

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

RODOLPHO SANTOS LEPICH

**CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE PÓ
CERÂMICO SUPERCONDUTOR DE
 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ EM AÇO INOXIDÁVEL LEAN
DUPLEX.**

VITÓRIA

2017

RODOLPHO SANTOS LEPICH

**CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE PÓ
CERÂMICO SUPERCONDUTOR DE $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
EM AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX.**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos.

VITÓRIA

2017

RODOLPHO SANTOS LEPICH

**CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE PÓ
CERÂMICO SUPERCONDUTOR DE $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
EM AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX.**

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

Apresentada em 21 de março de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. José Luis Passamai Junior
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Cherlio Scandian
Universidade Federal do Espírito Santo

FICHA CATALOGRÁFICA (BIBLIOTECA)

*“A sorrir,
eu pretendo levar a vida.”*

Cartola

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e aos meus irmãos, por toda motivação e suporte fornecido.

A minha namorada, a todos os meus amigos e familiares, pela paciência, presença e entusiasmo.

As minhas colegas de laboratório Janaína Simões Lima e Kelly Cordeiro Miranda, pelo companheirismo e por terem tornado esta caminhada mais fácil de ser finalizada.

Ao Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos pelos ensinamentos, apoio e orientação imprescindível para o desenvolvimento desse trabalho. Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pela disponibilidade em ajudar. Ao técnico de laboratório Paulo Martins por prontidão em todas medidas de difração de raios-x e microscopia realizadas.

A empresa Global R&D Brazil South America – ArcelorMittal Tubarão, representada nas figuras do Especialista em Pesquisa e Desenvolvimento, João Batista Ribeiro Martins e da Técnica em Pesquisa e Desenvolvimento, Luciana Cruz, pelo ensinamento e pelas medidas realizadas de microscopia eletrônica de varredura.

Por fim, agradeço a todos os meus professores pelo apoio intelectual e à CAPES pelo apoio financeiro fornecido para o desenvolvimento das pesquisas.

RESUMO

Amostras supercondutoras policristalinas de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123) previamente preparadas foram depositadas em aço inoxidável lean duplex e tratadas termicamente com diferentes fluxos de gás oxigênio: $0,2\text{cm}^3/\text{s}$, $0,5\text{cm}^3/\text{s}$ e $0,7\text{cm}^3/\text{s}$. Além disso, uma tentativa de tratamento térmico sob atmosfera do gás inerte argônio foi realizada. As amostras foram denominadas de Amostra A e B devido aos diferentes processos de Síntese aos quais foram submetidas. Para serem depositadas no aço foi necessária a criação de uma cava de aproximadamente 5cm de comprimento por 2mm de largura. Através de dois processos distintos, corrosão e fresagem, deu-se origem ao canal central. Após análise visual, percebeu-se que pelo processo de fresa obtinha-se maior qualidade e produtividade. O pó cerâmico supercondutor foi depositado no aço e então o material foi levado ao forno para ser tratado termicamente. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), bem como foi realizado o cálculo do tamanho médio de junções. A partir dos resultados de DRX verificou-se que as Amostras A não formaram a estequiometria desejada, enquanto que as Amostras B conseguiram. Foi observado que quanto menor o fluxo de oxigênio, maior o tamanho médio de junções. Consequentemente, maior a blindagem magnética. Todavia, os menores tamanhos oferecem menor resistência à passagem da corrente elétrica e, portanto, menor a probabilidade de formar *hot spots* e degradar o contorno do grão. Por fim, encontrou-se uma rota ideal para a criação deste compósito: processo de Síntese B e tratamento térmico sob fluxo de oxigenação de $0,5\text{cm}^3/\text{s}$. Neste caso, foi formada a estequiometria desejada em porcentagem relevante na amostra, porém nenhum dos materiais testados apresentaram transição supercondutora acima de 77K.

ABSTRACT

Pre-prepared $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ polycrystalline superconducting samples were deposited in lean duplex stainless steel and heat-treated with different oxygen flows: $0.2 \text{ cm}^3/\text{s}$, $0.5 \text{ cm}^3/\text{s}$ and $0.7 \text{ cm}^3/\text{s}$. In addition, an attempt to heat treatment under an inert argon gas atmosphere was performed. The samples were labeled as A and B, due to the different synthesis processes to which they were submitted. So, to be deposited in the steel it was necessary to create a pit approximately 5cm long by 2mm wide. Through two different processes, corrosion and milling cutter, gave rise to the central channel. After visual analysis, it was noticed that the milling cutter process obtained higher quality and productivity. The superconducting ceramic powder was deposited on the steel and then the material was brought into the furnace for heat treatment. Afterwards, the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), as well as the calculation of the mean size of the junction. From the XRD results, it was found that samples A did not form the desired stoichiometry, whereas samples B did. It was observed that the lower the oxygen flow, the greater the mean size of the junctions. Consequently, the magnetic shielding is higher. The smaller sizes offer less resistance to the passage of electric current, therefore, the lower the probability of forming hot spots and degrading the grain boundaries. Finally, an ideal route for a creation of this composite was found: B synthesis process and thermal treatment under oxygen flow of $0.5 \text{ cm}^3/\text{s}$. In this case, the desired stoichiometry with a relevant percentage of the orthorhombic and tetragonal phase was formed, however, none of the materials tested showed superconducting transition above 77K.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Dados experimentais obtidos em 1911, mostrando a transição do estado resistivo para o estado supercondutor [5].	13
Figura 2 - Evolução da temperatura crítica supercondutora desde a descoberta da supercondutividade até os dias atuais. Adaptado da referência [17].	16
Figura 3 - Comparativo do comportamento resistivo de um metal puro, um impuro e um supercondutor. Adaptado da referência [44].	21
Figura 4 - Representação do comportamento do calor específico eletrônico em função da temperatura. Adaptado da referência [47].	22
Figura 5 - Esquema representativo do efeito Meissner.	23
Figura 6 - Penetração do campo magnético na superfície do supercondutor (Comprimento de Penetração London).	26
Figura 7 - Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I (a) e do tipo II (b) [53].	30
Figura 8 - Comprimento de coerência e comprimento de penetração London representados na interface entre o estado normal e o estado supercondutor.....	33
Figura 9 - Diferenciação entre Supercondutores do Tipo I e II, exibindo os campos críticos em função de k [54].	34
Figura 10 - Diagrama de Schaeffler representando as diferentes classes de aços inoxidáveis que podem ser formadas, com destaque para os aços inoxidáveis duplex.	36
Figura 11 - Diagrama pseudobinário da liga Fe-Cr-Ni; ênfase na solidificação do AID's. Adaptado da referência [59].	37
Figura 12 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex SAF2205, com aumento de 400x em um microscópio ótico, identificando as fases ferrita e austenita. Adaptado da referência [62].	38
Figura 13 - Comparação de diferentes aços inoxidáveis com relação ao valor do PREN. Adaptado da referência [64].	39
Figura 14 - Expansão térmica $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (30 a 100°C). Adaptado de [67].	41
Figura 15 - Diagrama Tempo x Temperatura x Transformação para diferentes aços duplex. Adaptado da referência [56].	42
Figura 16 - Estrutura ideal do tipo perovskita (ABO_3). Adaptado da referência [72].	43
Figura 17 - Estrutura da cerâmica supercondutora Sm-123 [80].	46
Figura 18 - Estrutura laminar das cerâmicas de altas temperaturas críticas [82].	47

Figura 19 - Parâmetros para o primeiro tratamento térmico (Calcinação) da amostra.....	50
Figura 20 - Parâmetros para o segundo tratamento térmico (Síntese) da amostra A.	51
Figura 21 - Parâmetros para o segundo tratamento térmico (Síntese) da amostra B.	52
Figura 22 - Representação de raios X sendo difratados pelos planos A-A' e B-B' [83]......	55
Figura 23 - Espectro eletromagnético em escala logarítmica. Adaptado da referência [88].	57
Figura 24 - Componentes básicos do MEV. Adaptado da referência [91].	58
Figura 25 - Utilização do software ImageJ no dimensionamento das imagens obtidas pelo MEV: Straight (A), comprimento conhecido (B), Analyze (C), Set Scale (D).	61
Figura 26 - Parâmetros do terceiro tratamento térmico das amostras #1A e #2A.	64
Figura 27 - Parâmetros do terceiro tratamento térmico da amostra #3A.	65
Figura 28 - Parâmetros do terceiro tratamento térmico das amostras #1B, #2B e #3B.	66
Figura 29 - Difratograma de raios X da amostra #2A.	67
Figura 30 - Difratograma de raios X da amostra #1B.	68
Figura 31 - Difratograma de raios X da amostra #2B.	69
Figura 32 - Difratograma de raios X da amostra #3B.	69
Figura 33 - Imagem da micrografia da amostra #3B com aumento de 5 mil vezes no MEV, repartida em quatro regiões distintas para contagem do tamanho de junções no software ImageJ.....	71
Figura 34 - Ajuste da função densidade de Distribuição Gamma ao histograma da amostra #1B e #3B.....	72
Figura 35 – Inspeção visual da Amostra #1A após tratamento térmico. Choque mecânico descolou o corpo cerâmico da peça metálica.	85
Figura 36 – Inspeção visual da Amostra #3A após tratamento térmico. A atmosfera de argônio se mostrou ineficiente.	85
Figura 37 - Micrografias da amostra #1B preparada sob fluxo de oxigênio de 0,2cm ³ /s em diferentes regiões da amostra cerâmica.	86
Figura 38 – Micrografias da amostra #3B preparada sob fluxo de oxigênio de 0,7cm ³ /s em diferentes regiões da amostra cerâmica.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Evolução da temperatura crítica de materiais supercondutores ao longo dos anos. Adaptado da referência [15].	15
Tabela 2 - Comparativo entre ligas austeníticas com os aços inoxidáveis duplex. Adaptado da referência [65].	40
Tabela 3 - Faixas de composição química do aço inoxidável lean duplex UNS S32304.	41
Tabela 4 - Propriedades físicas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304.	42
Tabela 5 - Diversas aplicações de perovskitas.	45
Tabela 6 - Massa em gramas (g) por mol de cada reagente que dão origem ao supercondutor.	49
Tabela 7 - Massa dos reagentes em gramas (g) divididas pelo fator f.	50
Tabela 8 - Parâmetros de corrosão aplicados a chapa metálica UNS S32304.	53
Tabela 9 - Porcentagem das fases encontradas após processo de Síntese e Tratamento Térmico.	70
Tabela 10 – Comparativo dos parâmetros α , β e dos tamanhos médios de junções (μm) entre o processo de Síntese e o terceiro Tratamento Térmico.	73

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
1.1. HISTÓRIA DA SUPERCONDUTIVIDADE (ESTADO DA ARTE)	13
1.2. MOTIVAÇÃO	17
O ESTADO SUPERCONDUTOR.....	20
2.1. A TRANSIÇÃO DE FASE	20
2.1.1. Resistividade elétrica nula	20
2.1.2. Calor Específico	21
2.1.3. Diamagnetismo Perfeito	23
2.2. TEORIA DE LONDON	24
2.2.1. Comprimento de Penetração	26
2.3. MODELO DE GINZBURG-LANDAU	27
2.3.1. Termodinâmica da Transição de Fase.....	27
2.3.2. Equações de Ginzburg-Landau	31
2.3.3. Comprimento de Coerência	33
2.3.4. Parâmetro de Ginzburg-Landau.....	33
2.3.5. Supercondutores Tipo I e Tipo II.....	34
2.4. ALGUNS ASPECTOS DA TEORIA BCS	35
AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E CERÂMICAS AVANÇADAS.....	36
3.1. AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID's).....	36
3.1.1. Aços Inoxidáveis Lean Duplex (AILD's)	40
3.2. CERÂMICAS AVANÇADAS	43
3.2.1. Cerâmicas Supercondutoras de Sm-123	45
PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS	49
4.1. PREPARAÇÃO DA CERÂMICA (PRECURSOR)	49
4.2. SÍNTESE DA CERÂMICA.....	50
4.2.1. Amostra A.....	51
4.2.2. Amostra B.....	51
4.3. PREPARAÇÃO DO FILME ESPESSO	52
4.3.1. Corrosão do Aço.....	52
4.3.2. Fresa	53
4.3.3. Deposição da Cerâmica	54
4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	54

4.5. MICROSCOPIA ÓTICA	56
4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
4.7. TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES	59
4.8. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES.....	61
CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	63
5.1 TRATAMENTO TÉRMICO.....	63
5.1.1 Tratamento Térmico Amostra A.....	63
5.1.2 Tratamento Térmico Amostra B.....	65
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	66
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	71
5.4 TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES	72
CONCLUSÃO.....	74
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	75
APÊNDICE A.....	85
A.1 – AMOSTRAS INUTILIZADAS #1A E #3A.....	85
A.2 – MEV.....	86
A.3 – CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES.....	88
APÊNDICE B.....	89
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	89

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. HISTÓRIA DA SUPERCONDUTIVIDADE (ESTADO DA ARTE)

No final do século XIX, vários pesquisadores procuravam compreender o comportamento da resistência elétrica dos metais em baixas temperaturas. Riecke, Drude e Lorentz formularam uma teoria onde especificavam a dependência direta da temperatura com a resistividade. Por conseguinte, admitiram que no zero absoluto os metais deveriam apresentar uma condutividade perfeita [1]. James Dewar, em 1898, liquefez o hidrogênio a temperatura de 20K e a partir de então outros pesquisadores buscaram temperaturas mais baixas [2].

Neste contexto, em 1908, o físico Heike Kamerlingh Onnes conseguiu produzir hélio líquido a uma taxa de 0,28 litros por hora [3]. Desta forma, ele investigou as propriedades elétricas dos metais e descobriu que a resistência elétrica do mercúrio (Hg) metálico caía abruptamente a zero quando a temperatura atingia 4,2K [4]. O resultado de Onnes está mostrado na Figura 1. Esta temperatura foi denominada de temperatura crítica de transição (T_c). Pelos trabalhos desenvolvidos, Onnes ganhou o prêmio Nobel de Física em 1913.

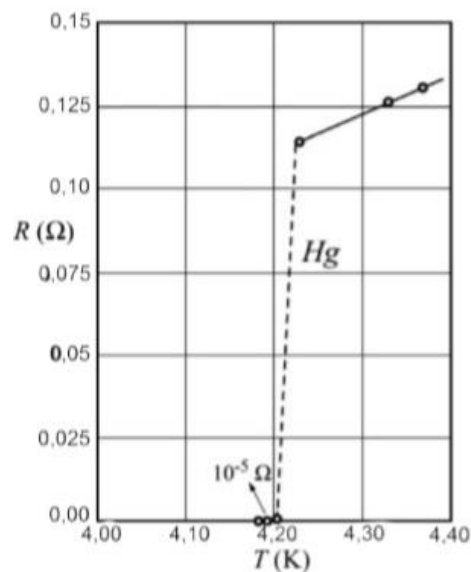


Figura 1- Dados experimentais obtidos em 1911, mostrando a transição do estado resistivo para o estado supercondutor [5].

Prosseguindo com novas pesquisas, Meissner e Ochsenfeld, em 1933, explicaram uma propriedade tão quão fundamental quanto a resistência nula para os materiais supercondutores. Eles aplicaram um campo magnético externo sobre um material supercondutor e observaram que o material criava uma magnetização de mesma intensidade, mas no sentido contrário do campo aplicado. Hoje esse fenômeno é conhecido como Efeito Meissner [6].

Passados dois anos, os irmãos London conseguiram através de equações eletromagnéticas descrever o efeito Meissner [7]. Sua teoria baseou-se em um modelo de dois fluidos, onde julgaram que uma fração dos elétrons de um material supercondutor comportava-se de maneira normal, ao passo que a outra exibia um comportamento anômalo. Estas partículas foram denominadas de superelétrons e são as responsáveis pelas propriedades supercondutoras [8]. A teoria de London descreve o fenômeno, entretanto não explica a ocorrência da supercondutividade [9].

Uma outra abordagem do fenômeno da supercondutividade veio em 1950 por intermédio de Ginzburg e Landau. Em uma perspectiva diferente, constataram o aparecimento de um parâmetro de ordem na transição de fase. Baseados em conceitos termodinâmicos, eles conseguiram descrever inúmeras propriedades supercondutoras, bem como, o efeito Meissner [10].

As teorias apresentadas até então foram todas de caráter macroscópico. Desse modo, muitas dúvidas pairavam quanto à origem da supercondutividade. Cooper, em 1956, propôs que no estado supercondutor os elétrons poderiam formar pares ligados, ou seja, ocorreria uma interação atrativa fraca. Essa interação é mediada por fônons e esse sistema, isto é, elétron-fônon-elétron ficou conhecido como pares de Cooper [11, 12, 13].

No ano seguinte, foi apresentada a teoria microscópica da supercondutividade por Bardeen, Cooper e Schrieffer: a teoria BCS. De acordo com a teoria, assumiram que o estado supercondutor poderia estar separado do estado normal por um *gap* de energia. Este é devido ao fato de que a interação elétron-fônon produzia uma atração entre elétrons ligeiramente superior a repulsão Coulombiana. Consequentemente, os pares de elétrons ligados originavam uma supercorrente [11, 12, 13] e as formulações anteriores, convenientemente, foram retratadas por este novo estudo.

Desde a descoberta, diversos outros elementos e ligas também apresentavam o fenômeno da supercondutividade. Contudo, a temperatura na qual o sistema fazia a transição para o estado supercondutor, até aquele momento, era muito baixa. Por exemplo, a liga Nb₃Ge apresentava T_C em 23,4K como demonstrado por Matthias [14]. Na Tabela 1 há outros elementos e compostos supercondutores com suas respectivas temperaturas críticas.

Tabela 1- Evolução da temperatura crítica de materiais supercondutores ao longo dos anos. Adaptado da referência [15].

Material	T _c (K)	Ano
Hg	4,1	1911
Pb	7,2	1913
Nb	9,2	1930
NbN _{0,96}	15,2	1950
Nb ₃ Sn	18,1	1954
Nb ₃ (Al _{3/4} Ge _{1/4})	20-21	1966
Nb ₃ Ga	20,3	1971
Nb ₃ Ge	23,4	1973
Ba _x La _{5-x} Cu ₅ O _{5(3-y)}	30-35	1986
(La _{0,9} Ba _{0,1}) ₂ CuO _{4-δ} com pressão de 1GPa	52	1986
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	95	1987
SmBa₂Cu₃O_{7-δ}	95	1988
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	1988
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125	1988
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ com pressão de 7 GPa	131	1993
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	133	1993
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ} com pressão de 25 GPa	155	1993
Hg _{0,8} Pb _{0,2} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	133	1994
HgBa ₂ Cu ₃ O _{8+δ} com pressão de 30 GPa	164	1994

O primeiro composto supercondutor a apresentar T_C maior do que 30K foi Ba_xLa_{5-x}Cu₅O_{5(3-y)}, proposto por Bednorz e Muller em 1986 [16]. Esse fato inaugurou a era dos supercondutores de alta temperatura crítica, ou como conhecidos *High Temperature Superconductors* (HTSC). Aquele composto, quando submetido à pressão hidrostática externa, apresentava T_C de 57K [16, 17]. Isto motivou outros pesquisadores a explorarem as inúmeras classes de materiais supercondutores cerâmicos.

Logo em seguida, os pesquisadores Chu, Wu e colaboradores, substituíram o íon lantânio (La^{+3}) pelo ítrio (Y^{+3}), obtendo o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com T_C de 92K [18]. Essa pesquisa foi de grande importância, pois foi a primeira a exibir supercondutividade acima de 77K, sendo essa a temperatura de liquefação do nitrogênio. Esse líquido, quando comparado ao hélio, é de simples manuseio e mais viável economicamente, conferindo praticidade a aplicação dos supercondutores. Posteriormente, novos compostos foram descobertos com valores de T_C cada vez maiores, conforme exibido na Figura 2.

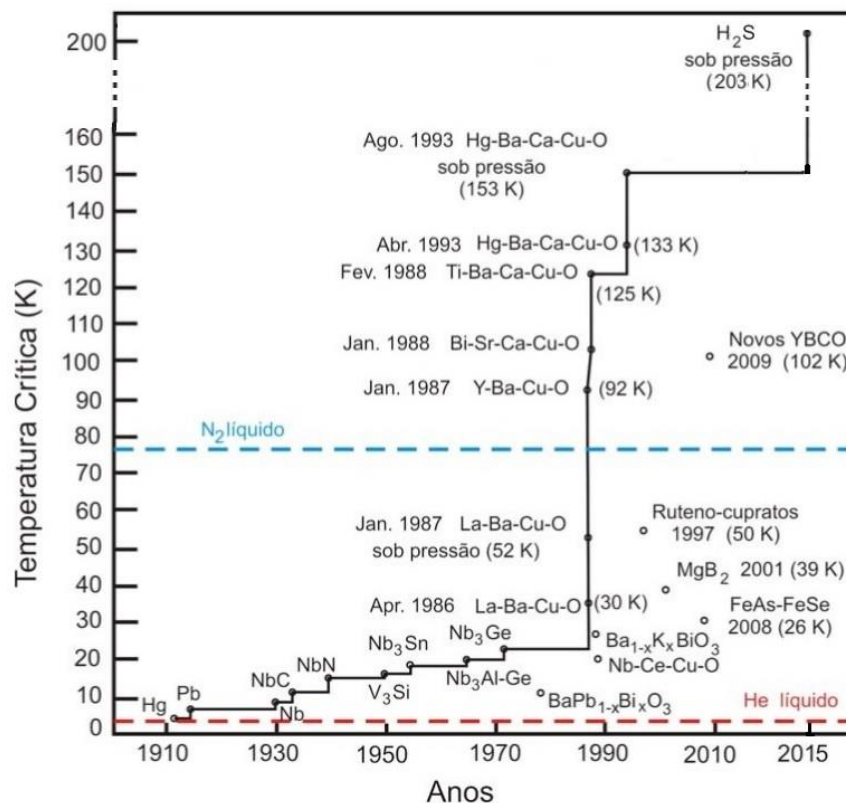


Figura 2 - Evolução da temperatura crítica supercondutora desde a descoberta da supercondutividade até os dias atuais. Adaptado da referência [17].

Uma série de estudos por substituições químicas foram desenvolvidos, usualmente, substituindo o Y por elementos de “terra-rara”, como por exemplo, o gadolínio (Gd), neodímio (Nd), samário (Sm), dentre outros. Um grupo francês, realizando experimentos com um composto a base de samário, encontrou temperatura e densidade de corrente crítica similares as encontradas utilizando o ítrio [19]. Em vista disso, surgiram novos materiais como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) e o $\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (TI-2223), os quais dispuseram de temperaturas críticas de 110K e 120K, respectivamente [20, 21].

Em 1993, com a investigação dos compostos da série HgBaCaCuO, obteve-se T_c de 134K à pressão atmosférica. Sucessivamente, verificou-se que com a ação de uma pressão hidrostática externa, esses compostos tinham sua temperatura crítica de transição elevada em até 30K. Atualmente, esses compostos são os que apresentam os maiores valores de T_c [22, 23].

A partir da década seguinte, compostos intermetálicos supercondutores foram encontrados, como o MgB_2 , cuja T_c é 39K [24]. Os materiais mais recentes que exibem a supercondutividade são os compostos à base de ferro, denominamos *iron pnictides*, sendo no momento presente, o $GdFeAsO_{1-\delta}$ o que exhibe a maior temperatura de transição, 53,5K [25, 26].

No ano de 2015 foi publicado o mais recente estudo sobre materiais supercondutores. Pesquisadores trabalharam com o H_2S , sulfeto de hidrogênio, composto simples e comum quando comparado a outros materiais supercondutores. Sob alta pressão, 200GPa, o gás se transforma em metal e exhibe resistividade nula. Além disso, exhibe supercondutividade a 203K [27]. Com isso, a comunidade científica se entusiasmou com a busca por novos supercondutores de T_c próximos a temperatura ambiente.

1.2. MOTIVAÇÃO

A contar da descoberta dos *HTSC*, tornou-se exequível a obtenção de materiais supercondutores com T_c superior a temperatura de liquefação do nitrogênio, isto é, 77K [18, 22]. Com isso, emergiram novas possibilidades de aplicações tecnológicas. A vasta gama de novos aparatos estão intimamente relacionadas a temperatura crítica, aos altos campos magnéticos e a densidade de corrente.

Provavelmente, a aplicação tecnológica mais difundida dos compostos supercondutores seja o veículo de levitação magnética (MAGLEV), cujo princípio de funcionamento é baseado na repulsão entre as correntes de Foucault induzidas nos trilhos e solenoides supercondutores presentes no trem [28]. Caracteriza-se por ser um transporte de menor emissão de poluentes, baixo consumo energético e com quase nenhum ruído. No Japão são transportados aproximadamente 143 milhões de pessoas por ano em uma linha de 515Km de extensão, percorrida em 2,5h [29]. Há relatos que na China esse veículo viaje a 432Km/h em uma linha de 30Km. No Brasil,

existe um projeto denominado MAGLEV-Cobra, que propõe utilizar as vias convencionais para promover o transporte alternado dos trens tradicionais com o de levitação magnética. Há um protótipo deste projeto já em operação na Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ [30, 31].

Outras aplicações que se destacam são os geradores de eletricidade, cabos de transmissão e os magnetos supercondutores que armazenam energia eletromagnética (*Superconducting Magnetic Energy Storage* – SMES). Para este, em particular, não ocorrem perdas resistivas de eletricidade e há a capacidade de armazenar até 5000MWh em uma bobina supercondutora e liberá-la conforme necessário. Por outro lado, o SMES também pode estabilizar a frequência do sistema e amortecer as oscilações [32, 33, 34].

Em contrapartida, na escala microscópica também há diferentes campos de aplicação de supercondutores. Exemplo disso são os dispositivos eletrônicos como o *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) que se tornou indispensável em pesquisas científicas. O SQUID é capaz de mensurar campos magnéticos tão pequenos quanto $150\text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$ e é utilizado em magnetômetros, magnetocardiógrafo e magnetoencefalógrafo. Paralelamente, ocorre o desenvolvimento dos *qubits*, ou bits quânticos, no qual um quantum artificial pode interagir com elementos de circuitos lineares como indutores e capacitores [35, 36].

Com o avanço da tecnologia, novas técnicas de conformação surgiram, possibilitando diferentes aplicações. Com a técnica *Power-in-tube* (PIT) é possível projetar cabos de 650m. Essa consiste na extrusão de um pó cerâmico supercondutor na forma de fios seguido de um tratamento térmico. Entretanto, o emprego desta tecnologia é limitado pela inviabilidade econômica, visto que possui procedimentos complexos e custos elevados [37].

Atualmente, uma outra classe que vem ganhando notoriedade é a do limitador de corrente de falha supercondutor (*Superconducting Fault Current Limiter* – SFCL). Trata-se de um dispositivo capaz de reduzir consideravelmente as correntes de curto circuito, conferindo estabilidade ao sistema elétrico e promovendo a redução da ação dos fusíveis, disjuntores e relés [38].

Estudos recentes comprovaram a eficiência destes dispositivos, até mesmo em ambientes industriais, dispondo de diferentes cerâmicas supercondutoras como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, YBaCO , limitando a corrente de falha em valores consideráveis [39, 40]. Exemplo disso, foi que Passos e colaboradores, em 2014, substituindo o íon ítrio do composto YBaCO pelo samário, originando a cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123), através de testes preliminares conseguiram uma limitação de até 20% da corrente de falha, sem qualquer alteração das propriedades da cerâmica Sm-123 [41].

No caso específico dos *SFCL*, um dos parâmetros importantes é a densidade de corrente crítica, a qual pode variar de acordo com as regiões intergranulares porque a supercorrente é limitada pelos contatos entre os grãos. A corrente transportada exibe configuração percolativa, isto é, passa de grão em grão [42]. Portanto, tanto a influência quanto as propriedades do contorno de grão devem ser consideradas, pois são centros espalhadores de corrente elétrica.

Contudo, os supercondutores cerâmicos de alta temperatura possuem elevada dureza e são quebradiços. Diante disso, faz-se necessário combiná-los com um material que suporte as fortes vibrações de um sistema elétrico, devido por exemplo, às correntes de curto circuito. Para tanto, o substrato precisa de ter uma estrutura similar à da cerâmica para que haja uma melhor adesão dos materiais.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o estudo experimental da deposição da cerâmica supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em um substrato de aço inoxidável lean duplex. Especificamente, é dedicado a criação de um *SFCL* do tipo resistivo com a finalidade de prover uma maior limitação da corrente de falha sem o detrimento do supercondutor depositado, visto que o aço será o responsável por fornecer resistência mecânica ao compósito. Assim, este trabalho será apresentado da seguinte forma:

1. no Capítulo 2 é realizado uma breve discussão sobre a supercondutividade;
2. no Capítulo 3 é descrito as características dos aços inoxidáveis e das cerâmicas avançadas;
3. no Capítulo 4 está descrito os detalhes sobre a metodologia utilizada na dissertação;
4. no Capítulo 5 é retratado a caracterização das amostras;
5. no Capítulo 6 é apresentada a conclusão deste trabalho;
6. no Capítulo 7 estão relacionadas às propostas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

O ESTADO SUPERCONDUTOR

2.1. A TRANSIÇÃO DE FASE

O fenômeno da supercondutividade é caracterizado por apresentar três assinaturas físicas distintas quando o composto está abaixo da temperatura crítica de transição (T_C), são elas: resistividade elétrica nula, descontinuidade do calor específico e o diamagnetismo perfeito. Nesta temperatura ocorre a transição de estado normal-supercondutor.

2.1.1. Resistividade elétrica nula

A resistência elétrica em um material pode ser gerada por pelo menos dois fatores: vibrações e imperfeições na rede cristalina. Quanto a primeira, tem-se o conhecimento de que elétrons vibram a uma temperatura superior à do zero absoluto e esse movimento é transmitido para toda rede através dos fônons. Já considerando a última, pode ser causada pela presença de impurezas ou lacunas, onde a colisão dos elétrons com essas imperfeições acarreta em uma dissipação de energia [13].

Após verificar experimentalmente em 1911 que em temperaturas inferiores a 4,2K a resistividade do mercúrio parecia desaparecer completamente, Onnes observou resultados semelhantes para o estanho (3,7K) e para o chumbo (7,2K). Constatou-se que certos materiais ao transitarem do estado normal para o estado supercondutor, apresentavam uma ausência total de resistividade elétrica. Esse curioso comportamento é diferente da queda gradual de resistividade apresentada pela maioria dos metais, conforme Figura 3.

Obviamente, devido a limitada precisão dos equipamentos de medição, ainda não é possível medir se a resistência no estado supercondutor é de fato zero ou algum valor muito pequeno. Com o avanço tecnológico, algumas técnicas foram desenvolvidas

para tentar demonstrar se há um decréscimo significativo da intensidade desta corrente [43].

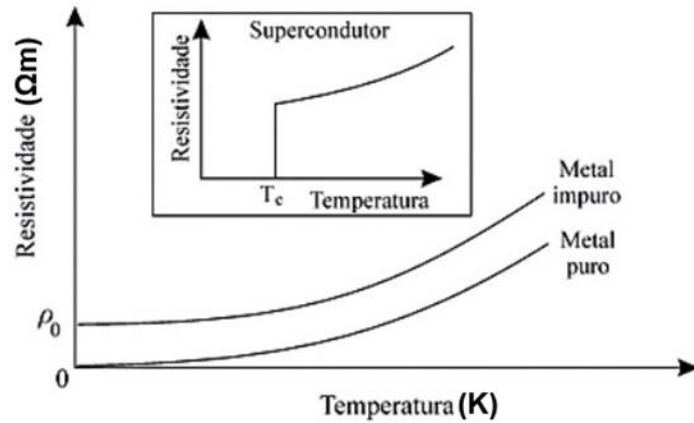


Figura 3 - Comparativo do comportamento resistivo de um metal puro, um impuro e um supercondutor. Adaptado da referência [44].

Uma dessas técnicas caracterizou-se por fazer uma corrente persistente, que é aquela que permanece no material mesmo após a extinção de um campo magnético externo, circular em um cilindro oco de $L = 1,4 \times 10^{-13}$ H. Como resultado, verificaram uma queda de 2% da corrente elétrica em 7 horas. Baseado em estudos, estimou-se que a resistência do supercondutor é de no mínimo 10^{17} vezes menor que a resistência do cobre [45]. Portanto, é plausível admitir que a resistividade elétrica de um supercondutor seja nula.

Entretanto, supercondutores podem apresentar resistência quando submetidos a uma corrente alternada, originando as ditas perdas em corrente alternada. Embora sejam valores inferiores quando comparados a condutores convencionais, não devem ser desprezados e necessitam ser compensados pelo sistema de refrigeração do supercondutor [43].

2.1.2. Calor Específico

A transição normal-supercondutora é uma transição de fase cuja assinatura aparece nas medidas de calor específico. Esse caracteriza-se por ser uma propriedade bastante estudada em supercondutores porque é uma característica comum a toda amostra [28]. Para tanto, deve-se levar em consideração três pontos distintos: acima de T_c , sobre T_c , abaixo de T_c .

O calor específico de um metal normal em baixas temperaturas é dado conforme Equação 2.1 abaixo. O termo linear deve-se à contribuição dos elétrons de condução e o termo cúbico, ou termo de Debye [46], às vibrações da rede cristalina.

$$C_v = \gamma T + AT^3. \quad (2.1)$$

Contudo, o calor específico de um material supercondutor apresenta uma anomalia em T_c . Essa anormalidade é uma evidência experimental contundente da ocorrência da transição de fase, visto que o calor específico é uma propriedade de equilíbrio termodinâmico. No estado supercondutor e em temperaturas bem inferiores a T_c , a contribuição eletrônica do calor específico comporta-se como a Equação 2.2:

$$C \sim \exp\left(\frac{-2\Delta}{k_B T}\right). \quad (2.2)$$

Esse comportamento indica que o estado fundamental supercondutor está separado dos níveis excitados por um intervalo de energias proibidas de largura 2Δ . Esses *gaps* são previstos pela teoria BCS e são relacionados à superfície de Fermi. As excitações dos elétrons através do *gap* dão origem ao comportamento exponencial do calor específico no supercondutor em temperaturas bem inferiores a T_c [8, 9]. O calor específico varia com a temperatura conforme a Figura 4.

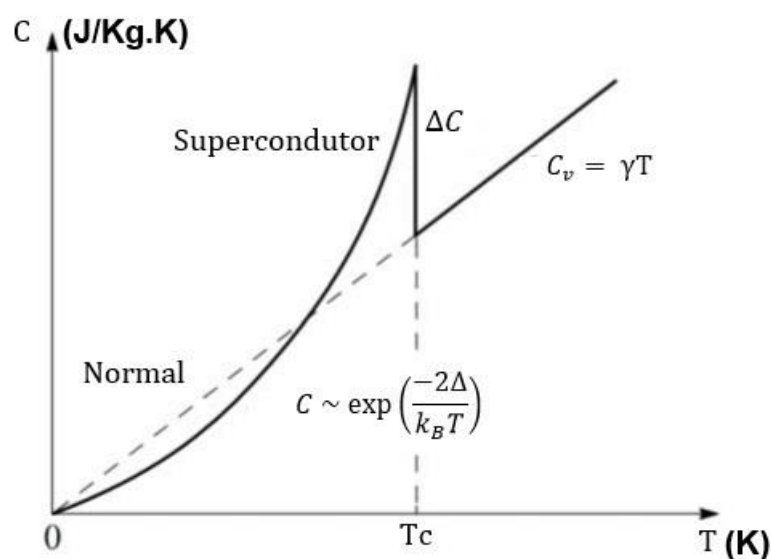


Figura 4 - Representação do comportamento do calor específico eletrônico em função da temperatura. Adaptado da referência [47].

2.1.3. Diamagnetismo Perfeito

Em procedimentos experimentais, os investigadores perceberam que ao resfriar uma esfera supercondutora a partir da temperatura ambiente com a aplicação prévia de um campo magnético externo uniforme (\vec{H}) de baixa intensidade (ver Figura 5a), a uma temperatura inferior à sua temperatura crítica (ver Figura 5b), o fluxo magnético era expulso integralmente de seu interior, conforme esquematiza a Figura 5.

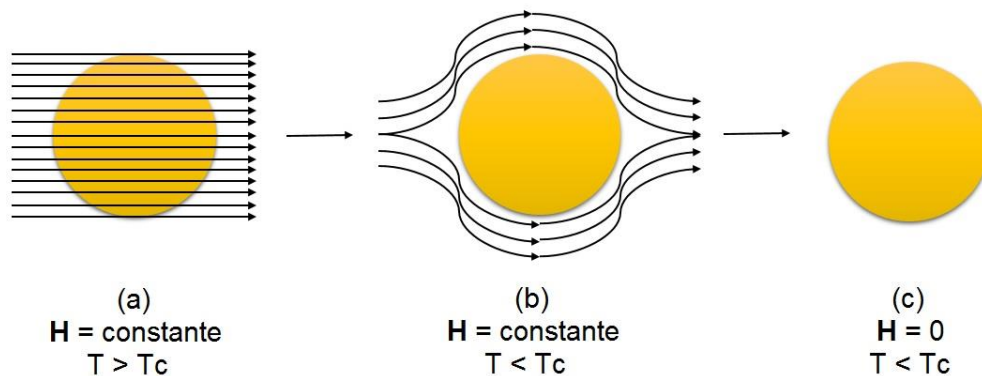


Figura 5 - Esquema representativo do efeito Meissner.

Em resumo:

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = 0, \\ \vec{H} &= -\vec{M}.\end{aligned}\tag{2.3}$$

Na Figura 5 (b) os elétrons estão se movimentando em trajetória circular sob a ação de um campo magnético, que por sua vez, induz uma corrente persistente na superfície do supercondutor e acarreta em uma magnetização de mesma intensidade, porém com sentido contrário ao campo aplicado.

Todavia, na Figura 5 (c), mantendo a temperatura abaixo de T_c e retirando o campo \vec{H} , os elétrons mantêm esse movimento, porém não se chocam com os íons da rede cristalina. Juntamente a inexistência dos choques, não há perdas de energia cinética, isto é, no supercondutor, independentemente do caminho, sempre haverá expulsão das linhas de fluxo de seu interior. Esse processo ficou conhecido como

diamagnetismo perfeito, ou Efeito Meissner, explicado em 1933 pelos pesquisadores Meissner e Ochsenfeld.

2.2. TEORIA DE LONDON

Em 1935, os irmãos London desenvolveram uma teoria para a supercondutividade que permitiu explicar o ponto de vista fenomenológico do efeito Meissner. O ponto inicial desta teoria foi o modelo de Drude, que descrevia de maneira eficaz a condutividade em metais, considerando os elétrons dispostos em um mar de elétrons, sem interagirem entre si, como na cinética dos gases [48]. Outro ponto de suma importância foi o modelo de dois fluidos, o qual considera um fluido normal e um “superfluido”, utilizado para explicar a superfluidez do Hélio a baixas temperaturas [49].

Tendo em vista essas duas teorias, os irmãos London propuseram que abaixo de T_C os materiais supercondutores possuíam uma densidade de elétrons normais (η_n) e uma densidade de superelétrons (η_s), ambos dependentes da temperatura. Os superelétrons, conhecidos atualmente como pares de Cooper, seriam os responsáveis pela supercondutividade. Para tanto, a densidade total dos elétrons de um determinado material poderia ser representada conforme Equação 2.4, onde observa-se que a densidade $\eta_s(T)$ deixa de ser nula abaixo de T_C e aumenta à medida que a temperatura diminui.

$$\eta_T = \eta_n(T) + \eta_s(T). \quad (2.4)$$

A partir da equação de Drude-Lorentz para a condução de um metal e considerando que o supercondutor seja um condutor perfeito, chega-se à primeira equação de London (ver Equação 2.5). Além do exposto, verificaram que os superelétrons não enfrentam um movimento viscoso, isto é, a resistência elétrica ao seu movimento é nula.

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \frac{\eta_s e^{*2}}{m^*} \vec{E}, \quad (2.5)$$

onde \vec{J}_s é a densidade de supercorrente, \vec{E} é o campo aplicado, e^* e m^* são respectivamente, a carga e a massa do superelétron.

Essa equação explica a propriedade da resistividade nula nos supercondutores, porque só há campo elétrico se houver variação da densidade de corrente [50]. Uma outra análise para o caso do supercondutor parte da Lei de Faraday e atendendo a igualdade obtida na Equação 2.5, é exibida com a aplicação do rotacional em ambos os lados, conforme Equação 2.6:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{\eta_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} \right]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

No entanto, para os supercondutores a corrente de blindagem surge independentemente de uma variação temporal do campo aplicado (Efeito Meissner) [51], conseqüentemente, é possível reescrever a Equação 2.6 da seguinte forma:

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{\eta_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} = 0. \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 é a segunda equação de London. Ainda continuando com a análise para o supercondutor, desconsiderando as correntes de deslocamento e aplicando o rotacional da Lei de Ampère, obtém-se a Equação 2.8:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} + \frac{\mu_0 \eta_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} = 0. \quad (2.8)$$

Tendo em mente a identidade vetorial $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = -\vec{\nabla}^2 \vec{B} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B})$ e levando em consideração que não há monopólo magnético, isto é, $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$, tem-se:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = -\vec{\nabla}^2 \vec{B}. \quad (2.9)$$

Portanto, fazendo a substituição da Equação 2.9 na Equação 2.8, alcança-se:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}, \quad (2.10)$$

donde λ_L é conhecido como comprimento de penetração London, cuja função destina-se a estimar o quanto o campo magnético penetra no interior do material supercondutor.

2.2.1. Comprimento de Penetração

Os supercondutores geram as correntes de blindagem quando na presença de um campo magnético externo, as quais induzem um campo magnético que anula o campo interno. Na superfície da amostra, o campo aplicado não decai imediatamente à zero, pelo contrário, penetra na amostra. À medida que transpõem os contornos de grãos do material, o campo tende exponencialmente a zero, como visto na Figura 6. Essa profundidade de penetração varia de 10 a 100 nm e é denominada Comprimento de Penetração London (λ_L) [52].

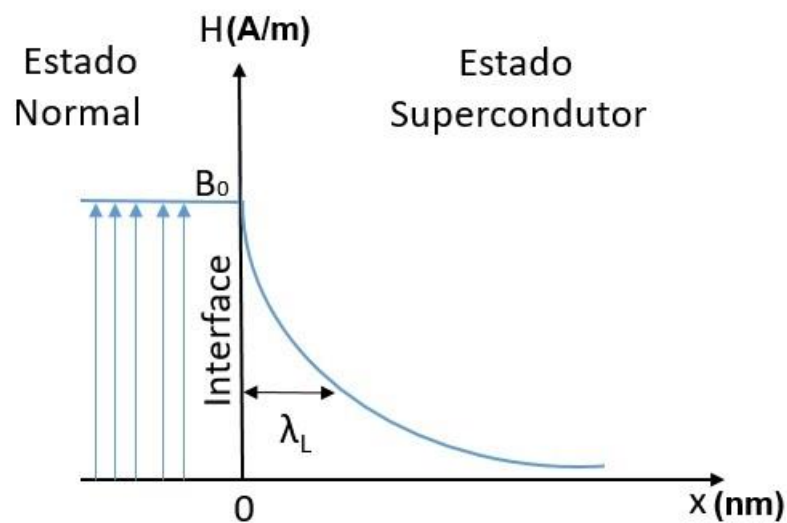


Figura 6 - Penetração do campo magnético na superfície do supercondutor (Comprimento de Penetração London).

O comprimento λ_L é um parâmetro importante no estudo de supercondutores e pode ser calculado segundo a Equação 2.11.

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 \eta_s e^{*2}}} \quad (2.11)$$

Além disso, vale ressaltar que λ_L apresenta uma dependência com a temperatura, divergindo em T_c [52], conforme Equação 2.12:

$$\lambda_L \approx \frac{1}{\sqrt{(T_c - T)}}. \quad (2.12)$$

2.3. MODELO DE GINZBURG-LANDAU

Em 1950, Ginzburg e Landau formularam outra teoria de caráter fenomenológico, entretanto, dispondo de fundamentos da mecânica quântica para descrever o efeito do campo magnético. Com isso, eles tinham a intenção de explicar as propriedades termodinâmicas de transição do estado normal para o estado supercondutor.

O modelo tem como ponto inicial a hipótese de que os supercondutores possuem uma densidade de superelétrons (η_s) e uma densidade de elétrons normais (η_n). Além disso, eles assumiram que o comportamento dos superelétrons era descrito por um parâmetro de ordem ou uma função de onda efetiva, $\psi(\vec{r})$, a qual descrevia o centro de massa destes em um supercondutor. O modelo de Ginzburg-Landau obedece aos seguintes parâmetros da Equação 2.13:

$$\psi = \begin{cases} 0, & \text{se } T > T_c \\ \psi(T), & \text{se } T < T_c \end{cases} \quad (2.13)$$

2.3.1. Termodinâmica da Transição de Fase

Considere uma amostra cilíndrica em um solenoide de área transversal A e volume V equivalente a AL . Aplicando a Lei de Ampère, $\oint \vec{H} \cdot d\vec{L} = Ni$, onde \vec{H} é o campo aplicado, N é o número de voltas do solenoide, \vec{L} é o comprimento e i é a corrente. O campo aplicado à amostra será como na Equação 2.14:

$$\vec{H} = \frac{N}{L} i_z. \quad (2.14)$$

Devido a corrente que passa no fio, há a atuação da Força de Lorentz, conforme abaixo:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (2.15)$$

Conquanto o campo elétrico e a corrente possuam a mesma direção, os sentidos são contrários. Logo, analisando o trabalho realizado pela Força de Lorentz, tem-se:

$$dW = -LiE dt. \quad (2.16)$$

Como resultado, a força eletromotriz (ε) do sistema é dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon &\equiv \oint \vec{E} d\vec{l} = -N \frac{d\phi}{dt}, \\ EL &= -N \frac{d\phi}{dt}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Substituindo a Equação 2.16 na 2.17 e o resultado disso na Equação 2.14, obtém-se:

$$dW = HL d\phi. \quad (2.18)$$

O fluxo magnético é dado pela Equação 2.19. Aplicando a derivada nessa equação e substituindo na Equação 2.18, encontra-se a Equação 2.20.

$$\begin{aligned} \phi &= \int \vec{B} \cdot d\vec{A}, \\ \phi &= \vec{B} \cdot \vec{A}_z. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Logo:

$$dW = V\vec{H} \cdot d\vec{B}. \quad (2.20)$$

Levando em consideração a Equação 2.21 e a substituindo na Equação 2.20, chega-se ao trabalho realizado sob o supercondutor, em concordância com a Equação 2.22:

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \mu_0(\vec{M} + \vec{H}), \\ d\vec{B} &= \mu_0(d\vec{M} + d\vec{H}), \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$dW = \mu_0 V \vec{H} \cdot (d\vec{M} + d\vec{H}), \quad (2.22)$$

onde $d\vec{M}$ refere-se ao trabalho magnético realizado na amostra supercondutora, $d\vec{H}$ é o trabalho da autoindutância da bobina, até mesmo em caso de não conter amostra em seu interior. Apesar disso, esse termo pode ser desprezado, uma vez que o interesse é somente o trabalho realizado sob o supercondutor. Diante do exposto, a primeira Lei da Termodinâmica pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} dU &= T dS + dW, \\ dU &= T dS + \mu_0 V \vec{H} d\vec{M}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Mediante uma transformada de Legendre, obtém-se a energia livre de Gibbs. Posto que, não é possível mensurar em laboratório conceitos como entropia (Equação 2.24) e magnetização (Equação 2.25), o cálculo torna-se possível através da Equação 2.26:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad (2.24)$$

$$\vec{M} = \frac{-1}{\mu_0 V} \frac{\partial G}{\partial \vec{H}}. \quad (2.25)$$

Prontamente:

$$dG(T, \vec{H}) = -S dT - \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M} + (\mu_0 V d\vec{H} - T dS + dU). \quad (2.26)$$

Considerando a Equação 2.23, infere-se que o termo entre parênteses na Equação 2.26 seja nulo. Dessa maneira:

$$dG(T, H) = -S dT - \mu_0 V \vec{H} d\vec{M}. \quad (2.27)$$

Assim sendo, torna-se possível calcular a diferença da energia livre de Gibbs entre o estado normal (G_n) e o estado supercondutor (G_s). Na Figura 7 está exposto que para uma determinada temperatura fixa T , $dT = 0$. Em tal caso:

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \int_0^{H_c} dG = -\mu_0 V \int_0^{H_c} (\vec{M} \cdot d\vec{H}). \quad (2.28)$$

Pelo efeito Meissner, $\vec{M} = -\vec{H}$. Sendo assim:

$$G_S(T, H_C) - G_S(T, 0) = \mu_0 V \frac{H_C^2}{2}. \quad (2.29)$$

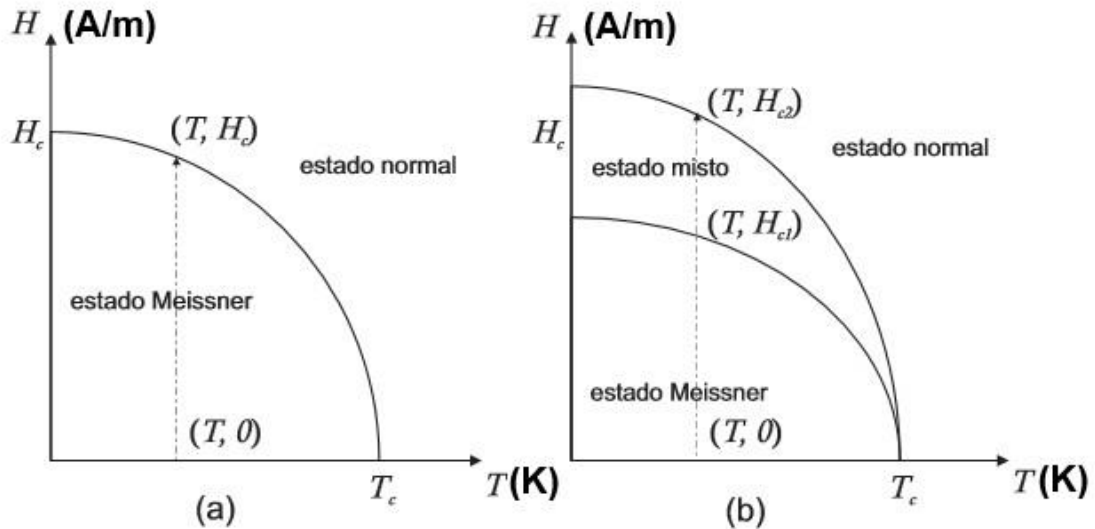


Figura 7 - Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I (a) e do tipo II (b) [53].

No campo crítico há o equilíbrio $G_S(T, H_C) = G_n(T, H_C)$. Entretanto, no estado normal $\vec{M} = 0$. Conseqüentemente, quando $H_C \rightarrow 0$ tem-se:

$$G_n(T, H_C) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \int_0^{H_C} (\vec{M} \cdot d\vec{H}) = 0. \quad (10)$$

Portanto, a diferença de energia livre de Gibbs do estado supercondutor para o estado normal será expressa por:

$$G_S(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \frac{H_C^2}{2}. \quad (11)$$

Isto é, houve um decréscimo da energia livre de Gibbs $\Delta G < 0$ e o estado supercondutor é estável. A parcela a direita da igualdade é denominada de *energia de condensação*. Desta maneira, novamente da igualdade $G_S(T, H_C) = G_n(T, H_C)$, mas dando importância ao ponto de vista da entropia, tem-se:

$$S_S - S_n = \mu_0 V H_C \frac{dH_C}{dT}. \quad (12)$$

É sabido que a entropia do estado supercondutor é menor do que o estado normal pois $\frac{d\vec{H}_C}{dT} < 0$. No entanto, ocorre um gasto de energia entre as fases, na transição de primeira ordem a temperatura constante. Uma vez em T_C , onde $H_C = 0$, tem-se:

$$\Delta Q = T(S_s - S_n) = 0, \quad (2.33)$$

o que demonstra que não há gasto de energia entre as duas fases, configurando uma transição de segunda ordem.

2.3.2. Equações de Ginzburg-Landau

O modelo de Ginzburg-Landau considera que a supercondutividade pode ser descrita por um parâmetro de ordem ψ , associado a densidade de superelétrons $|\psi|^2$. Para um supercondutor submetido a um campo externo uniforme, pode-se assumir que sua energia livre se difere do estado metálico por uma série de potências de $|\psi|$:

$$g_s - g_n = a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{4m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \psi - 2e\vec{A}\psi \right|^2 + \frac{(\nabla \times \vec{A})^2}{2\mu_0} - (\nabla \times \vec{A}) \cdot \vec{H}_0 \quad (2.34)$$

Integrando no volume do supercondutor e posteriormente utilizando o método variacional, isto é, tornando o potencial vetor $A(r)$ e o parâmetro $\psi(r)$ em invariantes e $\psi^*(r)$ variante, chega-se a primeira equação geral do modelo de Ginzburg-Landau e sua condição de contorno, respectivamente representadas pelas Equações 2.35 e 2.36:

$$\delta G_s = \int_V \left[a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{4m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \psi - 2e^* \vec{A}\psi \right|^2 + \frac{(\nabla \times \vec{A})^2}{2\mu_0} - (\nabla \times \vec{A}) \cdot \vec{H}_0 \right] d^3r = 0,$$

$$\delta G_s = \int_V \left[a\psi\delta\psi^* + b\psi|\psi|^2\delta\psi^2 + \frac{1}{4m^*} (-i\hbar\nabla\delta\psi^2 - 2e^*\vec{A}\delta\psi^*) \cdot (-i\hbar\nabla\psi - 2e^*\vec{A}\psi) \right] d^3r = 0,$$

$$a\psi + 2b\psi|\psi|^2 + \frac{1}{4m^*}(-i\hbar\nabla - 2e^*\vec{A})^2 \cdot \psi = 0, \quad (2.35)$$

$$(-i\hbar\nabla\psi - 2e^*\vec{A}\psi) \cdot \vec{n} = 0. \quad (136)$$

Contudo, fazendo o mesmo cálculo variacional para o potencial vetor A é possível encontrar a solução descrita na Equação 2.37, que é conhecida como segunda equação do modelo de Ginzburg-Landau.

$$\begin{aligned} \delta G_s = \int_V \left\{ \frac{1}{4m^*} [(-i\hbar\nabla\psi^* - 2e^*A\psi^*) \cdot (-i\hbar\nabla\psi - 2e^*A\psi)] \delta\vec{A} + \frac{(\nabla \times \vec{A})(\nabla \times \delta\vec{A})}{2\mu_0} - \right. \\ \left. (\nabla \times \delta\vec{A}) \vec{H}_0 \right\} d^3r, \\ \vec{J}_S = i\hbar e [\psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^*] - \frac{2e^*\vec{A}}{m^*} |\psi|^2. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Não obstante, fazendo $\psi = |\psi|e^{i\theta}$, o que caracteriza um estado coerente, essa equação torna-se a equação generalizada de London. Ressaltando que os portadores de carga são os pares de Cooper, ou seja, $m^* \rightarrow 2m^*$, por conseguinte a equação abaixo pode ser reescrita como a Equação 2.38.

$$\begin{aligned} \vec{J}_S &= \frac{2n_s e^{*2}}{m^*} \left\{ \frac{\hbar \nabla \theta}{2e^*} - \vec{A} \right\}, \\ \vec{J}_S &= \frac{1}{\lambda_L} \left\{ \frac{\hbar \nabla \theta}{2e^*} - \vec{A} \right\}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Finalmente, para $\theta = 0$ na Equação 2.38, chega-se ao resultado que assemelha-se a equação proposta pela teoria de London (ver Equação 2.39). Em suma, esse modelo resume a solução encontrada pelos irmãos London, caracterizando uma maior abrangência de sua teoria.

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{A}}{\lambda_L}. \quad (2.39)$$

2.3.3. Comprimento de Coerência

Assim como o campo magnético externo não decai abruptamente à zero na superfície do material, a densidade de superelétrons também não varia tão rapidamente com a posição, mas sim dentro de uma determinada distância. A essa estipulada região dá-se o nome de Comprimento de Coerência (ξ). Do mesmo modo que o Comprimento de Penetração London (λ_L), também diverge em T_C da mesma maneira que a expressa na Equação 2.12. A Figura 8 mostra esquematicamente ambos comprimentos aqui citados:

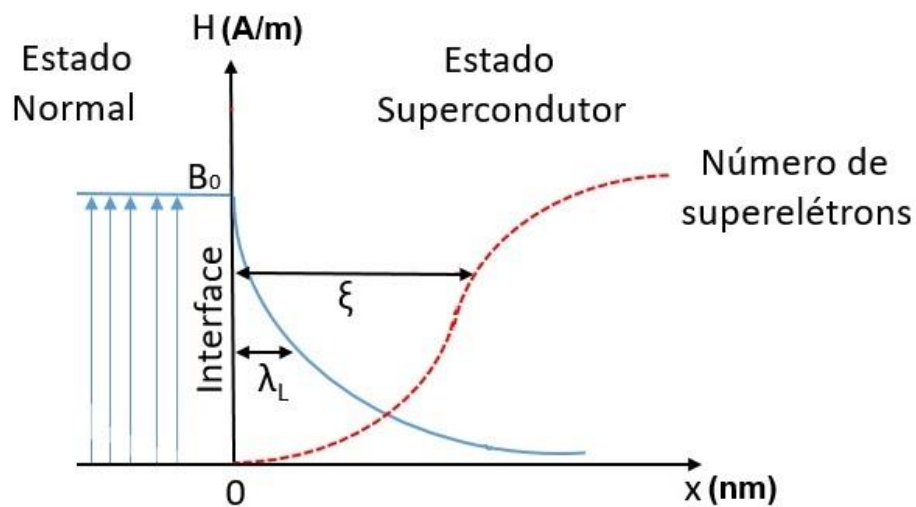


Figura 8 - Comprimento de coerência e comprimento de penetração London representados na interface entre o estado normal e o estado supercondutor.

Para fins matemáticos, tem-se que:

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{4m^*|a(T)|} \right). \quad (2.40)$$

2.3.4. Parâmetro de Ginzburg-Landau

O parâmetro de Ginzburg-Landau (k) é utilizado na diferenciação de supercondutores do Tipo I e Tipo II, e é definido pela razão entre λ_L e ξ (ver Equação 2.41). Contanto que ambos apresentam a mesma dependência próximo à T_C , a razão deles independe da temperatura [52]. Conseqüentemente, para $k < 0,7$ tem-se supercondutor do Tipo I e para $k > 0,7$ tem-se supercondutor do Tipo II, conforme pode ser observado na Figura 9. Vale ressaltar que $1/\sqrt{2} \cong 0,7$.

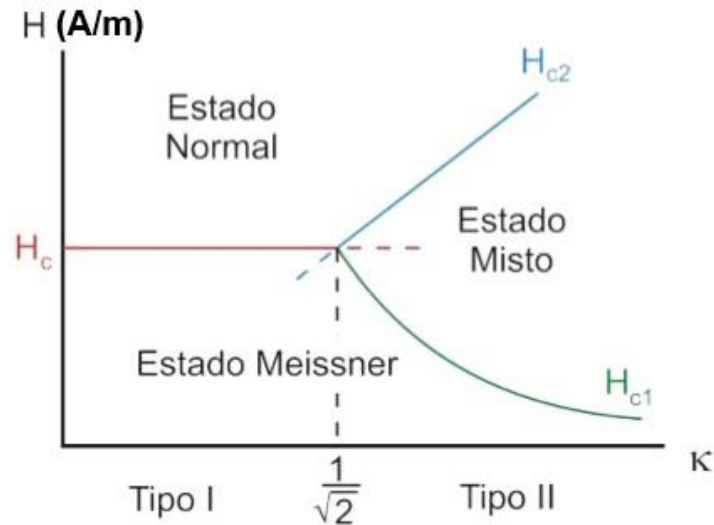


Figura 9 - Diferenciação entre Supercondutores do Tipo I e II, exibindo os campos críticos em função de κ [54].

$$k = \frac{\lambda_L}{\xi}. \quad (2.41)$$

2.3.5. Supercondutores Tipo I e Tipo II

A resposta dos supercondutores a aplicação de um campo magnético os divide em duas categorias: tipo I e II. Os supercondutores do tipo I apresentam apenas o estado normal e o Meissner. Para valores de $k < 0,7$ ou quando ξ for maior que λ_L , a energia superficial será positiva. Isso significa que a fase homogênea possui uma energia menor do que a fase mista e o material permanecerá supercondutor até um valor crítico para o campo magnético aplicado (H_c), a partir do qual ele irá para o estado normal [28].

Nos supercondutores do tipo II há ao menos dois campos críticos: H_{c1} e H_{c2} . Para campos inferiores a H_{c1} , o supercondutor comporta-se como sendo do tipo I. Para esses materiais há três estados possíveis: o estado Meissner, o estado misto e, por fim, o estado normal. Para valores de $k > 0,7$ ou quando ξ for menor que λ_L , a energia superficial será negativa. Isto é, o supercondutor pode ter sua energia livre diminuída pelo surgimento espontâneo de regiões normais com fluxo magnético. Quanto maior for a área superficial entre as fases normal e supercondutora, menor será a energia livre e isso pode ser alcançado através de regiões normais com um quantum de fluxo magnético distribuídos ao longo do material [28].

2.4. ALGUNS ASPECTOS DA TEORIA BCS

Apenas em 1957 o fenômeno da supercondutividade foi explicado por uma teoria microscópica. Comumente denominada de teoria BCS, devido aos pesquisadores John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer, teve seu ponto inicial um ano antes com o investigador Cooper. Ele, por sua vez, demonstrou que dois elétrons com a energia próxima a de Fermi poderiam interagir de forma atrativa, ou seja, via troca de fônons. Tal fato ficou conhecido como Par de Cooper, onde os dois elétrons formam um par ligado, contudo com momentos e spins opostos [52].

Diante do fato de apresentarem spin total nulo, os pares de Cooper exibem um comportamento de quase-bosons. Isso significa que abaixo de T_c , forma-se um estado quântico condensado que apresenta um único movimento coerente por causa da interação atrativa entre os elétrons. Portanto, uma perturbação local, como por exemplo, uma impureza, não pode espalhar um par individualmente. Logo, o conjunto de superelétrons fortemente correlacionados se movimenta sob ação de um campo elétrico sem espalhamento [47].

Entretanto, a Teoria BCS prevê que a maior T_c que poderia ser alcançada seria de 30K, ou seja, não explica a existência da supercondutividade nos compostos *HTSC* [5]. Conclui-se que deva existir algum outro mecanismo que possa governar o fenômeno da supercondutividade de modo geral ou em altas temperaturas.

Capítulo 3

AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E CERÂMICAS AVANÇADAS

3.1. AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID's)

O diagrama de Schaeffler representado na Figura 10 permite localizar qual tipo de aço inoxidável será formado através da variação do teor de níquel (Ni) e cromo (Cr), isto é, conforme cálculo do Ni e Cr equivalentes é possível presumir a microestrutura que será formada [56].

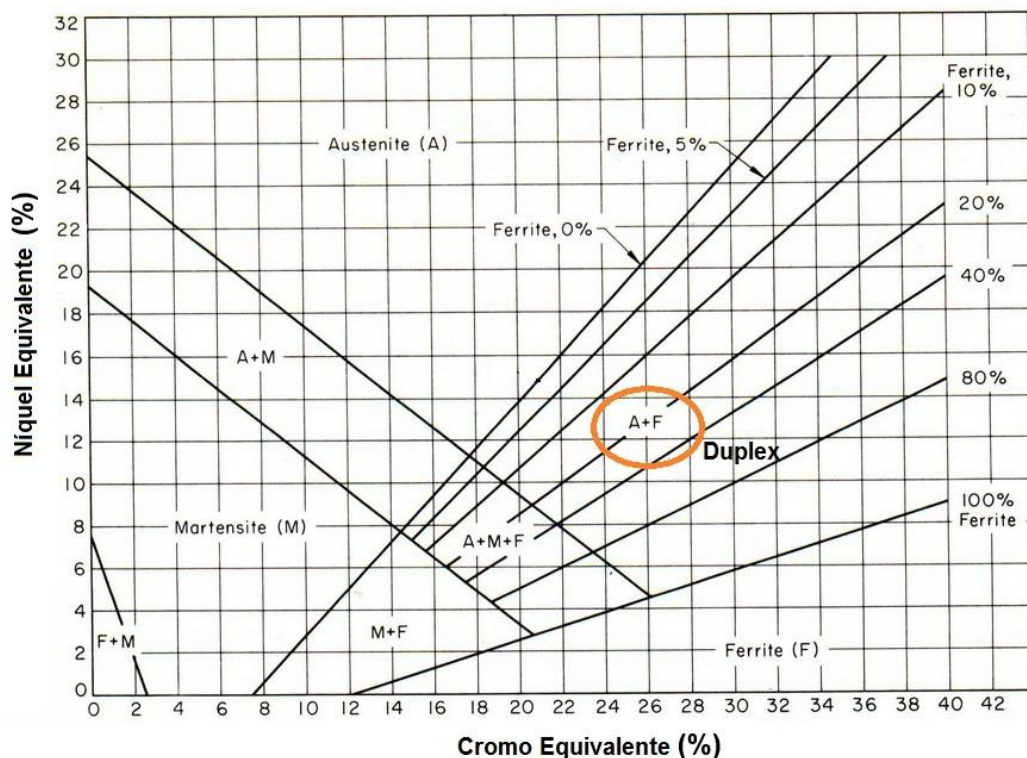


Figura 10 - Diagrama de Schaeffler representando as diferentes classes de aços inoxidáveis que podem ser formadas, com destaque para os aços inoxidáveis duplex.

Os aços inoxidáveis são dispostos em diversos grupos de acordo com a sua microestrutura. Como por exemplo, tem-se os aços ferríticos que possuem estrutura cúbica de corpo centrada (CCC), enquanto que os aços martensíticos apresentam microestrutura ou tetragonal ou cúbica de corpo centrado. Por outro lado, os aços austeníticos têm estrutura cúbica de face centrada (CFC). Contudo, por apresentarem

estrutura bifásica, os aços duplex são compostos por mistura de características dos aços austeníticos e dos aços ferríticos [55].

Essa estrutura bifásica dos AID's é estabelecida a partir de um processamento adequado entre os elementos gamagêneos e alfa-gêneos, isto é, formadores de austenita (C, N, Ni, Mn) e de ferrita (Al, Mo, Nb, Si, Ti), respectivamente [57]. Embora a aplicação e desenvolvimento da produção dessas ligas tenham ocorrido a partir da década de 1970, foi por volta de 1930 que foram descobertas [58].

Sobretudo, duas fases com propriedades mecânicas e físicas diferentes constituem a microestrutura dos AID's: ferrita (δ) e austenita (γ). Isso implica que poderá haver diferentes respostas quando o material for submetido as condições de trabalho. Entretanto, a fração volumétrica ideal de cada fase é 50%, pois nessa faixa de composição as melhores propriedades de cada fase são aproveitadas. Contudo, as proporções exatas serão determinadas pelo tratamento térmico normalmente realizado na temperatura de 1050 a 1150°C [57].

O processo de solidificação do aço inoxidável duplex é esquematizado na Figura 11. O procedimento tem seu início logo abaixo da temperatura de 1450°C e apresenta uma microestrutura completamente ferrítica. Percorrendo o gráfico até a temperatura ambiente, nota-se que o composto apresentará microestrutura bifásica e as fases presentes, bem como sua proporção, dependerão das condições de resfriamento [59].

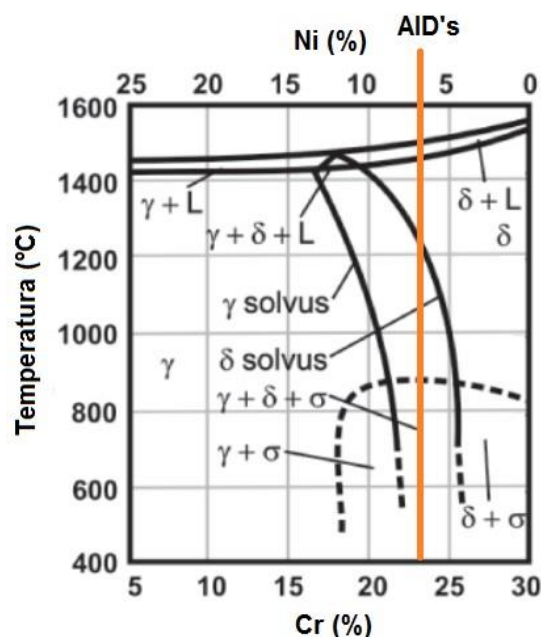


Figura 11 - Diagrama pseudobinário da liga Fe-Cr-Ni; ênfase na solidificação do AID's. Adaptado da referência [59].

Das fases citadas, a ferrita, além de boa ductilidade contribui com resistência à corrosão e à tração, enquanto a austenita proporciona tenacidade ao impacto, uma elevada resistência mecânica e à corrosão sob tensão. Como resultado, a resistência mecânica elevada influencia em uma alta resistência à fadiga em condições abrasivas [60]. A Figura 12 a seguir, exemplifica a diferença microestrutural existente entre as duas fases supracitadas.

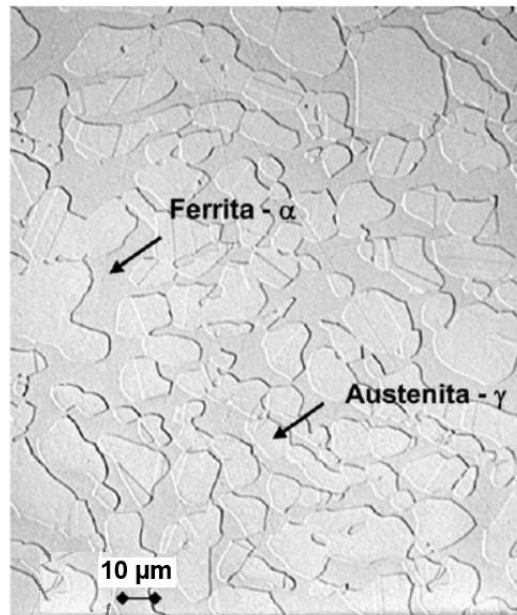


Figura 12 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex SAF2205, com aumento de 400x em um microscópio ótico, identificando as fases ferrita e austenita. Adaptado da referência [62].

Graças a essa microestrutura bifásica, os aços inoxidáveis duplex possuem empregabilidade em diferentes setores agressivos, tais como: papel e celulose, químico, petroquímico e nuclear. Geralmente, a sua principal utilização é em ocasiões que requerem boa resistência mecânica e à corrosão. Porém, cada vez mais surgem estudos visando melhorar o desempenho destes aços através da sua caracterização.

Entretanto, uma atenção especial é requerida nos processos de fabricação e conformação desses materiais. A partir do controle do tratamento térmico de solubilização e do processo de laminação, se obtém a estrutura bifásica. Caso não haja uma cautela no acompanhamento dessas técnicas, o equilíbrio das fases pode ficar comprometido e com isso provocar a aparição de tensões residuais [60, 61]. Dessa maneira, tanto uma variação no balanço pode prejudicar o desempenho do material, quanto uma combinação dos efeitos das tensões residuais podem acarretar uma falha estrutural.

De acordo com o teor de liga de cada aço, os AID's podem ser classificados conforme desempenho perante à corrosão, também conhecido como índice de resistência à corrosão por pites (*Pitting Resistance Equivalent Number - PREN*). Este índice pode ser determinado para qualquer aço, levando em consideração o teor de cromo, molibdênio, tungstênio e nitrogênio [63], conforme Equação 3.1 a seguir:

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16. \%N \quad (3.14)$$

Baseado nisso, os AID's dividem-se em cinco grupos: lean duplex (sem adição deliberada de Mo), duplex padrão (encarregado por 80% do uso do duplex), duplex 25Cr (*PREN* inferior a 40), super duplex (*PREN* variando de 40 a 45) e hiper duplex (*PREN* superior a 45). Uma comparação entre diferentes valores deste indicador é exibida na Figura 13:

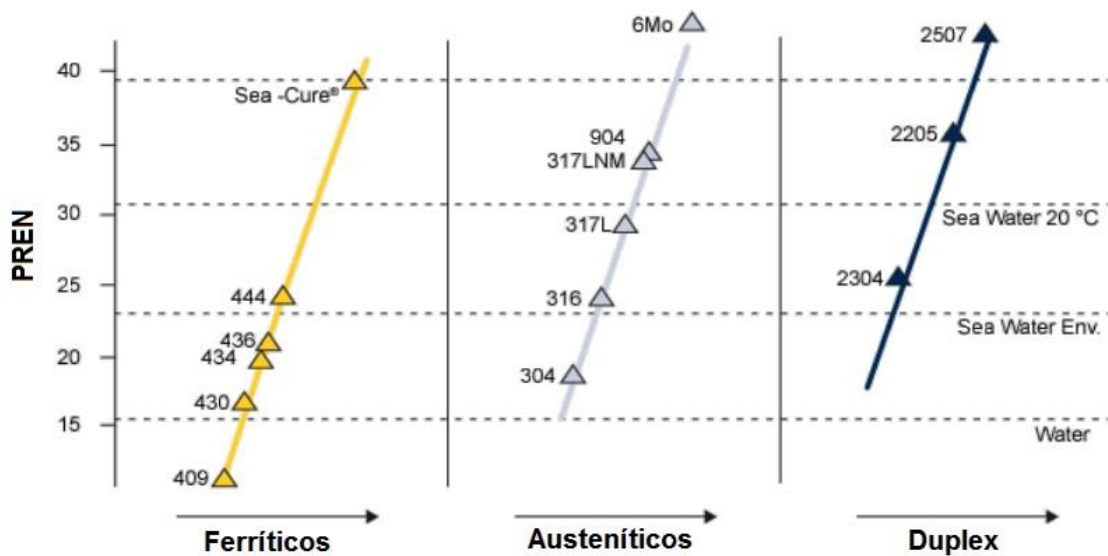


Figura 13 - Comparação de diferentes aços inoxidáveis com relação ao valor do PREN. Adaptado da referência [64].

Avaliando suas características, esses aços apresentam limitações técnicas em relação à temperatura de serviço, pois um ciclo térmico inapropriado é capaz de favorecer a precipitação de fases secundárias indesejadas. Apesar disso, a severidade da precipitação varia também em função da composição química e tempo de exposição. Contudo, nos aços inoxidáveis lean duplex (AILD's) há uma menor susceptibilidade à precipitação de fases deletérias, que são fragilizantes, devido à presença do molibdênio [62].

3.1.1. Aços Inoxidáveis Lean Duplex (AILD's)

Com o aumento constante do uso dos aços duplex, novas ligas têm sido desenvolvidas através da adição de outros elementos ou substituição dos existentes, que é o caso dos aços inoxidáveis lean duplex (baixa liga). Nesses materiais, o níquel é substituído parcialmente pelo nitrogênio e manganês. A princípio, essa substituição reduz os custos sem o prejuízo da qualidade final do produto. Por exemplo, esta permutação aumenta a taxa de deposição da austenita na região soldada sem reduzir o seu teor no metal base [61].

A combinação entre elevados valores do limite de escoamento da ferrita com o alto valor de alongamento da austenita, formam um conjunto notável de propriedades mecânicas. Essa conformidade apresenta um alongamento mínimo de 25% e um limite de escoamento de duas vezes o valor dos aços austeníticos [62]. A Tabela 2 a seguir, compara alguns tipos de aços duplex com os aços austeníticos.

Tabela 2 - Comparativo entre ligas austeníticas com os aços inoxidáveis duplex. Adaptado da referência [65].

AISI UNS	Resistência ao Escoamento (MPa)	Resistência à Tração (Mpa)	Alongamento Mínimo (%)	Dureza Vickers	Microestrutura
304L	210	515 - 680	45	155	Austenita
316L	220	515 - 690	40	160	Austenita
S 32304	400	600 - 820	25	230	Duplex
S 31803	450	680 - 880	25	260	Duplex
S 32750	550	800 - 1000	25	290	Duplex

Por definição em literaturas, os aços inoxidáveis lean duplex exibem composições típicas com pequenas quantidades de elementos de liga. Esse fato os tornam economicamente competitivos e potenciais substitutos para os aços inoxidáveis austeníticos como o AISI 304L/316L. Basicamente, os AILD's são compostos com cerca de 0,1 a 0,3% de molibdênio, 0,10 a 0,22% de nitrogênio, 1 a 5% de níquel e 20 a 24% de cromo [56, 61].

Um exemplo de liga padronizada de AILD's é a UNS S32304, cuja característica principal é o baixíssimo teor de molibdênio, ou *Mo free*. A composição típica desta liga é de adições de até 0,6% de molibdênio, nitrogênio e manganês não superiores a

2,0%, níquel de 3,5 a 5,5%, e de 22 a 24% de massa em cromo. A substituição parcial do níquel pelo nitrogênio e manganês, implica em uma melhor resistência a corrosão sob tensão induzida por cloreto e no dobro do limite de escoamento [66]. A Tabela 3 exibe as faixas de composições que são aceitáveis para esta liga:

Tabela 3 - Faixas de composição química do aço inoxidável lean duplex UNS S32304.

Composição química UNS S32304	
%C	Máx 0,03
%Mn	Máx 2,50
% P	Máx 0,040
% S	Máx 0,030
% Si	Máx 1,00
% Cr	21,50 a 24,50
% Ni	2,00 a 5,50
% Cu	0,05 a 0,60
% Mo	0,05 a 0,60
% N	0,05 a 0,20

Quanto às propriedades físicas, esses aços apresentam um comportamento intermediário entre os aços austeníticos e ferríticos. Os AILD's, devido a presença de fase ferrítica, possuem um menor coeficiente de expansão térmica e uma maior condutibilidade térmica quando comparados aos austeníticos, aproximando-se dos aços carbono, ver Figura 14 [67].

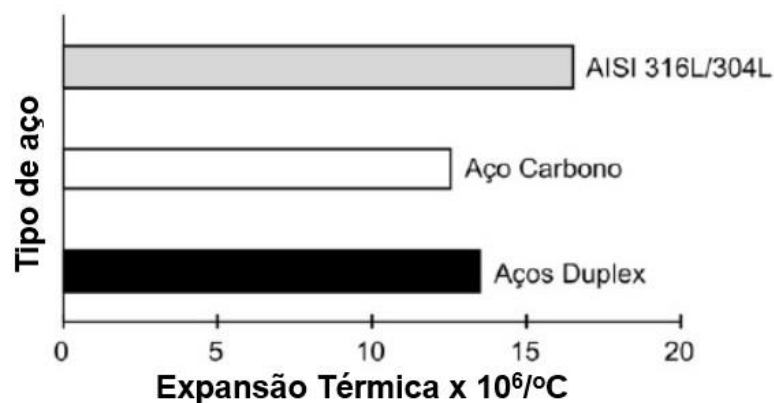


Figura 14 - Expansão térmica x10⁻⁶/°C (30 a 100°C). Adaptado de [67].

Todavia, as principais propriedades físicas como densidade, coeficiente de expansão térmica, permeabilidade magnética do aço inoxidável lean duplex UNS32304, estão resumidas na Tabela 4, logo abaixo:

Tabela 4 - Propriedades físicas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304.

Propriedades físicas do aço UNS S32304	
Densidade	7,86 g/cm ³
Condutividade térmica	17 W/m.K
Coefficiente de expansão térmica	13 µm/m.K
Módulo de elasticidade	200 x10 ³ MPa
Permeabilidade magnética	Ferromagnético
Ponto de fusão	1410/1460 °C

É importante ainda, considerar que deva existir um certo grau de atenção no que se refere à dependência da temperatura com a precipitação de fases intermetálicas. A Figura 15 exibe o diagrama Tempo×Temperatura×Transformação (TTT) para diferentes aços inoxidáveis duplex, incluindo a liga UNS S32304, cuja cinética de precipitação é mais lenta devido ao menor teor de elementos de liga.

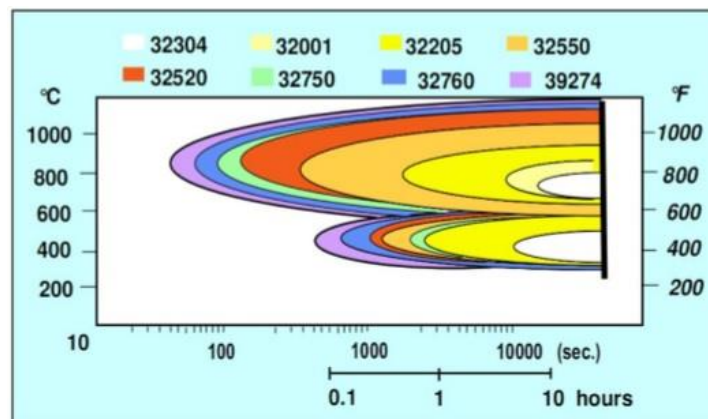


Figura 15 - Diagrama Tempo x Temperatura x Transformação para diferentes aços duplex. Adaptado da referência [56].

Contudo, esse material pode ser aplicado em pontes, tubulações de tratamento de água, na mineração, plataformas offshore, dentre outros. Os aços desta categoria podem ser comercializados tanto bobinados, na forma de lâminas ou faixas, quanto em forma de perfilados, fios e roliços. É bem provável que novas aplicações surjam com o tempo, uma vez que tais ligas fomentam o interesse em novas pesquisas científicas da indústria.

3.2. CERÂMICAS AVANÇADAS

As cerâmicas são materiais compostos por dois ou mais elementos, podendo ser todos não-metálicos como óxidos, carbetos e nitretos, ou um metálico e outro não-metálico. Caracterizam-se por serem tradicionalmente não-magnéticas e isolantes. Todavia, com os avanços tecnológicos e a evolução das técnicas de caracterização, surgiram as cerâmicas avançadas. Ao contrário das cerâmicas clássicas, elas apresentam características como polarização e magnetização, que é o caso das piezocerâmicas ou cerâmicas piezoelétricas [68].

As piezocerâmicas podem apresentar diversas estruturas que acarretam na configuração das mais variadas propriedades. Uma das microestruturas mais visadas é a perovskita, através da qual, materiais reúnem propriedades como ferroeletricidade, magnetorresistência colossal, altas permissividades, constantes dielétricas, condutividade iônica e supercondutividade [69, 70].

Ainda nesse contexto, a perovskita (vide Figura 16) é um composto de fórmula geral ABO_3 , donde A e B podem ser ocupados por cátions metálicos, usualmente do grupo de metais alcalinos, alcalinos terrosos e dos metais de transição, respectivamente. Geralmente, A é um cátion de tamanho relativamente grande e coordenado a 12 ânions de oxigênio, enquanto que B é normalmente um metal de transição de tamanho menor e envolto por 6 ânions [71]. Conquanto, a soma dos íons A e B deve ser seis. Portanto, a célula unitária deste composto obedece a simetria espacial de grupo $Pm3m$, o que confere a esses cristais grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede.

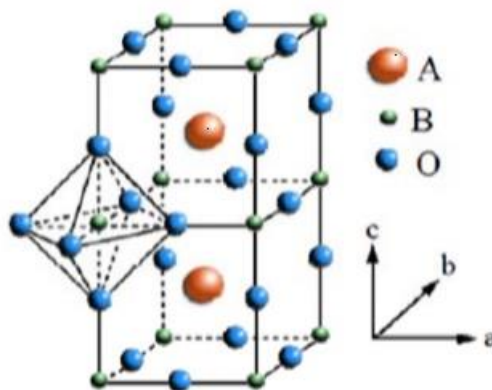


Figura 16 - Estrutura ideal do tipo perovskita (ABO_3). Adaptado da referência [72].

Visando garantir a estabilidade de sua microestrutura, os cátions A devem possuir raio iônico maior que $0,9\text{\AA}$, enquanto que para os cátions B duas condições devem ser obedecidas: raio superior a $0,51\text{\AA}$ e preferência pela coordenação octaédrica [73].

Obedecendo a relação entre os raios iônicos e considerando uma estrutura ideal aquela onde os átomos se tocam, isto é, A-O e B-O como distâncias interatômicas, além de ressaltar a como o parâmetro de célula unitária, tem-se:

$$\begin{cases} \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ distância interatômica } A - O, \\ \frac{a}{2} \text{ distância interatômica } B - O, \end{cases}$$

$$r_A + r_O = \sqrt{2} + (r_B + r_O). \quad (3.2)$$

Porém, faz-se necessário a medida do desvio da idealidade, que é medido por um fator de tolerância t , definido por:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}. \quad (3.3)$$

Para estruturas próximas ao valor ideal, t se aproxima de 1. Entretanto, esse valor se encontra geralmente no intervalo $0,75 < t < 1$ devido as distorções das células unitárias [74].

Óxidos mistos com estrutura perovskita constituem uma família de materiais cristalinos que teve início com a descoberta do titanato de cálcio (CaTiO_3) e continuidade com o descobrimento do titanato de bário (BaTiO_3), niobato de sódio e niobato de potássio (NaNbO_3 e KNbO_3), tantalato de sódio (NaTaO_3) e outros [73].

Devido ao fato de elementos metálicos naturais apresentarem a possibilidade de síntese com substituição dos cátions, a fórmula geral de estruturas do tipo perovskita podem apresentar variações como $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$. Além disso, esses materiais possuem grande estabilidade em se manterem nesta estequiometria, sendo responsável pela vasta gama de propriedades [74].

Conforme suas características, as cerâmicas avançadas podem ser utilizadas em equipamentos sofisticados da indústria eletrônica. A supercondutividade exibida por esses materiais é outro aspecto que chama atenção da comunidade científica de vários países. Na Tabela 5, são exibidos exemplos de aplicações das perovskitas.

Tabela 5 - Diversas aplicações de perovskitas.

Aplicação	Perovskita
Capacitor de Multicamadas	BaTiO ₃
Transdutor Piezoelétrico	Pb(Zr,Ti)O ₃
Interruptor	LiNbO ₃
Supercondutor	Ba(Pb,Bi)O ₃
Laser	YAlO ₃
Ferromagnético	(Ca,La)MnO ₃

Com isso, os óxidos ou supercondutores de alta temperatura crítica (*HTSC*) estão dispostos em sete sistemas químicos conforme as seguintes fórmulas: BaPb_{1-x}Bi_xO₃; La_{2-x}M_xCuO_{4-y}, sendo M = Ba ou Sr; Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}; REBa₂Cu₃O_{7-δ}, onde RE = átomo de ítrio ou terra rara; Bi₂Sr₂Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}, donde n é um número inteiro; Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}; e também o HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} [75].

3.2.1. Cerâmicas Supercondutoras de Sm-123

Um dos sistemas mais estudados na supercondutividade é o que pode ser generalizado por REBa₂Cu₃O_{7-δ}, onde RE indica os átomos de ítrio e terras raras. O índice δ está relacionado à concentração de oxigênio, sendo $0 \leq \delta \leq 1$. O composto que originou e desencadeou estudos deste agrupamento foi o YBa₂Cu₃O_{7-δ}, de estrutura ortorrômbica e que quando está submetido à oxigenação ideal, apresenta T_C aproximada em 94K [76].

O elemento ítrio (Y) pode ser substituído por terras raras como Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd ou Sm. Tanto os raios atômicos quanto os óxidos formados por estes elementos são similares ao tamanho do Y e seu estado de oxidação Y³⁺. Caso contrário, a ligação química não se estabiliza. Conseqüentemente, esses compostos apresentam T_C com valores usuais entre 93 e 95K [77].

Realizando a substituição do ítrio pelo samário, a célula unitária do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123) é formada pelo arranjo de três perovskitas: BaCuO_2 , BaCuO_3 e SmCuO_2 . Por conseguinte, essa contém dois planos supercondutores conforme Figura 17. Comumente, o teor de oxigênio varia entre 6 a 7 átomos, visando alcançar um valor ótimo. De fato, se esta otimização não ocorrer, poderá acontecer a formação de duas estruturas cristalinas na amostra: a tetragonal e a ortorrômbica. Esses arranjos divergem na T_c atingida: 90K e 95K, respectivamente [78].

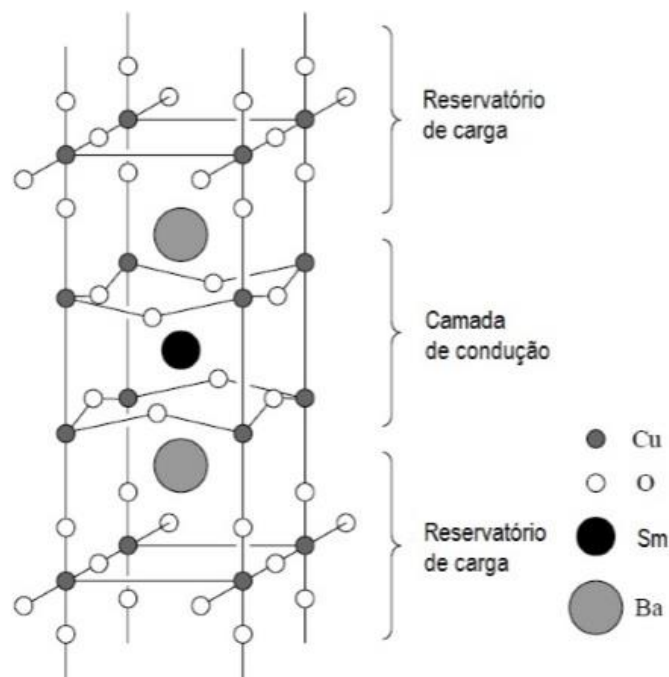


Figura 17 - Estrutura da cerâmica supercondutora Sm-123 [80].

Os óxidos que formam a cerâmica supercondutora Sm-123 também possuem estrutura do tipo perovskita. Na maior parte dos casos, prevalece a estrutura laminar do tipo BX_2 como camadas CuO_2 . Apesar disso, a sequência na qual se apresentam as camadas atômicas é particular de cada *HTSC* [28].

De maneira geral, as cerâmicas *HTSC* são caracterizadas por conter planos cobre-oxigênio que dominam as propriedades eletrônicas. Habitualmente, a valência do cobre varia nesses materiais entre 2 e 3. Esta variação pode ser obtida no processo de produção da amostra [28].

A quantidade de planos CuO_2 nos *HTSC* dependem da estequiometria. Todavia, esses planos fazem com que a condutividade no estado normal tenha um

comportamento metálico. Devido à presença desses planos, os *HTSC* também são denominados de cupratos supercondutores. Todos eles são supercondutores do tipo II, apresentando $\kappa \gg 1$ e estrutura cristalina laminar, conforme Figura 18. Essa estrutura confere enorme anisotropia, gerando fortes efeitos de flutuações térmicas e curtos comprimentos de coerência [47].

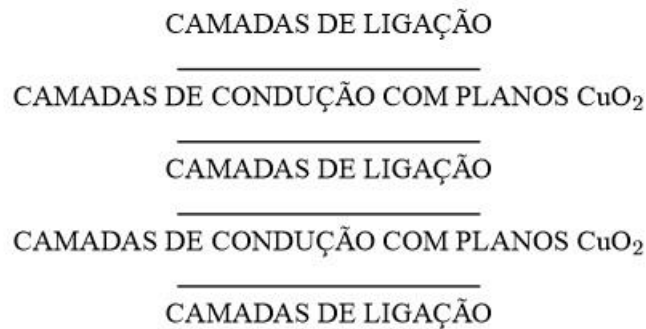


Figura 18 - Estrutura laminar das cerâmicas de altas temperaturas críticas [82].

Nas camadas de condução há quatro íons de O^{2-} rodeando o íon de Cu^{2+} . Inclusive, nessas regiões está localizada a supercorrente. Por muitas vezes fornecer carga para a formação dos pares de Cooper, as camadas de ligação podem ser chamadas de reservatórios de carga. Além disso, são elas as responsáveis pela grande anisotropia observada e as reguladoras, de maneira efetiva, da distância entre as camadas de condução [28, 47].

Contudo, em uma estrutura sub dopada, os planos CuO_2 são isolantes. Por sua vez, os íons Cu^{2+} estão antiferromagneticamente acoplados com outros íons vizinhos de cobre e possuem configuração eletrônica do tipo d^9 . Conseqüentemente, portadores de carga são adicionados ou por dopagem ou por substituição de átomos trivalentes por átomos divalentes. Uma maneira comumente utilizada é a inserção de oxigênio como íon O^{2-} .

Isto posto, cadeias de CuO intermediárias aos planos de CuO_2 são formadas e o resultado é um conjunto de camadas sem nenhum, ou com apenas um único oxigênio por cátion, situado entre pares de planos CuO_2 [28].

Em busca de estabelecer o balanço de cargas, os elétrons são removidos dos planos e os buracos resultantes são capazes de se moverem, dando origem a metalicidade

do sistema. Via de regra, a concentração total de portadores de carga a temperatura ambiente é notadamente menor que em um metal normal [47].

Capítulo 4

PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS

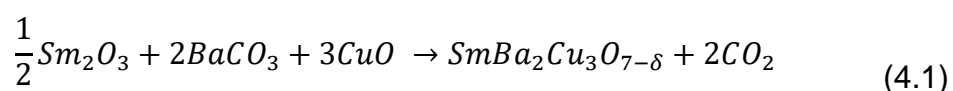
4.1. PREPARAÇÃO DA CERÂMICA (PRECURSOR)

A síntese da cerâmica supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tem como primeiro passo a mistura dos óxidos de samário (Sm_2O_3), cobre (CuO) e carbonato de bário (BaCO_3). A quantidade em massa de cada composto foi calculada utilizando a massa atômica de cada elemento químico, como disposto na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6 - Massa em gramas (g) por mol de cada reagente que dão origem ao supercondutor.

Reagentes	Sm	Ba	Cu	O	Sm_2O_3	BaCO_3	CuO
[g/mol]	150,36	137,33	63,546	15,9944	348,7032	197,3242	79,5407

Os reagentes, ou seja, o óxido de samário, o carbonato de bário e o óxido de cobre, foram levados ao forno Mufla da marca JUNG e modelo J200, para retirada da umidade, onde permaneceram por um período de 24h a temperatura de 120°C. Para encontrar a massa de cada reagente, foi considerada a seguinte estequiometria:



A partir da equação (4.1.1) e dos valores dispostos na Tabela 6, determina-se o *fator de divisão* (f) de uma dada massa. Desta forma, considerando que o produto tivesse aproximadamente 5 gramas:

$$\frac{348,7032}{2f} + \frac{2(197,3242)}{f} + \frac{3(79,5407)}{f} = 5,0g \quad (4.1)$$

O valor encontrado para f aproxima-se de 161,5 e com isso pôde ser calculado as massas dos óxidos a serem utilizadas no procedimento de secagem em forno, como visto na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 - Massa dos reagentes em gramas (g) divididas pelo fator f.

Reagentes	Massas (g)
Sm ₂ O ₃	1,0796
BaCO ₃	2,4436
CuO	1,4775

Os reagentes foram misturados em um Almofariz de Ágata por 1 hora a fim de homogeneizar a mistura. Em seguida, essa mistura foi compactada em um pastilhador cilíndrico de 8mm de diâmetro e conduzida a uma prensa, sob pressão uniaxial de 3,0 toneladas durante 3 minutos.

As amostras pastilhadas foram levadas ao forno tubular da marca EDG e modelo EDG10PS, presente no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT) do Departamento de Física (DFIS) da UFES para a preparação do precursor. Esta etapa é o procedimento para a retirada de carbono da estrutura do composto, através de um tratamento térmico denominado Calcinação [79]. Os parâmetros utilizados no forno estão descritos na Figura 19:

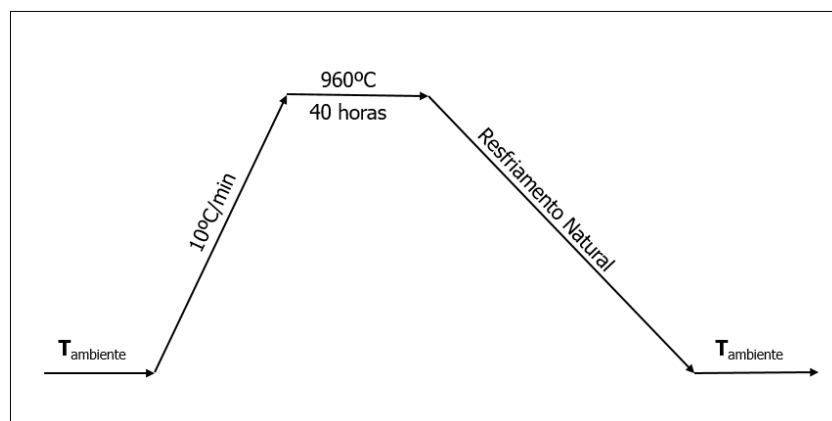


Figura 19 - Parâmetros para o primeiro tratamento térmico (Calcinação) da amostra.

4.2. SÍNTESE DA CERÂMICA

Após o processo de Calcinação, essas amostras foram maceradas e compactadas novamente para dar início ao processo de síntese do material supercondutor. Quatro pastilhas foram produzidas para cada tipo de amostra, a fim de se obter quantidade suficiente para que todas medidas de caracterização fossem realizadas [80]. Para a síntese do supercondutor, diferentes parâmetros de tratamentos térmicos foram

adotados para cada amostra, portanto, para diferenciação, elas passam a ser rotuladas como amostras A e B.

4.2.1. Amostra A

A amostra foi aquecida a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 900°C , onde permaneceu por 5 minutos. Logo após, reduziu-se a taxa de aquecimento para $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1060°C , na qual ficou por 30 minutos. Por último, resfriou-se até o patamar de 520°C , permanecendo por 24 horas, pois é nesta temperatura que ocorre a interpenetração do oxigênio na microestrutura [81], seguido de um resfriamento natural até a temperatura ambiente conforme Figura 20. Em todo processo o fluxo de oxigênio utilizado foi de 60 bolhas por minuto.

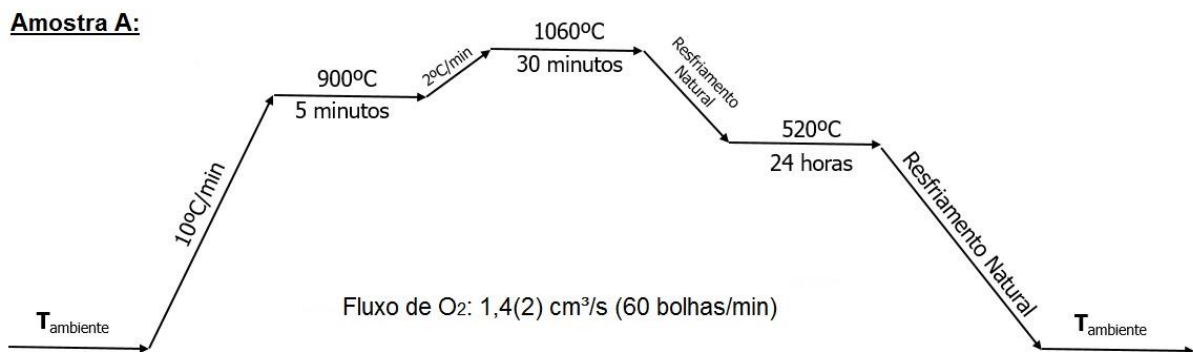


Figura 20 - Parâmetros para o segundo tratamento térmico (Síntese) da amostra A.

4.2.2. Amostra B

Para esta amostra, os parâmetros para o tratamento térmico foram diferentes dos apresentados para o material anterior. A amostra B foi aquecida a taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1060°C , permanecendo por 72 horas neste patamar. Com isso, o intuito foi de aumentar o tamanho dos grãos. Posteriormente, resfriou-se dentro do forno até a temperatura de 520°C , na qual permaneceu por 24 horas seguido de resfriamento natural até a temperatura ambiente. Os dados do processo de Síntese da amostra B encontram-se dispostos na Figura 21, inclusive com o fluxo de oxigenação de 30 bolhas por minuto explicitado.

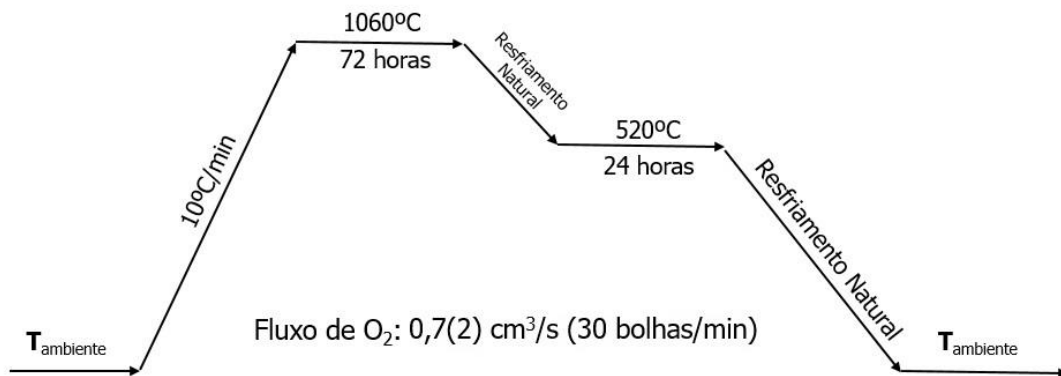
Amostra B:

Figura 21 - Parâmetros para o segundo tratamento térmico (Síntese) da amostra B.

4.3. PREPARAÇÃO DO FILME ESPESSO

Após o processo de Síntese, ambas amostras foram novamente maceradas para dar início ao processo de preparação do filme espesso. Para tanto, dois métodos foram utilizados na preparação do aço inoxidável lean duplex: corrosão e desbaste mecânico. Em ambos processos, algumas tentativas foram realizadas na criação de uma cava, com aproximadamente 2 milímetros de largura e 7 centímetros de comprimento ao centro do corpo de prova.

4.3.1. Corrosão do Aço

Disposto de um béquer de 1000mL e em um processo característico de pilha eletroquímica, 600mL de água e 200mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) foram misturados. Prosseguiu-se com a proteção do corpo de prova metálico, dispondo de uma base protetora da marca Impala, para evitar que todo ele fosse corroído. Isso quer dizer que apenas a região de interesse, ou seja, a cava com as dimensões desejadas e sem proteção será formada por este processo. Em seguida, aplicou-se uma diferença de potencial fixada em 2,6V, iniciando o processo de corrosão. Posteriormente, outros processos de corrosão foram realizados com variação de tempo, obtendo diferentes profundidades de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de corrosão aplicados a chapa metálica UNS S32304.

Tempo de Corrosão (min)	Corrente (A)	Profundidade (mm)
60	0,10	0,02
120	0,12	0,18
180	0,15	0,24
360	0,18	Indefinido

Durante os diferentes tempos do processo de corrosão, tanto a corrente quanto a diferença de potencial sofreram variações. Apesar disso, ajustes para manter a voltagem constante foram efetuados. Finalmente, o aço foi corroído por um período de 360 minutos, entretanto, ao invés de observamos uma maior penetração no corpo de prova, a largura da cava praticamente dobrou o tamanho desejado, descaracterizando as medidas solicitadas. Uma nova tentativa de corrosão de 360 minutos foi realizada, mas com um intervalo em 180 minutos para a reaplicação da base protetora. Essa aplicação estendeu-se até a parede lateral interna da cava para evitar o alargamento da mesma. Todavia, este método também se mostrou ineficaz.

4.3.2. Fresa

Com a dificuldade inerente em manter a cava o mais regular possível em suas dimensões e com uma penetração considerável, uma nova técnica foi empregada. Através de uma fresadora semi-automatizada houve a possibilidade de controles mais precisos nos eixos X, Y e Z, inclusive com a possibilidade de programar uma profundidade de penetração. Conseqüentemente, criou-se uma cava por desbaste mecânico com aparência uniforme. Com isso, a quantidade de material cerâmico depositado tende a ser a mesma em todos os pontos da cava. Vale ainda ressaltar o ganho de produtividade estabelecido por este método e uma significativa profundidade aferida (0,8mm).

Subseqüentemente, a base protetora foi aplicada em todo o corpo de prova, exceto na cava. O aço foi imerso em solução de ácido sulfúrico conforme visto na Seção 4.3.1, entretanto, foi corroído por 30 minutos. O objetivo foi de provocar uma pequena corrosão da região não protegida para facilitar a futura adesão do material em pó ao metal.

4.3.3. Deposição da Cerâmica

Após o término dos dois diferentes processos de criação da cava, as amostras A e B previamente preparadas, foram depositados em toda sua extensão. Procurou-se realizar o preenchimento da maneira mais homogênea possível, retirando-se o excesso de material de modo a não haver uma diferença de nível na superfície entre o metal e o pó utilizado. Por fim, o composto seguiu para o terceiro e último tratamento térmico, onde, devido a integração metal-cerâmica teve-se a criação de um compósito. Diferentes parâmetros de tratamento foram utilizados até alcançarmos o objetivo.

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os raios X consistem em ondas eletromagnéticas de comprimento de onda variando de 0,1 a 700 Å, sendo que, no estudo de estruturas de materiais compreendendo distâncias interatômicas, empregam-se comprimentos de onda da ordem de 0,2 a 2,5 Å. Apresentam propriedades típicas de ondas como difração, interferência e polarização, assim como a luz [82].

O método de difração de pó de raios X utiliza de um feixe monocromático ($\bar{\lambda} = 1,5419(9) \text{ \AA}$) com ângulo de incidência variável, cuja radiação é $\text{CuK}\alpha$. O feixe incide sobre os monocristais constituintes do pó, que por sua vez, possuem eixos cristalográficos orientados ao acaso e onde cada átomo atua como uma fonte de emissão esférica de radiação. Assim, padrões de interferência construtivos e destrutivos poderão ocorrer se as ondas eletromagnéticas estiverem em fase, originando os picos de difração de Bragg. Contudo, quanto mais aleatória for a orientação e mais fino o pó, melhor será formado o difratograma.

As condições sob as quais é possível a ocorrência de DRX de um feixe incidente no cristal é prevista pela lei de Bragg. Dada a Figura 22, um feixe de raios X (paralelo, coerente, monocromático) de comprimento de onda λ incide sobre os planos A-A' e B-B', que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} segundo um ângulo θ .

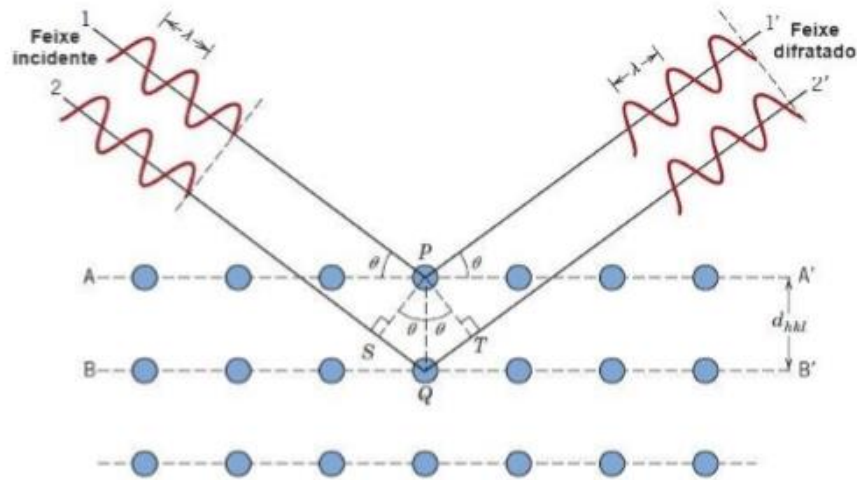


Figura 22 - Representação de raios X sendo difratados pelos planos A-A' e B-B' [83].

Somente irá ocorrer uma interferência construtiva num ângulo θ aos dois planos, caso a diferença de caminho percorrido pela onda, $\overline{SQ} + \overline{QT}$, seja igual a um número inteiro n de comprimento de onda.

$$n\bar{\lambda} = 2d_{hkl} \sin(\theta), \quad (4.4)$$

onde n é um número inteiro, $\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda da radiação difratada, d é o espaçamento dos planos atômicos e θ é o ângulo de Bragg. Geralmente, o valor de n utilizado é 1, pois representa o pico de maior intensidade.

Os parâmetros utilizados para realização das medidas foram: variação angular máxima de 10° até 120° com passo de 0,01, lentes divergentes e tamanho de fenda de 0,5. Tais medidas foram realizadas no equipamento da marca Bruker Discover D8, disponível no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciências Exatas (CCE) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Concomitantemente a utilização deste equipamento, um banco de dados de fichas cristalográficas do programa PC PDF-win 2.1 (Power Diffraction File) [84] foi acessado, facilitando a análise e a contabilidade das fases presentes em cada amostra supercondutora.

4.5. MICROSCOPIA ÓTICA

O interesse em utilizar um microscópio ótico é o de tornar a imagem bem maior que o objeto. Isso pode ser feito de várias formas e o meio mais usual é pelo uso da luz, visto que basta uma configuração simples de lentes e fonte luminosa [85].

Utilizando de uma fonte luminosa de dimensões muito pequenas dispostas frente a um sistema formado por uma abertura circular e uma lente convergente, uma imagem característica de anéis concêntricos claros e escuros é formada. Em referência ao astrônomo inglês George Airy (1834), esse padrão foi denominado de disco de Airy. Tal configuração consiste na demonstração de que o primeiro anel escuro mais interno (r) depende do ângulo de abertura da lente (α) e do comprimento da luz (λ) [86], onde n é o índice de refração do meio entre o objeto e as lentes, conforme:

$$r = \frac{0,612\lambda}{n \operatorname{sen}(\alpha)}. \quad (4.4)$$

Posteriormente, esta relação foi utilizada por Rayleigh (1896) para propor uma definição para o conceito de poder de resolução. Dispondo do mesmo sistema, porém com duas fontes luminosas, ele propôs que o limite de resolução é alcançado ao igualar a distância dos centros dos anéis ao raio r . Tal critério é considerado uma boa aproximação até os dias atuais [86].

Devido a interação das ondas de luz com o objeto, este torna-se visível ao microscópio, ao passo que objetos muito pequenos e que não gerem um desvio das ondas luminosas permanecerão invisíveis [87]. Estudos comprovaram que a luz visível impõe restrições a resolução dos microscópios óticos. Contudo, mais lentes foram instaladas e uma boa ampliação da superfície pode ser vista em decorrência da utilização destes equipamentos. Com o tempo, surgiram novos equipamentos de microscopia que não envolvem a luz, como por exemplo, a microscopia eletrônica, cujo limite de resolução é muito maior conforme observado na Figura 23.

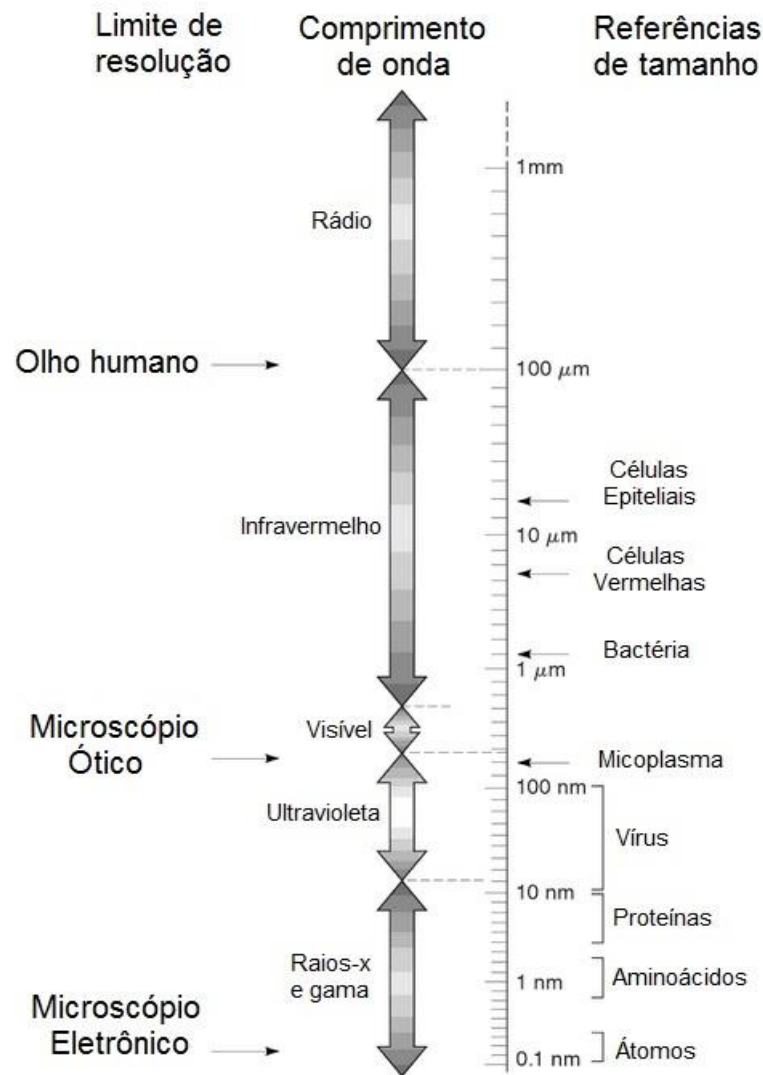


Figura 23 - Espectro eletromagnético em escala logarítmica. Adaptado da referência [88].

4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que auxilia na análise microestrutural dos compostos, possibilitando a visualização de porosidade, rugosidade, geometria, empacotamento e contornos dos grãos, explorando bem a superfície da amostra. Através da utilização de um feixe de elétrons como fonte de iluminação, alguns aparelhos de MEV possibilitam aumentos substanciais da ordem de 300 mil vezes [89].

O MEV utiliza de feixes de elétrons que podem penetrar micrômetros da amostra devido à alta energia (1 a 50kV) e pequeno diâmetro, dependendo da voltagem e da

composição do material a ser analisado. Semicondutores e metais, por exemplo, são materiais resistentes ao feixe eletrônico até mesmo para tensões de aceleração superior a 50kV. Entretanto, tal fato não ocorre com materiais orgânicos e polímeros, que devem ser metalizados antes de iniciar a medida. [90].

A principal utilidade deste equipamento é a geração de imagens de aparência tridimensional de alta resolução, o que facilita em muito as análises feitas a partir dos quadros por ele focalizados. Os parâmetros fundamentais que influenciam a obtenção destas imagens são a corrente da sonda e a tensão de aceleração dos elétrons.

Basicamente, o MEV é constituído de um canhão de elétrons acoplado a uma câmara com porta amostra aterrado, unidade de varredura do sistema de detectores, sistema eletrônico e de vácuo, além, é claro, de um equipamento para a visualização das imagens, como visto na Figura 24.

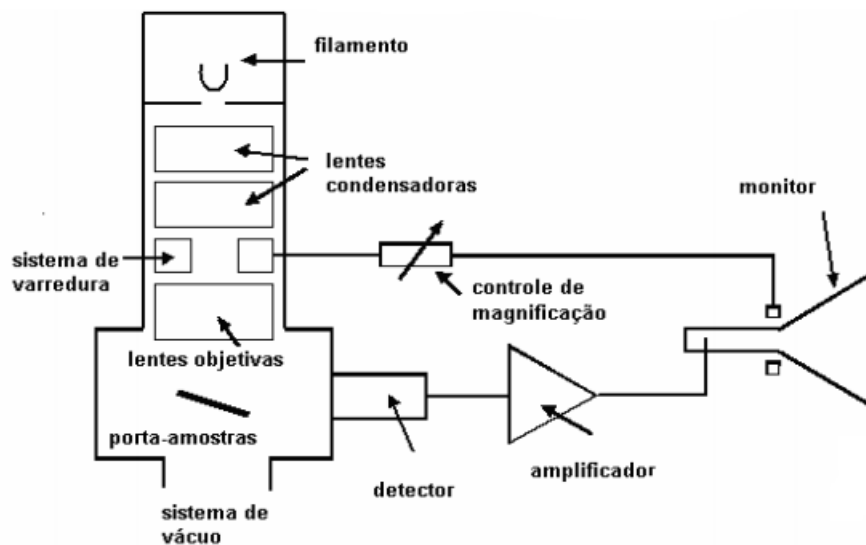


Figura 24 - Componentes básicos do MEV. Adaptado da referência [91].

O canhão de elétrons gera o feixe de elétrons primários. As lentes condensadoras o colimam para que haja uma orientação através das bobinas de deflexão, varrendo conseqüentemente a superfície do composto. O vácuo é estabelecido na coluna ótica eletrônica, onde o canhão de elétrons encontra-se localizado. A interação do feixe incidente com a superfície da amostra é o sinal recebido pelo detector, resultando na formação da imagem.

Usualmente, os sinais emitidos mais utilizados para a obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários (*Secondary Electron - SE*) e dos retroespalhados (*Backscattering Electron - BSE*). Os primeiros são de baixa energia ($< 50\text{eV}$), produzidos como resultados de interações entre o feixe eletrônico e os elétrons fracamente ligados ao sólido, ejetando-os da banda de condução. Formam imagens de alta resolução (3 a 5nm) revelando finos detalhes da superfície do composto.

Por outro lado, os elétrons retroespalhados são aqueles que provêm de camadas mais superficiais da amostra, além de possuírem energia entre 50eV e o valor de energia do elétron primário. São produzidos por espalhamento elástico na superfície do material, que após diversas colisões, têm sua trajetória alterada e saem do composto sem a modificação de sua energia. Portanto, se apenas esses elétrons fossem captados, não seria possível uma análise topográfica adequada. Desse modo, as informações de profundidade contidas na imagem gerada seriam insuficientes.

4.7. TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES

O tamanho médio de junções foi determinado a partir da contagem de seções retas da região dos contornos de grãos. Através das imagens do MEV foi realizada uma análise quantitativa. As imagens foram divididas em quatro regiões distintas e em cada uma delas foram realizadas 400 medidas, totalizando 1600 medidas por imagem, o que possibilitou avaliar as dimensões das junções a fim de se obter um resultado mais condizente com a realidade, minimizando os erros.

O resultado da contabilização foi disposto em histogramas e ajustados por uma função de densidade de distribuição contínua Gama [92]. Esta distribuição é unilateral e frequentemente utilizada em modelos que descrevem quantidades físicas que somente tomam valores positivos. Além do mais, essa função determina o melhor ajuste da escala (número de eventos, β) e a forma (α) de distribuição. Portanto, configura-se de maneira adequada para determinar as dimensões médias das junções, já que possuem valor real positivo e diferente de zero.

A função de densidade de distribuição contínua Gama, pode ser definida como:

$$f(x) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\beta}\right)^\alpha \frac{x^{\alpha-1} e^{-\frac{x}{\beta}}}{\Gamma(\alpha)}, & \text{se } x \geq 0, \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (4.5)$$

Onde $\Gamma(\alpha)$ é conhecida como função gama, uma vez que:

$$\Gamma(\alpha) = \begin{cases} \int_0^\infty u^{\alpha-1} e^{-u} du, & \text{se } \alpha \in \mathbb{R} \\ (\alpha - 1)!, & \text{se } \alpha \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (4.6)$$

Foi utilizado o desvio padrão σ da distribuição para se obter a incerteza associada a medida dos tamanhos de junções:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\alpha\beta^2}, \\ \mu &= \alpha\beta. \end{aligned} \quad (4.7)$$

O valor médio de junção é representado por μ . Logo, o valor da incerteza pode ser calculado como:

$$\sigma_\mu = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} + 0,005, \quad (4.8)$$

onde σ_μ é o desvio relacionado ao cálculo da média. O valor 0,005 é considerado o erro sistemático do programa utilizado para a realização da contagem das junções [93]. O número total de medidas de tamanho de junção é representado por N. Conseqüentemente, o desvio padrão fica da seguinte forma:

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_\mu^2 + 0,005^2}, \quad (4.9)$$

em que o desvio padrão (σ_p) representa a dispersão do tamanho de grão.

4.8. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES

A determinação do tamanho médio de junções foi realizada com a utilização do software *ImageJ*. Esse programa caracteriza-se por ser um processador de imagem de código aberto, projetado para imagens científicas multidimensionais [93].

As imagens obtidas pelo MEV são selecionadas através do comando *File/Open*. Após abertas, deve-se calibrar a imagem, ou seja, configurar um tamanho conhecido. Para isso, no *Menu* principal, seleciona-se o comando *Straight* (A) e o trace sobre a escala da figura (B). Prossiga para *Analyze* (C) e *Set Scale* (D). Na nova janela aberta, nos campos *Known Distance* e *Unit of Length* serão inseridos o valor da escala e sua unidade, respectivamente. A opção *Global* serve para que nas próximas imagens seja utilizada a mesma calibração, ficando a critério do usuário selecioná-la. A Figura 25 identifica os passos aqui citados.

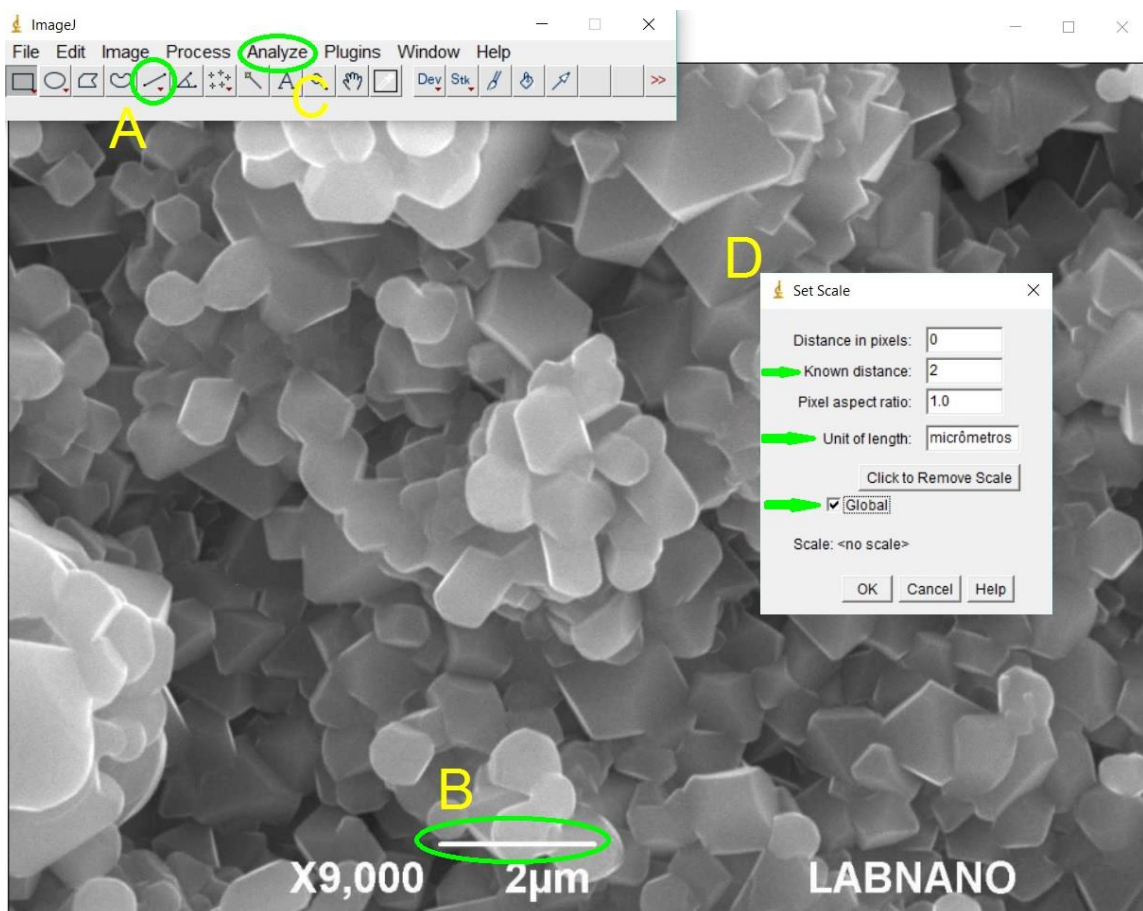


Figura 25 - Utilização do software *ImageJ* no dimensionamento das imagens obtidas pelo MEV: *Straight* (A), comprimento conhecido (B), *Analyze* (C), *Set Scale* (D).

Após esses passos, o software está pronto para realizar as medições. Para tanto, seleciona-se novamente a ferramenta *Straight* e a utilize nos locais desejados. Após a primeira medida, utilizar o comando *Measure* (Ctrl + M) para que o tamanho selecionado seja inserido em uma planilha. A partir de então, para as próximas medições basta apertar M.

Com isso, o *software* converte uma distância em pixels calibrada pelo usuário para uma distância conhecida devido a escala da figura. Posteriormente, a planilha de medições deve ser salva (*File/ Save as*) para utilização em outro *software*, o *Wolfram Mathematica 9.0* [94], onde o cálculo do tamanho médio de junções será realizado, assim como a adequação da função densidade de Distribuição Gamma.

Capítulo 5

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Posteriormente à deposição da cerâmica segundo a Seção 4.3.3, as amostras seguiram para o forno tubular da marca EDG e modelo EDG10PS. O terceiro tratamento térmico foi realizado com o objetivo de prover uma ótima adesão metal-cerâmica e a prevalência da fase cerâmica supercondutora Sm-123. Contudo, durante esse processo alguns ajustes foram realizados em decorrência dos resultados obtidos. Para tanto, as Amostras A e B foram tratadas termicamente com pequenas variações em seus parâmetros mensurados no forno. Além disso, diferentes taxas de oxigenação foram testadas em cada processo.

5.1.1 Tratamento Térmico Amostra A

As amostras A seguiram o processo de Síntese (denominadas C#A) descrito na Seção 4.2.1, conforme executado por Capucho [80]. Entretanto, foram realizadas três tentativas de tratá-las termicamente. A primeira tentativa, aqui identificada como #1A, consistiu em, após a deposição do pó cerâmico no aço inoxidável lean duplex, aquecer o composto a uma taxa de 5°C/min até alcançar o patamar de 900°C e permanecer por 5 minutos nessa temperatura. Logo, a taxa de aquecimento foi reduzida para 2°C/min a fim de evitar a formação de Sm-211 e o composto foi aquecido até a temperatura de 1060°C, na qual permaneceu por 10 minutos. Seguiu-se com um resfriamento natural até a temperatura de 520°C, permanecendo nesse patamar por 24 horas e por fim, resfriou-se até a temperatura ambiente. Todo este processo ocorreu sobre fluxo de oxigenação de 20 bolhas por minuto ou aproximadamente 0,5(2) cm³/s. Após ser retirada do forno, a peça foi manuseada para a caracterização subsequente e durante esse processo sofreu um forte choque mecânico que inutilizou o componente, pois ocasionou a separação do pó cerâmico da cava do aço.

Um outro tratamento térmico (#2A) foi realizado seguindo exatamente os mesmos parâmetros, porém com uma taxa de oxigenação diferente. Neste tratamento deu-se preferência pelo fluxo de 10 bolhas por minuto ou $0,2(2) \text{ cm}^3/\text{s}$, primeiro por causa da disponibilidade do material, e segundo porque ocorreu um equívoco e este era para ter sido o teste primário. Em seguida, foi retirado do forno e passou por uma inspeção visual onde o pó cerâmico recobriu toda amostra e nenhuma anomalia foi constatada. Os dados desses dois tratamentos térmicos são exibidos na Figura 26.

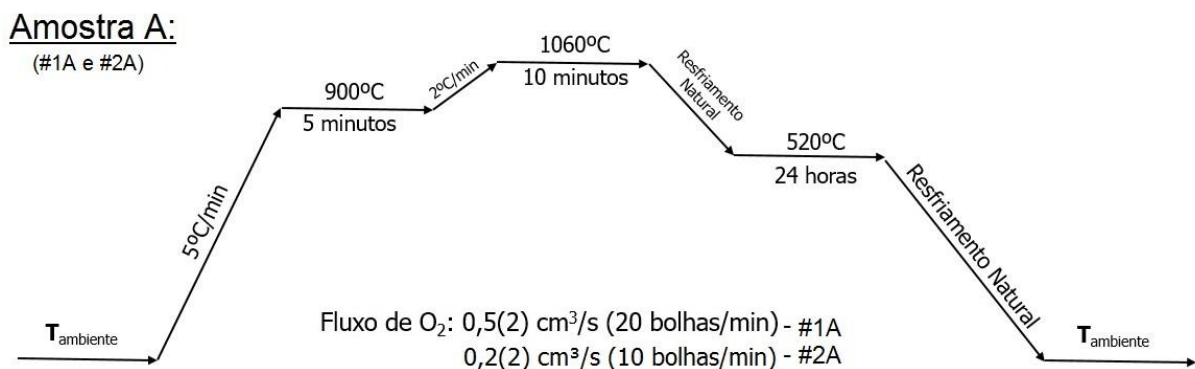


Figura 26 - Parâmetros do terceiro tratamento térmico das amostras #1A e #2A.

Além desses dois tratamentos térmicos e posteriormente a uma análise por difração de raios X (vide Seção 5.1.2), uma terceira tentativa (#3A) foi realizada com diferentes parâmetros e sem a utilização do fluxo de oxigênio. Inicialmente, uma adaptação precisou ser realizada no processo. Para tanto, uma outra chapa metálica do mesmo material foi colocada sobre o corpo de prova, prensada sob pressão uniaxial de 3 toneladas por um período de 3 minutos e fixada nas bordas. Esse procedimento foi realizado para a inserção deste sistema num tubo de quartzo, minimizando possíveis perdas de material. Com isso, foi realizado um vácuo no tubo, a amostra foi inserida, injetou-se o gás argônio e o tubo foi selado para que a amostra fosse tratada termicamente sob atmosfera do gás inerte argônio.

O procedimento adotado consistiu em aquecer o material a taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 900°C e permanecer nesta por 5 minutos. A partir daí a taxa de aquecimento foi reduzida para $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até alcançar a temperatura de 1060°C . Desta vez, esse patamar perdurou por 30 minutos. Além disso, o material foi resfriado desde essa temperatura até a temperatura ambiente, seguindo um resfriamento natural dentro do forno. Na Figura 27 está esboçado os detalhes desse processo. Depois de retirado do forno, a amostra passou por um processo de avaliação visual onde

constatou-se que o pó cerâmico havia ficado em partes rosa (óxido de cobre), com déficit de preenchimento da cava e sem uniformidade em toda sua extensão. Ademais, parte do pó cerâmico grudou na tampa metálica e o conjunto dessas anomalias inutilizou a amostra.

Em todos os casos referentes ao terceiro tratamento térmico das Amostras A, vale ressaltar que o pó cerâmico foi depositado no substrato que sofreu processo de corrosão na formação da cava, conforme descrito na Seção 4.3.1, pois este era o método desenvolvido até o momento.

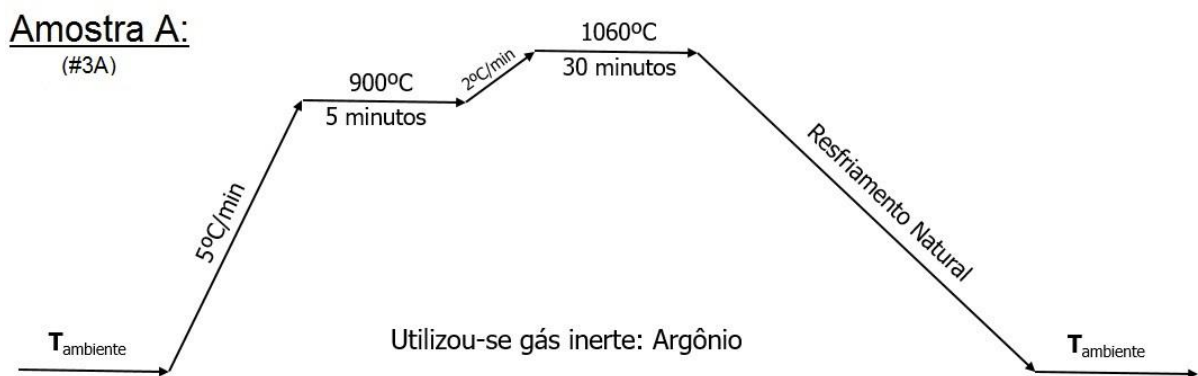


Figura 27 - Parâmetros do terceiro tratamento térmico da amostra #3A.

Como as Amostras #1A e #3A apresentaram divergências quanto à choques mecânicos e inspeção visual após o terceiro tratamento térmico (ver Apêndice A.1), elas não prosseguiram para os processos de caracterização consequentes.

5.1.2 Tratamento Térmico Amostra B

As amostras B seguiram o processo de Síntese (C#B) descrito na Seção 4.2.2 [80]. Assim como para as Amostras A, foram realizados três tratamentos térmicos. Todos os procedimentos mantiveram exatamente os mesmos parâmetros, distinguindo-se apenas no uso de diferentes taxas de oxigenação. Seguindo a sequência dos tratamentos realizados, aqui identificamos como #1B, #2B e #3B os três processos efetuados. Portanto, os diferentes fluxos de oxigênio são respectivamente: 10, 20 e 30 bolhas por minuto. O composto foi aquecido a uma taxa de 10°C/min até alcançar o patamar de 900°C, onde permaneceu por 5 minutos. Em seguida, a taxa de aquecimento foi reduzida para 2°C/min até atingir a temperatura de 1060°C, na qual

perdurou por 30 minutos. Seguiu-se com um resfriamento natural até a temperatura de 520°C, mantendo-se nesse patamar por 24 horas e enfim resfriou-se até a temperatura ambiente. Em seguida, todas amostras foram conduzidas ao difratômetro de raios X. Os dados desses três tratamentos térmicos são exibidos na Figura 28.

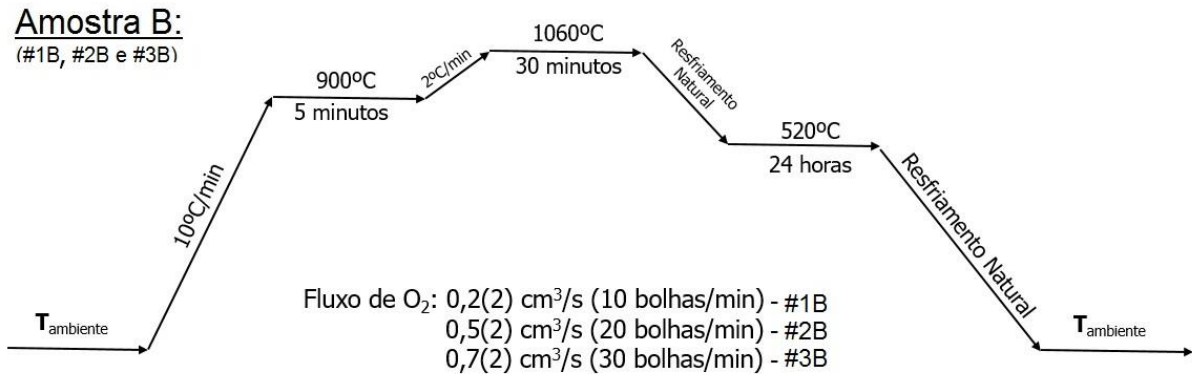


Figura 28 - Parâmetros do terceiro tratamento térmico das amostras #1B, #2B e #3B.

Por vias de fato, as Amostras B foram depositadas na cava criada pelo processo alternativo desenvolvido de fresagem (vide Seção 4.3.2). Portanto, as bordas das cavas encontram-se homogêneas e com quantidade constante de material depositado em toda sua extensão. O pó cerâmico também recobriu todas as amostras.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Prosseguindo com a caracterização dos corpos de provas após os tratamentos térmicos, as amostras A e B foram submetidas à difração de raios X. Essa análise seguiu algumas especificações. Optou-se pelo intervalo de 10° a 80° e o passo empregado foi de 0,01°. Além disso, é importante salientar que o aparelho dispõe de lentes divergentes e tamanho de fenda de 0,5mm.

Para identificar as fases presentes, adotou-se procedimento similar ao de Passos [81]. O primeiro passo foi identificar as fichas cristalográficas que melhor se adequavam a composição das cerâmicas [84]. As fichas utilizadas foram as seguintes:

- Ficha 39-1413 para identificar a fase Sm-123 de estrutura cristalina ortorrômbica;

- Ficha 45-0151 para identificar a fase Sm-123 de estrutura cristalina tetragonal;
- Ficha 42-0525 para identificar a composição $\text{SmBa}_6\text{Cu}_3\text{O}_{11}$;
- Ficha 47-0103 para identificar a composição $\text{Sm}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14.1}$;
- Ficha 38-1479 para identificar a composição Cr_2O_3 ;
- Ficha 6-504 para identificar a composição Cr_2O_3 ;
- Ficha 1-1261 para identificar a composição Cr;
- Ficha 37-0474 para identificar a composição Fe,Ni;
- Ficha 19-0629 para identificar a composição Fe_2O_4 ;
- Ficha 34-1354 para identificar a composição Cu_2O ;

Posteriormente, o próximo passo foi calcular a área sob cada pico dispondo de funções gaussianas. Conseqüentemente, o ângulo característico de cada pico foi comparado com as respectivas fichas cristalográficas. Pôde-se observar que as amostras são polifásicas e apresentaram diferentes composições.

Considerando as Amostras A, verifica-se que tanto #1A quanto #3A tornaram-se inutilizáveis. A Figura 29 exhibe o difratograma apenas da amostra #2A. De acordo com a análise, essa amostra não apresentou a formação da fase Sm-123 desejada. Além disso, nota-se a presença de cromo, o que pode indicar que a abertura de feixe do raio X abrangeu parte do aço inoxidável e, não somente, a cerâmica depositada na cava. Também há a presença de Cr_2O_3 e Cu_2O , sugerindo que o fluxo de oxigênio ao qual a amostra foi submetida é capturado parcialmente pelo aço e ocorre a formação de fase espúria, respectivamente.

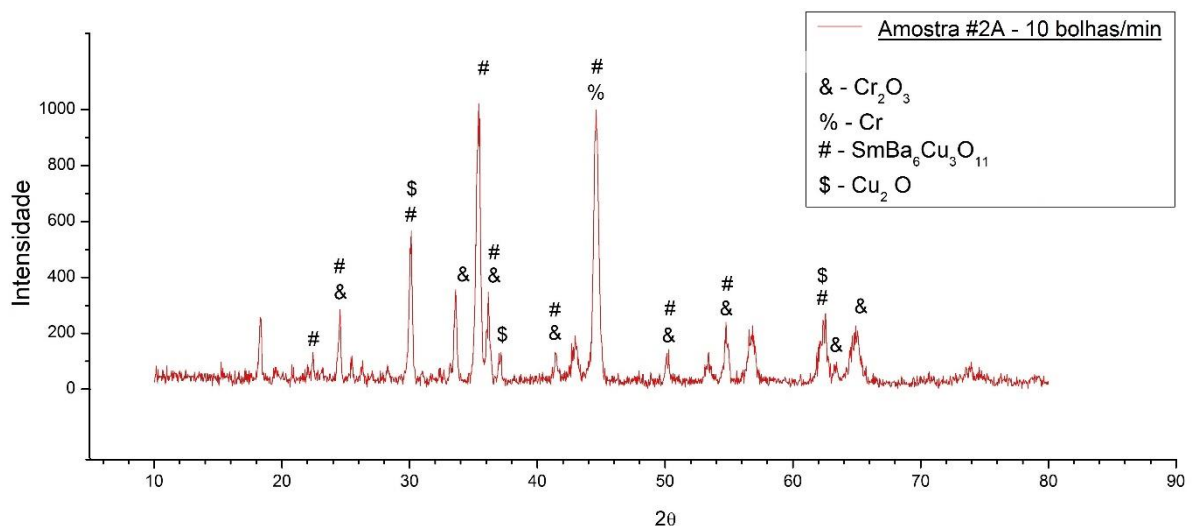


Figura 29 - Difratograma de raios X da amostra #2A.

Diante do difratograma apresentado, evidenciou-se uma deficiência de oxigênio para alcançar a estequiometria desejada. Conseqüentemente, optou-se por utilizar a rota do processo de Síntese exposta na Seção 4.2.2 porque a amostra ficou mais tempo sob fluxo de oxigenação. Todavia, o objetivo foi o de corrigir e garantir a formação da composição de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. Com isso, foram realizados outros tratamentos térmicos, porém com as amostras B. A Figura 30 exibe o difratograma da amostra #1B.

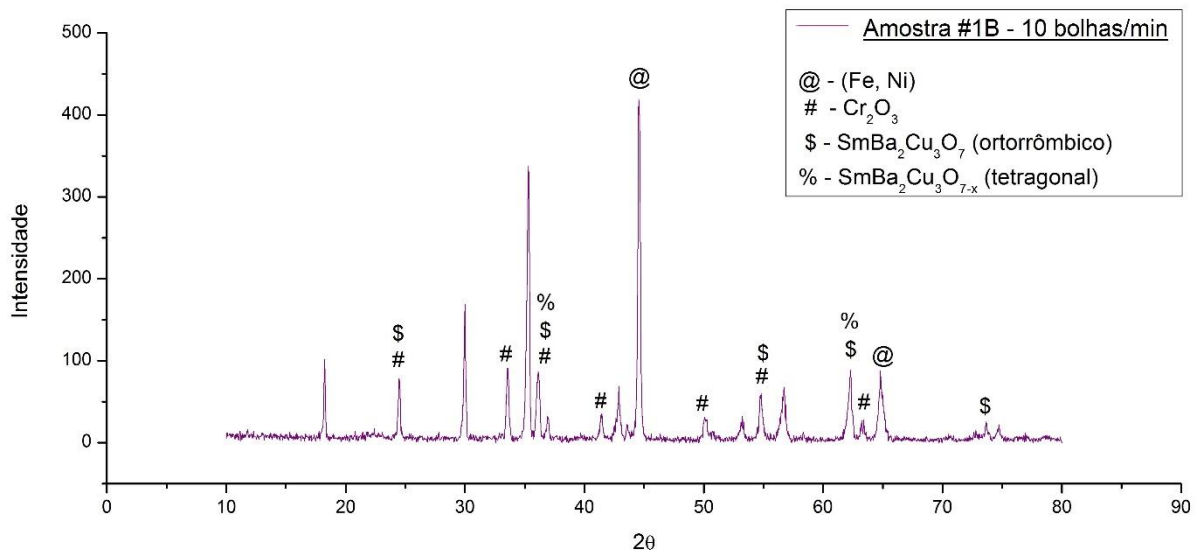


Figura 30 - Difratograma de raios X da amostra #1B.

Observou-se a formação da fase desejada de Sm-123 tanto em estrutura tetragonal quanto em estrutura ortorrômbica, como também a presença de fases existentes no aço inoxidável. Entretanto, ainda há evidências de que o oxigênio injetado reage com o cromo presente no aço, formando o composto Cr_2O_3 . Esse processo foi realizado sob fluxo de 10 bolhas por minuto. Assim sendo, um novo procedimento #2B foi executado, todavia com um aumento de 10 para 20 bolhas por minuto e o difratograma é exposto na Figura 31.

A amostra #2B exibiu um comportamento dentro do desejado. Os picos principais expuseram a formação da fase Sm-123 difundida por toda amostra. Ademais, o fluxo de oxigênio quando comparado a amostra #1B mostrou-se eficaz, garantindo a formação da estequiometria desejada e a não exibição de compostos como Cr, Cr_2O_3 , Cu_2O . Isto é, o oxigênio injetado reagiu em sua maioria corrigindo a composição da cerâmica avançada. Notou-se também, a formação de um outro composto formado pelos íons Sm, Ba, Cu e O, porém com uma diferente disposição eletrônica.

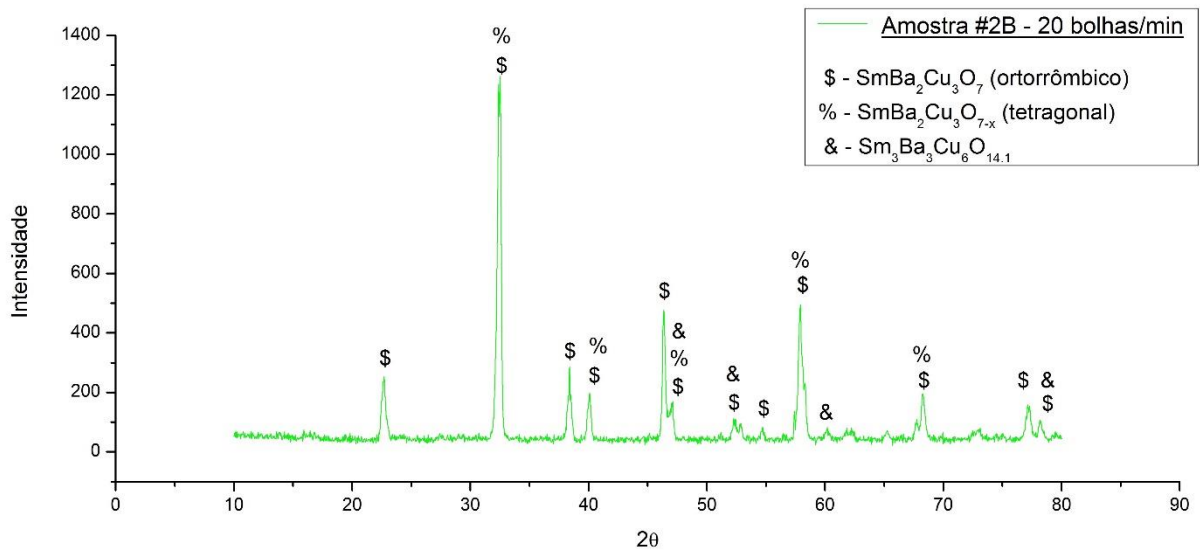


Figura 31 - Difratoograma de raios X da amostra #2B.

De maneira que com o aumento da taxa de oxigenação houve uma melhora da composição exibida na análise de raios X, procurou-se realizar um novo tratamento térmico #3B, onde o fluxo passou por um acréscimo de 20 para 30 bolhas por minuto. Os resultados são dispostos no difratograma na Figura 5.8.

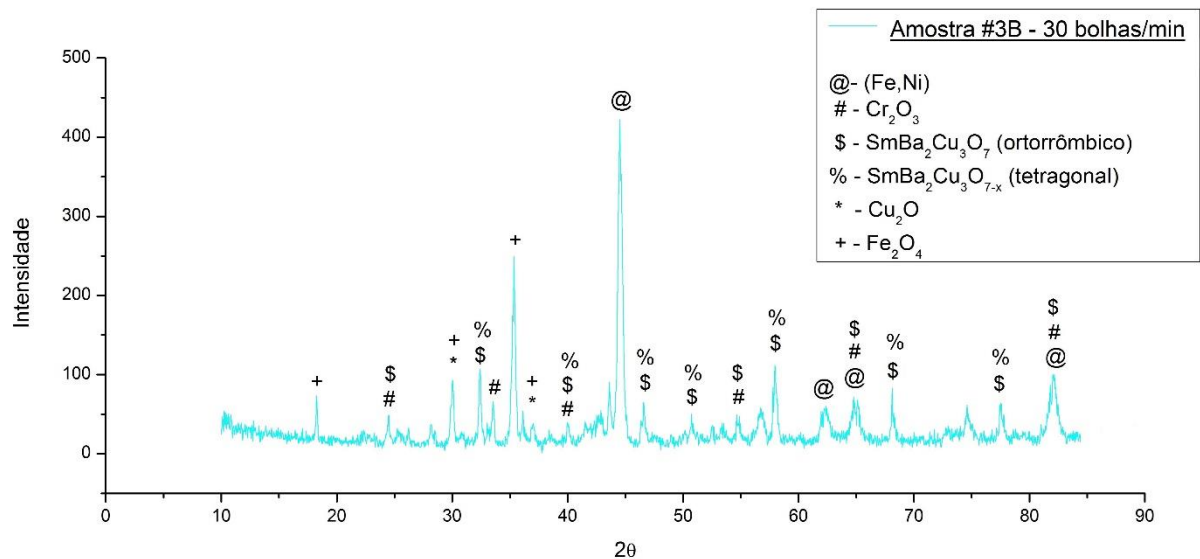


Figura 32 - Difratoograma de raios X da amostra #3B.

Diante do difratograma exposto, constatou-se que não ocorreu um padrão com o aumento do fluxo de oxigênio, ou seja, com oxigenação de 30 bolhas por minuto ocorreu a formação de fases espúrias como Cr_2O_3 , Cu_2O e Fe_2O_4 . Além disso, percebeu-se que houve a exibição de muitos ruídos (oscilações) em toda sua

extensão. A análise de raios X também apresentou compostos presentes no aço inoxidável. Entretanto, observou-se a formação da estequiometria desejada de Sm-123, contudo em menores proporções, bem como é constatado pelo fato dos maiores picos não serem compostos pela fase de interesse.

A partir dos difratogramas exibidos e com as respectivas áreas calculadas sob cada pico, a porcentagem referente as diferentes fases puderam ser apuradas. Os resultados estão dispostos na Tabela 9. Como somente as amostras B apresentaram a fase Sm-123 após o terceiro tratamento térmico, essas foram comparadas com as porcentagens encontradas para os materiais A, B e C após o processo de Síntese realizado por Capucho [80]. É válido ressaltar que as amostras A, B e C foram criadas sob o mesmo fluxo de oxigenação das amostras #1B, #2B e #3B, respectivamente.

Tabela 9 - Porcentagem das fases encontradas após processo de Síntese e Tratamento Térmico.

Composição (%)	Processo de Síntese (Cerâmica)				Tratamento Térmico			
	C#2A	C#1B	C#2B	C#3B	#2A	#1B	#2B	#3B
Sm-123 Tetragonal	6	9	17	59	-	3	23	7
Sm-123 Ortorrômbica	91	80	76	29	-	8	61	7
Sm ₃ Ba ₃ Cu ₆ O _{14.1}	-	-	-	-	-	-	2	-
SmBa ₆ Cu ₃ O ₁₁	-	-	-	-	29	-	-	-
BaCuO _{2+x}	2	8	6	10	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	8	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	7	17	-	4
Cu ₂ O	-	-	-	-	4	-	-	1
Fe,Ni	-	-	-	-	-	22	-	31
Fe ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	11
Picos não identificados	1	4	1	2	52	50	15	39

Segundo Capucho [80], o incremento do fluxo de oxigênio durante o processo de Síntese contribuiu com o aumento percentual da fase Sm-123 de estrutura tetragonal e acréscimo do conteúdo de impurezas na matriz. Consequentemente, a fase Sm-123 de estrutura ortorrômbica é desfavorecida e isso pode ser constatado pela análise de dados das Amostras A, B e C.

Por outro lado, o mesmo não ocorre após o tratamento térmico, exceto em #2B. Em #1B e #3B verificou-se a presença das fases de Sm-123, todavia com baixíssimos percentuais, não configurando a estequiometria principal da amostra. Entretanto, em #2B encontrou-se o ponto ótimo dos tratamentos realizados. Elevado teor de fase ortorrômbica além de um valor considerável de fase tetragonal.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Tendo em vista os resultados obtidos na difração de raios X, as amostras foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura com o propósito de analisar a microestrutura do material. As imagens captadas pelo MEV exibiram grãos compactados com a presença de poucos poros e a ausência de trincas. Além disso, os contornos dos grãos são bem definidos, conforme visto na Figura 33.

Outras imagens podem ser visualizadas no Apêndice A.2. A partir de uma imagem selecionada, essa foi repartida em quatro regiões distintas para que pudesse ser determinado o tamanho médio de junções. Esse procedimento foi repetido para outras imagens com o objetivo de alcançar um resultado fidedigno e minimizar possíveis variações destoantes, isto é, os valores foram concentrados em torno de uma média.

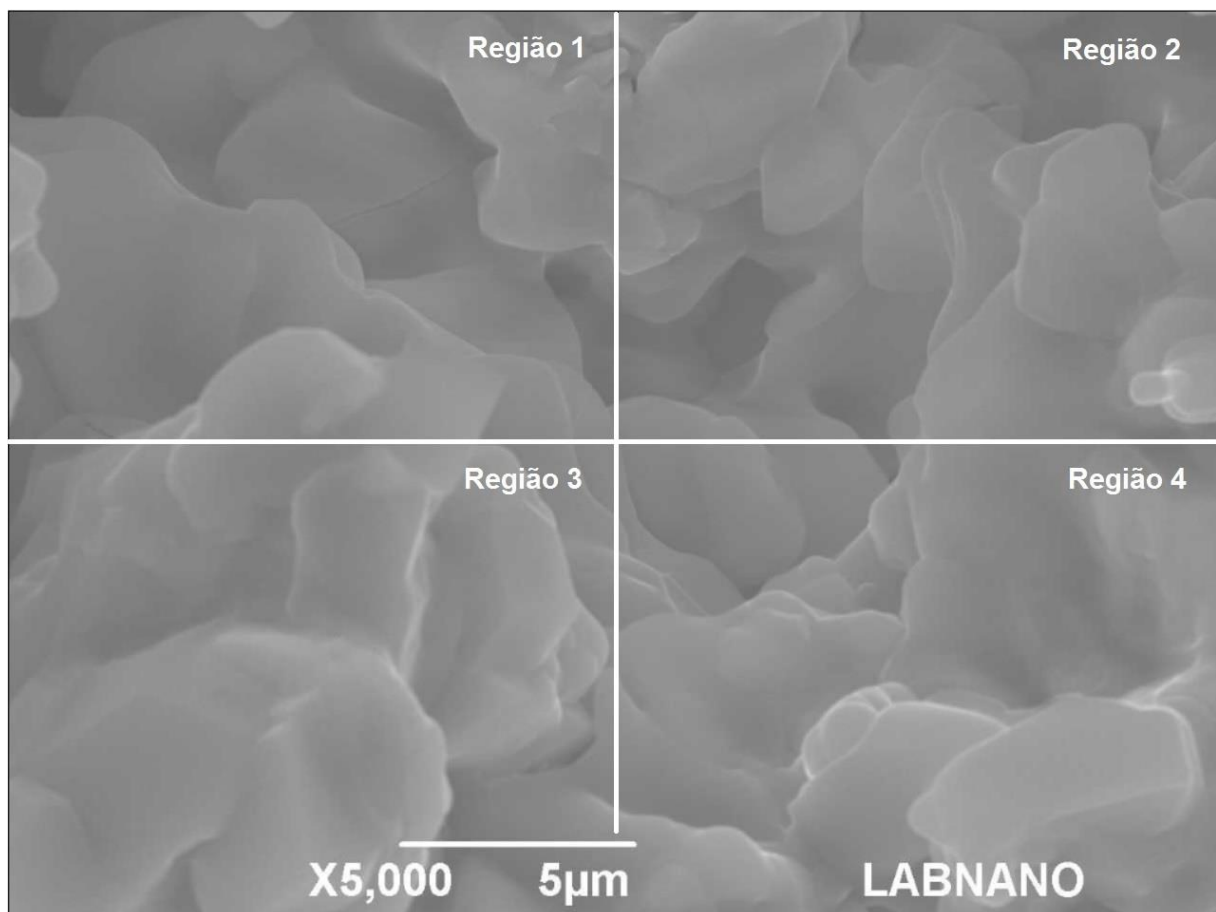


Figura 33 - Imagem da micrografia da amostra #3B com aumento de 5 mil vezes no MEV, repartida em quatro regiões distintas para contagem do tamanho de junções no software ImageJ.

5.4 TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES

Haja vista as imagens obtidas pelo MEV, foram efetuadas contagens do tamanho de junção em quatro diferentes regiões da amostra. A fim de esclarecimento, o tamanho de junção consiste em segmentos de reta que contornam o grão, onde o somatório desses origina o contorno de grão. Isto posto, aproximadamente 1600 medições foram realizadas por imagem, conferindo um total de 400 medidas por região da figura escolhida.

A partir dos resultados da contagem de tamanho de junções, histogramas foram gerados e ajustados com o auxílio da função densidade de Distribuição Gamma. Para tanto, eles foram tratados com o auxílio do software Wolfram Mathematica 9.0 (Vide Apêndice A.3) [94], conforme pode ser observado na Figura 34.

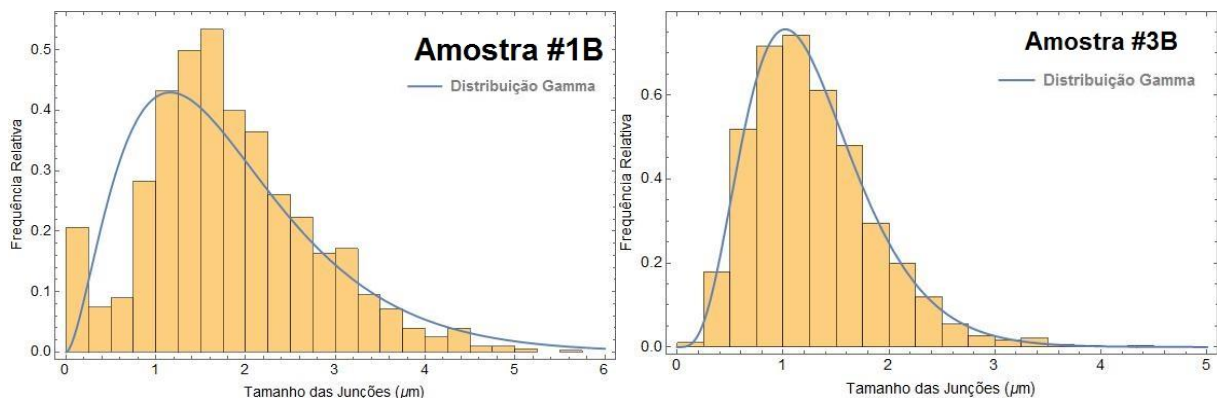


Figura 34 - Ajuste da função densidade de Distribuição Gamma ao histograma da amostra #1B e #3B.

Os resultados forneceram os valores dos parâmetros α e β , a partir dos quais é calculado o tamanho médio de junções através da Equação 4.7.3. Os resultados obtidos estão correlacionados com os encontrados no processo de Síntese e dispostos na Tabela 10. Conforme Capucho [80] observou, com o aumento da taxa de oxigenação no procedimento de Síntese do material, tanto houve menor dispersão dos tamanhos médios de junções quanto essas tiveram suas dimensões reduzidas. Além disso, o material que apresenta o maior valor de tamanho médio de junções deverá apresentar maior intensidade de blindagem magnética, bem como de corrente crítica.

Tabela 10 – Comparativo dos parâmetros α , β e dos tamanhos médios de junções (μm) entre o processo de Síntese e o terceiro Tratamento Térmico.

	Amostras	Parâmetro α	Parâmetro β	Tamanho Médio de Junções (μm)
Processo de Síntese (Cerâmica)	C#1B	2,96924	5,59647	17 (2)
	C#2B	2,86935	5,53871	16 (2)
	C#3B	4,38637	2,11703	9,3 (3)
Tratamento Térmico	#1B	2,71828	0,67513	1,8 (2)
	#3B	4,90746	0,26118	1,3 (3)

Após o Tratamento Térmico houve uma redução expressiva do tamanho médio de junções. Isso implica em uma menor intensidade de blindagem magnética, porém, com menores tamanhos, uma menor resistência é oferecida à passagem dos elétrons.

De acordo com a distribuição Gamma, observou-se um comportamento similar quanto a sua forma, porém grandes divergências no parâmetro referente a escala (β). Tal evidência corrobora com o valor do tamanho médio de junções encontrado.

Embora segundo Capucho [80] as amostras A e B apresentaram transição de fase supercondutora acima de 77K, o que justifica o uso do nitrogênio líquido, as amostras #1B, #2B e #3B não exibiram este comportamento. Possivelmente, a transição supercondutora desses materiais encontra-se em temperaturas inferiores a 77K.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram utilizadas amostras supercondutoras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ previamente preparadas com diferentes taxas de oxigenação no processo de Síntese. Essas amostras foram então depositadas em um aço inoxidável lean duplex e avançaram para outro tratamento térmico com fluxos de oxigênio distintos. Por fim, os corpos de provas foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados de difração de raios X indicaram que o padrão exibido no processo de Síntese não foi mantido após o terceiro tratamento térmico, exceto para a amostra #2B. Enquanto na Síntese, à medida que se aumentou o fluxo de oxigênio ocorreu um aumento na fração da fase Sm-123 tetragonal e um decréscimo da fase Sm-123 ortorrômbica, no tratamento térmico subsequente as amostras #1B e #3B não exibiram essas fases como principais. Ao contrário disso, apresentaram percentuais não relevantes inferiores a 8% da estequiometria desejada. Além disso, os resultados de DRX apontaram deficiência de oxigênio na amostra #2A que seguiu o processo de preparação com menor tempo de Síntese. Portanto, o processo de Síntese das amostras B é mais eficiente que o utilizado para as amostras A.

Os tratamentos térmicos realizados sugeriram que o caminho ideal é o procedimento a taxa de oxigenação de 20 bolhas por minuto ou $0,5(2) \text{ cm}^3/\text{s}$. Os resultados comprovaram a presença significativa da fase Sm-123 de ambas estruturas, tetragonal e ortorrômbica, o que nos indica uma dupla transição de fase. Entretanto, nenhuma das amostras testadas apresentaram transição supercondutora acima de 77K. Provavelmente, estão abaixo desta temperatura.

Diante dos resultados do MEV, nota-se que quanto mais tempo a amostra passa oxigenando, menor é o seu tamanho médio de junções. Consequentemente, menor é a sua blindagem magnética. Entretanto, com uma menor área de resistência à passagem da corrente elétrica há menores chances de formar *hot spots* e de degradação dos contornos de grãos.

Capítulo 7

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tem-se como proposta de continuidade deste trabalho:

- Substituir a utilização do aço inoxidável lean duplex por outro de estrutura similar, mas sem a presença de íons que capturem preferencialmente o oxigênio, como por exemplo o cromo.
- Efetuar medidas de EDS para observar a estequiometria dos elementos Sm, Ba, Cu e O presente nas amostras.
- Realizar novos tratamentos térmicos, utilizando o fluxo de oxigênio de 20 bolhas por minuto, porém variando o tempo em que a amostra permanece no patamar de 520 °C para que ocorra uma maior interpenetração de O₂.
- Efetuar testes destrutivos com o supercondutor limitador de corrente de falha (degradação e perda das propriedades supercondutoras).

Referências

- [1] REIF-ACHERMAN, Simón. **Liquefaction of gases and discovery of superconductivity**: two very closely scientific achievements in low temperature physics. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 1-17, June 2011. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S18061172011000200016&lng=em&nrm=iso. Acessado em 20 de jan de 2017.
- [2] DEWAR, J. **Preliminary Note on the Liquefaction of Hydrogen and Helium**. Royal Society of London, p. 256, 1898.
- [3] ONNES, H. K. **Experiments on the condensation of helium by expansion**. Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW). September, p. 744–747, 1908.
- [4] SAXENA, A. K. **High-Temperature Superconductors**. 1ª ed. Rewa, India: Springer Berlin Heidelberg, p. 238, 2009.
- [5] MAROUCHKINE, A. **Room-Temperature Superconductivity**. 1ª ed. England: Cambridge International Science Publishing, p. 310, 2004.
- [6] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. **Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit**. *Die Naturwissenschaften*, v. 21, n. 44, p. 787–788, nov. 1933. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF01504252>. Acessado em 02 de jan de 2017.
- [7] LONDON, F.; LONDON, H. **The Electromagnetic Equations of the Superconductor**. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 149, n. 866, p. 71–88, 1935.
- [8] PUREUR, P. **Supercondutividade**: uma introdução. Texto correspondente à segunda aula. Rio de Janeiro, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, 2012. Disponível em http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2012/arquivos/pg13/Supercondutividade_aula_2.pdf. Acessado em: 05 de jan de 2017.

- [9] OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Temas atuais de Física: Supercondutividade**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [10] GINZBURG, V.L.; LANDAU, L.D. **On the Theory of Superconductivity**. v.1064, p. 113 - 137, 1950.
- [11] COOPER, L. N. **Bound electron pairs in a degenerate fermi gas**. Physical Review, v. 104, n. 4, p. 1189 - 1190, 1956.
- [12] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. **Theory of superconductivity**. Physical Review, v. 108, p. 1175 - 1204, 1957.
- [13] COSTA, Marconi B.S.; PAVAO, Antonio C. **Supercondutividade: um século de desafios e superação**. Rev. Bras. Ensino Física, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 2602 - 2615, Junho 2012. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172012000200017&lng=en&nrm=iso. Acessado em 23 de jan. 2017.
- [14] PARINOV, I. A. **Microstructure and Properties of High-Temperature Superconductors**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 604, 2007.
- [15] BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. Germany: Wiley-vch, p. 461, 2004.
- [16] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. **Possible high Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O system**. Zeitschrift fur Physik B, Berlin, v.64, n.2, p. 189 - 193, 1986.
- [17] KHARE, N. **Handbook of high-Temperature Superconductor Electronics**. 1^a ed. New Delhi, India: CRC Press, p. 456, 2003.
- [18] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J. **Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure**. Physical Review Letters, Woodbury, v. 58, n.9, p. 908 - 910, 1987.
- [19] MARCUS, J. et al. **High temperature superconductivity in SmBa₂Cu₃O_{7-x}: transport properties and effect of pressure**. Journal de Physique, v. 49, p. 111 - 120, 1988.

- [20] LEJAY, P. et al. **Superconductivity up to 110 K in Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ compounds.** Revue de Physique Appliquée, v. 24, p. 485 - 488, 1989.
- [21] SHENG, Z. Z.; ALI, A. E.; HERMANN, A. M. **Phases in the TI-Ca-Ba-Cu-0 System.** Physical Review Letters, v. 60, n. 16, p. 1657 - 1662, 1988.
- [22] SHIMOYAMA, J. et al. **Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors.** Physica C: Superconductivity, v. 235-240, p. 2795 - 2796, 1994.
- [23] XUE, Y. Y. et al. **Superconductivity up to 164K in HgBaCaO under quasi hydrostatic pressures.** Physical Review B, v. 50, n. 6, p. 4260 - 4263, 1994.
- [24] NAGAMATSU, J. et al. **Superconductivity at 39K in magnesium diboride.** Nature, v410, p. 63 - 64, 2001.
- [25] KAMIHARA, Y. et al. **Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x= 0.050.12) with T_c = 26 K.** Journal of the American Chemical Society, v. 130, p. 3296 - 3297, 2008.
- [26] YANG, J. et al. **Superconductivity at 53.5 K in GdFeAsO_{1-x}.** Superconductor Science and Technology, v. 21, 2008.
- [27] DROZDOV, A. P; EREMETS, M. I; TROYAN, I. A; KSENOFONTOV, V; SHYLIN, S. I; **Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system.** Nature, v. 525. Disponível em <http://www.nature.com/nature/journal/v525/n7567/full/nature14964.html>. Acessado em 23 de jan de 2017.
- [28] POOLE, C.; FARACH, H.; CRESWICK, R.; PROZOROV, R.; **Superconductivity.** Academic Press Publications, 2007.
- [29] NISHIJIMA, S. et al. **Superconductivity and the environment: a Road map.** Superconductor Science and Technology, v. 26, n. 11, 2013.
- [30] YAN, L. **Suggestion for selection of maglev option for Beijing-Shanghai high-speed line.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 14, n. 2, p. 936 - 939, 2004.

- [31] SOTELO, G. G. et al. **Tests with One Module of the Brazilian Maglev-Cobra Vehicle.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 23, n. 3, 2013.
- [32] LINDSAY, D. **High temperature superconducting cables for power transmission and distribution.** In: Transmission and Distribution Conference and Exposition. IEEE, p. 1096 – 1097, 2003.
- [33] CHEN, X. Y. et al. **Integrated SMES Technology for Modern Power System and Future Smart Grid.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 24, n. 5, 2014.
- [34] ALI, M. H.; WU, B.; DOUGAL, R. A. **An overview of SMES applications in power and energy systems.** IEEE Transactions on Sustainable Energy, v. 1, n. 1, p. 38 – 47, 2010.
- [35] TAKEMOTO, M. et al. **HTSRf-SQUID Microscope For Metallic Contaminant Detection.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 21, p. 432 – 435, 2011.
- [36] MCDERMOTT, R. **Materials origins of decoherence in superconducting qubits.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 19, n. 1, p. 2 – 13, 2009.
- [37] KRELAUS, J. et al. **Novel internally stranded Bi cuprate conductor concept for ac applications:** ring-bundled barrier (RBB) tapes produced by the powder-in-tube assemble and react (PITAR).
- [38] BABA, J. et al. **Fundamental Characteristics of Y123 Thin Film for Switching Surge Current to Design SCFCL.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 15, n. 2, p. 1970 – 1973, 2005.
- [39] BOCK, J. et al. **HTS Fault Current Limiters - First commercial devices for distribution level grids in Europe.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 21, n. 3, p. 1202 – 1205, 2011.
- [40] KOJIMA, H. et al. **Current limiting and recovery characteristics of 2 MVA class Superconducting Fault Current Limiting Transformer (SFCLT).** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, v. 21, n. 3, p. 1401 – 1404, 2011.

- [41] PASSOS, C. A. C. et al. **Development and Test of a Small Resistive Fault Current Limiting Device Based on Hg, Re-1223 and Sm-123Ceramics**. Materials Research, v.17, p.28 – 32, 2014.
- [42] PASSOS, C. A. C. **Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg,Re)-1223 através de medidas de transporte**. Vitória: Tese (Doutorado em Física), p.161, 2007.
- [43] ROSE-INNES, A.; RHODERICK, E. **Introduction to superconductivity**. 1ed New York, Pergamon Publishing Company, 1969.
- [44] ROCHA, Fábio Saraiva da; FRAQUELLI, Henrique Aita. **Roteiro para a experiência de levitação de um ímã repellido por um supercondutor no ensino de Física**. Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo, v. 26, n. 1, p. 11 - 18, 2004. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172004_0001_0002&lng=en&nrm=iso. Acessado em 12 de jan de 2017.
- [45] QUINN, D. J.; ITTNER, W. B. J. **Appl. Physics**, vol. 33, p. 748, 1962.
- [46] POOLE, C. P; **Handbook of Superconductivity**. Academic Press. San Diego, 2000.
- [47] CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. 1ª ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 249, 1992.
- [48] ASHCROFT, M. W.; MERMIM, M. D. **Solid State Physics**. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1970.
- [49] OWENS, F. J.; POOLE, C. P. **The New Superconductors**. New York: Plenum Press, 1996.
- [50] OSTERMANN, F; FERREIRA, L. M; CAVALCANTI, C. J. H. **Rev. Bras. Ens. Fís.** n. 20, p. 270, 1998.
- [51] MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo**. 2a Ed. Ponta Grossa. Editora UEPG, 2005.

- [52] PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores – Parte I: Supercondutividade**. Edição única. Porto Alegre, Instituto de Física – UFRGS, p. 193, 2004.
- [53] ROUVER, A. N. **Determinação da Influência do Contorno de Grão na Medida de Difusividade Térmica em Cerâmicas Supercondutoras YBa₂Cu₃O_{7-x}**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), p. 95, 2013.
- [54] OPATA, Y. A. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos em Sistemas Supercondutores Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} e [YBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{1-x} – [PrBa₂Cu₃O_{7-δ}]_x Texturizados**. Ponta Grossa: Dissertação (Mestrado em Física), p. 33, 2014.
- [55] LIU, Y.; YAN, H.; WANG, X.; YAN, M. **Effect of hot deformation mode on the microstructure evolution of lean duplex stainless steel 2101**. Materials Science & Engineering, v. A 575, p. 41-47, March 2013.
- [56] CHARLES J. **Duplex stainless steels, a review**. In: International Duplex stainless steel conference DSS'07; 2007 June 18-20; Italy. Revue de Metallurgie: La Revue de Metallurgie. p. 155 - 171, 2008.
- [57] BADESHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels Microstructure and Properties**. 3th ed. Butterworth-Heinemann. Ed. Elsevier; Cap. 12, 2006
- [58] IMO - International Molybdenum Association. **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**. Londres, 2009.
- [59] LIPPOLD, J. C., KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. New Jersey, USA: JohnWiley & Sons, 2005. (Publication Hoboken).
- [60] GUNN, R. N. **Duplex stainless steel: microstructure, properties and application**. Abington Publishing. Cambridge, 2003.
- [61] WESTIN, E. M. **Pitting corrosion resistance of GTA welded lean duplex stainless steel**. Welding in the World. v 54, 2010.

- [62] NILSSON, J.-O. **Super duplex stainless steels**. Materials Science and Technology, v. 8, p.685 - 700, Agosto 1992.
- [63] AMERICA, A. S. **Soluções Sustentáveis em Aço Inoxidável para toda cadeia de Óleo e Gás**. São Paulo, 2012.
- [64] IMOA – International Molybdenum Association. Disponível em <http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-stainless-steels/steel-grades.php>. Acessado em 28 de dez de 2016.
- [65] NILSSON, J.O. **Physical metallurgy of duplex stainless steels**. In: Proceedings Duplex Stainless Steel 97, 5th World Conference, Maastricht, Holanda, p. 73 – 82, 1997.
- [66] EURO INOX. **The European Stainless Steel Association**. Disponível em: http://www.euroinox.org/technical_tables/index.php. Acessado em 23 de dez de 2016.
- [67] GOMES, E.S.P., VINÃS, J.B., VATAVUK, J. **Aços inoxidáveis duplex - propriedades e aplicações na indústria química**. In: Proc. Congresso de Automação e Equipamentos da Indústria Química, ABIQUIM, São Paulo, 1999.
- [68] BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. 2. ed. Philadelphia: IOP, p. 603, 2003.
- [69] PAULA, A. J. **Síntese de Templates para Aplicação em Piezocerâmicas Livre de Chumbo**. Araraquara, Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista, 2008.
- [70] SANTOS, M. C. C. **Processamento e Características Piezelétricas de Cerâmicas Utilizadas em Transdutores Eletroacústicos**. p. 158 (COPPE/UFRJ, MSc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- [71] SPINICCI, R., TOFANARI, A., FATICANTI, M., et al. **Hexane total oxidation on LaMo₃ (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 176, p. 247 - 252, 2001.

- [72] PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. **Chemical structures and performance of perovskitas oxides**. Chemical Reviews, v. 101, p. 1981 - 2017, 2001.
- [73] MELO, D. S. **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, p. 80, 2007.
- [74] TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. D. **Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides**. Advances in Catalysis, v. 36, p. 237 - 328, 1989.
- [75] SANTORO, Anthony. **High temperature superconductivity**. Springer-Verlag, 1990.
- [76] SILVA, S. A. **Processamento e caracterização de amostras supercondutoras utilizando o concentrado de xenotima**. Ponta Grossa: Dissertação (Mestrado em Ciências), p. 80, 2007.
- [77] MURALIDHAR, M. et al. **Effect of mixing three rare-earth elements on the superconducting properties of REBa₂Cu₃O_y**. Superconductor Science and Technology, v. 10, n. 9, p. 663 - 670, 1997.
- [78] PACHECO, J. P. P. **Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas supercondutores SmBa₂Cu₃O_{7-x}, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x e Ba(Fe_{1-x}Cox)₂As₂**. Porto Alegre: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), p. 95, 2012.
- [79] KLEPPNER, D. **Obervation of Vacuum Tunneling of Spin-Polarized Electrons with the Scanning Tunneling Microscope**. Physical Review, Aps, v. 65, n. 2, p. 2015 - 2018, 1990.
- [80] CAPUCHO, I. M. **Influência dos Arranjos Randômicos de Grãos nas Propriedades de Transporte de Eletrocerâmicas do Tipo SmBaCuO**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), p. 19-20 e 55, 2015.
- [81] PASSOS, C. A. C. et al. **Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo HgReBaCaCuO-1223**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), p.77, 2001.

- [82] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2 ed. New York: John Wiley, p. 966, 1974.
- [83] CALLISTER, W.D. **Materials Science and engineering: an introduction**. John Wiley & Sons. 2007.
- [84] **Powder Diffraction File PC PDF-WIN**. 1998.
- [85] GOODHEW, Peter J.; HUMPHREYS, John; BEANLAND, Richard. **Electron microscopy and analysis**. 3rd ed. London: Taylor & Francis, p. 242, 2001.
- [86] MEEK, Geoffrey A. **Electron microscopy for biologists**. New Jersey: John Wiley & Sons, p. 498, 1973.
- [87] GALLETI, Silvia Regina. **Introdução à microscopia eletrônica**. Biológico. São Paulo, v.65, n.1/2, p. 33 - 35, 2003.
- [88] MURPHY, Douglas B. **Fundamentals of light microscopy and electronic imaging**. New Jersey: John Wiley & Sons, p. 357, 2001.
- [89] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: Ed PUCRS, p. 60, 2007.
- [90] MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens. Florianópolis: Notas de aula. p. 98.
- [91] KESTEMNBACH, H.; BOTA FILHO, W.J. **Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994.
- [92] MONTGOMERY, D. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, p. 822, 2002.
- [93] RASBAND, W. ImageJ. Disponível em <http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>. Acessado em 25 de mai de 2016.
- [94] RESEARCH. **W. Wolfram Mathematica 9.0**. Key: 3523-8660-JLAHR6.

APÊNDICE A

PROGRAMAS DESENVOLVIDOS

A.1 – AMOSTRAS INUTILIZADAS #1A E #3A

Estão dispostos a seguir as imagens referentes as amostras #1A e #3A que se tornaram inutilizadas após choque mecânico e/ou inspeção visual.

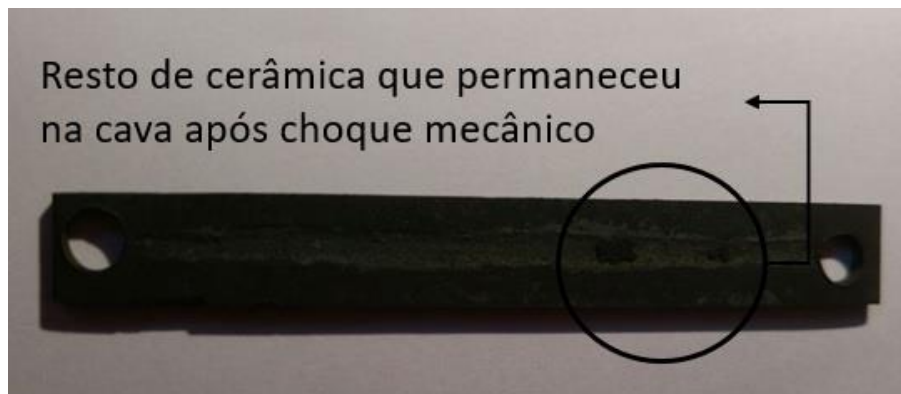


Figura 35 – Inspeção visual da Amostra #1A após tratamento térmico. Choque mecânico descolou o corpo cerâmico da peça metálica.

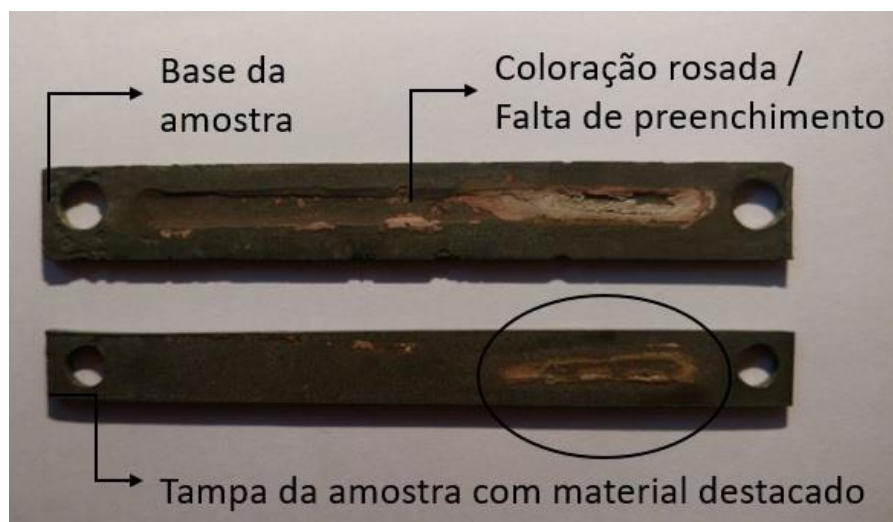


Figura 36 – Inspeção visual da Amostra #3A após tratamento térmico. A atmosfera de argônio se mostrou ineficiente.

A.2 – MEV

A seguir, estão dispostas as imagens de MEV da amostra #1B.

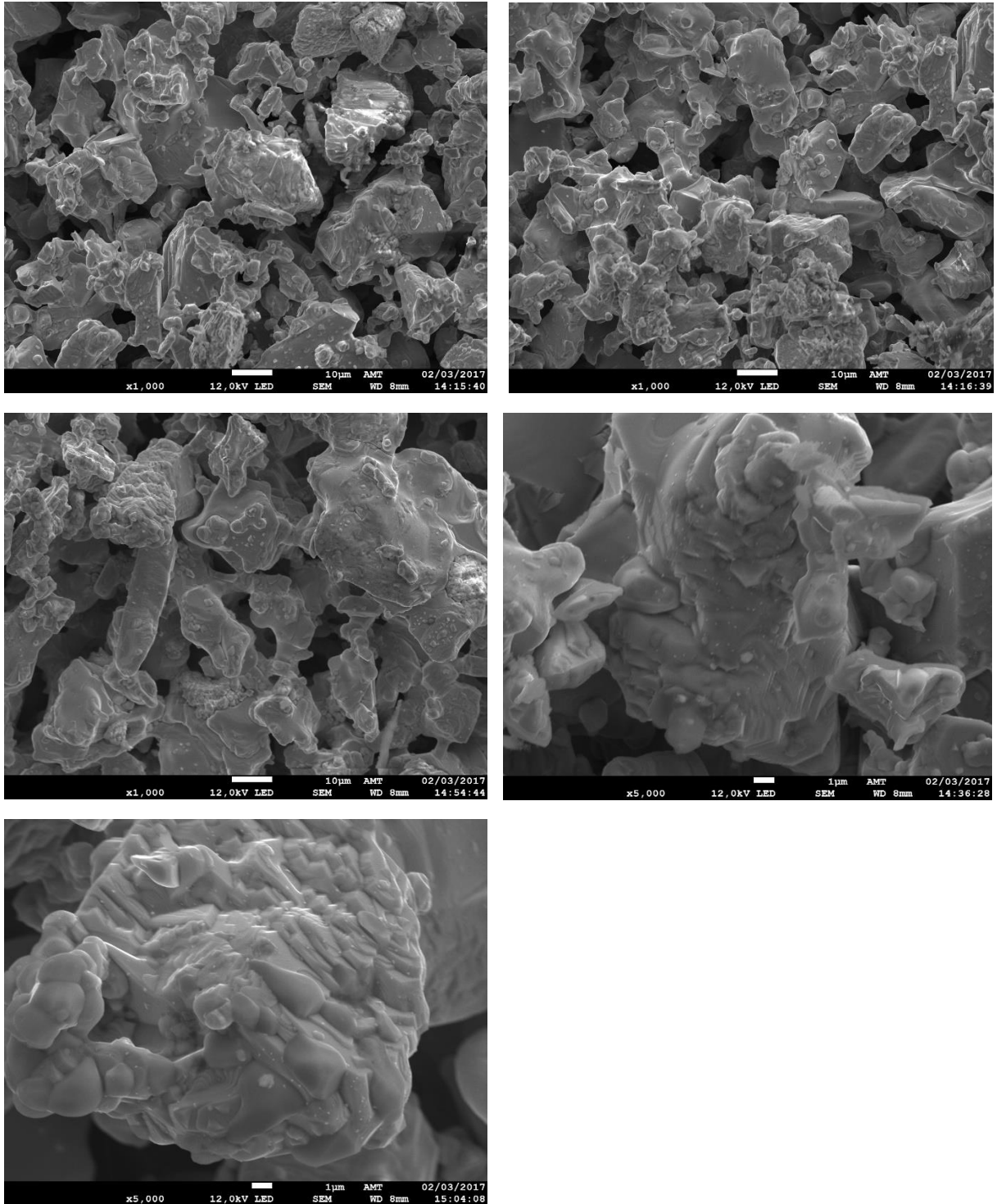


Figura 37 - Micrografias da amostra #1B preparada sob fluxo de oxigênio de 0,2cm³/s em diferentes regiões da amostra cerâmica.

A seguir, estão dispostas as imagens de MEV da amostra #3B.

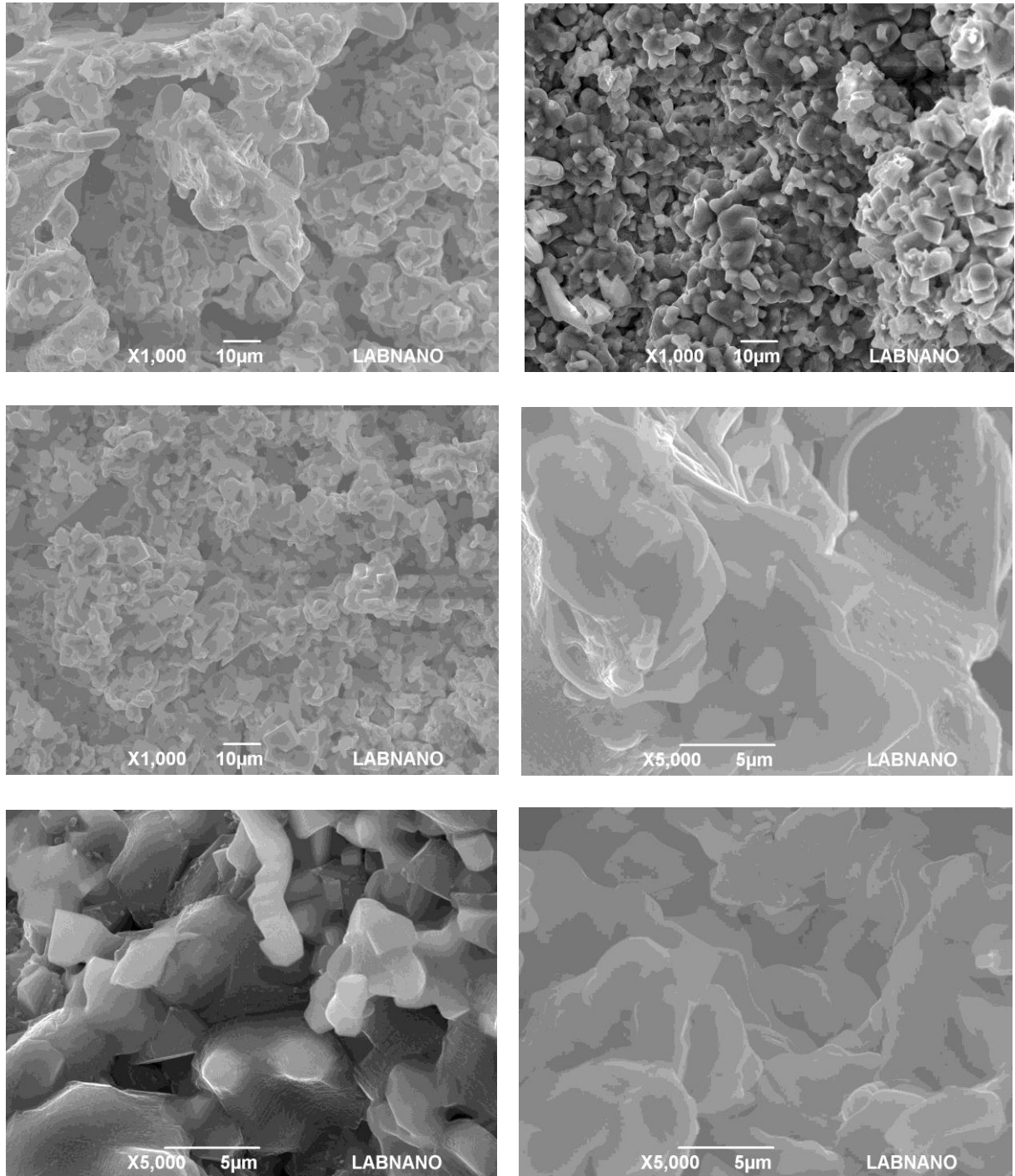


Figura 38 – Micrografias da amostra #3B preparada sob fluxo de oxigênio de $0,7\text{cm}^3/\text{s}$ em diferentes regiões da amostra cerâmica.

A.3 – CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DE JUNÇÕES

Através das várias imagens obtidas pelo MEV, utilizou-se o software ImageJ [93] para realizar as medições dos tamanhos de junções e uma tabela com esses dados foi gerada. Com isso, outro software foi utilizado, o Wolfram Mathematica 9.0 [94], com a finalidade de obter o tamanho médio das junções. Isto é, através do histograma gerado a função de densidade de distribuição Gamma foi ajustada. As linhas de comando são:

```
data = Import["Dados.dat", "List"]; (Importar os valores coletados)
lparams = FindDistributionParameters[data, GammaDistribution[α, β]]; (Parâmetros α
e β)
μ = Mean[GammaDistribution[α, β /. lparams]; (Média dos valores)
n = Length[data]; (Número total de dados da lista)
a = α /. lparams (Primeiro parâmetro da distribuição = α)
b = β /. lparams (Segundo parâmetro da distribuição = β)
δ = (((((μ * b)^2)/n) + ((0.005)^2))^0.5) (Cálculo da incerteza.)
```

As linhas de comando abaixo mostram como os gráficos serão exibidos sobrepostos:

```
Show[Histogram[data, {0, 5, 0.25}, "PDF", PlotRangePadding → Automatic], Plot[PDF
[GammaDistribution[α, β] /. lparams, x], {x, 0, 5}, PlotStyle → Thick, PlotLegends →
Placed[LineLegend[{"Distribuição Gamma"}, LegendMarkerSize → {35, 25}, LabelStyle →
{Bold, Gray, 15}], Center]], Frame → {{True, True}, {True, True}},
FrameLabel → {"Tamanho das Junções (μm)", "Frequência Relativa"}, LabelStyle →
Directive [Black, 14, Font Family → "Arial"]]
```

APÊNDICE B

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Trabalhos publicados em periódicos e anais de congressos internacionais:

- Hereby we certify that the work **Influence of heat treatment on the structure of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ superconducting ceramic**, submitted by **Rodolpho Santos Lepich**, Kelly Cordeiro Miranda, Janaína Simões Lima and Carlos Augusto Cardoso Passos was presented in Poster form by **Rodolpho Santos Lepich** at the XV Brazilian MRS Meeting, in Campinas-SP, from 25th to 29th of September 2016.
- We hereby certify that **Rodolpho Santos Lepich** attended the XV Brazilian MRS Meeting, in Campinas-SP, from 25th to 29th of September 2016.
- **Lepich, R. S.**; Lima, J. S.; Miranda, K. C.; Passos, C. A. C.; **Transição de estrutura cristalina da cerâmica supercondutora SmBaCuO** , p. 162-164. In: Anais do VII Encontro Científico de Física Aplicada [=Blucher Physics Proceedings, v.3 n.1]. São Paulo: Blucher, 2016. ISSN 2358-2359, DOI 10.5151/phypro-vii-efa039.