as amostras apresentaram perda de massa, uma média de 2,19% de perda. Fonte: autor.

5.1.2.2 Difração de raios x e quantificação de estruturas cristalinas

A Figura 39 mostra os difratogramas das amostras A930 e A960, respectivamente, após o segundo tratamento térmico, a sinterização. Ambos grupos de cerâmicas possui o pico mais intenso em $2\theta \approx 32,5^\circ$ indicando uma maior formação da fase Sm-123.

Na Figura 40 temos a quantificação das fases após a sinterização do experimento I. De fato podemos observar uma maior formação da fase Sm-123 nas geometrias ortorrômbica e tetragonal para ambos os grupos de cerâmicas. Além dessas, mas em menor quantidade, foram encontradas as fases Sm-211, $BaCuO_2$, Sm_2O_3 , CuO e PNI, também em ambos os grupos. Em algumas amostras calcinadas a 960°C foram encontradas ainda quantidades da fase Sm_2BaO_4 .

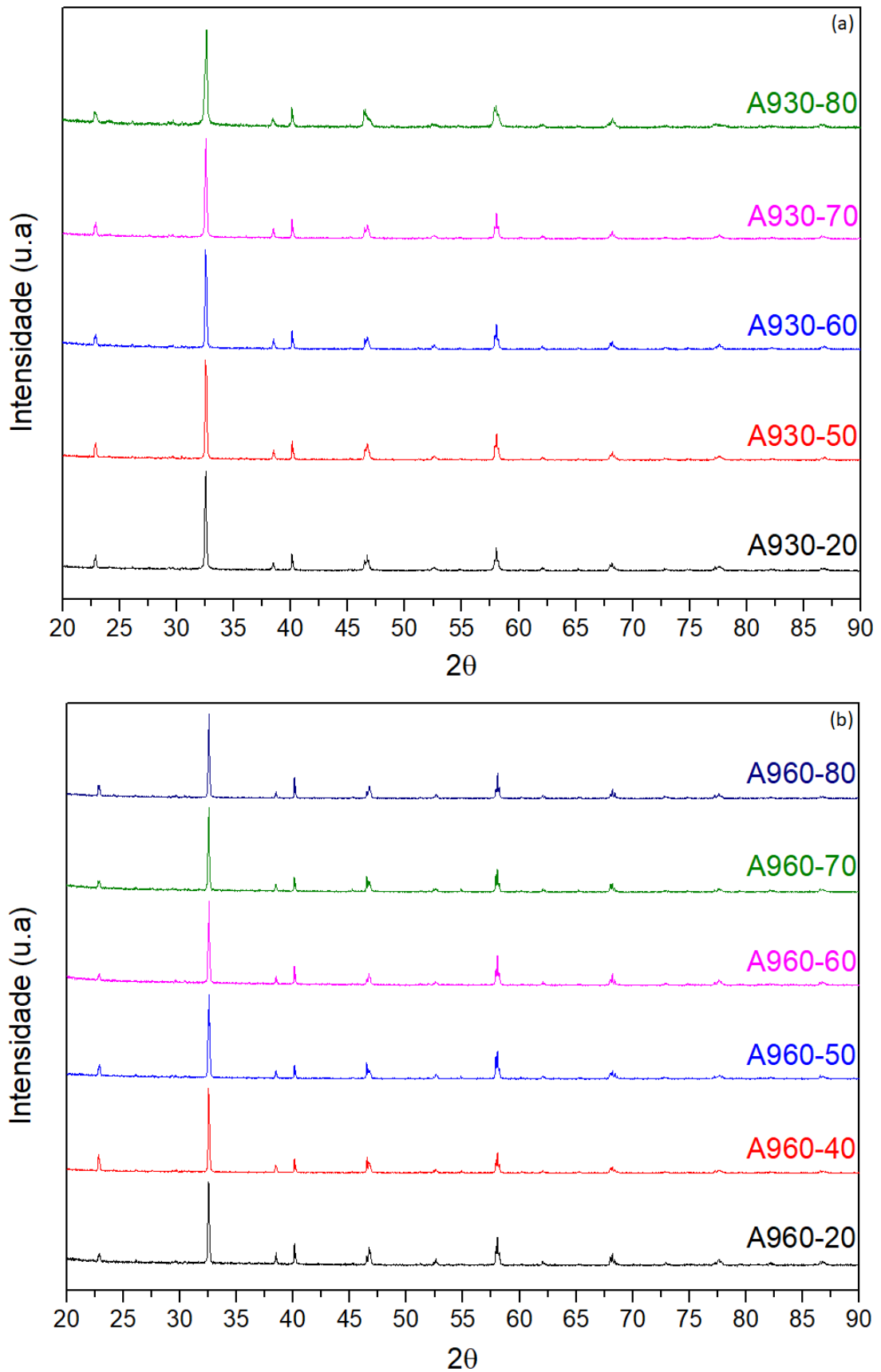


Figura 39 – Difratogramas de raios X das amostras (a) A930 e (b) A960 após sinterização do experimento 1. Fonte: autor.

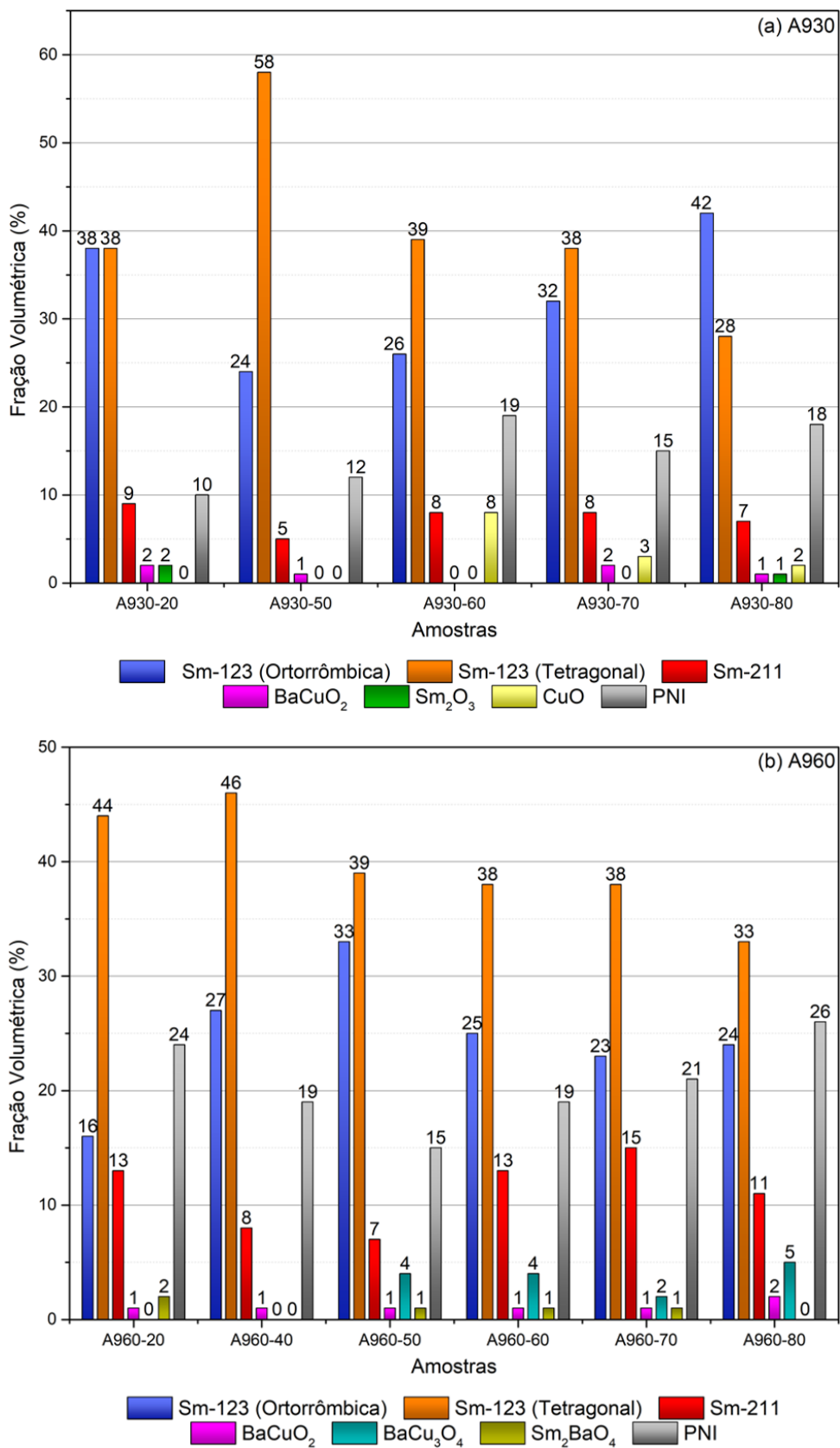


Figura 40 – Quantificação das estruturas cristalinas formadas após a sinterização das amostras do experimento 1 que foram calcinadas em patamar de (a) 930°C e (b) 960°C. Fonte: autor.

A Figura 40a mostra a quantificação das fases das amostras A930 e, comparando com a quantificação das mesmas amostras, porém calcinadas, vemos que houve um redução na quantidade de PNI. Por outro lado, a maioria das cerâmicas apresentaram um ganho na quantidade de Sm-123 tetragonal, enquanto Sm-123 ortorrômbica, com exceção da amostra de 20 horas, apresentou pouca variação em sua quantidade, permanecendo praticamente constante. Assim, a sinterização pode ter consumido fases não identificadas e transformado em Sm-123 tetragonal.

Já as amostras A960 apresentaram comportamento inverso, uma vez que houve aumento na quantidade de PNI e uma diminuição na fase Sm-123 tetragonal, como pode ser visto na Figura 40b. A quantidade de Sm-123 ortorrômbica não apresentou grandes mudanças, exceto pela amostra de 20 horas. Aqui a fase Sm-123 tetragonal pode ter se transformado em outra fase fora das fichas utilizadas.

A pouca mudança nos níveis de Sm-123 ortorrômbica pode estar no fato de ter ocorrido uma queda de energia durante o tratamento térmico da sinterização. O problema ocorreu no momento em que as amostras ficam durante 24 horas a 520°C sob atmosfera de oxigênio. É nesse momento que ocorre a maior interpenetração de oxigênio na cerâmica, que se esperaria uma transformação de fase de tetragonal para ortorrômbica.

Uma grande quantidade de PNI e de fase tetragonal pode ter uma relação com uma possível substituição do samário pelo bário. Quando ocorre essa substituição há mudanças nas características da cerâmica $SmBa_2Cu_3O_y$ [84, 85]. Entre as possíveis mudanças temos a alteração da temperatura crítica, mudanças nas estruturas cristalinas, tamanho de grão e variação da valência média do Cu e teor de oxigênio.

Em uma cerâmica de Sm-123 com excesso de samário e deficiência de bário tem a seguinte fórmula química: $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$. Para casos em que $0.0 \leq x \leq 0.3$ temos uma diminuição na valência média de Cu, devido a substituição de Sm por Ba, e no teor de oxigênio. Isso levou a uma diminuição na concentração de portadores de carga e, conseqüentemente, na diminuição da temperatura crítica. No entanto, em $0.3 \leq x \leq 0.7$, ocorre o inverso, um aumento na valência média de Cu e teor de oxigênio e é o ponto em que ocorreu a transformação de estrutura cristalina ortorrômbica em tetragonal.

Dessa forma, as amostras confeccionadas podem conter um excesso de Sm o que justificaria uma alta porcentagem de fase tetragonal. Além disso, pode estar levando a uma diminuição da temperatura crítica a um ponto abaixo do nitrogênio líquido. Em ambos as possibilidades o efeito supercondutor não aparece.

5.1.2.3 Densidade

As Tabelas 7 e 8 reúnem os valores de massa seca, massa suspensa, massa úmida e a densidade com precisão de 5 casas decimais. Na Figura 41 temos os valores de densidade

Amostra	Massa seca (g)	Massa suspensa (g)	Massa úmida (g)	Densidade (g/cm ³)
A930-20	0,65830	0,57407	0,66516	5,67±0,50
A930-50	0,67820	0,59204	0,68125	5,97±0,01
A930-60	0,71512	0,62659	0,71758	6,17±0,03
A930-70	0,67260	0,58868	0,67416	6,18±0,03
A930-80	0,68877	0,60040	0,69035	6,01±0,04
			Média	6,00±0,09

Tabela 7 – Densidade das amostras de patamar 930°C do experimento 1. Todas as massas foram medidas utilizando uma balança eletrônica semimicro e analítica de precisão modelo *Sartorius CP225D* com precisão de 10⁻⁵. Fonte: autor.

Amostra	Massa seca (g)	Massa suspensa (g)	Massa úmida (g)	Densidade (g/cm ³)
A960-20	0,69206	0,60142	0,69624	5,73±0,08
A960-40	0,65669	0,57485	0,65758	6,23±0,02
A960-50	0,69152	0,60560	0,69251	6,25±0,01
A960-60	0,66409	0,58052	0,66466	6,20±0,01
A960-70	0,66508	0,58139	0,66531	6,22±0,01
A960-80	0,72100	0,62833	0,72232	6,02±0,02
			Média	6,11±0,08

Tabela 8 – Densidade das amostras de patamar 960°C do experimento 1. Todas as massas foram medidas utilizando uma balança eletrônica semimicro e analítica de precisão modelo *Sartorius CP225D* com precisão de 10⁻⁵. Fonte: autor.

em g/cm³ em função do tempo de calcinação em horas.

As cerâmicas que ficaram em isoterma de 930°C apresentaram maior densificação na amostra A930-70. Mas, se levarmos em consideração a incerteza das medidas, a amostra A930-60 apresenta uma densidade quase equivalente a A960-70. Esse destaque nas densidades das amostras A930-60 e A930-70 pode ser vista no gráfico da Figura 41a.

As amostras ficaram em patamar de 960°C apresentaram maior densificação em 50 horas, ou seja, na cerâmica A960-50. Porém, levando em consideração a incerteza a amostra A930-40 também apresenta alta densificação, semelhante ao que aconteceu nas amostras A930. A Figura 41b mostra o comportamento da densidade das amostras A960.

Em ambos os gráficos é possível perceber que há um aumento na densificação até um máximo e depois aparenta começar um decréscimo, característica de uma função de segundo grau. Dessa forma, foi feito um ajuste polinomial de grau 2 para ambos os gráficos de depois feito a maximização para identificar em qual tempo do tratamento térmico ocorre a máxima densificação. Como as incertezas da densidade para as amostras de 20 horas foram muito altas, elas foram desconsideradas na hora do ajuste. O intervalo considerado nas abscissas foi de 40 horas até 80 horas.

Para as cerâmicas do grupo A930 a máxima densificação ocorre em t=65,75 horas e $\rho_{máx} = 6,20 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Já para o grupo A960 o máximo de densidade acontece em

$t=44,04$ horas e $\rho_{m\acute{a}x} = 6,24 \pm 1,47 \text{ g/cm}^3$. Em menor isoterma é necessário mais tempo para alcançar uma densificação máxima do que a de maior.

Nas Tabelas 9 e 10 temos as respectivas densidades relativas e porosidade, em porcentagem, das amostras sinterizadas neste experimento. A densidade relativa é a quantidade, em porcentagem, que densificou do material. Já a porosidade, como o próprio nome sugere, é a porcentagem de poros formados nas amostras.

Para o cálculo da densidade relativa e, conseqüentemente, da porosidade, é necessário fazer a relação da densidade aparente e da densidade teórica, conforme Equações (4.3) e (4.2). A densidade teórica do Sm-123 de estrutura ortorrômbica é $6,87 \text{ g/cm}^3$ [86], enquanto na estrutura tetragonal é $6,58 \text{ g/cm}^3$ [87]. Como em nossas amostras foram encontradas ambas estruturas cristalinas utilizamos a média das densidades teóricas, retornando o valor de $6,73 \text{ g/cm}^3$.

Amostra	Densidade Relativa (%)	Porosidade (%)
A930-20	84,37	15,63
A930-50	88,75	11,25
A930-60	91,75	8,25
A930-70	91,86	8,14
A930-80	89,40	10,60
Média	89,22	10,78

Tabela 9 – Densidade relativa e porosidade das amostras de patamar 930°C do experimento 1. Fonte: autor.

Amostra	Densidade Relativa (%)	Porosidade (%)
A960-20	85,21	14,79
A960-40	92,67	7,33
A960-50	92,89	7,11
A960-60	92,14	7,86
A960-70	92,52	7,48
A960-80	89,56	10,44
Média	90,83	9,17

Tabela 10 – Densidade relativa e porosidade das amostras de patamar 960°C do experimento 1. Fonte: autor.

Na média, as amostras do grupo A960 possui uma densidade relativa levemente maior, uma diferença de 1,61%. Apesar de pouca diferença foi perceptível uma maior facilidade para retirar um pedaço da pastilha A930 do que da A960 na hora de preparar as amostras para difração de raios-x.

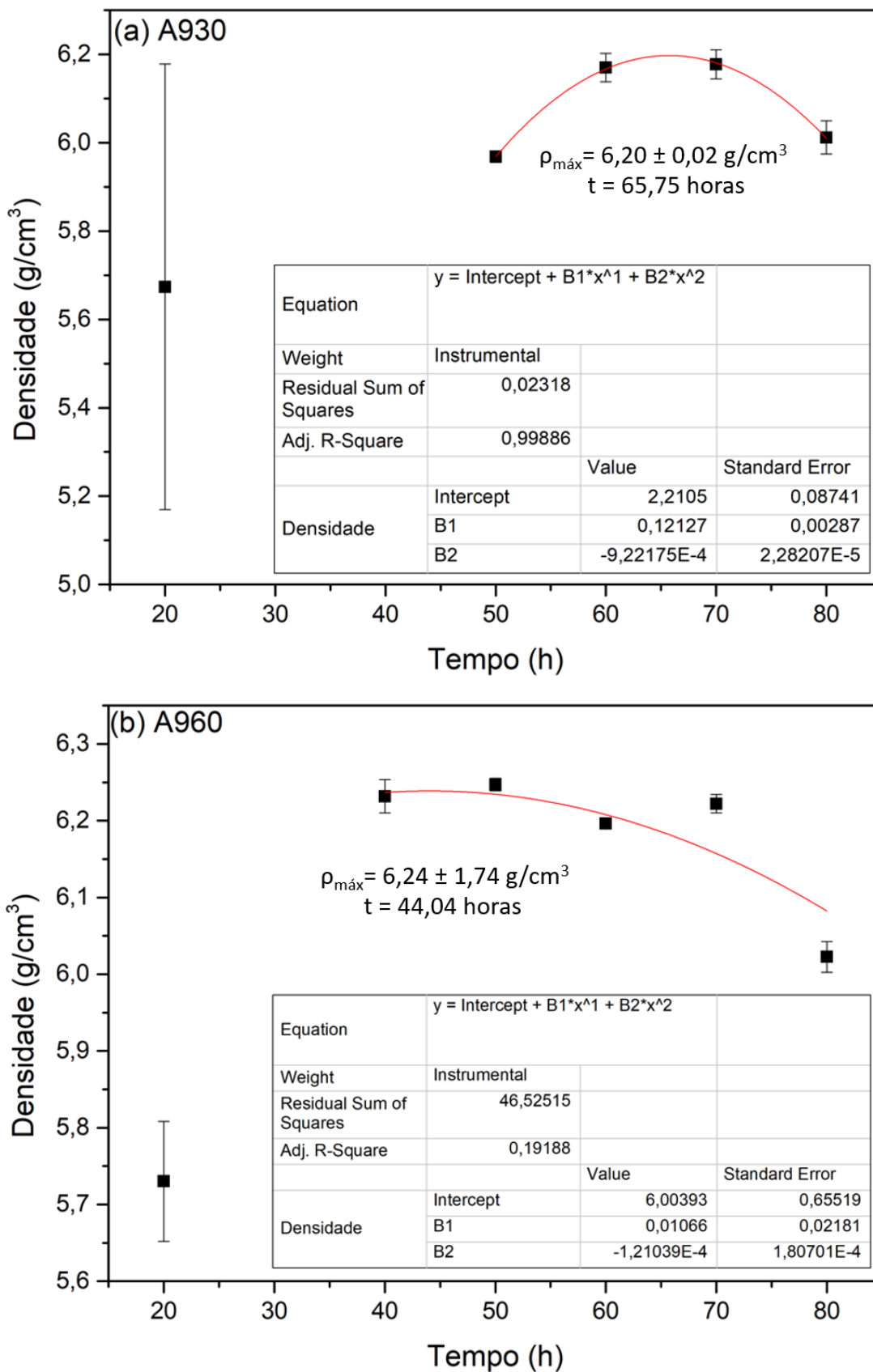


Figura 41 – Gráficos de densidade em função do tempo de calcinação das amostras A930 e A960 do experimento 1. Foi feito um ajuste polinomial de grau 2 e a maximização da densificação. Fonte: autor.

5.1.2.4 Ensaio de dureza

Para realização do ensaio de dureza foi realizada uma preparação das amostras através de lixamento semiautomático e um polimento com abrasivo de diamante com objetivo de deixar a superfície em um melhor estado para identificação da indentação.

Após a preparação as amostras foram colocadas em um microscópio óptico para ver o resultado do polimento. Todas as imagens de microscopia estão no Apêndice A.

As cerâmicas do grupo A930 não apresentaram bom resultado com os parâmetros utilizados para o polimento. Todas ficaram com o aspecto semelhante da amostras da Figura 42a mesmo repetindo o processo de lixamento e depois do polimento duas vezes. Além disso, com tal aspecto, não foi possível fazer o ensaio de dureza uma vez que não é possível identificar a indentação e, conseqüentemente, as diagonais.

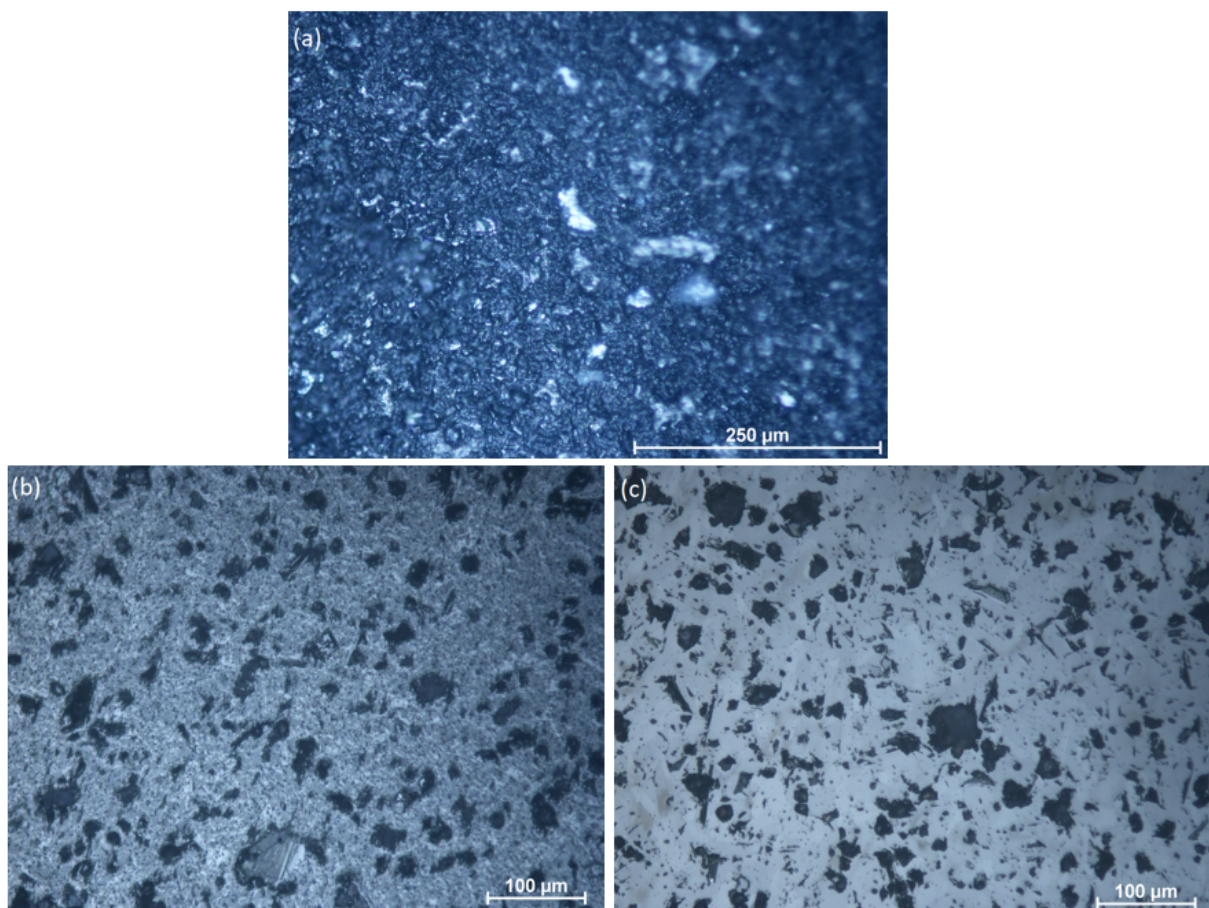


Figura 42 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x. Em (a) temos a amostra A930-50 lixada e depois polida. Em (b) temos a amostra A960-50 apenas lixada, enquanto em (c) temos a mesma amostra porém com polimento. Fonte: autor.

No entanto, para as amostras do grupo A960 os parâmetros escolhidos para o polimento resultou em uma boa preparação de superfície. Na Figura 42b temos a cerâmica A960-50 após o processo de lixamento semiautomático. Ao lado, na Figura 42c, temos a

mesma amostra A960-50, porém após o polimento. Comparando as imagens é perceptível o melhoramento da superfície da cerâmica quando a mesma é submetida a um processo de polimento.

Com a superfície polida foram realizados os ensaios de dureza e o resultado pode ser conferido na Tabela 11. No Apêndice B estão os gráficos mostrando o comportamento da dureza da amostra em relação ao aumento da carga. Em todos os casos há uma diminuição da dureza com o aumento da carga, um efeito chamado de ISE (indentation size effect).

Amostra	Carga (kgf)	Dureza Vickers (HV)
A960-20	0,15	267,00±68,50
	0,20	223,00±35,56
	0,30	248,00±54,41
	0,50	193,00±25,98
	1,00	222,60±9,56
	Média	230,72±12,58
A960-40	0,15	442,40±77,60
	0,20	408,00±83,72
	0,30	363,20±51,02
	0,50	334,80±67,25
	1,00	255,20±89,84
	Média	360,72±32,19
A960-50	0,15	537,80±73,61
	0,20	410,40±53,65
	0,30	448,00±52,11
	0,50	389,00±66,42
	1,00	422,40±31,95
	Média	441,52±25,89
A960-60	0,15	400,20±77,12
	0,20	413,40±97,46
	0,30	371,40±70,59
	0,50	348,80±56,81
	1,00	340,80±47,37
	Média	372,92±14,10
A960-70	0,15	309,00±68,16
	0,20	395,40±68,94
	0,30	341,60±48,71
	0,50	365,40±46,47
	1,00	292,00±31,20
	Média	340,68±18,68
A960-80	0,15	267,00±68,50
	0,20	223,00±35,56
	0,30	248,00±54,41
	0,50	193,00±25,98
	1,00	222,60±9,56
	Média	230,72±12,58

Tabela 11 – Dureza Vickers das amostras A960 em HV. Fonte: autor.

Na Figura 43 temos um gráfico da dureza média das amostras em função do tempo em que as cerâmicas permaneceram em patamar de 960°C. De forma parecida com a densidade a dureza também apresentou um comportamento de função polinomial de grau 2, em que seu valor aumenta até um valor máximo e depois decresce.

Devido ao comportamento parabólico foi feito um ajuste polinomial de grau 2 para descobrir a equação da parábola que se ajustou aos dados experimentais. Com $R^2 = 0,92$ o ajuste descreve bem o comportamento do ensaio.

Como é uma parábola podemos maximizá-la para encontrar seu máximo. Foi encontrado que a máxima dureza média $392,76 \pm 118,84$ HV ocorre em $t = 53,32$ horas. Dessa forma, e pretende uma cerâmica mais dura e mais densa deve-se utilizar tempos intermediários de patamar.

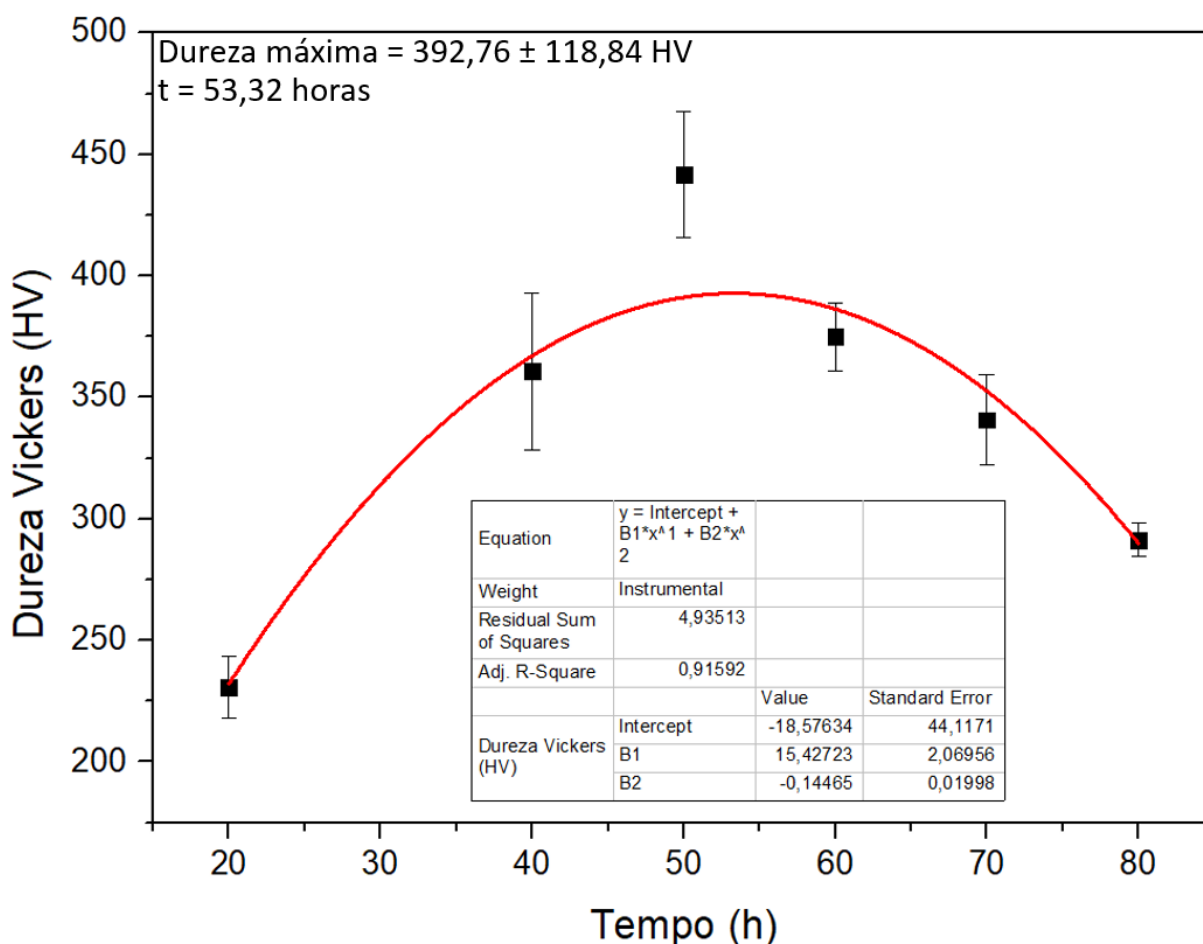


Figura 43 – Gráfico do comportamento da dureza em função do tempo de calcinação.
Fonte: autor.

5.2 Experimento 2: não-estequiometria

5.2.1 Calcinação

5.2.1.1 Aspecto visual e variação de massa

Os precursores do experimento 2 foram calcinados a 960°C por 20, 60 e 80 horas e após a calcinação, visualmente, vemos a formação de material na cor preta e com redução no volume, como pode ser visto na Figura 44. Foi observado também que fundiu material no cadinho.

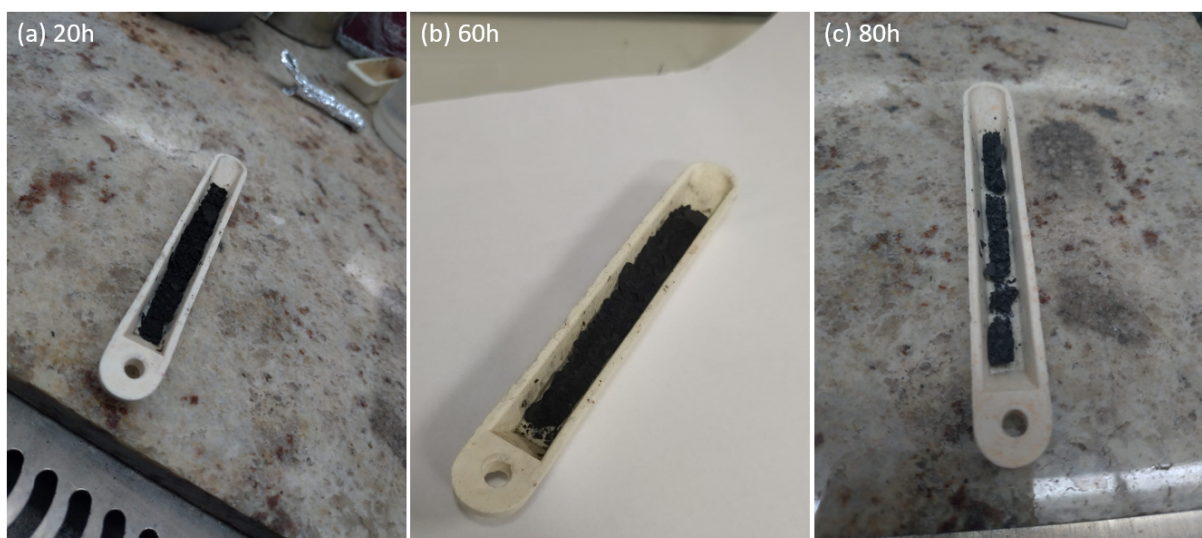


Figura 44 – Aspecto visual das amostras do experimento 2 ao ficar (a) 20 horas, (b) 60 horas e (c) 80 horas em patamar de 960°C . Fonte: autor.

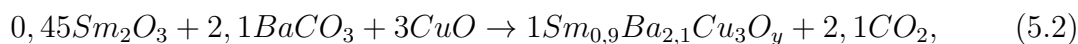
Visualmente foi perceptível uma redução de volume após a calcinação. No entanto, foram feitas aferições a respeito das massas para saber se houve perda. A Tabela 12 nos mostra o comportamento da massa do precursor após a calcinação.

Amostra	Antes da calcinação (g)	Depois da calcinação (g)	Variação (%)
B960-20	1,191	1,068	-10,33
B960-60	1,365	1,223	-10,40
B960-80	1,300	1,153	-11,31
		Média	-10,68

Tabela 12 – Massas antes e depois do tratamento térmico da calcinação para as amostras de patamar 960°C do experimento 2. Todas as amostras apresentaram perda de massa, uma média de 10,68% de perda. Fonte: autor.

Houve uma redução de massa em ambas as amostras do experimento 2, uma redução média de 10,68%. Essa perda é compatível com a perda de CO_2 quando fazemos

os cálculos de estequiometria. A equação do experimento 2 é dada por



em que 809,96 g de reagentes resultam em 88,02 g de CO₂, implicando em transformação em gás carbônico de 10,87%. Que está na faixa da perda média durante a calcinação do experimento 2.

5.2.1.2 Difração de raios x e quantificação de estruturas cristalinas

A Figura 45 mostra os difratogramas das três amostras produzidas no experimento 2, em que há uma redução de Sm₂O₃ e aumento BaCO₃. O perfil dos difratogramas das três cerâmicas são parecidos com exceção da região indicado pela seta vermelha. Em $2\theta \approx 22,6^\circ, 32,5^\circ, 38,4^\circ, 40,2^\circ, 46,4^\circ, 58^\circ$ e 68° temos picos mais intensos indicando a formação da fase Sm-123 na geometria ortorrômbica e tetragonal.

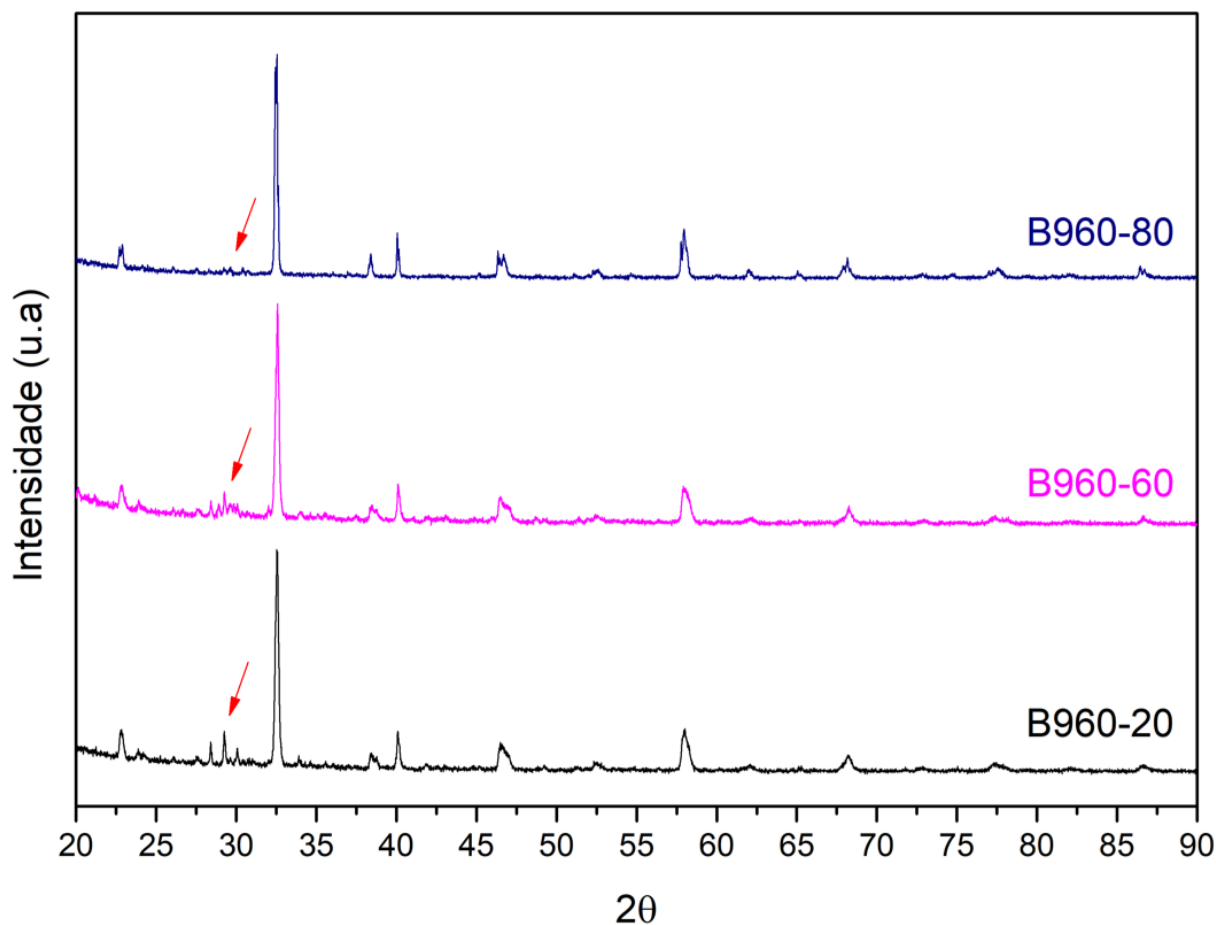


Figura 45 – Difratogramas de raios X das amostras B960 após calcinação do experimento 2. Fonte: autor.

A região indicada pela seta vermelha em B960-20 e B960-60 apresentaram picos de intensidade considerável, indicando formação de outras fases e reagentes não consumidos.

A quantificação das estruturas cristalinas presentes na amostra foram feitas de forma semelhante ao experimento 1 e o resultado pode ser visto na Figura 46. Houve uma maior formação da fase ortorrômbica do que tetragonal de Sm-123. Além disso o tempo pareceu favorecer a fase ortorrômbica, enquanto a tetragonal permaneceu praticamente a mesma.

As amostras B960-20 e B960-60 apresentaram maior quantidade de fases intermediárias ou reagentes não consumidos. A primeira apresentou 19% de outras fases enquanto a segunda apresentou 21%, como indicavam os difratogramas. Na amostra B960-80 não foram encontradas quantidade significativas de reagentes, indicando que o tempo contribuiu para melhor consumo. Foram encontradas apenas 7% de outras fases enquanto, sendo bem menor comparado as outras duas amostras. Já quantidade de fases não identificadas (PNI) permaneceu praticamente a mesma independente do tempo de calcinação.

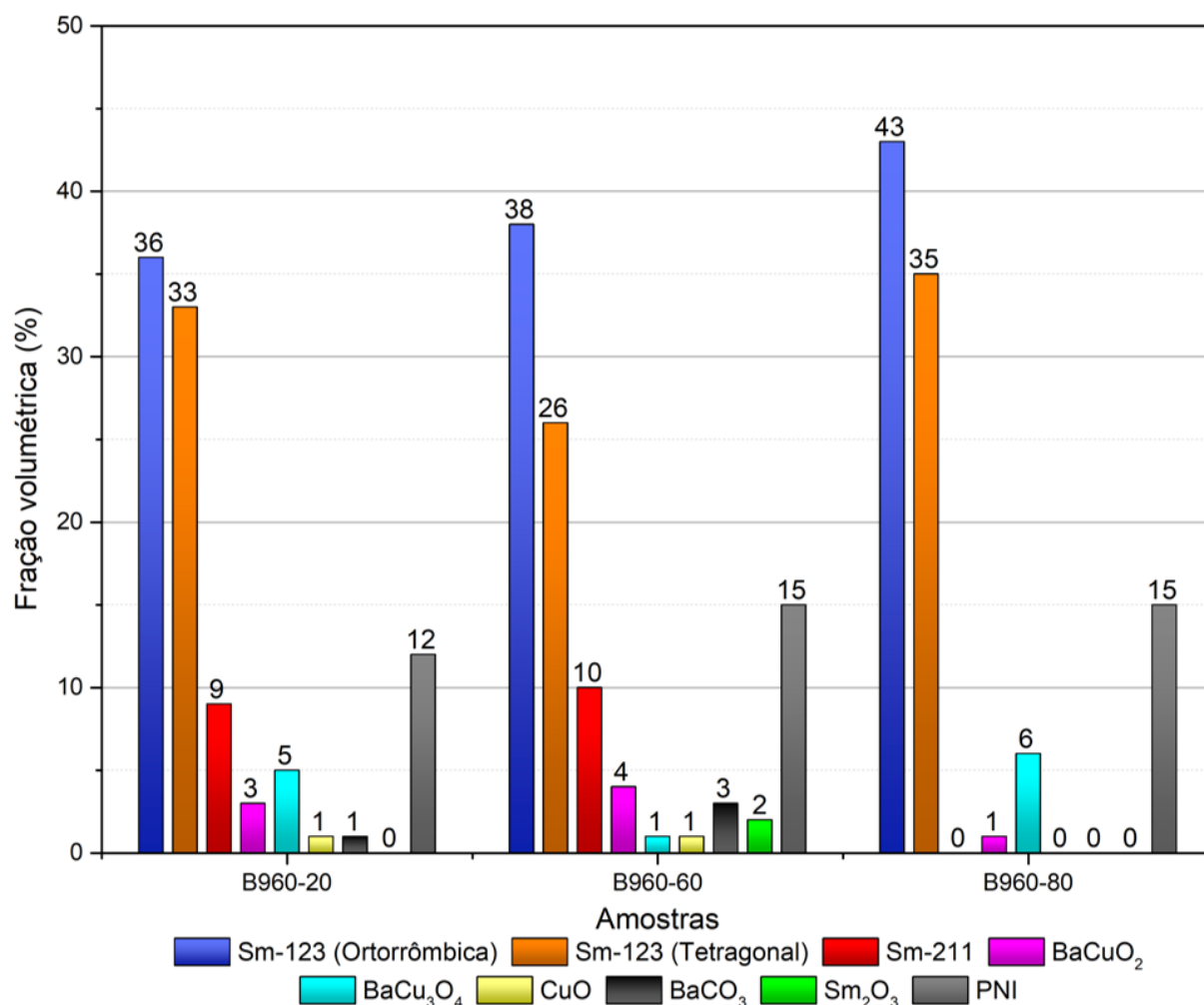


Figura 46 – Quantificação das estruturas cristalinas formadas após a calcinação das amostras do experimento 2. Fonte: autor.

A Figura 47 traz uma comparação da fração das fases Sm-123 ortorrômbica e tetragonal, outras fases e PNI das amostras calcinadas a 20, 60 e 80 horas confeccionado de forma estequiométrica (experimento 1) e não estequiométrica (experimento 2).

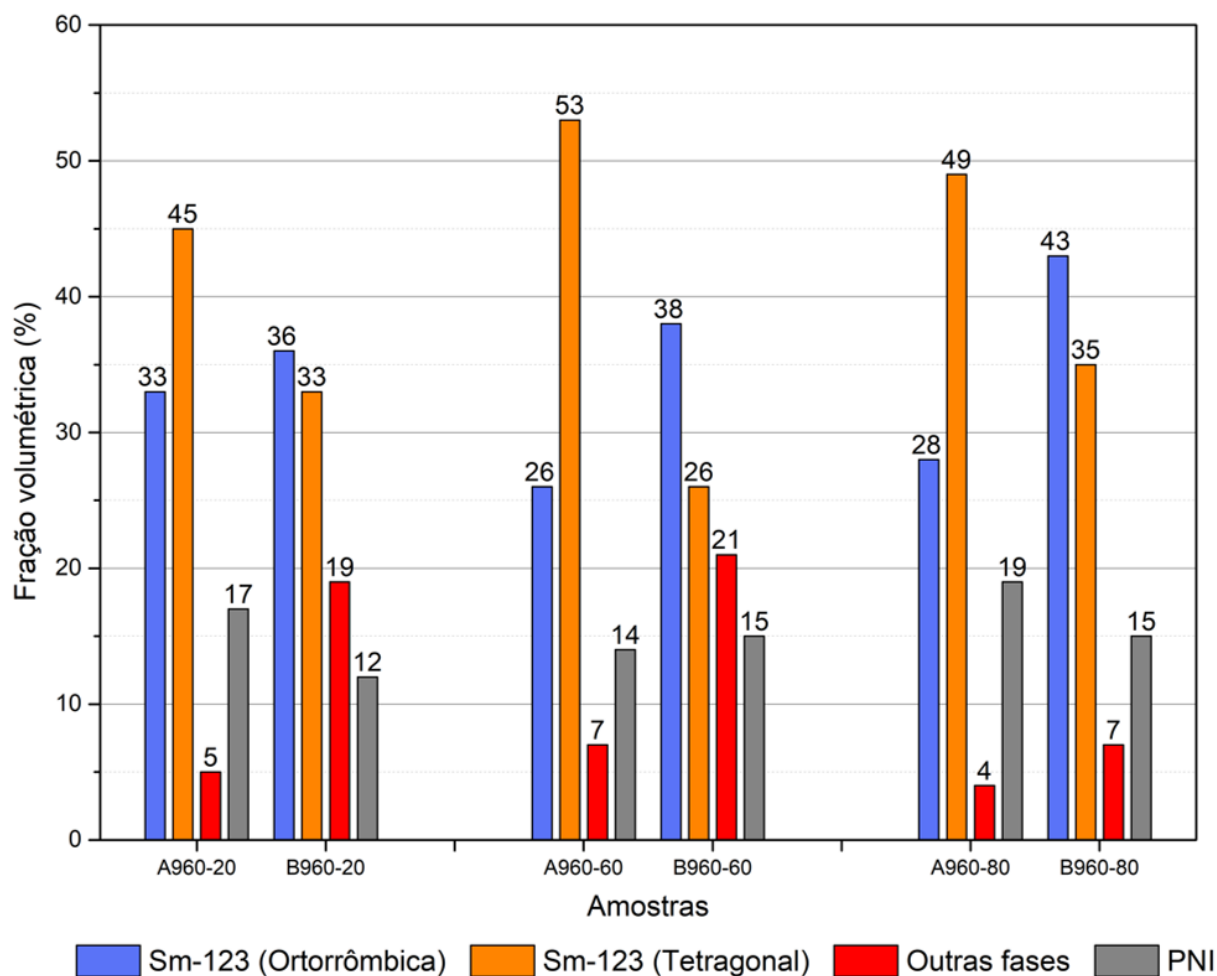


Figura 47 – Comparação da quantificação das estruturas cristalinas pós calcinação das amostras do experimento 1 e 2. Fonte: autor.

A amostra B960-80 apresentou boa melhora nas fases formadas, havendo um ganho de 15 pontos percentuais na formação de Sm-123 ortorrômica e uma redução de 14 de tetragonal em comparação a amostra estequiométrica A960-80. Além disso, há uma pequena redução de fases não identificadas e um pequeno aumento de outras fases.

A amostra B960-60 também apresentou uma melhora no nível de Sm-123 ortorrômica, um aumento de 12 pontos. No entanto, a grande mudança está na fase tetragonal que reduziu 27 pontos percentuais, fazendo com que na preparação não estequiométrica a quantidade de fase ortorrômica fosse maior que a tetragonal. Em B960-60 a quantidade de fases intermediárias e reagente não consumidos é três vezes maior que em A960-60. Já em relação a fases que não foram identificadas o valor praticamente se manteve.

A amostra B960-20 foi a que menos diferiu em relação a fase ortorrômica, aumentou apenas 3 pontos percentuais. Já a fase tetragonal reduziu bem, 12 pontos percentuais. Um aumento considerável de outras fases também foi observado nessa amostra, além de apresentar uma redução em fases não identificadas.

Ao comparar as amostras dos dois experimentos é possível notar que a não este-

quiometria parece favorecer a redução da fase tetragonal de Sm-123 e o aumento na fase ortorrômbica. Parece ainda favorecer a formação de fases intermediárias e a não consumir totalmente os reagentes abaixo de 60 horas de forno.

Com o tratamento térmico da sinterização sob atmosfera de oxigênio espera-se que ocorra um aumento na fase ortorrômbica e uma diminuição na tetragonal principalmente durante a etapa em que o forno fica a 520°C durante 24 horas, fazendo o material apresentar quantidade de fase ortorrômbica o suficiente para se tornar supercondutora ao atingir sua temperatura crítica. Essa etapa estava não foi concluída devido a quebra do regulador de pressão do cilindro de oxigênio impossibilitando a sinterização devido a falta de tempo para adquirir um novo manômetro, sinterizar e caracterizar as três amostras.

6 Considerações finais

As amostras do tipo Sm-123 foram produzidas de forma estequiométrica e não estequiométrica com diferentes tempos de calcinação e foram caracterizadas com medidas de variação de massa, difrações de raios X, densidade e teste de dureza.

Para as amostras estequiométricas foram utilizados patamares de 930°C e 960°C com tempos variando de 20 a 80 horas.

Para as amostras produzidas em patamar de 930°C as perdas de massa foram compatíveis com equação de reação química, tendo perdido massa por CO_2 .

Através dos difratogramas foram quantificadas as estruturas cristalinas mostrando maior formação de Sm-123 nas formas ortorrômbica e tetragonal no primeiro tratamento térmico. Apenas a cerâmica calcinada em patamar de 80 horas apresentou maior formação de ortorrômbica que tetragonal. Então, durante a calcinação, com exceção da amostra A930-80, o tempo não apresentou grande influência na formação da fase ortorrômbica. Já para a fase tetragonal a amostra A930-20 apresentou grande quantidade em relação as demais.

Para as amostras produzidas em patamar de 960°C as perdas de massa também foram compatíveis com equação de reação química, sendo a perda pelo mesmo motivo que a de 930°C.

Os difratogramas mostraram também uma formação predominante de Sm-123 ortorrômbica e tetragonal no primeiro tratamento térmico. Para esse grupo de cerâmicas houve uma maior formação da estrutura tetragonal em todas elas. Além disso, o tempo de calcinação não interferiu tanto na formação das estruturas de forma geral.

Quanto a temperatura de patamar no primeiro tratamento térmico o grupo A930 apresentou um desempenho melhor do que o grupo A960 uma vez que apresentou uma relação ortorrômbica-tetragonal melhor, sendo a amostra A930-80 a melhor entre as 11 cerâmicas produzidas no experimento 1. Já em relação ao tempo, em 930°C um tempo alto de calcinação (80h) favoreceu maior formação de ortorrômbica do que tetragonal, enquanto que a 960°C o tempo não teve influência.

As amostras A930 e A960 foram sinterizadas ao mesmo tempo utilizando os mesmos parâmetros. Para sinterização as cerâmicas foram postas sob fluxo de oxigênio com o objetivo de aumentar a formação da fase ortorrômbica e diminuir a tetragonal.

O grupo A930 apresentou ganho de massa apenas na amostra A930-60, enquanto o grupo A960 apresentou perda em todas elas. Esperava-se um ganho de massa para as amostras manifestarem a supercondutividade em sua criticidade.

As estruturas cristalinas das amostras A930 e A960 não tiveram grande mudança em relação a calcinação. Durante o processo, no patamar de 520°C, houve uma queda de energia no laboratório a noite sendo religado apenas na manhã do dia seguinte. Esse fato pode ter contribuído para não formação da fase ortorrômbica como esperado, uma vez que essa temperatura favorece a interpenetração do oxigênio na amostra.

As amostras sinterizadas foram submetidas a testes de densidade sendo observado que em ambos os casos foi observado um aumento na densidade até um máximo e depois um decréscimo. Foram então ajustados os gráficos através de uma função polinomial de grau 2 e obtido uma densidade máxima. Assim, em A930 a densidade máxima de $6,20 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ em $t=65,75$ horas. Já em A960 a densidade máxima $6,24 \pm 1,47 \text{ g/cm}^3$ deve ocorrer em $t=44,04$ horas.

Os ensaios de dureza mostraram um comportamento parecido com a da densidade em que o valor cresce até um máximo e depois decresce, em comportamento polinomial de grau 2. Para as cerâmicas A960, com ajuste de 92%, foi calculada dureza média máxima de $392,76 \pm 118,84 \text{ HV}$ em $t = 53,32$. Já para A930 não foi possível realizar os ensaios, pois a preparação com lixamento semiautomático com lixas de 320, 500 e 800 e depois polimento com abrasivo DiaDuo 3 μm durante 3 minutos sob uma força de 20 N não foi suficiente para preparar as amostras do grupo A930, sendo necessário a utilização de outros parâmetros como por exemplo a utilização de lixas mais finas e/ou maior tempo de polimento. Já para o grupo A960, o parâmetro escolhido gerou uma excelente preparação da superfície.

Para as amostras não-estequiométricas foram feitas apenas a calcinação, uma vez que o manômetro do cilindro de oxigênio quebrou, aliado a crise sanitária de coronavírus que gerou alguns obstáculos.

As amostras B960 foram calcinadas a 960°C em patamares de 20, 60 e 80 horas.

A variação de massa foi compatível com a equação de reação química, semelhante ao ocorrido com as amostras estequiométricas.

Os difratogramas foram diferentes em B960 comparado com as cerâmicas com mesmo tempo de calcinação em A960. As amostras B960-20 e B960-60 apresentaram grande formação de fases intermediárias e reagentes não consumidos. Já em B960-80 não ocorre a formação dessas fases, indicando que o 20 horas a mais de patamar foi capaz de consumir os reagentes e transformar as fases intermediárias.

Em B960 também foram encontradas maior formação de Sm-123, porém, diferente das amostras A960, foram formadas maior quantidade de ortorrômbica em relação a tetragonal. A sinterização em fluxo de oxigênio deve aumentar a formação de fase ortorrômbica e diminuir a tetragonal.

Comparando as rotas estequiométricas e não-estequiométrica, a segunda apresen-

tou um desempenho melhor que a primeiro a princípio, uma vez que é necessário fazer a sinterização e fazer a caracterização para verificar outros parâmetros para observação sua viabilidade em aplicações tecnológicas.

7 Trabalhos futuros

Como sugestão de trabalhos futuros, temos

- Microscopia eletrônica com EDS para identificar partes escuras reveladas pela microscopia óptica;
- Fazer a sinterização da cerâmica confeccionada de forma não-estequiométrica (experimento 2);
- Realizar o experimento 2 também com patamar de 930°C;
- Realizar o experimento 2 pastilhando as amostras;
- Avaliar a utilização do patamar de 950°C para ambos experimentos;
- Utilizar outros parâmetros para preparação das amostras A930
 - Utilizar lixas mais finas que a 800;
 - Tempo maior de polimento.

Referências

- 1 KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido, 5^a edição, rio de janeiro, ed. *Guana-
bara Dois SA*, 1978. 15, 31, 69
- 2 ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. d. on the change of electri-
cal resistance of pure metals at very low temperatures, etc. v. the disappearance of the
resistance of mercury. In: *KNAW, Proceedings*. [S.l.: s.n.], 1911. v. 14, p. 113–115. 15
- 3 COSTA, M.; PAVÃO, A. C. Supercondutividade: um século de desafios e superação.
Revista Brasileira de Ensino de Física, SciELO Brasil, v. 34, n. 2, p. 2602–2615, 2012.
15, 32, 33, 34, 38, 41, 44, 46
- 4 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*. [S.l.: s.n.], 1911. v. 14, p. 1911–1912. 15
- 5 PASSOS, C. Investigação do diagrama de fases do supercondutor (hg, re)-1223 através
de medidas de transporte. *Vitória: Tese (Doutorado em Física)*, p. 161, 2007. 16, 17, 22,
32, 34, 54
- 6 PIVETTA, M. Supercondutor à temperatura ambiente. *Pesquisa FAPESP*, n. 64, p. 51,
2001. 16
- 7 BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high c superconductivity in the ba- la-
cu- o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Springer, v. 64, n. 2, p. 189–193,
1986. 16
- 8 BRANÍCIO, P. S. Introdução à supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução
provocada pela redescoberta do mgb2: uma abordagem didática. *Revista Brasileira de
Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 23, n. 4, p. 381–390, 2001. 16, 22
- 9 WU, M.-K. et al. Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound
system at ambient pressure. *Physical review letters*, APS, v. 58, n. 9, p. 908, 1987. 16
- 10 OSTERMANN, F.; FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, C. J. Supercondutividade:
uma proposta de inserção no ensino médio. *Porto Alegre: Instituto de Física-UFRGS*,
1998. 17, 20, 22
- 11 RAY, P. J. Structural investigation of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. 2015. 17
- 12 DROZDOV, A. et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures
in the sulfur hydride system. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 525, n. 7567, p. 73–76,
2015. 17
- 13 DROZDOV, A. et al. Superconductivity at 250 k in lanthanum hydride under high
pressures. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 569, n. 7757, p. 528–531, 2019. 17
- 14 KONG, P. et al. Superconductivity up to 243 k in yttrium hydrides under high pres-
sure. *arXiv preprint arXiv:1909.10482*, 2019. 18

15 TROYAN, I. et al. Synthesis and superconductivity of yttrium hexahydride 3-yh6. *arXiv*, 1908. 18

16 SEMENOK, D. V. et al. Superconductivity at 161 k in thorium hydride thh10: Synthesis and properties. *Materials Today*, Elsevier, v. 33, p. 36–44, 2020. 18

17 MURALIDHAR, M. et al. Effect of mixing three rare-earth elements on the superconducting properties of. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 10, n. 9, p. 663, 1997. 18

18 SKAKLE, J. Crystal chemical substitutions and doping of yba2cu3ox and related superconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 1–40, 1998. 18, 19

19 VIERA, E. V.; LINS, F. A. F. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. CETEM, 1997. 18

20 SHEAHEN, T. *Introduction to high-temperature superconductivity*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1994. 18

21 PEDUZZI, L. O. Q. *Do próton de Rutherford aos quarks de Gell-Mann, Nambu...* Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/~lang/Textos/Textos_Peduzzi/Rutherford_Gell-Mann.pdf>. 20

22 CANALTECH. *Tudo que você precisa saber sobre o Intel Core i7-6950X e seus 10 núcleos*. 2016. Disponível em: <<https://canaltech.com.br/hardware/tudo-que-voce-precisa-saber-sobre-o-intel-core-i7-6950x-e-seus-10-nucleos-69693/#:~:text=N%C3%A3o%20somente%20em%20rela%C3%A7%C3%A3o%20%C3%A0,quad%2Dcore%20da%20gera%C3%A7%C3%A3o%20Skylake.>>> 20

23 STONE, M. *Planeta está batendo recordes de calor – e ficará ainda mais quente no futuro*. 2020. Disponível em: <<https://www.nationalgeographicbrasil.com/ciencia/2020/08/planeta-esta-batendo-recordes-de-calor-e-ficara-ainda-mais-quente-no-futuro>>. 20

24 G1. *Vale da Morte, na Califórnia, registra 54,4°C e tem a maior temperatura nos últimos 100 anos*. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2020/08/17/vale-da-morte-na-california-registra-544oc-e-tem-a-maior-temperatura-nos-ultimos-100-anos.ghhtml>>. 20

25 RFI. *Com termômetros acima dos 40°C, onda de calor deixa França em estado de alerta*. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2020/07/30/com-termometros-acima-dos-40c-onda-de-calor-deixa-franca-em-estado-de-alerta.ghhtml>>. 20

26 G1. *2019 foi o segundo ano mais quente de todos os tempos, encerrando a década mais quente da história, diz Nasa*. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2020/01/15/2019-foi-o-segundo-ano-mais-quente-de-todos-os-tempos-encerrando-a-decada-mais-quente-da-historia.ghhtml>>. 21

27 NASA. *Global Temperature*. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>>. 21

- 28 OUR World in Data. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/>>. 21
- 29 RITCHIE, M. R. H. *Our World in Data: Emission by sector*. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>>. 21
- 30 SOUZA, É. J. d. Fabricação e caracterização de fios supercondutores do sistema bscco pelo método powder-in-tube (pit). Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2011. 22
- 31 MUTTAQI, K. M.; ISLAM, M. R.; SUTANTO, D. Future power distribution grids: integration of renewable energy, energy storage, electric vehicles, superconductor, and magnetic bus. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, IEEE, v. 29, n. 2, p. 1–5, 2019. 23
- 32 SOUSA, W. T. B. d. et al. Limitadores de corrente de curto-circuito supercondutores: principais conceitos e testes. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 34, n. 4, p. 1–8, 2012. 23, 24, 25, 26
- 33 BRASIL, M. de Minas e E. *Plano Decenal de Expansão 2029*. 2019. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/PDE%202029.pdf>>. 23
- 34 ANDRADEABC, V. de et al. Limitação da corrente de curto-circuito utilizando blocos cerâmicos de ybco. 23, 24
- 35 OYAMA, H. et al. Application of superconductors for automobiles. *SEI Tech. Rev*, v. 67, p. 22–26, 2008. 27
- 36 WORLD, T. B. *Air transport, passengers carried*. Disponível em: <<https://data.worldbank.org/indicator/IS.AIR.PSGR?end=2019&start=1970&view=chart>>. 27
- 37 MASSON, P. J. et al. Design of hts axial flux motor for aircraft propulsion. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, IEEE, v. 17, n. 2, p. 1533–1536, 2007. 27
- 38 MASSON, P. J.; LUONGO, C. A. High power density superconducting motor for all-electric aircraft propulsion. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, IEEE, v. 15, n. 2, p. 2226–2229, 2005. 27
- 39 MASSON, P. J. et al. Hts motors in aircraft propulsion: Design considerations. *IEEE transactions on applied superconductivity*, IEEE, v. 15, n. 2, p. 2218–2221, 2005. 27
- 40 PATEL, A. et al. Design considerations for fully superconducting synchronous motors aimed at future electric aircraft. In: IEEE. *2018 IEEE International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway, Ship Propulsion and Road Vehicles & International Transportation Electrification Conference (ESARS-ITEC)*. [S.l.], 2018. p. 1–6. 27
- 41 BANK, T. W. *Railways, passengers carried*. Disponível em: <<https://data.worldbank.org/indicator/IS.RRS.PASG.KM>>. 28
- 42 LEE, H.-W.; KIM, K.-C.; LEE, J. Review of maglev train technologies. *IEEE transactions on magnetics*, IEEE, v. 42, n. 7, p. 1917–1925, 2006. 28, 29
- 43 MAGLEV: The flying train. Disponível em: <<http://www.supraconductivite.fr/en/index.php?p=applications-trains-maglev-more>>. 29

- 44 PROJECTS: company and investor information. Disponível em: <<https://web.archive.org/web/20070823140518/http://jr-central.co.jp/eng.nsf/english/maglev>>. 29
- 45 JAPAN maglev train sets world record. 2016. Disponível em: <<https://edition.cnn.com/2015/04/21/asia/japan-maglev-train-world-record/index.html>>. 29
- 46 YAN, L. Development and application of the maglev transportation system. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, IEEE, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008. 30
- 47 ROCHA, F. S. d.; FRAQUELLI, H. A. Roteiro para a experiência de levitação de um ímã repelido por um supercondutor no ensino de física. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 26, n. 1, p. 11–18, 2004. 31
- 48 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. 32
- 49 LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 149, n. 866, p. 71–88, 1935. 32
- 50 LÜTH, H.; IBACH, H. *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. 33
- 51 LONDON, F. Macroscopical interpretation of supraconductivity. *Proc. Roy. Soc*, v. 152, p. 24, 1935. 34
- 52 LANDAU, L. D. The theory of phase transformation. *Phys. Z. Sowjet*, v. 11, p. 545–555, 1937. 34
- 53 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. Quantum mechanics. vol. 1. 4. rev. upd. ed.; quantenmechanik. bd. 2009. 39
- 54 PEREIRA, S.; FÉLIX, M. G. 100 anos de supercondutividade e a teoria de ginzburg-landau. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 35, n. 1, p. 1313, 2013. 40, 42
- 55 ABRIKOSOV, A. Nobel lecture: Type-ii superconductors and the vortex lattice. *Reviews of modern physics*, APS, v. 76, n. 3, p. 975, 2004. 43
- 56 SILVA, C. C. d. S. Propriedades de equilíbrio e de transporte da matéria de vórtices em nanoestruturas supercondutoras. Universidade Federal de Pernambuco, 2003. 44
- 57 KLEINER, W.; ROTH, L.; AUTLER, S. Bulk solution of ginzburg-landau equations for type ii superconductors: upper critical field region. *Physical Review*, APS, v. 133, n. 5A, p. A1226, 1964. 44
- 58 DEIMLING, C. *Propriedades Inter e Intragranulares de Amostras Mesoscópicas de YBa₂Cu₃O₇₋₃ Preparadas por Síntese Química*. [S.l.]: São Carlos: UFSCAR, 2010. 45
- 59 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Physical review*, APS, v. 108, n. 5, p. 1175, 1957. 45, 50
- 60 NOBELPRIZE.ORG. *The Nobel Prize in Physics 1972*. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1972/summary/>>. 46

- 61 TINKHAM, M. *Introduction to superconductivity*. [S.l.]: Courier Corporation, 2004. 46, 47, 48, 53, 54
- 62 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. i general theory. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939. 56
- 63 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940. 56, 65
- 64 AVRAMI, M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. iii. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 9, n. 2, p. 177–184, 1941. 56
- 65 SIDEL, S. M. et al. Expoente de avrami pela equação de jmak para método não-isotérmico de análise térmica. *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, v. 1, n. 2, 2018. 56
- 66 AVRAMOV, I. Kinetics of distribution of infections in networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 379, n. 2, p. 615–620, 2007. 56
- 67 PASSOS, C. A. C. et al. Characteristics and evolution of covid-19 cases in brazil: mathematical modeling and simulation. *medRxiv*, Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2020. 56
- 68 PIRES, P. C.; FERNANDES, J. M. C.; NICOLAU, M. Modelagem do progresso temporal e do padrão espacial de lesões de ferrugem da folha em trigo. *Tropical plant pathology*, SciELO Brasil, v. 34, n. 2, p. 97–107, 2009. 56
- 69 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: Wiley New York, 2009. v. 8. 58, 59, 60, 62
- 70 ALVES, A. *Simulação Computacional de Reações com Nucleação e Crescimento de Fases Simultâneas e Sequenciais pelo Método do Cone Causal*. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica . . . , 2015. 64
- 71 PUPPET, S. *Avrami equation*. 2009. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Avrami_equation>. 65
- 72 MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 19, n. 1, p. 291–296, 1984. 65
- 73 LONG, Y.; SHANKS, R. A.; STACHURSKI, Z. H. Kinetics of polymer crystallisation. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 20, n. 4, p. 651–701, 1995. 65
- 74 ZIANI, N. et al. Crystallization kinetics of ge20te80 chalcogenide glasses doped with sb. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 358, n. 1-4, p. 132–137, 2005. 65
- 75 SOH, D.; NATALYA, K. Peculiarities of shs and solid state synthesis of reba 2 cu 3 o 7-x materials. *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, v. 15, n. 3, p. 275–280, 2002. 67

- 76 CAPUCHO, I. M. Influência dos arranjos randômicos de grãos nas propriedades de transporte de eletrocerâmicas do tipo smbacuo. 67, 75
- 77 BARBIERI, R. C. *Efeito do Tratamento Térmico na Estrutura Cristalina da Cerâmica Supercondutora SmBa₂Cu₃O_{7-d}*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, mar 2020. 67, 75
- 78 BRAGG, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. 1929. 69
- 79 QUEIROZ, A.; KUROSAWA, R.; BARRETO, R. *Difração de Raios-X*. Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDApostilas/ApRaios-X/Manual_RX_v2.pdf>. 69
- 80 HUBBARD, C. R.; SNYDER, R. L. Rir-measurement and use in quantitative xrd. *Powder Diffraction*, Cambridge University Press, v. 3, n. 2, p. 74–77, 1988. 70
- 81 POWDER Diffraction File PCPDF-WIN. 1998. 70
- 82 DUREZA Vickers. Disponível em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EngMec_NOTURNO/TM336/durezavickerspdf.pdf>. 72
- 83 CZERWONKA, J.; EICK, H. Phase relationships in the sm ba cu o system at 950° c. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 90, n. 1, p. 69–78, 1991. 75
- 84 SANO, M.; HAYAKAWA, Y.; KUMAGAWA, M. The effect of the substitution of sm for ba on the superconductor. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 9, n. 6, p. 478, 1996. 83
- 85 MAÑKA, J. et al. Effects of slight non-stoichiometry in sm-ba-cu-o systems on superconducting characteristics. *Measurement science review*, Sciendo, v. 11, n. 1, p. 9–14, 2011. 83
- 86 HAMADNEH, I. et al. The sintering effect on the phase formation and transport current properties of smba₂cu₃o_{7-δ} ceramic prepared from nano-coprecipitated precursors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer, v. 29, n. 3, p. 829–834, 2016. 85
- 87 FERNANDES, W. G. *Otimização dos parâmetros de tratamento térmico da eletrocerâmica SmBa₂Cu₃O_{7-d}*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, dez 2020. 85

APÊNDICE A – Microscopia óptica

A.1 Microscopia óptica das amostras A930

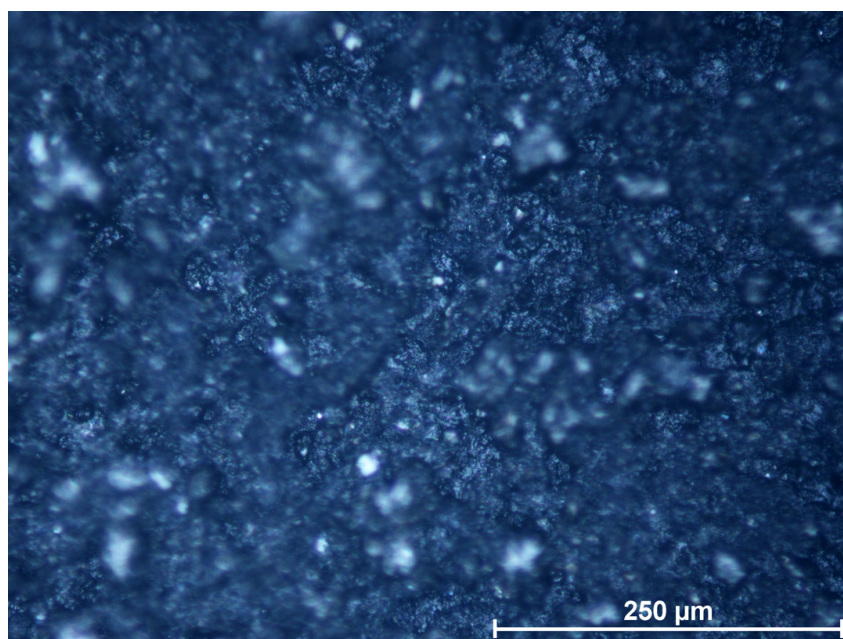


Figura 48 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-20.
Fonte: autor.

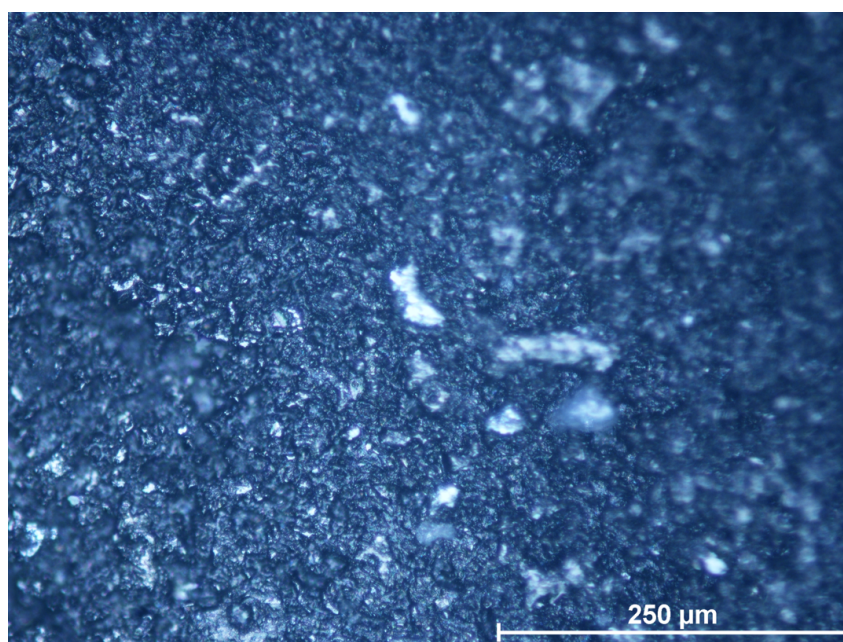


Figura 49 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-50.
Fonte: autor.

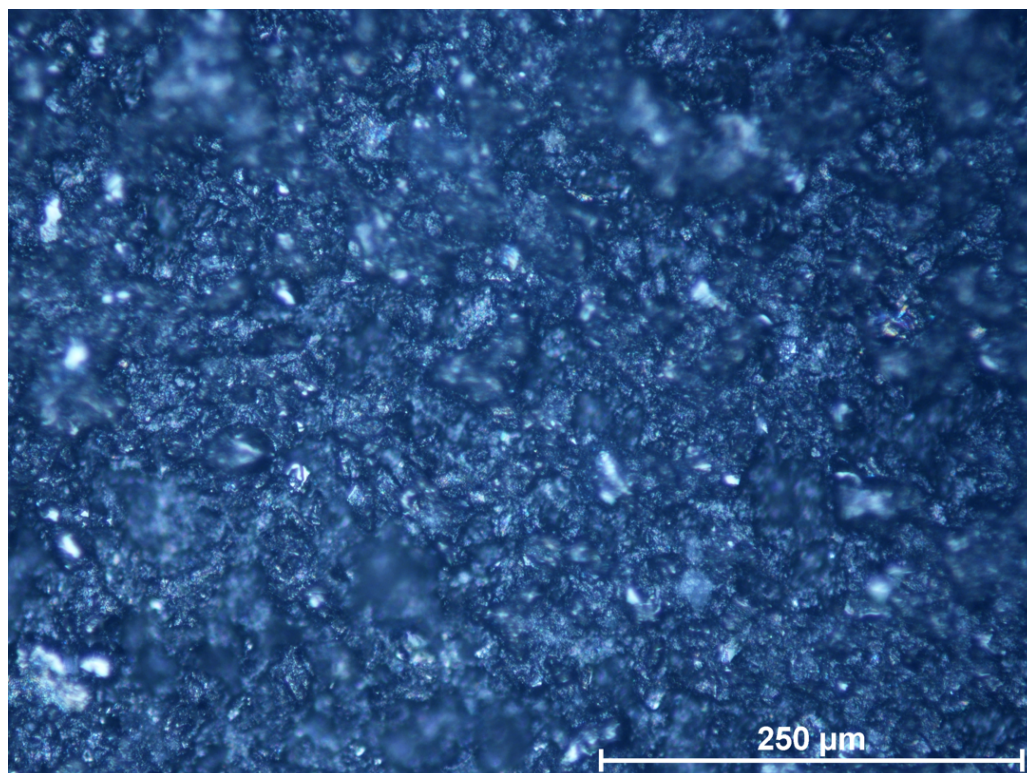


Figura 50 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-60.
Fonte: autor.

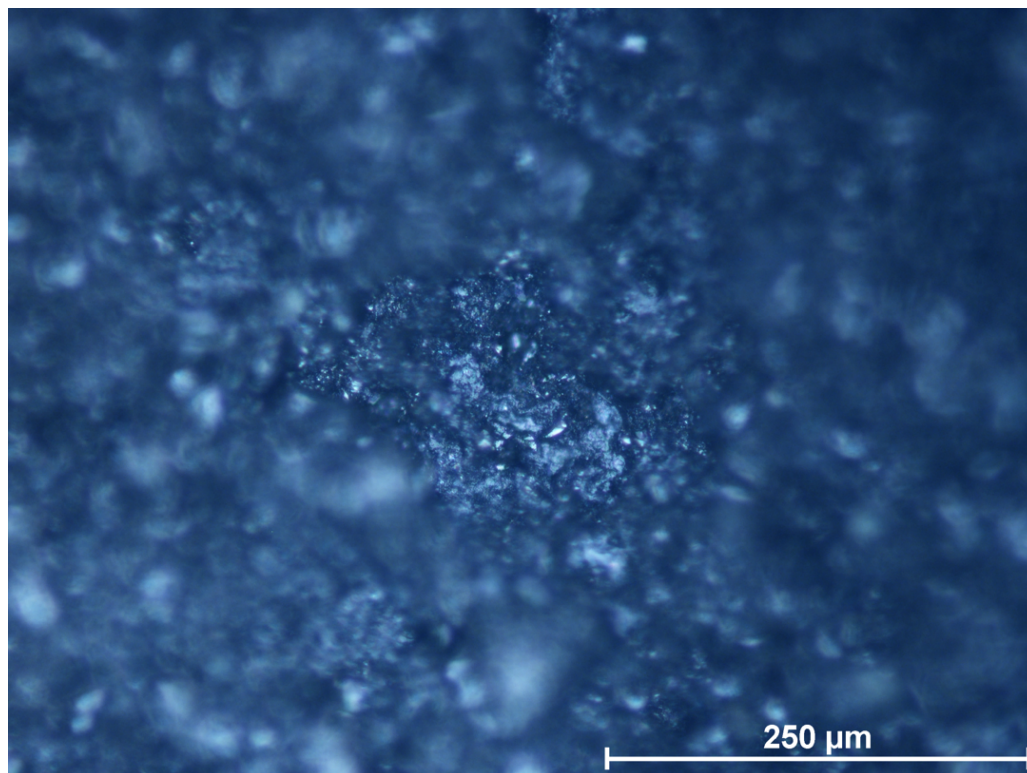


Figura 51 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-70.
Fonte: autor.

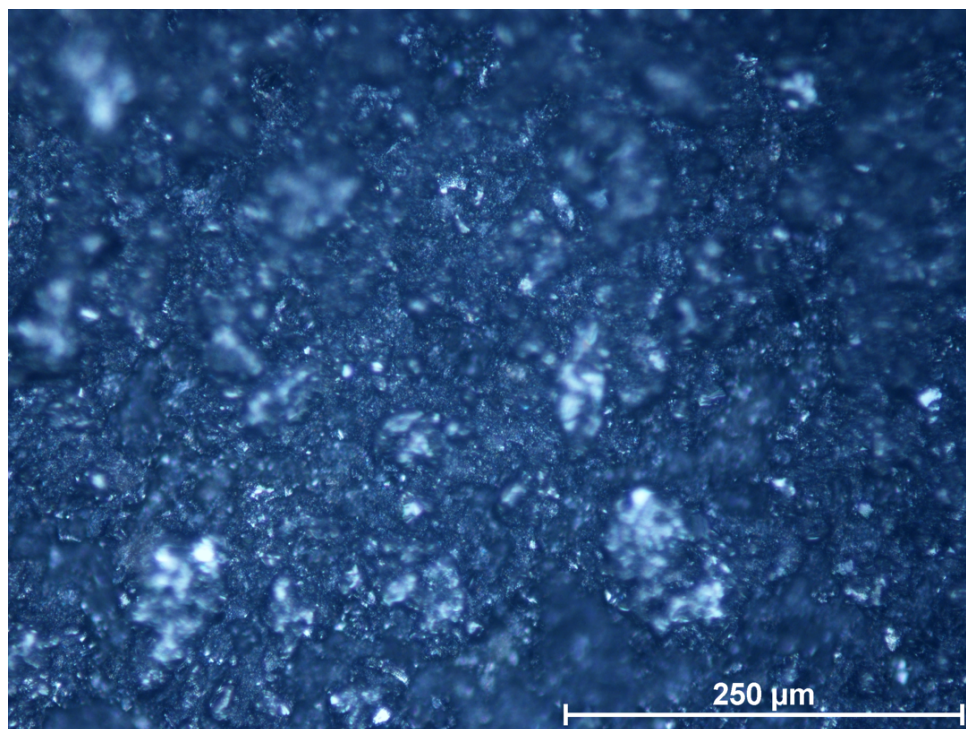


Figura 52 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A930-80.
Fonte: autor.

A.2 Microscopia óptica das amostras A960

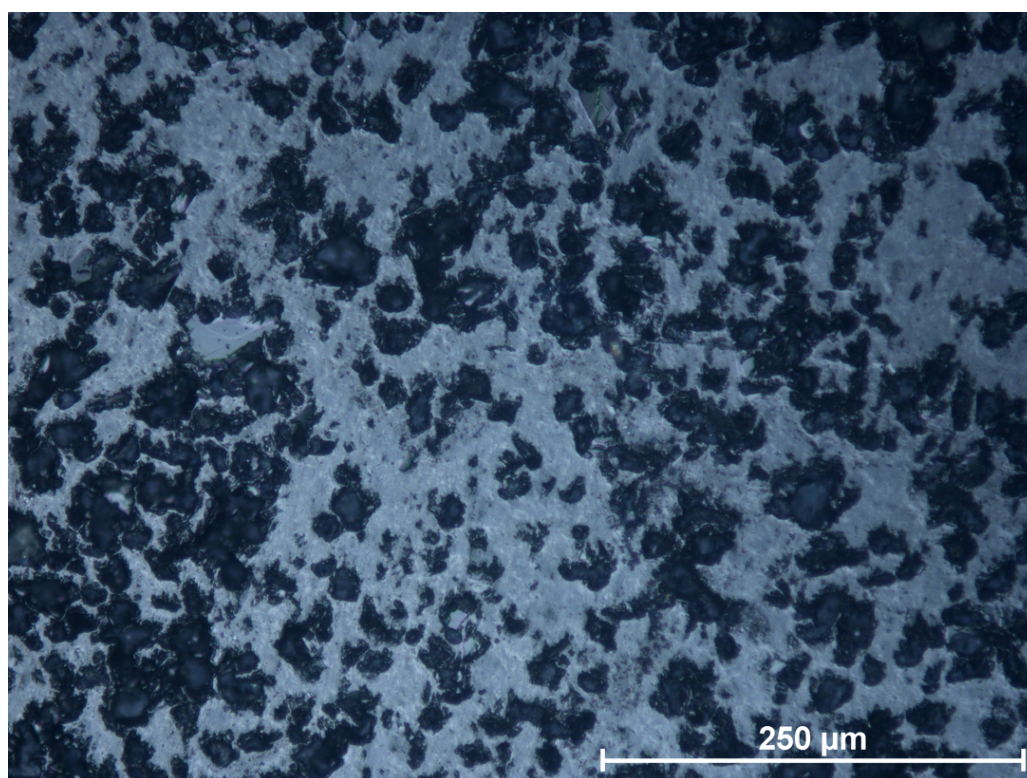


Figura 53 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-20.
Fonte: autor.

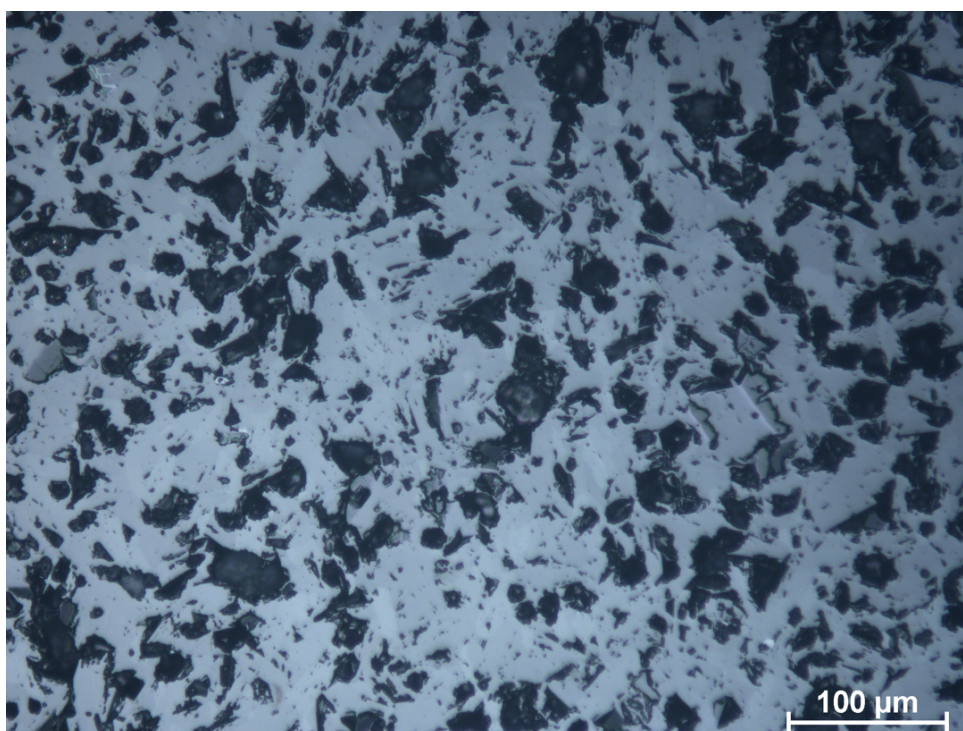


Figura 54 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-40.
Fonte: autor.

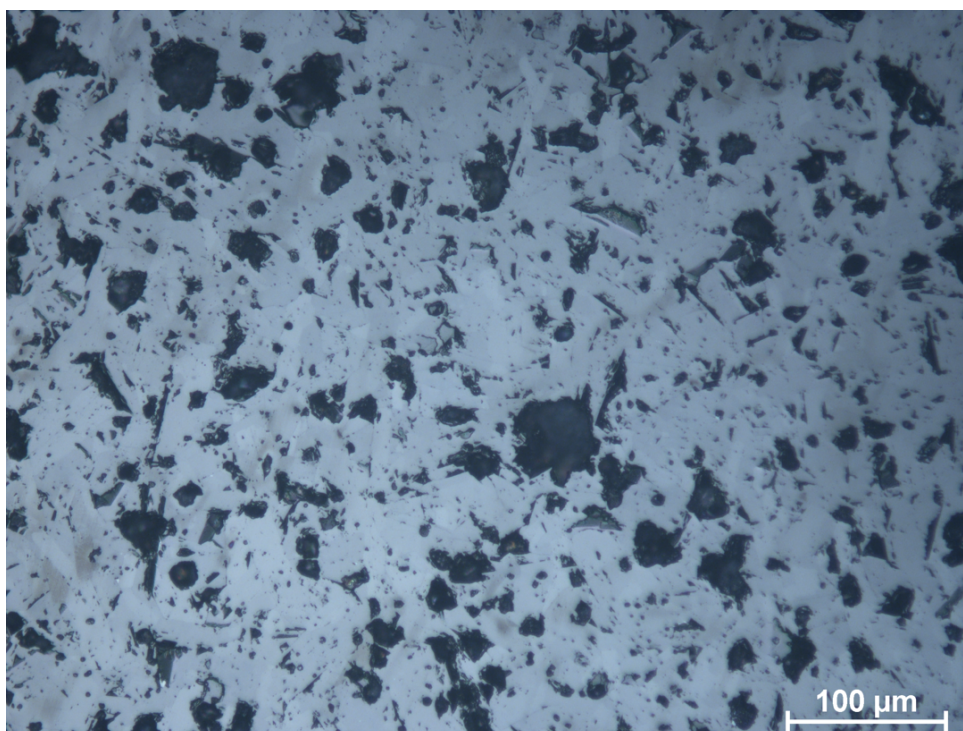


Figura 55 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-50.
Fonte: autor.

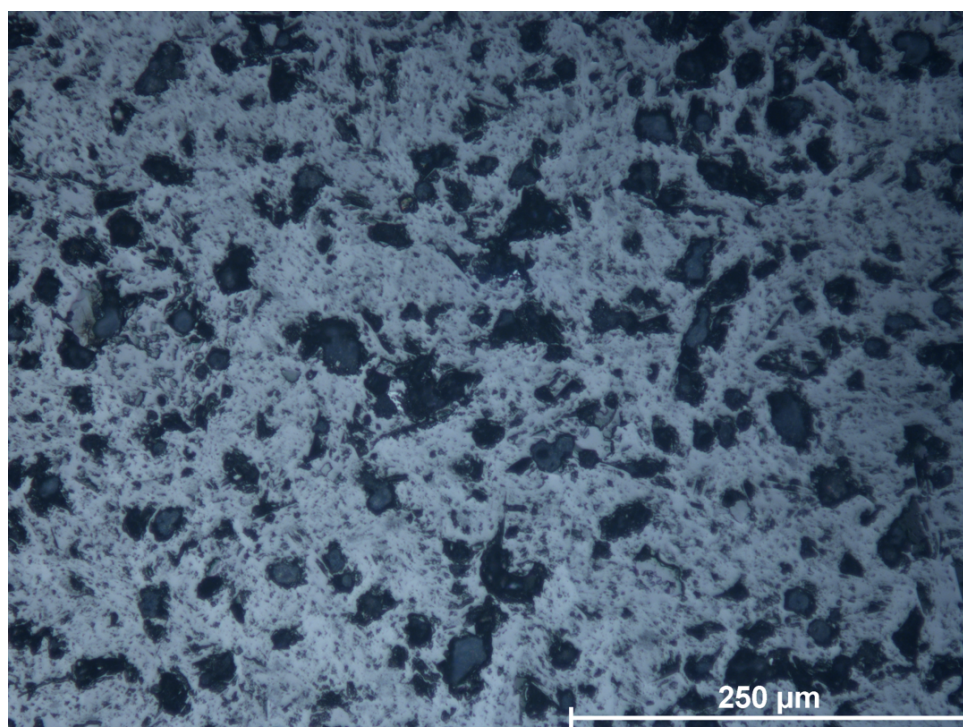


Figura 56 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-60.
Fonte: autor.

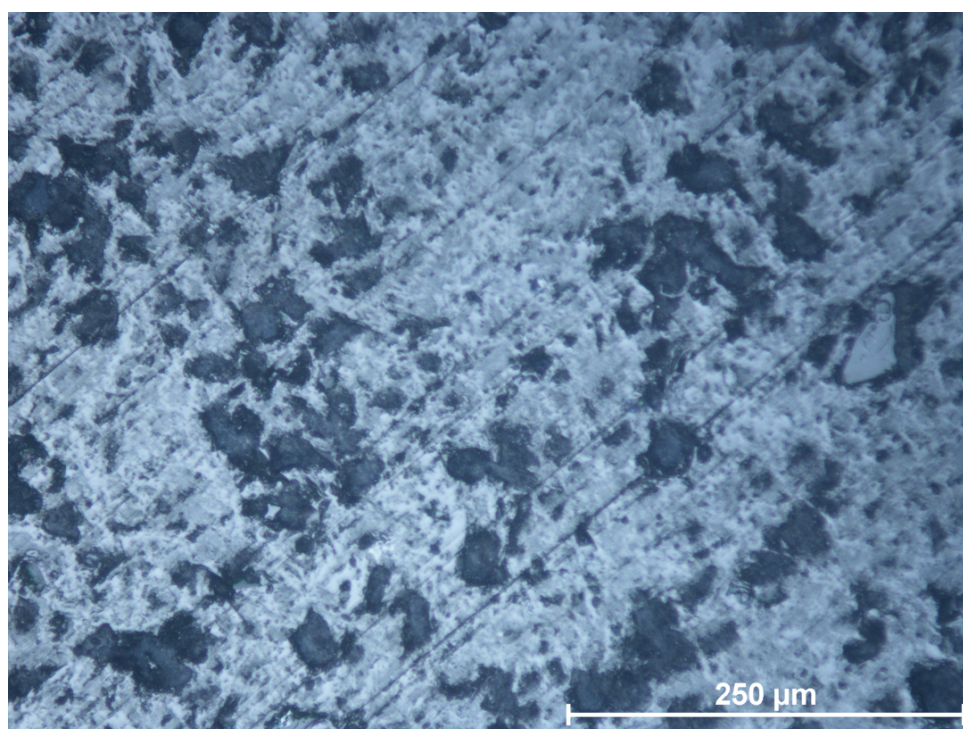


Figura 57 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-70.
Fonte: autor.

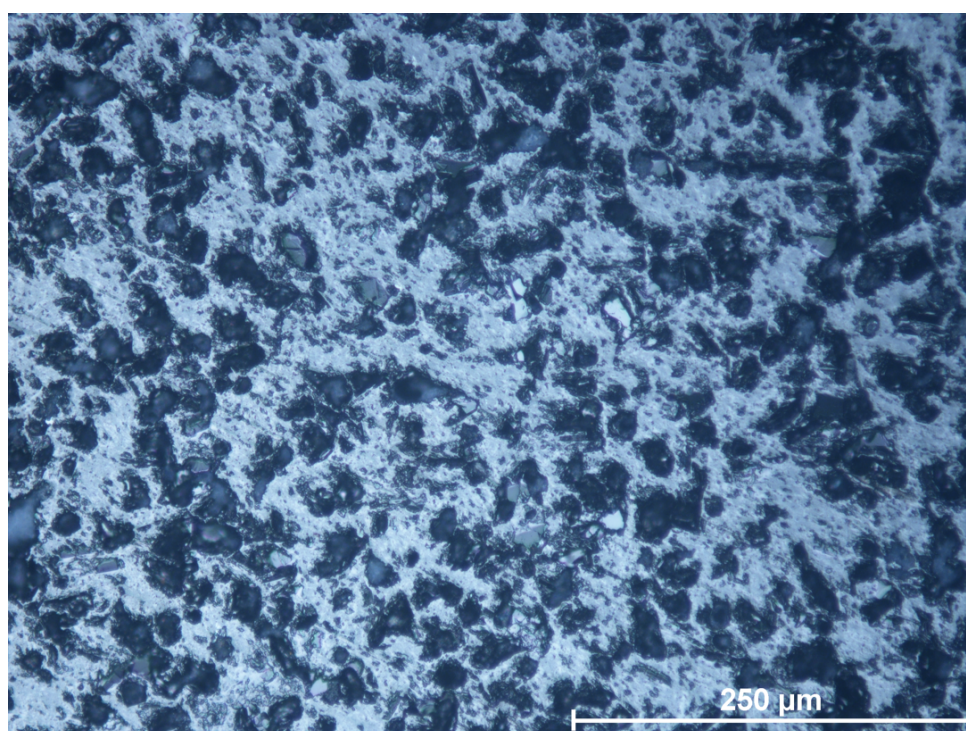


Figura 58 – Imagem de microscopia óptica com ampliação de 200x da cerâmica A960-80.
Fonte: autor.

APÊNDICE B – Gráficos ensaio de dureza

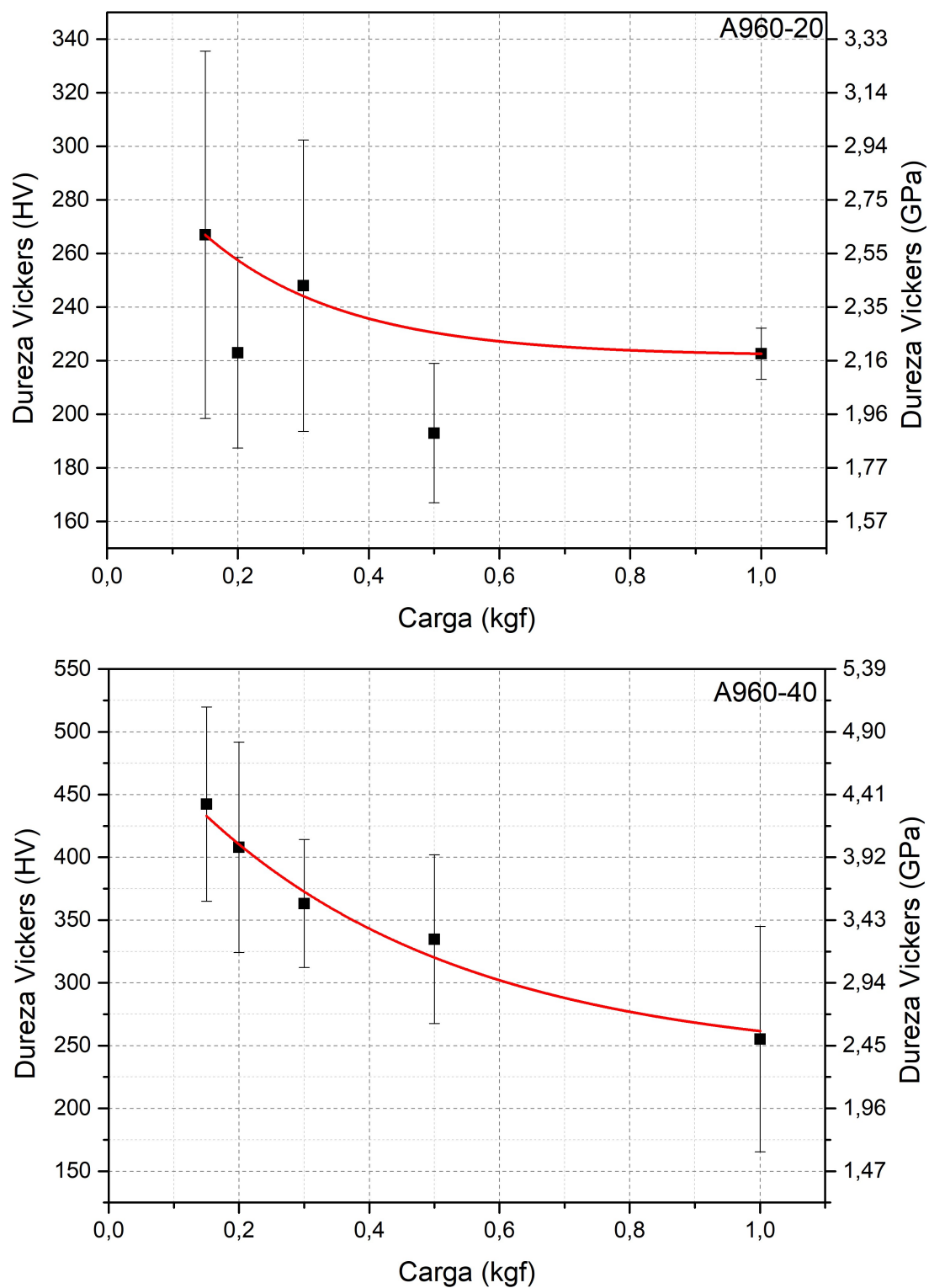


Figura 59 – Gráficos do ensaio de dureza das amostras A960-20 e A960-40 em HV, à esquerda, e em GPa à direita. Fonte: autor.

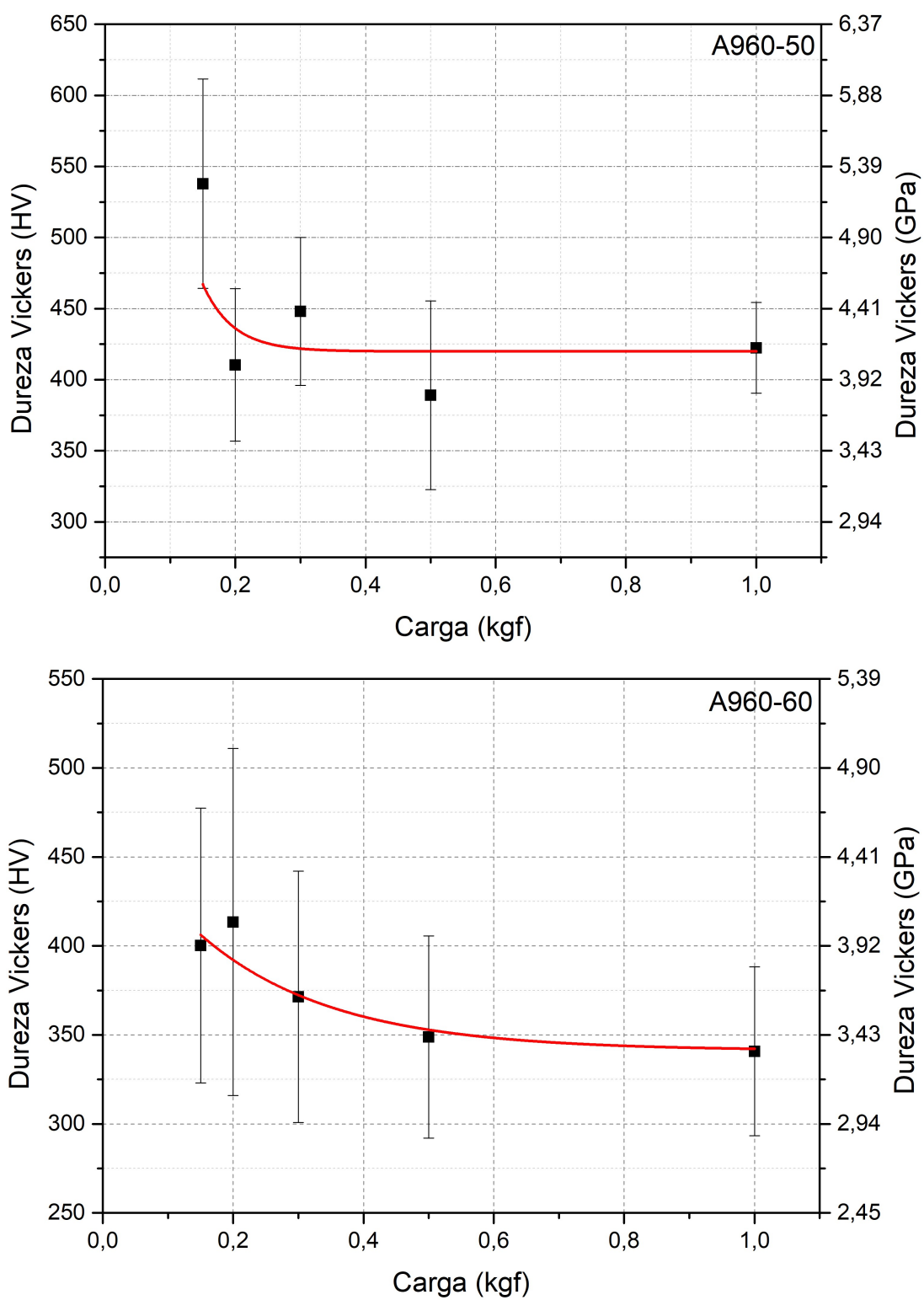


Figura 60 – Gráficos do ensaio de dureza das amostras A960-50 e A960-60 em HV, à esquerda, e em GPa à direita. Fonte: autor.

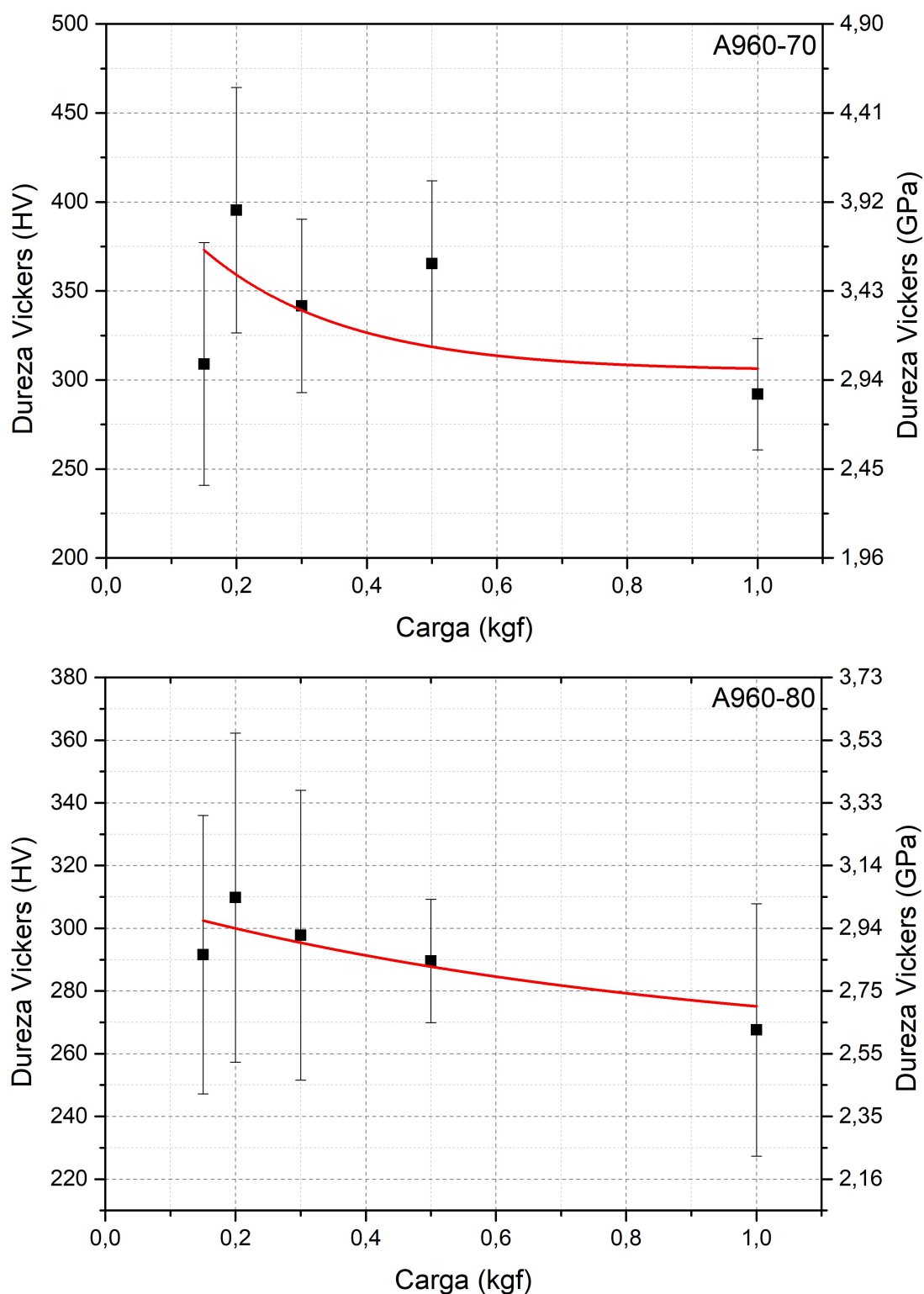


Figura 61 – Gráficos do ensaio de dureza das amostras A960-70 e A960-80 em HV, à esquerda, e em GPa à direita. Fonte: autor.