



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

LUMENA GLÓRIA DE SOUZA NUNES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS
METAL-CERÂMICOS: AISI 316L/ $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ E
 $\text{Al}/\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Vitória, ES
2023



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

LUMENA GLÓRIA DE SOUZA NUNES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS METAL-CERÂMICOS:
AISI 316L/SmBa₂Cu₃O_{7-δ} E Al/SmBa₂Cu₃O_{7-δ}**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso
Passos

Vitória
2023

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

Glória de Souza Nunes, Lumena, 1987-
D278s Síntese e caracterização dos compósitos metal-cerâmicos: AISI 316L/SmBa₂Cu₃O_{7-δ} e Al/SmBa₂Cu₃O_{7-δ}. / Lumena Glória de Souza Nunes. - 2023. 121 f.: il.

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

1. Sinterização. 2. Supercondutividade. 3. Material cerâmico. I. Cardoso Passos, Carlos Augusto. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

1 CDU: 621



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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS METAL- CERÂMICO: AISI 316L/SmBa₂Cu₃O_{7-δ} E Al/ SmBa₂Cu₃O_{7-δ}

LUMENA GLORIA DE SOUZA NUNES

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos
(Orientador PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Marcio Ferreira Martins
(Examinador Interno – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Cristiano Stefano Mucsi
(Examinador Externo – IPEN)

Prof. Dr. Estéfano Aparecido Vieira
(Examinador Externo – IFES)

Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi
(Examinador Externo – IPEN)





Aprovação banca tese LUMENA

Data e Hora de Criação: 06/03/2023 às 14:09:27

Documentos que originaram esse envelope:

- Aprovação banca tese LUMENA.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 890d859774ecf30d30097614797d17795a5ec0c415467c36446980357bead762

[SHA512]: 01286dc48daa967ae79806da40c9df2dca777a47a7055249922911a72b77b4600e8ebc5d92340f91bbbec4fde3a7a4a890ef2a4d17d9abbe94a6c2fd6cdc602

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Carlos Augusto Cardoso Passos (carloaugustocp@gmail.com)

Data/Hora: 06/03/2023 - 14:23:00, IP: 131.255.23.157, Geolocalização: [-20.359188, -40.308449]

[SHA256]: 65ebe890e9a1b5671a463ae19dead27e928681f3905c9944f00851282bfff9b



ASSINADO - Cristiano Stefano Mucsi (csmucsi@ipen.br)

Data/Hora: 07/03/2023 - 10:52:34, IP: 200.136.52.137

[SHA256]: ab8d8821280a5e50739a2e5467cbe2095fb6b328d1f0eb193aab0d2c1bd4bf03



ASSINADO - Estéfano Aparecido Vieira (estefanovieira@ifes.edu.br)

Data/Hora: 06/03/2023 - 21:29:53, IP: 179.217.4.120, Geolocalização: [-20.281882, -40.292094]

[SHA256]: 104edf513f9262e33b04ea3b14cdd2a710a41c04b9bee9827daf63b2019d8f3e



ASSINADO - Jesualdo Luiz Rossi (jelrossi@ipen.br)

Data/Hora: 27/03/2023 - 15:33:49, IP: 200.136.52.200

[SHA256]: 07a531e2315cfe77917ded4a0275affa6c36ce41fd419c5dd7ad297f166ae9d8



ASSINADO - Márcio Ferreira Martins (marcio.martins@ufes.br)

Data/Hora: 06/03/2023 - 14:47:10, IP: 191.57.8.80

[SHA256]: 3f507b897b4f4a68b88a265018e6b9af543921b50283c63b4f902e1aa03eaf25



Histórico de eventos registrados neste envelope

27/03/2023 15:33:49 - Envelope finalizado por jelrossi@ipen.br, IP 200.136.52.200
27/03/2023 15:33:49 - Assinatura realizada por jelrossi@ipen.br, IP 200.136.52.200
27/03/2023 15:33:40 - Envelope visualizado por jelrossi@ipen.br, IP 200.136.52.200
07/03/2023 10:52:34 - Assinatura realizada por csmucsi@ipen.br, IP 200.136.52.137
07/03/2023 10:52:30 - Envelope visualizado por csmucsi@ipen.br, IP 200.136.52.137
06/03/2023 21:29:53 - Assinatura realizada por estefanovieira@ifes.edu.br, IP 179.217.4.120
06/03/2023 21:26:00 - Envelope visualizado por estefanovieira@ifes.edu.br, IP 179.217.4.120
06/03/2023 14:47:10 - Assinatura realizada por marcio.martins@ufes.br, IP 191.57.8.80
06/03/2023 14:23:00 - Assinatura realizada por carloaugustocp@gmail.com, IP 131.255.23.157
06/03/2023 14:22:58 - Envelope visualizado por carloaugustocp@gmail.com, IP 131.255.23.157
06/03/2023 14:11:07 - Envelope registrado na Blockchain por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106
06/03/2023 14:11:06 - Envelope encaminhado para assinaturas por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106
06/03/2023 14:09:28 - Envelope criado por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106

Aos meus pais, Remilson e Glória, e meu esposo Hélio, por sempre acreditarem no meu potencial, sem vocês nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo, FAPES, pelo financiamento da bolsa de doutorado.

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

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos pelos ensinamentos, incentivo, paciência e confiança ao longo desses anos.

Aos professores Dr. Jesualdo Luiz Rossi, Dr. Cristiano Stéfano Mucsi, Dr. Marcio Ferreira Martins e Dr. Estéfano Aparecido Vieira por aceitarem o convite de participar dessa banca de doutorado.

A todos os meus colegas de laboratório, pela enorme parceria ao longo desses anos.

Ao professor Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pelo incentivo diário e pela realização das medidas de susceptibilidade magnética ac.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins - Luccar, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise (EDS).

Ao MSc. Carlos Alberto Rosa Neto, técnico do Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais - TRICORRMAT - UFES, pelo suporte na caracterização metalográfica e nos ensaios de dureza.

Ao prof. Dr. Elson Silva Galvão do Núcleo de Pesquisa em Qualidade do Ar da Ufes, pelo apoio no ensaio de fluorescência de raios X.

À minha família e principalmente ao meu esposo, pelo total apoio e compreensão durante essa jornada.

RESUMO

Cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica são amplamente estudadas no meio científico, isso devido a possibilidade de sua utilização em diversas aplicações tecnológicas. Entretanto, durante sua aplicação, o supercondutor é inserido em líquidos criogênicos sob forte campo magnético e alta corrente elétrica de transporte, que podem induzir tensões eletromagnéticas e termomecânicas, bem como deformações associadas ao ciclo térmico, o que pode reduzir o desempenho da mesma. Assim, com o objetivo de melhorar as características mecânicas da cerâmica, mantendo as propriedades supercondutoras, foram produzidos uma série de compósitos (100-x) AISI 316L/x SmBa₂Cu₃O_{7-δ} e (100-x) SmBa₂Cu₃O_{7-δ}/x Alumínio (x= 40 e 50%, em massa), através de reação no estado sólido.

A série de compósitos (100-x) AISI 316L/x SmBa₂Cu₃O_{7-δ} foi caracterizada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), dureza e suscetibilidade magnética. A análise microestrutural indicou a formação de aço inoxidável e de cerâmica supercondutora, bem como a formação de fases espúrias, como óxido de cobre e ferro. Analisando as propriedades magnéticas das amostras produzidas, verificou-se que as mesmas apresentaram um sinal de suscetibilidade magnética ac com transição supercondutora em $T_c \approx 90$ K. Através dos ensaios de dureza e utilizando modelos matemáticos experimentais, verificou-se que os compósitos apresentaram um comportamento elástico superior à cerâmica pura.

Os resultados da análise microestrutural dos compósitos da série (100-x) SmBa₂Cu₃O_{7-δ}/x Alumínio indicaram que a adição de partículas de Al não alterou a estrutura cristalina da fase Sm-123. Além disso, medidas de suscetibilidade magnética ac das amostras revelaram que os compósitos possuem temperatura de transição supercondutora $T_c \approx 92$ K, similar à cerâmica pura. A análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS) e os mapas de distribuição elementar das amostras indicaram que as partículas de Al precipitaram nos contornos de grão da cerâmica Sm-123. Portanto, esses resultados demonstram que a adição de alumínio melhorou a tenacidade da cerâmica Sm-123 e não afetou suas propriedades supercondutoras.

ABSTRACT

The electrical, mechanical, and magnetic properties of superconducting ceramics have been investigated targeting technological applications. However, there are still technological challenges to be solved to enable its use on a large scale. Considering this scenario, in order to increase the mechanical properties of the bulk superconducting ceramic $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a series of composites of stainless steel (100-x) AISI 316L + x $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and (100-x) $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ + x Al were prepared by solid state reaction method.

The (100-x) AISI 316L + x $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (MEV), hardness and magnetic susceptibility measurements. The microstructural analysis indicated the formation stainless steel with the presence of superconducting ceramics along their grain boundaries. Samples prepared without post-oxygenation, in the bulk form, presented ac magnetic susceptibility signal with superconducting transition at $T_c \approx 90\text{K}$.

Samples of (100-x) $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ + x Al composites were also prepared by the solid-state reaction method. All samples were characterized by X-ray diffraction, magnetic susceptibility, scanning electron microscopy, relative density, and Vickers microhardness measurements. The results of microstructural analysis indicated that the addition of Al particles did not alter the crystal structure of the Sm-123 phase. Furthermore, ac magnetic susceptibility measurements of the samples revealed that the onset of the transition to the superconducting state of the composites are $T_c \approx 92\text{K}$. However, the superconducting transitions of the composite samples showed a broadening as a result of the proximity and disorder effect. Energy dispersive spectrometry (EDS) analysis and elemental distribution maps of the composite samples indicated that Al nanoparticles precipitated at the grain boundaries of Sm-123 ceramics. Finally, the Vickers microhardness values decreased with the addition of Al.

These results demonstrate that the stainless steel and aluminum addition has improved the toughness of Sm-123 ceramic and it did not affect their superconducting properties.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Efeito da pressão de compactação na fração de densidade a verde do alumínio puro (Al) e algumas de suas ligas, Al-Cu (2xxx), Al-Zn (7xxx) e Al-Si, com o aço inoxidável AISI 316 (SS316).....23
- Figura 2 Desenho esquemático da redução da energia interfacial total, no qual ocorre via densificação e crescimento de grãos, os fenômenos básicos da sinterização de partículas.24
- Figura 3 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando o crescimento do pescoço entre partículas esféricas em contato durante o estágio inicial da sinterização. Nos futuros estágios, as ligações crescem, unindo as partículas. O espaço vazio é preenchido e assim o compacto é densificado.25
- Figura 4 Efeito dos parâmetros de processo, temperatura (T), pressão (P), tempo e tamanho da partícula (L), no processo de densificação durante a sinterização do material.28
- Figura 5 Diagrama de fases H-T. Comportamento dos supercondutores em relação ao campo crítico aplicado (H_c). (a) supercondutor do tipo I e do tipo II (b).30
- Figura 6 Desenho esquemático ilustrando a formação dos pares de Cooper. ...32
- Figura 7 Linha do tempo das descobertas de supercondutores. À direita, pode-se ver a temperatura de liquefação dos gases, em especial a do nitrogênio, temperatura na qual separa os supercondutores de alta e baixa temperatura crítica. Os cupratos são dispostos como losangos azuis, os supercondutores à base de ferro como quadrados amarelos, os óxidos de magnésio e supercondutores originais (BCS) são representados como círculos verdes, os Férmions pesados por estrelas verdes, os alótropos de carbono por triângulos vermelhos e, os fulerenos por triângulos roxos.....33
- Figura 8 Estrutura cristalina da cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ indicando os planos e cadeias de Cu-O, com estrutura cristalina ortorrômbica.35
- Figura 9 Influência da substituição através de solução sólida de íons Sm^{3+} por íons Ba^{2+} (x) no composto $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (a) na resistência elétrica e (b) na temperatura de transição crítica.....36
- Figura 10 Diagrama de fases da série $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ em ar (pressão parcial de oxigênio de 0,21 bar). A linha tracejada vermelha indica a solução sólida para $x = 0$. A nomenclatura numeral significa o número de moles de cada elemento, na ordem SmBaCu (ex: 211= $Sm_2Ba_1Cu_1O_5$).38
- Figura 11 Diagrama de fases da série $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (a) diagrama comparando a região de homogeneidade, fases coexistentes e temperatura de reação utilizando atmosfera de ar (pressão parcial de oxigênio de 0,21 bar) - linhas cheias - e reduzindo a pressão parcial para 0,1bar (linhas pontilhadas). (b) Influência da pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de reação.....39
- Figura 12 Representação esquemática correlacionando o tipo de material utilizado para produção do compósito com o tipo de compósito produzido. Os vértices do triangulo simboliza 100% do material.40

Figura 13	Curvas de resistência elétrica versus a temperatura dos compósitos Fe/Y123 com 2% de Fe ($\phi = 0,02$) sinterizados nas temperaturas de 810 °C (Amostra A), 820 °C (amostra B) e 850 °C (amostra C) e com 4,5% de ferro ($\phi = 0,045$) sinterizado em 950 °C (amostra D).....	44
Figura 14	Imagens de elétrons secundários obtidas através de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos Y-123 + xBZO para (a) x=0, (b) x=2, (c) x=4, (d) x=6, (e) x=10, mostrando que a formação dos compósitos favoreceu a densificação, comparando-se à cerâmica Y-123 pura.	45
Figura 15	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para os compósitos YBCO + xBZO (x = 0,0, 2,0, 4,0, 6,0 e 10,0%, em massa). O ajuste linear da resistividade na faixa de temperatura 150-250 K, extrapolada para 0 K dá a inclinação da resistividade (dp/dT) e resistividade residual (ρ_0) (b) Derivada da resistividade na temperatura para compósitos YBCO + xBZO (x = 0,0, 2,0, 4,0, 6,0 e 10,0%, em massa).	46
Figura 16	(a) Medida de magnetização M versus temperatura, durante resfriamento das amostras de cerâmica pura e dos compósitos sinterizados em 300, 600, 800, 900 e 1000 °C. (b) Variação de magnetização $\Delta M = M_{62\text{ K}} - M_{50\text{ K}} $ onde $M_{62\text{ K}}$, $M_{50\text{ K}}$ são as magnetizações medidas em 62 K, 50 K, respectivamente.....	48
Figura 17	Imagens de elétrons secundários obtida através de microscopia eletrônica de varredura, MEV, das amostras de Y-123 e compósitos sinterizados em 300, 800 e 1000 °C.	48
Figura 18	Variação da dureza Vickers com a carga de penetração para os compósitos de matriz de Y-123 com adição de nanoplaquetas de grafeno (GnPs).	50
Figura 19	Gráfico experimental tridimensional (t, ϕ , T) para um compósito de matriz de Bi-2223 com adição de aço inoxidável. onde t é o tempo de sinterização, ϕ a fração volumétrica de aço e T a temperatura de sinterização. Os pontos pretos ($P > 0$) representam as amostras em que a fase supercondutora ainda existe após a sinterização. O critério de existência $P > 0$ é: presença simultânea de picos de Bragg de raios X e existência de um sinal de levitação.	51
Figura 20	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de compósito Bi-2223/aço para $\phi = 2\%$, em volume, sinterizado à 780 °C durante 24 min.....	52
Figura 21	Curvas tensão x deformação por compressão (a) amostras com $\phi = 2, 4$ e 8% em volume, sinterizadas em 790 °C por 24 h. (b) amostras com $\phi = 2\%$ sinterizadas em 790 °C por 2 h, 24 h e 30 h.	53
Figura 22	Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X (a) com aproximação em 3000 X da região indicada com seta (vermelha) (b). EDS em linha da região aproximada (c) do ponto A ao ponto B. O ponto C em destaque representa a fronteira entre o grão de aço 316L e o grão da perovskita SYCRO. (d) Gráfico de quantidade em função da distância percorrida pela linha. A linha verde mostra a composição do Re, azul do Y e vermelho do Sr. Os pontos A, B e C são os pontos destacados na Figura (c).	54
Figura 23	Compósito supercondutor estrutural composto por duas amostras de cerâmica de Gg-123 reforçadas com um anel de 3 mm de aço inoxidável AISI 304 e unidas por resina epóxi.	56

Figura 24	Estrutura esquemática do compósito de cerâmica supercondutora $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, reforçada com Ag e aço inoxidável.....	57
Figura 25	Dispositivo para verificar o sinal supercondutor das amostras sinterizadas. A amostra fica imersa em nitrogênio líquido e é colocada perto de um ímã pendurado por um cabo leve. Se a amostra for supercondutora, ela expulsa do seu interior o campo magnético, assim o ímã é repelido e o pêndulo sofre um deslocamento, saindo da sua posição de repouso. Com uma escala de fundo e um segundo pêndulo de referência que permanece sempre na vertical, é possível medir o ângulo de deslocamento e calcular a força de repulsão.	63
Figura 26	Esquema do aparato experimental desenvolvido para medição de susceptibilidade magnética.	65
Figura 27	Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura do pó de aço inoxidável AISI 316L mostrando partículas esféricas, morfologia típica de pós obtidos por processo de atomização a gás.	68
Figura 28	Distribuição do diâmetro de ferret das partículas de pó de aço inoxidável, obtida por análise de imagens digital utilizando o programa Image J. A curva de distribuição de tamanho foi obtida utilizando a função Gama.	68
Figura 29	Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura do pó de cerâmica Sm-123 mostrando partículas aglomeradas e irregulares, morfologia típica de pós higroscópicos obtidas por processo mecânico.	69
Figura 30	Distribuição do diâmetro de ferret das partículas de cerâmica Sm-123, obtida por análise de imagens digital utilizando o programa Image J. A curva de distribuição de tamanho foi obtida utilizando a função Gama.	70
Figura 31	Difratograma de raios X dos materiais de partidas, (a) Aço AISI 316L, destacando os principais planos de difração, relativos à fase austenítica (γ) e (b) Cerâmica Sm-123 na fase ortorrômbica, destacando os principais planos de difração.	71
Figura 32	Difratograma de raios X dos compósitos (100-x) 316L + x Sm-123 (x= 40 e 50%, em massa) produzidos através da rota 1 (a) e com (x= 40, 50 e 60%, em massa), produzidos através da rota 3 (b). Os picos relativos à matriz de aço foram identificados com o símbolo (*), os picos relativos à cerâmica supercondutora foram identificados com o símbolo (#) e as outras fases formadas foram identificadas pelo símbolo (\$).	74
Figura 33	Amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x = 40, 50 e 60%, em massa) produzidas através da rota 3 de sinterização apresentando muitas trincas.	75
Figura 34	Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura. (a) Aço 316L sinterizado, (b) Compósito metal-cerâmico (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 50%. A seta branca indica os grãos de cerâmica.....	76
Figura 35	Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura com a técnica de elétrons retroespalhados dos compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 produzidos através da rota 1 de sinterização. (a) x = 40% e (b) x= 50%. Aumento de 1000x.	78
Figura 36	Mapa de EDS do compósito (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 40%, em massa, produzido através da rota 1 de sinterização.	79

Figura 37	Mapa de EDS do compósito (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 50%, em massa, produzido através da rota 1 de sinterização.	80
Figura 38	Análise de EDS realizada ao longo da linha amarela do compósito (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 40%, em massa, produzido através da rota 1 de sinterização. O ponto B simboliza o início do grão de aço inoxidável e as linhas coloridas do gráfico, a quantidade dos elementos Fe, Cr, Ni, Sm, Ba, Cu e O ao longo da linha amarela.	81
Figura 39	Medidas de susceptibilidade magnética ac das amostras de compósito (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 40 e x = 50%, em massa.	82
Figura 40	Medidas de dureza Vickers realizadas com aumento de carga dos compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x = 40, 50, 100%, em massa).	84
Figura 41	Curvas Ln(F) x Ln(d) para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x = 40, 50 e 100%, em massa), Lei de Meyer.	86
Figura 42	Curvas F x d ² para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x=40, 50 e 100%, em massa), modelo de Hays e Kendall (HK).	87
Figura 43	Curvas F/d x d para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x=40, 50 e 100%, em massa), modelo PSR.	89
Figura 44	Curvas F ^{0,5} x d _m para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x=40, 50 e 100%, em massa), modelo EPD.	90
Figura 45	Imagem do pó de alumínio comercial obtido através de microscopia eletrônica de varredura.	95
Figura 46	Distribuição do diâmetro de Ferret das partículas de pó de alumínio, obtida por análise de imagens digital utilizando o programa Image J. A curva de distribuição de tamanho foi obtida utilizando a função Gama.	96
Figura 47	Padrões de difração de raios X do alumínio puro, cerâmica Sm-123 e compósitos (100-x)SmBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /(x)Al (x = 40, 50, 60%, em massa). O símbolo (*) identifica os picos de difração de alumínio e o símbolo (#) está relacionado aos picos de difração de cerâmica Sm-123.	97
Figura 48	Padrões de difração de raios X (100-x) SmBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /(x)Al compósitos (x = 0, 40, 50, 60% em massa). O símbolo (*) identifica os picos de difração de alumínio e o símbolo (#) está relacionado aos picos de difração de cerâmica Sm-123. (b) pico de maior intensidade relativa da cerâmica Sm123, plano (103) (c) Pico com maior intensidade relativa do alumínio, plano (111).	98
Figura 49	Medições de suscetibilidade magnética dos compósitos (100-x) SmBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /(x)Al (x=40, 50, 60% em massa). Campo magnético H _a = 5 A/m e frequência v = 448 Hz.	100
Figura 50	Imagens da microestrutura obtida através de microscopia eletrônica de varredura da (a) cerâmica Sm-123 e (b, c, e d) dos compósitos (100-x) SmBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /(x)Al x= 40, 50, 60%, em massa, respectivamente.	102
Figura 51	Mapa de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da amostra com x = 40%, em massa, mostrando a distribuição do Al, Sm, Ba e Cu.	105
Figura 52	Mapa de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da amostra com x = 50%, em massa, mostrando a distribuição do Al, Sm, Ba e Cu.	106

Figura 53	Mapa de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da amostra com $x = 60\%$, em massa, mostrando a distribuição do Al, Sm, Ba e Cu.	107
Figura 54	Gráfico em linha mostrando a densidade das amostras dos compósitos $(100-x)\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$ ($x=40, 50, 60\%$, em massa) e colunas representando a densidade relativa (o valor da densidade desejada foi calculada utilizando a regra da adição).	108
Figura 55	Resultados de dureza Vickers dos compósitos $(100-x)\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$ ($x=40, 50, 60\%$, em massa) utilizando-se cinco penetrações com carga de 2 kgf, aplicada por 30 s.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do aço AISI 316L em pó fornecida pelo fabricante.	61
Tabela 2. Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados por uma função gama.....	69
Tabela 3. Comparação dos resultados obtidos de dureza e densidade entre os aços sinterizados, bem como os principais parâmetros de sinterização de cada rota.	72
Tabela 4. Resumos dos dados ajustados pelos modelos através dos dados experimentais de dureza Vickers.	86
Tabela 5. Comparação dos resultados de dureza, em GPa, obtidos experimentalmente e corrigido pelos modelos.	91
Tabela 6. Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados por uma função gama.....	96
Tabela 7. Resultados do ensaio de susceptibilidade magnética compósitos $(100-x)\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$	101

SUMÁRIO

2	INTRODUÇÃO	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	ASPECTOS GERAIS DA SINTERIZAÇÃO	20
3.1.1	Mistura dos pós	20
3.1.2	Compactação	21
3.1.3	Sinterização	23
3.1.4	Variáveis que afetam o processo de sinterização	26
3.2	HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE	28
3.3	CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA (HTSC)	34
3.3.1	$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	35
3.4	COMPÓSITOS	40
3.5	COMPÓSITOS SUPERCONDUTORES	41
3.5.1	Compósitos supercondutores reforçados por partículas	42
3.5.2	Compósitos supercondutores estruturais	55
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	59
4.1	PRODUÇÃO DA CERÂMICA	59
4.2	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS (100-X) 316L + X Sm-123	60
4.2.1	Definição da rota de sinterização	60
4.2.2	Produção dos compósitos (100-x) 316L + x Sm-123	61
4.3	PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS (100-X) X Sm-123 + X Al	62
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	62
4.4.1	Levitação magnética	62
4.4.2	Difração de raios X	64
4.4.3	Caracterização microestrutural	64
4.4.4	Susceptibilidade magnética	64
4.4.5	Densidade Aparente	65
4.4.6	Dureza Vickers	65

5	OBTENÇÃO DO COMPÓSITO (100-X) AISI 316L + X Sm-123	67
5.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1.1	Caracterização dos pós de partida	67
5.1.2	Caracterização dos aços sinterizados	71
5.1.3	Caracterização dos compósitos	72
5.1.3.1	Levitação magnética	72
5.1.3.2	Difração de raios X	73
5.1.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
5.1.3.4	Susceptibilidade magnética	81
5.1.3.5	Dureza Vickers	83
5.2	CONCLUSÃO PARCIAL	92
6	OBTENÇÃO DO COMPÓSITO (100-X) Sm-123 + (X) Al	94
6.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
6.1.1	Caracterização dos pós de partida	95
6.1.2	Caracterização dos compósitos	96
6.1.2.1	Difração de raios X	96
6.1.2.2	Susceptibilidade magnética	99
6.1.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	101
6.1.2.4	Dureza Vickers	108
6.2	CONCLUSÃO PARCIAL	110
7	CONCLUSÃO	111
8	SUGESTÃO DE PROJETOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS	113
	Apêndice I	121

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a comunidade científica tem dado atenção considerável ao estudo de cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica da família $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($RE = Y, Eu, Gd, Nd$ e Sm). Isso ocorre porque esses materiais são candidatos à diversas aplicações tecnológicas como, por exemplo, em sistemas de limitadores de corrente de falta supercondutor (LCFS), levitação magnética, *flywheels*, cabos de transmissão de energia e máquinas elétricas [1,10].

A maioria da literatura publicada tem como foco a cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) investigando exaustivamente suas propriedades e buscando desenvolver protótipos para aplicações tecnológicas. Porém, algumas pesquisas indicam que substituindo o ítrio por outros elementos terras raras (RE), formando a família $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, pode-se obter propriedades interessantes para essas aplicações.

Por exemplo, o composto $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Sm-123) possui maiores valores de densidade de corrente críticos e capacidade de aprisionamento de campo magnético em baixas temperaturas [1-4], quando comparado à cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Pode-se destacar também que a cerâmica Sm-123 é potencialmente atraente para uma melhor compreensão dos mecanismos de fixação de fluxo e para aplicações como dispositivos eletrônicos [5].

De modo geral, existem ainda desafios para aplicações em larga escala para supercondutores da família $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Embora as técnicas de produção das cerâmicas tenham evoluído nas últimas décadas, estes materiais não são totalmente adequados para aplicações em fitas ou cabos, devido às suas propriedades mecânicas inadequadas, baixa condutividade térmica e alta resistividade elétrica à temperatura ambiente [11-13]. Assim, sua utilização só foi possível porque houve um esforço considerável na área de ciências dos materiais dos supercondutores tipo *bulk* desenvolvendo tecnologias para utilizá-los efetivamente em aplicações de engenharia.

Durante sua utilização, o material supercondutor é inserido em líquidos criogênicos sob forte campo magnético e alta corrente elétrica de transporte. Isto pode induzir tensões eletromagnéticas e termomecânicas, bem como deformações associadas

ao ciclo térmico, o que pode reduzir o desempenho da cerâmica supercondutora [7,8].

Especificamente no caso de limitadores de corrente de falta (LCFS), o principal problema é que as cerâmicas policristalinas apresentam uma baixa homogeneidade de tamanho de grãos e presença de zonas fracas (*weak zones*) na região dos contornos de grão, o que leva a formação de baixos valores de corrente e temperatura crítica. Em outras palavras, sob uma condição de falha no circuito que o dispositivo protege, há dissipação de energia quando a corrente de transporte passa por estas zonas fracas [9, 10]. Esta energia pode causar danos permanentes ao material supercondutor. Consequentemente, este efeito reduz o desempenho do dispositivo LCFS [9,10].

Um problema similar ocorre quando a cerâmica supercondutora policristalina maciça (*bulk*) é magnetizada [11]. Nesta situação, pode ocorrer movimento de fluxo magnético dentro da amostra durante o decréscimo do campo magnético externo aplicado. A movimentação dos fluxóides gera uma quantidade de calor significativa [9,10]. A consequência é instabilidade térmica da cerâmica o que afeta no seu desempenho de aprisionamento de vórtices.

Outra limitação da cerâmica do tipo *bulk* está relacionada às propriedades mecânicas. Independentemente do processo de sinterização da cerâmica supercondutora, sua microestrutura contém vazios e micro trincas e, como consequência, o material cerâmico é frágil e quebradiço [12,13]. Ou seja, a cerâmica possui baixa resistência à tração e baixa tenacidade. Quando uma cerâmica supercondutora é submetida a campo magnético, forças intensas, de natureza trativa (força de Lorentz), atuam na cerâmica, o que eventualmente pode levar a uma falha mecânica [12-15]. O resultado é uma grande variação de aprisionamento de campo magnético [11-14].

Então como solucionar tais problemas? Uma estratégia para contornar estas limitações é combinar a cerâmica supercondutora com um outro material com as propriedades físicas ou químicas desejadas, obtendo-se um compósito supercondutor. O compósito consiste em um material multifásico que exhibe uma

proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, obtendo-se uma melhor combinação de propriedades.

Assim, o objetivo desse trabalho foi melhorar as propriedades mecânicas e térmicas da cerâmica supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para tanto, desenvolveu-se um compósito particulado com matriz de aço inoxidável AISI 316L adicionando-se frações mássicas da cerâmica supercondutora Sm-123 (ver Capítulo 6) e um outro compósito com matriz de cerâmica Sm-123 com a adição de frações mássicas de alumínio metálico (ver Capítulo 7). Para cada amostra produzida investigou-se as características microestruturais, magnéticas e de propriedades mecânicas, correlacionando-as.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPECTOS GERAIS DA SINTERIZAÇÃO

A sinterização é uma técnica de processamento usada para produzir materiais com densidade controlada a partir de pós metálicos e/ou cerâmicos por meio da aplicação de energia térmica [16].

Basicamente, os processos de sinterização podem ser divididos em dois tipos: sinterização em estado sólido e sinterização em fase líquida. A sinterização em estado sólido ocorre em uma temperatura em que nenhum dos elementos presentes atinge seu ponto de fusão. Já a sinterização por fase líquida, forma-se uma pequena quantidade de fase líquida, com rápido adensamento inicial.

Os processos de estado sólido e fase líquida tem a capacidade de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo, pode-se obter uma estrutura de porosidade controlada. Entretanto, o fechamento total dos poros só pode ser obtido por meio da sinterização por fase líquida [16].

O processo de fabricação através de sinterização pode ser dividido em três fases: mistura dos pós, compactação e sinterização.

2.1.1 Mistura dos pós

Em especial, para compactos contendo mais de dois tipos de pós, a homogeneidade da mistura de pó é de primordial importância, pois garante homogeneidade nas propriedades químicas e físicas do produto final. Essa mistura pode ser realizada manualmente ou através de misturadores mecânicos ou moinhos.

A forma e tamanho dos pós também são fatores que têm uma influência significativa nas propriedades do produto final, pois induz o comportamento do pó durante as etapas de compactação e de sinterização.

Quanto à forma, partículas com superfície mais rugosa produz compactos verdes com maior resistência mecânica, uma vez que há mais locais disponíveis para intertravamento mecânico. A reatividade química do pó também tenderá a

aumentar com o aumento da rugosidade da superfície, especialmente do tipo irregular [17].

Em relação ao tamanho, uma distribuição de tamanho de grão homogênea é sempre desejável, na medida em que melhora a densificação e conseqüentemente as propriedades mecânicas. A distribuição do tamanho da partícula do pó pode ser calculada a partir de medições de comprimento, diâmetro, área da seção transversal, volume, massa ou área de superfície. Essa medida pode ser realizada através de análise digital de imagens, espalhamento de luz a laser, análise de sedimentação ou outras técnicas. Os pós são então distribuídos em tamanho, sendo calculado seu ponto médio, isso é, o tamanho em que a metade das partículas são maiores e metade menores, ocorrendo no ponto de 50% em uma distribuição acumulativa de tamanhos de partículas [18].

A técnica de produção do pó também influencia diretamente nas características físicas do mesmo. A escolha dessa irá variar conforme as propriedades físico-químicas do material a ser processado e o custo de produção. Partículas geradas por cominuição ou moagem tendem a serem grandes, irregulares e impuras em contraste com pós obtidos por técnicas mais modernas. Em geral, pós metálicos são produzidos através do processo de atomização. Esse processo pode ser realizado em água, produzindo pós de forma irregular, com superfícies oxidadas e ásperas ou por via gasosa, produzindo partículas esféricas e lisas [17]. Já os processos químicos para a produção de pós envolvem os tratamentos de oxidação, precipitação e decomposição química de um composto, produzindo pós com uma grande variedade nas suas propriedades.

2.1.2 Compactação

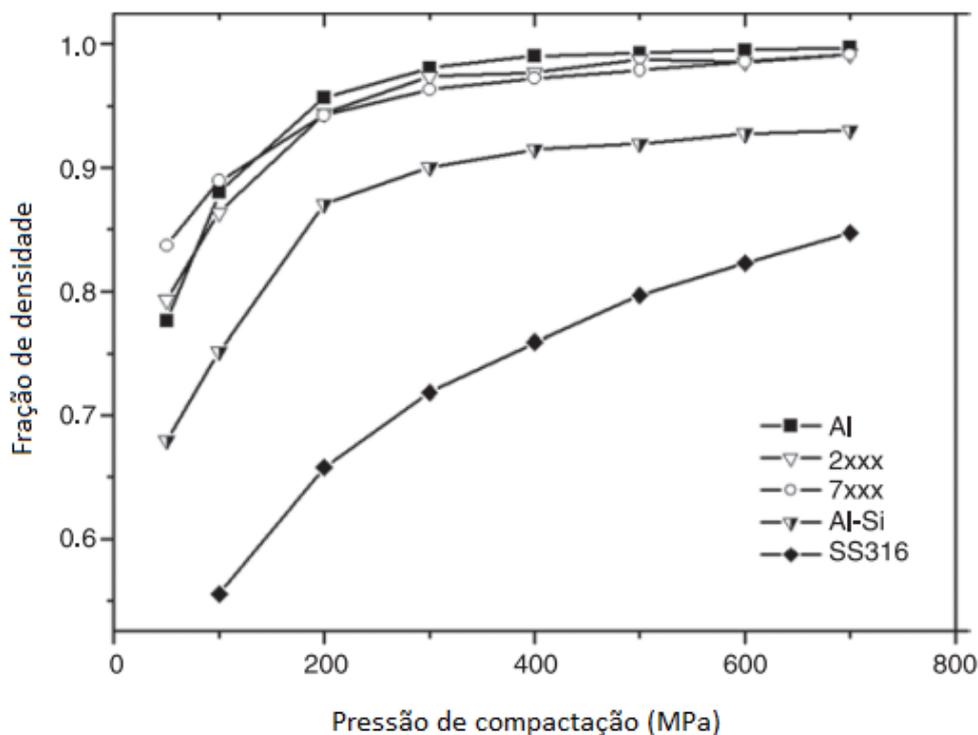
Após os pós serem misturados homogeneamente, os mesmos devem ser compactados à verde. A prensagem uniaxial é a técnica de compactação padrão em metalurgia do pó. Normalmente, o pó solto é alimentado na cavidade de uma matriz e punções superior e/ou inferior aplicam pressão ao pó, formando um compacto verde, que é então ejetado [19]. Nesta etapa é possível fornecer adequadamente alta densidade a verde e forma bem definida à peça. Além da

resistência a verde, a porosidade final da peça pode ser afetada pelo processo de compactação.

Quando a pressão é aplicada ao pó, a densidade aumenta pelo deslizamento e deformação das partículas. No entanto, a taxa de densificação diminui com o aumento da pressão. Isso ocorre, pois, a resistência à compactação aumenta na medida que os poros são eliminados e os contatos das partículas aumentam de tamanho [18]. Durante a prensagem, as partículas inicialmente se reorganizam deslizando e escorregando uma sobre as outras. Subsequentemente, à medida que a pressão aumenta, as partículas se interligam. Se o material for dúctil, ocorre deformação plástica nos contatos das partículas para formar faces planas. Com pressões mais altas, as partículas endurecem e se tornam mais resistentes a deformações adicionais. Assim, a deformação contínua requer pressões cada vez mais altas para deformar ainda mais as partículas, progressivamente mais duras. Já os materiais frágeis, que não apresentam deformação plástica, fraturam e seus fragmentos são então reempacotados, limitando a densificação em altas pressões [18]. Portanto, alta densificação a verde requer altas pressões de compactação, o que geralmente excede a resistência da maioria dos materiais utilizados para fabricação das ferramentas e moldes.

Partículas macias deformam-se facilmente na compactação dando uma densidade relativamente mais alta. A Figura 1 mostra um comparativo da compressibilidade do alumínio puro (Al) e algumas de suas ligas, Al-Cu (2xxx), Al-Zn (7xxx) e Al-Si, com o aço inoxidável AISI 316 (SS316). Através da figura pode-se constatar uma característica, marcante no pó de alumínio, que é a sua excelente compressibilidade. Pó de alumínio atomizado a ar pode ser compactado a mais de 90% de densidade teórica a 165 MPa, enquanto pressões superiores a 700 MPa são necessárias para atingir densidade semelhante para pó à base de ferro [19].

Figura 1 Efeito da pressão de compactação na fração de densidade a verde do alumínio puro (Al) e algumas de suas ligas, Al-Cu (2xxx), Al-Zn (7xxx) e Al-Si, com o aço inoxidável AISI 316 (SS316).



Fonte: Adaptado de [19].

Pressões de compactação não uniformes, atrito na parede do molde e/ou tensões internas durante a prensagem podem resultar em variações de densidade a verde, levando a variações dimensionais e de propriedades mecânicas na peça sinterizada [20]. Esses gradientes de densidade a verde podem ser minimizados por meio de design de peças e matrizes ou pela adição de lubrificantes [19].

Os lubrificantes usados são tipicamente à base de ácido esteárico e são misturados com o pó a um nível de entre 0,5 e 1,5% em massa. Este é então removido antes da sinterização em uma operação de pré-aquecimento, processo que é muitas vezes referido como queima, deslubrificação ou desparafinação.

2.1.3 Sinterização

A sinterização é o processo pelo qual um conjunto de partículas, compactadas sob pressão ou simplesmente confinadas em um recipiente, se ligam quimicamente em

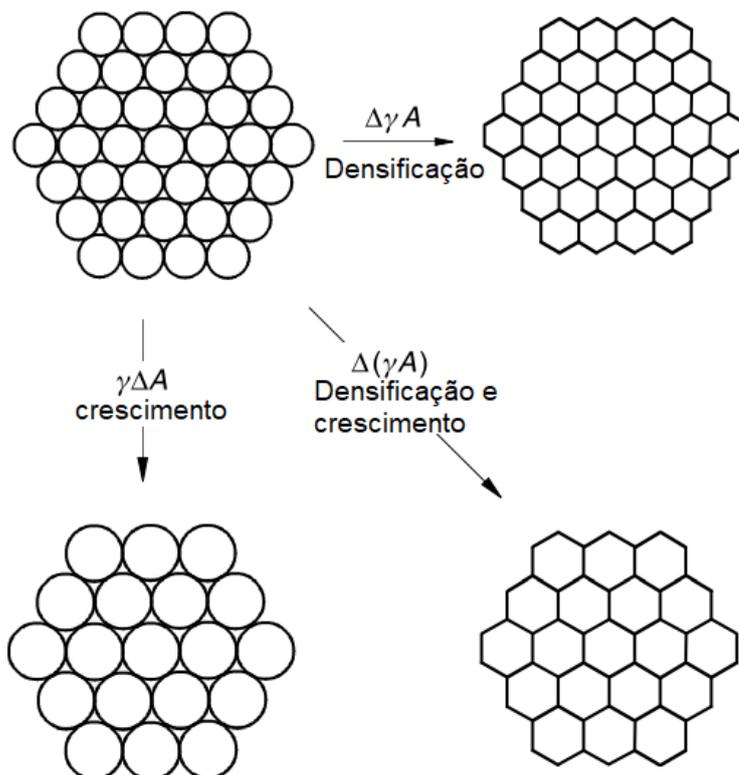
um corpo coerente sob a influência de uma temperatura elevada. A temperatura é geralmente abaixo do ponto de fusão do constituinte principal, sendo comumente utilizado 2/3 da temperatura de fusão. Neste processo, o tamanho e a estrutura dos poros ao redor das partículas também podem mudar, resultando em aumento da densidade [16-19].

A força motriz da sinterização é a redução da energia interfacial total. A energia interfacial total de um pó compacto é expressa como γA , onde γ é a energia específica da superfície (interface) e A é a área total da superfície (interface) do compacto. A redução da energia total pode ser expressa como [16]:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A \quad (1)$$

Onde, a variação na energia interfacial ($\Delta\gamma$) é devido à densificação e a mudança na área interfacial (ΔA) é devido ao crescimento do grão [16]. A Figura 2 mostra um desenho esquemático da redução da energia interfacial total, no qual ocorre via densificação e crescimento de grãos, os fenômenos básicos da sinterização.

Figura 2 Desenho esquemático da redução da energia interfacial total, no qual ocorre via densificação e crescimento de grãos, os fenômenos básicos da sinterização de partículas.

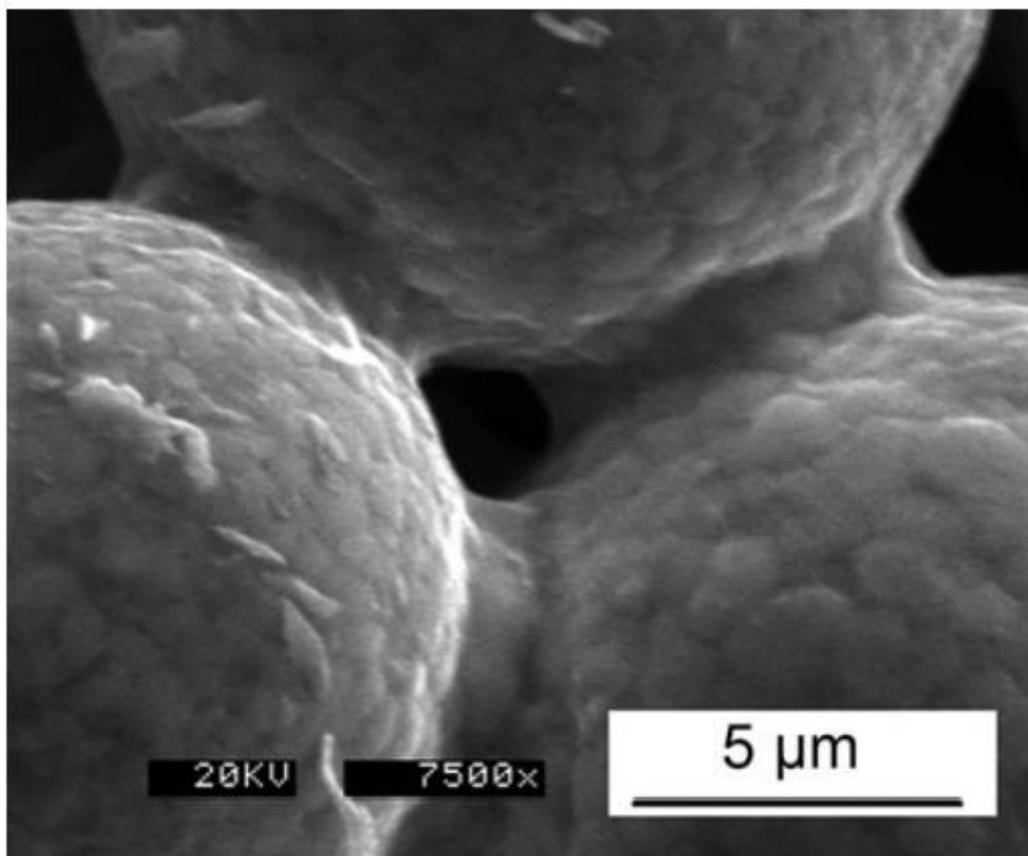


Fonte: Adaptado de [16].

A densificação ocorre, pois a alta temperatura induz o movimento atômico aleatório, aproximando as partículas e atuando gradualmente para reduzir a energia da superfície. O mecanismo de sinterização é complexo e pode ser alterado conforme a forma da partícula. Contudo, pode-se simplificá-lo utilizando um modelo de sinterização entre partículas esféricas de mesmo tamanho. Inicialmente o material compactado é composto por partículas esféricas que estão em contato. Com a elevação da temperatura, inicia-se a ligação entre as partículas sólidas e formação do pescoço. Em um estágio intermediário a curvatura do pescoço diminui, isolando os poros. A partir desse momento o crescimento dos grãos se torna um evento importante, os poros são então eliminados ou parcialmente eliminados [18].

A Figura 3 apresenta uma imagem de microscópio eletrônico de varredura mostrando as ligações formadas entre partículas esféricas durante a sinterização.

Figura 3 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando o crescimento do pescoço entre partículas esféricas em contato durante o estágio inicial da sinterização. Nos futuros estágios, as ligações crescem, unindo as partículas. O espaço vazio é preenchido e assim o compacto é densificado.



Fonte: [18].

Os mecanismos de transporte de massa ocorrem através do processo de difusão, que levam ao crescimento de contatos entre partículas sólidas [16-18]. O movimento atômico difusivo é sensível à temperatura, sendo que a taxa de difusão se comporta da seguinte forma:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{Q}{RT} \right] \quad (2)$$

Onde D é a taxa de difusão (m^2/s), D_0 a constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s), Q a energia de ativação para a difusão (J/mol ou eV/átomo), isto é, energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta (K).

A difusão é possível através do movimento ao longo da rede cristalina, na superfície e ao longo dos contornos de grão, sendo este último mais importante para a densificação. Para sinterização no estado sólido, a variação da energia superficial está relacionada com a substituição das interfaces sólido/poro por interfaces sólido/sólido. Considerando o poro como uma região de grande acúmulo de vacâncias, somente a difusão de matéria dos contornos de grão e deslocamentos para os pescoços leva à aniquilação da vacância, redução da distância centro a centro das partículas e densificação [16].

2.1.4 Variáveis que afetam o processo de sinterização

As principais variáveis que afetam o processo de sinterização e conseqüentemente a microestrutura final no material sinterizado podem ser divididas em duas categorias: variáveis relacionadas a matéria prima e variáveis de processo.

As variáveis relacionadas às matérias-primas influenciam na compressibilidade e sinterabilidade do pó (densificação e crescimento de grãos) e incluem principalmente a composição química, tamanho, distribuição granulométrica e formato do pó. Em termos gerais, quanto menor e mais irregular (rugosa) for a partícula, melhor será sua sinterização. Isso ocorre, pois partículas menores possuem uma maior área interfacial, o que levará a um aumento na força motriz da sinterização. No entanto, a distribuição granulométrica do tamanho das partículas impacta diretamente no fator de empacotamento das mesmas, o que garante maior densificação final. Isso é, deve existir uma proporção ideal entre o tamanho das

partículas de forma com que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão preenchidos por partículas menores, e assim sucessivamente [16-18].

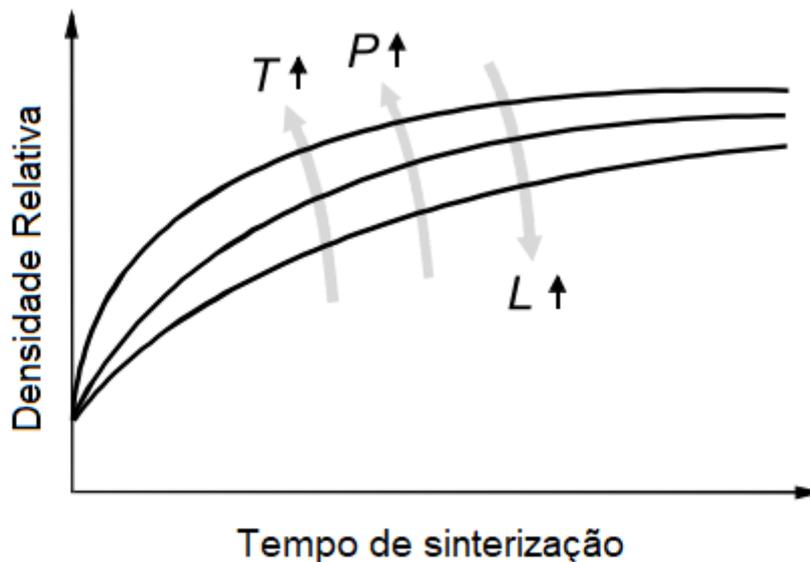
Sabendo que o mecanismo de transporte de massa na sinterização ocorre através de difusão, pode-se intuir que as variáveis que afetam seu processo são em sua maioria variáveis termodinâmicas, como temperatura, tempo, atmosfera, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento [16,17,21].

O efeito da temperatura é fundamental, visto que é o agente ativador do processo e de todas as reações e transformações que ocorrem na sinterização. O grau de sinterização também aumenta com o tempo, embora seu efeito seja menor comparado com a temperatura. A perda da força motriz com o aumento do tempo em qualquer temperatura é uma das razões através do qual é tão difícil remover toda a porosidade do sinterizado. Sendo assim, busca-se alcançar as propriedades desejadas na maior temperatura possível em um menor tempo de sinterização [17].

O controle da atmosfera também é essencial para a otimização dos resultados na sinterização de pós. Isso ocorre, pois certos materiais reagem em contato com a atmosfera em temperatura ambiente, fato que é intensificado com a elevação da temperatura. Assim, a utilização de atmosfera protetora deve-se principalmente para proteção contra oxidação do pó a ser sinterizado. Entretanto, em alguns casos pode ser desejado que átomos de gás da atmosfera de sinterização entrem no compacto de sinterização através de poros interconectados, difundindo-se e se ligando ao material [17].

A Figura 4 mostra esquematicamente a influência dos parâmetros de sinterização, temperatura (T), pressão (P), tempo e tamanho da partícula (L), no processo de densificação.

Figura 4 Efeito dos parâmetros de processo, temperatura (T), pressão (P), tempo e tamanho da partícula (L), no processo de densificação durante a sinterização do material.



Fonte: Adaptado de [16].

2.2 HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE

Em 1911, o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes [22] estudou o comportamento da resistividade dos materiais em baixas temperaturas, após ter liquefeito o hélio. Ele observou que para alguns materiais a resistividade caía abruptamente para zero em um intervalo estreito de temperatura. O primeiro material em que esse comportamento foi identificado foi o mercúrio (Hg) em 4,2 K, sendo essa temperatura denominada como temperatura de transição supercondutora (T_c). Os materiais que possuíam esse comportamento foram então classificados por Onnes como materiais supercondutores.

Em 1914, Onnes notou que existe um dado campo magnético acima do qual ocorre a perda da propriedade supercondutora que agora é denominado de campo magnético crítico (H_c). Assim, ao se aplicar um campo magnético externo H maior que H_c em materiais supercondutores, a supercondutividade é suprimida.

Após a descoberta de Onnes, iniciaram-se vários estudos em torno desses materiais. Levando à descoberta do fenômeno da supercondutividade em metais como chumbo e nióbio e suas ligas. Em 1933, os cientistas Walther Meissner e

Robert Ochsenfeld descobriram que a distribuição de um campo magnético aplicado ao material no estado supercondutor era sempre nula, independente das condições iniciais, isto é, mesmo que haja a aplicação de um campo magnético inicialmente na amostra. Esse fenômeno passou a ser conhecido e denominado como efeito Meissner [23].

Meissner e Ochsenfeld descobriram propriedades fundamentais do estado supercondutor. Os resultados indicaram que para um material ser considerado supercondutor deve apresentar duas características: resistividade elétrica nula e diamagnetismo perfeito, isto é, as linhas de fluxo magnético são excluídas espontaneamente do interior da amostra supercondutora. Este fenômeno ocorre devido a formação de correntes de blindagem superficiais que geram uma magnetização no sentido oposto ao campo magnético aplicado [23]. A supercondutividade passou também a ser considerada como um estado da matéria, sendo a transição para a fase supercondutora dependente da temperatura e do campo magnético crítico (H_c).

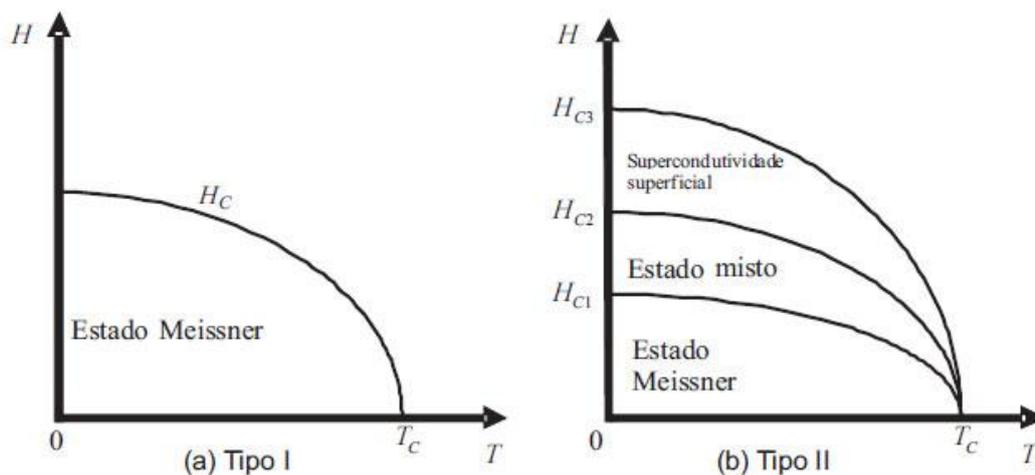
Em seguida F. London, em 1934, conseguiu descrever o efeito Meissner através da Teoria Eletromagnética. O principal pressuposto foi considerar que alguns elétrons no material se comportam de maneira normal, como elétrons livres, enquanto outros comportam-se de maneira anômala, os superelétrons [24].

Outro passo importante na tentativa de compreender o comportamento supercondutor foi dado pelos russos Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau em 1950 [25]. A teoria fenomenológica dos russos explicou as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o estado supercondutor. Uma das interpretações desta teoria foi a classificação do material supercondutor em relação ao campo magnético aplicado, veja a Figura 5.

Para os supercondutores do tipo I (Figura 5.a), a temperatura de transição para o estado supercondutor diminui com a aplicação de um campo magnético e a supercondutividade é anulada quando o campo magnético aplicado é superior ao campo magnético crítico. Para os supercondutores do tipo II (Figura 1.b), formados pelas ligas metálicas e cerâmicos, existem dois campos magnéticos críticos. Quando o campo é aumentado acima de H_{c1} a amostra apresenta um estado misto

em que uma quantidade crescente de fluxo magnético penetra no material. Acima de um segundo campo magnético crítico (H_{c2}) a supercondutividade é suprimida, no entanto, resta ainda supercondutividade na superfície, que é cancelada pelo campo H_{c3} [26].

Figura 5 Diagrama de fases H-T. Comportamento dos supercondutores em relação ao campo crítico aplicado (H_c). (a) supercondutor do tipo I e do tipo II (b).



Fonte: Adaptado de [26].

Em supercondutores do tipo II, quando um campo magnético é aplicado, abaixo de H_{c2} , parte do fluxo do campo magnético penetra no material numa região considerada normal. Esta região normal é comparada a um longo cilindro de diâmetro muito pequeno, na ordem de um par de Cooper, por onde passa o fluxo magnético. Esse filamento estaria orientado paralelamente à direção das linhas do campo aplicado. Em volta do mesmo formam-se correntes de superelétrons que blindam o campo magnético em pontos afastados do eixo do cilindro, formando vórtices. Caso um supercondutor no estado misto seja submetido a uma corrente, fornecida por uma fonte externa, perpendicular a orientação dos vórtices, uma força defletora lateral (força de Lorentz) surgiria. Essa força tende a fazer com que os vórtices se movam. Esse movimento necessita de um gasto energético, fazendo com que o supercondutor se comporte como se houvesse resistência elétrica, produzindo uma degradação da corrente elétrica de transporte [26].

Mecanismos de aprisionamento podem ajudar a impedir o movimento dos vórtices. Esses mecanismos geralmente estão relacionados à heterogeneidade do material,

como desvios na estequiometria ideal, impurezas e contornos de grão e são de grande importância em aplicações que requerem altas correntes críticas [27].

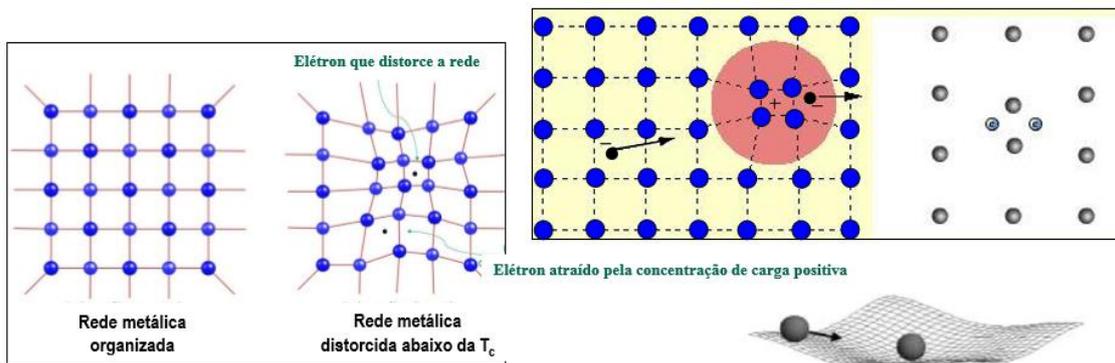
Diante de novos fenômenos da supercondutividade, cientistas observaram que o modelo fenomenológico usado para explicar a supercondutividade deixava várias questões sem resposta. Em 1957, os físicos americanos John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer apresentaram uma nova teoria microscópica para a supercondutividade, hoje denominada a teoria BCS [28].

A teoria BCS explica a origem da supercondutividade e é possível deduzir as equações de London e de Ginzburg e Landau. No estado condutor, os elétrons se comportam como partículas independentes que estão livres para se propagar pelo volume metálico, um comportamento similar a um gás de elétrons. Se um campo elétrico for aplicado, os elétrons mais energéticos de gás colidem incessantemente com imperfeições na rede cristalina, normalmente formados por impurezas, falha de empilhamento e vibrações térmicas, com velocidade constante em direção ao campo, surgindo a corrente elétrica. Esta interação com a rede é uma das causas da resistividade elétrica nos materiais [29].

Em materiais supercondutores para temperaturas menores do que T_c , as vibrações dos átomos da rede cristalina são minimizadas, os elétrons mais energéticos não podem ser tratados como partículas independentes, estes se atraem mutuamente em pares de elétrons (pares de Cooper) [28]. A Figura 6 ilustra qualitativamente a formação dos pares de Cooper.

Considerando um elétron viajando na rede cristalina, composta por cargas positivas. Como os átomos não são rigidamente ligados a rede, ocorre uma atração local entre as cargas. Assim, a densidade das cargas positivas próximas ao elétron torna-se maior do que a densidade das cargas positivas mais afastadas. Os elétrons serão então atraídos para essa região de alta densidade de cargas positivas. Essa atração não poderá ser superada pela repulsão coulombiana entre os elétrons, produzindo uma interação efetiva entre eles [26].

Figura 6 Desenho esquemático ilustrando a formação dos pares de Cooper.



Os primeiros supercondutores do tipo II eram formados por ligas metálicas, sendo que a maior temperatura de transição obtida era do composto Nb_3Ge , com temperatura crítica de 23,9 K. Este foi o recorde até a década de 1980, quando os cientistas K. A. Muller e J. G. Bednorz observaram que o composto cerâmico de LaBaCuO apresentou o fenômeno da supercondutividade com temperatura crítica de 30 K [30]. Este fato despertou interesse por uma nova classe de materiais que pudesse apresentar T_c 's cada vez maiores.

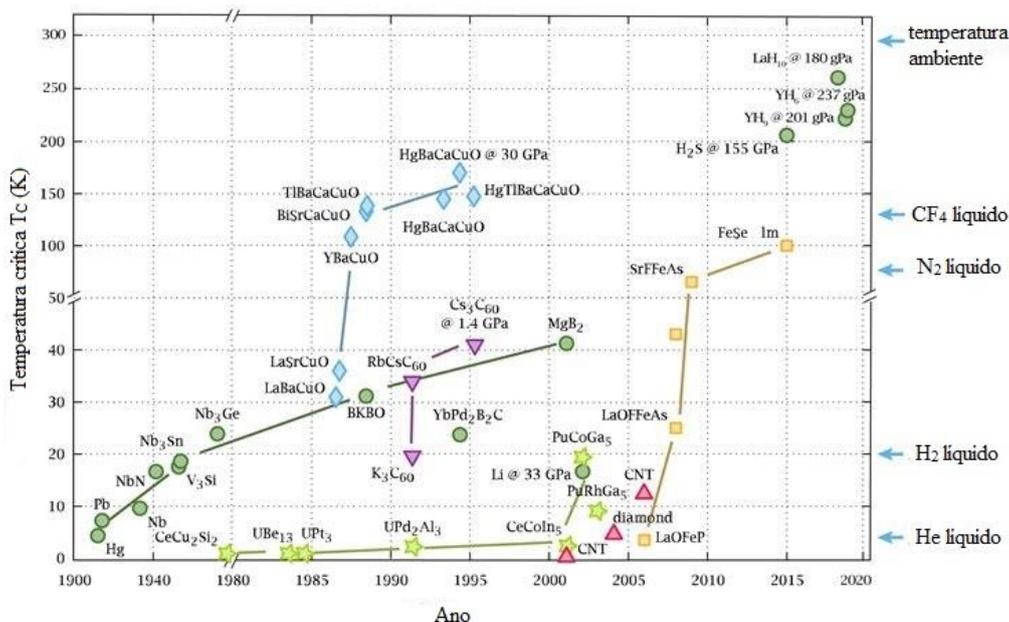
Em 1987, Wu e colaboradores [31] descobriram um composto simples e de baixo custo de fabricação, o YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), com temperatura crítica de 92 K. Essa descoberta foi de grande importância, pois rompeu a barreira tecnológica, uma vez que o material pode ser resfriado por nitrogênio líquido, de menor valor comercial que o gás hélio, utilizado no sistema criogênico dos supercondutores de baixa T_c .

O desvendamento dos supercondutores de alta temperatura crítica causou um otimismo na comunidade científica, o elemento ítrio no sistema YBCO foi substituído por outros elementos de terras raras que também apresentaram alta T_c . A partir daí descobriu-se o sistema BSCCO (óxido de bismuto, estrôncio, cálcio, cobre e oxigênio) [32] de $T_c = 110$ K. Um mês depois, Sheng e Hermann [33] prepararam um supercondutor $Ti_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ com $T_c = 125$ K. Finalmente, em 1993, Antipov, Putilin et al. [34] descobriram uma série de supercondutores contendo mercúrio com composição $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$. Atualmente, a fase Hg-1223 desta família tem o T_c mais alto (135 K). Porém, a uma pressão externa de 350×10^3 atm a temperatura de transição aumenta para 164 K [35].

Atualmente, previsões de super-hidretos metálicos são excepcionalmente encorajadoras para alcançar temperaturas críticas sem precedentes. O trabalho teórico sobre os super-hidretos de lantânio e ítrio até agora sugeriu valores de T_c entre 274-286 K a 210 GPa, chegando a 305-326 K a 250 GPa [36]. Entretanto, devido à alta pressão utilizada, esses supercondutores ainda não são viáveis para aplicações tecnológicas.

A Figura 7 mostra a linha do tempo do desenvolvimento de materiais supercondutores, correlacionando também com a temperatura de transição crítica. À direita, encontra-se a temperatura de liquefação dos gases, em especial a do nitrogênio (77 K), temperatura na qual separa os supercondutores de baixa e alta temperatura crítica. Os cupratos são dispostos como losangos azuis, os supercondutores à base de ferro como quadrados amarelos, os óxidos de magnésio e supercondutores originais (BCS) são representados como círculos verdes, os Férmions pesados por estrelas verdes, os alótropos de carbono por triângulos vermelhos e, os fulerenos por triângulos roxos.

Figura 7 Linha do tempo das descobertas de supercondutores. À direita, pode-se ver a temperatura de liquefação dos gases, em especial a do nitrogênio, temperatura na qual separa os supercondutores de alta e baixa temperatura crítica. Os cupratos são dispostos como losangos azuis, os supercondutores à base de ferro como quadrados amarelos, os óxidos de magnésio e supercondutores originais (BCS) são representados como círculos verdes, os Férmions pesados por estrelas verdes, os alótropos de carbono por triângulos vermelhos e, os fulerenos por triângulos roxos.



Fonte: Adaptado de [37].

2.3 CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA (HTSC)

Cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica (do inglês, HTSC) são descritas como um grupo de óxidos ternários (ou mais complexos), cujas propriedades supercondutoras não podem ser explicadas pelas teorias tradicionais. São caracterizadas por possuírem ponto de fusão incongruente e por serem termicamente estáveis em faixas estreitas de temperatura e pressão parcial de oxigênio, devido a isso, são extremamente sensíveis às condições de síntese e tratamento térmico.

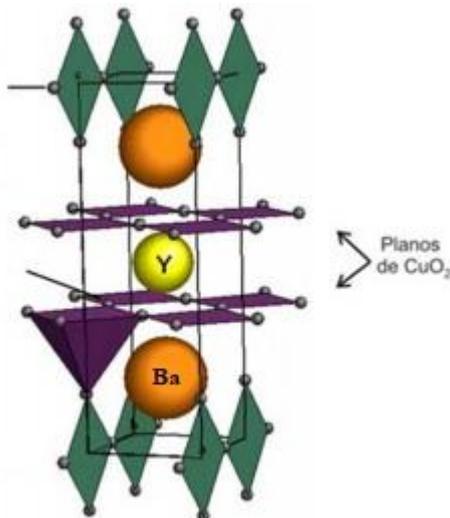
Sua estrutura cristalina é formada por blocos de perovskita nos quais possuem planos de óxidos de cobre com deficiência estequiométrica de oxigênio. São os planos de CuO_2 que atualmente são considerados responsáveis pela supercondutividade em cupratos. Nesses planos, os átomos de cobre formam uma rede quadrada, enquanto os átomos de oxigênio são colocados nas linhas que conectam os sítios de cobre. Os elétrons dos átomos de cobre e oxigênio que formam ligações Cu-O no plano são deslocalizados, o que significa que eles pertencem não a um, mas a todos os átomos do plano. Compostos que possuem planos CuO_2 podem apresentar condutividade metálica com a redução da temperatura. A supercondutividade surge quando, em temperaturas abaixo da temperatura crítica, os planos são dopados com uma quantidade ideal de portadores de carga [26, 38].

A supercondutividade em cupratos requer também que o estado de oxidação do cobre nas camadas de CuO_2 , com elétrons coletivos, seja um pouco diferente de +2 e esteja dentro da faixa de +2,05 a +2,25. Outro parâmetro importante é comprimento da ligação na camada, isso deve estar dentro dos limites de 0,190-0,197 nm, desde que a distância entre os átomos de cobre mais próximos esteja na faixa de 0,380-0,394 nm [38].

A neutralidade elétrica requer a presença de outras camadas de compensação de carga ou a presença de camadas dielétricas entre os planos supercondutores de CuO_2 . Essas camadas intermediárias consistem em íons positivos que, juntamente com os buracos na camada de CuO_2 , podem formar os pares de Cooper, após a

transição para o estado supercondutor. A Figura 8 apresenta os planos e as cadeias de Cu-O para um supercondutor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123).

Figura 8 Estrutura cristalina da cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ indicando os planos e cadeias de Cu-O, com estrutura cristalina ortorrômbica.



Fonte: Adaptado de [39].

2.3.1 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123), como todos os cupratos supercondutores, possui estrutura cristalina tipo perovskita com deficiência de oxigênio. Suas propriedades supercondutoras são fortemente dependentes do nível de oxigenação do material. Para valores de δ maiores que 0,6, sua estrutura é tetragonal, mostrando uma dependência da resistividade com a temperatura semelhante à dos semicondutores (isolante). A fase ortorrômbica (com $\delta < 0,6$) possui propriedades supercondutoras, com T_c de aproximadamente 92 K. O incremento no valor de δ também provoca um decréscimo no valor de T_c , sendo que para $\delta = 0,6$ ocorre a perda total da supercondutividade [40].

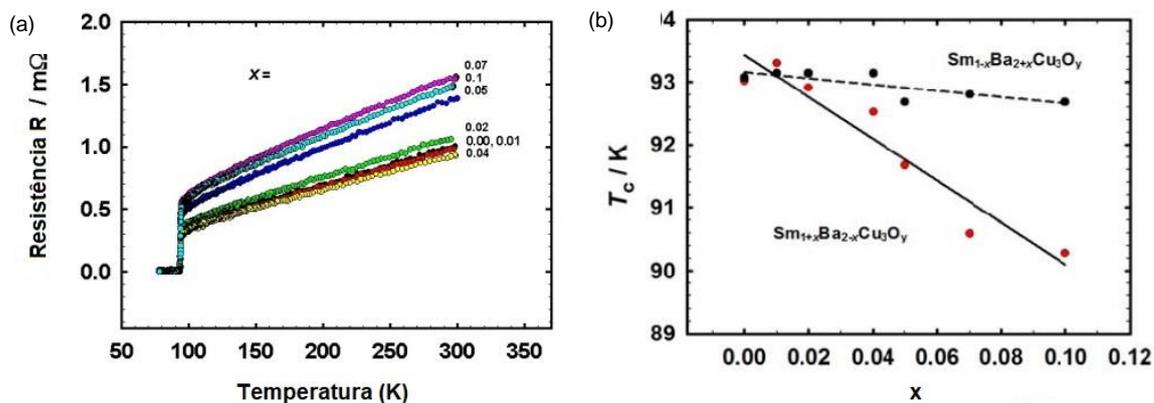
Nessa cerâmica, devido à proximidade dos raios iônicos do samário e do bário, pode ocorrer uma substituição parcial desses elementos, formando o sistema $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Durante a síntese da cerâmica, o aumento da pressão parcial de oxigênio, ou sob atmosfera de oxigênio puro, a reação é facilitada e conseqüentemente ocorre a queda na temperatura de transição supercondutora [41]. A redução de T_c é geralmente explicada pela presença de vários defeitos na rede cristalina (discordâncias, falhas de empilhamento, maclas), bem como

formação de fases não supercondutoras ou com T_c inferior. Estas fases podem surgir devido às flutuações da composição química local envolvendo a substituição do Ba^{2+} pelo Sm^{3+} [41-44]. Para manter o balanço de cargas, a quantidade de oxigênio y aumenta com o acréscimo de x. Entretanto, os átomos de oxigênio que aparecem na rede para compensar a carga extra de íons Sm^{3+} nas cadeias Cu-O diminuem a quantidade de buracos portadores de carga, reduzindo também os valores de T_c .

Outra característica interessante do composto $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ é a transição de estrutura que ocorre com o aumento da quantidade de íons Sm^{3+} . Duas transformações podem ser observadas: transformação da fase ortorrômbica I ($0 \leq x \leq 0,3$) para a fase tetragonal ($0,3 < x \leq 0,7$) e, em seguida, para a nova fase ortorrômbica II [43].

Manka *et. al* [44] estudaram a solução sólida $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ tanto para valores de x negativos quanto positivos (Figura 9). Os pesquisadores verificaram que em amostras com redução de samário (x negativo), observou-se uma ligeira queda no valor de T_c , porém com aumento na resistividade em temperatura ambiente. Já para amostras com x positivo, essa redução é mais pronunciada, com queda de 3 K para $x=0,1$.

Figura 9 Influência da substituição através de solução sólida de íons Sm^{3+} por íons Ba^{2+} (x) no composto $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (a) na resistência elétrica e (b) na temperatura de transição crítica.



Fonte: Adaptado de [44].

Apesar disso, estudos indicam que pequenas flutuações químicas locais ocorridas devido a substituição estequiométrica catiônica (relação Sm/Ba e

consequentemente de oxigênio), seriam potenciais centros de aprisionamento de fluxo magnético, resultando na alta densidade de corrente crítica nesses materiais [41].

Ao contrário da não estequiometria do oxigênio, que poderia ser facilmente removida pelo processo de pós-oxigenação, a não estequiometria do cátion é difícil de recuperar devido à sua baixa mobilidade em estruturas do tipo perovskita [45]. A não homogeneidade de fases torna a preparação ainda mais complicada. Assim, a fim de preparar um supercondutor com estequiometria catiônica desejável e excelentes propriedades físicas e elétricas, é de suma importância o conhecimento da relação composição química, temperatura e pressão parcial de oxigênio.

Wende e colaboradores [46], visando estabelecer as melhores condições de síntese da cerâmica supercondutora de samário, investigaram o diagrama de equilíbrio de fases de todo o sistema Sm-Ba-Cu-O em atmosfera de ar e sobre várias pressões parciais de oxigênio. Embora este diagrama seja quaternário ($\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}_n\text{-pO}_2$), o mesmo pode ser tratado como ternário desde que se mantenha o potencial de oxigênio fixo, isto é, mantendo a pressão parcial de oxigênio constante.

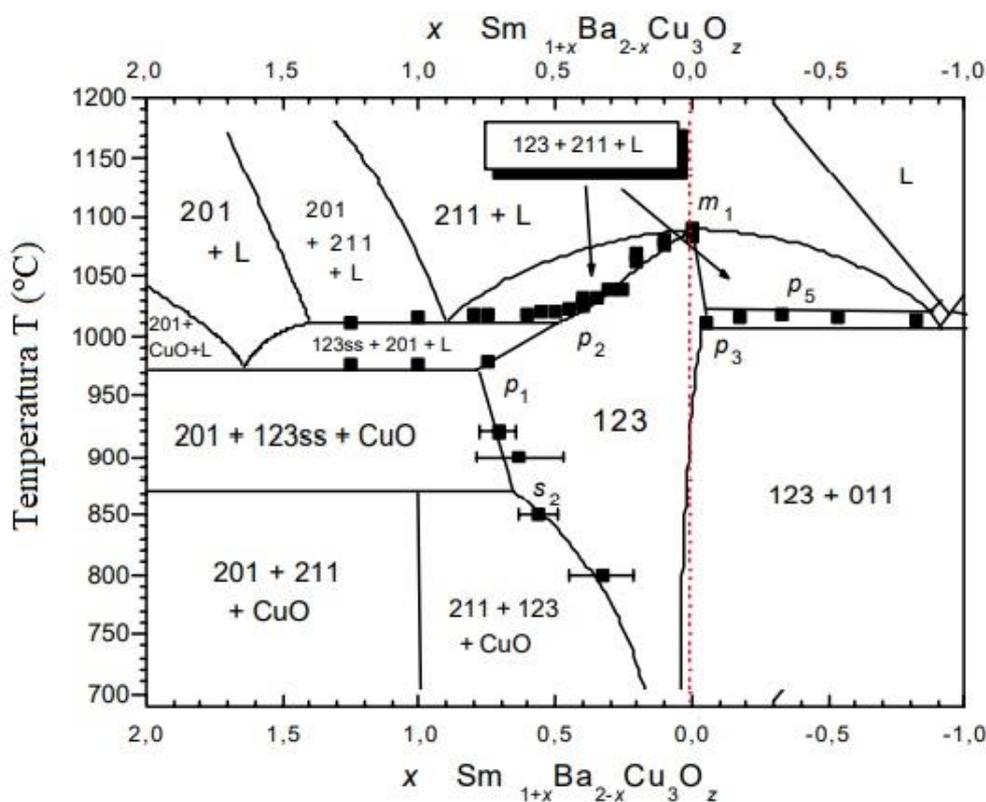
É importante salientar que um diagrama de fases fornece informações quanto ao estado de equilíbrio do sistema, não levando em consideração o tempo que leva para este ser atingido. Em sistemas sólidos, normalmente o estado de equilíbrio nunca é atingido, isso porque a taxa através da qual o sistema se aproxima do equilíbrio é extremamente baixa. Assim, o sistema é dito como estando em um estado de não-equilíbrio, ou metaestável [29].

A Figura 10 mostra a extensão de homogeneidade da série $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ em atmosfera de ar (pressão parcial de oxigênio de 0,21 bar), bem como a formação de fases secundárias e a temperatura das reações invariantes. Para facilitar a visualização, os autores [46] usaram um código numeral, em que cada número significa o número de moles de cada elemento na ordem SmBaCu (por exemplo, o código 211 seria a cerâmica com a composição $\text{Sm}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$). A linha tracejada destaca a formação da cerâmica para $x = 0$.

Analisando o diagrama, pode-se verificar que mostras com $x > 0,7$ além da fase Sm123 aparecerão as fases Sm_2CuO_4 (Sm201) e CuO e as amostras com $x < 0$ possuirão BaCuO_2 (Sm011) como fase secundária.

O diagrama também fornece as principais temperaturas de reação e fases em equilíbrio. Nota-se que a decomposição peritética (ponto m_1), decresce com o enriquecimento de samário (aumento de x) de 1070°C ($x \sim 0$) para 1020°C ($x \sim 5$).

Figura 10 Diagrama de fases da série $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ em ar (pressão parcial de oxigênio de 0,21 bar). A linha tracejada vermelha indica a solução sólida para $x = 0$. A nomenclatura numeral significa o número de moles de cada elemento, na ordem SmBaCu (ex: 211= $\text{Sm}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$).

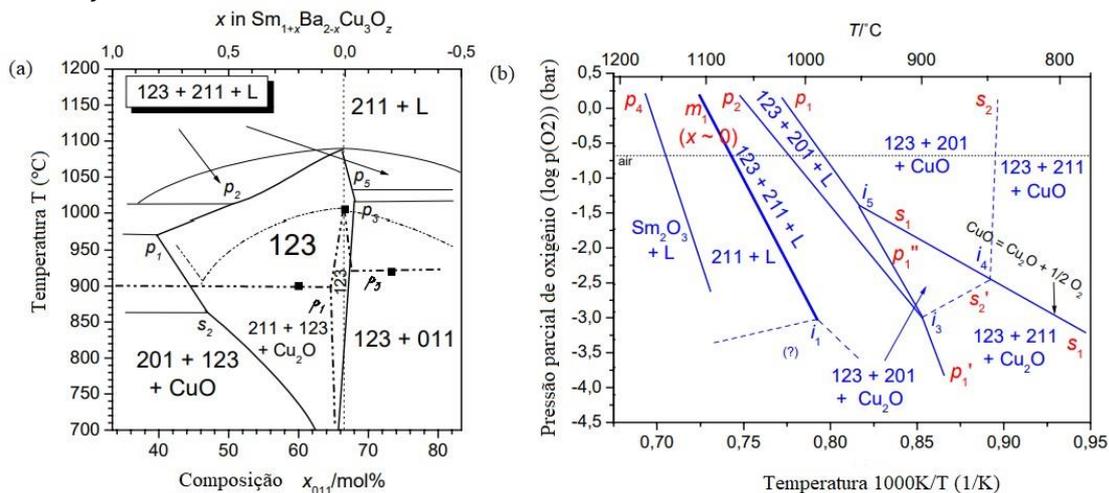


Fonte: Adaptado de [46].

A Figura 11 mostra a influência da pressão de oxigênio nas temperaturas de reação. Analisando a Figura 11.a verifica-se que ao se reduzir a pressão parcial de oxigênio (linhas tracejadas) ocorre uma redução no tamanho do campo de homogeneidade de fases, sendo a substituição catiônica reduzida para o máximo de $x=0,7$ com $p(\text{O}_2) = 0,21$ bar para $x=0,1$ em $p(\text{O}_2) = 0,1$ bar. A pressão de oxigênio também influencia de maneira direta nas temperaturas de transformação, como pode-se observar na figura 11.b. Isso é, diminuir a pressão parcial de oxigênio

reduz-se também as temperaturas de transformação, inclusive temperatura de fusão.

Figura 11 Diagrama de fases da série $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (a) diagrama comparando a região de homogeneidade, fases coexistentes e temperatura de reação utilizando atmosfera de ar (pressão parcial de oxigênio de 0,21 bar) - linhas cheias - e reduzindo a pressão parcial para 0,1bar (linhas pontilhadas). (b) Influência da pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de reação.



Fonte: Adaptado de [46]

A cerâmica Sm-123 produzida por sinterização no estado sólido ou com nucleação e crescimento por fase líquida, geralmente possui uma estrutura cristalina tetragonal. Após esse processo, os materiais devem ser resfriados lentamente ou recozidos em temperaturas entre 500 e 600 °C em uma atmosfera de oxigênio, para que assim ocorra a transformação para a estrutura cristalina ortorrômbica e conseqüentemente se atinja uma alta T_c .

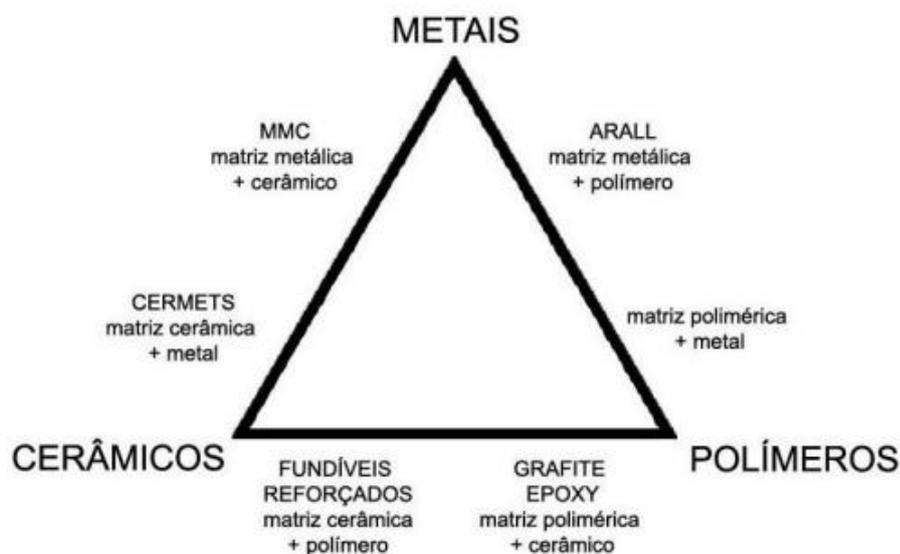
2.4 COMPÓSITOS

Um material compósito pode ser considerado todo material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, obtendo-se uma melhor combinação de propriedades. Cada fase permanece distinta na estrutura, sendo possível diferenciá-la através de técnicas de microscopia, difração de raios X ou análise química [20,29].

Frequentemente os compósitos são produzidos por duas fases, uma é chamada de matriz, a qual é contínua e envolve uma outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são definidas através das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isso é, a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação dessas partículas. A partir disso, os compósitos podem ser classificados como compósitos reforçados por partículas (particulados), compósitos reforçados por fibras e compósitos estruturais [29]. Entretanto, neste trabalho serão enfatizados os compósitos reforçados por partículas e compósitos estruturais.

A Figura 12 mostra a representação esquemática dos compósitos de acordo com o tipo de material que compõe a fase matriz e dispersa.

Figura 12 Representação esquemática correlacionando o tipo de material utilizado para produção do compósito com o tipo de compósito produzido. Os vértices do triângulo simboliza 100% do material.



Fonte: Adaptado de [47].

Se as temperaturas de fusão dos componentes de um compósito forem muito diferentes, espera-se pouca interação durante o processamento. A fase de temperatura de fusão mais alta permanece inerte durante a consolidação. Sem difusão atômica e dissolução, a interface permanece fraca, a menos que um agente de adesão especial seja usado [20]. Consequentemente, uma consideração importante é como as duas fases se unirão. A consulta de diagramas de fase apropriados é um meio de avaliar as interações, no entanto, muitos dos compósitos são baseados em sistemas complexos onde os diagramas de fase estão ausentes. Nos casos em que os diagramas de fase fornecem informações de solubilidade, há evidências de que o aumento da resistência do compósito vem de alguma intersolubilidade de fase durante a fabricação [20]. Entretanto, essa interação química nem sempre é desejada, pois podem-se formar fases deletérias que comprometeriam as propriedades físicas ou mecânicas do material.

2.5 COMPÓSITOS SUPERCONDUTORES

Os supercondutores de alta temperatura crítica da família $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ têm forte potencial para aplicações práticas devido seus altos valores de densidade de corrente crítica e pela capacidade de aprisionamento de campo magnético em baixa temperatura. Estes materiais podem ser utilizados na forma de fios ou fitas, para transporte corrente elétrica sem perdas de energia e para geração de campos magnéticos elevados, filmes finos para dispositivos supercondutores com fenômenos quânticos e na forma de sinterizados policristalinos maciços (*bulks*), com alta força de aprisionamento de campo magnético (*flux pinning*), para dispositivos de levitação magnética e proteção elétrica [48].

Entretanto, seu uso em larga escala é limitado pela natureza da microestrutura do material cerâmico (*bulk*). Quando supercondutores cerâmicos do tipo *bulk* são produzidos, sua fragilidade mecânica, baixa condutividade térmica e resistividade relativamente alta em temperatura ambiente, são frequentemente tidos como obstáculos para o desenvolvimento de dispositivos.

Para dispositivos submetidos a elevados campos magnéticos, as forças exercidas na amostra durante a magnetização, devido à força de Lorentz, são grandes e podem levar à falha mecânica. De acordo com Durrell [49], amostras não

reforçadas falham tipicamente em campos de 7-8T. As forças, de maneira global, são de natureza trativas e as tensões de tração resultantes não são bem resistidas pela natureza frágil da cerâmica. A tensão e a deformação máximas devem ser limitadas na faixa de limite elástico, para garantir que sua capacidade normal de transporte de corrente não se deteriore, o que torna importante estudar o aumento da faixa de regime elástico desses materiais.

A natureza granular dos cupratos implica também em uma grande área de contorno de grão e conexões fracas entre os grãos (*weak links*). Esta baixa conectividade dos grãos dificulta as aplicações que exigem alta corrente elétrica de transporte [27].

Em aplicações de limitadores de corrente de falta, durante o surto de corrente elétrica, o supercondutor é aquecido pela geração de calor e resfriado rapidamente pelo líquido refrigerante (*quench process*), o que pode levar à formação de instabilidades térmicas e a consequente extinção catastrófica do supercondutor [50].

Assim, diante desse cenário, surge a necessidade de adicionar outros materiais às cerâmicas supercondutoras, formando materiais compósitos, a fim de manter suas propriedades supercondutoras e melhorar suas propriedades mecânicas e/ou térmicas.

2.5.1 Compósitos supercondutores reforçados por partículas

Compósitos reforçados por partículas possuem fase dispersa composta por partículas que são distribuídas homoganeamente ao longo da fase matriz. Estas partículas podem interagir com a matriz no nível atômico ou molecular ou somente atuar como mecanismo de reforço ou de aumento de resistência [29, 47].

A fabricação de compósitos particulados é possível usando sinterização no estado sólido ou com fase líquida. A decisão de como produzi-lo leva em consideração a composição, design do componente, quantidade de produção, propriedades do material, bem como as características do pó, sempre objetivando a densidade total.

Em materiais supercondutores, a adição de partículas de segunda fase é geralmente utilizada para melhorar as propriedades supercondutoras, agindo como

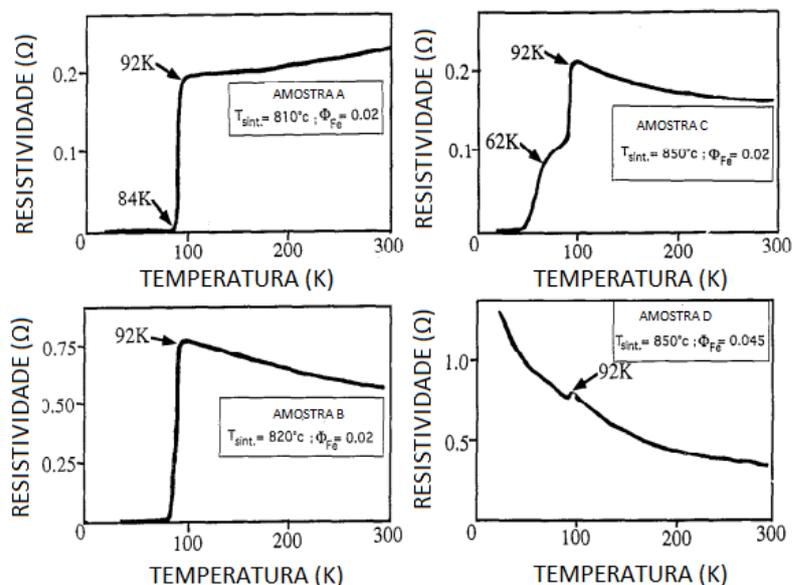
ponto de fixação de campo magnético, ou para incremento nas propriedades mecânicas.

A fixação de fluxo magnético por adição de partículas de segunda fase foi alcançada usando materiais magnéticos, não magnéticos e ferroelétricos, tornando o estado de vórtice de uma cerâmica supercondutora de alta temperatura crítica uma grande área de pesquisa, que levaram a identificação de vários dopantes e materiais adequados para ser utilizado como fase secundária.

O aumento da força de aprisionamento de fluxo por inclusão de materiais magnéticos foi inicialmente proposto devido a interação magnética entre o defeito e as linhas de fluxo. Alfred-Duplan [50] visando melhorar as propriedades supercondutoras da cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ do tipo *bulk*, produziu um compósito adicionando ferro metálico à matriz cerâmica. Sabendo da possibilidade de reações secundárias ou decomposição de fases que poderiam afetar as propriedades supercondutoras, os autores produziram compósitos com frações mássicas de ferro metálico de 2,0%, 4,5% e 6,0%, sinterizando-os nas temperaturas de 810 °C, 820 °C e 850 °C.

Seus resultados mostram que a temperatura de sinterização influenciou diretamente na resistividade elétrica do compósito. A Figura 13 mostra os dados de variação da resistividade com a temperatura obtidos pelos autores. Todas as curvas apresentam comportamentos diferentes. A amostra A possui fase supercondutora com temperatura de transição (T_c) entre 84-97 K, acima dessa temperatura a amostra possui comportamento metálico, aumento da resistência com elevação de temperatura. Aumentando a temperatura de sinterização de 810 °C para 820 °C (amostra B), também se observa a formação de fase supercondutora, porém a amostra apresenta maior resistência elétrica na temperatura ambiente e comportamento semicondutor em temperaturas acima de T_c . A curva para a amostra C apresenta uma quebra na inclinação durante a transição, antes de atingir a resistência zero, indicando que possui duas fases supercondutoras em aproximadamente 92 K e 62 K, com comportamento semicondutor em temperaturas acima de T_c . Já para a amostra D, observa-se comportamento semicondutor durante toda faixa de temperatura, ainda que uma descontinuidade na curva é observada em 92 K.

Figura 13 Curvas de resistência elétrica versus a temperatura dos compósitos Fe /Y123 com 2% de Fe ($\phi = 0,02$) sinterizados nas temperaturas de 810 °C (Amostra A), 820 °C (amostra B) e 850 °C (amostra C) e com 4,5% de ferro ($\phi = 0,045$) sinterizado em 950 °C (amostra D).



Fonte: Adaptado de [51].

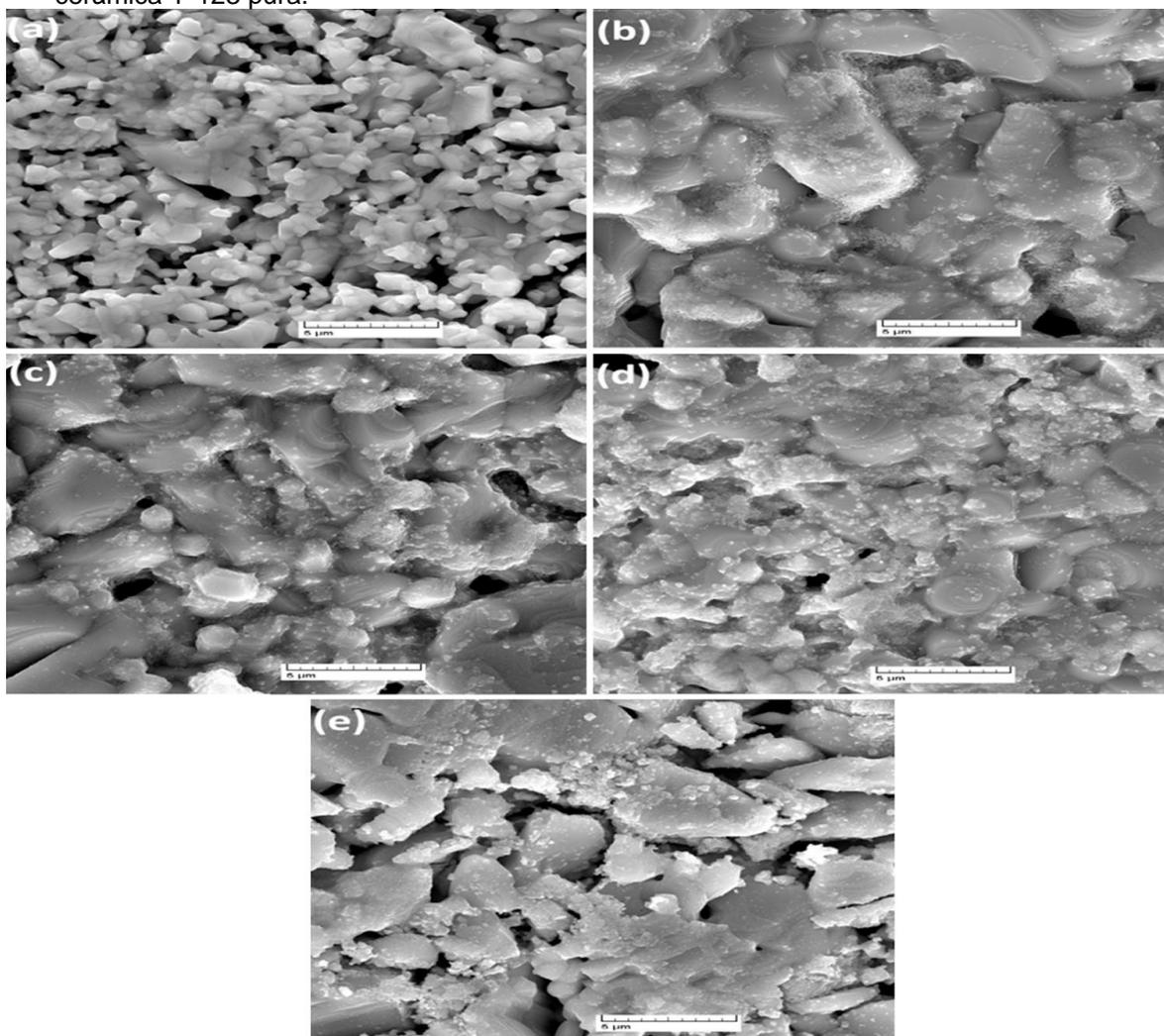
Os resultados indicaram que tanto a temperatura quanto a concentração de ferro afetam diretamente as propriedades elétricas. Isso pode ser atribuído à difusão e reatividade do ferro em alta temperatura de sinterização. Mesmo em atmosfera neutra de argônio, as partículas de ferro podem ter oxidado através da reação com átomos de oxigênio liberados pela cerâmica, durante o processo de sinterização. Também é sabido que a difusão do cobre ocorre em baixas temperaturas, o que pode facilitar a decomposição de fases e formação de fases secundárias.

Estudo com adição de níquel metálico mostrou um resultado similar [52]. Com a adição de pequenos teores de Ni na cerâmica de Y-123, ocorre a formação de grãos de NiO, que se bem homogêneos na matriz e atuam como centros de fixação de fluxo magnético eficazes sem ter um efeito prejudicial sobre a supercondutividade. Porém um incremento de Ni²⁺ leva à substituição inevitável dos sítios de Cu no plano, alterando a quantidade de portadores de carga. Isso resulta em alta resistividade elétrica no estado normal e na degradação do estado supercondutor para compósitos com alto teor de Ni (>10%).

Malik *et. al* [27] produziram uma série de compósitos, através de reação no estado sólido, adicionando frações mássicas (2, 4, 6 e 10%) da perovskita BaZnO₃ (BZO)

à cerâmica Y-123. Devido à alta compatibilidade entre as duas cerâmicas, os resultados de caracterização microestrutural indicaram que houve formação de uma matriz de Y-123 com estrutura cristalina ortorrômbica e formação de BaZnO_3 preferencialmente ao longo dos contornos dos grãos. Na Figura 14 encontram-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos produzidos. A microestrutura da cerâmica supercondutora pura é porosa, com baixa densidade e grãos circulares. Já os compósitos apresentaram maior densidade e grãos alongados.

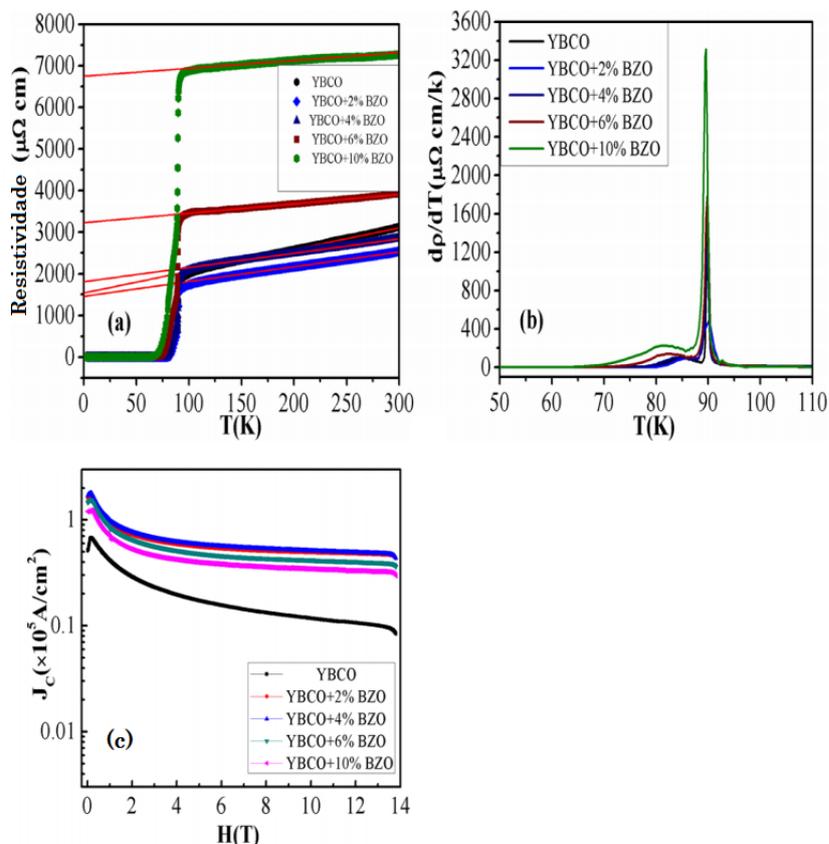
Figura 14 Imagens de elétrons secundários obtidas através de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos Y-123 + xBZO para (a) $x=0$, (b) $x=2$, (c) $x=4$, (d) $x=6$, (e) $x=10$, mostrando que a formação dos compósitos favoreceu a densificação, comparando-se à cerâmica Y-123 pura.



Fonte: Adaptado de [27].

Os resultados de resistividade elétrica (Figura 15) mostraram que todas as amostras tiveram temperatura crítica de transição supercondutora em aproximadamente 90 K, porém devido ao aumento da heterogeneidade do material, os compósitos tiveram uma faixa de transição mais larga. A densidade de corrente crítica de todos os compósitos também superou o valor da amostra pura. Isto pode ser atribuído primeiramente ao fato de que o BZO aumenta a conectividade entre os grãos, preenchendo vazios e trincas. Outro fator é atrelado ao aumento da força de aprisionamento (*pinning force*) ao adicionar pequenas quantidades de uma segunda fase. No entanto o valor máximo de densidade de corrente crítica encontrado foi para a amostra com 4% de BZO, diminuindo com 6 e 10%. Ao elevar a heterogeneidade do material, ocorre conseqüentemente um aumento da densidade de defeitos, formando pontos fracos.

Figura 15 Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para os compósitos YBCO + xBZO ($x = 0,0, 2,0, 4,0, 6,0$ e $10,0\%$, em massa). O ajuste linear da resistividade na faixa de temperatura 150-250 K, extrapolada para 0 K dá a inclinação da resistividade (dp/dT) e resistividade residual (p_0) (b) Derivada da resistividade na temperatura para compósitos YBCO + xBZO ($x = 0,0, 2,0, 4,0, 6,0$ e $10,0\%$, em massa).



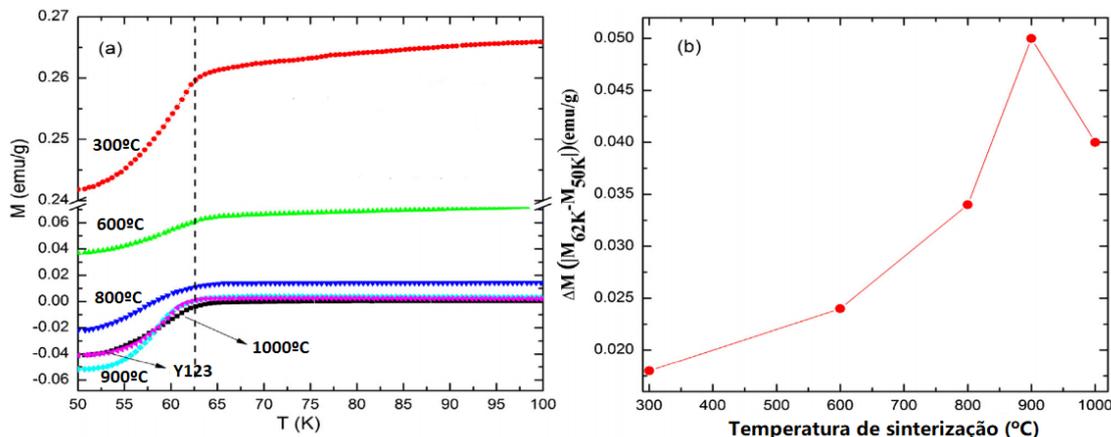
Fonte: Adaptado de [27].

Esse estudo mostra que a adição de BZO traz mudanças significativas na cristalinidade, tamanho do grão, acoplamento entre grãos, aumento da densidade crítica e força de aprisionamento. Também mostrou que a capacidade de transporte de corrente da cerâmica pode ser substancialmente melhorada usando BZO como uma fase secundária, tornando-se, portanto, mais adequada para aplicações onde é utilizada alta corrente.

Alfred-Duplan [50] e colaboradores mostram que a adição de partículas de ferro metálico prejudicava as propriedades supercondutoras devido a difusão desse elemento para a rede cristalina da cerâmica, onde substituiria parcialmente os locais de Cu no plano CuO. Assim, Dong *et. al* [53] produziram um compósito adicionando esse metal na forma de óxido e estudaram o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades supercondutoras. A cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) foi produzida através de reação no estado sólido. Posteriormente os pesquisadores adicionaram 2,5% em massa de Fe_3O_4 e sinterizaram em diferentes temperaturas, entre 300 °C e 1000 °C.

Na Figura 16 pode-se observar os comportamentos da magnetização em função da temperatura para os compósitos e para a cerâmica pura (Figura 16.a) e a variação de magnetização ($\Delta M = |M_{62\text{ K}} - M_{50\text{ K}}|$) em baixa temperatura (Figura 16.b). Os resultados indicam que todas as amostras, compósitos e cerâmica Y-123, tiveram a mesma temperatura de transição supercondutora. Porém as amostras sinterizadas em menores temperaturas (300 e 600 °C) apresentaram maior magnetização. Indicando que o processo térmico afeta as propriedades magnéticas dos compósitos. A quantidade de fração supercondutora pode ser representada pela magnitude do sinal diamagnético, uma alta intensidade do sinal diamagnético significa uma grande quantidade de fração supercondutora. Assim, a Figura 16.b mostra que o aumento da temperatura de sinterização também aumenta a fração de fase supercondutora para temperaturas de sinterização de até 900 °C.

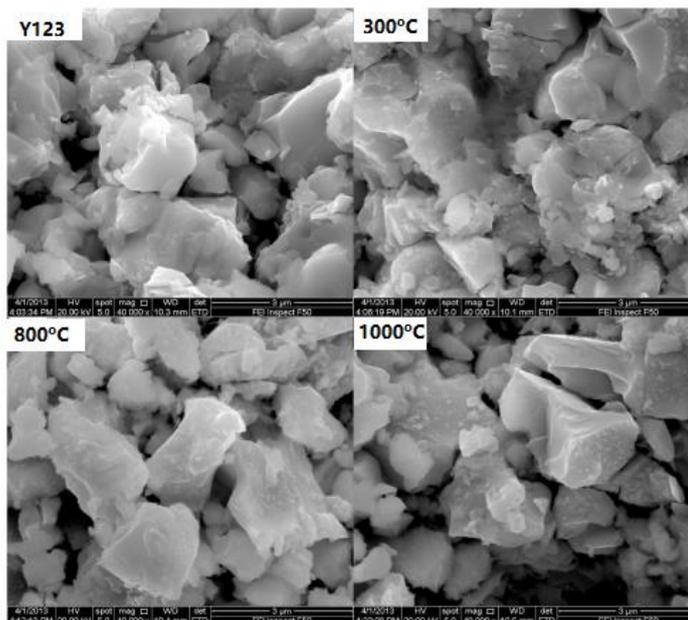
Figura 16 (a) Medida de magnetização M versus temperatura, durante resfriamento das amostras de cerâmica pura e dos compostos sinterizados em 300, 600, 800, 900 e 1000 °C. (b) Variação de magnetização $\Delta M = |M_{62\text{K}} - M_{50\text{K}}|$ onde $M_{62\text{K}}$, $M_{50\text{K}}$ são as magnetizações medidas em 62 K, 50 K, respectivamente.



Fonte: Adaptado de [53].

A análise microestrutural (Figura 17) mostra que a cerâmica Y-123 possui grãos e contornos bem definidos. Com a adição de Fe_3O_4 , os contornos tornam-se irregulares, com a segunda fase ao longo dos contornos. Com o aumento da temperatura de sinterização, o Fe_3O_4 age unindo os grãos de Y-123 e melhorando as propriedades supercondutoras, porém acima de 800 °C, os íons de ferro se difundem para a estrutura da cerâmica, causando desordem na rede.

Figura 17 Imagens de elétrons secundários obtida através de microscopia eletrônica de varredura, MEV, das amostras de Y-123 e compostos sinterizados em 300, 800 e 1000 °C.



Fonte: Adaptado de [53].

Outras alternativas de produção de compósitos supercondutores para aumento das propriedades mecânicas com adição de partículas de segunda fase também foram propostas. Partículas de prata tem sido adicionada na cerâmica de RE-123, produzidas pelo processo *melt growth*, obtendo uma cerâmica com melhores propriedades mecânicas, sem degradar as propriedades supercondutoras [54,55].

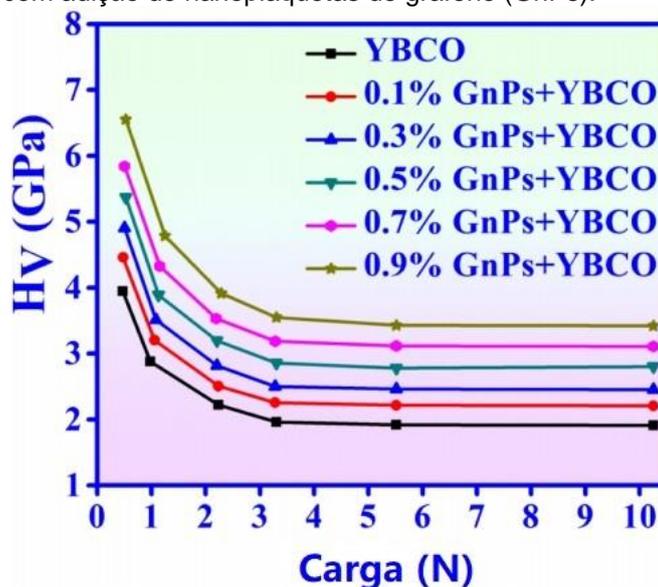
Um método bastante utilizado para contornar a fragilidade nas cerâmicas, principalmente as cerâmicas de bismuto, é a formação de um compósito Bi-2223/Ag através do método *power in tube* (PIT). No método PIT, os reagentes com uma composição nominal de Bi-2223 são calcinados em um pó precursor contendo principalmente a fase $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212). O pó calcinado é colocado em um tubo de Ag puro ou liga de Ag, que é então mecanicamente deformado em finos fios ou fitas [56].

Devido às propriedades físicas atraentes do grafeno, como boa condutividade térmica e elétrica, alta resistência mecânica e alta tenacidade, B. Sahoo e D. Behera [57] desenvolveram um compósito adicionando-o à matriz de cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, na forma de nanoplaquetas (GnPs). As nanopartículas adicionadas tendem a se depositarem ao longo dos contornos de grão, preenchendo os poros e vazios presente nas cerâmicas supercondutoras e impedindo o movimento de discordâncias. Assim, os compósitos apresentam melhores valores de dureza e resistência mecânica. Outro efeito obtido foi o aumento da força de aprisionamento do campo magnético aplicado, na medida em que as nanoplaquetas conectaram os contornos de grãos, diminuíram os *weak links* e conseqüentemente, aumentaram a densidade de corrente crítica dos compósitos.

A Figura 18 mostra a variação da dureza Vickers com o aumento da carga para os compósitos produzidos. Verifica-se que todas as amostras apresentam uma dureza máxima que é reduzida, não linearmente, com o incremento da carga, chegando a um patamar de estabilização. Este efeito é conhecido como efeito do tamanho da penetração (ISE - indentation size effect). Em materiais duros, como as cerâmicas, esse efeito é geralmente encontrado e está relacionado às características intrínsecas do material, como recuperação elástica da penetração, encruamento durante os ensaios, problemas na penetração devido à presença de poros, entre outros.

Em cerâmicas supercondutoras policristalinas, o efeito ISE foi encontrado por diversos autores [50,58,59]. Barakat [59] justifica que o efeito ISE ocorre, pois em baixas cargas não há interferência dos contornos de grão, tendo características similares a um monocristal.

Figura 18 Variação da dureza Vickers com a carga de penetração para os compósitos de matriz de Y-123 com adição de nanoplaquetas de grafeno (GnPs).



Fonte: Adaptado de [57].

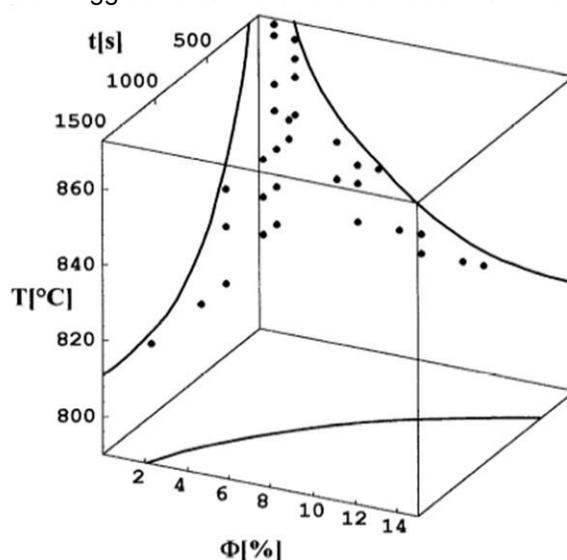
Como tentativa de otimizar tanto as propriedades mecânicas quanto supercondutoras em uma cerâmica policristalina de bismuto ($\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x/2}$ ou Bi-2223), Siwek et. al. [60] produziram um compósito com matriz de cerâmica Bi-2223 com adição de aço austenítico em pó.

Prevendo uma possível reação entre os elementos químicos e formação de novas fases que poderiam degradar (ou melhorar) as propriedades supercondutoras, os autores produziram várias amostras, controlando a fração volumétrica de aço (ϕ) (1-15%), tempo (1-120 min) e temperatura de sinterização (790-873 °C).

Com os dados de DRX e teste de levitação magnética, os pesquisadores definiram a variável $P_i = I_i \cdot F_i$, em que I_i é a intensidade de pico do DRX e F_i a força de levitação. Se $P_i > 0$ a fase 2223 existe. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 19, sendo que os pontos pretos ($P > 0$) representam as amostras em que a fase supercondutora ainda existe após a sinterização.

Analisando o gráfico da figura, verifica-se que para uma mesma fração de aço no compósito, para que exista a fase supercondutora, ao se reduzir a temperatura de sinterização torna-se necessário aumentar o tempo de síntese. Verifica-se também que compósitos produzidos com maior fração volumétrica de aço, devem ser sinterizados em menores temperaturas.

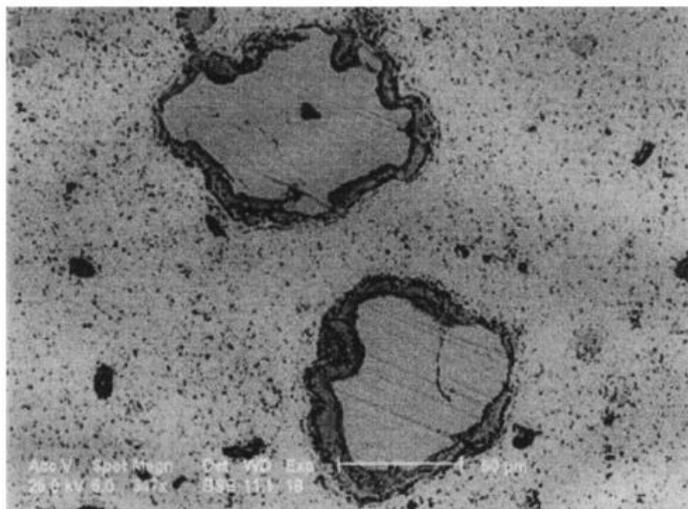
Figura 19 Gráfico experimental tridimensional (t , ϕ , T) para um compósito de matriz de Bi-2223 com adição de aço inoxidável. onde t é o tempo de sinterização, ϕ a fração volumétrica de aço e T a temperatura de sinterização. Os pontos pretos ($P > 0$) representam as amostras em que a fase supercondutora ainda existe após a sinterização. O critério de existência $P > 0$ é: presença simultânea de picos de Bragg de raios X e existência de um sinal de levitação.



Fonte: Adaptado de [60].

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) indicaram a formação de uma matriz de cerâmica com presença de grãos esféricos de aço (Figura 20). Porém, verificou-se que os elementos químicos dos materiais difundiram e reagiram entre si, formando poros e novas fases entorno dos grãos de aço, principalmente CuO. A formação de CuO ocorre possivelmente devido a presença de uma fase líquida durante a sinterização, em $T > 860$ °C. A presença dessas fases aumentou com o aumento da temperatura e tempo de sinterização. No entanto, em zonas distantes dos grãos de aço, a composição química da matriz é praticamente inalterada, principalmente em baixas concentrações de aço.

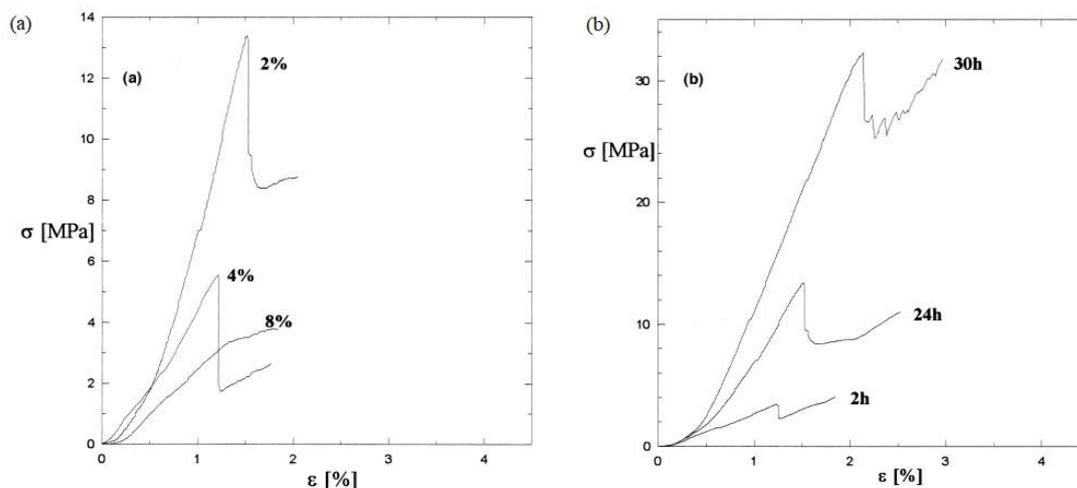
Figura 20 Micrografia eletrônica de varredura da amostra de compósito Bi-2223/aço para $\phi=2\%$, em volume, sinterizado à 780 °C durante 24 min.



Fonte: Adaptado de [61].

Os ensaios de compressão (Figura 21) mostram que ocorre um aumento na ductilidade do compósito com o aumento da fração volumétrica de aço (Figura 21.a). Verifica-se também o efeito do tempo de sinterização na resistência mecânica do compósito (Figura 21.b). O aumento no tempo de sinterização aumenta a coesão entre os grãos na matriz de cerâmica e provoca a redução na porosidade da mesma, o que afeta diretamente no aumento da resistência mecânica da amostra [61].

Figura 21 Curvas tensão x deformação por compressão (a) amostras com $\phi = 2, 4$ e 8% em volume, sinterizadas em $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h . (b) amostras com $\phi = 2\%$ sinterizadas em $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h , 24 h e 30 h .

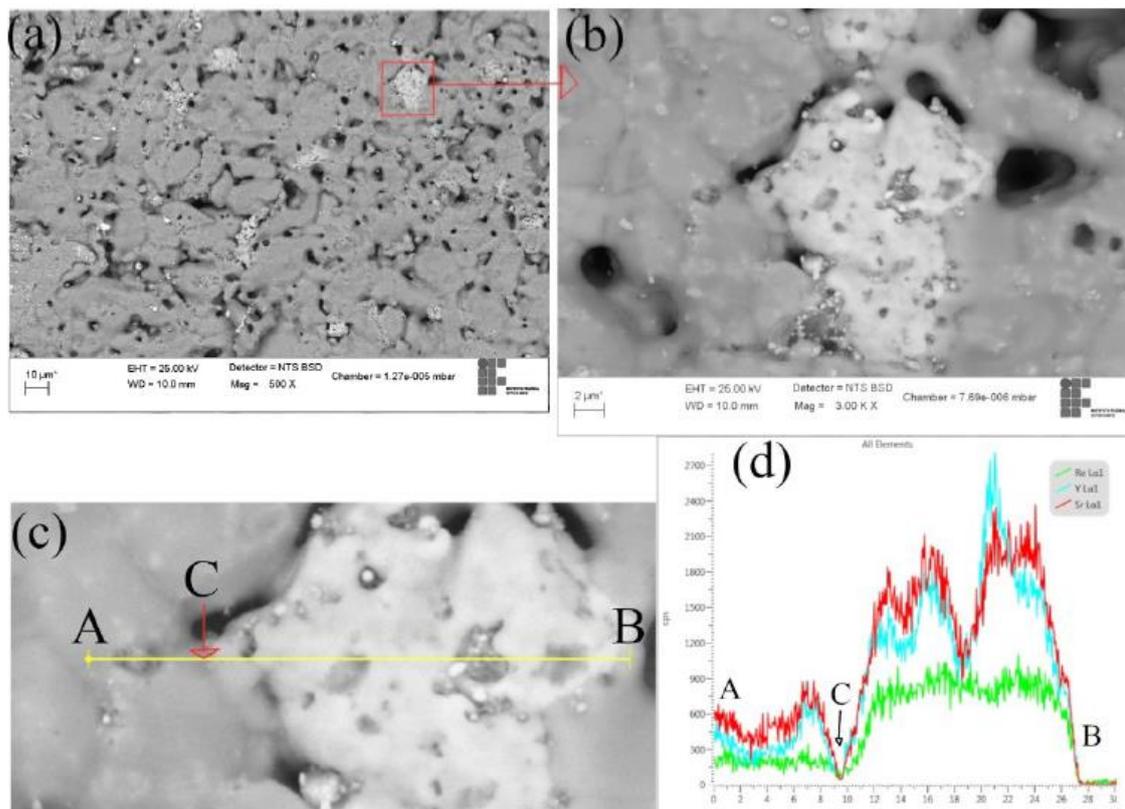


Fonte: Adaptado de [61].

Também utilizando um aço inoxidável austenítico, Alves e colaboradores [62] produziram um compósito do tipo *bulk*, combinando as propriedades mecânicas e químicas do aço AISI 316L com as propriedades magnéticas da perovskita SYCRO ($\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$), a fim de criar um dispositivo que agiria como atuadores ou sensores magnéticos em ambientes quimicamente e termicamente agressivos. As amostras foram produzidas por metalurgia do pó, adicionando 10%, em massa, da cerâmica SYCRO à matriz de aço inoxidável.

Na Figura 22 está a micrografia em MEV do compósito obtido, mostrando uma matriz de grãos de aço inoxidável austenítico (cinza escuro) com a presença da cerâmica dispersa na matriz (regiões claras). Na análise de EDS (Figura 22.b) pode-se observar que a concentração de Sr, Y e Re aumenta à medida que a linha se aproxima da região clara, o que prova que a região é composta por perovskita SYCRO.

Figura 22 Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X (a) com aproximação em 3000 X da região indicada com seta (vermelha) (b). EDS em linha da região aproximada (c) do ponto A ao ponto B. O ponto C em destaque representa a fronteira entre o grão de aço 316L e o grão da perovskita SYCRO. (d) Gráfico de quantidade em função da distância percorrida pela linha. A linha verde mostra a composição do Re, azul do Y e vermelho do Sr. Os pontos A, B e C são os pontos destacados na Figura (c).



Fonte: Adaptado de [62].

Segundo os autores, o compósito 316L/SYCRO apresentou comportamento magnético similar à cerâmica SYCRO, com temperatura de Currie de 625 K. Levando em consideração que a amostra de aço AISI 316L não apresentou resposta magnética, sugere-se que a resposta magnética observada para o 316L/SYCRO é devido somente a presença da perovskita dupla $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$. Concluindo que a adição do aço não influenciou nas propriedades magnéticas da cerâmica.

Entre vários materiais, a adição de Ag em cupratos supercondutores, especialmente no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ chamou muita atenção da comunidade científica [62-66]. Segundo os pesquisadores, a adição de Ag nessa cerâmica aumenta a conectividade de grãos, a condutividade elétrica e térmica, reduz a resistividade na temperatura ambiente e melhora a fixação de fluxo magnético, o que resulta no aprimoramento da densidade de corrente crítica e do campo magnético crítico

superior. Além das propriedades supercondutoras, esses estudos mostram que compósitos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com adição de até 20% de Ag possuem melhores propriedades mecânicas e microestruturais [63-64]. A prata se acomoda nas regiões intergranulares [65], resultando em um melhor acoplamento entre os grãos supercondutores, e não afeta significativamente o estabelecimento do estado supercondutor no interior dos grãos.

Sharoni e colaboradores [67] produziram um compósito, através de reação no estado sólido, adicionando 11% de alumínio em pó ao intermetálico MgB_2 . O alumínio metálico foi escolhido com o objetivo de melhorar a tenacidade do supercondutor e devido ao fato de possuir uma baixa temperatura de sinterização, o que possibilitaria que o compósito fosse sinterizado em temperaturas mais baixas, evitando possíveis formação de fases secundárias.

Seus resultados mostraram que o compósito MgB_2/Al teve uma temperatura de transição inicial de 38 K, próxima aos resultados encontrados para MgB_2 puro, mostrando que o alumínio não deteriorou suas propriedades supercondutoras. Além disso, a natureza da cerâmica do MgB_2 sugeriu a formação de um compósito com metal maleável e melhores propriedades mecânicas.

2.5.2 Compósitos supercondutores estruturais

Um compósito estrutural é constituído, normalmente, tanto por materiais compósitos sinterizados quanto por materiais homogêneos e suas propriedades dependem não somente das propriedades dos materiais constituintes, mas também do projeto geométrico dos vários elementos estruturais [29].

Para se obter amostras supercondutoras maciças capazes de suportar altos campos magnéticos, pesquisadores produziram materiais compósitos estruturais, adicionando ao compósito supercondutor ou cerâmica supercondutora, materiais como resina ou ligas, através de impregnação, ou envoltório de fibra de carbono e anéis de aço.

Tomita e Murakami [68] usaram impregnação de resina nas microtrincas e microporos na superfície de amostras de supercondutores $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ do tipo

bulk, para melhorar as propriedades mecânicas. Esse preenchimento aumentou efetivamente a resistência à tração da cerâmica de 18,4 para 77,4 MPa. No entanto, uma grande diferença no coeficiente de expansão térmica entre YBCO ($1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) e a resina ($3-4,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) causou danos na camada superficial de resina durante os ciclos térmicos. Esta técnica foi modificada posteriormente para incluir a resina como enchimento, garantindo plasticidade à amostra, combinando com um reforço mecânico no exterior da amostra, envolvendo-a em um tecido de vidro ou fibra de carbono [69]. Os autores mostraram que esses processos de reforço aumentaram significativamente a estabilidade mecânica e a capacidade de captura de campo, mesmo sob ciclos térmicos repetidos e medições de captura de campo em baixas temperaturas.

Posteriormente, Durrell *et. al* [49] desenvolveram previamente uma cerâmica de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ reforçada com Ag, que exibia capacidade de aprisionamento de campo de aproximadamente 0,9 T em 77 K. Para melhorar suas propriedades mecânicas, a cerâmica foi então envolta um anel de aço inoxidável AISI 304, criando uma tensão de compressão prévia na cerâmica (aqueceu-se o anel de aço inoxidável, com diâmetro ligeiramente inferior ao da cerâmica, em uma temperatura acima de 300 °C e colocou entorno da cerâmica). Essa compressão prévia atua anulando parte das tensões de tração devido as forças de Lorentz. As amostras foram então combinadas em pilhas de duas e unidas por resina epóxi de alta condutividade térmica (Figura 23).

Figura 23 Compósito supercondutor estrutural composto por duas amostras de cerâmica de Gg-123 reforçadas com um anel de 3 mm de aço inoxidável AISI 304 e unidas por resina epóxi.

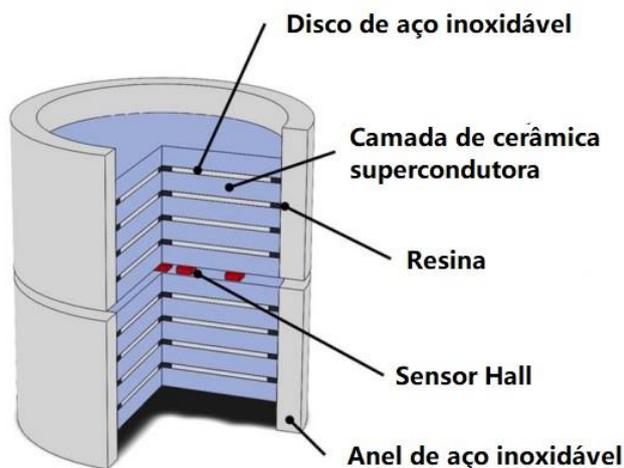


Fonte: [49].

Os resultados indicaram um aprisionamento de campo magnético de aproximadamente 17 T em 26 K. Entretanto, o processo de magnetização do supercondutor, particularmente para campos mais elevados, danificou a amostra de modo que ela não pode capturar repetidamente campos magnéticos elevados após magnetização subsequente.

Seguindo o conceito de Durrell *et al.* [49], Huang [70] desenvolveu um compósito formado por camadas alternadas de cerâmica $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, reforçada com Ag, e discos de aço inoxidável (Figura 24). Estas camadas foram então fixadas usando resina epóxi e envoltas por um anel de aço inoxidável, que produz uma tensão prévia na amostra. Os resultados mostraram que o compósito aprisionou, com sucesso, um campo magnético de 16,8 T a 26 K inicialmente, seguido por 17,6 T a 22,5 K em um experimento subsequente

Figura 24 Estrutura esquemática do compósito de cerâmica supercondutora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, reforçada com Ag e aço inoxidável.



Fonte: Adaptado de [70].

A inclusão dos discos de aço inoxidável resulta em um estado de tensão mais compressivo. Isso se deve ao fato de os discos de aço inoxidável contraírem mais rapidamente do que o supercondutor ao longo da direção a-b, fazendo com que as camadas principais sejam significativamente comprimidas pelas camadas vizinhas de epóxi/aço.

As lâminas de aço inoxidável (com alta tenacidade à fratura e alta resistência à tração) também aumentam a capacidade do compósito resistir a fratura

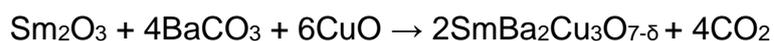
catastrófica, pois evitam que as rachaduras se propaguem de uma camada da cerâmica para outra.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 PRODUÇÃO DA CERÂMICA

A cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ (Sm-123) foi sinterizada por reação de estado sólido a partir dos reagentes, óxido samário (Sm_2O_3 , 99,99%), carbonato de bário (BaCO_3 , 99,99%) e óxido de cobre (CuO , 99,99%), utilizando a proporção estequiométrica 1:2:3. A mistura foi homogeneizada em um almofariz de ágata em atmosfera inerte de argônio (Ar). Em seguida, o composto foi compactado em uma prensa hidráulica sob pressão uniaxial de 585 MPa, obtendo-se assim uma pastilha cilíndrica de 8 mm de diâmetro.

Primeiramente realizou-se a etapa de calcinação, processo no qual o dióxido de carbono proveniente do carbonato é eliminado, seguindo a reação química abaixo.



O processo de calcinação foi realizado em forno tubular da marca EDG modelo EDG10PS, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir a temperatura de 960 °C onde permaneceu por 40 horas [70]. Em seguida, o forno foi desligado a fim de chegar à temperatura ambiente. Esse processo foi realizado em atmosfera natural, isto é, com o forno aberto.

Após esse processo, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata, compactadas à pressão de 595 MPa e novamente levadas ao forno para serem sinterizadas. O forno foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de 1060 °C por um tempo total de 72 h. A temperatura do forno foi então reduzida para 520 °C, permanecendo por 24 h, tratamento necessário para que cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ seja produzida com uma estrutura cristalina ortorrômbica (máxima oxigenação) [70]. Por fim, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. Todo esse processo foi realizado com fluxo contínuo de oxigênio de 0,5 cm³/s.

3.2 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS (100-X) 316L + X Sm-123

3.2.1 Definição da rota de sinterização

Essa etapa foi necessária para definir quais os parâmetros a serem utilizados para obtenção do compósito (temperatura, tempo e atmosfera do forno), visando manter a integridade da cerâmica supercondutora e suas propriedades elétricas e ter o aporte térmico necessário para sinterizar o aço.

Assim, foram propostas três rotas de sinterização:

- A rota 1: Processo de sinterização com uma taxa de aquecimento de 20 °C/mim até a temperatura de 930 °C, mantendo-se por 3 h. Posteriormente as amostras foram resfriadas a uma taxa de 30 °C/mim até a temperatura ambiente. Todo o processo no forno foi realizado com atmosfera inerte de gás argônio (99,99%).
- A rota 2 foi realizada com as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento da rota 1 até a isoterma de 900 °C, mantendo-se por 30 minutos. Nesta rota utilizou-se atmosfera de oxigênio (99,99%).
- Na rota 3 mantiveram-se as taxas de aquecimento e resfriamento das rotas 1 e 2. Aqueceu-se as amostras até a isoterma de 900 °C por 30 minutos, sob atmosfera de argônio, para sinterização das mesmas. As amostras foram então resfriadas até o patamar de 700 °C, com troca de atmosfera para fluxo constante de oxigênio (0,5 cm³/s) e posterior resfriamento até 520 °C, onde permaneceram por 24 h. Esta oxigenação foi proposta, pois a pressão parcial de oxigênio tem um importante papel na manutenção da fase supercondutora da cerâmica [70].

Para avaliar a melhor rota de sinterização, sinterizou-se inicialmente amostras de aço AISI 316L, sem adição de cerâmica. As amostras de aço produzidas em cada rota foram então analisadas através de medidas de Microdureza Vickers e densidade aparente.

As medidas de dureza Vickers foram realizadas em temperatura ambiente, em um microdurômetro Shimadzu aplicando carga de penetração de 2 kgf, por um tempo de 30 segundos. Para cada teste, realizaram-se cinco penetrações.

A densidade aparente foi medida através do princípio de Arquimedes. Em uma balança de precisão, inicialmente mediu-se a massa na amostra seca (m_{seca}). Após esse processo, a amostra foi submersa em um Becker com água, com temperatura aferida, dentro de uma cesta para suspensão, medindo assim a massa imersa (m_{imersa}). Em seguida, secou-se a amostra superficialmente com um papel toalha e, então, foi medida a massa úmida ($m_{úmida}$). Com a diferença dessas massas calculou-se a densidade aparente através da equação 3:

$$\rho = \rho_{\text{água}} \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \quad (3)$$

3.2.2 Produção dos compósitos (100-x) 316L + x Sm-123

Os compósitos metal-cerâmico (100-x) 316L + x Sm-123 foram produzidos com uma matriz de aço inoxidável AISI 316L adicionando-se fração mássica da cerâmica Sm-123 ($x = 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50$ e 60%).

O aço inoxidável AISI 316L foi obtido comercialmente e sua composição química encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço AISI 316L em pó fornecida pelo fabricante.

% C	% Cr	% Ni	% Mn	% Mo
0,03	16-18	10-14	2	2-3

A cerâmica foi inicialmente moída em um almofariz de ágata, peneirada com granulometria de 160 μm e então misturada, na proporção desejada, ao aço inoxidável, até atingir um composto homogêneo. Após esse processo, as amostras foram compactadas com uma pressão de 585 MPa formando pastilhas de 8 mm de diâmetro. Os compósitos foram então sinterizados em um forno tubular horizontal. A rota de sinterização utilizada foi definida conforme os resultados obtidos da sinterização do aço puro (seção 3.2.1).

3.3 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS (100-X) X Sm-123 + X Al

Os compósitos foram produzidos com matriz de cerâmica Sm-123, adicionando frações mássicas de 40, 50 e 60% de alumínio puro.

Para produção dos compósitos, a cerâmica foi moída em almofariz de ágata e peneirada com granulometria abaixo de 160 μm .

Com a cerâmica já moída e peneirada, adicionou-se o alumínio, na fração mássica desejada, e misturou-se os pós em almofariz de ágata por 15 minutos. Esse pó foi então compactado com uma pressão de 585 MPa formando pastilhas de 8 mm de diâmetro.

As amostras foram então sinterizadas em forno tubular. O forno foi aquecido a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ até a temperatura de sinterização de 500 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo por 3 horas. Após esse tempo, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{mim}$. Todo o processo foi realizado em atmosfera inerte de argônio.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de compósitos foram caracterizadas por teste de levitação magnética, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), susceptibilidade magnética, densidade aparente e dureza Vickers.

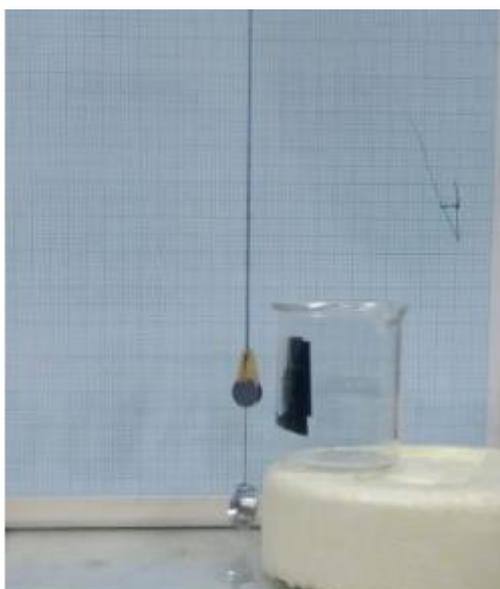
3.4.1 Levitação magnética

Inicialmente testou-se a força de levitação magnética das amostras. As amostras foram colocadas em um recipiente contendo nitrogênio líquido N_2 (l) para que se atingissem a temperatura do líquido (77 K). Um ímã permanente de neodímio foi então colocado sobre a amostra resfriada. Caso ocorra levitação do ímã, isso seria um indicativo do sinal supercondutor da amostra, devido ao aprisionamento magnético.

Porém, devido ao fraco aprisionamento de campo magnético das cerâmicas Sm-123 em comparação com o sistema Y-123, sua levitação magnética apresenta pequeno deslocamento vertical, o que torna difícil sua visualização, caso o sinal de supercondutividade da amostra seja fraco. Assim, decidiu-se por medir o deslocamento horizontal, pois, por se contrapor somente à projeção (componente) horizontal da força do peso, este costuma ser maior e, portanto, mais fácil de ser observado.

O dispositivo foi construído (Figura 25) por dois pêndulos, uma haste, uma escala (papel milimetrado) e um suporte para a amostra supercondutora imersa em nitrogênio líquido. Um dos pêndulos permanece fixo e serve como referência da vertical (deslocamento nulo), enquanto o outro possui um ímã na sua extremidade que será deslocado pelo supercondutor. A amostra resfriada é colocada próxima do pêndulo móvel e, se a amostra for supercondutora, ela expulsa do seu interior o campo magnético gerado pelo ímã, mantendo-o deslocado da sua posição de equilíbrio.

Figura 25 Dispositivo para verificar o sinal supercondutor das amostras sinterizadas. A amostra fica imersa em nitrogênio líquido e é colocada perto de um ímã pendurado por um cabo leve. Se a amostra for supercondutora, ela expulsa do seu interior o campo magnético, assim o ímã é repelido e o pêndulo sofre um deslocamento, saindo da sua posição de repouso. Com uma escala de fundo e um segundo pêndulo de referência que permanece sempre na vertical, é possível medir o ângulo de deslocamento e calcular a força de repulsão.



3.4.2 Difração de raios X

Para as amostras de compósito AISI 316L + Sm-123 a difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Advance com radiações $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) no intervalo 2θ de 4° a 154° ou radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71075 \text{ \AA}$) no intervalo 2θ de 4 a 104° . Já para as amostras de compósitos Sm-123+ Al a análise de DRX foi realizada com radiações $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) no intervalo 2θ de 5° a 90° , com uma fonte de 40 kV, 20 mA e com um passo de $0,01^\circ$.

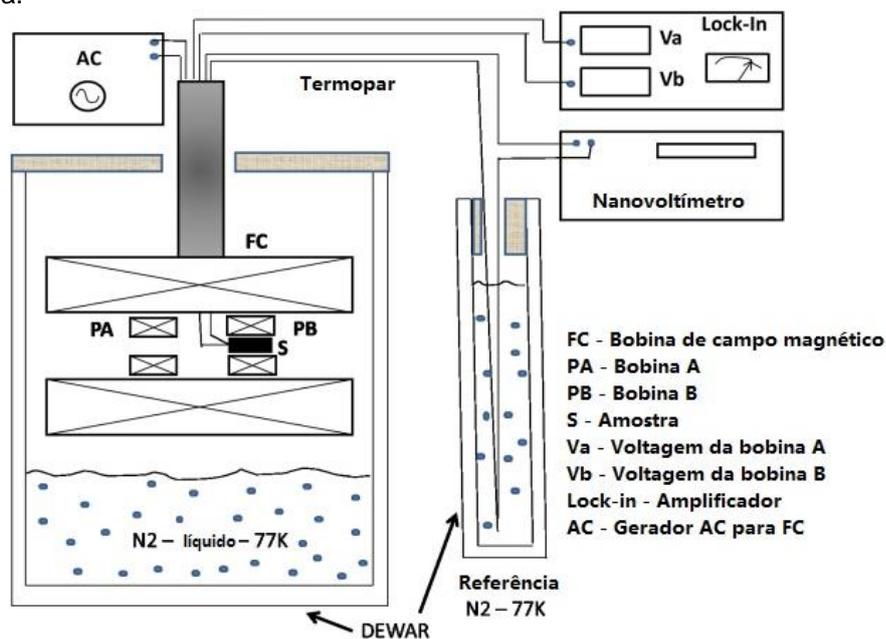
3.4.3 Caracterização microestrutural

Para a análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV), todas as amostras foram cortadas ao meio no sentido do diâmetro e embutidas em resina epóxi a frio. A preparação metalográfica foi realizada através de lixamento com lixas de granulometria 80, 180, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 e polidas com alumina com partículas de diâmetro igual a $0,3 \mu\text{m}$. As micrografias foram obtidas no Microscópio eletrônico de varredura (MEV) JSM6610 com uma aceleração do feixe de energia de 25 kV e que possui acessório de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado para realizar microanálise.

3.4.4 Suscetibilidade magnética

As curvas de suscetibilidade magnética ac em função da temperatura foram obtidas através de um aparato experimental, conforme ilustrado na Figura 26. Para avaliar a resposta magnética com a temperatura, as amostras foram resfriadas em nitrogênio líquido e na medida em que esse é evaporado, a amostra é aquecida lentamente, tornando-se possível medir o comportamento da amostra de 77 K à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas com um campo magnético aplicado ($H_{\text{app}} = 5 \text{ A/m}$) e uma frequência de $f = 448 \text{ Hz}$.

Figura 26 Esquema do aparato experimental desenvolvido para medição de susceptibilidade magnética.



Fonte: Adaptado de [55].

3.4.5 Densidade Aparente

A densidade das pastilhas sinterizadas foi obtida pelo método de Arquimedes, em temperatura constante (21 °C). O líquido selecionado foi o álcool isopropílico (C₃H₈O) cuja densidade é 0,78509 g/cm³. Esta escolha foi feita para evitar a degradação da cerâmica que é higroscópica.

3.4.6 Dureza Vickers

Inicialmente foram realizadas medidas de dureza Vickers, em temperatura ambiente e sob atmosfera de ar, em um microdurômetro Shimadzu, aplicando carga de penetração de 2 kgf, com um tempo de 30 segundos. Para cada teste, realizaram-se cinco impressões.

A fim de avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x= 40, 50%, em massa) e compará-las com a cerâmica, realizou-se novas medidas de dureza variando a carga entre 0,025 kgf a 2,00 kgf com tempo de aplicação de 15 s. A cada carga foram realizadas um mínimo de cinco impressões

na superfície das amostras com o cuidado de distanciar as impressões para evitar efeitos de superfície.

A medida de dureza, em GPa, foi calculada através da seguinte equação:

$$HV = 1854,4 \times \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

Sendo F a carga aplicada no teste, em newtons (N) e a diagonal média da impressão (μm).

Devido limitações no equipamento, não foi possível efetuar essas medidas para as amostras de compósito (100-x) Sm-123 + x Al.

4 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO SUPERCONDUTOR (100-X) AISI 316L + X Sm-123

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 Caracterização dos pós de partida

Sabendo que a forma e a distribuição granulométrica das partículas dos pós utilizados influenciam diretamente no processo de sinterização, realizou-se a análise morfológica das mesmas através de análise digital de imagens.

A Figura 27 mostra uma imagem do pó de aço inoxidável utilizado neste trabalho, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através da imagem, verifica-se a presença de partículas arredondadas, morfologia característica de pó obtido por atomização a gás.

Para o cálculo do tamanho da partícula pó, utilizou-se quatro imagens de microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 1000x e com o auxílio do programa ImageJ realizou-se a análise digital da imagem, tornando-se possível quantificar o tamanho das partículas de pó (diâmetro de Ferret). O resultado foi distribuído em um histograma e analisado através da função de densidade de distribuição Gama (Figura 28).

A função Gama toma somente valores positivos e determina o melhor ajuste de escala (β) e forma (α) de distribuição. Através dessa função pode-se calcular o tamanho médio das partículas (μ) e o desvio padrão (σ), sendo N o número de medidas.

$$\mu = \alpha\beta \quad (5)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\alpha\beta^2}{N}} \quad (6)$$

Através da Figura 28 pode-se verificar que a função de distribuição gama ajusta bem o conjunto de dados, mostrando um tamanho médio de partícula de $(6,94 \pm 0,31) \mu\text{m}$, sendo que 50% das partículas possuem diâmetro abaixo de $5 \mu\text{m}$.

Figura 27 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura do pó de aço inoxidável AISI 316L mostrando partículas esféricas, morfologia típica de pós obtidos por processo de atomização a gás.

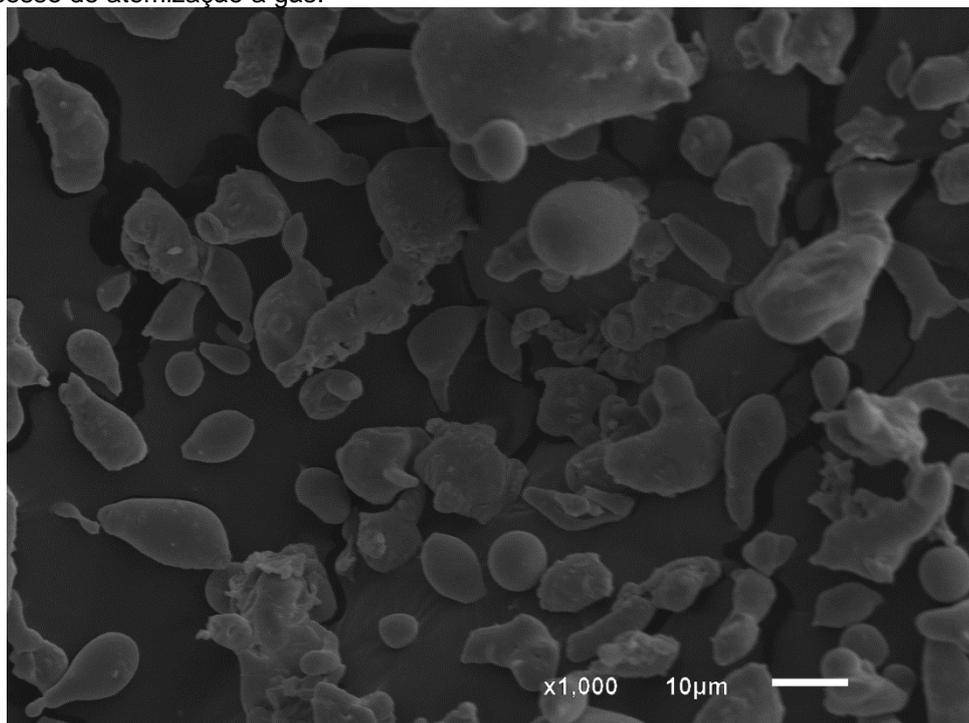
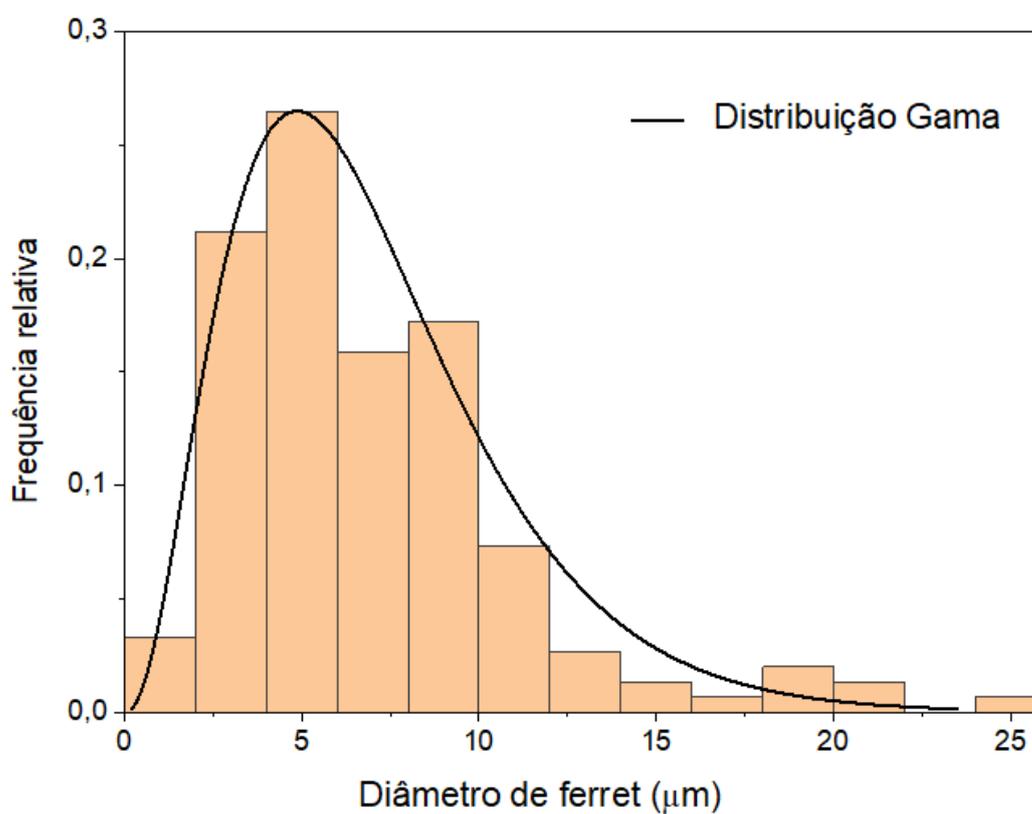
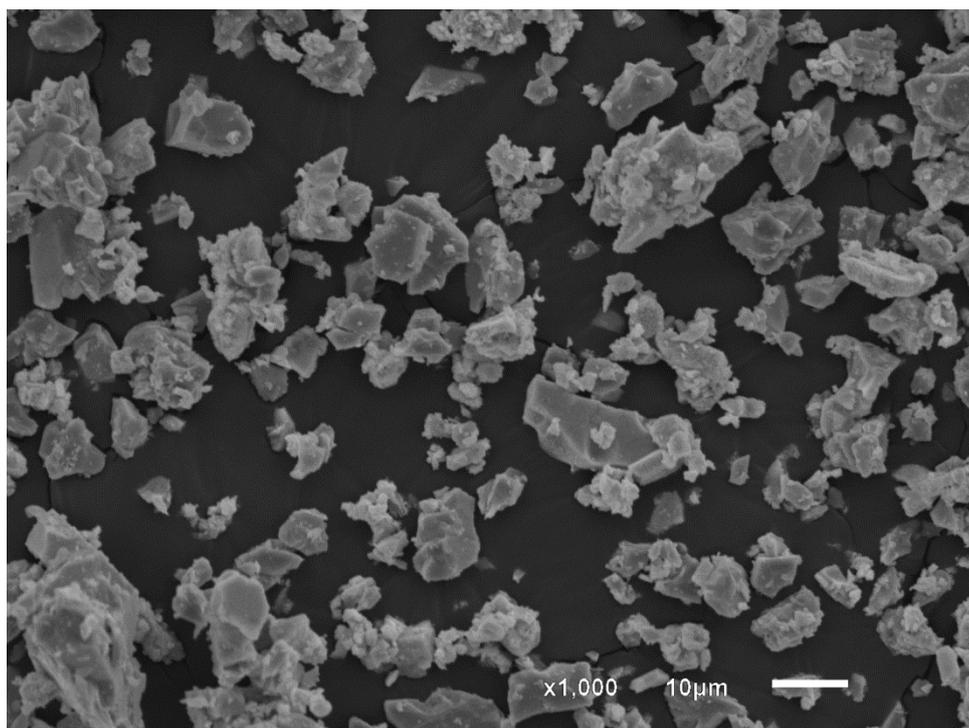


Figura 28 Distribuição do diâmetro de Ferret das partículas de pó de aço inoxidável, obtida por análise de imagens digital utilizando o programa Image J. A curva de distribuição de tamanho foi obtida utilizando a função Gama.



A morfologia do pó de cerâmica supercondutora encontra-se na Figura 29. Nota-se que as partículas se apresentam irregulares, aglomeradas e com alta variação de tamanho, características típicas de pós higroscópicos e que foram moídos mecanicamente. A distribuição granulométrica obtida por análise de imagens digital encontra-se na Figura 30.

Figura 29 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura do pó de cerâmica Sm-123 mostrando partículas aglomeradas e irregulares, morfologia típica de pós higroscópicos obtidas por processo mecânico.



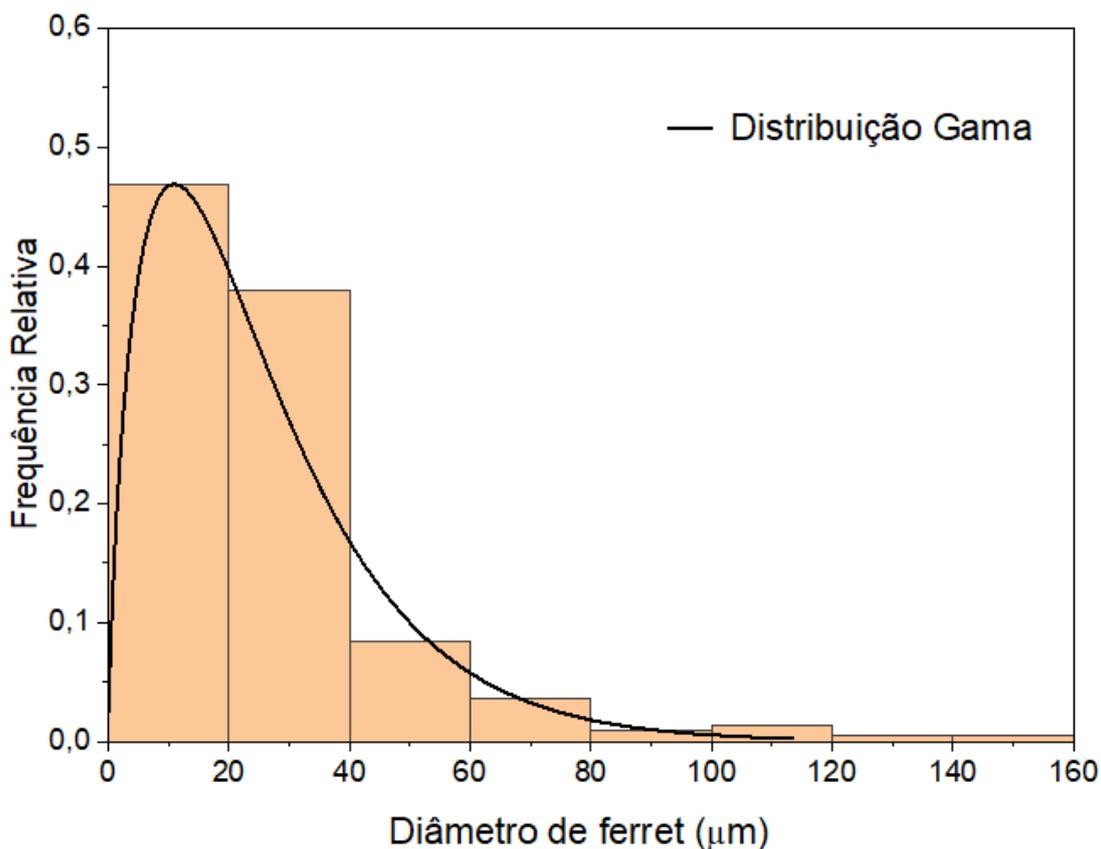
Através da figura 30 pode-se verificar que a função de distribuição gama ajusta bem o conjunto de dados, mostrando um tamanho médio de partícula de $25,46 \pm 1,26$ μm , sendo que 50% das partículas possuem diâmetro abaixo de 10 μm .

Os parâmetros estatísticos de ajuste da função de distribuição gama para o pó de aço inoxidável (Figura 28) e para a cerâmica (Figura 30), estão presentes da tabela 3.

Tabela 2. Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados por uma função gama.

	α	β	Tamanho médio (μm)	Desvio padrão
AISI 316L	3,35	2,07	6,94	0,31
Sm-123	1,75	14,52	25,46	1,26

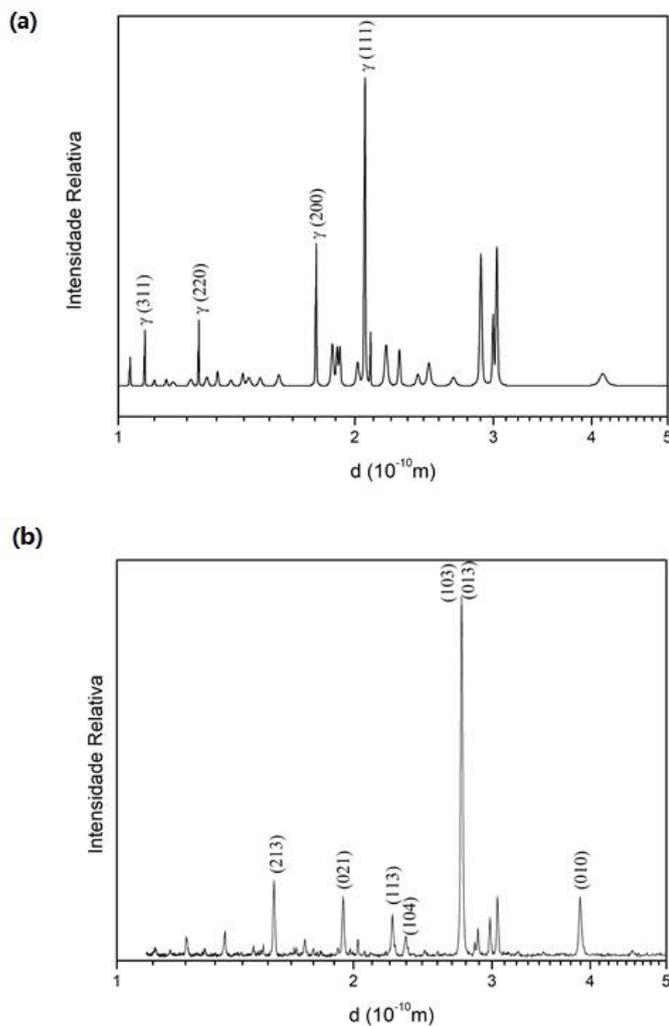
Figura 30 Distribuição do diâmetro de Ferret das partículas de cerâmica Sm-123, obtida por análise de imagens digital utilizando o programa Image J. A curva de distribuição de tamanho foi obtida utilizando a função Gama.



As Figuras 31.a e 31.b ilustram os difratogramas de raios X dos pós de aço inoxidável e cerâmica, respectivamente. Vale ressaltar que devido ao uso de lâmpadas de diferentes comprimentos de onda (cobre e molibdênio), os ângulos de difração (2θ), foram convertidos em distância interplanar (d) usando a lei de Bragg.

Observa-se que no difratograma do aço AISI 316L há picos característicos (2,08 Å, 1,80 Å, 1,27 Å e 1,08 Å) do aço inoxidável de fase austenítica [73] cuja estrutura cristalina é cúbica de face centrada. Para a cerâmica Sm-123, observa-se predominância da fase supercondutora Sm-123, com estrutura cristalina ortorrômbica, caracterizada pelos picos em 2,74 Å, 2,76 Å, 1,93 Å e 1,59 Å [74].

Figura 31 Difratoograma de raios X dos materiais de partidas, (a) Aço AISI 316L, destacando os principais planos de difração, relativos à fase austenítica (γ) e (b) Cerâmica Sm-123 na fase ortorrômbica, destacando os principais planos de difração.



4.1.2 Caracterização dos aços sinterizados

Foram realizadas 3 rotas de produção do aço com finalidade de obter a menor temperatura de sinterização para o aço que não degradasse a estequiometria da cerâmica Sm-123. Com isto em mente, determinou-se a densidade e a dureza da amostra de aço AISI 316L sob condições distintas. Esses dados encontram-se resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação dos resultados obtidos de dureza e densidade entre os aços sinterizados, bem como os principais parâmetros de sinterização de cada rota.

	Temperatura	Tempo (min)	Atmosfera	Dureza	Densidade
Rota 1	930	180	Argônio	98±6	7,23±0,30
Rota 2	900	30	Argônio	88±5	6,51±0,21
Rota 3	900/520	30/24h	Argônio/oxigênio	79±8	6,73±0,11

Analisando os resultados, nota-se que a rota 1 de processamento apresentou valores de densidade e dureza superiores quando comparado à outras amostras, atingindo 92% da densidade teórica [75]. Isso se deve ao maior aporte de energia pra amostra (maior temperatura e tempo de sinterização), o que possibilitou uma maior força motriz de sinterização e conseqüentemente uma maior redução na quantidade de poros (densificação).

Comparando as amostras sinterizadas à 900 °C por 30 min, verifica-se que os valores de densidade e dureza são similares, sugerindo que a oxigenação à 520 °C pouco afetou a resistência mecânica do aço. Esta oxigenação foi proposta, pois a pressão de oxigênio tem um importante impacto na manutenção da fase supercondutora da cerâmica [71].

As amostras sinterizadas através das rotas 2 e 3 obtiveram uma densidade relativa de 83% e 86%, respectivamente. A alta densificação, densidade relativa acima de 90%, é uma das características mais desejadas para um material obtido por sinterização. Uma das maneiras de se obter esse valor é com a formação de uma pequena fase líquida. Estudos termodinâmicos do aço AISI 316L revela que a temperatura de formação de fase líquida está entre 950-1280 °C [76], sendo 1200 °C a temperatura de sinterização comumente usada pelos pesquisadores. Entretanto essa temperatura poderia degradar a cerâmica supercondutora. Com base nos resultados obtidos, os compósitos foram sinterizados através das rotas se sinterização 1 e 3.

4.1.3 Caracterização dos compósitos

4.1.3.1 Levitação magnética

O teste de levitação magnética, realizado com as amostras submersas em nitrogênio líquido (77 K), não mostrou deslocamento horizontal visível para

nenhuma amostra ensaiada. Portanto, admitindo que a fração de cerâmica supercondutora estaria muito baixa nas amostras com adição de cerâmica abaixo de 40%, a caracterização microestrutural só foi realizada nas amostras com $x = 40$ e 50%, em massa, sinterizados através da rota 1 e com $x = 40, 50$ e 60%, em massa, sinterizados através da rota 3.

4.1.3.2 Difração de raios X

Os estudos de difração de raios X foram realizados para a identificação de fases e para estimar as tensões residuais das amostras.

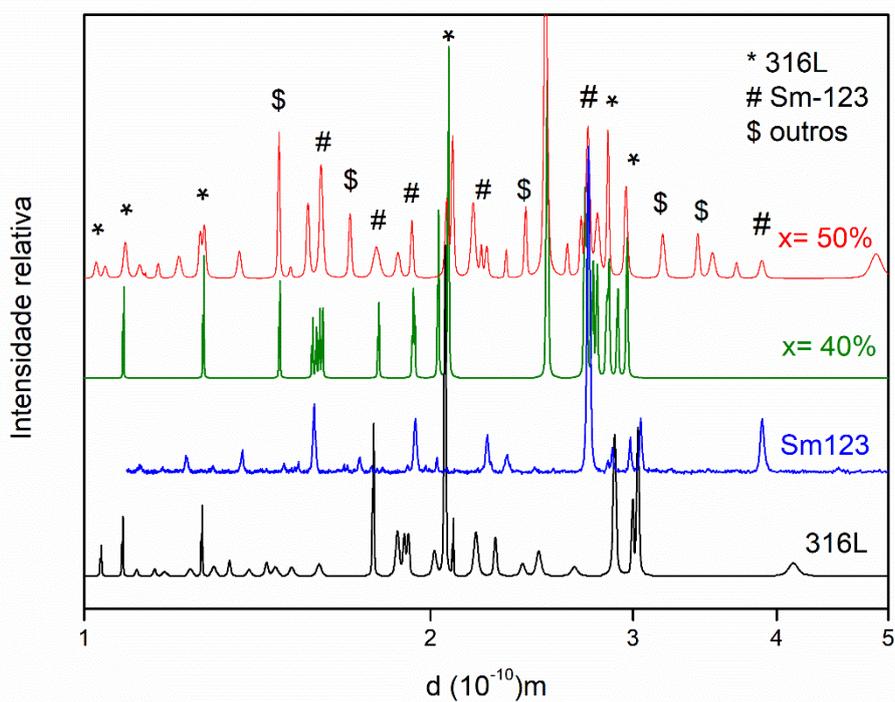
Nas Figuras 32.a e 32.b são exibidos os resultados dos padrões de difração de raios X da cerâmica Sm-123, aço AISI 316L e compósitos $(100-x)$ AISI 316L + x Sm-123 ($x = 40, 50$ e 60%) produzidos através das rotas 1 e 3, respectivamente. Na mesma observam-se os picos em d igual a 2,74 Å, 2,76 Å, 1,93 Å e 1,59 Å, que são indexados à fase supercondutora Sm-123 com predominância de estrutura cristalina ortorrômbica (código de número ICSD 071722) e os picos em d igual a 2,08 Å, 1,80 Å, 1,27 Å e 1,08 Å (código de número ICDD: 00-031-0619) que são atribuídos ao aço com estrutura cristalina cúbica de face centrada. Além disso, em todas as amostras observam-se a formação de fases espúrias, com destaque para o pico em 2,52 Å, que possui maior intensidade relativa. Para as amostras obtidas através da rota 1 (Figura 32.a), identificou-se principalmente os óxidos de cromo (Código ICDD: 006-0532), cobre (CuO, Código ICDD: 01-080-1916), de cobre e ferro (CuFe₂O₄, Código ICDD: 01-077-0010) e óxido de bário e ferro (BaFe₂O₄, Código ICDD: 00-027-1030). Já para as amostras obtidas através da rota 3 (Figura 32.b), além dos óxidos formados nas amostras sinterizadas através da rota 1, identificou-se a formação dos óxidos FeSmO₃ (Código ICDD: 00-039-1490), BaCrO₄ (Código ICDD: 00-035-0642) e Fe₂O₃ (Código ICDD: 00-033-0664).

Também se pode notar que os picos associados ao aço estão deslocados para a direita, ou seja, houve aumento da distância interplanar. Isto indica que há acúmulo de tensões residuais de natureza trativa. Além disso, foi observado que picos estão alargados, o que sugere que as tensões não são homogêneas. Este fato pode ser explicado devido a diferença nos coeficientes de expansão térmica. Como o

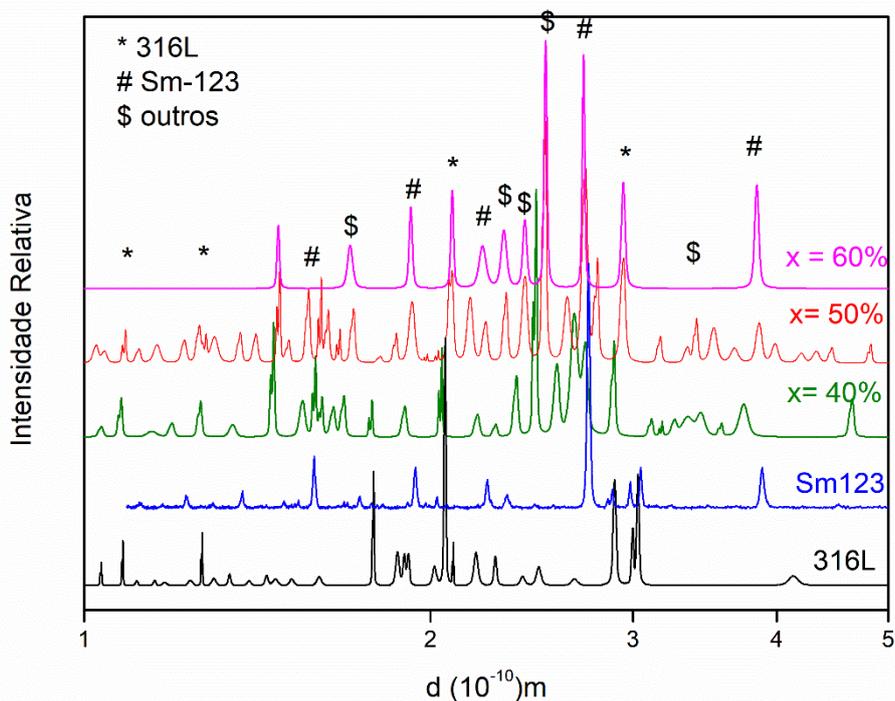
coeficiente de expansão térmica do aço AISI 316L, $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, é maior do que o da cerâmica, $9,44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, durante o processo de sinterização, na etapa de resfriamento, cada material se expande de maneira diferente, gerando uma grande tensão interna.

Figura 32 Difratoograma de raios X dos compostos $(100-x) \text{ 316L} + x \text{ Sm-123}$ ($x= 40$ e 50% , em massa) produzidos através da rota 1 (a) e com ($x= 40, 50$ e 60% , em massa), produzidos através da rota 3 (b). Os picos relativos à matriz de aço foram identificados com o símbolo (*), os picos relativos à cerâmica supercondutora foram identificados com o símbolo (#) e as outras fases formadas foram identificadas pelo símbolo (\$).

(a)



(b)



Ademais, as amostras produzidas através da rota 3 apresentaram trincas na superfície de cada pastilha, como pode ser visto na Figura 33. O processo de sinterização sob fluxo constante de oxigênio induz a formação de óxidos e micro trincas. Essas trincas coalesceram, formando trincas superficiais. Este fato indica que essas amostras seriam inviáveis para serem usadas em aplicações de engenharia.

Figura 33 Amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x = 40, 50 e 60%, em massa) produzidas através da rota 3 de sinterização apresentando muitas trincas.

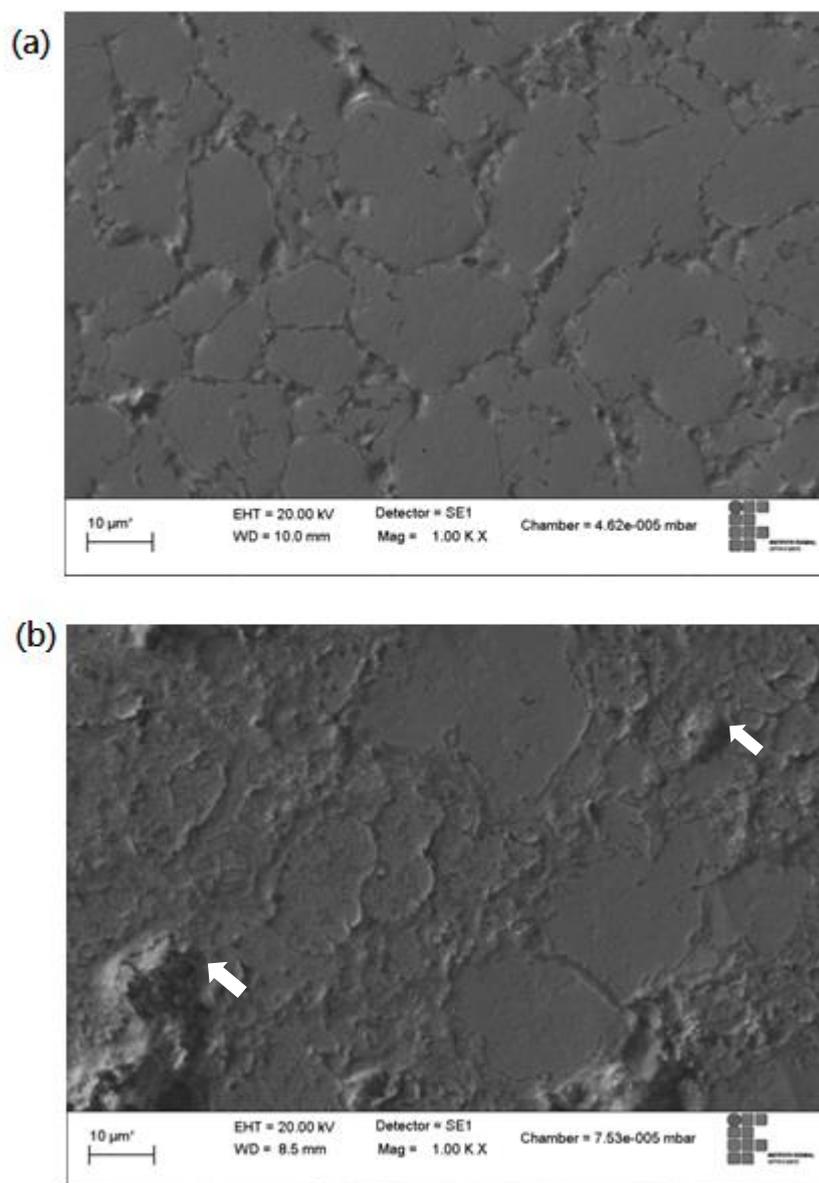


4.1.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 34 mostra um comparativo de uma micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) da amostra de aço sinterizado e do compósito metal-

cerâmico. Nota-se que o aço apresenta grãos bem definidos com a presença de poros, microestrutura típica de aço sinterizado [76,77]. Já o compósito (Figura 34.b), além da presença de grãos de aço, surge uma nova fase, atribuída à adição da cerâmica.

Figura 34 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura. (a) Aço 316L sinterizado, (b) Compósito metal-cerâmico (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 50%. A seta branca indica os grãos de cerâmica.

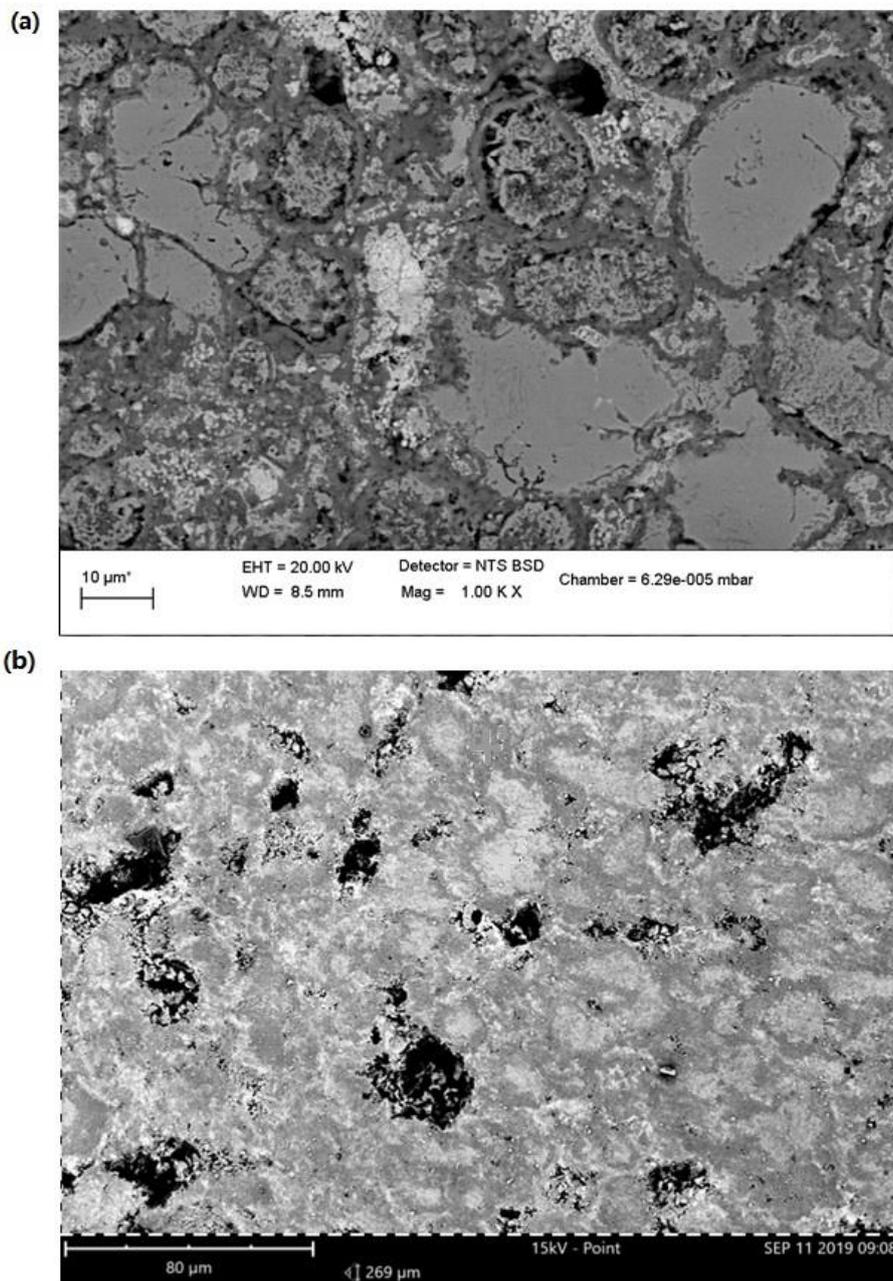


A Figura 35 mostra a microestrutura dos compósitos I1 e J1 obtida através da técnica de BSD - Backscattered electrons. A microestrutura revelou grãos típicos de aço sinterizado (fase cinza clara), com a presença de poros (fase preta) e uma fase clara espalhadas na matriz de aço, indicando a formação da cerâmica supercondutora. Também pode-se identificar uma fase cinza ao longo do contorno

de grão de aço inoxidável, camada formada por óxidos de cobre e ferro, formados durante a etapa de sinterização, corroborando com os resultados obtidos de DRX. Esse fato mostra que a temperatura de sinterização foi suficiente para que ocorresse a difusão dos elementos do aço e da cerâmica e conseqüentemente para que houvesse a quebra de estequiometria da mesma.

Esses resultados são similares aos encontrados por Siwek et al [60] em compósitos com matriz de uma cerâmica policristalina de bismuto ($\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x/2}$ ou Bi-2223) com adição de aço inoxidável AISI 316L. Essa camada ao redor dos grãos de aço foi identificada pelos autores como sendo principalmente composta por CuO.

Figura 35 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura com a técnica de backscattering dos compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 produzidos através da rota 1 de sinterização. (a) x = 40% e (b) x= 50%. Aumento de 1000x.



Nas Figuras 36 e 37 encontram-se os mapas de EDS das amostras de compósitos para x = 40 e 50%, em massa. Este resultado confirma a formação de grãos de aço. Entretanto pode-se observar que ocorreu difusão do átomo de cromo para fora dos grãos do aço. Em relação à cerâmica, verifica-se a dispersão de parte dos elementos cobre e bário na matriz. Estes elementos formaram outras fases, corroborando com as análises de DRX.

Figura 36 Mapa de EDS do compósito (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 40%, em massa, produzido através da rota 1 de sinterização.

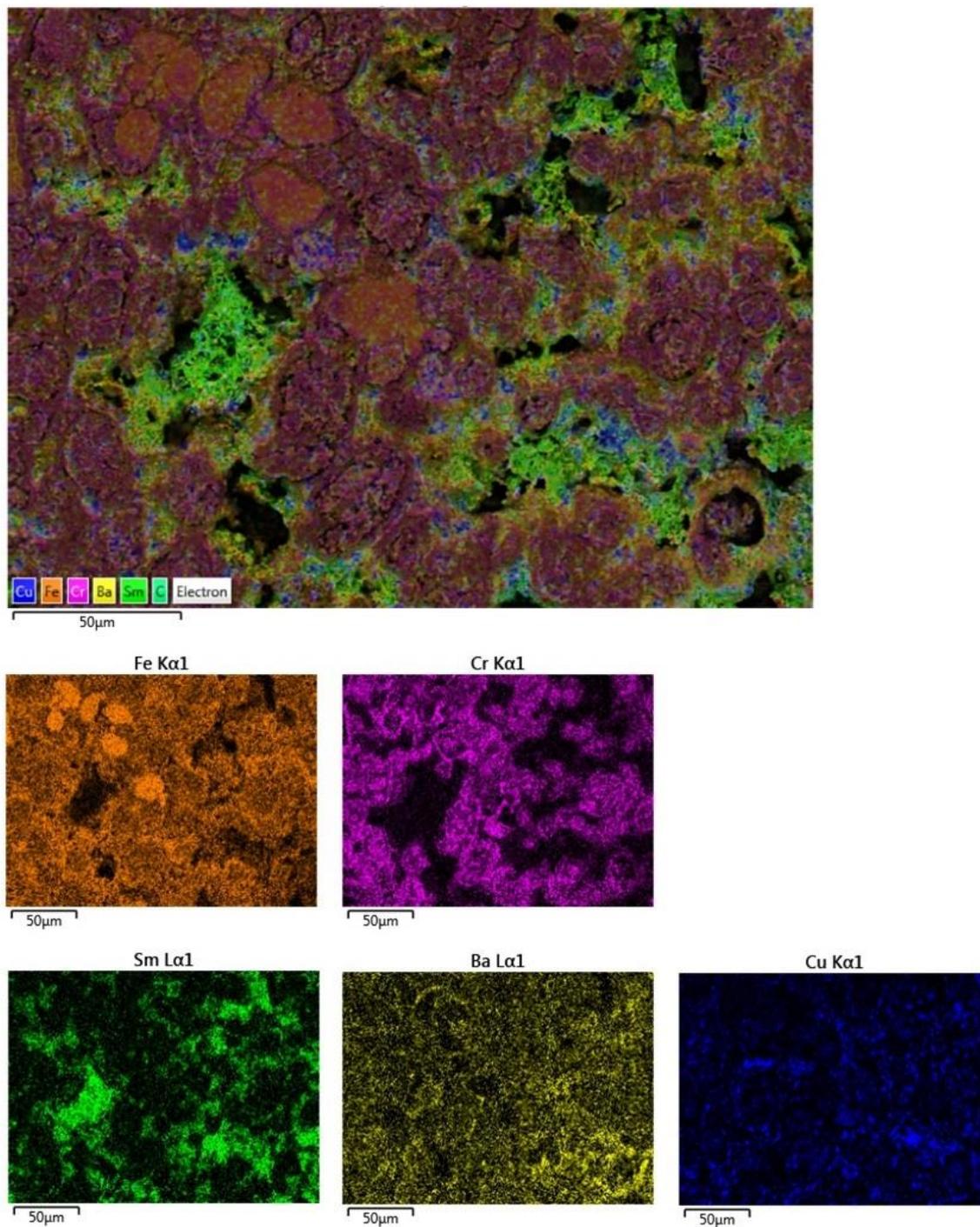
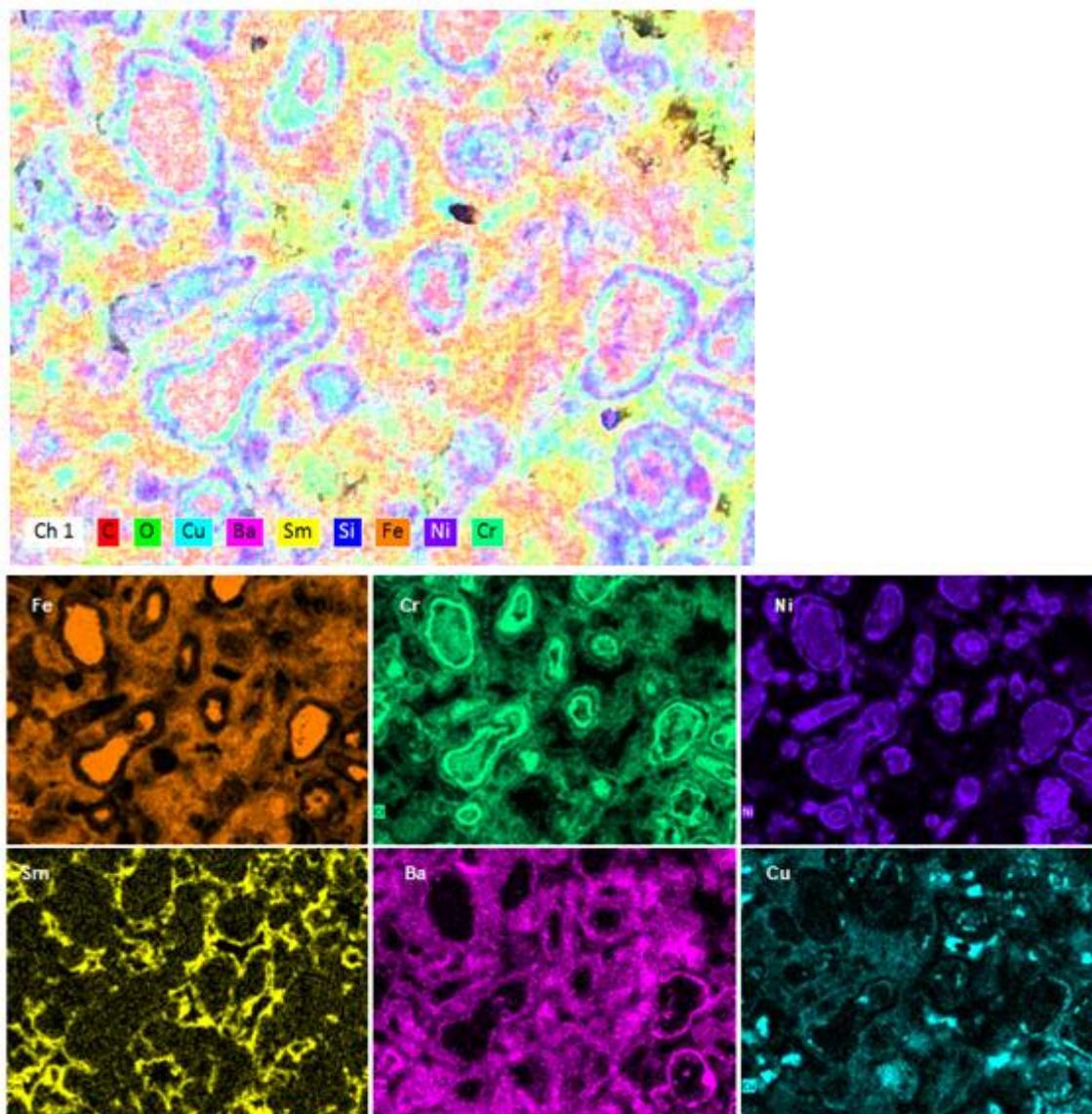
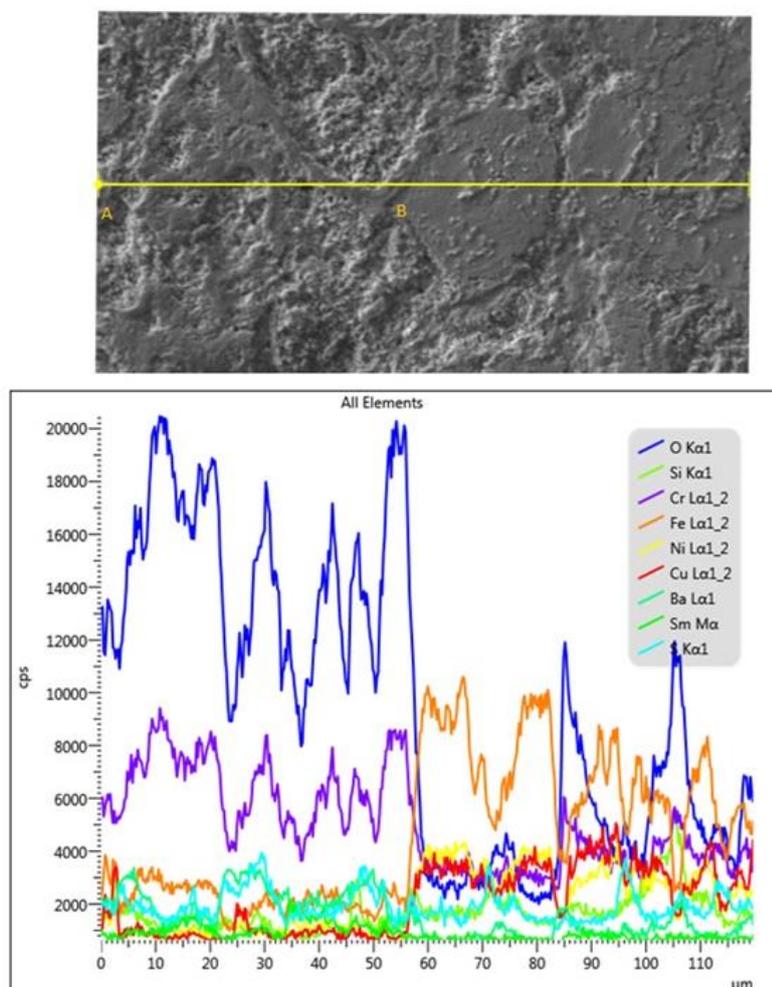


Figura 37 Mapa de EDS do compósito (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 50%, em massa, produzido através da rota 1 de sinterização.



A Figura 38 mostra uma análise de EDS em linha do compósito para $x = 40\%$. Nota-se que as linhas de concentração do oxigênio (azul) e do cromo (roxa) seguem a mesma tendência, sugerindo a que o oxigênio presente na cerâmica e o cromo do aço se difundiram e reagiram entre si formando óxido. Também se verifica que o cobre (linha vermelha) difundiu para o aço, na medida em que sua concentração sobe a partir do ponto B, em que aparecem os grãos de aço. Já os elementos samário e bário parecem estar dispersos homogeneamente em toda a estrutura, corroborando para concluir, junto com a análise de DRX, que a cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ não permaneceu totalmente íntegra ao se produzir o compósito.

Figura 38 Análise de EDS realizada ao longo da linha amarela do compósito (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 40%, em massa, produzido através da rota 1 de sinterização. O ponto B simboliza o início do grão de aço inoxidável e as linhas coloridas do gráfico, a quantidade dos elementos Fe, Cr, Ni, Sm, Ba, Cu e O ao longo da linha amarela.



4.1.3.4 Susceptibilidade magnética

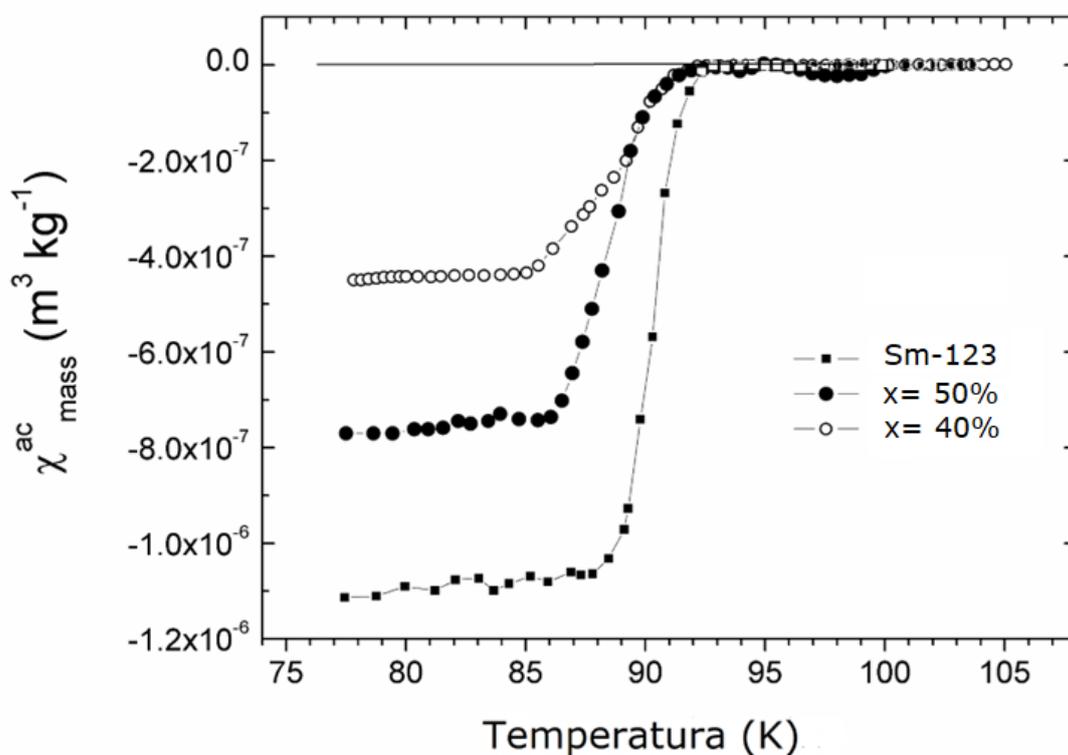
Os resultados de DRX e MEV indicaram que a cerâmica supercondutora foi incorporada à matriz do aço. Para avaliar a eficiência magnética dos compósitos, as amostras tiveram sua susceptibilidade magnética ac em função da temperatura avaliada. Os resultados estão apresentados na Figura 39. É importante enfatizar que a cerâmica pura Sm-123 tem temperatura de transição em 92 K [71], resultados obtidos da amostra em pó.

Os resultados mostraram que as amostras de compósitos analisadas têm sinal supercondutor em torno de 90 K. O resultado confirma que a cerâmica está dispersa na matriz do aço. Por outro lado, observa-se que a transição é larga. Isto

indica que as partículas da cerâmica não mantiveram uma homogeneidade na estequiometria de oxigênio e/ou catiônica, o que causa a dispersão de T_c 's nas diversas partículas da cerâmica de Sm-123.

Verifica-se que a amostra que continha 50%, em massa, de cerâmica apresentou redução da fração magnética devido a redução do valor da χ_{ac} em 100 K e aumento de fração supercondutora, sinalizado devido a maior amplitude na transição entre 90 K e 75 K, em relação a amostra que continha 40% de cerâmica, em massa.

Figura 39 Medidas de susceptibilidade magnética ac das amostras de composto (100-x) AISI 316L + x Sm-123, x = 40 e x = 50%, em massa.



Portanto, os resultados indicam que mesmo usando temperaturas de sinterização abaixo das temperaturas convencionalmente usadas para sinterização de aços inoxidáveis austeníticos, evitando assim, uma possível degradação da cerâmica, essa temperatura foi suficiente para que ocorresse uma difusão parcial dos elementos e consequente formação de óxidos indesejados.

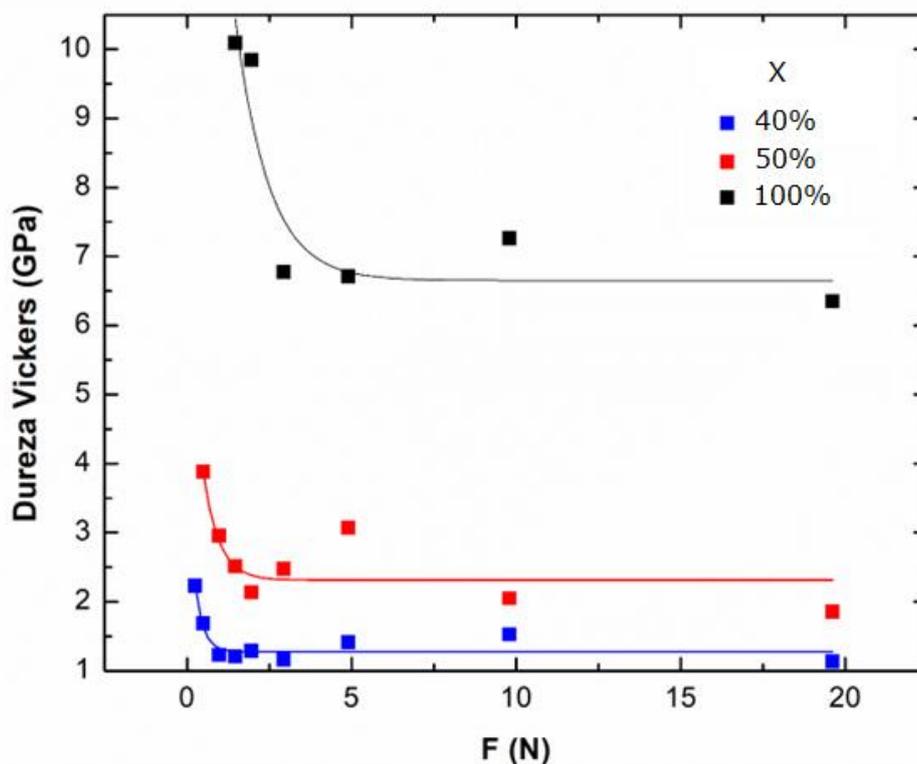
Salvador [78] em sua tese, obteve um composto para fins magnéticos adicionando 10%, em massa, da dupla peroviskita $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$ (SYCRO) à uma matriz de

aço 316L, por reação no estado sólido. Sua caracterização microestrutural mostrou que a cerâmica SYCRO permaneceu intacta na matriz de aço e a curva de susceptibilidade magnética ac realizada no compósito mostrou um caráter ferromagnético e comportamento similar ao observado na cerâmica pura. Fazendo um paralelo com o trabalho de Salvador [78], verifica-se que a cerâmica utilizada pelo autor tem uma temperatura de fusão mais elevada [79] que a temperatura de sinterização do aço AISI 316L. Esse fato permitiu a formação de um compósito mais denso, utilizando maior temperatura de sinterização e impediu a reação entre os elementos da cerâmica.

4.1.3.5 Dureza Vickers

Com o objetivo de conhecer as propriedades mecânicas dos compósitos e compará-las com a cerâmica pura, realizou-se, nessa parte do trabalho, medidas de dureza Vickers variando a carga de penetração. A Figura 40 mostra estes resultados para a cerâmica Sm-123 e para os compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x= 40, 50%). Para a cerâmica Sm-123 não foi possível efetuar as medidas em cargas inferiores que 0,150 kgf por limitações do equipamento. Em cargas mais baixas, não era possível a visualização da marca de impressão e consequentemente a medição da diagonal da mesma.

Figura 40 Medidas de dureza Vickers realizadas com aumento de carga dos compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x = 40, 50, 100%, em massa).



Através da Figura 40, verifica-se que todas as amostras apresentam uma dureza máxima que é reduzida, não linearmente, com o incremento da carga, chegando a um patamar de estabilização. Esse efeito é conhecido como efeito de tamanho da impressão (ISE – indentation size effect). De acordo com esse efeito, altos valores de dureza são obtidos com baixas cargas de penetração, e esta reduz, com o aumento da carga até um patamar de estabilização.

Em cerâmicas supercondutoras policristalinas, o efeito ISE foi encontrado por diversos autores [13, 58, 59, 80-84]. Barakat [59] justifica que o efeito ISE ocorre, pois em baixas cargas não há interferência dos contornos de grão, *weak links*, tendo características similares a um monocristal. Esses resultados também indicam que em cargas mais baixas a deformação elástica deve ser dominante, ou seja, as três amostras de cerâmica e compósitos exibem simultaneamente deformações elásticas (reversíveis) e plásticas (irreversíveis).

Algumas abordagens e modelos têm sido propostos para descrever a variação do tamanho da impressão com a carga de teste aplicada. Equações experimentais e

quase-experimentais, como a lei de Meyer, aproximação de Hays-Kendall, modelo de deformação elástico-plástico (modelo EPD), aproximação de balanço de energia e modelo de resistência de amostra proporcional (modelo PSR) foram propostas e consolidadas na literatura. Todas as abordagens, exceto a lei de Meyer, envolvem a determinação do valor real da dureza.

- Lei de Meyer

A lei de Meyer descreve o efeito da carga sobre o tamanho da impressão e consequentemente sobre a dureza da amostra, sendo a maneira mais simples de identificar o efeito da carga de trabalho na dureza da amostra. Essa lei é definida como [85]:

$$F = Ad^n \quad (7)$$

Sendo n o expoente de Meyer e A descreve a resistência do material à penetração inicial [82].

O expoente n é uma medida de deformação estrutural do material e é usado como indicador do efeito ISE, sendo que se $n < 2$ o material apresenta ISE, $n > 2$ o material apresenta ISE reversa, ou seja, a sua dureza aumenta com o acréscimo da carga e $n = 0$ a carga não produz efeito na dureza.

A Figura 41 mostra as curvas $\ln(F) \times \ln(d)$ para as amostras de cerâmica Sm-123 ($x=100\%$) e dos compósitos $(100-x)$ AISI 316L + x Sm-123 ($x= 40$ e 50%), conforme Lei de Meyer. Os parâmetros n e A , calculados através da regressão linear, estão presentes na Tabela 5.

Figura 41 Curvas $\ln(F) \times \ln(d)$ para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x = 40, 50 e 100%, em massa), Lei de Meyer.

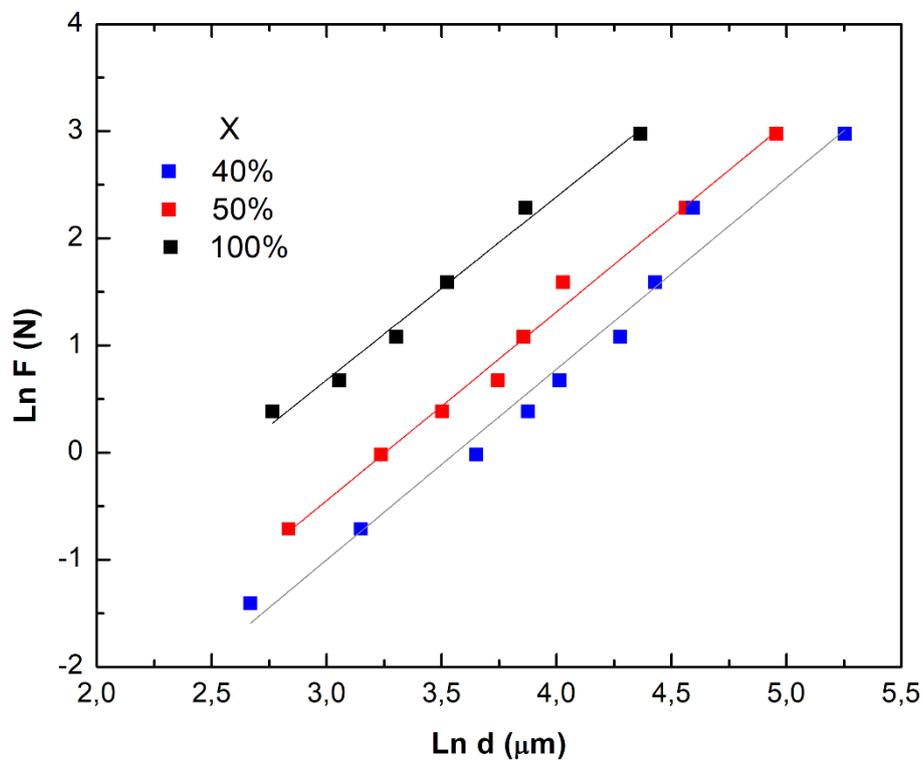


Tabela 4. Resumos dos dados ajustados pelos modelos através dos dados experimentais de dureza Vickers.

	Meyer		HK		PSR		EDP	
	n	$A \times 10^{-3}$ ($N/\mu m^2$)	$A_1 \times 10^{-3}$ ($N/\mu m^2$)	W (N)	$\alpha \times 10^{-3}$ ($N/\mu m$)	$\beta \times 10^{-3}$ ($N/\mu m^2$)	d_0 (μm)	$A_2 \times 10^{-3}$ ($N/\mu m^2$)
Sm123	1,71	11,7	3,1	1,1	45,9	2,7	6,86	2,82
J1	1,76	3,2	1	0,67	18,2	0,9	7,36	0,89
I1	1,78	1,8	0,5	0,74	9,6	0,5	7,83	0,55

Para todas as amostras os valores do expoente n foi menor que 2, confirmando que as amostras sofreram ISE, redução da dureza com o incremento da carga. Analisando a constante A verifica-se que a mesma decresce com a redução da quantidade de cerâmica na amostra, comprovando uma redução na dureza do material.

- Modelo Hays e Kendall (HK)

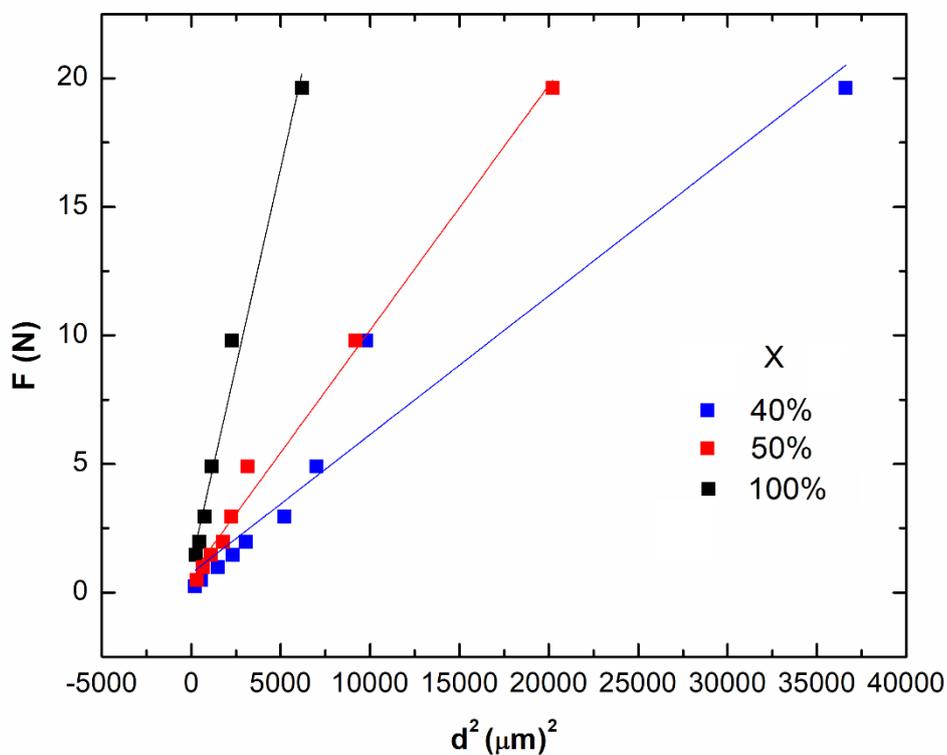
Hays e Kendall [86] relataram que existe uma carga mínima aplicada W que é essencial para iniciar a deformação plástica, e se essa resistência não for excedida com a carga aplicada, somente deformação elástica é observada. Assim, os pesquisadores definiram que o tamanho da impressão é correlacionado com a carga efetiva $F_{et} = F - W$ ao invés da carga aplicada, definindo a relação:

$$F - W = A_1 d^2 \quad (8)$$

Sendo a constante A_1 a constante de ajuste da dureza independente da carga.

Os valores das constantes W e A foram encontrados através de regressão linear dos dados $F \times d^2$ (Figura 42) para todas amostras, e seus valores estão presentes na Tabela 5.

Figura 42 Curvas $F \times d^2$ para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x=40, 50 e 100%, em massa), modelo de Hays e Kendall (HK).



Para as três amostras o valor de W é positivo, indicando que os materiais sofreram tanto deformação elástica quanto plástica. Pode-se verificar também que A_1 foi maior para a cerâmica pura e reduz na medida que se reduz o teor da mesma no compósito.

Nesse modelo, os valores de dureza independente da carga aplicada podem ser ajustados através da equação 9.

$$HV_{HK} = 1854,4A_1 \quad (9)$$

- Modelo PSR (*proportional specimen resistance*)

O modelo PSR considera que a dureza do material ao realizar a penetração tem uma parcela proporcional à resistência elástica (αd) e a parcela devido a deformação permanente (βd^2) pode ser calculada através da equação 10 [80-84].

$$F = \alpha d + \beta d^2 \quad (10)$$

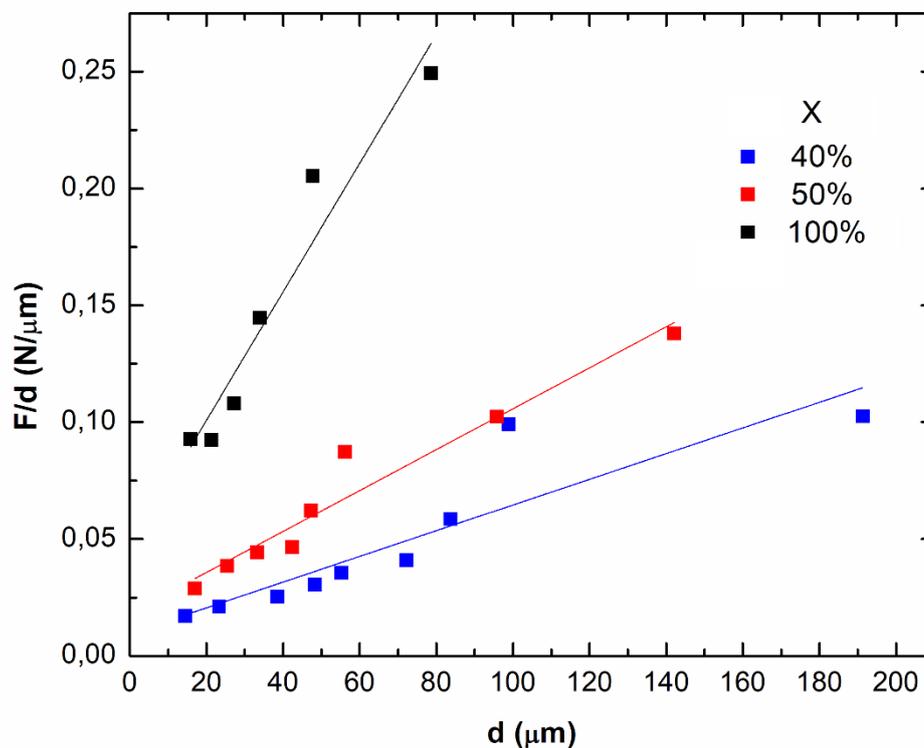
Construindo curvas F/d versus d (Figura 43) obtêm-se os valores de α e β . Esses também são encontrados na Tabela 5.

A constante α , de acordo com Quinn [80] também pode ser definida como a energia consumida pelo material no processo de gerar uma nova superfície após penetração. Essa possui valores positivos e reduz com redução do percentual de cerâmica na amostra. O mesmo ocorre com a constante de deformação permanente β .

Os valores de dureza independente da carga podem ser corrigidos através da equação 11:

$$HV_{PSR} = 1854,4\beta \quad (11)$$

Figura 43 Curvas F/d x d para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x=40, 50 e 100%, em massa), modelo PSR.



- Modelo EPD

Bull e colaboradores [87], afirmam que para amostras duras, que experimentaram tanto deformação elástica quanto plástica, é esperado que ocorra recuperação elástica assim que a carga for retirada da amostra, de modo que a área de impressão diminuiria em um certo grau.

$$d_m = (d - d_0) \quad (12)$$

Sendo d_0 a diagonal da impressão recuperado elasticamente e d_m o tamanho medido da impressão.

Assim, a dependência do tamanho da impressão com a carga se dá por:

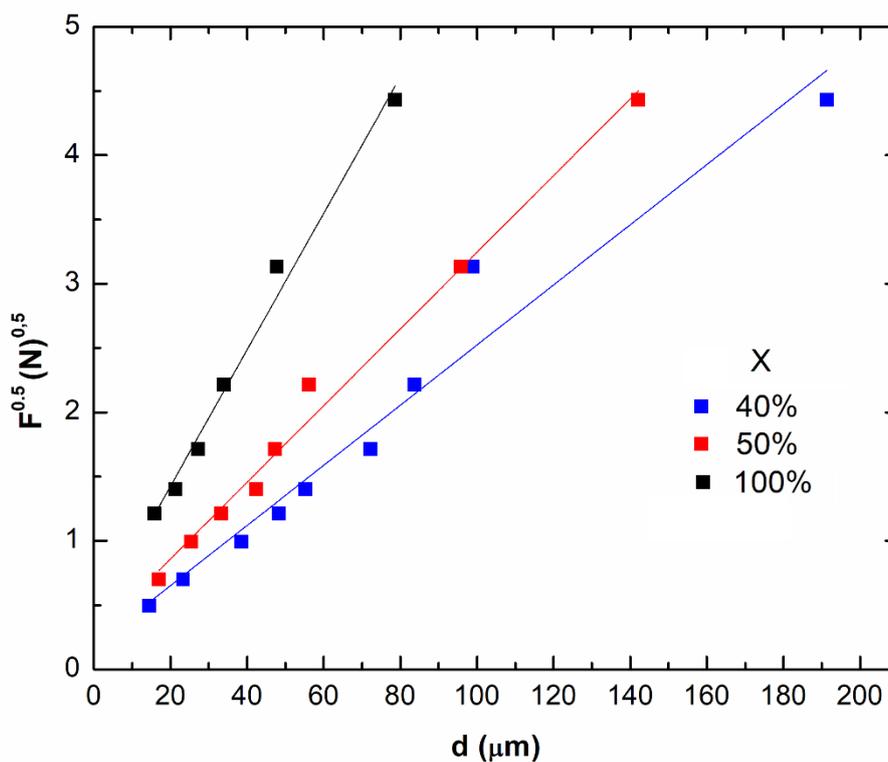
$$F = A_2 (d_m + d_0)^2 \quad (13)$$

Através das curvas $F^{0.5}$ versus d_m (Figura 44) pode-se calcular os valores de d_0 e A_2 . E o valor da dureza corrigida pode ser calculada através da equação 14.

$$HV_{EDP} = 1854,4A_2 \quad (14)$$

O valor de d_0 é positivo para todas as amostras, conforme exibido na Tabela 5. Isso significa que, para essa faixa de cargas aplicadas, a deformação elástica é observada junto com a deformação plástica e a relaxação elástica está presente em todas as amostras. Também pode-se verificar que esses valores crescem na medida em que se reduz o percentual de cerâmica na amostra.

Figura 44 Curvas $F^{0.5} \times d_m$ para as amostras de compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 (x=40, 50 e 100%, em massa), modelo EPD.



A Tabela 6 mostra os resultados de dureza, em GPa, obtidos experimentalmente (média do Platô) bem como os resultados ajustados pelos modelos.

Tabela 5. Comparação dos resultados de dureza, em GPa, obtidos experimentalmente e corrigido pelos modelos.

	Medido (GPa)	Modelo HK (GPa)	Modelo PSR (GPa)	Modelo EPD (GPa)
Sm123	5,92	5,84	5,01	5,31
J1	1,85	1,88	1,66	1,68
I1	1,05	0,94	0,92	1,03

Todos os modelos apresentaram valores condizentes com os obtidos experimentalmente, confirmando que a presença de deformação elástica, além da deformação plástica, sendo essa a razão do comportamento ISE das amostras. Entretanto, o modelo Halys e Kendal (HK) foi o que melhor descreveu os resultados obtidos. Esse modelo também foi o que melhor descreveu o comportamento das amostras de Celik [58], Dogruer [59] e Saritekin [82] em cerâmicas supercondutoras policristalinas.

Os modelos também mostram que a deformação elástica é maior nos compósitos ($x = 40$ e 50%), principalmente na amostra com 40% de Sm-123.

Uma limitação da cerâmica supercondutora (bulk) está relacionada às propriedades mecânicas. Durante sua aplicação, a mesma sofre esforços de natureza trativas e as tensões de tração resultantes não são bem resistidas pela natureza frágil da cerâmica. A tensão e a deformação máximas devem ser limitadas na faixa de limite elástico, para garantir que sua capacidade normal de transporte de corrente não se deteriore. Dessa maneira, os resultados obtidos pelos modelos, com uma maior recuperação elástica nos compósitos em relação à cerâmica pura, indicam que os compósitos se tornam mais adequados para as aplicações de engenharia.

4.2 CONCLUSÃO PARCIAL

Os compósitos (100-x) AISI 316L + x Sm-123 foram produzidos com matriz de aço AISI 316L adicionando frações mássicas, x, de 0, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60% de cerâmica supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A produção utilizou duas rotas de sinterização, sendo uma com apenas sinterização (rota 1) e outra com sinterização e pós-oxigenação (rota 3).

Através do ensaio de levitação magnética verificou-se que as amostras possuíam um baixo sinal supercondutor, assim a caracterização foi realizada somente com as amostras com maior teor de cerâmica (x = 40, 50 e 60%, em massa).

A primeira rota, com apenas sinterização, apresentou precipitação de fases secundárias como óxidos de cobre e cromo. Entretanto, a rota 3 (pós-oxigenação por 24h) promoveu um processo de difusão e/ou reação entre os elementos químicos da cerâmica e do aço com o oxigênio presente na atmosfera, causando a formação de fases secundárias e óxidos. Verificou-se que nas amostras onde houve oxigenação ocorreu uma maior formação de óxidos de cromo, ferro e cobre. Além disso, as amostras produzidas na rota 3 apresentaram muitas trincas.

Os valores de dureza independente de carga (dureza real) foram calculados, para as amostras com x= 40 e 50%, bem como para a cerâmica pura, usando os modelos experimentais e quase-experimentais. Os resultados mostram que a dureza decresce com o aumento progressivo da carga atingindo um platô. Esse comportamento é chamado de efeito de tamanho da impressão (ISE). Essas zonas de platô são devidas ao aumento das fases de impureza, conexões fracas no contorno de grão, trincas/porosidade, desordem e distribuição irregular da orientação do grão na rede cristalina. Os resultados obtidos através dos modelos mostram que as amostras de compósitos sofrem maior deformação elástica que na cerâmica pura, indicando que esses materiais possuirão maior resistência às tensões de tração a que serão submetidos durante aplicações de engenharia.

Os resultados de susceptibilidade magnética mostraram que os compósitos com 40 e 50% de cerâmica Sm-123, formados pela primeira rota de sinterização, apresentam transição supercondutora, cujo T_c 's foram 89 K e 90 K, respectivamente. Entretanto, com a formação de fases espúrias, a fração de fase

supercondutora presente nas amostras foi muito baixa comparando-se com a cerâmica pura.

5 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO (100-x) SmBa₂Cu₃O_{7-δ} + (x) Al

No capítulo anterior estudou-se o compósito (100-x) AISI 316L + (x) Sm-123. Entretanto, com o objetivo de obter um material supercondutor com potencial promissor para ser utilizado em aplicações tecnológicas, discutiu-se a possibilidade de substituição do aço por um outro metal.

Com base nos resultados obtidos, ficou evidente que além de o novo metal apresentar uma boa ductilidade e alta condutividade térmica e elétrica, tornava-se necessário que o mesmo possuísse uma temperatura de sinterização abaixo da temperatura de sinterização da cerâmica, evitando, assim, a difusão dos elementos da cerâmica, formação de fases espúrias e consequente perda de fração supercondutora.

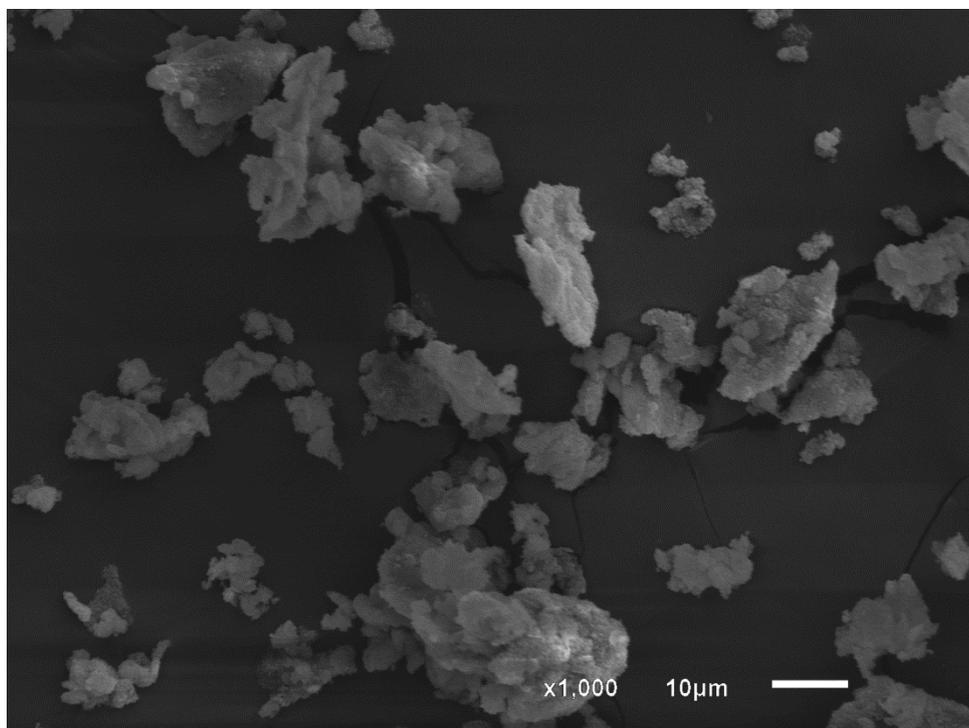
Visto isso, foram produzidos compósitos com matriz de cerâmica supercondutora Sm-123, adicionando o Al puro como metal de reforço.

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Caracterização dos pós de partida

Sabendo que a forma e tamanho das partículas dos pós utilizados influenciam diretamente no processo de sinterização, antes deste processo também foi realizada a análise morfológica do pó alumínio (Figura 45). Através da imagem verifica-se a presença de grãos com aspecto irregular, morfologia típica de pó obtido por processos mecânicos.

Figura 45 Imagem do pó de alumínio comercial obtido através de microscopia eletrônica de varredura.



A Figura 46 mostra a distribuição do diâmetro de Ferret das partículas de pó, dados obtidos através de análise digital de imagens. Os dados também foram analisados com o auxílio da função de densidade de frequência distribuição Gama.

Através da Figura 46 pode-se verificar que a função de distribuição Gama ajusta bem o conjunto de dados, mostrando um tamanho médio de partícula de $3,0 \pm 0,20$ μm , sendo que 50% das partículas possuem diâmetro abaixo de 2 μm . Os

parâmetros estatísticos de ajuste da função de distribuição gama para o pó estão presentes da tabela 8.

Figura 46 Distribuição do diâmetro de Ferret das partículas de pó de alumínio, obtida por análise de imagens digital utilizando o programa Image J. A curva de distribuição de tamanho foi obtida utilizando a função Gama.

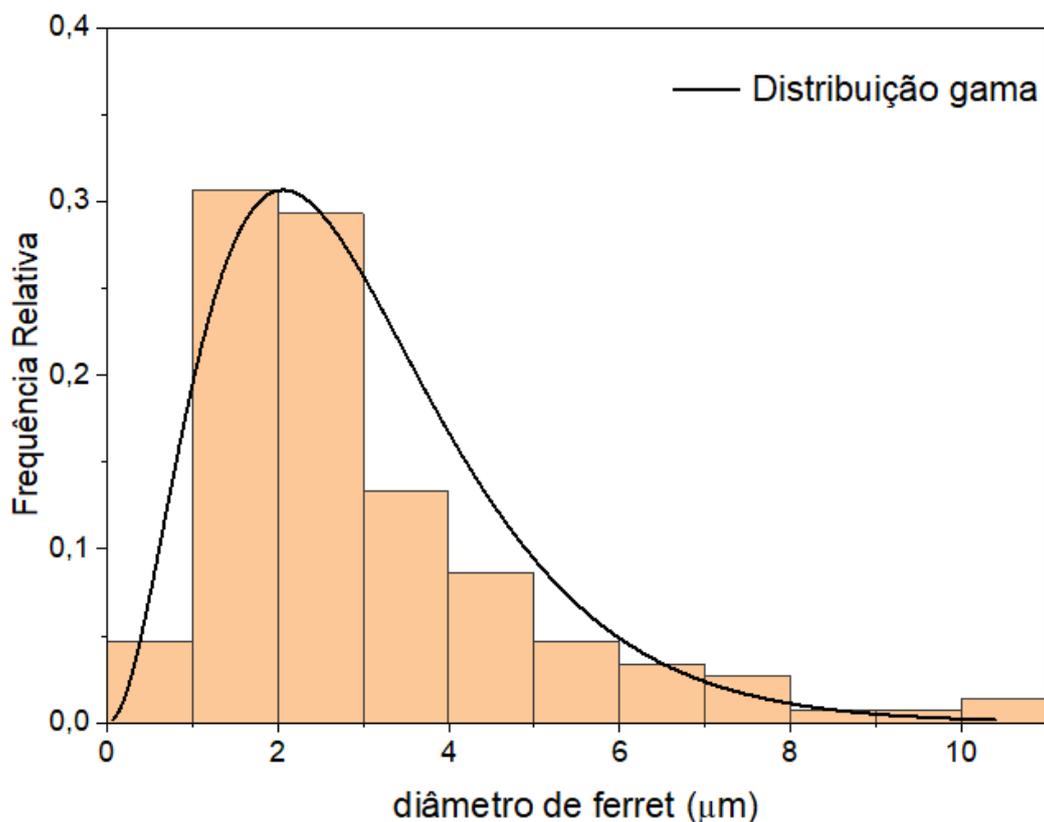


Tabela 6. Parâmetros estatísticos obtidos na aproximação do conjunto de dados por uma função gama.

	σ	β	Tamanho médio (μm)	Desvio padrão
Al	3,18	0,94	3,00	0,20

5.1.2 Caracterização dos compósitos

5.1.2.1 Difração de raios X

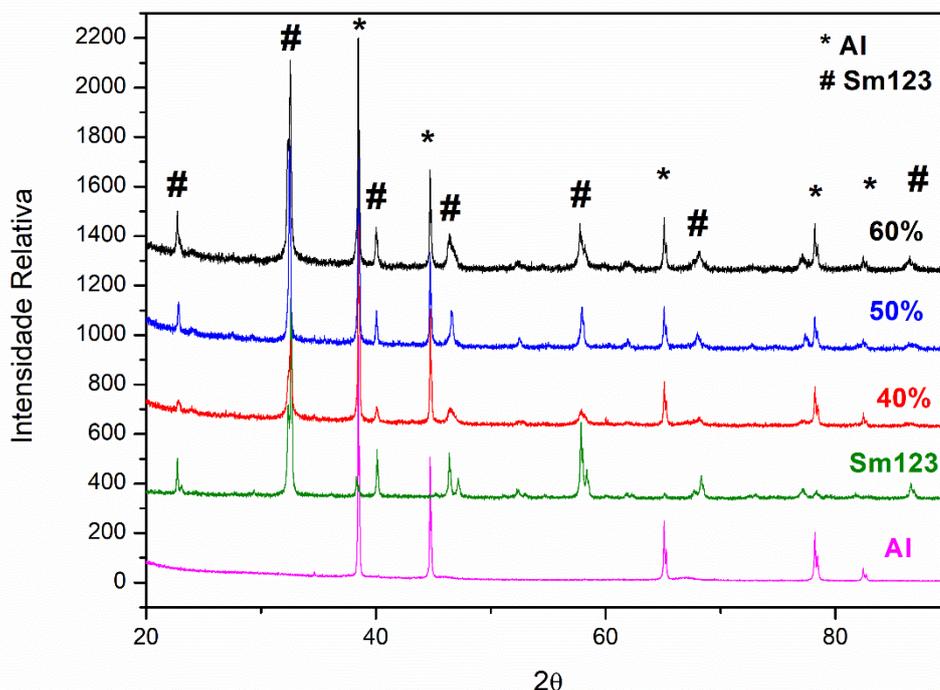
Os estudos de difração de raios X foram realizados para a identificação de fases e para estimar as tensões residuais das amostras.

Na Figura 47, são exibidos os resultados dos padrões de difração de raios X da cerâmica Sm-123, alumínio e compósitos. Na mesma observam-se os picos em 2θ

igual a 22,77, 32,43, 32,67 40,20, 46,51, que são indexados à fase supercondutora Sm-123 com predominância de estrutura cristalina ortorrômbica (código de número ICSD 071722) e os picos em 2θ igual a 38,47, 44,72, 65,10, 78,23 (código de número ICSD 044713) que são atribuídos ao alumínio com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Além disso, também podem ser observados os padrões de DRX dos compósitos $(100-x) \text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-5} + (x) \text{Al}$.

De acordo com os resultados, esses compósitos não apresentaram formação de óxido de alumínio e fases espúrias. Isso significa que não houve quebra de estequiometria da cerâmica Sm-123 nos compósitos.

Figura 47 Padrões de difração de raios X do alumínio puro, cerâmica Sm-123 e compósitos $(100-x)\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-5}/(x)\text{Al}$ ($x = 40, 50, 60\%$, em massa). O símbolo (*) identifica os picos de difração de alumínio e o símbolo (#) está relacionado aos picos de difração de cerâmica Sm-123.

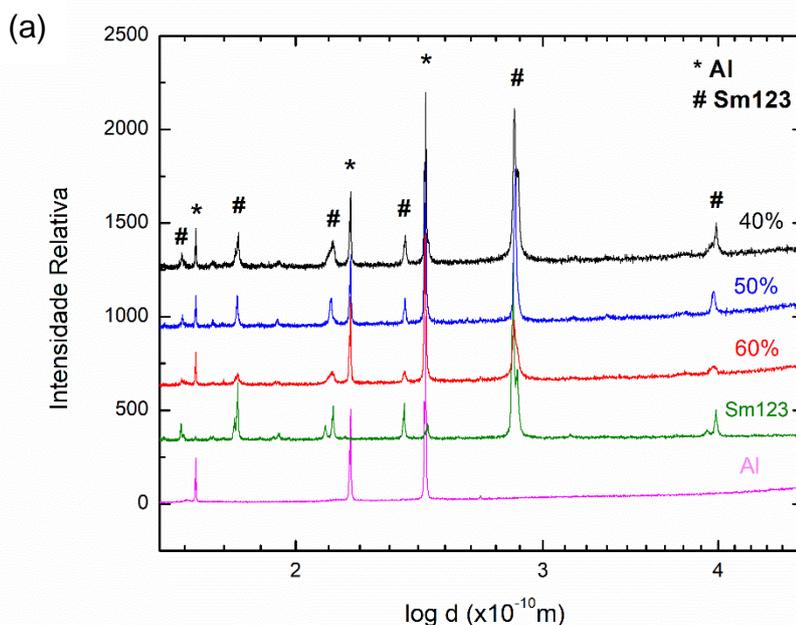


Para estimar a presença de tensão residual, a Figuras 48 ilustra os resultados dos padrões de difração de raios X das amostras em função da distância interplanar (d).

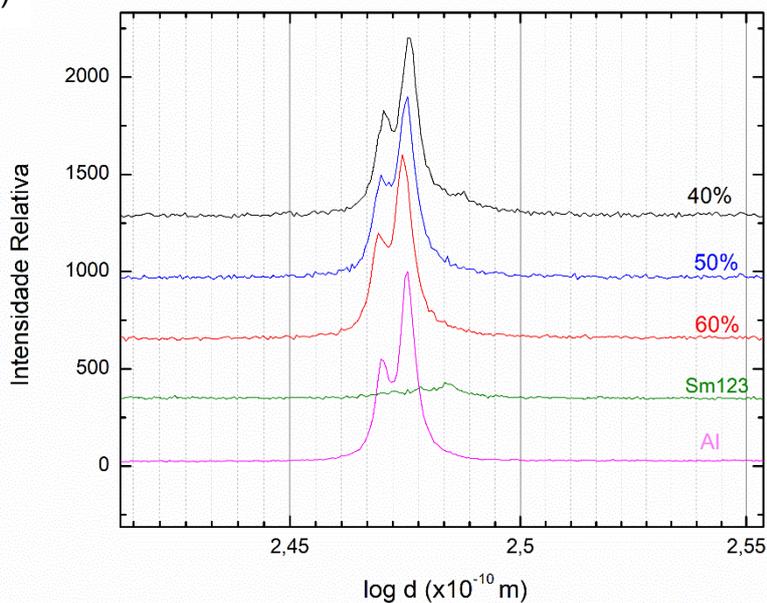
Comparando com a amostra de cerâmica pura, os picos de difração da cerâmica Sm-123 nos compósitos estão ligeiramente deslocados para a direita, como pode ser visto na Figura 48.b. Em contraste, os picos de difração associados ao alumínio não foram afetados (ver Figura 48.c). Resumindo, esses resultados indicaram que

a distância interplanar da célula unitária Sm-123 nos compósitos aumentou. Similar aos resultados obtidos nos compósitos (100-x) AISI 316L+ x Sm123, esses resultados indicam que existem tensões residuais de natureza trativa. Além disso, observou-se que os picos estão alargados, o que sugere que as tensões não são homogêneas. Esses resultados também podem ser explicados pela diferença dos coeficientes de expansão térmica dos componentes da amostra, uma vez que o coeficiente de expansão térmica do alumínio é superior ao da cerâmica Sm-123. Durante o processo de resfriamento, o alumínio retrai mais que a cerâmica, o que causa tensão nos grãos da cerâmica Sm-123.

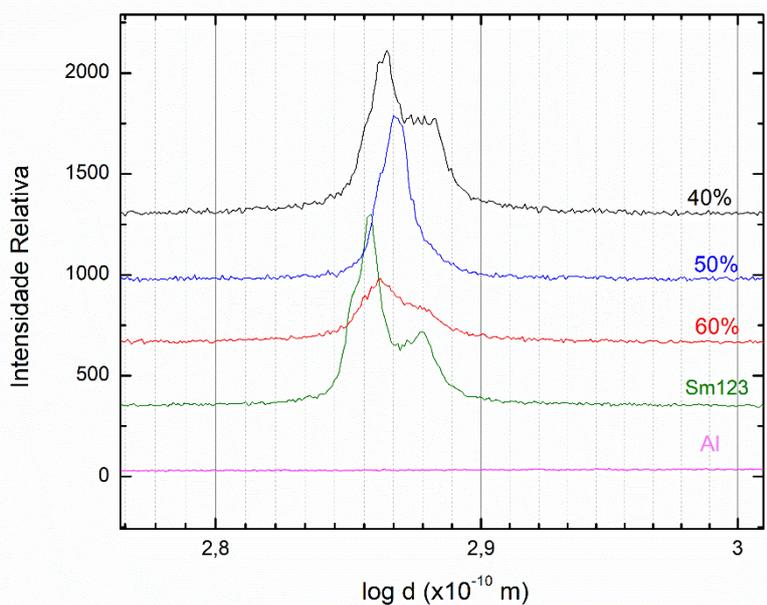
Figura 48 Padrões de difração de raios X (100-x) $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$ compósitos ($x = 0, 40, 50, 60\%$ em massa). O símbolo (*) identifica os picos de difração de alumínio e o símbolo (#) está relacionado aos picos de difração de cerâmica Sm-123. (b) pico de maior intensidade relativa da cerâmica Sm123, plano (103) (c) Pico com maior intensidade relativa do alumínio, plano (111).



(b)



(c)

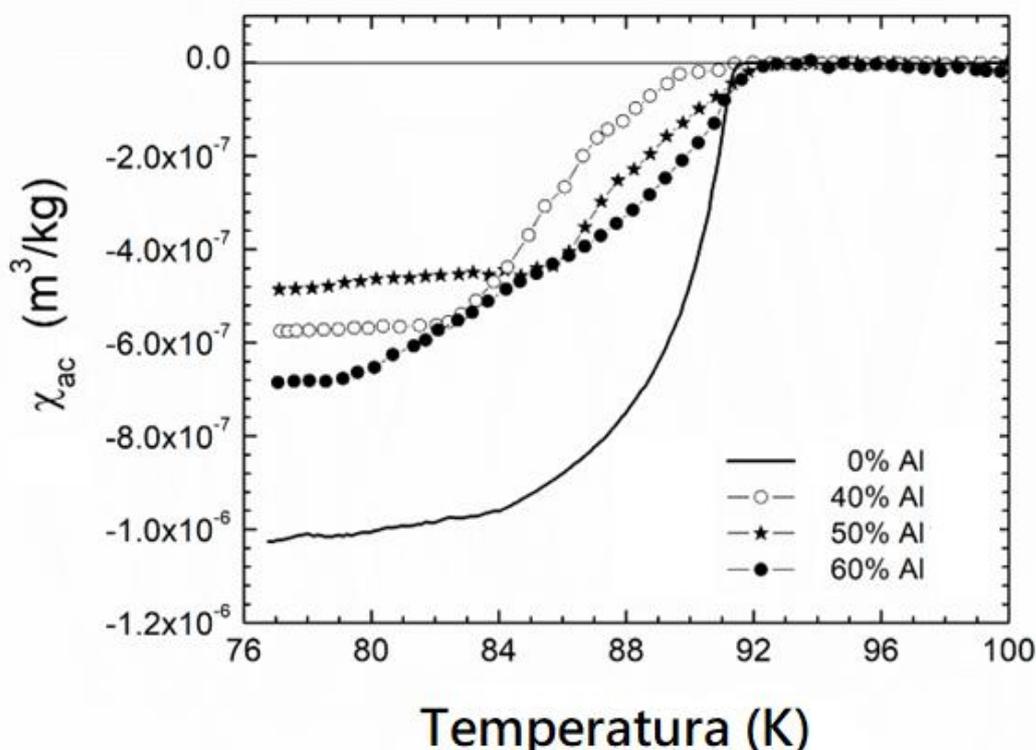


5.1.2.2 Suscetibilidade magnética

A partir dos resultados obtidos pelas medidas de DRX, foi possível indicar que não houve reação apreciável entre os elementos da cerâmica supercondutora e o alumínio. Então, nesta parte do estudo, as propriedades supercondutoras dos compósitos foram avaliadas a partir de medições de suscetibilidade magnética ac.

A Figura 49 exibe a suscetibilidade magnética ac (χ_{ac}) em função da temperatura para todas as amostras. Para cerâmica pura Sm-123, a temperatura de transição T_c é igual a 92,3 K e $\chi_{ac}(77K) = -1,03 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$. No caso do compósito granular, a blindagem magnética a 77 K é reduzida em aproximadamente um fator 2. Uma vez que a fração cerâmica foi reduzida, a blindagem magnética também diminuiu.

Figura 49 Medições de suscetibilidade magnética dos compósitos $(100-x) \text{ SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$ ($x=40, 50, 60\%$ em massa). Campo magnético $H_a = 5 \text{ A/m}$ e frequência $\nu = 448 \text{ Hz}$.



Os valores de T_c (onset) para amostras com $x = 40, 50$ e 60% foram 91,6, 93,2 e 92,8 K, respectivamente. Esses resultados são apresentados na Tabela 7. Notou-se também que a transição supercondutora é ampla. Este efeito provavelmente ocorre porque a adição de alumínio causou desordem na rede cristalina da cerâmica, gerando tensões, como observado nos resultados de DRX. Em resumo, os parâmetros de sinterização de compósitos mostraram que o alumínio é quimicamente inerte.

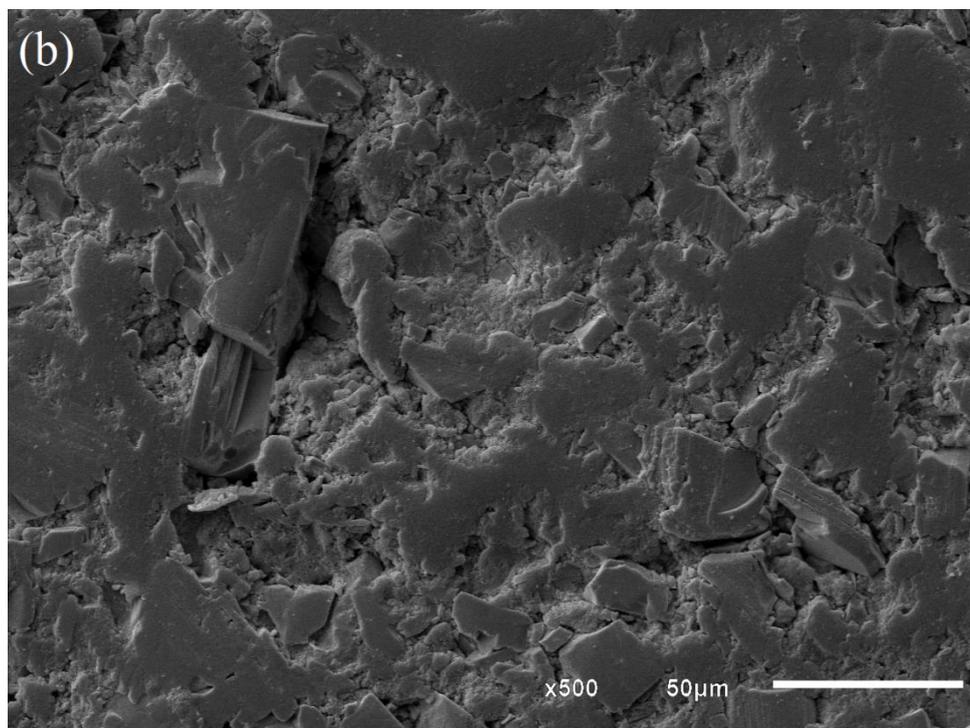
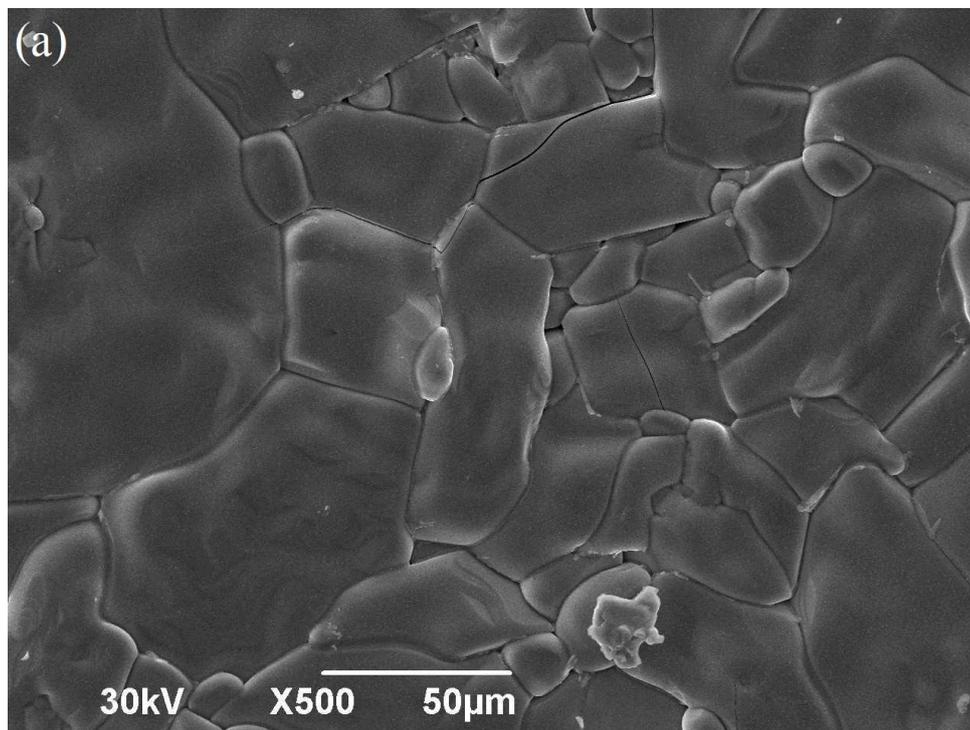
Tabela 7. Resultados do ensaio de susceptibilidade magnética compósitos (100-x)SmBa₂Cu₃O_{7-δ}/(x)Al.

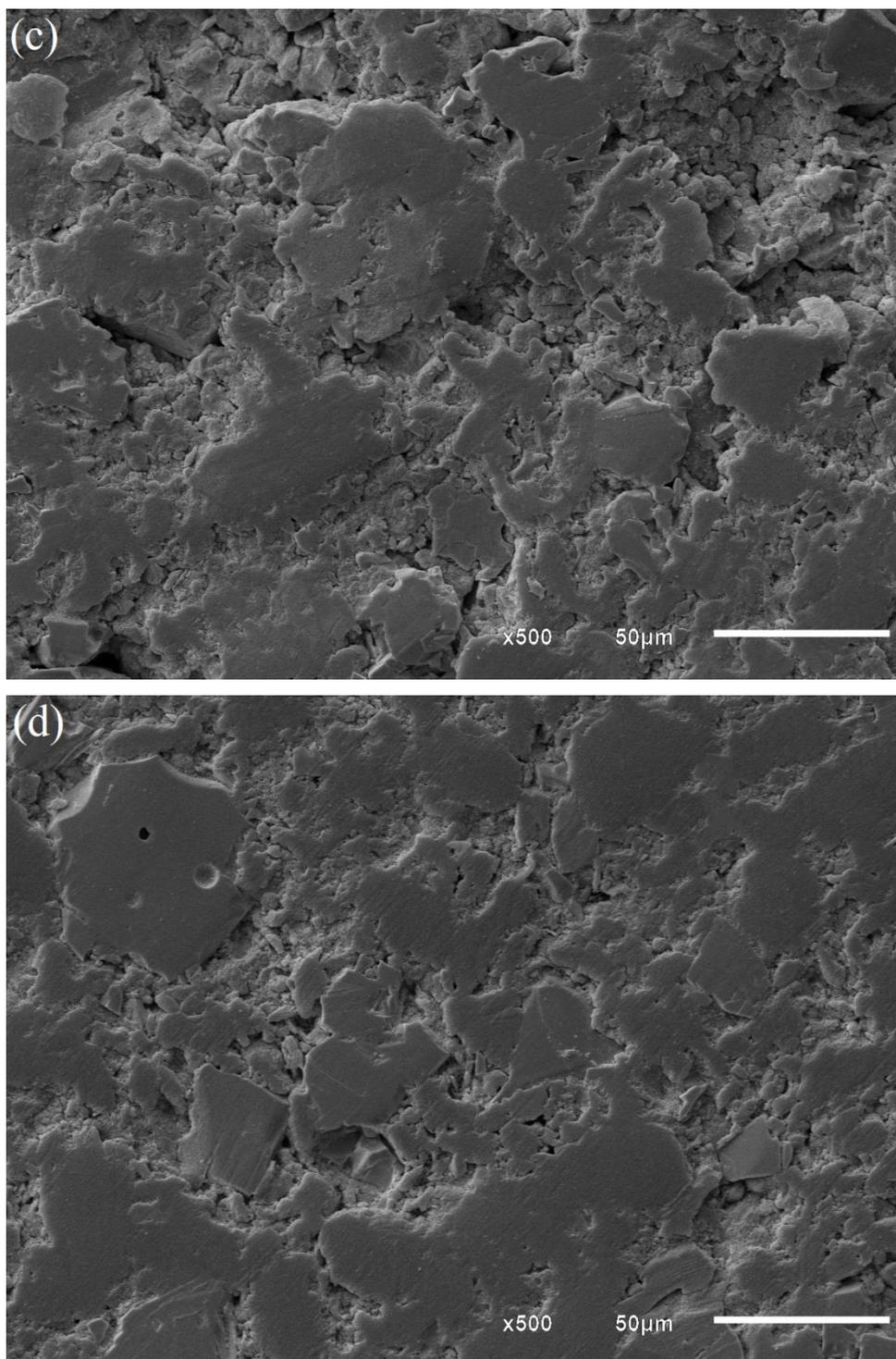
X (% em massa)	T_c (K)	χ_{ac} (× 10⁻⁶ m³/kg) em 77K
0	92,8	-1,03
40	91,6	-0,57
50	93,2	-0,49
60	92,8	-0,68

5.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 50.a - d mostram as micrografias observadas em MEV da cerâmica Sm-123 pura e dos compósitos. A microestrutura dessas amostras apresenta uma estrutura granular com alguns vazios ao longo dos contornos de grão. Na figura 50.a é mostrado que a amostra Sm-123 apresenta grãos fundidos e orientados aleatoriamente em todas as direções. Essas características estão relacionadas à temperatura de sinterização da cerâmica Sm-123 a 1060 °C. Além disso, o exame micrográfico dos compósitos (Figura 50.b-d) mostra a presença de maior porosidade e menores tamanhos de grão em comparação com a cerâmica Sm-123.

Figura 50 Imagens da microestrutura obtida através de microscopia eletrônica de varredura da (a) cerâmica Sm-123 e (b, c, e d) dos compostos $(100-x) \text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$ $x= 40, 50, 60\%$, em massa, respectivamente.





Realizou-se também o ensaio de EDS, este usado para analisar a presença de elementos alumínio, bário, cobre e samário, para cada compósito. Os mapas elementares de todos os compósitos estão representados nas Figuras 51 - 53.

Os resultados sugerem duas regiões distintas que estão associadas ao Sm-123 (grão) e ao Al (região intergranular). O detalhe e a distribuição dos elementos

parecem ser muito homogêneos ao longo dos grãos e contornos de grão. Em outras palavras, todos os mapas para o respectivo elemento indicaram que o grão cerâmico Sm-123 permaneceu intacto, sem difusão dos elementos cerâmicos para a região do alumínio e ausência de formação de fases secundárias nos compósitos. Estas observações concordam com os resultados das medições de DRX e suscetibilidade magnética.

A precipitação do alumínio na região de contornos de grão pode preencher os vazios existentes e levar ao aumento da conectividade dos grãos na amostra. Entretanto, observou-se um aumento do número de porosidade do compósito com a adição do alumínio. Esse resultado também foi encontrado por alguns autores em compósitos de cerâmica supercondutoras com a adição de prata [63,66]

Figura 51 Mapa de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da amostra com $x = 40\%$, em massa, mostrando a distribuição do Al, Sm, Ba e Cu.

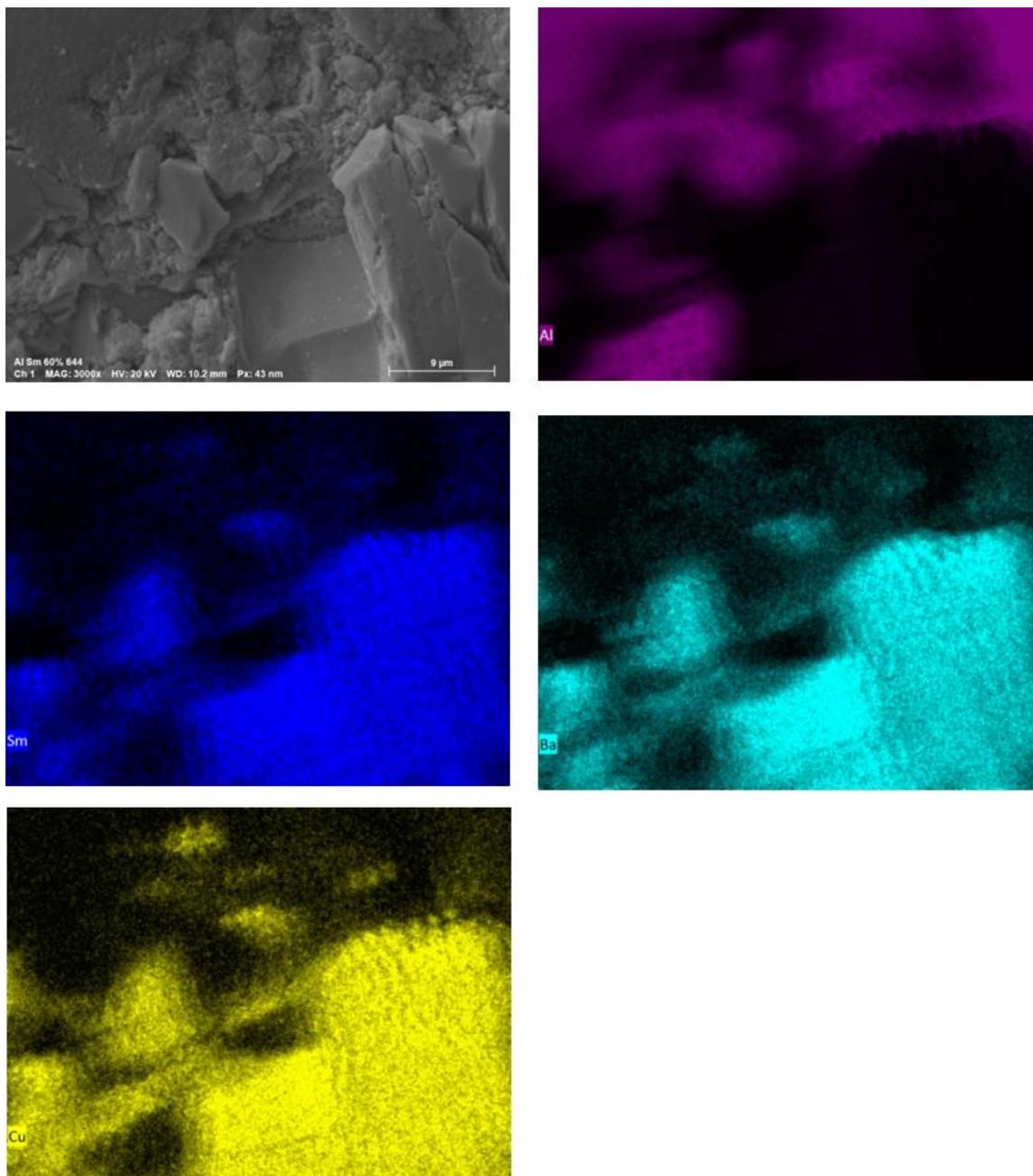


Figura 52 Mapa de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da amostra com $x = 50\%$, em massa, mostrando a distribuição do Al, Sm, Ba e Cu.

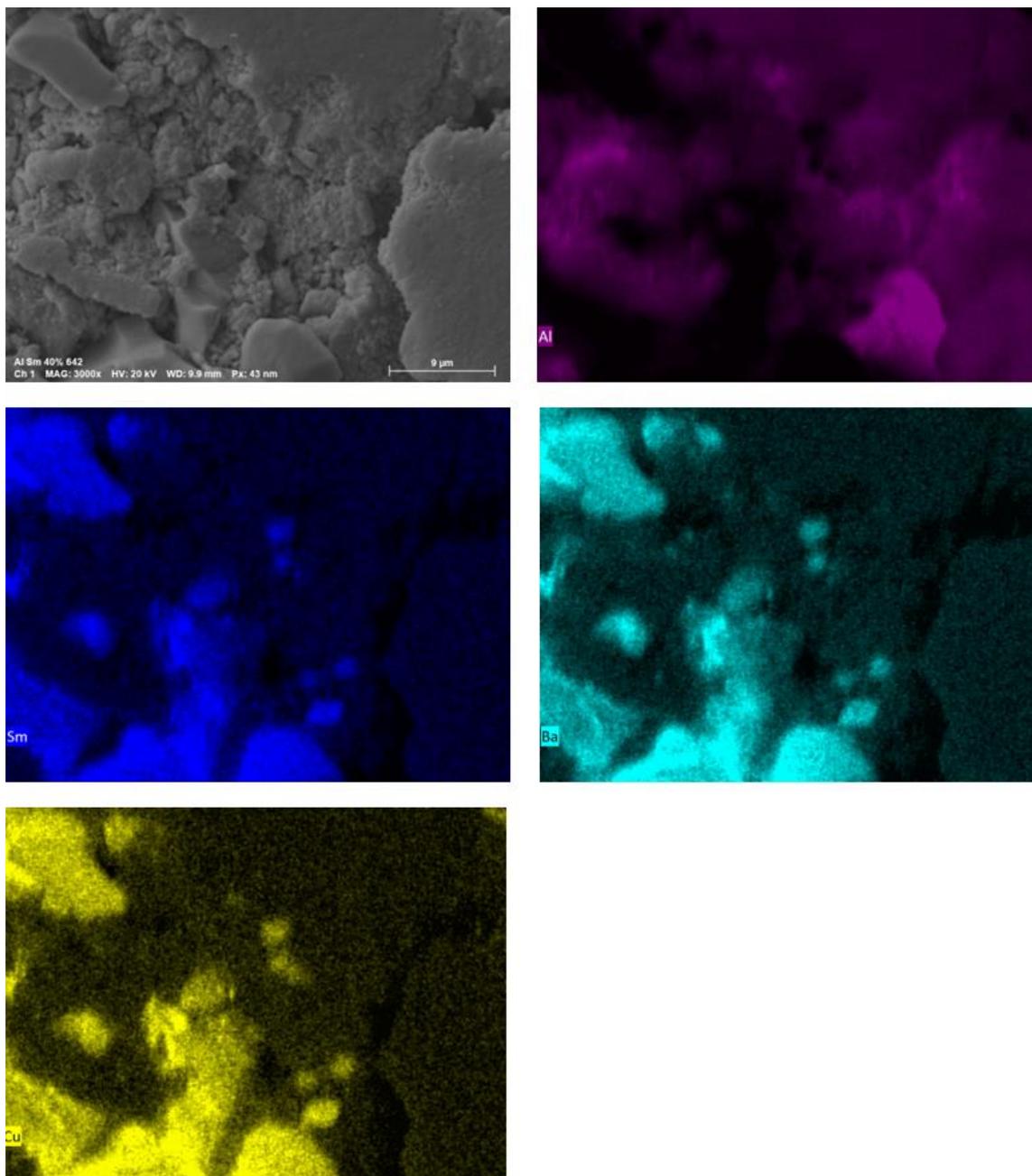
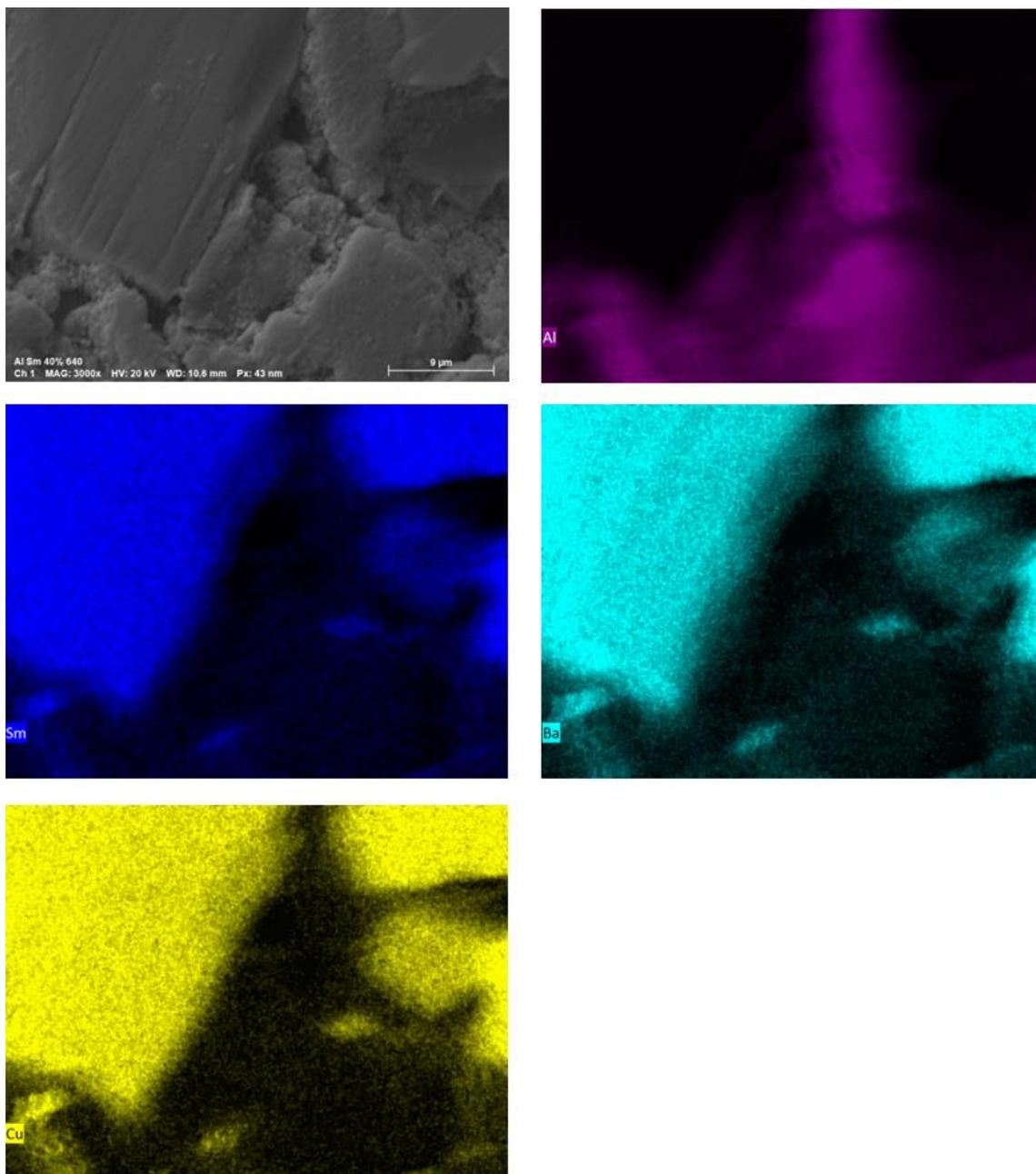


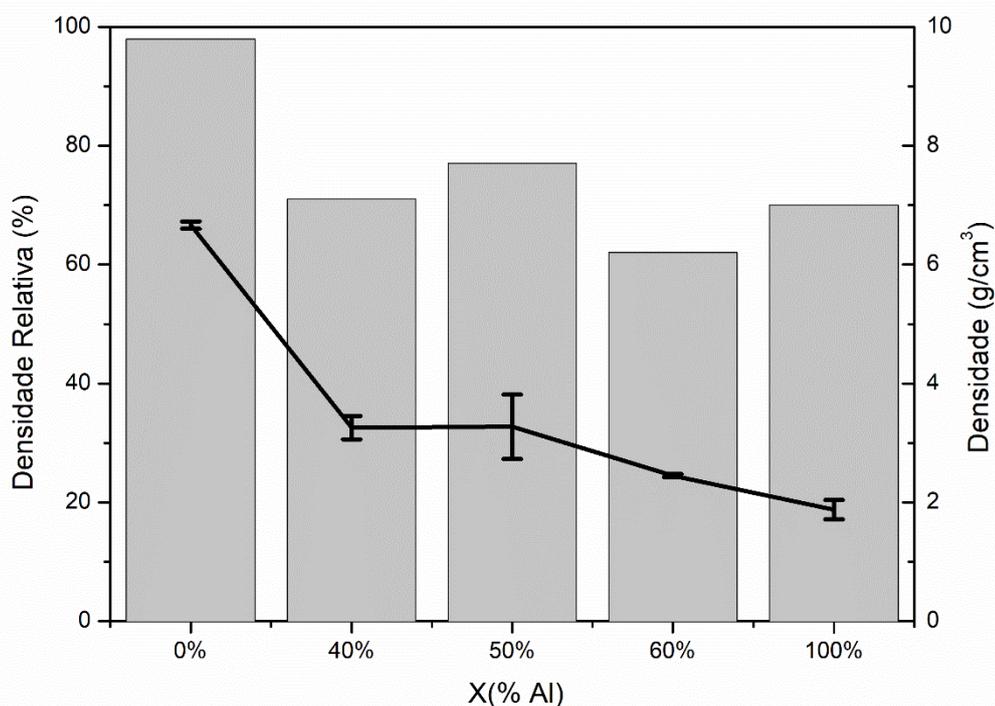
Figura 53 Mapa de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da amostra com $x = 60\%$, em massa, mostrando a distribuição do Al, Sm, Ba e Cu.



A Figura 54 apresenta os resultados de densidade das amostras analisadas. Pode-se verificar que a amostra de alumínio puro ($x = 100\%$) possui baixa densidade relativa (70%), isso ocorre devido ao tipo de sinterização utilizada, em estado sólido. Verifica-se também que as amostras de compósito possuem menor densidade que à cerâmica pura, resultados que corroboram com a análise por MEV. Na sinterização, o contorno de grão e a superfície das partículas são a fonte e o sumidouro dos átomos, garantindo a densificação da amostra. No entanto, sabendo que partículas de segunda fase afetam o movimento das discordâncias, essas

podem afetar o movimento do átomo ou da vacância para os contornos de grão e reduzir a força motriz para a sinterização, reduzindo conseqüentemente a densificação do material [16].

Figura 54 Gráfico em linha mostrando a densidade das amostras dos compósitos $(100-x)\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$ ($x=40, 50, 60\%$, em massa) e colunas representando a densidade relativa (o valor da densidade desejada foi calculada utilizando a regra da adição).



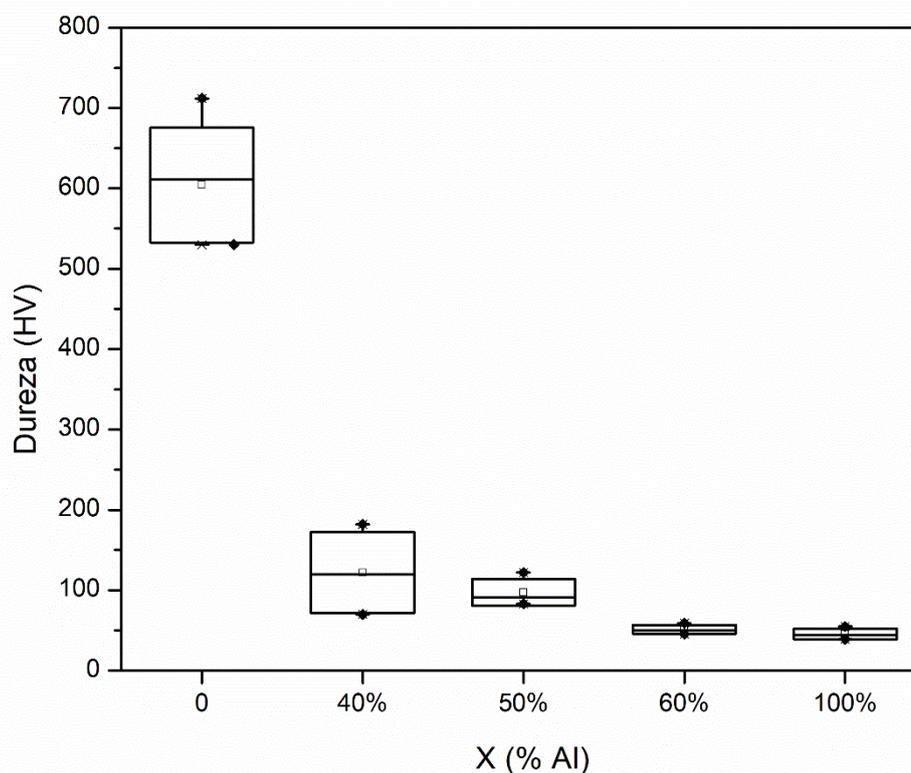
5.1.2.4 Dureza Vickers

A Figura 55 mostra o resultado de microdureza Vickers para as amostras. Conforme esperado, o valor da dureza das amostras diminuiu com o aumento da quantidade de alumínio. Isso corrobora com as medições de DRX e mapas elementares de EDS que demonstraram que as amostras podem ser descritas como um compósito constituído por uma cerâmica frágil e um metal dúctil, sem formação de fases secundárias.

Sabe-se que a cerâmica Sm-123 pura não se deforma plasticamente, enquanto o componente metálico puro se deforma plasticamente à temperatura ambiente. Portanto, esses resultados demonstram que a adição de alumínio melhorou a tenacidade da cerâmica Sm-123 e não afetou suas propriedades supercondutoras. Por fim, na Figura 55 é possível observar uma variabilidade dos valores de

microdureza. A razão para este comportamento pode estar relacionada à heterogeneidade nas amostras de compósitos. Como observado nas análises de MEV, os compósitos possuem uma microestrutura bifásica e porosa, o que influencia fortemente a medição de dureza de materiais policristalinos.

Figura 55 Resultados de dureza Vickers dos compósitos $(100-x) \text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(x)\text{Al}$ ($x=40, 50, 60\%$, em massa) utilizando-se cinco penetrações com carga de 2 kgf, aplicada por 30 s.



5.2 CONCLUSÃO PARCIAL

Nesta parte da pesquisa foi proposto um compósito cerâmico/metal do tipo $(100-x)$ $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + (x)\text{Al}$ $x = 0, 40, 50, 60\%$, em massa.

Com base nos resultados obtidos pela análise DRX e suscetibilidade magnética ac, os compósitos foram obtidos com uma fração de cerâmica supercondutora desejável e com temperatura de transição similar à cerâmica pura. Considerando os parâmetros de sinterização, o alumínio é quimicamente inerte nos compósitos, resultando em uma transição supercondutora alargada com um T_c relativamente semelhante.

A microestrutura e a distribuição dos elementos das amostras foram examinadas detalhadamente por microscopia eletrônica de varredura. A amostra pura e os compósitos exibem uma estrutura não uniforme, e tem poros e distribuição de tamanho de grão não uniforme. Os resultados também revelaram duas regiões distintas que estão associadas ao Sm-123 (grão) e ao Al (região intergranular). Os mapas elementares de todos os compósitos indicaram que o grão cerâmico Sm-123 permaneceu intacto, sem difusão dos elementos cerâmicos para a região do alumínio o que corrobora com análises de DRX e resultados de suscetibilidade magnética. Observou-se também que as densidades do compósito são menores do que a amostra de cerâmica Sm-123 pura. Tal resultado é interessante porque este tipo de compósito pode ser utilizado para aplicações de antenas e bobinas de núcleo, ou seja, o dispositivo torna-se relativamente mais leve.

Finalmente, o número de microdureza Vickers dos compósitos $(100-x)$ $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + (x)\text{Al}$ diminuiu gradualmente com o aumento da adição de Al. Dessa forma, os compósitos são compostos por dois componentes: um componente é a cerâmica frágil que não se deforma plasticamente, e o outro componente é o metal dúctil. Portanto, esses resultados demonstram que a adição de alumínio melhorou a tenacidade da cerâmica Sm-123 e não afetou suas propriedades supercondutoras. E este é um fator importante quando o objetivo é projetar aplicações de limitadores de falhas supercondutoras.

6 CONCLUSÃO

Foram produzidos dois compósitos metal-cerâmico: $(100-x)$ AISI 316L + x Sm-123 ($x= 40, 50$ e 60% , em massa) e $(100-x)$ Sm-123 + x Al ($x= 40, 50$ e 60% , em massa).

Para compósitos com aço inoxidável, $(100-x)$ AISI 316L + x Sm-123, foram obtidos por duas rotas de sinterização: com e sem pós-oxigenação, entretanto os resultados das amostras produzidas com oxigenação mostraram a formação de óxidos, o que degradou as propriedades supercondutoras. Já as amostras produzidas através da rota 1, com 40 e 50% de cerâmica Sm-123, apresentam transição supercondutora, cujo T_c 's foram 89 K e 90 K, respectivamente, resultados de susceptibilidade magnética ac. Entretanto, devido a formação de fases secundárias, a fração de fase supercondutora presente nas amostras foi muito baixa comparando-se com a cerâmica pura. Os resultados obtidos através do ensaio de dureza, utilizando modelos matemáticos, mostram que as amostras de compósitos sofrem maior deformação elástica que na cerâmica pura, indicando que esses materiais possuirão maior resistência às tensões de tração a que serão submetidos durante aplicações de engenharia.

Para os compósitos obtidos com Al, $(100-x)$ Sm-123 + x Al, os resultados obtidos pela análise DRX e suscetibilidade magnética ac, verificou-se que os mesmos possuem uma fração de cerâmica supercondutora desejável e com temperatura de transição similar à cerâmica pura ($92, 93$ e 93 K, para $x= 40, 50$ e 60% , em massa, respectivamente). A microestrutura e a distribuição dos elementos das amostras foram examinadas detalhadamente por microscopia eletrônica de varredura indicando que o grão cerâmico Sm-123 permaneceu intacto, sem difusão dos elementos cerâmicos para a região do alumínio o que corrobora com análises de DRX e resultados de suscetibilidade magnética.

Esses resultados mostraram que as propriedades supercondutoras e mecânicas da cerâmica RE-123 dependem da quantidade de oxigênio e das condições de tratamento térmico de síntese (temperatura, tempo e atmosfera). Portanto, para obter um compósito cerâmico/metal supercondutor, o metal deve ser inerte e sua temperatura de síntese deve ser inferior à temperatura de preparo da cerâmica.

7 SUGESTÃO DE PROJETOS FUTUROS

- Otimizar as variáveis de sinterização para a obtenção do compósito (100-x) Sm-123 + x Al, garantindo uma maior densificação do material.
 - Utilizar lubrificantes à base de ácido esteárico para melhorar a resistência à verde do compacto.
 - Produzir o compósito utilizando maior temperatura de sinterização, adequando a relação tempo/temperatura.
- Investigar o comportamento mecânico dos compósitos utilizando ensaios de compressão e/ou flexão.
- Estudar detalhadamente as propriedades elétricas dos compósitos, obtendo-se os valores de intensidade de campo magnético e corrente críticos.

REFERÊNCIAS

- [1] JHA, A.K.; MATSUMOTO, K. Superconductive REBCO Thin Films and Their Nanocomposites: The Role of Rare-Earth Oxides in Promoting Sustainable Energy Frontiers. **Physics**. v. 7, nº 82, 2019. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00082>.
- [2] BONDARENKO, S.I.; KOVERYA, V.P.; KREVSUN, A.V.; LINK, S.I. High-temperature superconductors of the family (RE)Ba₂Cu₃O_{7-δ} and their application. *Low Temp. Physics*. v. 43, n. 10, p. 1125. 2017. <https://doi.org/10.1063/1.5008405>
- [3] SUGANO, M.; MACHIYA, S.; SHOBU, T.; SHIRO, A.; KAJIWARA, K.; NAKAMOTO, T. Development of cryogenic tensile testing apparatus for lattice strain measurement using synchrotron radiation for REBCO composite conductors. **Supercond. Sci. Technol.** V.33, 2020. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab953e>
- [4] PAVAN KUMAR NAIK, S.; PEÇZKOWSKI, P.; OGINO, H.; MURALIDHAR, M.; SAKAI, N.; OKA, T.; NISHIO, T.; MURAKAMI, M. Top-seeded infiltration growth processing of single grain (Gd, Dy)BaCuO superconductors: Nano Nb₂O₅ doping, enhancement of trapped field and superconducting performance. **Materials Chemistry and Physics** v. 272. 124954. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124954>
- [5] ABDEEN, W.; EL TAHAN, A.; AWAD, R.; ABOU ALY, A.I.; EL-MAGHRABY, E.M.; KHALAF, A. Superconductivity and mechanical properties of SmBa₂Cu₃O_{7-δ} added with nano-crystalline ZnFe₂O₄. **Appl. Phys.** V. 122, n. 574. 2016. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0101-0>
- [6] DURRELL, J.; AINSLIE, M.; ZHOU, D.; VANDERBEMDEN, P.; BRADSHAW, T.; SPELLER, S.; FILIPENKO, M. Bulk superconductors: A roadmap to applications. **Superconductor Science and Technology**. v. 31, nº 10. 2018 DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aad7ce>.
- [7] LIANG, F.; YUAN, W.; BALDAN, C. A.; ZHANG, M.; LAMAS, J. S. Modeling and Experiment of the Current Limiting Performance of a Resistive Superconducting Fault Current Limiter in the Experimental System, **Journal of Superconductor Novel Magnetism**, v. 28 (9), p. 2669. 2015.
- [8] CHOI, H. W.; CHOI, H. S.; JUNG, B. I.; Operating characteristics according to the application position of a superconducting fault current element integrated into a transformer. **Physica C Superconductivity**. v. 494. p. 344-348. 2013 DOI: [10.1016/j.physc.2013.06.001](https://doi.org/10.1016/j.physc.2013.06.001).
- [9] PEKARČÍKOVÁ, M.; MIŠÍK, J.; DRIENOVSKÝ, M.; KRAJČOVIČ, J.; VOJENČIAK, M.; BÚRAN, M.; MOŠAŤ, M.; HÚLAN, T.; SKARBA, M.; CUNINKOVÁ, E.; GÖMÖRY, F. Composite Heat Sink Material for Superconducting Tape in Fault Current Limiter Applications. **Materials**, v. 13, p. 1832, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13081832>.

- [10] OSORIO, M.R.; TOIMIL, P.; LORENZO, J.A.; RUIBAL, M.; FERRO, G.; VEIRA, J.A.; VIDAL, F. Quench and thermal recovery in a superconducting fault current limiter with artificial weak zones, **Journal of Physics: Conference Series**, v. 43, p. 929-932. 2006.
<https://doi.org/10.1088/17426596/43/1/227>.
- [11] DURRELL, J.H.; DENNIS, A.R.; JAROSZYNSKI, J.; AINSLIE, M.D.; PALMER, K.G.B.; SHI, Y.H.; CAMPBELL, A.M.; HULL, J.; STRASIK, M.; HELLSTRO, E.E.; CARDWELL, D.A. A trapped field of 17.6 T in melt processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel. **Superconductor Science and Technology**, v.27, 2014. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/27/8/082001>
- [12] KAI YUAN HUANG et al. Composite stacks for reliable > 17 T trapped fields in bulk superconductor magnets. **Supercond. Sci. Technol.** V. 33, 2020.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab5e12>.
- [13] SAHOO, B.; SINGH, A.K.; BEHERA, D. Graphene oxide modified superconducting and elastic parameters of YBCO superconductor; **Materials Chemistry and Physics**. v. 240. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122252>
- [14] TICKOO, R.P.; TANDON, K.K.; BAMZAI, P.N.; KOTRU, Microindentation studies on samarium-modified lead titanate ceramics. **Mater. Chem. Phys.** v. 80, 446, 2003.
- [15] CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composites**. 2. Ed. Nova York, Springer Science and Business Media, 2003, 449.
- [16] KANG, L.S.J. **Densification, Grain Growth and Microstructure**. 1. Ed. Oxford: Elsevier, 2005. 265p.
- [17] UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. 1. Ed. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. 170p.
- [18] GERMAN, R.M. **Particulate Composites: Fundamentals & Applications**. São Diego: Springer, 2016. 446p.
- [19] HUO, S.H.; QIAN, M.; SCHAFFER, G.B. **Aluminium powder metallurgy. Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications**. 2011. DOI: 10.1533/9780857090256.3.655.
- [20] GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice**. Nova York: John Wiley & Sons Inc. 1996, 550p.
- [21] CARTER, C.B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Nova York: Springer. 1. Ed. 2007, 727p.
- [22] ONES, H. K. Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things , to the preparation of liquid helium. **Nobel Lectures**, v. 1, p. 306–336, 1911.

- [23] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Magnetic effects of a rotating superconductor. **Naturwissenschaften**, v. 21, p. 787-788, April 1933.
- [24] LONDON, F.; LONDON, H. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 149, n. 866, p. 71–88, 1935.
- [25] GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the Theory of Superconductivity. v. 1064, p. 113–137, 1950.
- [26] OSTERMANN, F.; Pureur, P. Supercondutividade. São Paulo: Editora Livraria da Física (2005).
- [27] MALIK, B.A.; MALIK, M. A.; ASOKAN, K. Optimization of BaZrO₃ concentration as secondary phase in superconducting YBa₂Cu₃O₇ for high current applications. **AIP Advances** v. 6. 2016. DOI:10.1063/1.4948512.
- [28] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical Review**, v. 108, p. 1175–1204, 1957.
- [29] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817p.
- [30] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.
- [31] WU, M.K.; Ashburn, J. R.; Torng, C. J.; Hor, P. H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. H.; Wang; Y. Q.; Chu, C. W. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure **Phys. Rev. Lett.** V. 58, nº9. p. 908, 1987.
- [32] MAEDA H. et. al. **Jpn. J. Appl. Phys.** V.27, 1988.
- [33] SHENG Z. Z. HERMAN, A. M, **Nature** 232, 55, 1988.
- [34] PUTILIN, S. N.; ANTIPOV, E.; Chmaissen V. O; Marezio, M. **Nature** 362, 226, 1993.
- [35] GAO, L.; XUE, Y. Y.; CHEN, F.; XIONG, Q.; MENG, R. L.; RAMIREZ, D.; CHU, C. W. Superconductivity up to 164 K in HgBa₂Ca_(m-1)Cu_mO_(2m+2+δ) (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures. **Physical Review B.** V. 50, N. 6. 1994
- [36] SNIDER, E.; DASENBROCK-GAMMON, N.; MCBRIDE, R.; WANG, X., MEYERS, N.; LAWLER, K.V.; ZUREK, E.; SALAMAT, A.; DIAS, R. V. Synthesis of Yttrium Superhydride Superconductor with a Transition Temperature up to 262 K by Catalytic Hydrogenation at High Pressures. **Physical Review Letters** 126, 2021. DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.117003.

[37] P.J.Ray - CC BY-SA 4.0

[38] TRETAKOV, Y. D.; GOODILIN, E. A. Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors. **Russian Chemical Reviews** v. 69. 2000. DOI: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000526

[39] NAMBURI, D.K.; SHI, Y.; CARDWELL, A. D. The processing and properties of bulk (RE)BCO high temperature superconductors: current status and future perspectives. **Supercond. Sci. Technol.** V. 34, 2021.

[40] KORTYKA, A.; PUZNIAK, R.; WISNIEWSKI, A.; WEBER, H.W.; TANG, C.Y.; YAO, X.; CONDER, K. Irreversibility line and anisotropy of SmBa₂Cu₃O_{7-d} with varying oxygen content. **Physica C** v. 470, 2010.

[41] DROZD, V.A.; BAGINSKI, I.L.; NEDILKO, S.A.; MEL'NIKOV V.S. Oxygen stoichiometry and structural parameters of Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y solid solutions versus composition and temperature. **Journal of Alloys and Compounds**. p. 44–50, 2004.

[42] PLACKOWSKI, T.; SUTKOWSKI, C.; BUKOWSKI, Z.; WTOSEWICZ, D.; ROGACKI, K. Electronic structure parameters of Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y solid solution of orthorhombic and tetragonal structure. **Physica C** 254, p. 331-341. 1995.

[43] GOODILIN, E. A.; TROFIMENKO, E.A.; POMERANTSEVA, E.A.; SOLOSHENKO, A.P.; KRAVCHENKO, A.V.; BEZVERKHY, I.S.; HESTER, J.; PETRYKIN, V.V.; OLEJNIKOV, N.N.; TRETAKOV, YU.D. Phase diagrams, crystal growth and structural features of RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_z superconductors (RE= La, Nd, Pr, Sm, Eu). **Physica C** 341-348. 2000.

[44] MAŇKA, J.; CIGÁŇ, A.; POLOVKOVÁ, J.; KOŇAKOVSKÝ, A.; PRNOVÁ, A. **Measurement Science Review**, V. 11, No. 1, 2011.

[45] CUI, X.X.; WANG, W.; ZHUANG, Y.F.; GUO, L.S.; XIANG, H.; YAO, X.; PAN, B.; IKUTA, H.; ZOU, Z.Q. Cation-stoichiometry of functional oxides modified by oxygen vacancy through growth kinetics control, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, p. 10-15. 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.092

[46] WENDE, C.; SCHÜPP, B.; KRABBES, G. Phase equilibria and primary crystallisation field for Sm_{1+y}Ba_{2-y}Cu₃O₇ at various p(O₂). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, p. 320–326, 2004.

[47] CHAWLA, K.K. **Composite Materials**. 3 ed. Nova York: Springer, 2012. 548p.

[48] SHIOHARA, Y. ENDO A. Crystal growth of bulk high-T_c superconducting oxide materials. **Materials Science and Engineering**, p. 1–86. 1997.

[49] DURRELL, J. H.; DENNIS, A. R.; JAROSZYNSKI, J.; AINSLIE, M. D.; PALMER, K. G. B.; SHI, Y-H; CAMPBELL, A. M.; HULL, J.; STRASIK, M.; HELLSTRO, E. E.; CARDWELL, D. A. A trapped field of 17.6 T in melt-processed,

bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel. **Superconductor Science and Technology**, v.27. n° 8, 2014. DOI: 10.1088/0953-2048/27/8/082001

[50] NAM, K.; KANG, H.; LEE, C.; KO, T. K.; SEOK, B. Visualization Study on Boiling of Nitrogen During Quench for Fault Current Limiter Applications. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 16, n. 2, p. 727-730, 2006, DOI: 10.1109/TASC.2005.869669.

[51] ALFRED-DUPLAN, C.; MARFAING, J.; VACQUIER, G.; BENLHACHEMI, A.; MUSSO, J.; GAVARRI, J.R. Sintering effects in superconducting Fe-based YBCO composites: simulation of electrical resistances at low temperature. **Materials Science and Engineering**, B39, p. 1-7. 1996.

[52] ABD EL-AZIZ, A.M., AFIFI, H.A., HAGER, I.Z. et Al. Unusual Enhancement of Normal and Superconducting State Properties of $(100-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{Ni}$ ($x = 1, 2.5, 5, 7.5, 10,$ and 15 wt%) Composites with Low Level of Ni Additives. **J Supercond Nov Magn**, v. 33, p. 661–674, 2020. DOI: 10.1007/s10948-019-05245-y.

[53] DONG, X.; WANG, S.; ZHOU, Y.; ZHANG, H.; LI, Y.; GE, X. QI LI. The composite ceramics of $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. 2014. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.02.006

[54] NAKAMURA, Y.; TACHIBANA, K.; FUJIMOTO, H. Dispersion of silver in the melt grown YBaCuO Crystal. **Physica C**, v. 306, p.259–270. 1998.

[55] Wu, X.; Xu, X.; Pan, P. Growth and investigation of SmBCO/Ag single grain bulk for batch production of Sm123 seed crystals. **Physica C**, v. 469, p. 1906–1909, 2009.

[56] FRELLO, T. Structural and Superconducting Properties of High-Tc Superconductors. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark. p. 67-69, 2000.

[57] SAHOO, B. ROUTRAY, K.L.; MIRDHA, G.; KARMAKAR, S.; SINGH, A.K.; SAMAL, D.; BEHERA, D. Investigation of microhardness and superconducting parameters of CNTs blended YBCO superconductor. **Ceramics International**, 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.222

[58] CELIK, S.; OZTURK, O.; COSKUN, E.; SARIHAN, M.; ASIKUZUN, E.; OZTURK, K.; TERZIOGLU, C. Analysis of indentation size effect (ISE) behavior in low-load Vickers microhardness testing of $(\text{Sm}_{123})_{1-x}(\text{Nd}_{123})_x$ superconductor system. **J Mater Sci: Mater Electron** v. 24, p. 2218–2227, 2013.

[59] BARAKAT, M.M.E.; ABOU-ALY, A.I.; AWAD, R.; ALY, N.S.; IBRAHIM, S. Mechanical properties of $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_{5-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ samples. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p. 158–166, 2015.

[60] SIWEK, A.; SULIGA, I.; PISCHEDDA, M.; GAVARRI, J-R; JASIENSKA, St. Sintering process and modelling in bismuth-cuprate superconductor/stainless steel

composites. **Solid State Ionics**. v. 80. p. 45-52. 1995. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00126-Q.

[61] SIWEK, A.; SULIGA, I.; GAVARRI, JEAN-RAYMOND, PISCHEDDA, M.; JASIENSKA, S. Sintering process and mechanical properties in steel/superconductor granular composites. **Solid State Ionics**. V.112. p.79-85. 1998. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00203-3.

[62] ALVES, H.; FIRMINO, J.; CAVICHINI, A.; ORLANDO, M.T.D.; TADEU, R. Synthesis and characterization of metal-ceramic composite 316l/sycro. In: **9th Conference on Industrial Computed Tomography**, Padova, Italy.

[63] MALIK, B.A.; MALIK, M. A.; ASOKAN, K. Optimization of BaZrO₃ concentration as secondary phase in superconducting YBa₂Cu₃O₇ for high current applications. **AIP Advances** v. 6. 2016. DOI:10.1063/1.4948512.

[64] MALIK, B.A.; MALIK, M. A.; ASOKAN, K., Enhancement of the critical current density in YBCO/Ag composites, **Chinese Journal of Physics**. 2016. doi: 10.1016/j.cjph.2016.10.01

[65] MALIK, B.A.; RATHER, G.H.; ASOKAN, K. et al. Study on excess conductivity in YBCO + xAg composites. **Appl. Phys. A** 127, 294, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04448-2>

[66] AZAMBUJA, P. et al. Effects of Ag addition on some physical properties of granular YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductor. **Brazilian Journal of Physics** [online]. v. 39, n. 4, 2009, pp. 638-644. <https://doi.org/10.1590/S010>

[67] SHARONI, A. et al. Spatial variations of the superconductor gap structure in MgB₂/Al composite. **Journal of Physics: Condensed Matter**. 2001.

[68] TOMITA, M.; MURAKAMI, M. Improvement of the mechanical properties and durability of bulk superconductors with resin impregnation, **Physica C: Superconductivity**, p. 2443-2444. 2000. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)01165-5.

[69] TOMITA, M.; MURAKAMI, M.; SAWA, K.; TACHI, Y. Effect of resin impregnation on trapped field and levitation force of large-grain bulk Y–Ba–Cu–O superconductors, **Physica C: Superconductivity**, p. 690-693, 2001. DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00315-X.

[70] HUANG, K. Y.; SHI, Y. et al. Composite stacks for reliable > 17 T trapped fields in bulk superconductor magnets. **Supercond. Sci. Technol.** V. 33, 2020. DOI: 10.1088/1361-6668/ab5e12

[71] PASSOS, C.A.C.; RODRIGUES, V.A.; PINTO, J.N.O.; ABILIO, V.T.; SILVA, G.M.; MACHADO, L.C.; MACHADO, I.P.; MARINS, A.A.L.; MERÍZIO, L.G.; DA CRUZ, P.C.M.; MURI, E.J.B. Development and test of a small resistive fault current limiting device based on Hg, Re-1223 and Sm-123. **Ceramics. Materials Research**, V.17, p.28-32. 2014.

[72] ORLANDO, M. T. D.; RANGEL, C. V. G. T.; GALVÃO, E. S.; ORLANDO, C. G. P.; BASTOS, A. C.; QUARESMA, V. S.; Characterization of sediments from the Fundão dam failure", p. 1-6. In: São Paulo: Blucher, 2019. ISSN 2358-9337, DOI: 10.5151/wcacem-01.

[73] PFOERTSCH, R, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid, (1982).

[74] TROUNOV, V.A., KAGANOVICH, T.YU., KURBAKOV, A.I., MATVEEV, A.V., SOVESTNOV, A.E., HEWAT, A.W., FISCHER, P., ANTONSON, O., MAAYOUF, R.M.A., **Physica C: Superconductivity**, 194, 415, 1992.

QUINN, J.B. Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach. **Journal of Materials Science**. v.32, p.4331- 4346. 1997.

[75] LAI, J.K.L.; SHEK, C.H.; SHAO, Y.Z.; PAKHOMOV, A. B. Magnetic properties of thermal-aged 316 stainless steel and its precipitated phases. **Materials Science and Engineering**. A 379, 308-312, 2004.

[76] SKALOŃ, M.; HEBDA, M.; SULIKOWSKA, K.; KAZIOR, J. Influence of FeNiMnSiB master alloy on the structure and mechanical properties of P/M AISI 316L. **Materials & Design**, v. 108, p. 462-469, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.129>

[77] SULIKOWSKA, K.; SKALOŃ, M. KOZUB, B.; KAZIOR, J.; Influence of mechanical alloying on surface layer of P/M AISI 316L powder with addition of FeNiMnSiB master alloy, *Surface and Coatings Technology*, v. 302, p. 142-149, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.078>.

[78] SALVADOR, J.F. Estudo do compósito aço/cerâmico AISI316L/Sr1,8Y0,2CrReO6 produzido através da metalurgia do pó. 2019. 77 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

[79] ORLANDO, M.T.D.; CAVICHINI, A.S.; DEPIANTI, J.B.; PASSAMAI, J.L.; ROCHA, J.R.; SALVADOR, J.F; ORLANDO, C.G.P. Effects of yttrium doping in ordered double perovskite Sr₂CrReO₆, **Journal of Alloys and Compounds**, V. 687, 463-469, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.135>.

[80] QUINN, J.B. Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach. **Journal of Materials Science**. V. 32, p. 4331- 4346. 1997.

[81] DOGRUER, M; YILDIRIM, G; OZTURK, O. Investigation of microstructural, Vickers microhardness and superconducting properties of YBa₂Cu_{3-x}Gd_xO_{7-δ} (0 < x < 0.150) superconducting ceramics via experimental and theoretical approaches. **J Mater Sci: Mater Electron**. v 24, p. 1264–1273. 2013. DOI 10.1007/s10854-012-0917-0.

[82] SARITEKIN, N. K.; ÜZÜMCÜ, A. T. Improving Superconductivity, microstructure, and Mechanical Properties by Substituting Different Ionic Pb Elements to Bi and Ca Elements in Bi-2223 Superconductors. **Journal of**

Superconductivity and Novel Magnetism. 2022. DOI:
<https://doi.org/10.1007/s10948-022-06209-5>.

[83] REKABY, M.; MOHAMMED, N.H.; AHMED, M. et al. Synthesis, microstructure and indentation Vickers hardness for $(Y_3Fe_5O_{12})_x/Cu_{0.5}Ti_{0.5}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ composites. **Appl. Phys. A** 128, 261 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05394-3>

[84] TERZIOGLU, R.; ALTINTAS, S.P.; VARILCI, A. et al. Modeling of Micro-Hardness in the Au-Doped YBCO Bulk Superconductors. **J Supercond Nov Magn** 32, p. 3377–3383, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5117-1>

[85] TICKOO, R.; TANDON, R.P; BAMZAI, K.K.; KOTRU, P.N. Microindentation studies on samarium-modified lead titanate ceramics. *Mater. Chem. Phys.* v. 80, p. 446-451, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00544-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00544-8)

[86] HAYS, C. KENDALL, E. G. An Analysis of Knoop Microhardness. **Metallography** 6, p. 275-282. 1973.

[87] BULL, S. J; PAGE, T. F; YOFFE, E. H. An explanation of the indentation size effect in ceramics, **Philosophical Magazine Letters**, p. 281-288. 1989. DOI: 10.1080/09500838908206356.

Apêndice I – Publicações

Publicados:

BARBIERI, R. C.; CHAGAS, J. V. S.; NUNES, L. G. S. Determinação de fração volumétrica de ferrita em aços inoxidáveis duplex através do Trainable WekaSegmentation In: X Encontro Científico de Física Aplicada, 2019, Espírito Santo. **Blucher Physics Proceedings**. São Paulo: Editora Blucher, 2019. <https://doi.org/10.5151/ecfa2019-01>.

CHAGAS, J. V. S.; CACERES, J. A. S.; NUNES, L. G. S.; BARBIERI, R. C.; PASSOS, C. A. C. Determinação do tamanho de grão em materiais cerâmicos através da análise computacional de imagens In: **74º Congresso Anual da ABM**, 2019, São Paulo. 74º Congresso Anual da ABM. 2019. p.2193 – 2199. <https://doi.org/10.5151/2594-5327-33635>.

Aguardando publicação:

NUNES, L. G. S.; PASSOS, C. A. C.; ORLANDO, M. T. D.; CHAGAS, J. V. S.; SALUSTRE, M. G.M.; GALVÃO E. S. Sintering process and characterization of the SmBaCuO/Al composite.

NUNES, L. G. S.; PASSOS, C. A. C.; ORLANDO, M. T. D. Investigation of microstructural, Vickers microhardness and superconducting properties of (100-x) AISI 316L/ x SmBa₂Cu₃O_{7-δ} superconducting composites.