

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Fabricação e caracterização de fios supercondutores do  
sistema BSCCO pelo método *Powder-In-Tube* (PIT)**

ÉLTON JOSÉ DE SOUZA

ILHA SOLTEIRA – SP  
MARÇO/2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Fabricação e caracterização de fios supercondutores do sistema BSCCO pelo método *Powder-In-Tube* (PIT)**

ÉLTON JOSÉ DE SOUZA

**Orientador:** Prof. Dr. Cláudio Luíz Carvalho

Dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

**Área de conhecimento:** Física da matéria condensada.

ILHA SOLTEIRA – SP

MARÇO/2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

Souza, Élton José de.

S729f                      Fabricação e caracterização de fios supercondutores do sistema  
BSCCO pelo                      método *Powder-In-Tube* (PIT) / Élton José de  
Souza. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011  
    96 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade  
de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria  
Condensada, 2011

Orientador: Cláudio Luíz Carvalho

Inclui bibliografia

1. Supercondutor. 2. BSCCO. 3. Fios. 4. PIT. 5. Densidade de corrente.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

### CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO:** Fabricação e caracterização de fios supercondutores do sistema BSCCO pelo método Powder-In-Tube (PIT)

**AUTOR:** ÉLTON JOSÉ DE SOUZA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais  
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ISAIAS GONZAGA DE OLIVEIRA

Departamento de Física / Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Data da realização: 25 de março de 2011.

*Aos meus pais...*  
*Meus mentores e heróis.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a toda a minha família: Ailton (*in memoriam*) e Celina (pais), Éder, Gisele e Regiane (irmãos), tios, primos, padrinho, meus afilhados. Base de tudo e exemplo de vida.

Agradeço também aos professores do Departamento de Física e Química: Éder Pires de Camargo, Edinilton M. Cavalcante, Eudes B. Araújo, Hermes A. de Aquino, João Carlos S. Moraes, José A. Malmonge, Luiz F. Malmonge, KeizoYukimitu, Lizete M. Carvalho, Rafael Zadorosny, Walter K. Sakamoto, Washington P. Carvalho, Victor Solano, Newton Dias pelo apoio e confiança. Em especial ao professor Cláudio Luíz Carvalho, pela amizade, orientação do trabalho e por sempre estar presente.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos do curso de licenciatura em Física:

Diego Ferreira, Diego Encarnação, Danilo Silva, Gisele A. de Souza, Paulo Rebeque, Vivian Delmute, Ricardo Santim e Rodolfo Cruz. A todos os amigos da pós-graduação, em especial aos do Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM): Guilherme, João, Oswaldo, Gustavo. Aos amigos Gilberto, Elen Poliani, Elton Lima, Cícero, Rafael, Márcio, Fábio e Salmo. Também agradeço a Alexandra Taisa Pereira Gomes pela compreensão e pelo carinho amoroso ao longo do meu mestrado.

Aos funcionários da Biblioteca, secretaria do DFQ, Laboratório e Oficina da Física da UNESP de Ilha Solteira e aos colegas Pedro Suman e Tarek Fernandes, do LIEC – UNESP de Araraquara, registro aqui meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos amigos e familiares do Sítio em especial a região do São Félix, lugar onde cresci e aprendi que a humildade está acima de tudo.

Por fim, agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de estudo de mestrado.

## RESUMO

Com o surgimento da supercondutividade as pesquisas envolvendo aplicações desta, em especial no transporte de energia, obtiveram um avanço promissor ao longo dos anos. Assim, este trabalho objetivou a fabricação de fios supercondutores utilizando o método *Powder-In-Tube* (PIT), no qual foi inserido dentro de um tubo de prata o pó da cerâmica supercondutora do sistema BSCCO. Estudos preliminares foram feitos em pastilhas feitas com o mesmo material supercondutor e após alguns resultados foram confeccionados os fios supercondutores. Medidas de caracterização foram feitas dentre elas a difratometria de raios-X, medidas elétricas pelo método de quatro pontas e microscopia do tipo (FEG-MEV) equipado com EDS para determinar a morfologia e composição química dos elementos na amostra. Os resultados de difratometria de raios-X apresentaram a formação das fases desejadas do sistema BSCCO de diferentes concentrações dentre elas as fases Bi-2212 Bi-2223 e Bi-2234 contidas nas amostras sintetizadas. As medidas elétricas detectaram uma queda abrupta na resistência elétrica dos fios mostrando a faixa de transição supercondutora das amostras estudadas. As medidas de densidade de corrente com base no critério de corrente de  $1\mu\text{V}/\text{cm}$ , utilizadas nos fios confeccionados, foram obtidos valores da ordem de  $1,30 - 3,90$  ( $\text{KA}/\text{m}^2$ ). Nas imagens de microscopia vale ressaltar uma melhora na interação entre os grãos supercondutores nas amostras submetidas a um maior tempo de sinterização e também foi possível verificar e analisar através da extrusão a compactação do pó cerâmico dentro do tubo de prata. O EDS detectou a composição química dos elementos nas amostras bem como a concentração das fases em determinadas regiões analisadas.

**Palavras chave:** Supercondutor. BSCCO. Fios. PIT. Densidade de corrente.

## ABSTRACT

With the emergence of superconductivity research involving applications of this, particularly in the transport of energy, had a promising advance over the years. This study aims to manufacture superconducting wires using the method Powder-In-Tube (PIT), which was inserted inside a tube of silver powder of superconducting ceramic BSCCO system. Preliminary studies were done on pellets made with the same superconducting material, and after some results were prepared the superconducting wires. Characterization measurements were made among them the X-ray diffraction, electrical measurements by the method of four points and type of microscopy (FEG-SEM) equipped with EDX to determine the morphology and chemical composition of the elements in the sample. The results of X-ray diffraction showed the formation of the desired phases for this type of superconductor, ie the BSCCO system between them was possible to determine the Bi-2212 phase, Bi-2223 and Bi-2234 contained in the synthesized samples. The electrical measurements have detected a sudden drop in electrical resistance of the wires showing the range of superconducting transition with good accuracy. It was possible to perform the calculation of current density in the wires made based on a criterion of  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  were obtained and values of around 1,30– 3,90 (KA/m<sup>2</sup>). The values are consistent with the specifications of the samples and within the limits of our research. In microscopy images is noteworthy improvement in the interaction between the superconducting grains in samples submitted to a higher sintering time and it was possible to verify and analyze the compaction of ceramic powder into silver tube through the extrusion process. The EDX detected the chemical composition of the elements in the samples in a qualitative way

**Keywords:** Superconductor.BSCCO.Wires.PIT.Current density.



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 2: Divisão dos fios com os respectivos comprimento das amostras após o corte. .... - 44 -
- Tabela 3: Valores dos tratamentos térmicos para sinterização que foram submetidos as pastilhas supercondutoras de BSCCO. .... - 44 -
- Tabela 4: Valores da Tc das pastilhas -A1, -A2 e -A3. .... - 60 -
- Tabela 5: Parâmetro das amostras utilizado para o cálculo da densidade de corrente de acordo com o critério de 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$ . .... - 63 -
- Tabela 6: Valores encontrados para a tensão com base no critério de 1 ( $\mu\text{V}/\text{cm}$ ). .... - 64 -
- Tabela 7: Porcentagem em massa e atômica da amostra Am1(1) referente à região 2. - 75 -
- Tabela 8: Composição química dos elementos da amostra supercondutora. .... - 75 -
- Tabela 9: Cálculo estequiométrico da quantidade atômica da amostra Am1(2) na região\_1 e na região\_2 utilizando os elementos da fase Bi-2223. .... - 77 -
- Tabela 10: Cálculo estequiométrico da quantidade atômica da amostra Am3(2) na região\_1, na região\_2 e região\_3 bem como a amostra Am3(3) na região\_1 utilizando os elementos da fase 2223. .... - 78 -

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Valor encontrado para a resistividade do mercúrio com temperatura crítica por volta de 4,2K.....- 16 -
- Figura 2: Formação correspondente aos pares de Copper. (a) e (b) indica a formação dos pares enquanto em (c) temos a interação quase que completa dos pares de Copper.....- 18 -
- Figura 3: Evolução cronológica da temperatura crítica e os respectivos sistemas supercondutores .....- 20 -
- Figura 4: Comportamento de uma material submetido a um campo magnético em um estado condutor normal (esquerda) e em um estado supercondutor (direita).- 23 -
- Figura 5: Curvas característica para o comportamento dos supercondutores do tipo I e II submetidos a um campo externo .....- 25 -
- Figura 6: Célula unitária da perovskita .....- 26 -
- Figura 7: Modelo estrutural do BSCCO. Em a) temos a fase Bi-2212 enquanto em b) a fase Bi-2223.....- 27 -
- Figura 8: Representação do movimento dos elétrons dentro de um condutor.....- 29 -
- Figura 9: Esquema utilizado para calcular a densidade de corrente (J) em fios. Basta dividir a corrente que atravessa uma determinada área da seção transversal do fio.....- 30 -
- Figura 10: Diagrama esquemático para o processo de preparação da solução precursora.....- 35 -
- Figura 11: Esquema dos tratamentos térmicos de calcinação utilizada para o preparo da cerâmica. Desde TA (Temperatura ambiente) até 400°C/6h retornando a TA.....- 36 -
- Figura 12: Foto do tubo de prata fabricado pelo ourives. ....- 37 -
- Figura 13: Esquema ilustrando o molde de grafite utilizado para a confecção do cilindro de prata. ....- 37 -
- Figura 14: Imagem do Tubo de prata.....- 38 -
- Figura 15: Processo de fabricação de fios pelo método (PIT). Na etapa 1 é adicionado o pó supercondutor dentro da matriz de prata. Em seguida, na etapa 2 estão apresentados o modelo das peças para extrusão. Na etapa 3 ocorre a compactação do pó dentro do tubo gerando ao final desses processo um fio supercondutor.....- 39 -
- Figura 16: Imagem das peças confeccionadas para realização do processo de extrusão. Em azuis peças guias para no momento da extrusão não entortar o fio. A peça alaranjada tem formato cônico para reduzir o diâmetro do fio e

compactar o pó. Em verde, o suporte onde o fio ficará preso após terminar as etapas de extrusão. Ao lado aparece o esquema da prensa hidráulica utilizada. ....	- 41 -
Figura 17: Peças torneadas com formato cônico para auxiliar no processo de extrusão. Os furos correspondentes são 4mm (a), 3,5mm (b) e 3 mm (c). ....	- 42 -
Figura 18: Montagem completa do sistema utilizada para o processo de extrusão do fio.....	- 42 -
Figura 19: Foto de um fio supercondutor sinterizado a 835°C/10h.....	- 43 -
Figura 20: Foto de um fio supercondutor recortado em pedaços menores.....	- 44 -
Figura 21: Esquema do processo de sinterização com diferentes tratamentos térmicos nas pastilhas de BPSCCO. ....	- 45 -
Figura 22: Esquema do forno utilizado para a sinterização dos fios BSCCO/Ag. ....	- 45 -
Figura 23: Esquema montado para fazer a caracterização elétrica nos fios usando o método de quatro pontas. (A) Montagem da amostra em porta amostra. ....	- 47 -
Figura 24: Arranjo para medidas de quatro pontas com corrente contínua. S indica o espaçamento entre as pontas dos eletrodos. i é a corrente aplicada nos terminais externos enquanto V é a tensão lida nos terminais internos ....	- 47 -
Figura 25: Imagem do painel de controle do programa desenvolvido para obtenção de uma curva característica R x T.....	- 49 -
Figura 26: Esquema do sistema utilizado para determinar a dependência da resistência elétrica com a temperatura dos fios obtidos .....	- 50 -
Figura 27: Imagem do painel de controle do programa desenvolvido para obtenção de uma curva característica V x I.....	- 51 -
Figura 28: Esquema utilizado para análise no FEG-MEV. Imagem vista da parte de cima.....	- 53 -
Figura 29: Difratograma de raios-X apresentando diferentes tratamentos térmicos de uma mesma amostra. Na parte superior observam-se picos mais acentuados e com menor nível de ruído se comparado com o difratograma da parte inferior.....	- 55 -
Figura 30: Difratograma de raios-X da pastilha sinterizada a 810°C/100horas referente à amostra -A1 com as respectivas fases supercondutoras formadas. ....	- 56 -
Figura 31: Difratograma da pastilha sinterizada a 835°C/10horas com as respectivas fases supercondutoras formadas. ....	- 57 -
Figura 32: Difratograma da pastilha sinterizada a 835°C/50horas com as respectivas fases supercondutoras formadas. ....	- 58 -
Figura 33: Gráfico apresentando a faixa de transição supercondutora das pastilhas - A1, -A2 e -A3 com diferentes temperaturas e tempos de sinterização. ....	- 59 -

Figura 34: Representação da transição supercondutora nas amostras do Fio_1 tratada termicamente a 835°C/10 horas.....	- 61 -
Figura 35: Representação da transição supercondutora para as amostras do Fio_2 tratada termicamente a 835°C/50 horas.....	- 62 -
Figura 36: Esquema destacando os parâmetros da amostra (Fio supercondutor)...	- 63 -
Figura 37: Gráfico característico para obtenção da corrente crítica da amostra_F1.-	65
-	
Figura 38: Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra_F1.1.....	- 66 -
Figura 39: Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra_F1.2.....	- 66 -
Figura 40: Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra_F2.....	- 67 -
Figura 41: Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra_F2.1.....	- 68 -
Figura 42: Curva característica V x I do Fio_1 submetido a diferentes temperaturas.-	69
-	
Figura 43: Curva característica V x I do pedaço do Fio_2 submetido em diferentes temperaturas.....	- 70 -
Figura 44 : Micrografias do pedaço do Fio_1 e do Fio_2. Os fios foram submetidos a diferentes tempos de sinterização nos tratamentos térmicos (a) Fio_1 sinterizado a 835°C/10h e (b) Fio_2 sinterizado a 835°C/50h. ....	- 71 -
Figura 45: Micrografias das amostras do Fio_1 e do Fio_2. As imagens (a) e (b) teve um aumento de x1000 e as imagens (c) e (d) foi aumentada x5000. ....	- 72 -
Figura 46: Micrografia das interfaces entre o material supercondutor e a parede de prata do Fio F1(a) e do Fio F2 (b). ....	- 73 -
Figura 47: Análise de EDS feito em uma região pedaço do Fio_1. ....	- 74 -
Figura 48: EDS dos elementos na região 1 em (a) e na região 2 (b) da figura 47. ...	- 74 -
Figura 49: Micrografia destacando o EDS das regiões 1 e 2 na amostra Am1(2)....	- 76 -
Figura 50: EDS dos elementos das regiões 1 e 2 da figura 49.....	- 76 -
Figura 51: As maiores concentrações de cobre se encontram nas regiões mais escuras. Região 3 (a) e região 1 (b).....	- 77 -
Figura 52: Os EDS a, b e c são referentes à amostra Am3(2), enquanto o difratograma d é referente à amostra Am(3)3. ....	- 79 -
Figura 53: Interface entre a parede de prata e a amostra supercondutora. ....	- 79 -

## SUMÁRIO

1. Motivação e justificativas .....	- 14 -
2. Introdução.....	- 15 -
2.1. Histórico.....	- 15 -
2.2. Evolução dos materiais e das teorias sobre a supercondutividade .....	- 16 -
2.3. Fios e fitas supercondutoras.....	- 21 -
2.4. Princípios da supercondutividade .....	- 22 -
2.5. A estrutura cristalográfica dos supercondutores.....	- 25 -
2.6. Estrutura BPSCCO .....	- 26 -
3. Propriedades elétricas em um fio convencional e em um fio supercondutor .....	- 28 -
4. Procedimentos experimentais.....	- 32 -
4.1. Preparação da cerâmica BPSCCO .....	- 32 -
4.1.1. Preparação da solução precursora .....	- 33 -
4.2. Preparação do tubo de prata.....	- 36 -
4.3. Preparação do fio supercondutor BSCCO .....	- 39 -
4.3.1. Extrusão do fio.....	- 40 -
4.4. Tratamento térmico nas pastilhas .....	- 44 -
4.5. Caracterização dos fios BSCCO .....	- 46 -
4.5.1. Difração de Raios-X.....	- 46 -
4.5.2. Medidas elétricas .....	- 46 -
4.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG - MEV) .....	- 52 -
5. Resultados e discussão .....	- 54 -
5.1. Difração de raios-X .....	- 54 -
5.2. Medidas elétricas .....	- 58 -
5.2.1. Caracterização Elétrica: Medidas de R x T .....	- 58 -
5.2.2. Caracterização Elétrica: Medidas de V x I .....	- 62 -
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura FEG-MEV .....	- 71 -
5.3.1. Medidas de EDS .....	- 73 -

6. Conclusões.....	- 80 -
7. Referências .....	- 82 -
8. Apêndice.....	-89-
8.1. Apêndice A: Cálculos estequiométricos dos reagentes .....	-89-
8.1.1. Carbonatos .....	- 89-
8.1.2. Ácido cítrico .....	-91 -
8.1.3. Etileno Glicol.....	-92-
8.2. Apêndice B: Método da derivada para determinação da Tc.....	-92-
8.3. Apêndice C: Cálculos estequiométricos para encontrar a composição química na análise de EDS .....	- 93-

## **1. Motivação e justificativas**

A demanda de setores da tecnologia como, por exemplo, energético e de transporte, requerem materiais de alto desempenho supercondutor<sup>[3]</sup>. Entre os materiais supercondutores mais estudados, a cerâmica supercondutora do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O é uma das mais utilizadas em pesquisa. Desde o seu descobrimento até hoje, muitos estudos com este material envolvendo transporte de energia foram desenvolvidos<sup>[1,2]</sup>.

Assim, o objetivo deste trabalho foi a fabricação de fios supercondutores de sistema supercondutor, o BSCCO, dopado com Pb e revestido com prata, para posteriores caracterizações, com enfoque de investigar algumas propriedades; dentre elas e uma das mais principais a densidade de corrente de transporte deste material.

## 2. Introdução

Os estudos de materiais supercondutores representam atualmente uma linha de pesquisa promissora. Em termos de aplicabilidade tecnológica esses materiais fornecem suporte para que possamos explorar as propriedades físicas destes devido à importância em diversas áreas, tais como: médica, eletrônica, transporte e magnética<sup>[3,4]</sup>.

Existem atualmente vários sistemas supercondutores em estudos, desde os de baixa temperatura crítica (LTS), bem como os de alta temperatura crítica (HTS). Neste trabalho vamos abordar um HTS em especial os à base de bismuto (Bi-Sr-Ca-Cu-O) por ser ele uns dos mais estudados e mais utilizados quando o assunto é aplicações tecnológicas.

### 2.1. Histórico

A supercondutividade foi descoberta pelo físico holandês Heike Karmeling Onnes<sup>[5]</sup> em 1911, em decorrência do estudo que este pesquisador havia feito em baixas temperaturas em especial na liquefação do hélio, ou seja, obtenção do hélio líquido em 1908<sup>[6]</sup> que lhe rendeu mais tarde em 1913 o prêmio Nobel de física. Na época, Onnes estava pesquisando as propriedades de diversos metais em temperaturas baixas e percebeu em suas medidas elétricas, que quando mergulhava suas amostras no hélio líquido, cuja temperatura está na faixa de 4,2 Kelvin, as mesmas tinham sua resistência elétrica diminuída rapidamente, chamando este fenômeno de supercondutividade. Essa queda abrupta na resistência está associada a uma determinada temperatura conhecida como temperatura crítica ( $T_c$ ) que é a temperatura de transição de fase condutora para supercondutora de um determinado material supercondutor.

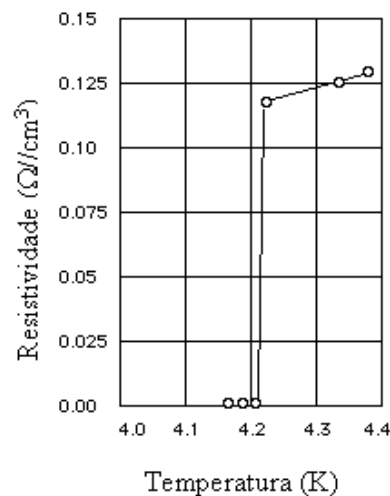
Um dos primeiros materiais supercondutores identificado por Onnes foi o mercúrio (Hg) e foi com este material que o fenômeno foi descoberto em 1911, e este tinha um grau de pureza extremamente elevado. Onnes acreditava na época que quanto mais puro o material, menor resistência elétrica ele ofereceria<sup>[7]</sup>. A uma temperatura de ~4,22 Kelvin a resistividade deste material



caía próximo de zero como pode ser observado na Figura 1. Vale destacar que o valor da resistência deste material foi tão baixa, da ordem de  $< 10^{-6} \Omega$ , que este valor acabou sendo convencionando como zero<sup>[7]</sup>.

Com o passar do tempo, outros materiais supercondutores estão sendo descobertos com valores diferenciados e expressivos em sua  $T_c$ , como será discutido a seguir a sua evolução e os principais descobridores.

**Figura 1:** Valor encontrado para a resistividade do mercúrio com temperatura crítica por volta de 4,2K<sup>[7]</sup>.



(FUJITA, S; GODOY, 2003)

## 2.2. Evolução dos materiais e das teorias sobre a supercondutividade

Além do teste com o mercúrio, outros elementos, como o chumbo Pb, nióbio Nb foram quase que contemporâneo com o mesmo, porém com  $T_c$  diferentes<sup>[8]</sup>. Este último elemento merece destaque já que vários estudos envolvendo este material foram realizados, ou seja, o Nb foi amplamente estudado pela facilidade de dopagem deste elemento com outros aumentando de forma considerada, para época, o valor da  $T_c$  destes materiais e outros estão indicados na tabela1.

**Tabela 1:** Evolução da temperatura crítica de alguns supercondutores ao longo dos anos<sup>[6]</sup>

Material	$T_c$ (K)	Year
Hg	4.1	1911
Pb	7.2	1913
Nb	9.2	1930
NbN <sub>0.96</sub>	15.2	1950
Nb <sub>3</sub> Sn	18.1	1954
Nb <sub>3</sub> (Al <sub>3/4</sub> Ge <sub>1/4</sub> )	20–21	1966
Nb <sub>3</sub> Ga	20.3	1971
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2	1973
Ba <sub>x</sub> La <sub>5-x</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>y</sub>	30–35	1986
(La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4-δ</sub> at 1 GPa	52	1986
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	95	1987
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	110	1988
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	125	1988
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub> at 7 GPa	131	1993
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	133	1993
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub> at 25 GPa	155	1993
Hg <sub>0.8</sub> Pb <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	133	1994
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub> at 30 GPa	164	1994

(BUCKEL, W.; KLEINER, R,2004)

Algumas teorias foram propostas para explicar o fenômeno da supercondutividade. Uma das primeiras teorias tinha um caráter fenomenológico. Esta teoria foi formulada pelos físicos holandeses Gorter e Casimir em 1934<sup>[9]</sup>. Ela explicava o efeito supercondutor devido à presença de fluídos na amostra, ou melhor, devido à influência de dois fluídos um supercondutor e outro normal ocasionando então a passagem entre os estados supercondutor e normal.

Logo em seguida, em 1935 dois irmãos Heinz e Fritz London embasados nas teorias de Gorter e Casimir e em um dos principais efeitos da supercondutividade, o efeito Meissner que será discutido adiante, propuseram uma teoria ou um conjunto de equações que ficaram conhecidas como equações de London<sup>[4]</sup>. Vale destacar nesta teoria um parâmetro importante descoberto por eles que foi sem dúvida a capacidade de um campo magnético penetrar em uma amostra supercondutora, chamando este parâmetro de profundidade de penetração de London ( $\lambda_L$ ) equacionado por:

$$\lambda_L = \left( \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Dados que:

$m$  é a massa efetiva do elétron

$\mu_0$  permeabilidade do vácuo

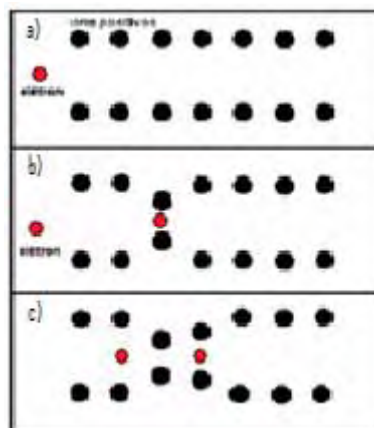
$n_s$  densidade de elétrons supercondutores

e carga do elétron.

Passados quinze anos, em 1950, dois físicos, Ginzburg e Landau propuseram uma nova teoria fundamentada na teoria da mecânica quântica para explicar o efeito da supercondutividade. Essa teoria forneceu alguns parâmetros importantes como podemos destacar o comprimento de coerência ( $\xi$ ) e o parâmetro de ordem ( $K$ ).

Depois de várias tentativas para explicar o efeito da supercondutividade nestes materiais, em 1957 foi formulada uma teoria conhecida como teoria BCS, cujo nome se referencia a seus descobridores os físicos John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer, os quais foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 1972<sup>[5,7,8-10]</sup>. Essa teoria conseguia explicar o fenômeno da supercondutividade em materiais que não ultrapassasse uma temperatura crítica de 30 Kelvins, conhecidos como supercondutores de baixa temperatura crítica, assim, ela se baseava no fato de que a supercondutividade acontecia devido à forte interação dos elétrons com a rede do material, no qual dois elétrons seriam fracamente ligados entre si, formando os pares de Cooper como indica a Figura.

**Figura 2:** Formação correspondente aos pares de Cooper. (a) e (b) indica a formação dos pares enquanto em (c) temos a interação quase que completa dos pares de Cooper<sup>[10]</sup>.



(TORSONI, G. B, 2008)

Para entender a Figura, basta pensar em uma rede cristalina com íons positivos (bolas pretas) e dois elétrons viajando sobre esta rede, (bolas vermelhas). Nesta rede pode ocorrer uma ligeira distorção provocada pela atração coulombiana entre os elétrons e os íons situados nas suas vizinhanças imediatas (os íons se deslocam de sua posição de equilíbrio). Sendo assim, a densidade de cargas positivas próximas aos elétrons torna-se maior do que a densidade das cargas positivas mais afastadas. Com isso, a rede cristalina deverá sofrer um processo de relaxação emitindo um fônon com uma frequência característica. Caso outro elétron “veja” a rede distorcida antes do retorno dos íons a posição normal na rede (por serem partículas pesadas, os íons possuem uma inércia maior que os elétrons, demorando certo tempo para retornar a posição original) eles serão atraídos por esse excesso de polarização de cargas positivas, esta atração poderá superar a repulsão coulombiana entre os elétrons, produzindo, portanto, uma atração efetiva entre eles, formando assim os pares de Cooper. Assim, esses pares se deslocam ao longo da rede cristalina desde que o sistema esteja submetido em um campo elétrico.

Até meados da década de 1970, como pode ser observado na tabela 1, estudos envolvendo o nióbio ou ligas com este elemento tiveram significativa evolução tanto na descoberta de novos materiais como também no aumento da temperatura crítica desses novos materiais.

Em 1986 Berdnorz e Müller<sup>[11]</sup> descobriram os supercondutores de alta temperatura crítica (HTS), que deu a esses pesquisadores em 1987 o prêmio Nobel. O material descoberto era composto de elementos como La-Ba-Cu-O com uma temperatura crítica em torno de ~ 30K a 35K. Mais tarde Maeda<sup>[9]</sup> observou que Late substituiu o (Sr) pelo (Ba) fez elevar a  $T_c$  deste material para ~42,5K.

No ano de 1987 Wu e colaboradores descobriram um material supercondutor cuja temperatura de transição ultrapassava a temperatura do nitrogênio líquido, acima de 90K para o sistema Y-Ba-Cu-O<sup>[1,4]</sup>.

No final de 1987, Maeda et.al descobriram um composto formado pelos elemento Bi-Sr-Ca-Cu-O, no qual, sua  $T_c$  ultrapassava em ~15K sobre o material descoberto por Wu. O estudo deste novo material publicado em janeiro de (1988)<sup>[11]</sup> tinha uma  $T_c$  em torno de ~105K e ao contrário dos outros elementos,

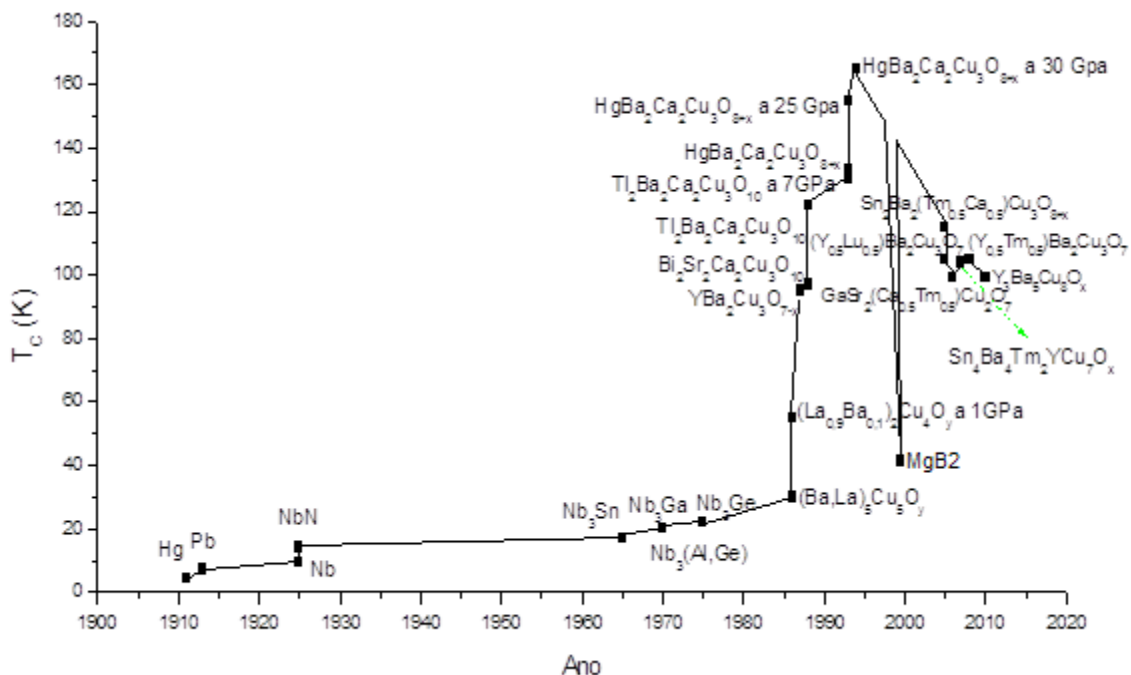
observou-se que este material não possui um elemento terra rara em sua estrutura, já que até então os HTS possuíam tais elementos em suas estruturas. Este composto vai ser o referencial em nossa pesquisa, pois se trata de um material bastante promissor.

Em 2001 um novo material supercondutor despontou, o diboreto de magnésio ( $MgB_2$ ), este material descoberto por Nagamatsu e seus colaboradores<sup>[12]</sup> evidencia um composto intermetálico que apresenta a maior  $T_c$  dentre esses materiais. Vale destacar ainda a possibilidade de armazenamento de altos campos críticos neste material sem falar no baixo custo na síntese deste produto<sup>[6,7]</sup>.

Recentemente, uma nova classe de materiais vem sendo estudada, os chamados pnictídeos descoberto em 2008 pelo grupo de Hideo Hosono<sup>[13]</sup>. Estes compostos a base dos elementos (Fe-As) mais terra rara e oxigênio em sua composição, cuja estrutura é do tipo perovskita quando dopado com flúor, este material apresenta o surgimento da fase supercondutora<sup>[14]</sup>.

Resumidamente, a evolução de alguns materiais supercondutores pode ser observada na figura 3 em que ilustra a evolução da  $T_c$  desses ao longo dos anos.

**Figura 3:** Evolução cronológica da temperatura crítica e os respectivos sistemas supercondutores<sup>[15]</sup>



(TYPE 2 Superconductors, 2011)

Desde o surgimento da supercondutividade até hoje, há um vasto campo no qual este fenômeno pode ser utilizado como destacado na introdução. Existe ainda uma motivação muito grande referente ao transporte de passageiros, ou seja, os Maglevs que são trens de alta velocidade que flutuam ao longo de trilhos e, seu deslocamento é devido a fenômenos magnéticos que estão associados a efeitos da supercondutividade<sup>[4]</sup>.

De um modo geral, os supercondutores podem ser utilizados em diferentes campos da tecnologia. Assim, neste trabalho foi destacado um estudo de adquirir um conhecimento na arte de se fazer fios supercondutores verificando, particularmente, o comportamento elétrico dos fios.

No atual estágio de desenvolvimento tecnológico é desejável a obtenção de fios que possam desempenhar com eficiência suas finalidades seja no transporte de energia ou até mesmo para confecção de aparelhos de ressonância magnética. Portanto, aplicar os supercondutores na forma de fios passou a ser um desafio e uma solução aos anseios tecnológicos de tal forma que as características deste material devem ser exploradas e também compreendidas com maiores propriedades.

### **2.3. Fios e fitas supercondutoras**

Um dado importante que merece atenção está relacionado à confecção de fios supercondutores. Em 1962, foi desenvolvido o primeiro fio supercondutor para fins comerciais. Este era composto de uma liga de nióbio-titânio e foi desenvolvido por pesquisadores da Westinghouse uma empresa norte americana<sup>[16]</sup>.

A fabricação de fios utilizando à matriz BSCCO se deu logo após a descoberta deste elemento em 1988. Primeiramente foi utilizado o sistema Bi-2212 para desenvolver tais fios e este foi o primeiro supercondutor HTS na fabricação de fios. As fases Bi-2212 e Bi 2223 foram as mais utilizadas na confecção de fios supercondutores por eles apresentarem as maiores  $T_c$  e além do mais por suportarem maiores armazenamento de campos magnéticos.

Existem várias maneiras de confeccionar um fio supercondutor, tais como, Método de Tubo contínuo (CTFF), Método do Bronze (Difusão sólida),

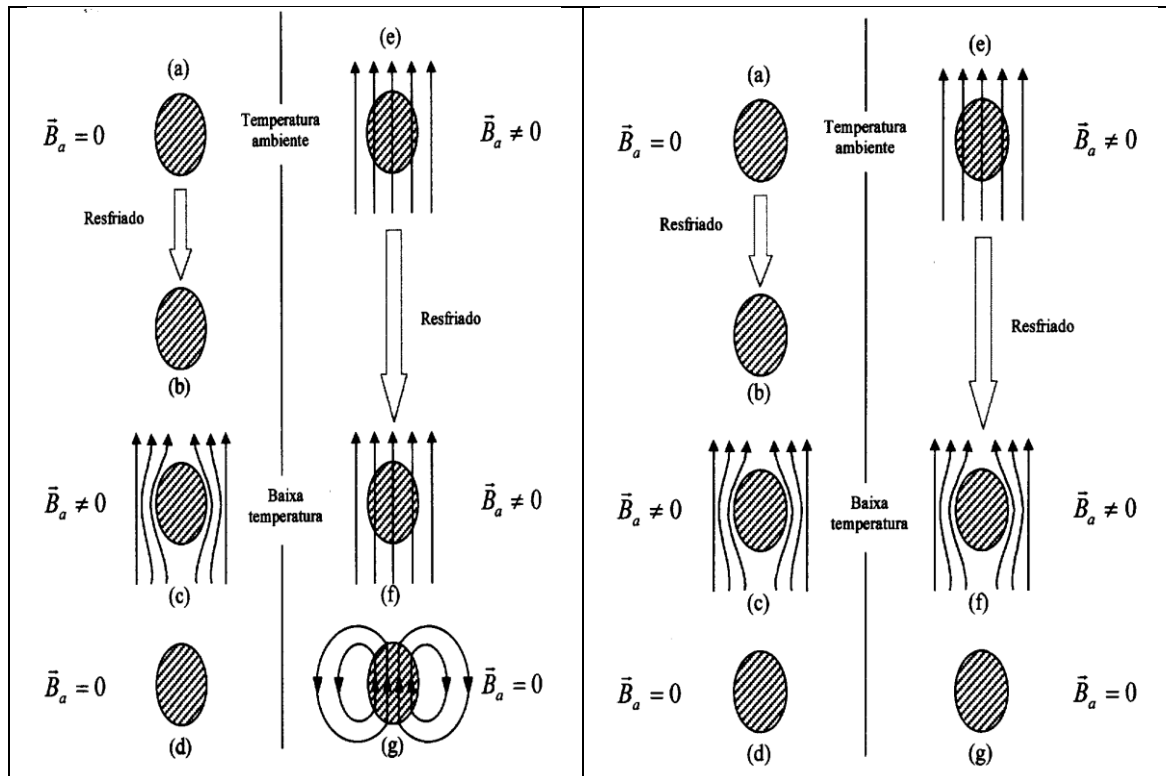
Forjamento Rotativo, e dentre eles um dos principais meios de confeccionar fios supercondutores é o método PIT. No decorrer deste trabalho detalharemos com maior propriedade a respeito deste método.

Além da fabricação de fios, outro fator importante é a fabricação de fitas supercondutoras. Tais fitas têm uma capacidade de armazenamento de corrente superior aos dos fios devido às alterações que podem ser feitas nas estruturas. Na maioria das vezes se faz um fio e depois utilizando um processo de calandragem é produzida uma fita. Basicamente, ambas as estruturas são semelhantes diferenciando apenas na forma do objeto final.

## **2.4. Princípios da supercondutividade**

Um material é classificado como supercondutor quando este apresenta duas características básicas. Uma está relacionada com a perda da resistência elétrica a baixa temperatura e a segunda ao fenômeno conhecido como diamagnetismo perfeito. Este último diz que quando um material está sendo resfriado com um campo magnético aplicado, em uma determinada temperatura ao passar do estado condutor para o supercondutor, neste instante, verifica-se que as linhas de campo não penetram mais no material supercondutor, como pode ser observado na Figura 4. Assim, um material que não apresente linhas de fluxo resultante em seu interior quando um campo magnético é aplicado é chamado de diamagneto perfeito, lembrando que materiais diamagnéticos são aqueles que quando submetidos a um campo magnético ele “responde” com um campo magnético contrário.

**Figura 4:** Comportamento de uma material submetido a um campo magnético em um estado condutor normal (esquerda) e em um estado supercondutor (direita)<sup>[17,18]</sup>.



(OSTERMAN, F.; FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, C. J. H,1998)

Observa-se na situação da Figura 4 (lado esquerdo), que o estado de magnetização de um material condutor normal, não está unicamente determinado pelas condições externas, já que em (c) e (f) teoricamente a amostra está sendo submetida a um mesmo valor de campo bem como uma mesma temperatura, mas fica evidente que o estado de magnetização da amostra é diferente, pois em um caso as linhas de campo não penetram no material e na outra situação quando submetida ao mesmo campo magnético as linhas de campo penetram no material.

No supercondutor, o estado de magnetização vai depender somente dos valores de campo aplicado e da temperatura que é diferente da situação dos condutores, os quais dependem de uma sequência para uma amostra se auto magnetizar. Neste estágio, as linhas de indução da amostra são expulsas do material como na situação (c) e (f), lado direito da Figura, tornando nulo o campo magnético em seu interior, pelo aparecimento de uma corrente de blindagem. Este fenômeno também pode ser chamado de Efeito Meissner-



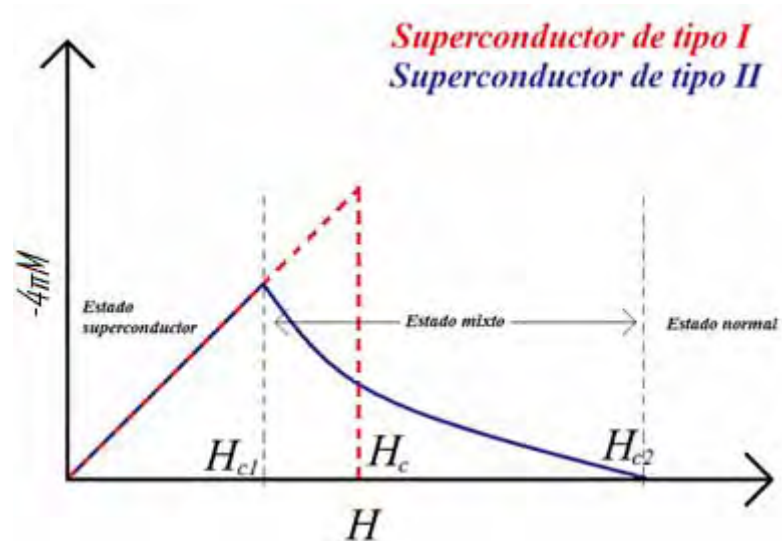
Ochsenfeld descoberto por estes dois cientistas alemães no ano de 1933<sup>[2,19]</sup>. O interessante deste efeito é que com base nele, podemos classificar os materiais supercondutores como sendo do tipo I e tipo II.

Materiais do Tipo I são os conhecidos por possuírem um campo crítico ( $H_c$ ) com baixo valor, lembrando que campo crítico está relacionado com o valor máximo que uma amostra suporta até a quebra da supercondutividade pela influência de um campo externo aplicado<sup>[1,13,15]</sup>. Essa categoria está representada por materiais composto apenas por um único elemento químico<sup>[1,18,20]</sup>.

Os materiais supercondutores do Tipo II, diferentemente do Tipo I, possuem dois  $H_c$ , comumente chamados de  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ . Estes materiais podem suportar um campo magnético externo mais elevado, fato este que evidencia uma das vantagens dos supercondutores do Tipo II. Ao contrário do Tipo I esses materiais são formados por ligas metálicas, cerâmicas, entre outros e as exceções são os metais puros, Vanádio (V), Tecnécio (Tc) e Nióbio (Nb)<sup>[20]</sup>.

Analisando a Figura5, fica evidente as curvas características onde encontramos esses materiais os do tipo I e tipo II. Na curva pontilhada, observamos que à medida que aumentamos o campo externo, as “linhas de campo”, não penetram no material até certo valor limite. Neste valor de ( $H_c$ ), a amostra passa do estado supercondutor para o condutor diretamente. Já a curva contínua destaca os supercondutores do tipo II. Inicialmente, a curva se assemelha aos supercondutores do tipo I. A penetração ocorre para valores entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ . A partir de  $H_{c1}$ , note que o campo aplicado externamente passa a penetrar na amostra lentamente até um valor  $H_{c2}$  lembrando que neste intervalo entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  a amostra apresenta estados supercondutores e normais, ocasionando sua quebra no valor  $H_{c2}$ . O intervalo entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  é conhecido como estado de vórtice ou estado misto<sup>[1,8,13-16]</sup>.

**Figura 5:** Curvas características para o comportamento dos supercondutores do tipo I e II submetidos a um campo externo<sup>[21]</sup>

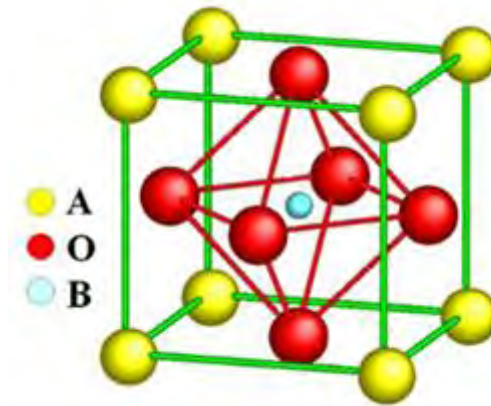


(MAGNETIZACIÓN SEGÚN el tipo de superconductor.pngv,2010)

## 2.5. A estrutura cristalográfica dos supercondutores

Os materiais supercondutores mais importantes, tais como BSCCO, YBCO, pnictides entre outros apresentam esse tipo de estrutura cristalina conhecida como perovskita, nome vindo do composto titanato de cálcio. A fórmula molecular deste composto é  $(CaTiO_3)^{[22]}$ . Vale destacar que, outras propriedades físicas da estrutura perovskita são relevantes, tais como ferromagnetismo, ferroeletricidade entre outras<sup>[4,25]</sup>. Uma célula unitária característica típica da estrutura perovskita pode ser observada na Figura 6.

**Figura 6:** Célula unitária da perovskita<sup>[23]</sup>.



(PEROVSKITA, 200?)

De acordo com a literatura a estrutura da Figura 6 (a), os átomos A e B são cátions metálicos e o O são ânions não metálicos <sup>[25]</sup>, no qual A pode ser monovalente, divalente e trivalente e o átomo B trivalente, tetravalente ou pentavalente.

Os supercondutores óxidos, em especial à base de bismuto têm uma estrutura conhecida como Ruddlesden-Popper que são alternâncias nos blocos perovskita com blocos de sal<sup>[24]</sup>. Esta alternância na estrutura acontece nos planos com os cátions dos elementos estrôncio e cálcio ( $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ), juntamente com os ânions de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) gerando uma estrutura perovskita com fórmula generalizada do tipo  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ , e com isso o sal pode ser formado pelas camada dos elementos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[27]</sup>. Vale destacar ainda que a estrutura desses materiais tem características anisotrópicas, ou seja, o crescimento favorecido em uma determinada direção<sup>[16,21,28]</sup>.

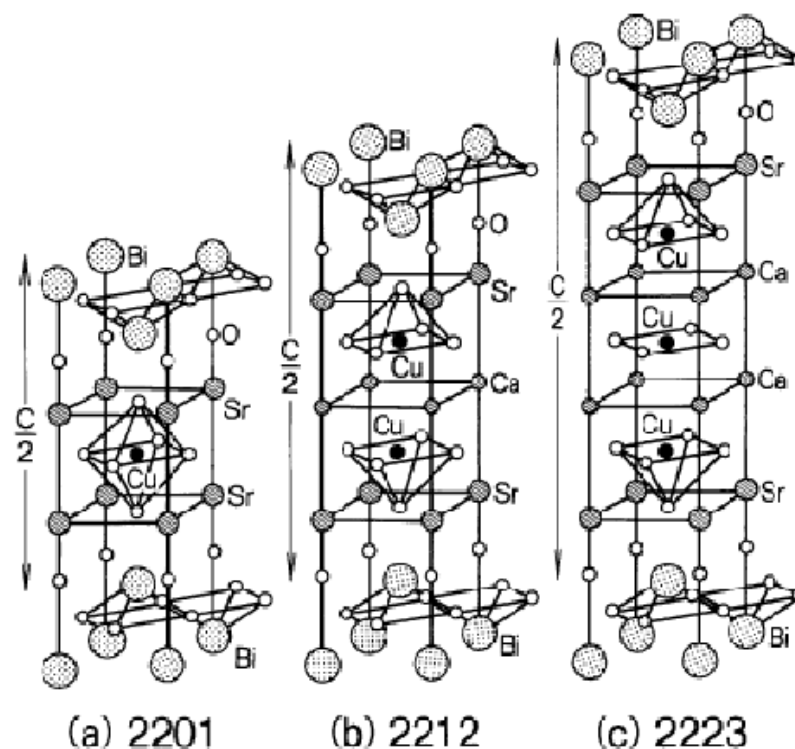
## 2.6. Estrutura BPSCCO

Com base na estrutura típica dos supercondutores foi feito um estudo com um material supercondutor conhecido como “bisko” que contém em sua estrutura a forma da perovskita e este material é composto pelos elementos bismuto (Bi), estrôncio (Sr), cálcio (Ca), cobre (Cu) e oxigênio (O) também representado por (BSCCO). Tipos específicos do composto BSCCO são geralmente referidos utilizando a sequência dos números dos íons metálicos.

São eles: BSCCO-2201, ou seja,  $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6)$  com uma temperatura crítica em torno de  $T_c = 20\text{K}$ ; BSCCO-2212 ou  $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8)$  tem uma temperatura crítica aproximada de  $85\text{K}$ , BSCCO-2234 ou  $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12})$  com uma  $T_c = 90\text{K}$  e por fim BSCCO-2223 ou  $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10})$  tem  $T_c = 110\text{K}$ <sup>[25]</sup>. Note que apenas a fase Bi-2201 tem uma temperatura crítica menor do que a temperatura do nitrogênio líquido (em torno de  $77\text{K}$ ). A fase Bi-2223<sup>[16,26]</sup> se comparada com outras deste mesmo sistema é muito instável, assim se faz necessário dopar esta fase com o chumbo para obter uma melhor estabilidade da fase desejada. Tal estabilidade é decorrência da faixa estreita para a formação da fase 2223, ou seja, dependendo da faixa de temperatura que se trabalha para a formação do material não conseguimos formar a fase 2223 e conseqüentemente formarão outras fases, como 2201, 2212.

O BSCCO foi também o primeiro supercondutor de alta temperatura que não contém um elemento de terra rara em sua estrutura. A estrutura cristalina das fases Bi - 2201, Bi - 2212 e Bi-2223 estão representadas na Figura 7.

**Figura 7:** Modelo estrutural do BSCCO. Em a) temos a fase Bi-2212 enquanto em b) a fase Bi-2223<sup>[27]</sup>.



(KANAI T.; KAMO T.; MATSUDA S, 1989)

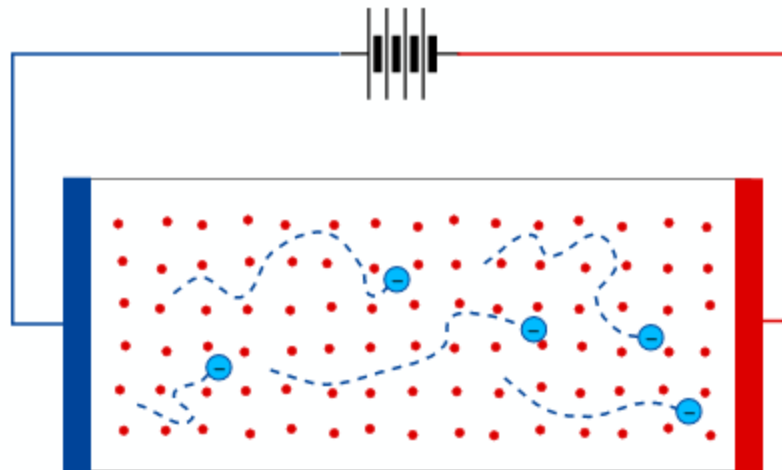
Pode-se ainda destacar na Figura 7 os planos dos compostos óxido de cobre. Estes planos têm uma importância grande, pois são eles que fornecem a condução, ou seja, em que ocorre o fenômeno de supercondutividade nesses materiais, lembrando que até hoje não existe algo concreto a respeito do processo de condução em materiais do tipo HTS. Os materiais no qual o plano de condução é o plano (Cu - O) são comumente chamados de cupratos.

### **3. Propriedades elétricas em um fio convencional e em um fio supercondutor**

Quando abordamos o conceito de fio, podemos destacar neste assunto várias propriedades, entre elas seu comportamento elétrico<sup>[28]</sup>. Como o foco da pesquisa foi dar ênfase nas caracterizações elétricas da resistividade e densidade de corrente dos fios, vamos destacar com maiores propriedades estes tópicos.

Sabemos que em um material condutor, os elétrons estão todos em movimento aleatório e desordenado devido à agitação térmica na estrutura de sua rede cristalina. Supondo que este material condutor seja um fio convencional, quando aplicamos uma diferença de potencial entre suas extremidades, percebemos que os elétrons começam a migrar para uma direção preferencial, ou seja, ocorre um fluxo ordenado de cargas (elétrons) devido à presença de um campo elétrico e este movimento ordenado recebe o nome de corrente elétrica. Apesar de este movimento ser ordenado, os portadores de cargas possuem resistência pequena, devido ao seu movimento dentro do condutor, seja através do espalhamento através da rede atômica, por vibrações térmicas e até choque entre elétrons que estão ao seu redor<sup>[21]</sup>, como ilustra a Figura 8.

**Figura 8:** Representação do movimento dos elétrons dentro de um condutor<sup>[20]</sup>.

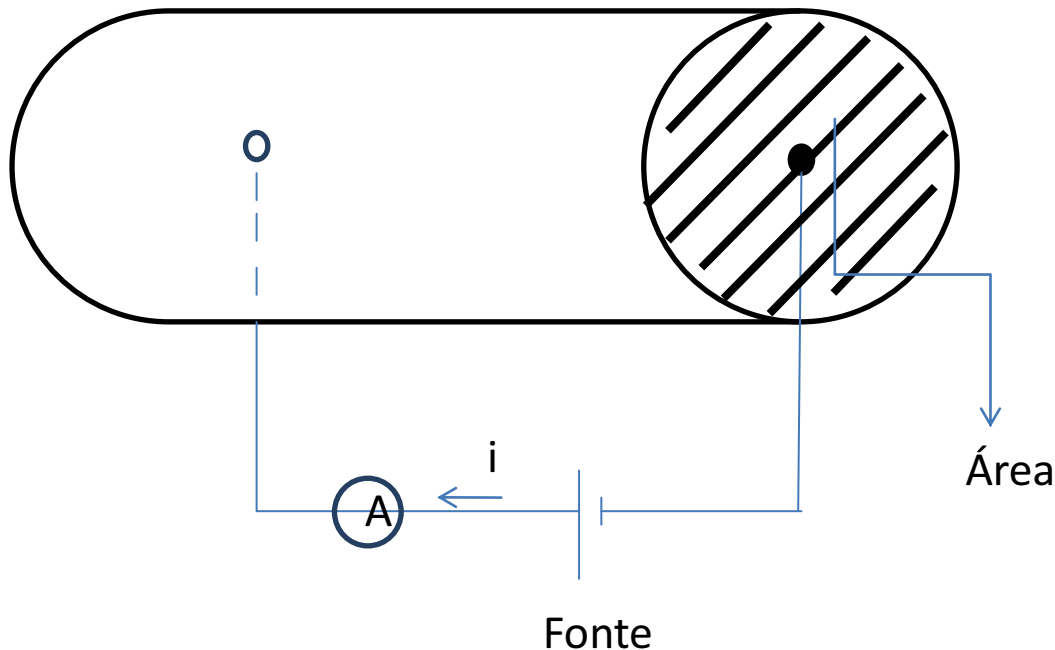


(PERUZZI. R, 2006)

A corrente elétrica pode ser equacionada em função da quantidade de portadores de carga que passa em um determinado tempo, tal como  $i = dq/dt$ , onde,  $i$  é a corrente elétrica em Ampère (A),  $dq$  está relacionado a quantidade de cargas, em *Coulomb* (C) e  $dt$  a variação do tempo (s).

Podemos ainda definir a densidade de corrente elétrica ( $J$ ) de um fio condutor como sendo a corrente que passa em uma determinada região da área da secção transversal do fio como ilustra a Figura 9. O cálculo da densidade de corrente pode ser definido como  $J = i/A$ <sup>[13]</sup>, no qual esta pode ser utilizada para calcular a densidade de corrente em um fio supercondutor, lembrando que  $J$  é a densidade de corrente ( $A/m^2$ ) e  $A$  é área da secção transversal ( $m^2$ ).

**Figura 9:** Esquema utilizado para calcular a densidade de corrente ( $J$ ) em fios. Basta dividir a corrente que atravessa uma determinada área da seção transversal do fio.



(SOUZA, E. J, 2010)

É possível relacionar também a densidade de corrente com o campo elétrico ( $E$ ) em uma amostra determinando a resistividade elétrica ( $\rho$ ) do material dado por  $J = E/\rho$ <sup>[13]</sup>, lembrando que o campo elétrico é dado em (V/m) e a resistividade elétrica em ( $\Omega.m$ )

Uma das principais características de um supercondutor está no fato deste material transportar corrente elétrica com baixíssima perda. No entanto, se o material for supercondutor, algumas modificações na equação da densidade de corrente ocorrerão.

A densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) e a  $T_c$  são características de cada material e pode ser variada com a temperatura da amostra, como é mostrada na equação<sup>[8]</sup>. Quando a densidade de corrente ultrapassar certo valor, conhecido como densidade de corrente crítica, o efeito supercondutor é eliminado. Vale destacar que:  $J_c$  é a densidade de corrente crítica,  $T$  é a temperatura que se encontra a amostra e  $T_c$  é a Temperatura crítica.

$$J_c \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (2)$$

Como pode ser observado na Equação 2, quanto menor a temperatura de uma amostra supercondutora com uma determinada temperatura de transição, maior será a densidade de corrente crítica deste material. Portanto, realizações de medidas com temperaturas bem abaixo da  $T_c$  devem ser realizadas para eliminar o risco de mal contato na amostra, pois se o material supercondutor for trabalhado a uma temperatura próxima ao valor de  $T_c$ , ocorrerá um “aquecimento” com o passar da corrente através do material, fazendo com que o mesmo possa começar a perder o efeito supercondutor fazendo com que parte do material comece a retornar para a fase condutora, ocasionando uma queda de tensão sobre o material<sup>[1,8,10,21]</sup>.



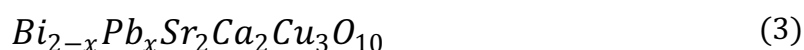
## 4. Procedimentos experimentais

Neste t3pico, dividimos o presente trabalho em duas partes: preparo da amostra supercondutora e da confec33o do fio supercondutor.

### 4.1. Preparação da cerâmica BPSCCO

A amostra foi preparada segundo o m3todo proposto por M. Pechini<sup>[19]</sup>. Este m3todo tamb3m conhecido como M3todo dos Precursores Polim3rico<sup>[20]</sup> diz que para cada mol de c3t3on da equa33o balanceada s3o utilizados tr3s mols de 3cido c3trico e dessa quantidade utiliza-se uma quantidade e meia para a massa de etileno glicol<sup>[10,32,33]</sup>.

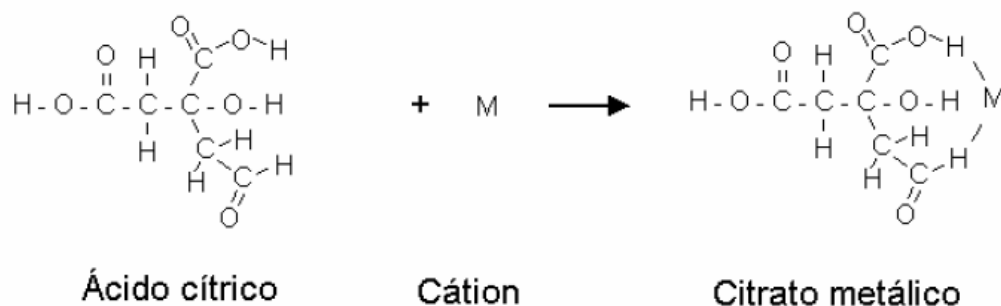
Primeiramente foram feitos os c3culos estequiom3tricos para a obten33o da fase desejada Bi-2223, mas n3o se pode descartar a poss3vel forma33o de outras fases tais como Bi-2234, Bi-2212 e Bi-2201. Estas fases tamb3m podem aparecer no preparo do material, sendo mais f3ceis de serem obtidas, mesmo trabalhando com os c3culos estequiom3tricos para a fase Bi-2223. Logo, o fato de utilizar quantidades estequiom3tricas do material para a fase Bi-2223, n3o indica que necessariamente ela ir3 se formar. Foi discutido na se33o 2.6, a import3ncia da dopagem com chumbo para que a fase Bi-2223 se torne mais est3vel. Assim, temos na f3rmula qu3mica do material<sup>[21]</sup>.



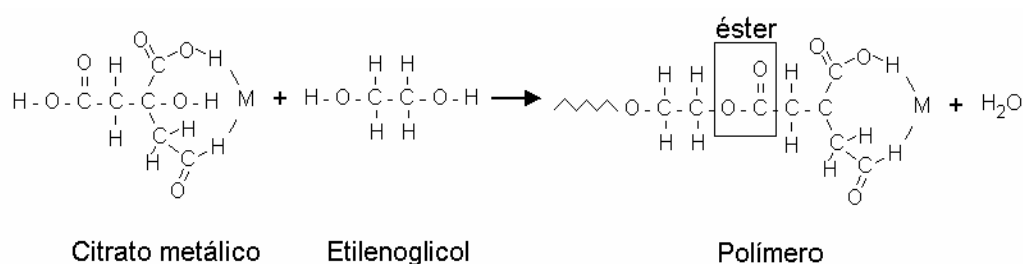
Como o objetivo foi obter 10 gramas do material, partimos ent3o dos reagentes desejados na forma de carbonatos e efetuamos os c3culos para a quantidade de amostra. Os c3culos se encontram no Ap3ndice A.

Como discutido anteriormente, o m3todo de obten33o da amostra 3 baseado no m3todo Pechini. Com este procedimento foi poss3vel sintetizar um p3 cer3mico bem homog3neo. Depois de triturado em almofariz de 3gata foi obtido amostras livres de aglomerados<sup>[32]</sup>. Existem duas rea33es qu3micas b3sicas envolvidas neste m3todo. A primeira conhecida como quelata33o e a segunda poliesterifica33o.

A reação de quelatação ocorre entre o complexo de cátions e o ácido cítrico. Nesta reação ocorre a união do cátion metálico na estrutura do ácido cítrico em uma proporção de ácido cítrico/metálico de 1/3<sup>[31]</sup>.



O segundo passo do método é a adição do etileno glicol na razão 60/40 ocorrendo à formação do éster, ou melhor, a reação de poliesterificação entre o ácido e o álcool.



#### 4.1.1. Preparação da solução precursora

Para o preparo da solução precursora foi adicionado em um béquer a quantidade em massa de ácido cítrico com 70mL de H<sub>2</sub>O para dissolver o ácido cítrico e formamos a solução I. Em seguida foi dissolvida a quantidade em massa de carbonato de estrôncio (cálculo apêndice B) na solução I e assim foi obtido a solução II. Na solução II foi dissolvida a quantidade em massa de carbonato de cálcio formando a solução III. Em outro béquer foi dissolvido a quantidade em massa de carbonato de bismuto com 10mL de H<sub>2</sub>O mais 9mL de ácido nítrico. Também em outro béquer foi dissolvido à quantidade em massa de carbonato de cobre com 10mL de H<sub>2</sub>O mais 5,4mL de ácido nítrico. Feito isso, foi adicionado à solução de cobre na solução III formando a solução

IV. Por fim foi acrescentada a solução de bismuto na solução IV mais a quantidade em massa de carbonato de chumbo gerando a solução V com todos os elementos. Neste processo foi obtida uma solução ácida com o  $\text{pH} < 1$ , medido em um aparelho da TecnoPonmPA 210/mPA 210P, com uma coloração meio turva com tom de azul claro

Em seguida foi adicionado Etilenodiamida na solução V, uma base extremamente forte com o objetivo de diminuir a acidez da solução. A adição desta base foi feita utilizando pequenas quantidades de cada vez. A cada 15 minutos de agitação era medido o pH da solução. Foi adicionado um total de  $45,5\text{mL}$  de Etilenodiamida e foi obtida uma solução final com pH em torno de 8,24 e de coloração bem escura.

Depois da obtenção do pH no valor esperado, foi retirado a solução da agitação e deixada em repouso por 10 horas, em seguida foi medido o seu pH, nos quais não apresentaram mudanças significativas, apenas um pequeno decréscimo em seu valor, cerca de 8,10. Foi observado se havia a presença de corpo de fundo na solução, o que não foi verificado.

Na última parte do preparo da solução, foi adicionado o Etilenoglicol nas proporções indicadas. Depois de adicionado o Etilenoglicol, a solução foi colocada em agitação magnética e em aquecimento (no agitador magnético modelo 752A da Fisaton) gradativo até que a solução permanecesse em equilíbrio térmico entre  $80^{\circ}\text{C}$  e  $90^{\circ}\text{C}$ . À medida que a água contida na solução evapora, esta vai sendo transformada em um Gel e subsequentemente decomposta em um sólido; promove-se a pirólise deste material, ou seja, a decomposição pela ação do calor em um temperatura entre  $100$  a  $400^{\circ}\text{C}$ , resultando em um pó multicomponente. Um diagrama esquemático do processo aqui descrito pode ser visto na Figura 10.

**Figura 10:** Diagrama esquemático para o processo de preparação da solução precursora.

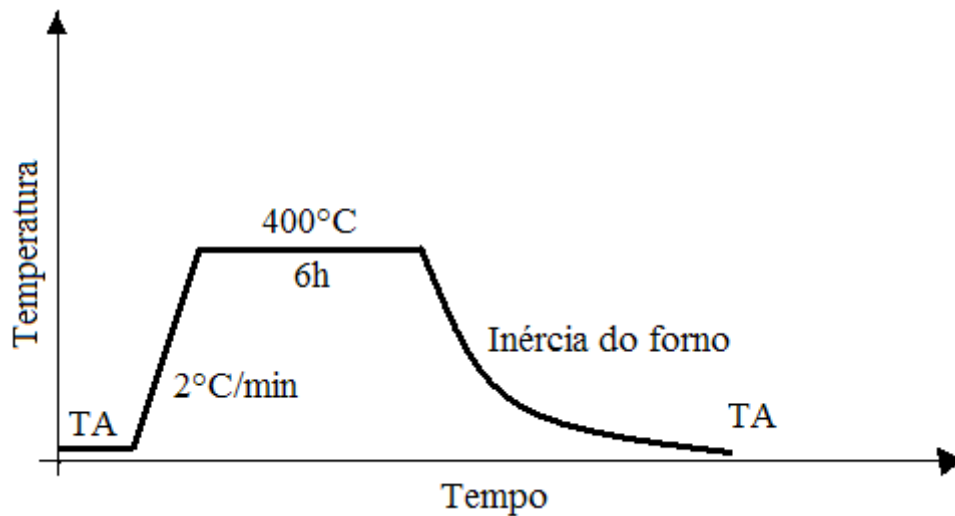


(SOUZA, E. J, 2010)

Depois que obtivemos o pó, este foi colocado em cadinhos de alumina e em seguida foi levado para o forno da EDG – 1800, para o processo de calcinação (processo no qual ocorre à eliminação de água e de compostos orgânicos presentes na solução obtida na seção 4.1.1 como, CO<sub>2</sub> e outros gases). A rampa do processo de calcinação das amostras está representada na Figura . A razão de aquecimento foi de 2°C/min. Em seguida a amostra era resfriada a temperatura ambiente através da inércia do forno, após seu desligamento.

Depois do tratamento térmico na amostra “pó” foram preparadas pastilhas. Para cada pastilha foi utilizado aproximadamente 1,2 gramas de material BPSCCO em forma de pó, que foram prensados, em uma prensa hidráulica da Mecason tipo garrafa de 2 toneladas. As pastilhas foram levadas ao tratamento térmico em 810°C/100h em placas de alumina para posteriores caracterizações.

**Figura 11:** Esquema dos tratamentos térmicos de calcinação utilizada para o preparo da cerâmica. Desde TA (Temperatura ambiente) até 400°C/6h retornando a TA.



(SOUZA, E. J, 2010)

## 4.2. Preparação do tubo de prata

Para o desenvolvimento do fio, foi necessária a criação de uma matriz de prata em forma de tubo no qual foi inserido dentro desta matriz o material supercondutor. Primeiramente foi confeccionado um cilindro de prata por um ourives. Alguns testes foram feitos com esta matriz, mas não foram obtidos resultados satisfatórios. Este tubo de prata tinha dimensões de 50 mm de comprimento por 5mm de diâmetro externo, 3mm de diâmetro interno, ou seja, com espessura de 1mm de parede. A Figura 12 destaca a foto do tubo feito pelo ourives. Ao final do processo desejava-se obter um fio com dimensões de (120mm x 3mm x 1,5mm) em seu comprimento diâmetro externo e diâmetro interno, respectivamente.

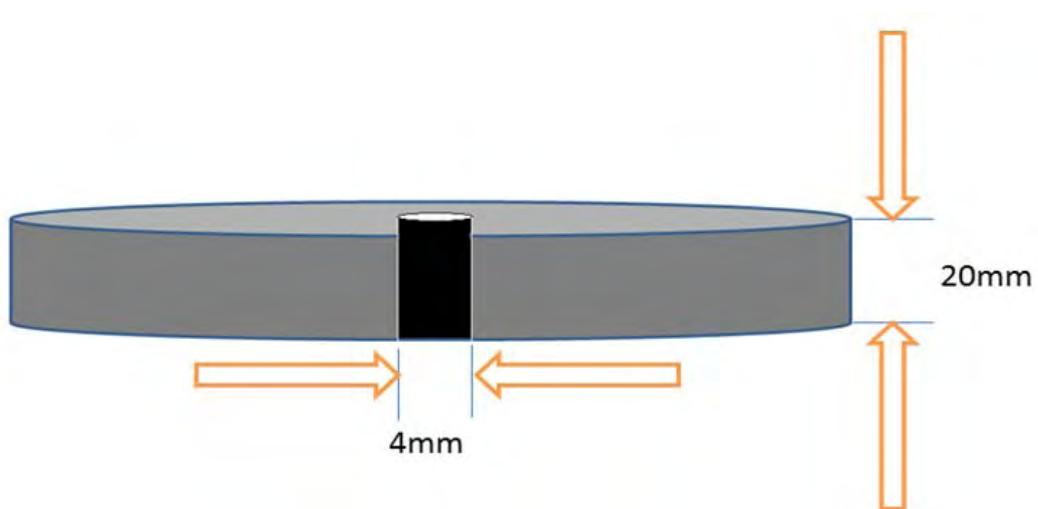
**Figura 12:** Foto do tubo de prata fabricado pelo ourives.



(SOUZA, E. J, 2010)

Como não foi obtido resultado satisfatório com este procedimento, pois no momento da extrusão o tubo rachava na emenda feita pelo ourives, resolvemos fabricar um tubo de prata já que tínhamos em mão a matéria prima principal, ou seja, a prata. Sabendo que a temperatura de fusão da prata é em torno de  $960^{\circ}\text{C}$  foi colocada em um cadinho de alumina uma quantidade de prata suficiente para fabricar um tubo com dimensões de  $20\text{mm}$  de comprimento x  $4\text{mm}$  diâmetro. Para tal dimensão, foi utilizado um molde de grafite, Figura 13, devido o fato da prata fundida não reagir com o grafite.

**Figura 13:** Esquema ilustrando o molde de grafite utilizado para a confecção do cilindro de prata.



(SOUZA, E. J, 2010)

O cadinho com a prata foi levado em um forno da marca EDG – 1800 e aquecido à temperatura de 970°C.

Ao atingir a temperatura de 970°C foi deixada a prata por volta de trinta minutos nesta temperatura para fundir completamente. Em seguida foi despejada a prata fundida em um molde com as dimensões acima especificadas.

O resultado obtido do método de preparo do tubo de prata pode ser observado na Figura 14.

**Figura 14:** Imagem do Tubo de prata.



(SOUZA, E. J, 2010)

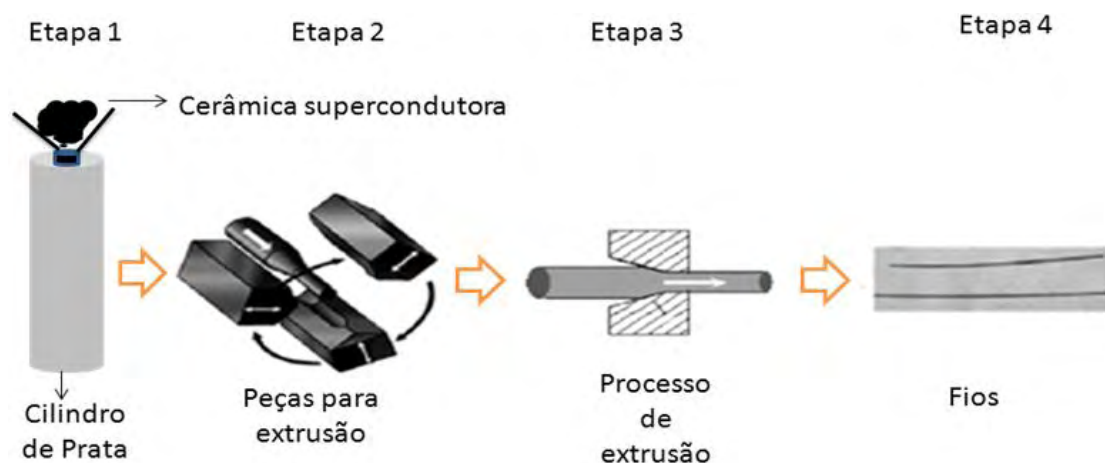
Depois de confeccionado o molde do tubo de prata, o mesmo foi torneado de acordo com as medidas sugeridas. Neste processo de torneamento houve uma fratura no cilindro ficando este com uma dimensão de 14 *mm* de comprimento x 4 *mm* de diâmetro. Em seguida foi feito um furo no centro do cilindro utilizando um torno mecânico e uma broca de 2,75 *mm*, sendo este valor o diâmetro interno do cilindro. Depois de pronto o cilindro, à cerâmica supercondutora foi inserida dentro do molde e, posteriormente, foi feito o processo de extrusão.

### 4.3. Preparação do fio supercondutor BSCCO

Tendo em mãos a cerâmica supercondutora e o tubo de prata para inserir o pó, iniciou-se o processo de preparação do fio supercondutor.

A fabricação do fio seguiu um processo muito usado na literatura para fabricação de fios supercondutores. Este processo conhecido como PIT<sup>[32,33,34,35,36,37,38,39]</sup> é frequentemente usado para fazer condutores elétricos a partir de materiais supercondutores, como no caso da cerâmica supercondutora BSCCO. A Figura 15 ilustra o procedimento deste processo. Primeiramente (etapa 1) é adicionado o pó supercondutor dentro da matriz cilíndrica de prata. Ao lado da matriz (etapa 2) a figura ilustra as peças que servem para a extrusão do fio. Em seguida a figura destaca peças com formato cônico reduzindo então o diâmetro inicial até o valor desejado (etapa 3). Por fim, depois de passar a matriz dentro da peça com formato cônico é possível obter um fio supercondutor.

**Figura 15:** Processo de fabricação de fios pelo método (PIT). Na etapa 1 é adicionado o pó supercondutor dentro da matriz de prata. Em seguida, na etapa 2 estão apresentados o modelo das peças para extrusão. Na etapa 3 ocorre a compactação do pó dentro do tubo gerando ao final desses processo um fio supercondutor<sup>[32]</sup>.



(VAN, L et al, 2000)

Segundo estudos, o uso do tubo de prata serve para melhorar a textura do pó cerâmico dentro do tubo, pois a prata tem influência na condução elétrica



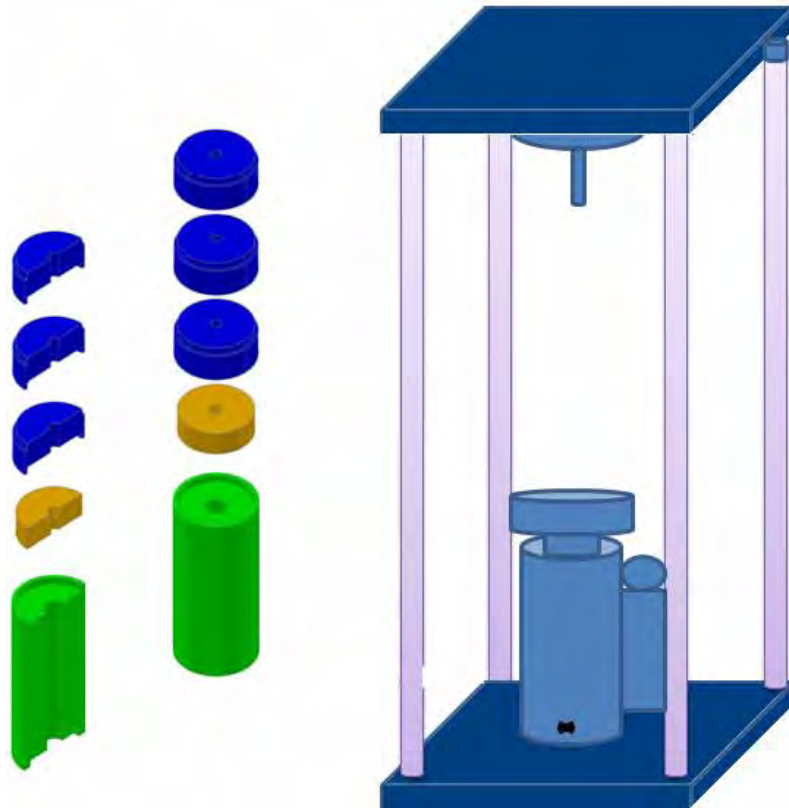
dos materiais cupratos pela sua interação com o oxigênio de tais planos<sup>[21]</sup> e por semelhanças morfológicas entre a prata e os cupratos.

Para encher o tubo com a cerâmica foi utilizado uma pipeta pequena com uma ponta de aproximada em torno de  $2,5\text{mm}$  de diâmetro. A massa da cerâmica supercondutora utilizada para encher o tubo foi cerca de 0,30 gramas. Para haver uma melhor compactação e distribuição dos grãos da cerâmica dentro do tubo, foi adicionado cerca de 0,10 gramas do pó e colocado o sistema (tubo + pó) em um aparelho de frequência da ultrasonic-clearpor cinco minutos até o preenchimento total do cilindro.

#### 4.3.1. Extrusão do fio

Foi adaptado em uma prensa o aparato utilizado para execução do processo de extrusão. Primeiramente foi elaborado um projeto para confecção das peças que serviram para a confecção do fio. São três conjuntos de peças, sendo as superiores responsáveis para auxiliar na extrusão fazendo com que o fio não entorte no momento da extrusão. Uma peça com formato cônico para reduzir o diâmetro do fio e alongamento do mesmo e por fim o suporte onde o fio ficará preso após terminar as etapas anteriores. No esquema da Figura16 aparece ainda o modelo ilustrativo da prensa utilizada.

**Figura 16:** Imagem das peças confeccionadas para realização do processo de extrusão. Em azuis peças guias para no momento da extrusão não entortar o fio. A peça alaranjada tem formato cônico para reduzir o diâmetro do fio e compactar o pó. Em verde, o suporte onde o fio ficará preso após terminar as etapas de extrusão. Ao lado aparece o esquema da prensa hidráulica utilizada.

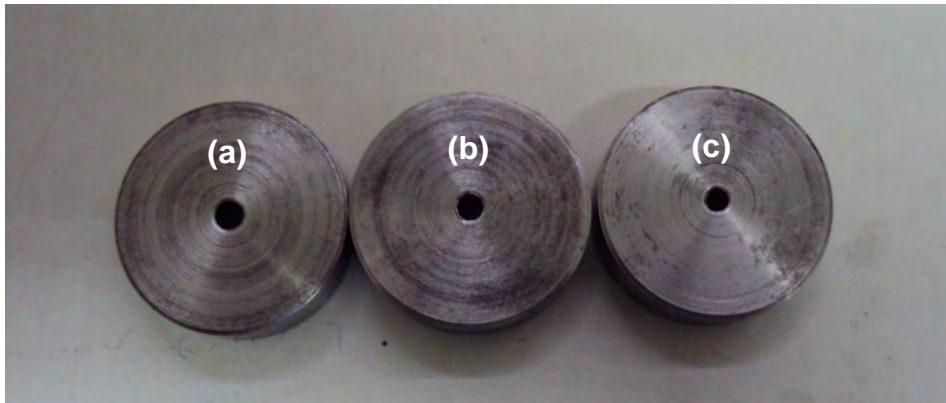


(SOUZA, E. J, 2010)

O processo de extrusão melhora na compactação entre os grãos do pó supercondutor ocasionando um alinhamento entre dos grãos supercondutores dentro do tubo de prata. Este processo geralmente ocorre em temperatura ambiente, ou seja, a frio.

A prensa utilizada para a extrusão tem uma carga máxima de duas toneladas. Na parte superior da prensa foi fixado um suporte cuja finalidade, era pressionar o tubo, para que este passasse através de uma peça cônica e conseqüentemente, ter o seu diâmetro reduzido aumentando a compactação do pó dentro do tubo de prata. A redução do diâmetro do tubo acontecia em 0,5 mm. Na Figura 17 aparece uma imagem das peças com orifícios de formato cônico.

**Figura 17:** Peças torneadas com formato cônico para auxiliar no processo de extrusão. Os furos correspondentes são 4mm (a), 3,5mm (b) e 3 mm (c).



(SOUZA, E. J, 2010)

A foto da Figura 18 mostra a montagem completa do sistema de extrusão.

Nesta técnica partimos de certo comprimento e diâmetro do fio, como discutido anteriormente e, a medida que era realizada a extrusão, conseqüentemente era alongado o fio e reduzido o seu diâmetro.

**Figura 18:** Montagem completa do sistema utilizada para o processo de extrusão do fio.



(SOUZA, E. J, 2010)

Finalizado o processo de extrusão, foi obtido um fio com dimensões de 20 mm de comprimento x 3mm de diâmetro externo x 2mm de diâmetro interno.

Posteriormente, tratamentos térmicos foram feitos nos fios para investigar as principais propriedades elétricas, morfológicas das amostras. A imagem do fio depois de sinterizado está representada na Figura 19.

Além de haver uma maior interação entre o tubo e o pó supercondutor após a sinterização do fio, esta nos fornece uma adequada textura (alinhamento) do pó supercondutor no fio. Este processo de sinterização acontece com a temperatura de processamento sempre menor que a temperatura de fusão dos materiais envolvidos. No processo PIT pode-se perceber uma boa interação entre o pó, já que a aplicação de calor durante ou após a compactação é utilizada para aumentar a ligação entre as partículas<sup>[37,39]</sup>.

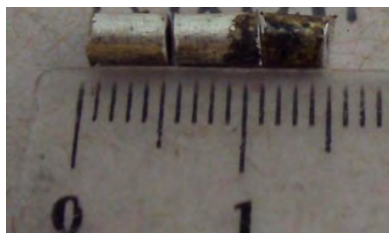
**Figura 19:** Foto de um fio supercondutor sinterizado a 835°C/10h.



(SOUZA, E. J, 2010)

Depois de pronto o fio, foi feito o corte nos fios dividindo-o em pedaços menores para posterior caracterização. A Figura 20 destaca um dos fios recortados.

**Figura 20:** Foto de um fio supercondutor recortado em pedaços menores.



(SOUZA, E. J, 2010)

A tabela 2 a seguir destaca como ficou dividida as amostras e o comprimento lembrando que foram obtidos 2 fios um de 14 mm e outro de 12 mm de comprimento.

**Tabela 2:** Divisão dos fios com os respectivos comprimento das amostras após o corte.

<b>Amostras</b>	<b>Divisão das amostras</b>	<b>Comprimento das amostras (mm)</b>
Fio_1	F1	5
	F1.1	5
	F1.2	4
Fio_2	F2	6
	F2.1	6

(SOUZA, E. J, 2010)

#### 4.4. Tratamento térmico nas pastilhas

Um dos fatores importantes que alteram as mudanças de fase em um estado supercondutor é o tratamento térmico. Logo, antes de sinterizar os fios, diferentes tratamentos térmicos foram feitos em uma pastilha em busca de um melhor tratamento para sinterização de tais fios. A Tabela 3 destaca os tratamentos das pastilhas.

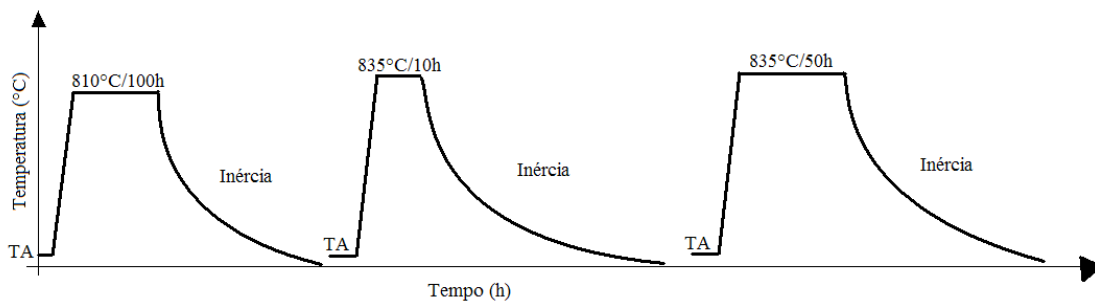
**Tabela 3:** Valores dos tratamentos térmicos para sinterização que foram submetidos as pastilhas supercondutoras de BSCCO.

<b>Pastilhas</b>	<b>Tratamentos térmicos</b>
- A1	810°C/100h
- A2	835°C/10h
- A3	835°C/50h

(SOUZA, E. J, 2010)

O esquema da sinterização de cada pastilha estão representadas nos gráficos da Figura 21, lembrando que na etapa de sinterização buscamos determinar a melhor temperatura juntamente com o tempo de permanência que proporciona a melhor formação da fase de mais alta temperatura crítica, que está em torno de 850°C / 100 horas<sup>[41]</sup>.

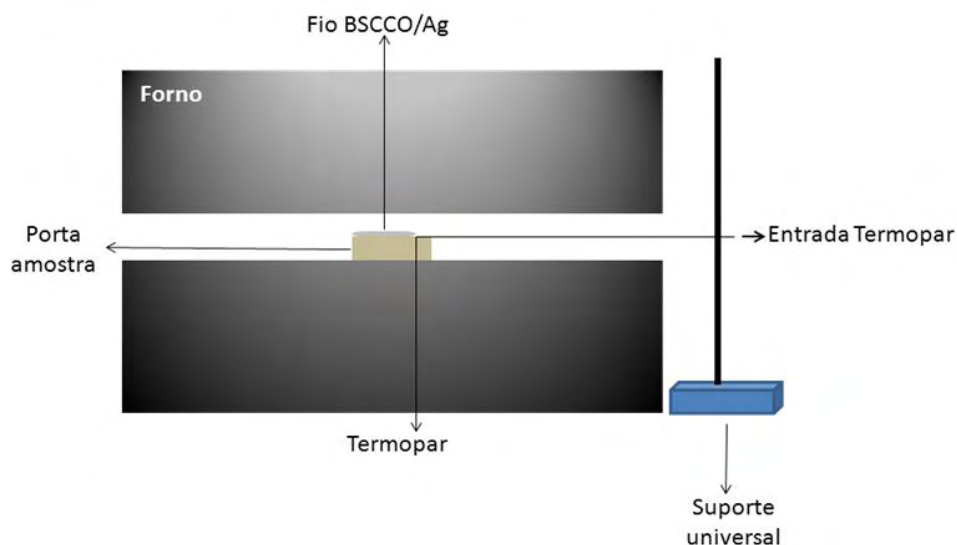
**Figura 21:** Esquema do processo de sinterização com diferentes tratamentos térmicos nas pastilhas de BPSCCO.



(SOUZA, E. J, 2010)

Para a sinterização das pastilhas e dos fios, foi utilizado um forno cilíndrico da EDG – Equipamentos e Controle Ltda. O aparato montado para o tratamento térmico está representado pelo esquema da Figura 22. O termopar quase que em contato com a amostra era fixado em um suporte universal e sua leitura era acompanhada em um dispositivo eletrônico adaptado ao forno. A taxa de aquecimento até atingir a temperatura proposta foi de 2°C/minuto.

**Figura 22:** Esquema do forno utilizado para a sinterização dos fios BSCCO/Ag.



(SOUZA, E. J, 2010)

## 4.5. Caracterização dos fios BSCCO

### 4.5.1. Difração de Raios-X

A fase de identificação e investigação estrutural cristalina foi realizada utilizando o aparelho de difração de raios-X (XRD), marca Shimadzu, modelo (XRD - 6000) equipamento este contido no departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira. Esta técnica é extremamente importante para caracterização das amostras, uma vez que a observação dos picos característico no difratograma pode nos auxiliar a identificar fases do material em estudo<sup>[42]</sup>.

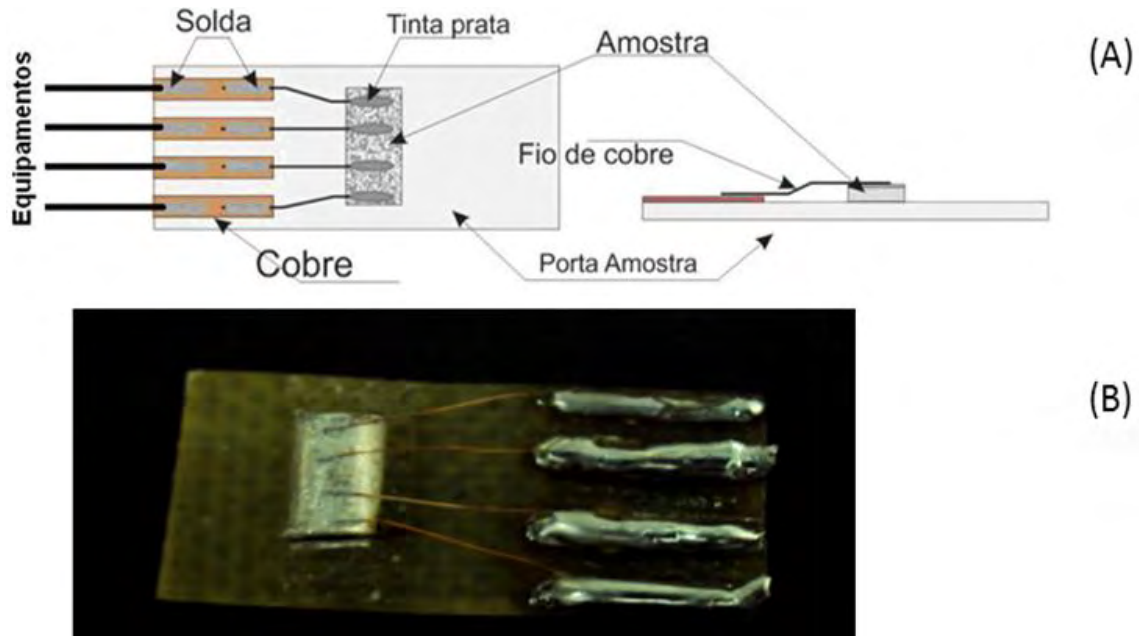
Os difratogramas estudados foram obtidos através de uma varredura desde 5° até 75°, faixa esta em que esses materiais apresentaram grandes quantidades de picos cristalográficos das fases supercondutoras do composto BSCCO em especial à fase Bi-2223.

Um problema desta técnica é o fato dela ser feita em uma pequena região da amostra. Mesmo que ocorra a formação de uma única fase, com esta técnica não dá pra afirmar se a amostra é supercondutora. Com isso se faz necessário às caracterizações elétricas a fim de esclarecer algumas dúvidas pertinentes.

### 4.5.2. Medidas elétricas

As medidas elétricas são as principais pelo fato desta poder destacar a supercondutividade ou não de uma determinada amostra, além da densidade de corrente e temperatura crítica. Para realizar as medidas elétricas nos fios, estes foram fixados em portas amostras específicos. Sobre o fio supercondutor foram fixados quatro terminais de fio de cobre interligando o fio supercondutor e o equipamento de medida. Este fio de cobre era fixado sobre o fio supercondutor utilizando tinta prata. Na Figura 23 pode se ver uma foto ilustrando o esquema montado de acordo com o método de quatro pontas bem como a montagem final para realizações das medidas elétricas.

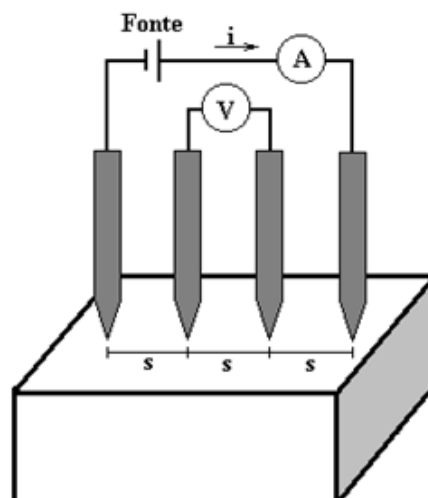
**Figura 23:** Esquema montado para fazer a caracterização elétrica nos fios usando o método de quatro pontas. (A) Montagem da amostra em porta amostra.<sup>[10]</sup> (B) Fotografia com o pedaço do fio em um porta amostra.



(TORSONI, G. B, 2008)

Essas medidas foram feitas com base no método de quatro pontas<sup>[47]</sup> cujo o arranjo é apresentado na Figura 24.

**Figura 24:** Arranjo para medidas de quatro pontas com corrente contínua. S indica o espaçamento entre as pontas dos eletrodos.  $i$  é a corrente aplicada nos terminais externos enquanto  $V$  é a tensão lida nos terminais internos<sup>[43]</sup>.



(GIROTTI, E. M.; SANTOS, I, 2002)



Através destas medidas foram obtidas curvas características da resistência pela temperatura ( $R \times T$ ) e Tensão pela corrente ( $V \times I$ ) no qual foram detectados alguns parâmetros importantes como temperatura de transição supercondutora, corrente crítica.

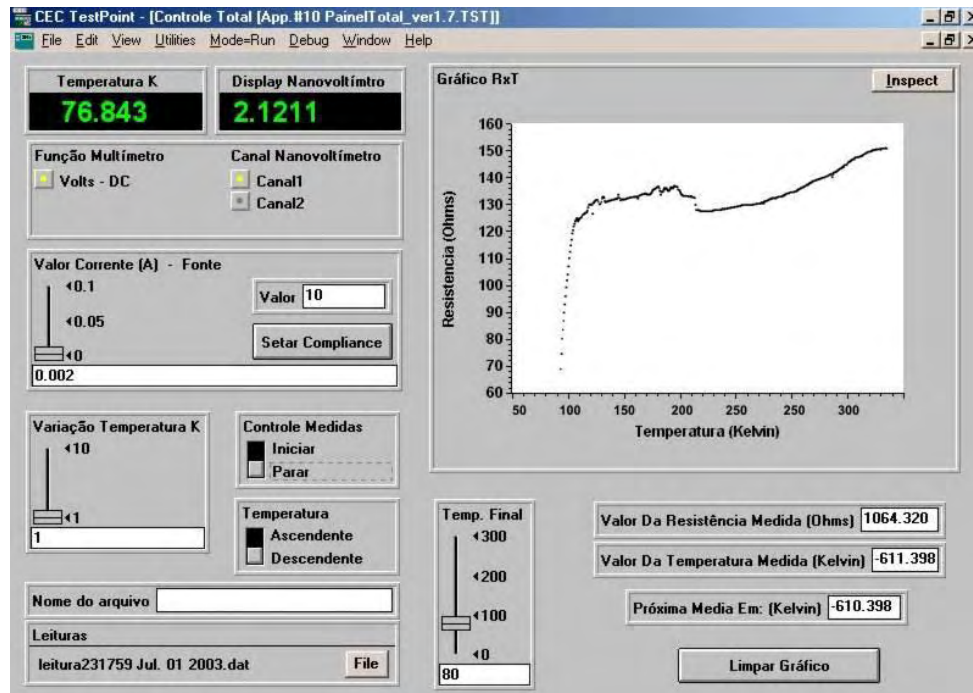
#### 4.5.2.1 Curva da Resistência pela Temperatura ( $R \times T$ )

Na curva característica de  $R \times T$  é possível observar com clareza a transição supercondutora de um material supercondutor. Como foi discutida no tópico acima esta medida está fundamentada de acordo com o método de quatro pontas. De acordo com a lei de Ohm, se a resistência do material diminui a diferença de potencial também diminui, por serem grandezas inversamente proporcionais, porém o fluxo de corrente continua atravessando a amostra com a mesma intensidade, e assim, a resistência pode ser calculada através da Lei de Ohm.

A aplicação da corrente foi feito por uma fonte da Keithley modelo 236, a leitura da tensão foi realizada por um nanovoltímetro também da Keithley modelo 2182A. A medida de temperatura foi efetuada por um termopar de cobre tipo K.

Com a utilização de um microcomputador para o qual os dados são enviados e armazenados, foram obtidos os gráficos da resistência em função da temperatura. Na Figura 25 pode-se ver o painel gerado na tela do computador.

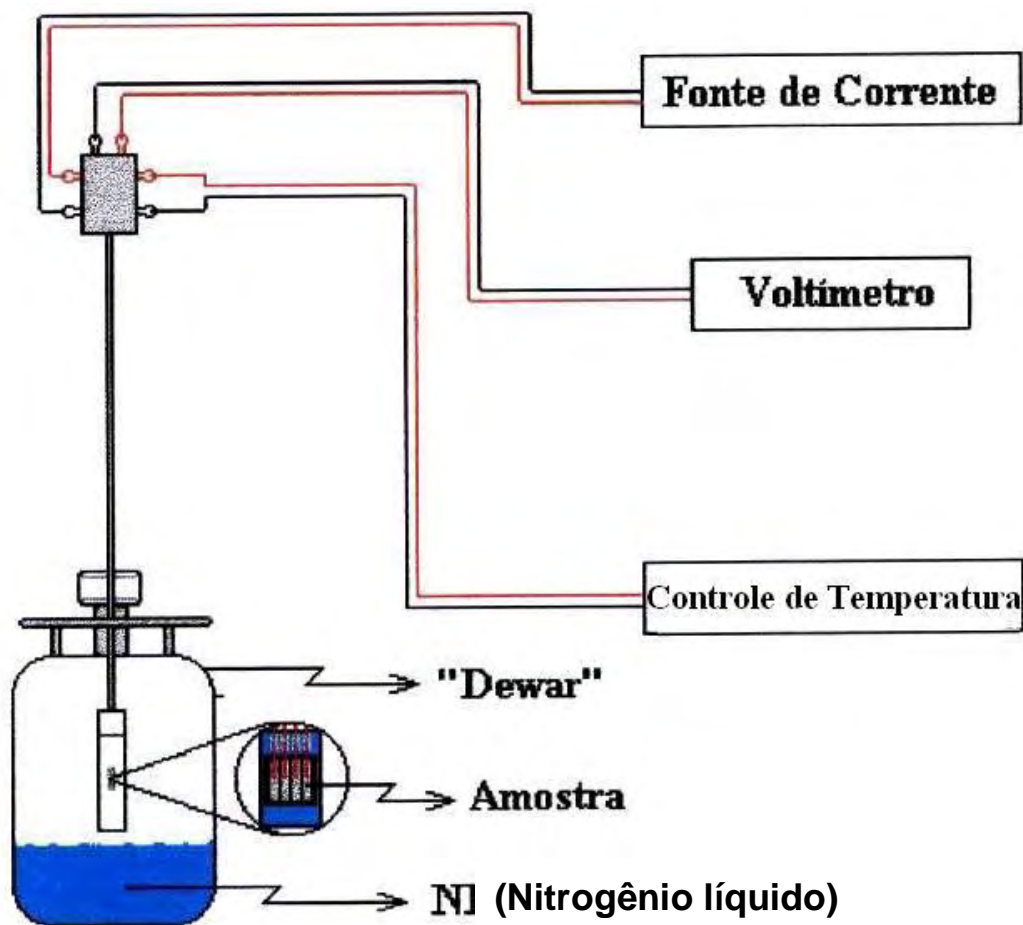
**Figura 25:** Imagem do painel de controle do programa desenvolvido para obtenção de uma curva característica  $R \times T^{[10]}$ .



(TORSONI, G. B., 2008)

O resfriamento do sistema foi feito manualmente com a submersão da haste (conhecido como dedo frio) contendo uma amostra do fio para análise em um Dewar com nitrogênio líquido. O dedo frio era imerso lentamente no interior do Dewar lentamente obtendo assim um controle no decréscimo da temperatura da amostra. O esquema utilizado para determinar a resistividade elétrica dos fios está representado na Figura 26.

**Figura 26:** Esquema do sistema utilizado para determinar a dependência da resistência elétrica com a temperatura dos fios obtidos<sup>[44]</sup>.



(CARVALHO, C. L, 1999)

#### 4.5.2.2 Curva característica da tensão em função da corrente elétrica aplicada $V \times I$

Para determinar os parâmetros da curva  $V \times I$ , foi utilizado novamente o método quatro pontas. Na curva  $R \times T$  foi fixado um valor na corrente e analisado as medidas. Na curva  $V \times I$  foi fixada uma temperatura, selecionada abaixo do valor da temperatura crítica do material, que foi previamente determinada com as análises feitas nas medidas de  $R \times T$ .

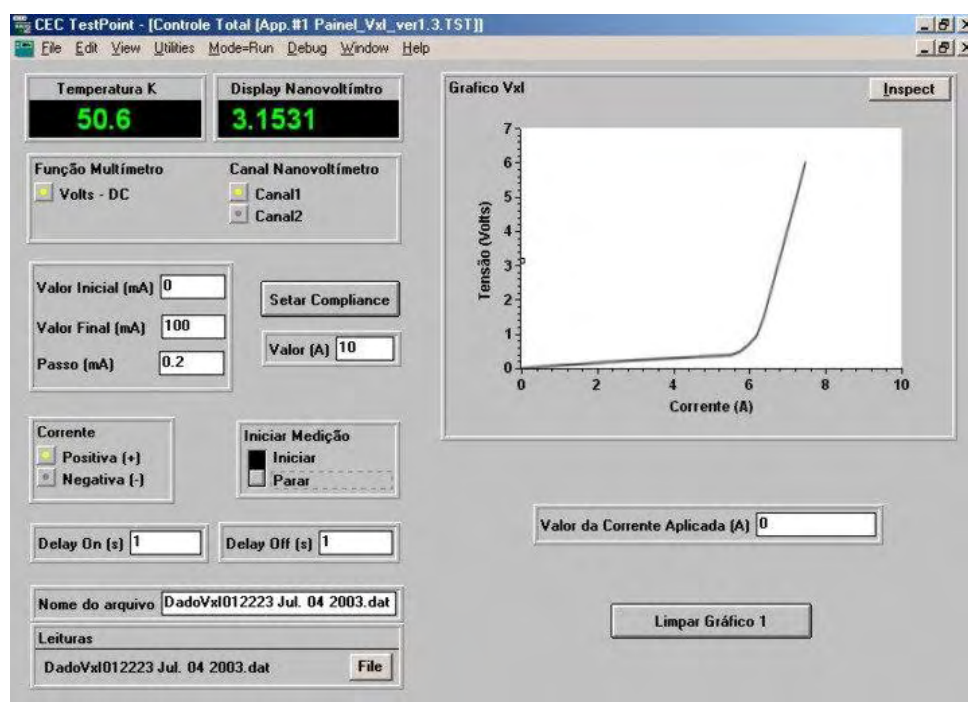
Para realização dessa medida foi utilizado um critério não ultrapassando o valor de  $1\mu V/cm$ <sup>[45]</sup> que corresponde ao campo elétrico aplicado sobre uma amostra supercondutora na qual uma corrente elétrica flui. Para utilização desse critério foi necessário conhecer as dimensões da amostra em especial o

valor máximo da tensão suportada antes que o efeito supercondutor desapareça<sup>[47]</sup>.

Vale ressaltar ainda que quanto maior for a diferença entre a temperatura crítica e o valor da temperatura em que a amostra se encontra valores mais expressivos para a densidade de corrente serão alcançados, pois se a diferença de temperatura for pequena, à medida que a corrente “atravessar” pela amostra haverá uma dissipação na corrente e, conseqüentemente, uma queda na tensão poderá fazer com que parte do material volte para seu estado condutor<sup>[8,24]</sup>.

Na Figura 27 tem-se uma imagem do painel do programa usado para a caracterização da medida de  $V \times I$ .

**Figura 27:** Imagem do painel de controle do programa desenvolvido para obtenção de uma curva característica  $V \times I$ <sup>[20]</sup>.



(PERUZZI. R. O, 2006)

A densidade de corrente está relacionada com o valor da corrente que atravessa a amostra por unidade de área e pode ser expressa em  $A/m^2$  de acordo com o sistema internacional. Esta é uma medida importante, por ser ela essencial para determinar a capacidade de corrente que os fios poderão suportar.

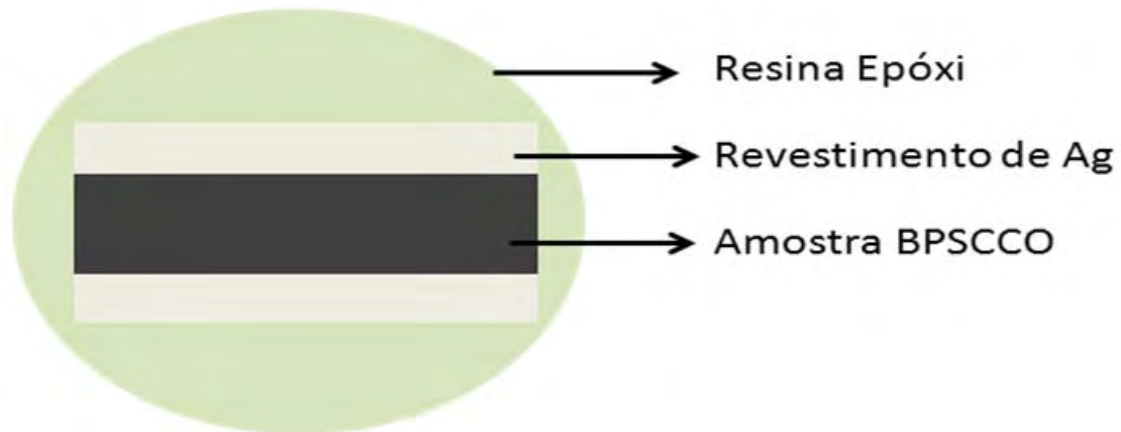
#### 4.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG - MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura<sup>[46]</sup> é uma ferramenta poderosíssima na caracterização de materiais, podendo-se determinar a microestrutura, composição química nas amostras, tamanhos de grãos etc. Neste trabalho utilizou-se a técnica FEG-MEV para analisar a composição dos elementos nas amostras e o aspecto micro estrutural do material. Tal caracterização morfológica foi feita no Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara utilizando a técnica FEG-MEV.

Basicamente, a técnica consiste em focalizar um feixe de elétrons de alta energia em um determinado ponto da amostra. O feixe de elétrons é emitido por um filamento emitindo elétrons por emissão de campo (FEG) e acelerado através da coluna do microscópio por uma diferença de potencial. Este feixe ao atingir a amostra varre uma área da mesma com certa frequência. Parte dos elétrons que penetram em uma região da amostra são espalhados e captados por um detector e convertidos em sinais elétricos. Quando o feixe de elétrons emitidos varrerem a superfície estudada, pode-se gerar uma imagem completa da região da amostra<sup>[35,46]</sup>.

Os fios observados por esta técnica foram colados com tinta prata em portas amostras específicos. Nenhum recobrimento foi necessário, pois as amostras são condutoras. Para haver uma melhor fixação do pedaço do fio, este foi revestido em um molde contendo uma resina epóxi. A Figura 28 ilustra a montagem do esquema utilizado para análises morfológica e composicional no FEG-MEV.

**Figura 28:** Esquema utilizado para análise no FEG-MEV. Imagem vista da parte de cima.



(SOUZA, E. J, 2010)

Como o equipamento utilizado era equipado com EDS, foram escolhidas algumas regiões características para determinar as concentrações dos elementos nas amostras. O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Seu funcionamento se dá da seguinte maneira: quando o feixe de elétrons incide sobre um material a ser analisado, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Estes elétrons ou íons ao retornarem para o estado inicial liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector que fica instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que material ou composto está sendo observado<sup>[47]</sup>

## 5. Resultados e discussão

Os resultados apresentados nesta seção foram divididos em análises da difratometria de raios-X, estudo da faixa de transição supercondutora, da densidade de corrente e das características morfológicas das amostras.

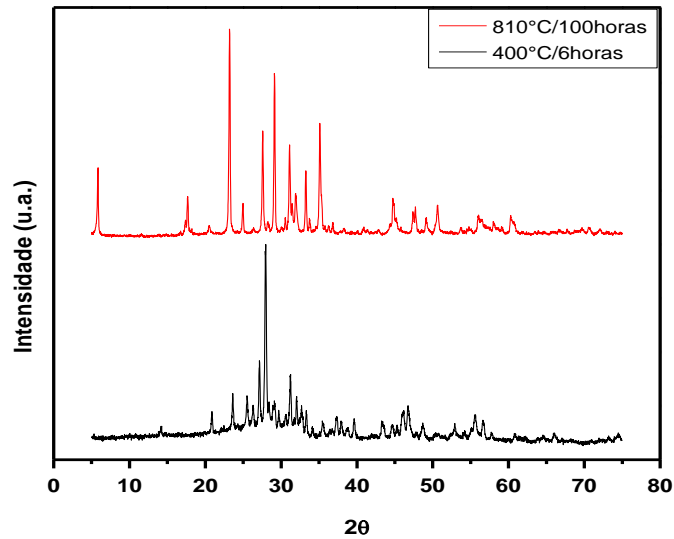
Primeiramente foram feitas análises nos difratogramas obtidos em três pastilhas com diferentes tratamentos térmicos a fim de ser encontrado o melhor tratamento para a formação da fase supercondutora correspondente. No trabalho desenvolvido tal fase é a Bi-2223. Depois disso, foram realizadas as caracterizações dos fios confeccionados.

### 5.1. Difração de raios-X

#### **Pastilha - A1 \_ 810°C/100h**

A pastilha tratada a 810°C durante 100horas mostrou que, para longos períodos de tratamento térmico ocorre uma mudança estrutural significativa no material analisado, se comparado com a mesma amostra submetida a um tratamento de 400°C durante 6 horas, caracterizando uma amostra mais cristalina e com picos cristalográficos bem definidos devido ao aumento de temperatura. A Figura 29 ilustra o difratograma da pastilha submetida a um tratamento à 400°C e em seguida 810°C. Fica evidente que na amostra tratada termicamente a 810°C/100h temos picos característicos mais intensos entre 20° e 40° em uma análise visual com a amostra submetida ao tratamento de 400°C/6h na Figura 29.

**Figura 29:** Difratograma de raios-X apresentando diferentes tratamentos térmicos de uma mesma amostra. Na parte superior observam-se picos mais acentuados e com menor nível de ruído se comparado com o difratograma da parte inferior.



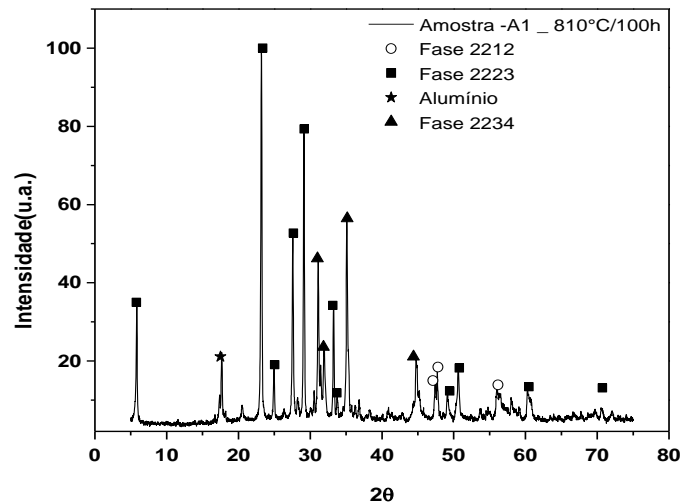
(SOUZA, E. J, 2010)

No gráfico da Figura 30, podemos perceber picos característicos das fases Bi-2212, Bi-2234 e Bi-2223 já que esta faixa de temperatura favorece a formação das fases supercondutoras do sistema BSCCO, necessitando de alta temperatura para sua formação<sup>[27,48]</sup>.

Neste difratograma podemos identificar ainda um pico característico do alumínio, já que o porta amostra onde foi colocada a amostra era feito de tal material.



**Figura 30:** Difratoograma de raios-X da pastilha sinterizada a 810°C/100horas referente à amostra –A1 com as respectivas fases supercondutoras formadas.



(SOUZA, E. J, 2010)

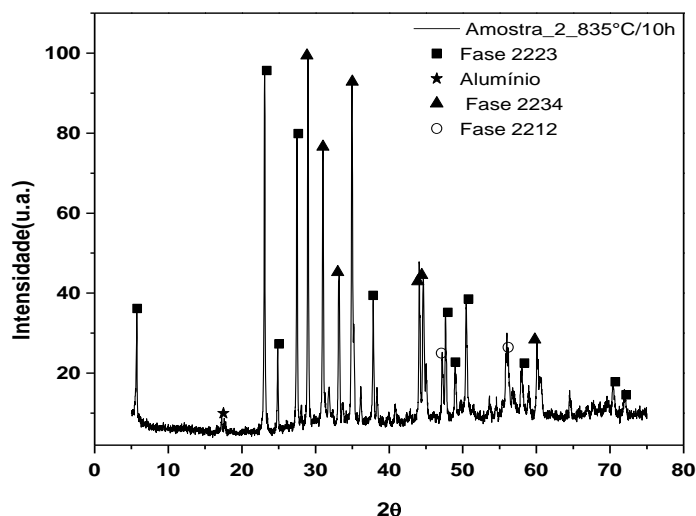
### **Pastilha -A2 \_ 835°C/10h**

Depois de apresentado o difratograma de um pedaço retirado da pastilha –A1 sinterizada a 810°C/100h, o restante da pastilha foi novamente colocado no forno e efetuado um novo tratamento térmico de 835°C em um tempo menor, por volta de 10 horas.

Analisando o difratograma apresentado na Figura 31 foi possível perceber um aumento na intensidade dos picos da fase Bi-2234.

Note que, para uma variação de 25°C na temperatura foi o suficiente para obtenção de picos mais intensos da fase Bi-2234 e também o surgimento de um novo pico em torno de 29° desta mesma fase. Na Figura 31 este pico era representado pela fase Bi-2223, agora, ele passou a ser representado pela fase Bi-2234, ou seja, como cada fase tem sua temperatura de formação, a faixa de tratamento utilizado é propícia para o surgimento da fase Bi-2234 e também do Bi-2223<sup>[48]</sup>.

**Figura 31:** Difratograma da pastilha sinterizada a 835°C/10horas com as respectivas fases supercondutoras formadas.



(SOUZA, E. J, 2010)

Por outro lado, é fato que houve um aumento considerável nos picos da fase Bi-2223, ou seja, a grande maioria desses picos teve sua intensidade aumentada em fator do tratamento, ou seja, os aumentos nos picos da fase Bi-2223 ocorreram devido à aproximação da faixa de temperatura para a formação da fase supercondutora Bi-2223 que está em torno de 840°C a 880°C<sup>[49]</sup>.

A fase Bi-2212 quase não sofreu alterações. Um dado importante foi o surgimento de um único pico por volta de 47°, onde anteriormente eram dois picos como destaca a Figura 31. Este resultado pode estar associado ao crescimento em uma direção preferencial da amostra com o aumento da temperatura.

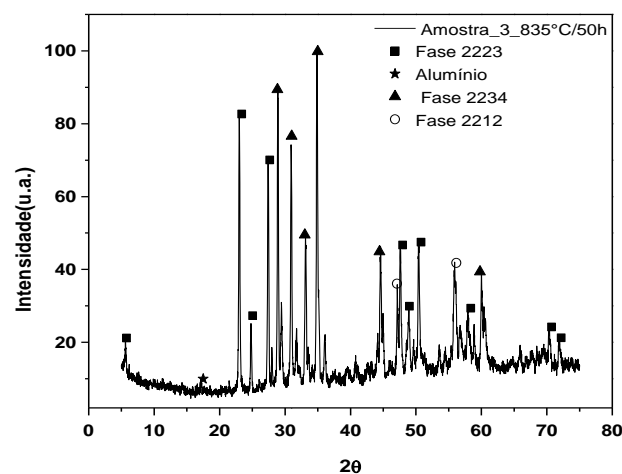
### **Pastilha -A3 \_ 835°C/50h**

Na pastilha –A3 foi mantido a mesma temperatura de tratamento térmico anterior, aumentando o tempo de permanência da amostra no forno para 50 horas.

O difratograma da Figura 32 apresentou algumas alterações se comparado com o difratograma da Figura 30 e da Figura 31. O pico da fase Bi-

2223 por volta de  $38^\circ$  deixou de existir, ou melhor, foi reduzido de forma considerável. Outro detalhe foi o aumento na intensidade dos picos da fase Bi-2223, nos quais obtivemos picos bem acentuados e definidos, em especial no intervalo de  $40^\circ$  a  $70^\circ$ . Outros trabalhos destacam que a fase Bi-2223 necessita de um longo tempo de sinterização<sup>[41,49]</sup>, neste sentido, tal aumento no tempo favoreceu o surgimento de picos da fase Bi-2223.

**Figura 32:** Difratograma da pastilha sinterizada a  $835^\circ\text{C}/50\text{horas}$  com as respectivas fases supercondutoras formadas.



(SOUZA, E. J, 2010)

Os resultados apresentados nos difratograma apresentaram ser coerentes de acordo com as literaturas estudadas<sup>[24,39,45,49]</sup>, ou seja, à medida que elevamos a temperatura de sinterização nas amostras foi possível perceber o favorecimento de determinadas fases supercondutoras, em especial na formação da fase Bi-2223.

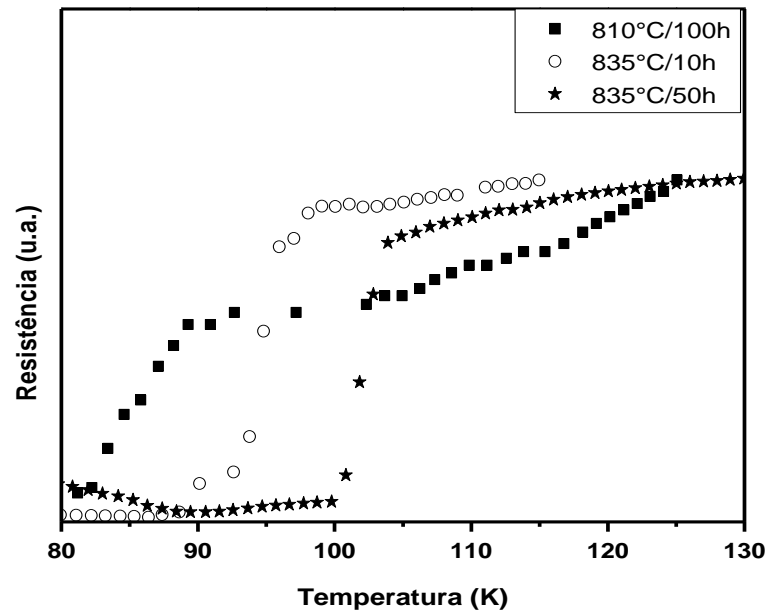
## 5.2. Medidas elétricas

### 5.2.1. Caracterização Elétrica: Medidas de $R \times T$

Os resultados obtidos nas medidas da resistência normalizada em função da temperatura das pastilhas estão apresentados no gráfico da Figura

33. Este gráfico apresenta os valores da  $T_c$  das pastilhas estudadas - A1, - A2 e - A3. A  $T_c$  das amostras foi calculada utilizando o método da derivada. A descrição deste método se encontra no Apêndice B.

**Figura 33:** Gráfico apresentando a faixa de transição supercondutora das pastilhas -A1, -A2 e -A3 com diferentes temperaturas e tempos de sinterização.



(SOUZA, E. J, 2010)

É possível observar o deslocamento na curva de transição das amostras para direita à medida que foi aumentada a temperatura de sinterização das pastilhas. Os valores de  $T_c$  estão indicados na Tabela 4, para cada amostra estudada, bem como o intervalo de alargamento da faixa de transição para o estado supercondutor, lembrando que faixa de transição é o intervalo na qual a amostra passa do estado condutor normal para supercondutor.

À medida que a temperatura de sinterização foi aumentada houve um estreitamento no intervalo da faixa de transição supercondutora ( $\Delta T$ ) evidenciado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Valores da  $T_c$  das pastilhas -A1, -A2 e -A3.

Amostras (Pastilhas)	Temperatura Crítica (K)	$\Delta T = T_{C-onset} - T_c$
- A1	87	4
- A2	96	2
- A3	103	1,5

(SOUZA, E. J, 2010)

O gráfico da Figura 33 evidencia uma queda abrupta na resistência dos materiais na faixa de 80K a 100K.

Para a curva de 810°C/100h temos uma faixa entre 80 K a 92 K. Segundo a literatura<sup>[41,49]</sup>, esta faixa corresponde à temperatura crítica da fase Bi-2212 e também podem indicar um possível aparecimento da fase Bi-2234, confirmando então o aparecimento dessas fases nos difratograma de raios-X apresentados nas Figuras 30, 31, 32.

Foi possível observar e comparar entre as medidas elétricas e de difração de raios-X das amostras que, à medida que foi aumentada a temperatura de tratamento térmico, houve um deslocamento nas curvas da resistência pela temperatura ( $R \times T$ ) das amostras, favorecendo a formação da fase Bi-2223, cuja  $T_c$  desta fase é em torno de 110K. Como Li<sup>[41]</sup> destaca em seu trabalho que, a obtenção da fase Bi-2223 se dá a uma temperatura em torno de 850°C e de um longo tempo de sinterização, entre 100 e 150 horas. À medida que aumentamos o tempo e a temperatura de sinterização do tratamento térmico, foram encontrados valores bem próximos do desejado como indicado na curva da Figura 33 (estrelas) para a fase Bi-2223.

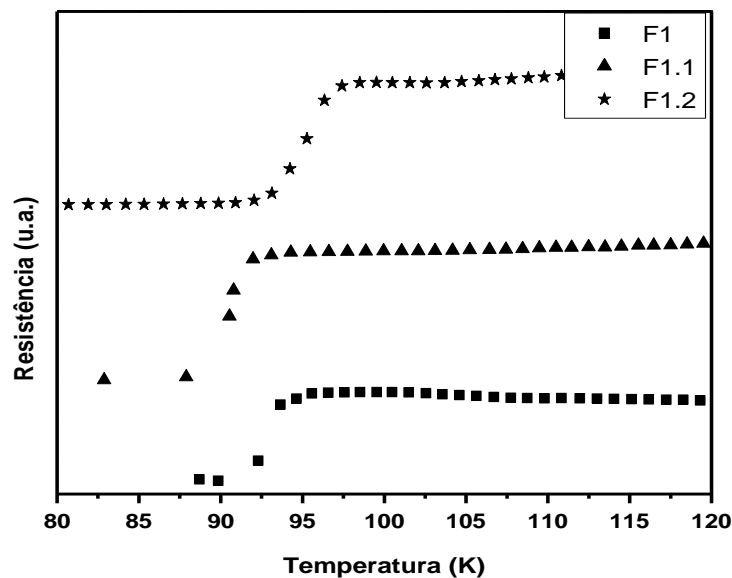
Assim, se realizássemos novos tratamentos térmicos com temperatura bem próxima da sugerida pela literatura, talvez conseguíssemos uma amostra com uma transição mais próxima de 110K e, além do mais, uma maior quantidade de picos cristalográficos em uma análise de difratometria de raios-X.

O próximo passo foi à caracterização dos fios Fio\_1 e Fio\_2. Esses fios receberam os mesmos tratamentos térmicos das pastilhas -A2 e -A3, respectivamente.

Ao efetuar as medidas de resistência pela temperatura nas três amostras do Fio\_1, foi possível observar certa semelhança com a curva da

Figura 33(círculos) que foi submetida ao mesmo tratamento térmico efetuado nas amostras do Fio\_1.

**Figura 34:** Representação da transição supercondutora nas amostras do Fio\_1 tratada termicamente a 835°C/10 horas.

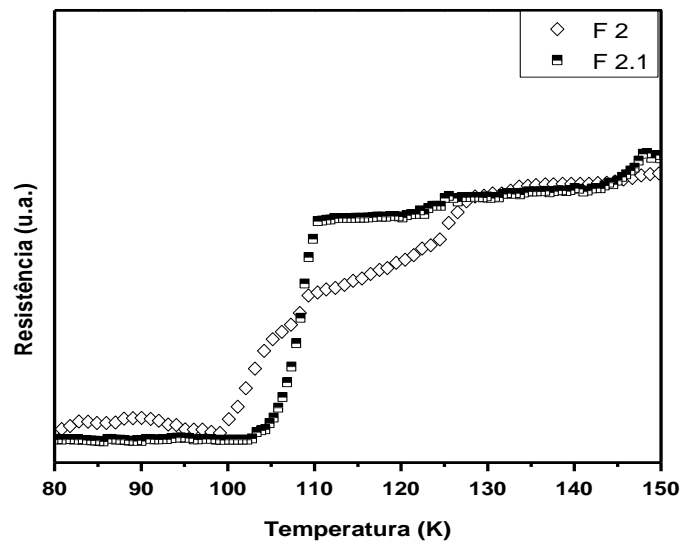


(SOUZA, E. J, 2010)

A faixa de transição das amostras do Fio\_1 está aproximadamente entre 90K e 96K, sendo 96 K para F1.2, 92 K para F1.1 e 93 K para amostra F1, representadas na Figura 34, faixa esta correspondente a fase Bi-2234, como observado no difratograma de raios-X da Figura 32, submetido ao mesmo tratamento térmico do Fio\_1. O alargamento da faixa de transição se manteve praticamente na mesma faixa, em torno de 1,5 K para essas medidas.

Como discutido anteriormente, o aumento da temperatura pode favorecer o aparecimento da fase Bi-2223. Isto pode ser observado pelo gráfico da Figura 35. Veja que o aumento da temperatura promoveu uma elevação na  $T_c$  das amostras F2 e F2.1 próximo do esperado para a  $T_c$  do Bi-2223.

**Figura 35:** Representação da transição supercondutora para as amostras do Fio\_2 tratada termicamente a 835°C/50 horas.



(SOUZA, E. J, 2010)

Um dado interessante na Figura 35 é que a amostra F2, indica uma longa faixa de queda na transição resistiva em torno de ~25K, ou seja, talvez um mau contato nos terminais do equipamento possa ter influenciado nesta medida caracterizando então uma resposta estranha, já que esta medida foi realizada mais de uma vez.

Veja que após os tratamentos térmicos tanto no Fio\_1 quanto no Fio\_2, foi possível observar grandes semelhanças nas curvas de R x T das pastilhas analisadas na Figura 34 estudadas anteriormente. Assim, podemos destacar o bom tratamento térmico que foi submetido às amostras.

### 5.2.2. Caracterização Elétrica: Medidas de V x I

Neste tópico foram analisados os gráficos de tensão em função da corrente, a fim de encontrar a corrente crítica dos fios e através desta, estimar o valor da densidade de corrente.

O método adotado para realizar as medidas, foi de acordo com o critério de campo de  $1\mu\text{V}/\text{cm}^{[45]}$ , ou seja, foi aplicado um campo elétrico em um pedaço do fio, no qual este campo corresponde à tensão máxima aceita por centímetro

sobre uma amostra supercondutora<sup>[21]</sup>. Para utilizar este critério devemos saber alguns parâmetros da amostra que serão submetidas a este valor de campo elétrico, ou seja, dependendo da geometria, o cálculo efetuado para encontrar valores como densidade de corrente serão diferentes em cada caso.

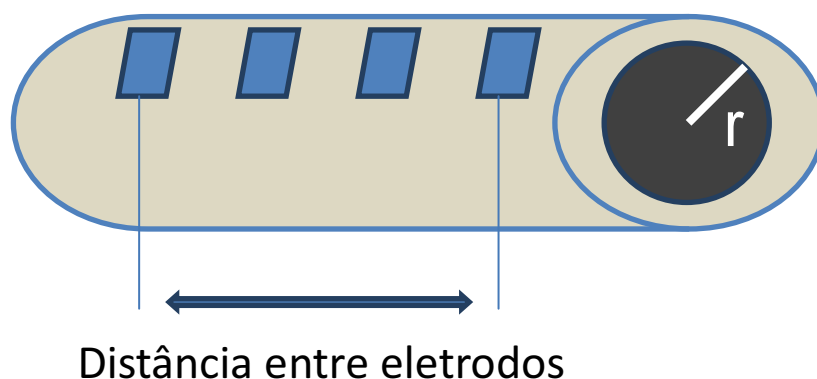
Como os fios têm uma geometria relativamente conhecida, cuja forma é de um cilindro, basta efetuar os cálculos para encontrar o valor da densidade de corrente com base na área da seção transversal das amostras. Na Tabela 5, estão apresentados os dados referentes às amostras dos fios supercondutores. O valor do comprimento apresentado na Tabela 5 é referente à distância entre os eletrodos externos. Outro detalhe é que a área da seção transversal do cilindro é calculada com base na área do círculo  $\pi r^2$ , onde o raio (r) se refere ao raio interno do cilindro, região esta composta pelo pó supercondutor. Na Figura 36 é apresentado um esquema com os parâmetros mencionados acima.

**Tabela 5:** Parâmetro das amostras utilizado para o cálculo da densidade de corrente de acordo com o critério de  $1 \mu\text{V/cm}$ .

Amostras	Distância entre os eletrodos externos (cm)	Raio (cm)	Área da seção transversal $10^{-2}(\text{cm}^2)$
F1	0,41	0,092	2,66
F1.1	0,43	0,093	2,72
F1.2	0,42	0,095	2,83
F2	0,46	0,101	3,21
F2.1	0,45	0,098	3,02

(SOUZA, E. J, 2010)

**Figura 36:** Esquema destacando os parâmetros da amostra (Fio supercondutor).



(SOUZA, E. J, 2010)



À distância nas quais foram colocados os eletrodos nos Fios estão apresentados na Tabela 6. Com base no critério adotado, devemos calcular a queda de tensão que foi submetida à amostra, multiplicando tal valor pela distância entre os eletrodos do fio.

Os valores de tensão encontrados para cada amostra do fio estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Valores encontrados para a tensão com base no critério de  $1(\mu\text{V}/\text{cm})$ .

<b>Amostras</b>	<b>Distância entre os eletrodos (cm)</b>	<b>Queda de tensão segundo o critério (<math>\mu\text{V}</math>)</b>
F1	0,41	0,41
F1.1	0,43	0,43
F1.2	0,42	0,42
F2	0,46	0,46
F2.1	0,45	0,45

(SOUZA, E. J, 2010)

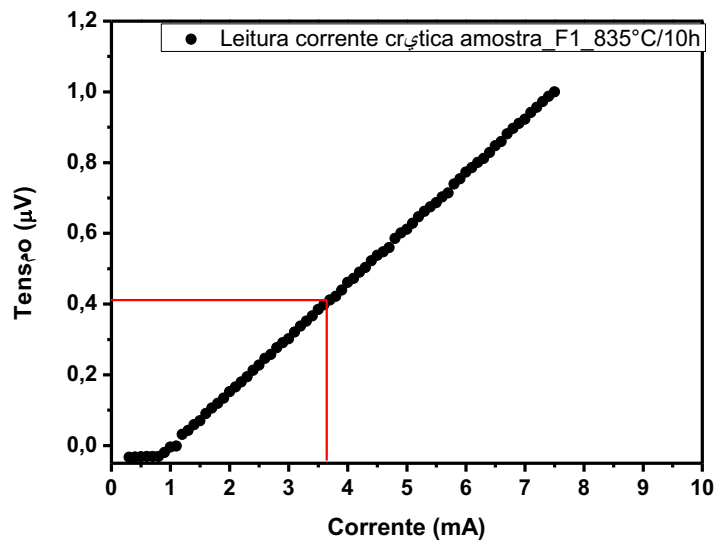
Com base nesses resultados, basta utilizar os gráficos para encontrar o valor da corrente que corresponde à queda de tensão nas amostras.

Foi analisada separadamente cada amostra e os gráficos estão apresentados a seguir para cada situação. As amostras foram mergulhadas em um Dewar contendo Nitrogênio Líquido em uma temperatura de 78 K.

O primeiro pedaço do fio analisado, ou seja, amostra F1 apresentou uma curva não muito típica de uma amostra supercondutora como ilustra a Figura 37. Esta curva é semelhante a um material condutor, ou seja, neste caso a resistência do material é constante.

De acordo com as medidas apresentadas na Figura 37, temos um valor assinalado no gráfico, que indica a queda de tensão da amostra F1 em torno de  $0,41 \mu\text{V}$  correspondente a uma corrente crítica aproximada de 3,63 mA. Basta agora dividir este valor pela área transversal. Foi encontrado um valor para a densidade de corrente da amostra F1 em torno de  $1,36\text{KA}/\text{m}^2$ .

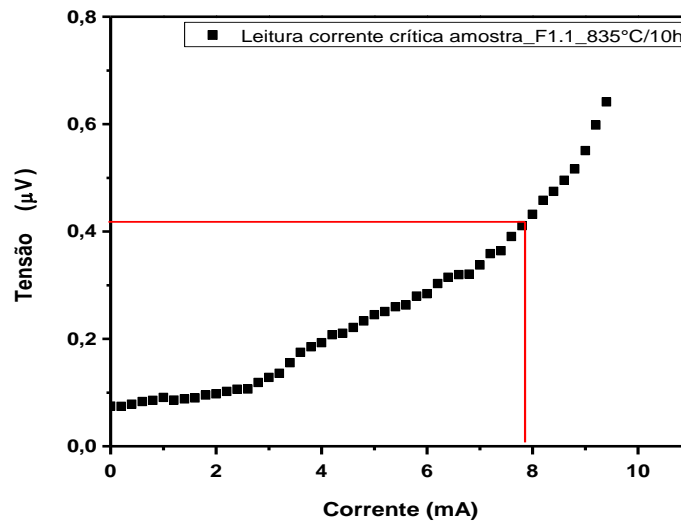
**Figura 37:** Gráfico característico para obtenção da corrente crítica da amostra\_F1.



(SOUZA, E. J, 2010)

Segundo a literatura a curva típica das medidas de  $V \times I$  em um material supercondutor tem um caráter potencial no expoente da corrente<sup>[51-53]</sup>. O gráfico da Figura 38, que apresenta as medidas da amostra F1.1, ilustra um formato mais esperado de caracterização para um material supercondutor, ao contrário da amostra F1. Neste gráfico foi encontrado o valor de tensão de 0,43  $\mu\text{V}$  que corresponde a uma corrente crítica de 7,85 mA. Assim, foi obtido um valor para a densidade de corrente de 2,89KA/m<sup>2</sup> para a amostra F1.1.

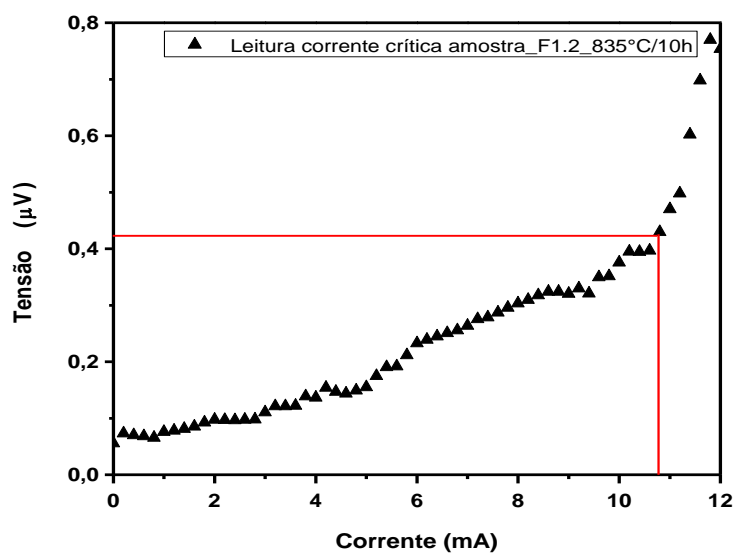
**Figura 38:** Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra\_F1.1.



(SOUZA, E. J, 2010)

O mesmo procedimento foi utilizado no gráfico da Figura 39, no qual foram obtidos valores de 0,42 µV para a queda de tensão e uma corrente crítica de 10,8 mA. Sabendo o valor da área de seção transversal da amostra F1.2, (Tabela 5), foi encontrado o valor da densidade de corrente desta amostra valendo 3,81KA/m<sup>2</sup>.

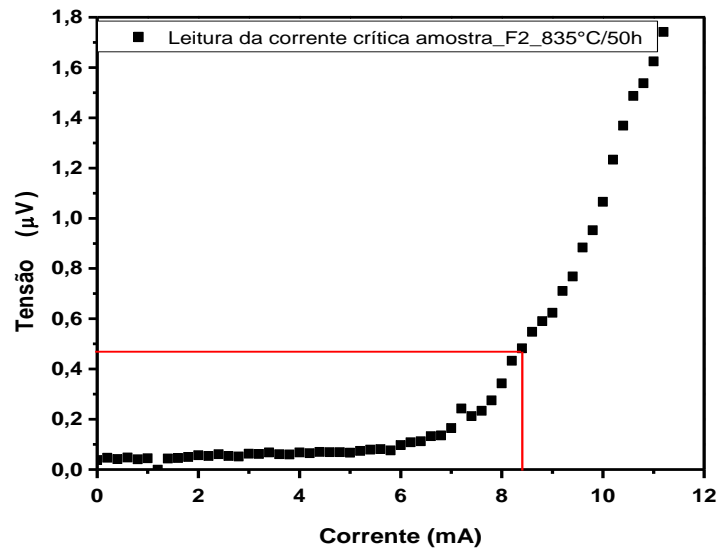
**Figura 39:** Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra\_F1.2.



(SOUZA, E. J, 2010)

Lembrando que as amostras F2 e F2.1 foram submetidas a um tratamento térmico diferente das amostras F1, F1.1 e F1.2, ou seja, foi mantida a temperatura de sinterização e foi aumentado o tempo de permanência do fio no forno. O resultado está apresentado nas Figuras 40 e 41.

**Figura 40:** Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra\_F2.



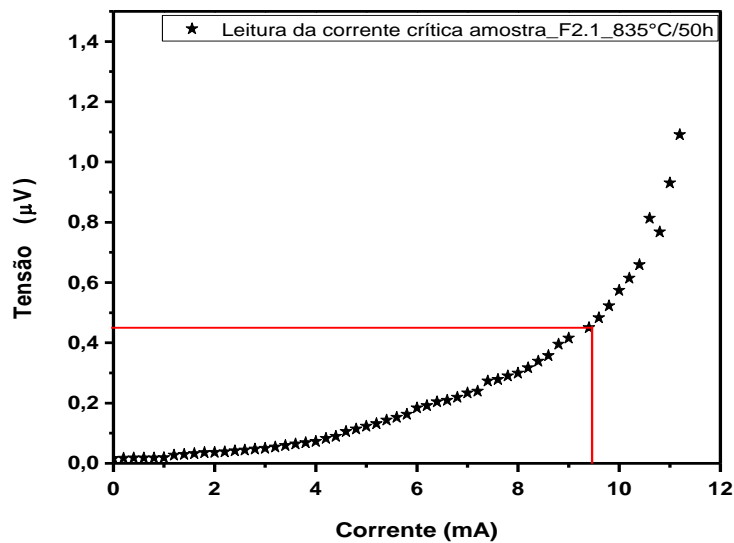
(SOUZA, E. J, 2010)

Mesmo recebendo outro tratamento, o valor da corrente crítica para a amostra F2 se assemelha ao das amostras do Fio\_1. O valor da corrente crítica encontrado utilizando o gráfico segundo o critério foi de 8,4mA. Com base neste valor foi calculada a densidade de corrente da amostra onde foi obtido um valor de 2,62KA/m<sup>2</sup>.

A queda de tensão da amostra F2.1 foi de 0,45 µV, que corresponde a uma corrente crítica de 9,45 mA. O valor encontrado para densidade de corrente da amostra F2.1 foi de aproximadamente 3,13KA/m<sup>2</sup>.

Os valores de densidade de corrente das amostras estão praticamente em um mesmo patamar, com exceção da amostra F1, onde foi encontrado um valor um pouco abaixo das demais. Podemos destacar que os valores encontrados para a densidade de corrente em nosso trabalho estão abaixo do esperado, pois existem fios com valores altos de densidade de corrente, na casa de 10<sup>6</sup>KA/m<sup>2</sup>[21].

**Figura 41:** Gráfico da curva característica para obtenção da corrente crítica da amostra\_F2.1.

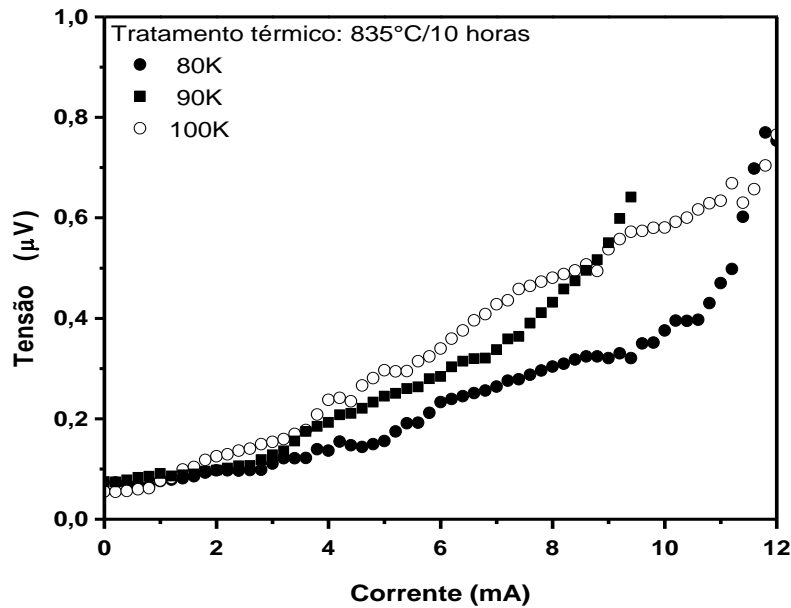


(SOUZA, E. J, 2010)

Neste trabalho, também foi dado destaque à análise das curvas  $V \times I$ , em diferentes temperaturas, ou seja, foram feitas medidas mergulhando as amostras do Fio\_1 e do Fio\_2 em diferentes faixas de temperatura. As medidas foram feitas nas temperaturas de 80k, 90k e 100K, tal que, ao mergulhar o dedo frio no Dewar com nitrogênio líquido, foi esperado atingir a temperatura próxima do nitrogênio líquido, em torno de 80K. Em seguida foi aumentada a temperatura do sistema para 90K e 100K.

A Figura 42 ilustra as curvas características para cada situação. Esta medida foi feita com um pedaço de amostra do Fio\_1 escolhido aleatoriamente.

**Figura 42:** Curva característica  $V \times I$  do Fio\_1 submetido a diferentes temperaturas.



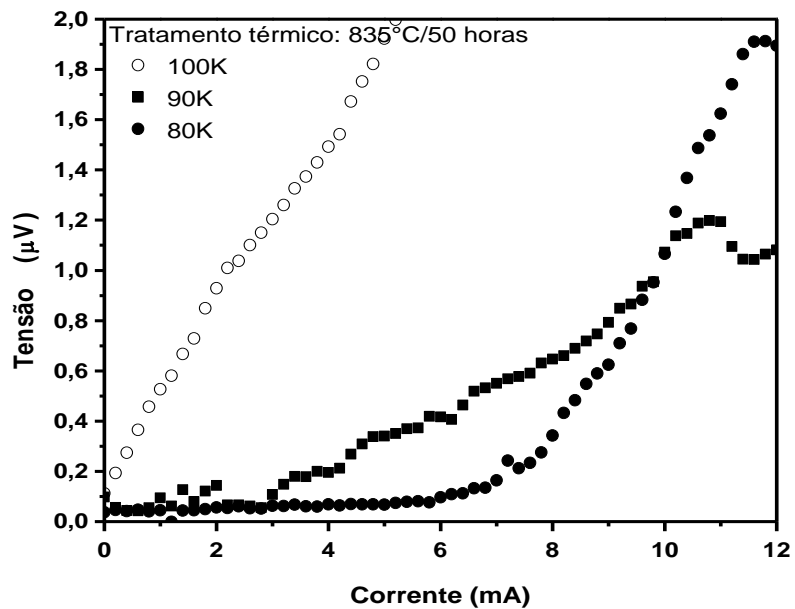
(SOUZA, E. J, 2010)

À medida que aumentamos a temperatura na qual a amostra estava mergulhada dentro do dewar, foi possível observar uma linearidade na curva, ou seja, à medida que aproximamos da  $T_c$  da amostra, foi ocorrendo a perda do efeito supercondutor, se tornando uma amostra condutora normal<sup>[4,8]</sup>. A equação 2 descreve este comportamento para a densidade de corrente crítica, ocasionando uma redução na densidade de corrente à medida que aproximamos da  $T_c$ .

O mesmo efeito foi observado no Fio\_2. Novamente o aumento da temperatura favoreceu a quebra da supercondutividade como pode ser observado na Figura 43. Logo, fica evidente, segundo a Equação 2, a dependência da temperatura para determinação do efeito supercondutor.

As curvas característica para medidas  $V \times I$  em supercondutores podem ser descrita por  $V \approx I^n$ <sup>[50,51]</sup>. O índice  $n$  está relacionado com a inclinação da transição do estado supercondutor para o estado normal<sup>[52]</sup>.

**Figura 43:** Curva característica V x I do pedaço do Fio\_2 submetido em diferentes temperaturas.



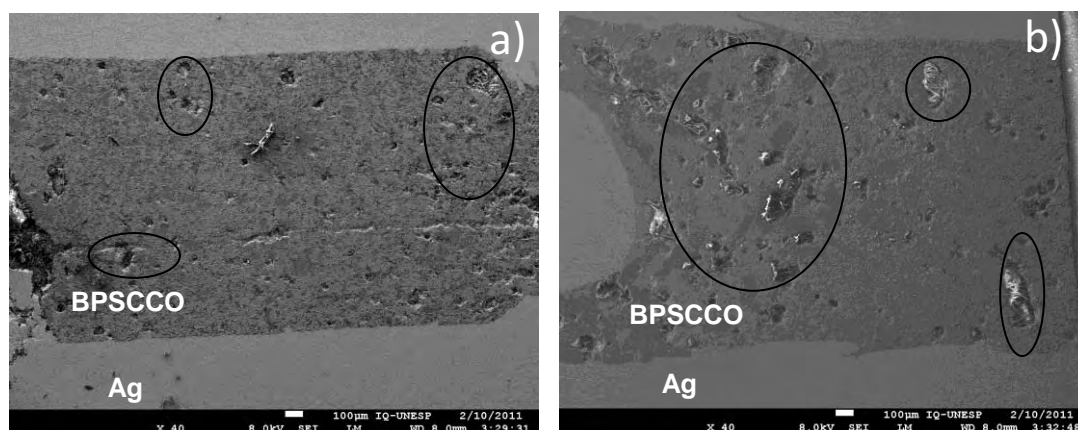
(SOUZA, E. J, 2010)

### 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura FEG-MEV

As medidas de microscopia foram realizadas no Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara pela técnica de FEG-MEV (Zeiss, modelo Supra 35). A Figura 44 ilustra uma análise feita nos Fio\_1 e Fio\_2.

É possível notar em ambas amostras, regiões que há falta do material supercondutor, ou melhor, regiões mau compactadas (ver círculos na figura) no processo de extrusão, podendo ocasionar uma queda no transporte de corrente ocasionada pela falta de conectividade entre os grãos supercondutores.

**Figura 44:** Micrografias do pedaço do Fio\_1 e do Fio\_2. Os fios foram submetidos a diferentes tempos de sinterização nos tratamentos térmicos (a) Fio\_1 sinterizado a 835°C/10h e (b) Fio\_2 sinterizado a 835°C/50h.



(SOUZA, E. J, 2011)

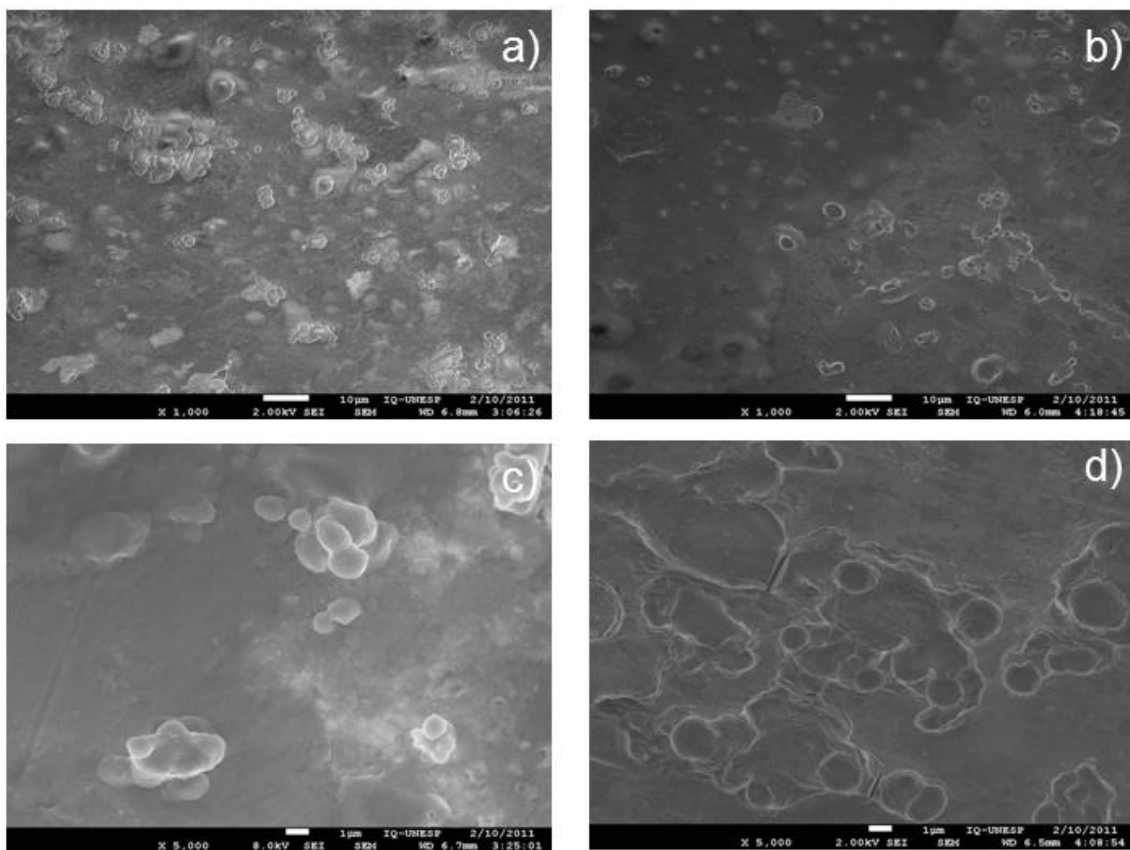
A Figura 44 (b) ilustra uma região mais uniforme na superfície da cerâmica supercondutora do que em (a). Como o Fio\_2 foi submetido a um maior tempo de sinterização de tratamento térmico do que a amostra em (a), logo, houve o favorecimento do arranjo entre os grãos influenciando diretamente em uma melhor textura do material supercondutor (superfície mais lisa). Mesmo com esta melhora na conexão entre grãos foi possível observar que o valor final da densidade de corrente dos fios se manteve semelhante tanto para amostras do Fio\_1 quanto para o Fio\_2, fato este em destaque nas análises elétricas de  $V \times I$ .

Na Figura 45 temos uma região ampliada x1000 referente à amostra F1. É evidente uma menor uniformidade entre os grãos se compararmos com a



região ampliada do Fio\_2, amostra F2 (b) submetida ao mesmo aumento. À medida que ampliamos a imagem para x5000, percebemos grãos mais distantes no pó compactado do Fio\_1 (c) ligados fracamente entre si. Por outro lado, em (d) os grãos supercondutores estão mais interligados proporcionando assim uma melhor condução no estado supercondutor. De maneira geral, as estruturas observadas nas micrografias de FEG-MEV, têm apresentado resultados interessantes na averiguação no transporte de corrente entre os grãos do material supercondutor.

**Figura 45:** Micrografias das amostras do Fio\_1 e do Fio\_2. As imagens (a) e (b) teve um aumento de x1000 e as imagens (c) e (d) foi aumentada x5000.

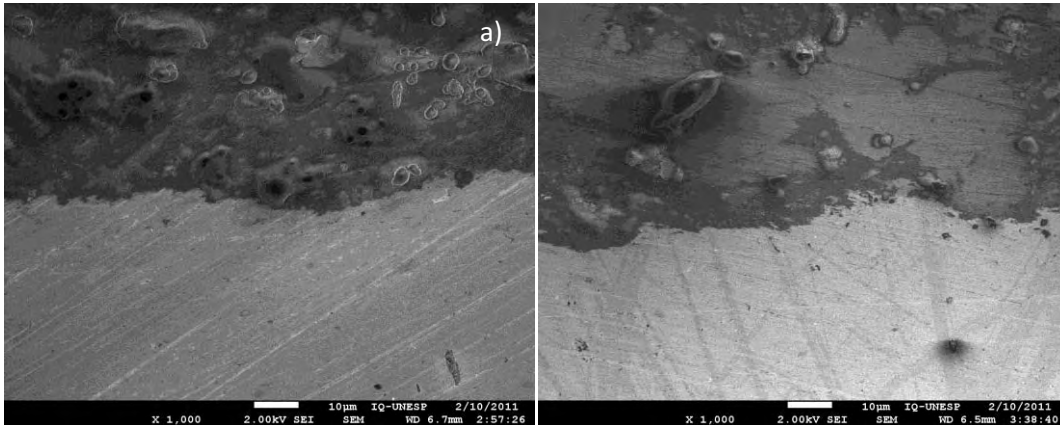


(SOUZA, E. J, 2011)

Outro detalhe interessante nas análises de micrografias está apresentado na Figura 46, destacando as regiões entre interfaces do material supercondutor com a parede de prata do tubo. Em (a) temos uma menor reação entre a parede de prata e o pó supercondutor do que em (b). A prata tem algumas semelhanças estruturais com o supercondutor BSCCO (formato

laminar). Logo uma região com boa interação entre a prata e cerâmica supercondutora poderão ocasionar uma melhora no transporte de corrente do material<sup>[21]</sup>.

**Figura 46:** Micrografia das interfaces entre o material supercondutor e a parede de prata do Fio F1(a) e do Fio F2 (b).



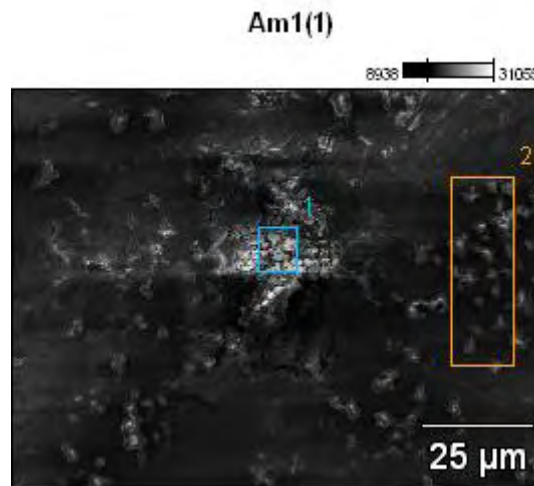
(SOUZA, E. J, 2011)

### 5.3.1. Medidas de EDS

As análises de EDS foram detectadas à composição química das amostras estudadas. Sendo assim, foram escolhidas regiões que julgamos ser importantes e as detalhamos com maiores propriedades e cuidados.

A Figura 47 ilustra duas regiões do Fio\_1 que foram submetidas nas análises de EDS. A região 1, da amostra Am1(1) apresenta uma claridade maior que a região 2. (*Observação:* Vamos utilizar a notação Am1(1), Am1(2), Am2(1), Am3(2), Am3(3), pois foi a notação atribuída para identificar cada amostra nas medidas de EDS pelo equipamento). Tal claridade é justificada como sendo um acúmulo de elétrons em uma determinada região da amostra, ou seja, os elétrons não estão conduzindo pela mesma. Assim como não há fluxo de elétron pela amostra, fica evidente tal claridade no momento em que a imagem foi formada.

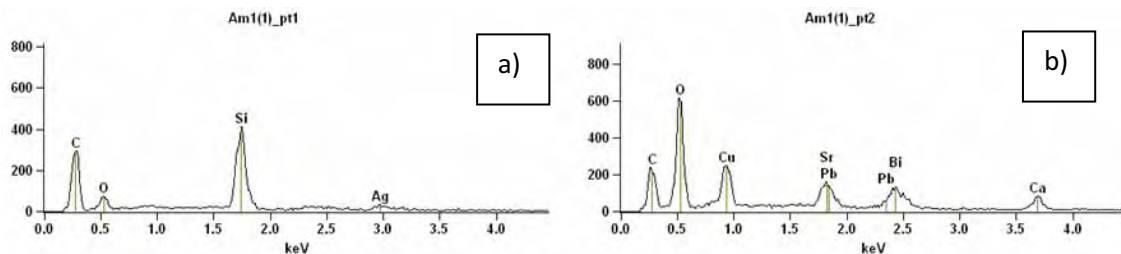
**Figura 47:** Análise de EDS feito em uma região pedaço do Fio\_1.



(SOUZA, E. J, 2011)

O EDS também apresentou o composto silício na estrutura, lembrando que em nenhum momento foi trabalhado com tal elemento. Logo, é estranho o aparecimento deste composto nesta análise. Talvez este elemento possa estar associado com o detector utilizado para análise do EDS, no qual temos detectores deste composto.

**Figura 48:** EDS dos elementos na região 1 em (a) e na região 2 (b) da figura 47.



(SOUZA, E. J, 2011)

Na região 2 da Figura 47 há em destaque os elementos do material supercondutor como podemos observar no EDS da Figura 48 (b). Todos os elementos da composição desejada aparecem na análise de EDS. Vale ressaltar que nos resultados apresentados pelo equipamento da Figura 48, houve o surgimento do carbono na fase supercondutora sintetizada, em proporções consideráveis, logo, como as amostras não foram submetidas a revestimentos de carbono foi dividida a massa deste composto proporcionalmente entre os demais compostos da fase estudada, obtendo

assim a composição química do material supercondutor. Ver cálculos no Apêndice C.

A Tabela 7 evidencia as análises apresentadas no EDS da Figura 49 em porcentagem atômica referente aos dados do equipamento

**Tabela 7:** Porcentagem em massa e atômica da amostra Am1(1) referente à região 2.

	<b>C - K</b>	<b>Ca-K</b>	<b>Cu-L</b>	<b>Sr-L</b>	<b>Pb-M</b>	<b>Bi-M</b>
<b>Am1(1)_pt2</b>	65.92	11.50	12.37	5.21	1.59	3.41

(SOUZA, E. J, 2011)

Ao fazer a divisão proporcional do carbono entre os demais elementos foi encontrada a composição química da cerâmica supercondutora bem próxima do esperado. Como os cálculos foram efetuados com base na estrutura  $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , logo, os valores apresentados na Tabela 8 estão próximos para a composição química atômica da fase correspondente Bi-2223.

**Tabela 8:** Composição química dos elementos da amostra supercondutora.

<b>Cálculo imagem Am1(1)_região 2</b>		
	<b>Cálculo para a fase Bi-2223</b>	<b>Composição química:%atômica</b>
	%atômica	
Bi	10,00	0,91
Pb	4,66	0,42
Sr	15,29	1,37
Ca	33,74	3,03
Cu	36,30	3,27
	100	

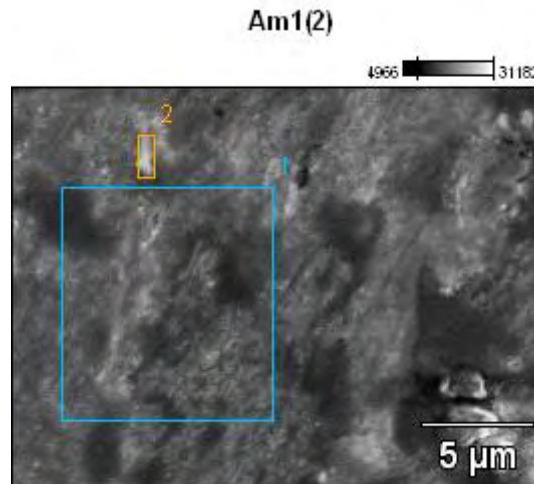
(SOUZA, E. J, 2011)

De acordo com os dados, a região 2 da medida Am1(1) possui uma fórmula estrutural  $(\text{Bi}_{0,91}\text{Pb}_{0,42})\text{Sr}_{1,37}\text{Ca}_{3,03}\text{Cu}_{3,27}\text{O}_x$ , destacando uma semelhança com a composição base  $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

Na figura 49 foram escolhidas regiões bem uniformes e, novamente, nessas regiões foi detectado o aparecimento dos elementos da fase

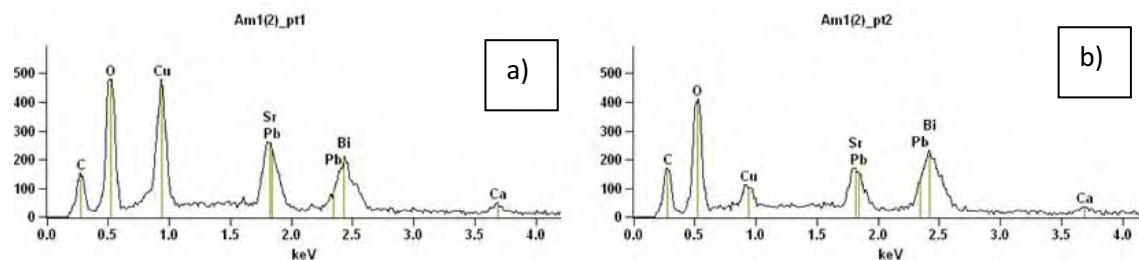
supercondutora BPSCCO. O resultado está apresentado no EDS em destaque na Figura 50.

**Figura 49:** Micrografia destacando o EDS das regiões 1 e 2 na amostra Am1(2).



(SOUZA, E. J, 2011)

**Figura 50:** EDS dos elementos das regiões 1 e 2 da figura 49.



(SOUZA, E. J, 2011)

O mesmo procedimento foi utilizado para encontrar a composição adequada dos elementos nas determinadas regiões das medidas Am1(2). Os valores da composição química em porcentagem atômica estão apresentados na Tabela 9. Observa-se que no EDS da Figura 50 a medida Am1(2) na região 1 em (a), apresentou um concentração de cobre bem maior que a análise da amostra Am1(2) na região 2 (b). Através dos cálculos da porcentagem atômica na região 1 foi possível observar o predomínio do cobre como observado na Tabela 9.

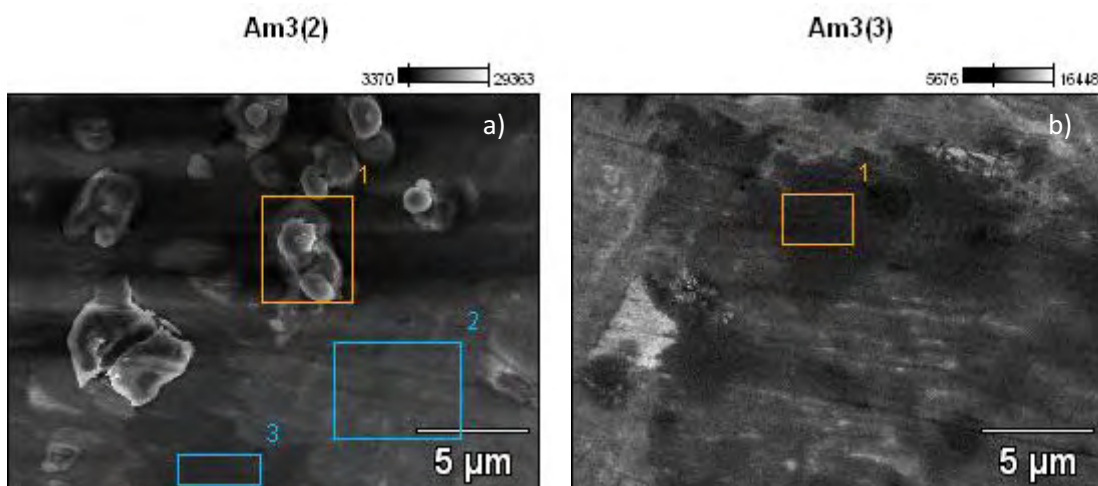
**Tabela 9:** Cálculo estequiométrico da quantidade atômica da amostra Am1(2) na região\_1 e na região\_2 utilizando os elementos da fase Bi-2223.

Cálculo imagem Am1(2)				
Cálculo para a fase Bi-2223				
Elementos	%atômica_região_1	Composição atômica	%atômica_região_2	Composição atômica
Bi	12,5	1,13	23,01	1,94
Pb	4,73	0,43	16,67	1,42
Sr	22,06	1,98	22,73	2,05
Ca	10,96	0,98	19,02	1,79
Cu	49,02	4,41	17,32	1,53
	100,00		99,99	

(SOUZA, E. J, 2011)

As regiões com maiores concentrações de cobre são as regiões escuras. Também fica evidente na Figura 51, que a composição atômica do cobre é maior como podemos observar (regiões escuras). Estas regiões são as principais regiões em um material supercondutor, pois elas compõem os planos de Cu-O os responsáveis pelo deslocamento da corrente elétrica nesses materiais.

**Figura 51:** As maiores concentrações de cobre se encontram nas regiões mais escuras. Região 3 (a) e região 1 (b).



(SOUZA, E. J, 2011)

O cálculo da composição atômica das medidas Am3(2) e Am3(3) indicados na Tabela 10 destacam, na região-1 e na região2, composições bem próximas para a fase estudada, enquanto que nas regiões\_3 e 4 há um aumento na composição atômica do cobre de forma considerável, enquanto os elementos bismuto e chumbo quase não aparece na composição atômica.

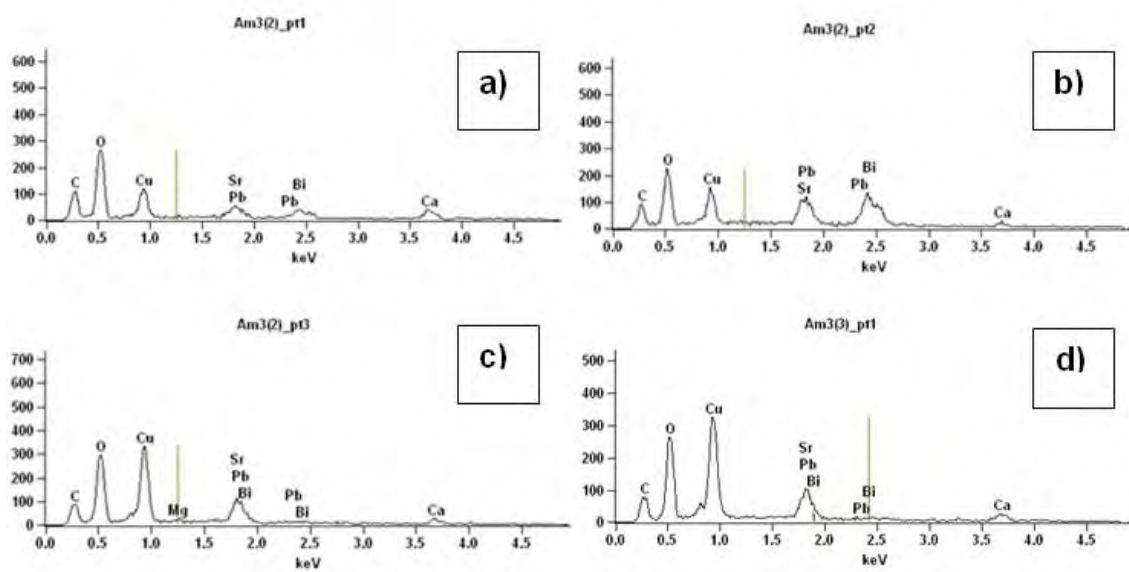
**Tabela 10:** Cálculo estequiométrico da quantidade atômica da amostra Am3(2) na região\_1, na região\_2 e região\_3 bem como a amostra Am3(3) na região\_1 utilizando os elementos da fase 2223.

Cálculo imagem Am3(2) e Am3(3)								
Cálculo para a fase Bi-2223								
Elementos	Am3(2)				Am3(3)			
	%atômica Região_1	Composição atômica	%atômica Região_1	Composição atômica	%atômica Região_1	Composição atômica	%atômica Região_1	Composição atômica
Ca	35,58	2,81	13,56	1,32	19,38	1,77	16,31	1,47
Cu	36,09	3,11	35,18	3,17	48,01	4,85	65,87	5,81
Sr	16,08	1,75	22,07	1,98	19,65	2,04	17,06	1,54
Pb	3,19	0,31	7,73	0,58	0,85	0,09	0,66	0,06
Bi	9,11	1,21	19,18	1,81	0,85	0,09	0,1	-----

(SOUZA, E. J, 2011)

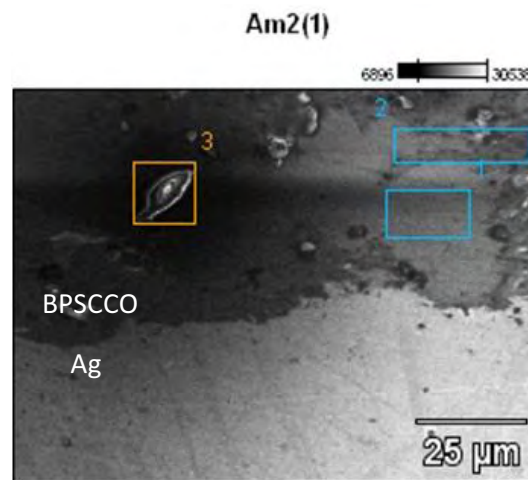
Note que a concentração de cobre, ou melhor, a composição atômica deste elemento é bem maior em (c) se comparado com (a) e (b) no EDS da Figura 52.

**Figura 52:** Os EDS a, b e c são referentes à amostra Am3(2), enquanto o difratograma d é referente à amostra Am(3)3.



(SOUZA, E. J, 2011)

**Figura 53:** Interface entre a parede de prata e a amostra supercondutora.



(SOUZA, E. J, 2011)

Na figura 53 foi investigado uma região próxima a parede de prata do pedaço do fio supercondutor. Alguns trabalhos evidenciam que a alta temperatura de sinterização, a prata tem influências no processo de condução dos materiais cupratos<sup>[41,42]</sup>, mas sabe-se que a prata tem um comportamento de permeabilidade perante ao oxigênio.



## 6. Conclusões

Podemos afirmar que a síntese utilizada para obtenção da solução (método Pechini) nos forneceu amostras com boa homogeneidade e de fácil controle estequiométrico.

A fabricação de fios supercondutores pela técnica (PIT) nos forneceu fios com boas propriedades elétricas.

Durante o processo de extrusão foi verificado que a compactação do pó supercondutor pode ser melhorada. Um dos fatores seria a redução nos diâmetros das peças cônicas em proporções milimétricas, reduzindo assim, o atrito no processo de extrusão.

Os difratogramas apresentados mostraram o surgimento de várias fases supercondutoras BSCCO em nossas amostras. Assim, foi possível observar a importância do tratamento térmico na amostra, já que o surgimento da fase pretendida Bi-2223 se dá em altas temperaturas e submetidas a um longo tempo de sinterização.

Tanto nas amostras em forma de pastilha bem como os fios, foi possível observar a transição supercondutora das amostras nas medidas de  $R \times T$ . Todas as amostras apresentaram uma queda abrupta na resistência elétrica em uma determinada temperatura o que nos permitiu investigar o valor da temperatura crítica das amostras. Um detalhe importante foi que a amostra que obteve maior  $T_c$  foi submetida a um maior tempo e temperatura durante o processo de sinterização. Logo, as amostras do Fio\_2 foram as que tiveram melhor desempenho, pois foi submetida a um maior tempo em seu tratamento térmico.

Nas medidas de  $V \times I$  foram encontrados os valores da corrente crítica e a partir desses valores foram calculados os resultados de densidade de corrente. Vale destacar que os valores da densidade de corrente estão na faixa de 1,30 – 3,90KA/m<sup>2</sup>. Atualmente, sabemos que são fabricados fios com valores expressivos na densidade de corrente. Logo, encontrar métodos para atingir tais valores será a prioridade em pesquisas futuras. Assim, vale salientar que os resultados aqui apresentados carecem de estudos mais detalhados que merecem continuidade. Outro fator importante nas medidas de tensão em

função da corrente aplicada é quanto às características das curvas obtidas embasado no limiar de potência  $I^n$ . Foram realizadas medidas  $V \times I$  utilizando diferentes faixas de temperatura 80K, 90K e 100K e à medida que estas medidas foram realizadas ocorreram à quebra do efeito supercondutor nas amostras indicando uma linearidade na curva da tensão em função da corrente ao aproximar da  $T_c$  do fio supercondutor estudado. Portanto, quanto menor for à temperatura na qual as medidas estão sendo realizadas, maior será a densidade de corrente do supercondutor, o que nos remete a realizar medidas em temperaturas bem menores que  $T_c$  para evitar interferências.

Nas micrografias apresentadas podemos destacar que houve uma maior interação, maior uniformidade nas amostras submetidas a um maior tempo de sinterização no tratamento térmico. Pouca, ou quase nenhuma reação foi observada nas interfaces da cerâmica supercondutora e a parede da prata do fio confeccionado.

Medidas de EDS destacaram a composição química dos elementos das amostras estudadas. Foram encontradas regiões com a composição BPSCCO e outras regiões com falta do material supercondutor analisado.

## 7. Referências

- 
- <sup>1</sup> TARASCON, J. et al. Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series  $\text{Bi}_{\{2\}}\text{Sr}_{\{2\}}\text{Ca}_{\{n-1\}}\text{Cu}_{\{n\}}\text{O}_{\{y\}}$  with  $n=1,2$ , and 3. **Physical Review B**, New Jersey, v. 38, n. 13, p. 975-978, 2000.
- <sup>2</sup> DONGLU, S. et al. Origin of enhanced growth of the 110 K superconducting phase by Pb doping in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Applied Physics Letters**, Illinois, v. 55, n. 7, p. 699-701, 1989.
- <sup>3</sup> MOREIRA F. M. A.; LANFREDI A. J. C.; CARDOSO C. A.; MALUF W. O. fascinante mundo dos materiais supercondutores. **Univerciência**, São Carlos, v. 1, p. 39 - 48, 2002.
- <sup>4</sup> FERREIRA, G. A. L. et al. Criogenia e condutividade. **Química Nova Na Escola**, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 8 - 10, 1996.
- <sup>5</sup> TINKHAN, M. **Introduction To Superconductivity**. New York: Mineola, 2004. 454 p.
- <sup>6</sup> BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. Germany: Wiley-vch, 2004. 461 p.
- <sup>7</sup> FUJITA, S; GODOY, S. **Theory of high temperature superconductivity**. New York: Kluwer, 2003. 367 p.
- <sup>8</sup> POOLE, J. et al. **Superconductivity**. San Diego: Elsevier, 2007. 646 p.
- <sup>9</sup> ORLANDO, M. T. D. **Caracterização física e estudo das propriedades elétricas, magnéticas e térmicas do supercondutor de alta Tc policristalino  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$** . 1991, 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso da Área de Concentração em Tecnologia Nuclear, Departamento de Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo- Usp, São Paulo, 1991.

---

<sup>10</sup> TORSONI, G. B. **Obtenção de filmes finos supercondutores do sistema BSCCO dopados com prata**. 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia- Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

<sup>11</sup>MAEDA, H. **Discovery and progress in Bi-based oxide high-Tc superconductors**. Tsukuba, Japan, v. 1, n. 1, p. 1 – 6, 1988

<sup>12</sup> CANFIELD, P. C.; BUD'KO, S. L. Supercondutor de baixa temperatura em alta. **Scientific American Brasil**, São Paulo, n. 36, 2005. Disponível em: <[http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/supercondutor\\_de\\_baixa\\_temperatura\\_em\\_alta\\_imprimir.html](http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/supercondutor_de_baixa_temperatura_em_alta_imprimir.html)>. Acesso em: 2 nov. 2010.

<sup>13</sup>MICHAEL, N. High-temperature superconductivity in the iron pnictides. **PHYSICS**, Argonne, v. 1, n. 21, p. 1 - 5, 2008.

<sup>14</sup>MA, Y. et al. Fabrication and characterization of iron pnictide wires and bulk materials through the powder-in-tube method. **Physica C**, Beijing, v. 4, n. 469, p. 651 - 656, 2009.

<sup>15</sup> TYPE 2 superconductors. Texas: Index, 2011. Disponível em: <[www.superconductor.org](http://www.superconductor.org)>. Acesso em: 1 mar. 2011.

<sup>16</sup> ELETROMAGNETISMO. Buenos Aires: Editoriales, 2004. Disponível em: <<http://materias.fi.uba.ar/6209/download/5-Electrodinamica.pdf>. > Acesso em: 12 jan. 2011.

<sup>17</sup> OSTERMAN, F.; FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, C. J. H. Tópicos de física contemporânea no ensino médio um texto para professores sobre supercondutividade. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Porto Alegre, v. 20, n. 3, p. 270 - 288, 1998.

---

<sup>18</sup> ROCHA, F, S. et al. Roteiro para a experiência de levitação de um ímã repellido por um supercondutor no Ensino de Física. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Rio Grande do Sul, v. 26, n. 1, p. 11-18, 2004.

<sup>19</sup> KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2005. p. 578..

<sup>20</sup> PERUZZI. R. O. **Preparação e caracterização de filmes supercondutores do sistema BSCCO**. 2006, 99 f. Dissertação (mestrado)- Faculdade de Engenharia- Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

<sup>21</sup> MAGNETIZACIÓN SEGÚN el tipo de superconductor.pngv. .Spain:MediaWiki, 2008. Disponível em:  
<[http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Magnetizaci%C3%B3n\\_seg%C3%BA\\_n\\_el\\_tipo\\_de\\_superconductor.pngv](http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Magnetizaci%C3%B3n_seg%C3%BA_n_el_tipo_de_superconductor.pngv)>. Acesso em: 19 jul. 2010.

<sup>22</sup> GUARANY. C. A. **Estudo dos materiais ferroelétricos por espectroscopia de infravermelho**. 2004, 89 f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia- Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

<sup>23</sup> PEROVSKITA: estruturas ferroelétricas. [S.l.: s.n., 200?]. Disponível em:<<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>>. Acesso em: 23 set. 2010.

<sup>24</sup> MATHEIS, D. P; SNYDER, R. L. The crystal structures and powder diffraction patterns of the bismuth and thallium ruddlesden-popper copper oxide superconductors. **Powder Diffraction**, New York, v. 5, n. 1, p. 8 - 25, 1990.

<sup>25</sup> CHU C. W. et al. Superconductivity at 52.5 K in the lanthanum–barium–copper–oxide system. **Science**, New York, v. 235, n. 4788, p. 567 – 569, 1987.

---

<sup>26</sup> TAKANO, M.; TAKADA, J.; ODA, K. High-T<sub>c</sub> phase promoted and stabilized in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **The Japan Society of Applied Physics**, Okayama, v. 27, n.6, p.1041 - 1043, 1988.

<sup>27</sup> KANAI T.; KAMO T.; MATSUDA S. P.. Dopant effects on the superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **The Japan Society of Applied Physics**, Hitachi, v. 28, n. 4, p. 551 – 554, 1989.

<sup>28</sup> REDES elétricas. **Sobre manutenções elétricas e telecomunicações**[S.l.: s.n.], 2009. Disponível em: <<http://redeseletricas.wordpress.com/2009/08/23/cabos-e-fios/>>. Acesso em: 21 set. 2010.

<sup>29</sup> United States. Maggio Pechini. METHOD OF PREPARING LEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME TO FORM A CAPACITOR. U.S. Patent 3 330 697, 26/08/1963, 11/07/1967. United States Patent Office.

<sup>30</sup> COSTA, A. C. F. M. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **REMAP**, Paraíba, v. 2, n. 1, p. 14 - 19, 2007.

<sup>31</sup> KAKIHANA. M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Japan, v. 6, p. 7 - 55, 1996.

<sup>32</sup> VAN, L et al. Powder-in-tube (PIT) Nb<sub>3</sub>Sn conductors for high-field magnets. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Netherlands, v. 10, n. 5, p.975 - 978, 2000.

<sup>33</sup> JAMES, M. P.; ASHWORTH, S. I.; GLOWACKI, B. A. Correlation between cold deformation and microcrack formation in bscco-2223 powder in tube superconductor. **Applied Superconductivity**, Great Britain, v. 4, n. 112, p. 25 - 33, 1996.

---

<sup>34</sup> YAMADEA S. et al. Development of high performance DI-BSCCO wire with over 200 A critical current. **Physica C**, Japan, v. 3, n. 463, p. 821 – 824, 2007.

<sup>35</sup> OSAMURA, K. et al. International round Robin test for mechanical properties of BSCCO-2223 superconductive tapes at room temperature. **Cryogenics**, Japan, v. 30, n. 1, p. 1 - 6, 2010.

<sup>36</sup> BAY, N.; NIELSEN, M. S. Mechanical processing of Ag/BSCCO high temperature superconductor tape. **Journal of Materials Processing Technology**, Denmark, v. 151, p. 18 – 26, 2004.

<sup>37</sup> MOHAMED, K. H.; NAVARRO, R. Variation of mechanical properties of the metallic sheath in composite Ag/BSCCO tapes during plastic conformation. **Physica C**, Spain, v. 7, n. 372, p. 1036 – 1039, 2002.

<sup>38</sup> VASE, P. et al. Current status of high-T<sub>c</sub> wire. **Superconductor Science and Technology**, Cambridge, v. 13, p. 71 - 84, 2000.

<sup>39</sup> THANGARAJ, K.; IYER, A. N.; ZHANG, L.; SALAMA, K. Heat treatment studies on Bi-2212/Ag tapes fabricated using a powder-in-tube technique. **Superconductor Science and Technology**, Cambridge, v. 13, p. 1035 – 1041, 2000.

<sup>40</sup> MUNETSUGU, U. et al. The properties of silver-sheathed bismuth superconducting wire and their application. **Chinese Journal of Physics**, Japan, v. 31, n. 6 - 11, p. 923 - 932, 1993.

<sup>41</sup> Li, Q. et al. Critical current density enhancement in Ag-sheathed Bi-2223 superconducting tapes. **Physica c**, China, v. 217, n. 4, p. 837 -840, 1993.

<sup>42</sup> CALISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 705 p.

- 
- <sup>43</sup> GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetua-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p.639 - 647, 2002.
- <sup>44</sup> CARVALHO, C. L. **Preparação e caracterização de supercondutores BSCCO em forma de filmes e cerâmicas obtidos por precursores poliméricos**. 1999, 113 f. Tese (Doutorado em Físico-Químico)- Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 1999.
- <sup>45</sup> LANCE, H.; CHEN, K. Voltage criterion of transport critical current density for a bi-based superconducting tape. **CHINESE JOURNAL OF PHYSICS**, Taiwan, v.36, n. 2-B, p. 378 - 381, 1998.
- <sup>46</sup> MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Florianópolis: UFSC, 2007. 97p. Apostila.
- <sup>47</sup> MICROSCÓPIO eletrônico de varredura. [[S.l.: s.n., 200?]. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em 3 mar. 2011.
- <sup>48</sup> CHOI, J. S. et al. Effects of heat-treatment on critical current of BSCCO – 2212 superconductor. **PHYSICA C.**, Republic of Korea, v. 1, n. 463 - 465, p. 452 – 454, 2007.
- <sup>49</sup> POLASEK, A.; SERRA, E. T.; RIZZO, F. C. On the melt processing of bi-2223 high- $T_C$  superconductor challenges and perspectives. **Superconducting Magnets and Superconductivity**, Arizona, v.5, n. 1, p. 1 – 18, 2009.
- <sup>50</sup> CESNAK, L. et al. Treating the I-V characteristics of low as well as high  $t_c$ , superconductors in context with the pinning potential. **Applied superconductivity**, Great Britain, v. 4, n. 7/8, p. 277 - 290, 1996.



---

<sup>51</sup> SUN, J. Z. et al. Magnetic relaxation, current-voltage characteristics, and possible dissipation mechanisms for high-T<sub>c</sub> superconducting thin films of Y-Ba-Cu-O. **Physical Review B**, United States, v. 43, n. 4, p. 3002 - 3008, 1991.

<sup>52</sup> BRUZZONE, P. The index n of the voltage-current curve, in the characterization and specification of technical superconductors. **Physica C – Superconductivity and its applications**, Switzerland, v. 4, n. 4, p. 7 - 14, 2004.

## 8. Apêndice

### 8.1. Apêndice A: Cálculos estequiométricos dos reagentes

#### 8.1.1. Carbonatos

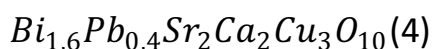
Os reagentes utilizados estão todos na forma de carbonatos  $[(CO_3)^{-2}]$  como indica a Tabela I. Sendo assim, os reagentes que contém os íons foram separados e definida a quantidade final de material supercondutor. Foi obtido ao final de todo o processo 10 gramas do composto supercondutor representado pelas iniciais dos elementos que o compõe (BPSCCO).

**Tabela I** – Dados dos reagentes utilizado para análise da pureza do material.

Reagentes (carbonatos)	Fórmula molecular	Peso molar (g/mol)	Fabricante
Bismuto	$BiO_2CO_3$	509,966	Vetec
Chumbo	$2PbCO_3.Pb(OH)_2$	775,604	Vetec
Estrôncio	$SrCO_3$	147,628	Vetec
Cálcio	$CaCO_3$	100,089	Vetec
Cobre	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	221,116	Vetec

(SOUZA, E. J, 2011)

A combinação de massa entre o bismuto e o chumbo foi de 80% e 20% respectivamente, que nos fornece, segundo a ( um ( $x = 0,4$ ). Assim, reescrevendo a ( obtemos:



A Tabela II mostra a relação da massa molar dos elementos para a obtenção da fase desejada.

**Tabela II** – Quantidade necessária em massa molar da fase desejada.

Elemento	Massa molar(g/mol)	Para a fase	Elemento	Massa molar(g/mol)
Bi	208,98		$Bi_{1,6}$	334,37
Pb	207,19		$Pb_{0,4}$	82,88
Sr	87,62		$Sr_2$	175,24
Ca	40,08		$Ca_2$	80,16
Cu	63,55		$Cu_3$	190,65
Massa molar total = 863,3 (g/mol)				

(SOUZA, E. J, 2011)

Em seguida foi calculada a fração molar ( $f_m$ ) para cada elemento, lembrado que fração molar corresponde à fração em massa de cada elemento dentro da composição final, sendo de 0,3873 para o bismuto. Os demais valores estão apresentados na Tabela III.

**Tabela III** – Valor correspondente à fração molar dos elementos do supercondutor BPSCCO.

Elemento	Fração molar
Bi	0,3873
Pb	0,096
Sr	0,2029
Ca	0,0928
Cu	0,2208

(SOUZA, E. J, 2011)

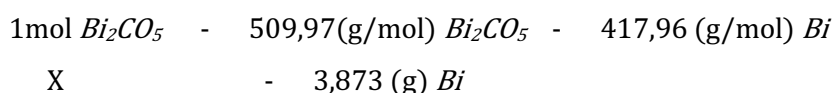
Para obter a quantidade desejada (10 gramas) basta multiplicar a fração molar por 10 para obtenção da massa necessária. Note que a soma total da massa necessária é bem próximo de 10 gramas que é o valor desejado em destaque na Tabela IV.

**Tabela IV** – Quantidade em massa necessária para os elementos da fase.

Elemento	Fração molar	Fator multiplicativo	Massa necessária(g)
Bi <sub>1,6</sub>	0,3873	10 gramas	3,873
Pb <sub>0,4</sub>	0,096		0,960
Sr <sub>2</sub>	0,2029		2,029
Ca <sub>2</sub>	0,0928		0,928
Cu <sub>3</sub>	0,2208		2,208
Massa total = 9,998 (g)			

(SOUZA, E. J, 2011)

Como não temos os compostos na fase metálica pura e sim como carbonatos, devemos ajustar os valores de acordo com a massa necessária. Na Tabela I temos os valores da massa molar dos carbonatos, assim, basta fazer uma regra de três simples que encontramos a quantidade necessária em massa. O cálculo a seguir é para o bismuto, os demais são similares a este.



$$X = 4,726 (\text{g}) Bi_2CO_5$$

Os demais valores se encontram na Tabela V.

**Tabela V** – Massa dos carbonatos adicionada na solução precursora.

Carbonatos	Massa dos carbonatos (g)
$Bi_2CO_5$	4,726
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	1,201
$SrCO_3$	3,418
$CaCO_3$	2,317
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	3,841

(SOUZA, E. J, 2011)

### 8.1.2. Ácido cítrico

Para o cálculo da massa de ácido cítrico, devemos utilizar a relação 1/3, ou seja, para cada mol de cátion da equação balanceada, são usados três mols de ácido cítrico. Na Tabela VI encontramos os valores de números de mols para os compostos da fase. Para calcularmos o número de mols de cada cátion, usamos o valor da massa necessária para cada cátion, sem a correção, e dividimos pela massa atômica de cada um, obtendo assim a quantidade de mols de cátions de cada elemento. Somamos tudo e obtivemos então a quantidade total de mols de cátions utilizado na solução.

**Tabela VI** – Número de mols para os compostos da fase.

Elemento	Massa molar(g/mol)	Massa necessária(g)	n° de mols
Bi	208,98	3,873	0,0185
Pb	207,19	0,960	0,0046
Sr	87,62	2,029	0,0232
Ca	40,08	0,928	0,0231
Cu	63,55	2,208	0,0347
Número de mols total = 0,10413 mols			

(SOUZA, E. J, 2011)

---

Multiplicando por três o número de mols total, encontramos a quantidade de mols de ácido que devemos utilizar para preparar nossa solução. Assim, o número de mols de ácido cítrico é de 0,3124 mols. Como a massa molar do ácido cítrico é de 192,12 (g/mol) então a massa de ácido cítrico é de 60,02 (gramas).

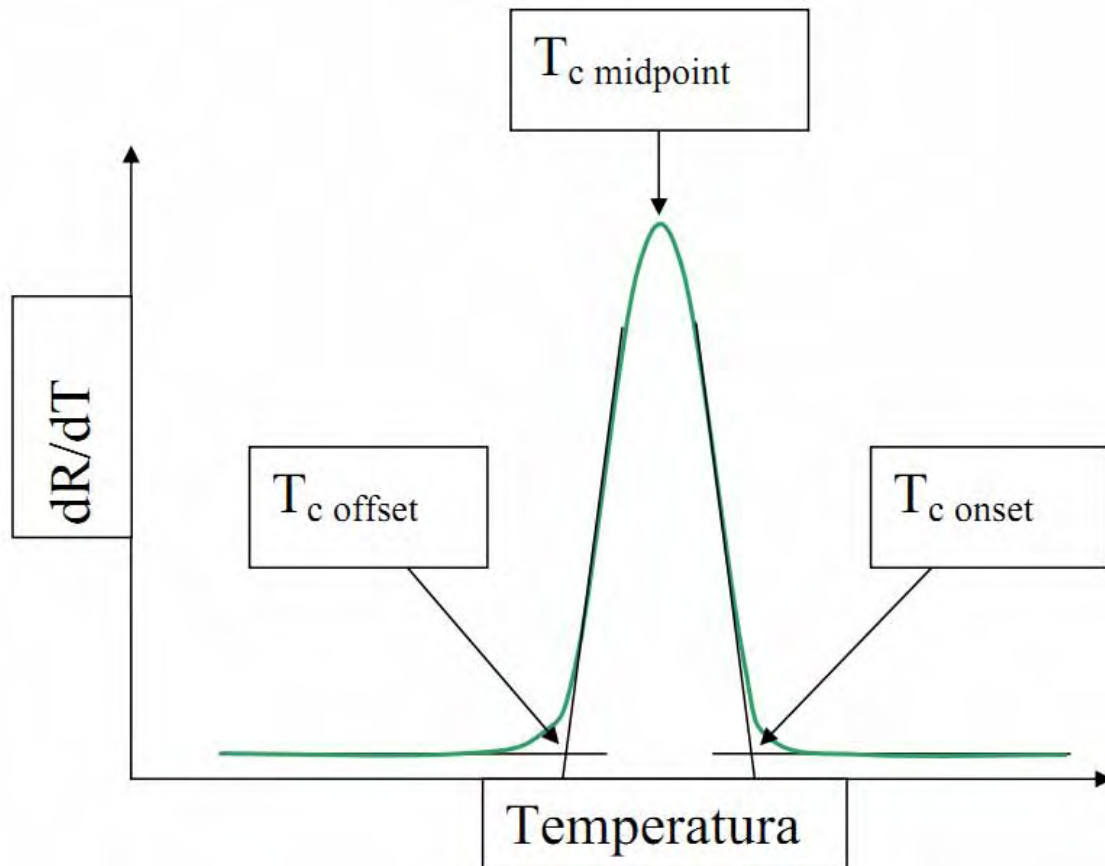
### 8.1.3. Etileno Glicol

Como foi dito que a massa correspondente de ácido cítrico mais meio nos dá a quantidade em massa de etileno glicol, então como a massa de ácido cítrico é de 60,02 gramas, logo foram utilizados 90,06 gramas de etileno glicol. Como o composto etileno glicol está na forma líquida, logo o volume necessário de etileno glicol é de 80,9 mL, lembrando que a massa específica deste elemento vale  $\rho_{eg} = 1,1132 \text{ g/cm}^3$ .

## 8.2. Apêndice B: Método da derivada para determinação da $T_c$

A temperatura crítica  $T_c$  pode ser determinada de várias maneiras a partir das medidas elétricas do modelo de quatro pontas. Dentre elas, o método da derivada. Este método destaca que em um gráfico da variação da resistência em função da Temperatura pela temperatura pode se definir três pontos, os quais são chamados de  $T_c^{\text{on}}$  (*onset*),  $T_c^{\text{mid}}$  (*midpoint*) e  $T_c^{\text{off}}$  (*offset*), os quais podemos associar a transição supercondutora. A Figura A ilustra os três pontos.

Figura A – Ilustração do método utilizado para determinação da  $T_c$



(PERUZZI. R. O. 2006)

Mediante ajuste na curva representada pela derivada da resistência é possível determinar a  $T_c^{on}$  e  $T_c^{off}$  sendo que o ponto de máximo é representado por  $T_c^{mid}$  onde é adotada a temperatura crítica da amostra.

### 8.3. Apêndice C: Cálculos estequiométricos para encontrar a composição química na análise de EDS

Tendo em mãos os dados apresentados pelo equipamento da porcentagem atômica dos elementos na cerâmica supercondutora, foi estabelecido um método de distribuição dos elementos que não fazia parte da fase estudada em partes proporcionais para os demais elementos que compõe

a amostra sinterizada. Os cálculos apresentados a seguir foram feitos com base no primeiro EDS feito em uma determinada região da amostra. Os demais cálculos são análogos a este.

A amostra Am1(1) referente a uma determinada região do Fio\_1 apresentou o EDS com os valores de porcentagem atômica em destaque na Tabela VII.

**Tabela VII** - Porcentagem atômica da amostra Am1(1).

<b>Am1(1)</b>	<b>C - K</b>	<b>Ca-K</b>	<b>Cu-L</b>	<b>Sr-L</b>	<b>Pb-M</b>	<b>Bi-M</b>
	65.92	11.50	12.37	5.21	1.59	3.41

(SOUZA, E. J, 2011)

Perceba-se que a composição de carbono apareceu na quantificação submetida pelo equipamento. Logo, como nossa amostra não foi revestida com carbono teoricamente este elemento não deveria aparecer em tal análise. Assim, dividimos a porcentagem deste elemento proporcionalmente entre os demais elementos. A divisão se deu da seguinte maneira:

A somatória da porcentagem atômica dos elementos da fase (Bi:Pb:Sr:Ca:Cu) é de:

$$\Sigma_{\text{elem.}} = 34,08.$$

Para encontrar a porcentagem da composição de cada elemento da fase referente a este valor, basta fazer uma regra de três simples.

$$\begin{array}{l} 34,08 \text{---} 100\% \\ 11,50 \text{---} \text{Ca}\% \end{array} \rightarrow \% \text{Ca} = 33,74$$

$$\begin{array}{l} 34,08 \text{---} 100\% \\ 12,37 \text{---} \text{Cu}\% \end{array} \rightarrow \% \text{Cu} = 36,30$$

$$\begin{array}{l} 34,08 \text{---} 100\% \\ 5,21 \text{---} \text{Sr}\% \end{array} \rightarrow \% \text{Sr} = 15,29$$

$$\begin{array}{l} 34,08 \text{---} 100\% \\ 1,59 \text{---} \text{Pb}\% \end{array} \rightarrow \% \text{Pb} = 4,66$$

$$\begin{array}{l} 34,08 \text{---} 100\% \\ 3,41 \text{---} \text{Bi}\% \end{array} \rightarrow \% \text{Bi} = 10,00$$

Logo, basta fazer a relação para a quantidade de átomos presente na fase. Como a fase Bi-2223 tem um total de 9 átomos, então para encontrar a quantidade de átomos de cada elemento, basta multiplicar pela porcentagem de cada elemento e depois dividir por 100. Tal como:

9 átomos	---	100%	→	X= 3,03 átomos de Ca
X	---	33,74%Ca		
9 átomos	---	100%	→	X= 3,27 átomos de Cu
X	---	36,30%Cu		
9 átomos	---	100%	→	X= 1,37 átomos de Sr
X	---	15,29%Sr		
9 átomos	---	100%	→	X= 0,42 átomos de Pb
X	---	4,66%Pb		
9 átomos	---	100%	→	X= 0,91 átomos de Bi
X	---	10,00%Ca		

Assim, como base na Equação 4 é possível reescrever para encontrar a composição dos elementos presente na fase supercondutora da região Am1(1), obtendo assim a composição  $(\text{Bi}_{0,91}\text{Pb}_{0,42})\text{Sr}_{1,37}\text{Ca}_{3,03}\text{Cu}_{3,27}\text{O}_x$  com uma semelhança na composição base da estrutura estudada a  $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

Os demais valores encontrados para a composição das outras regiões foram todos feitos com base nos cálculos do Apêndice C.