

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marcos Ribeiro da Silva

**Estudo da adição de dopantes a base de carbono nas
propriedades anelásticas de MgB_2**

**Bauru (SP)
2013**

Marcos Ribeiro da Silva

**Estudo da adição de dopantes a base de carbono nas
propriedades anelásticas de MgB_2**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

**Bauru (SP)
2013**

Silva, Marcos Ribeiro da.

Estudo da adição de dopantes a base de carbono nas propriedades anelásticas de MgB_2 /Marcos Ribeiro da Silva, 2013

150 f.: il. CDROM.

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. MgB_2 . 2. Fontes de Carbono. 3. Espectroscopia Mecânica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCOS RIBEIRO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.


Aos 24 dias do mês de setembro do ano de 2013, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. RAQUEL DE ALMEIDA RIBEIRO do(a) Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. ANTONIO RENATO BIGANSOLLI do(a) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Prof. Dr. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR do(a) Escola de Engenharia Química de Lorena / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARCOS RIBEIRO DA SILVA, intitulado "ESTUDO DA ADIÇÃO DE COMPOSTOS A BASE DE CARBONO NAS PROPRIEDADES ANELÁSTICAS DE MgB₂". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Profa. Dra. RAQUEL DE ALMEIDA RIBEIRO


Prof. Dr. ANTONIO RENATO BIGANSOLLI


Prof. Dr. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR


Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais José e Maria, por me darem a vida, e sempre me incentivarem em todas minhas escolhas, além de implantarem no meu “eu” que nada é impossível, quando se tem força de vontade e incentivo. Agradeço eternamente pelas vezes que me incentivaram a estudar cada vez mais, para ser uma pessoa melhor, e que todo o conhecimento que temos é apenas o começo de um desenvolvimento, para desvendar as várias variáveis que governam o mundo.

Ao meu orientador Carlos Roberto Grandini, pelos conhecimentos adquiridos ao longo dos nove anos do laboratório, por ter me dado a oportunidade em 2005 de fazer uma iniciação científica, e por me incentivar a sempre estudar cada vez mais. Gostaria de agradecer aos conhecimentos adquiridos ao longo desses anos, pelas broncas na hora certa, por me entender como pessoa, e pela amizade conquistada ao longo desses anos.

Ao Prof. Dr Durval Rodrigues Junior, pela oportunidade de desenvolver este projeto, pelas várias discussões científicas de grande valia para este projeto, e por ter me dado oportunidade de desenvolver as caracterizações necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Lucas Barboza por sempre estar disposto a ajudar nos trabalhos em Lorena, pelos momentos de descontração em Lorena, pelos ensinamentos passados durante todo o desenvolvimento do trabalho e pela paciência que teve comigo em todo meu tempo de estadia na cidade Lorena.

Aos meus amigos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais: Dalai, Renata, Luciano, Fábio, Regiane, Pedrinho, Zé, Samira, Raul, Luciano Almeida, Juliana, Terlize, Juarez, Daniela, Mariana e Wilians por sempre compartilharem algo de bom, ajudando no que for preciso tanto no trabalho quanto na vida.

Ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro durante todo meu aprendizado científico.

A todos os funcionários do DEMAR, em especial aos técnicos: Ailton, Dainesi e Geraldo por ter me dado suporte em todas as vezes em que precisei.

Ao Prof. Dr. Eudes Borges Júnior por ter colaborado no exame de qualificação e ter dado a chance de desenvolver uma parte do trabalho em Ilha Solteira. Ao amigo

Cícero que me ajudou com as medidas de DRX e ao Prof. Dr. Jorge Otubo por permitir o uso do LPM no ITA.

Aos meus amigos de Ilha Solteira da Batera do Inferno por me abrigar durante os dias da pesquisa, em especial, Misto e Rosinha, aos amigos de Lorena, da República Kverna por me abrigar sempre nos dias que precisei, em especial, ao Lucy, Trema, Japão, Italo, Paquita, Ralf e Ceará.

Aos meus amigos da República Tcheca, Boca, Julio, Amauri, Gui, Brunão, Picanha, Perdido, Chico e Caião pelos ótimos momentos de descontração e pelo aprendizado coletivo.

Aos meus amigos da Naumteria por sempre estarem perto e ajudarem diretamente ou indiretamente este trabalho.

A minha namorada Amelie por sempre me ajudar no que for preciso e me apoiar nos momentos difíceis, principalmente por ter adquirido uma paciência ímpar, e compreender minhas dificuldades.

A República Jataí pela amizade e os bons momentos por todos esses anos.

A todos os meus professores de pós-graduação e graduação, pelos conhecimentos adquiridos.

A todos meus amigos que sempre estiveram próximos a mim.

À todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a construção do meu amadurecimento, científico, meu muito obrigado.

*“Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes,
Mas não esqueço de que minha vida
É a maior empresa do mundo...
E que posso evitar que ela vá à falência.
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver
Apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e
Se tornar um autor da própria história...
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar
Um oásis no recôndito da sua alma...(...)
Pedras no caminho?
Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”*

Fernando Pessoa

DA SILVA, M.R. **Estudo adição de dopantes a base de carbono nas propriedades anelásticas de MgB₂**. 2013. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru, 2013.

RESUMO

O composto diboreto de magnésio (MgB₂) é conhecido desde a década de 50, porém, suas propriedades supercondutoras ainda eram desconhecidas. Características intrínsecas do MgB₂ fazem deste material um candidato promissor para aplicações tecnológicas, embora o baixo valor da irreversibilidade de campo e a diminuição da densidade de corrente crítica com o aumento do campo magnético diminuam consideravelmente esta possibilidade. Entretanto estudos recentes mostraram que a dopagem moderada de MgB₂ com impurezas aumentam a densidade de corrente crítica, através da introdução de centros de aprisionamento de fluxo magnético. Dentre os vários elementos e compostos examinados como dopantes, carbono e compostos de carbono, tais como SiC, B₄C e outros, mostraram ser mais efetivos no aumento da corrente crítica em amostras de grande volume, fitas e fios. As propriedades estruturais e microestruturais são de grande relevância para as propriedades físicas que o composto apresentará ao fim de cada dopagem. Uma ferramenta bastante sensível para identificar prováveis interações neste composto devido à introdução de dopantes é a espectroscopia mecânica. Esta técnica se mostra eficiente na obtenção de informações sobre a microestrutura do material, bem como sobre os mecanismos que controlam a mobilidade de defeitos micro e nano-estruturados. As medidas de espectroscopia mecânica permitem a determinação precisa da frequência de saltos de uma espécie atômica, independentemente do modelo utilizado e, se diferentes tipos de saltos atômicos são possíveis, eles podem ser seletivamente discriminados. O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito da adição de dopantes à base de carbono nas propriedades anelásticas do MgB₂, por meio de medidas de espectroscopia mecânica, utilizando a Análise Dinâmica Mecânica (DMA). As amostras foram preparadas pelo método PIT *ex-situ* onde foram confeccionadas amostras com 5, 7,5 e 10 %p de SiC e amostras com adição de B₄C e carbono, tendo a mesma porcentagem atômica das amostras com adição de SiC. As amostras foram caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura, medidas magnéticas, medidas de resistividade elétrica e espectroscopia mecânica. Os resultados mostram estruturas de relaxação complexas, tendo natureza de interação entre defeitos pontuais e defeitos superficiais e a rede cristalina do MgB₂.

Palavras-chave: Diboreto de magnésio. Fontes de carbono. Espectroscopia Mecânica. Atrito Interno. Anelasticidade. Análise Dinâmica Mecânica.

DA SILVA, M.R. **Study of the addition of carbon-based dopants in the anelastic properties of MgB₂**. 2013. 150 p. Thesis (PhD in Materials Science na Technology, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru, 2013.

ABSTRACT

The compound magnesium diboride (MgB₂) is well-known since the 50's, however, its superconducting properties were still unknown. Intrinsic characteristics of MgB₂ make this material a promising candidate for technological applications, although the low value of the irreversibility field and the decrease of critical current density with the increase of the magnetic field considerably reduce this possibility. However, recent studies have shown that the moderate doping of MgB₂ with impurity, increase the critical current density by introducing the magnetic flux pinning centers. Among various elements and compounds examined as dopants, carbon and carbon compounds such as SiC, B₄C and others, reveal to be more effective in increasing the critical current in large volume samples, ribbons and wires. Structural properties and microstructures are of great relevance to the physical properties that the compound will present at the end of each doping. A sensitive tool to identify potential interactions in this compound proper to the introduction of dopants is the mechanical spectroscopy. This technique is efficient in obtaining information about the microstructure of the material, as well as on the mechanisms that control the mobility of defects micro and nanostructure. The mechanical spectroscopy measurements allows the precise frequency jumps of an atomic species, independently of the model used, and whether different types of atomic jumps are possible, they can be selectively discriminated. The present work aimed to study the effect of addition the doping carbon-based on anelastic properties of MgB₂, through mechanical spectroscopy measurements, using Dynamic Mechanical Analysis (DMA). The samples were prepared by using the powder in tube method, which samples were made with 5, 7.5 and 10 wt% de SiC and samples with addition of B₄C and carbon, having the same atomic percentage of samples with the addition of SiC. The samples were characterized by density measurements, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, magnetic measurements, electrical resistivity measurements and dynamic mechanical analysis. The results reveal complex relaxation structures, having the nature of interaction between point defects and surface defects and the crystalline lattice of MgB₂.

Keywords: Magnesium diboride. Carbon. Mechanical Spectroscopy. Internal Friction. Dopping. Dynamical Mechanical Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Curva obtida por H.Kamerlingh Onnes em 1911.

Figura 2 - (a) Trem MAGLEV MLX01 construído em 1997. (b) Imagem de uma seção transversal de um cérebro humano gerado por ressonância magnética nuclear (RMN).

Figura 3 - (a) Estrutura cristalina do MgB_2 , onde é possível observar a alternância de planos de magnésio e boro ao longo do eixo c; (b) Cella unitária do diboreto de magnésio com destaque para a Zona de Brillouin e as direções de simetria.

Figura 4 - Difratoograma de raios X do MgB_2 sinterizado a 850 °C por duas horas.

Figura 5 – Resistividade elétrica com campo magnético nulo.

Figura 6 - Susceptibilidade magnética do MgB_2 como função da temperatura obtida por FC (*field cooling*) e ZFC (*zero field cooling*).

Figura 7 - Susceptibilidade magnética como função da temperatura mostrando o efeito isotópico na T_c .

Figura 8 – Densidade de corrente crítica como função do campo aplicado em temperaturas de 5 e 15 K.

Figura 9 – Densidade de aprisionamento de vórtices como função do campo aplicado para a amostra pura e dopada.

Figura 10 – Magnetização ZFC (zero-field cooled) como função da temperatura para a amostra pura e dopadas com aplicação de campo de 100 Oe.

Figura 11- Unidade de Voigt (modelo dos três parâmetros).(a) e (b) são molas e (c) é um amortecedor.

Figura 12 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação.

Figura 13 – Diagrama do sistema de tratamento térmico usado no processo de sinterização das amostras.

Figura 14 - Ensaio dinâmico-mecânico em um material viscoelástico em diferentes modos. (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre; (c) representação da deformação sofrida por uma amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão do tipo senoidal em um ensaio de tração.

Figura 15 - Gráfico de barras da porosidade das amostras de MgB_2 pura e dopadas com compostos a base de carbono, estudadas neste trabalho.

Figura 16 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 antes do tratamento térmico, com os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 17 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de SiC, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 18 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de SiC, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 19 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de SiC, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 20 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de B_4C , antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 21 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de B_4C , antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 22 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de B_4C , antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 23 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 24 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 25 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 26 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 puro, após o tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 27 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de SiC, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 28 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de SiC, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 29 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de SiC, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 30 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de B_4C , após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 31 - Difratoograma para a amostra $MgB_2B_4C\#7,5$ depois do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada obtida fase.

Figura 32 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de B_4C , após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 33 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de C, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 34 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de C, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 35 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de C, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

Figura 36 – Parâmetros de rede a e c para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono, antes do tratamento térmico e depois do tratamento térmico.

Figura 37 – Micrografias para a amostra $MgB_2\#0$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons retroespalhados.

Figura 38 – Micrografias da amostra $MgB_2\#0$ para ampliações de 300 (a), 500 (b) vezes, 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons secundários.

Figura 39 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios X por EDS para a amostra $MgB_2\#0$ (b).

Figura 40 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, utilizando elétrons retroespalhados.

Figura 41 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons secundários.

Figura 42 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra $MgB_2SiC\#5$ (b).

Figura 43 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#7,5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

Figura 44 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#7,5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

Figura 45 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra $MgB_2SiC\#7,5$ (b).

Figura 46 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

Figura 47 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

Figura 48 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂SiC#10 (b).

Figura 49 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 vezes (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

Figura 50 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 vezes (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons secundários.

Figura 51 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂B₄C#5 (b).

Figura 52 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#7,5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 vezes (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

Figura 53 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#7,5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

Figura 54 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂B₄C#7,5 (b).

Figura 55 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#10 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

Figura 56 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#10 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) vezes e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

Figura 57 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂B₄C#10 (b).

Figura 58 – Micrografias para a amostra MgB₂C#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons retroespalhados.

Figura 59 – Micrografias para a amostra MgB₂C#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

Figura 60 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂C#5 (b).

Figura 61 – Micrografias para a amostra MgB₂C#7,5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

Figura 62 – Micrografias para a amostra MgB₂C#7,5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

Figura 63 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂C#7,5 (b).

Figura 64 – Micrografias para a amostra $MgB_2C\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

Figura 65 – Micrografias para a amostra $MgB_2C\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

Figura 66 – Mapeamento por EDS para a amostra $MgB_2C\#10$: região da amostra onde foi realizado o mapeamento (a) e espectro resultante da região onde foi feita o mapeamento de elementos presente na amostra (b).

Figura 67- Magnetização DC normalizada em função da temperatura para a amostra $MgB_2\#0$.

Figura 68 - Magnetização DC normalizada em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de SiC.

Figura 69 - Magnetização DC normalizada em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de B_4C .

Figura 70 - Magnetização DC normalizada em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de carbono.

Figura 71 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras $MgB_2\#0$, $MgB_2SiC\#5$, $MgB_2B_4C\#5$ e $MgB_2B_4C\#7,5$.

Figura 72 – Força de aprisionamento magnético em função do campo magnético aplicado para as amostras $MgB_2\#0$, $MgB_2SiC\#5$, $MgB_2B_4C\#5$ e $MgB_2B_4C\#7,5$.

Figura 73 – Resistividade elétrica em função da temperatura para a amostras $MgB_2\#0$.

Figura 74 – Resistividade elétrica em função da temperatura para a amostras de MgB_2 com a adição de SiC.

Figura 75 – Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de B_4C .

Figura 76 – Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de carbono.

Figura 77 – Espectro anelástico para a amostra de MgB_2 puro, medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 78 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB_2 pura, para as três frequências medidas.

Figura 79 – Frequência como função da temperatura do pico, para o processo de relaxação observado na amostra MgB_2 pura.

Figura 80 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 5 %p de SiC, medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 81 - Espectro anelástico da amostra MgB_2 com a adição de 7,5 %p de SiC, medida com frequência de 2 Hz.

Figura 82 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 10 %p de SiC, medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 83 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de 5 %p de SiC, para as três frequências medidas.

Figura 84 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de 7,5 %p de SiC, para as três frequências medidas.

Figura 85 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de 10 %p de SiC, para as três frequências medidas.

Figura 86 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 5 %p de SiC. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

Figura 87 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 7,5 %p de SiC. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

Figura 88 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 10 %p de SiC. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

Figura 89 – Espectros anelásticos para as amostras de MgB_2 com a adição de SiC, medidos com frequência de 0,2 Hz.

Figura 90 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 5 %p de B_4C , medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 91 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 7,5 %p de B_4C , medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 92 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 10 %p de B_4C , medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 93 – Espectros de atrito interno para a amostra de MgB_2 com a adição de 5%p de B_4C , para as três frequências utilizadas.

Figura 94 – Espectros de atrito interno para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5%p de B_4C , para as três frequências utilizadas.

Figura 95 – Espectros de atrito interno para a amostra de MgB_2 com a adição de 10 %p de B_4C , para as três frequências utilizadas.

Figura 96– Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 5 %p de B_4C . (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

Figura 97 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 7,5 %p de B_4C . (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

Figura 98 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 10 %p de B_4C . (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

Figura 99 - Espectros anelásticos para as amostras de MgB_2 com adição de B_4C , medidos com frequência de 0,2 Hz.

Figura 100 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 5 %p de carbono, medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 101 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 7,5 %p de carbono, medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 102 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 10 %p de carbono, medido com frequência de 0,2 Hz.

Figura 103 – Espectros de atrito interno para a amostra de MgB_2 com a adição de 5%p de carbono, para as três frequências utilizadas.

Figura 104 – Espectros de atrito interno para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5%p de carbono, para as três frequências utilizadas.

Figura 105 – Espectros de atrito interno para a amostra de MgB_2 com a adição de 10%p de carbono, para as três frequências utilizadas.

Figura 106 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 7,5 %p de carbono. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L), (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M) e (c) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras.

Tabela 2 – Mecanismos de aprisionamento de vórtices de acordo com o modelo de DEW-HUGHES.

Tabela 3 – Valores de densidade e porosidade para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono.

Tabela 4 – Parâmetros de rede para as amostras de MgB_2 puro e com a adição de dopantes a base de carbono, antes e após o tratamento térmico.

Tabela 5 – Frações volumétricas para cada fase encontrada no difratograma de raios X para a amostra MgB_2 pura, antes e depois do tratamento térmico.

Tabela 6 – Frações volumétricas para cada fase encontrada nas amostras MgB_2 contendo SiC, antes e depois do tratamento térmico.

Tabela 7 – Frações volumétricas para cada fase encontrada nas amostras de MgB_2 contendo B_4C , antes e depois do tratamento térmico.

Tabela 8 – Frações volumétricas para cada fase encontrada nas amostras de MgB_2 contendo C, antes e depois do tratamento térmico.

Tabela 9 – Temperatura crítica (T_c) e fração volumétrica supercondutora das amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 10 – Temperatura crítica, Razão de Resistividade Residual e ΔT_c , para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono, estudadas neste trabalho.

Tabela 11 – Parâmetros de relaxação encontrados para cada processo observado nas amostras de MgB_2 com a adição de SiC.

Tabela 12 – Parâmetros de relaxação encontrados para cada processo observado nas amostras de MgB_2 com a adição de B_4C .

Tabela 13 – Parâmetros de relaxação encontrados para cada processo observado nas amostras de MgB_2 com a adição de 7,5 %p de carbono.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	24
3. DIBORETO DE MAGNÉSIO	25
3.1 Influência de Dopantes nas Propriedades Supercondutoras do MgB ₂	29
4. ANELASTICIDADE: UMA REVISÃO	34
4.1 Funções Respostas Dinâmicas	35
4.2 Vibrações Livres de um Sistema	36
4.3 Modelos Mecânicos	37
4.4 Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico	38
4.5 Efeito da Temperatura no Atrito Interno	39
4.6 A Termodinâmica de Relaxações de Defeitos Pontuais	41
4.7 Relaxação devido a Contornos de Grãos	41
4.8 Características dos Espectros de Relaxação	42
4.8.1 Intensidade de Relaxação	43
4.8.2 Tempo de Relaxação	43
4.8.3 Energia de Ativação	45
5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
6.1 Densidade	51
6.2 Difração de Raios X (DRX)	52
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)	52
6.4 Medidas Magnéticas	52
6.4.1 Forças de Aprisionamento Magnético	55
6.5 Resistividade Elétrica	58
6.6 Análises Dinâmico-Mecânicas	59
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
7.1 Densidade	63
7.2 Caracterização Estrutural	64
7.3. caracterização Microestrutural	82
7.4. Caracterização Magnética	103

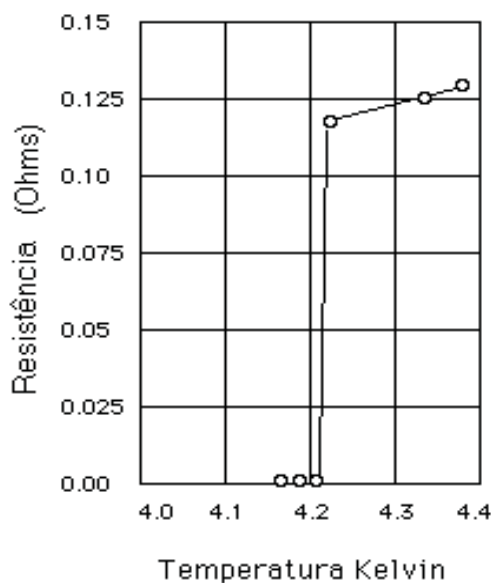
7.4.1 Magnetização	103
7.4.2 Densidade de Corrente e Força de Aprisionamento	107
7.5 Resistividade Elétrica	109
7.6 Análise Dinâmico Mecânica	116
8. CONCLUSÕES	139
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	142
10. REFERÊNCIAS	143

1. INTRODUÇÃO

Em 1911 a supercondutividade foi descoberta no mercúrio (Hg) por Heike Kamerlingh Onnes. Este elemento a uma dada temperatura apresenta queda abrupta da resistividade elétrica, e esta temperatura é chamada temperatura crítica (OSTERMAN, 2005). A Figura 1 mostra a queda de resistividade elétrica do mercúrio descoberto por Onnes.

Quando um supercondutor é resfriado abaixo da temperatura crítica (T_c) e imerso num campo magnético de baixa intensidade, o fluxo magnético que o atravessa é expelido do seu interior, por este motivo dizemos que os supercondutores são materiais diamagnéticos perfeitos e este fenômeno associado à supercondutividade é chamado efeito Meissner (OWENS, 1996).

Figura 1 – Curva obtida por H.Kamerlingh Onnes em 1911.



Fonte: ONNES,1911.

Os supercondutores conhecidos atualmente que apresentam maior temperatura crítica são os cupratos supercondutores. Alguns compostos chegam a apresentar temperaturas críticas em torno de 130 K. Estes compostos cerâmicos possuem inúmeras variáveis termodinâmicas (como temperatura de sinterização do material, taxa de

aquecimento, tempo em que o material permanecerá a uma dada temperatura e resfriamento do material) que devem ser consideradas no processamento para que, ao fim da síntese, se possa obter uma amostra de qualidade.

Os supercondutores exibem propriedades peculiares que os fazem materiais promissores para aplicações tecnológicas. Devido ao fato de exibirem resistividade elétrica nula abaixo de uma temperatura característica, os usos de dispositivos supercondutores em aparelhos eletro-eletrônicos possibilitariam a eficiência máxima, fazendo com que toda a energia elétrica fosse aproveitada sem que existissem perdas com o efeito Joule. Além disso, uma aplicação ideal para os supercondutores seria a transmissão de energia elétrica. Outras aplicações fazem uso da propriedade do diamagnetismo perfeito, fazendo destes materiais ferramentas essenciais na produção de altos campos magnéticos, podendo ser usado em aparelhos de ressonância magnética, em trens flutuantes (MAGLEV) e até na detecção de campos magnéticos fracos, como é o caso da detecção de pequenos campos magnéticos gerados pelo corpo, o chamado Biomagnetismo (CARNEIRO, 2000). A Figura 2 ilustra uma imagem gerada por ressonância magnética e o trem MAGLEV MLX01 construído em 1997.

Atualmente os supercondutores são divididos em dois tipos: os supercondutores do tipo I, do qual são materiais compostos de um único elemento químico e apresentam queda abrupta da resistividade elétrica no estado supercondutor, e os supercondutores do tipo II, que são materiais compostos por mais de um elemento químico e apresentam dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} . Até se alcançar o campo crítico H_{c1} o material apresenta o estado Meisner, no entanto se superar este valor crítico ocorre a penetração de fluxos magnéticos para o interior do material, neste estado, conhecido como estado misto, há a criação de uma rede vórtices de fluxo magnético que atravessam o material.

O composto diboreto de magnésio (MgB_2) é conhecido desde a década de 50, porém, suas propriedades supercondutoras ainda eram desconhecidas. Em 2001 Nagamatsu e colaboradores ao pesquisarem semicondutores similares ao CaB_6 , pensaram em substituir o Ca por Mg, devido estes elementos apresentarem propriedades similares já que estão próximos na tabela periódica. Inicialmente sintetizaram o MgB_2 , um composto intermetálico simples vendido por fornecedores de materiais inorgânicos por aproximadamente três dólares o grama (BRANÍCIO, 2001). Ao resfriarem o material observaram um comportamento supercondutor com T_c de aproximadamente 39K, sendo o composto que exhibe maior temperatura crítica para um não cuprato e

compostos pertencentes à família do C_{60} (FRANK, 1994). Este composto se torna um material promissor para aplicações tecnológicas, devido ao seu fácil processamento e suas propriedades, como alta densidade de corrente e grande resistência a campos magnéticos externos, além de ser um composto barato.

Uma propriedade de grande importância em materiais supercondutores é a *granularidade*. Sistemas granulares podem ser visualizados como uma coleção de grãos distribuídos numa matriz normal ou fracamente supercondutora. Por essa razão, o termo *granularidade* está intimamente relacionado aos supercondutores de alta temperatura crítica. Através dele se justifica que as propriedades magnéticas e de transporte desses materiais se manifestam usualmente através de uma resposta que tem duas ou mais componentes. A primeira componente está relacionada às características intragranulares do material, que está associada às propriedades intrínsecas dos grãos supercondutores. A segunda componente está relacionada às características intergranulares que são extrínsecas ao material, sendo fortemente dependente do processamento em que foi submetido o material. A orientação dos vários mono-domínios (grãos) é dependente do processamento em que o material foi submetido, e estas características são variáveis importantes na determinação das propriedades físicas do material. Como a qualidade de uma amostra supercondutora está diretamente relacionada com a conectividade entre os vários grãos do composto, o processamento que obter menos material intergranular, garantindo a melhor conectividade entre os grãos, será o mais eficaz na produção de amostras com qualidade.

Figura 2 - (a) Trem MAGLEV MLX01 construído em 1997. (b) Imagem de uma seção transversal de um cérebro humano gerado por ressonância magnética nuclear (RMN).



(a)

(b)

Fonte: BRANÍCIO, 2001.

A condução de corrente elétrica sem que haja perdas resultantes do efeito Joule nos supercondutores do tipo II, é possível devido às características granulares e a grande presença de defeitos no material. As penetrações quantizadas de linhas de fluxo magnético (vórtices) encontram resistência ao movimento nas falhas da rede (devido à existência de um potencial energético) e a este efeito se dá o nome de *flux pinning*. Estes vórtices agem de maneira repulsiva, bastando que alguns vórtices sejam fixados por discordâncias, contornos de grão, precipitados e impurezas para que toda a rede seja imobilizada (PUREUR, 2001).

Contornos de grãos são superfícies que separam os grãos individualmente. O contorno é a uma região estreita cujos átomos não estão devidamente espaçados. Isto quer dizer que os átomos estão tão juntos em algumas regiões dos contornos de grãos, que resulta no aparecimento de uma região de compressão, e em outras regiões estão tão distantes que propiciam uma região de tensão. Este tipo de defeito é de suma importância para o controle das propriedades físicas que o material irá exibir, como por exemplo, se um material for submetido a um tratamento térmico em que os grãos terão seus tamanhos aumentados, a quantidade de grãos e conseqüentemente os contornos de grãos irão aumentar em número. Este fato pode aumentar a dureza de alguns materiais, já que este tipo de defeito superficial funciona como um centro de barreira de discordâncias, aumentando desta forma a resistência mecânica do material (DE BATIST, 1972)

As medidas de espectroscopia mecânica se caracterizam como uma importante ferramenta para a obtenção de informações a respeito do comportamento de imperfeições em materiais. É um ensaio não destrutivo que fornece informações importantes sobre a interação destas imperfeições com a rede cristalina do material (NOWICK, 1972). Algumas destas imperfeições da rede são as linhas de discordâncias, consideradas defeitos lineares, e contornos de grãos, considerados defeitos superficiais. Esses defeitos produzem um comportamento conhecido como anelasticidade, do qual o atrito interno é uma manifestação, por meio de processos de relaxação (BLANTER, 2007). Nestes processos, o estado de equilíbrio muda com o tempo sob a ação de uma tensão mecânica externa aplicada. Quando a tensão é removida o “estado de ordem” é reconstituído. Microscopicamente, o atrito interno pode ser considerado como o

resultado da interação entre as distorções locais e vibrações externas aplicadas (SCHALLER, 2001).

Medidas de espectroscopia mecânica em magnésio puro mostraram dois picos de relaxação, um primeiro pico situado na faixa de 373 K e um segundo pico situado na faixa de 503 K. O primeiro pico foi associado ao movimento de discordâncias no plano basal (planos compactos facilmente encontrados em celas hexagonais compactas, os planos (0001) e (0002) são denominados planos basais). O segundo pico foi associado com o deslizamento de contornos de grãos do material (HU, 2005).

Resultados similares foram observados por Hu e colaboradores (2005) nas ligas de Mg-Ni, no qual observou-se os mesmos picos do magnésio puro. Além disso, foi observado que em Mg puro e na liga Mg-Ni quando submetidos a aquecimentos superiores a 673 K, algumas impurezas se difundem dos contornos de grão para o intergrão, especialmente concentrando-se nas discordâncias. Este fato diminui a intensidade dos picos de relaxação observados. Picos com o mesmo comportamento foram observados por Hu e colaboradores (2006) nas ligas de Mg-Si e nenhum pico foi observado na liga Mg-Si-Al. A ausência de picos é atribuída ao Al, que se concentra tanto nas discordâncias quanto nos contornos de grãos, impedindo que os picos apareçam. Liao e colaboradores (2007) encontraram um pico de relaxação por volta de 420 K, medido com frequência de 1 Hz, em ligas de Mg-9Al-Si, com características termicamente ativadas, sendo atribuído à relaxação devido a contornos de grãos do magnésio.

Portanto, medidas de atrito interno em compostos granulares são de suma importância para a identificação de prováveis interações de defeitos superficiais com a estrutura cristalina da amostra. Assim, a espectroscopia mecânica se torna uma técnica eficiente no estudo de supercondutores com esta natureza.

Atualmente os estudos tem-se intensificado quanto a adição de diversas fontes de carbono no *bulk* do MgB₂. Segundo Agatsuma et al (2006) , Yamamoto et al, (2005) e Dou et al (2002), pequenas adições de carbono podem aumentar J_c e H_{c2} , devido a uma substituição atômica de carbono por boro nos planos hexagonais de boro. Recentemente diversos grupos tem pesquisado diversas fontes de carbono para uma possível dopagem no MgB₂, entre os compostos estão: carbono nanométrico (MUDGEL et al, 2009), carbetos de silício (DILEK et al, 2011; DOU et al, 2003), codopagem com nano SiC e grafeno (DE SILVA et al, 2012, nanotubos de carbono (DOU et al, 2003),

carbeto de boro (ZHANG et al, 2012), carboidratos (KIM et al 2006), hidrocarbonetos aromáticos (YAMADA et al, 2006), grafite (XU et al, 2004) e diamante (ZHAO et al, 2003).

O SiC é um dos compostos mais estudados quando adicionado à matriz de MgB_2 , apresentando boas características nas propriedades relacionada à supercondutividade, tais como o aprisionamento de fluxo magnético e a densidade de corrente (DILEK, 2011). Pesquisas envolvendo o B_4C são escassas na literatura, sendo que os poucos artigos descrevem-no como um elemento que aumenta J_c em baixos campos, e melhora a conectividade entre os grãos (ZHANG, 2012). O carbono grafite é outro elemento que possui pouca informação disponível na literatura, quanto à incorporação deste elemento no MgB_2 .

Neste trabalho foi efetuada a adição de três fontes de compostos à base de carbono no MgB_2 , o SiC, o B_4C e o $C_{(grafite)}$. Foram preparadas dez amostras sendo uma pura, sem a adição de compostos a base de carbono, e amostras com 5, 7,5 e 10 % em peso de SiC. Quanto ao B_4C e ao C (grafite), foram preparadas três amostras com as quantidades atômicas de carbono relativas à porcentagem em peso de SiC para cada composto, totalizando mais seis amostras. Com essa variação de carbono em quantidades significativas foi possível estudar os efeitos que as concentrações de carbono causam nos espectros anelásticos de cada amostra, além de ser possível relacionar tais espectros com propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e magnéticas de cada amostra.

2. OBJETIVOS

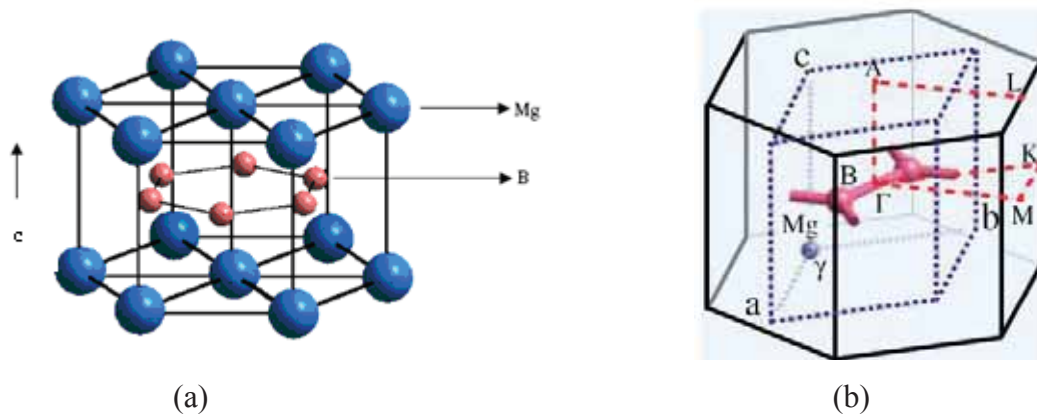
A adição de alguns compostos na matriz do MgB_2 melhora o aprisionamento de fluxo magnético bem como as propriedades de transporte de corrente. Tais efeitos não são bem compreendidos do ponto de vista da mobilidade de defeitos na microestrutura do material.

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da adição de dopantes à base de carbono nas propriedades anelásticas de MgB_2 por intermédio de medidas de espectroscopia mecânica, utilizando análise dinâmico mecânica (DMA), relacionando tais resultados com as propriedades estruturais, como densidade parâmetro de rede e tamanho de cristalito, por meio de medidas de difração de raios X e análises por Rietveld; microestruturais, por intermédio de medidas de microscopia eletrônica de varredura e supercondutoras, por intermédio de medidas de resistividade elétrica e magnetização.

3. DIBORETO DE MAGNÉSIO

O MgB_2 possui cela unitária hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6/mmm$ (VINOD, 2007), com $a=3,086\text{Å}$ e $c=3,524\text{Å}$, cujos planos de magnésio e boro se alternam um com o outro ao longo do eixo c , como mostrado na Figura 3a. A Figura 3b mostra a cela unitária do MgB_2 ao longo da zona de Brillouin e as direções de simetria.

Figura 3 - (a) Estrutura cristalina do MgB_2 , onde é possível observar a alternância de planos de magnésio e boro ao longo do eixo c ; (b) Cela unitária do diboreto de magnésio com destaque para a Zona de Brillouin e as direções de simetria.



Fonte: OWENS, 2006.

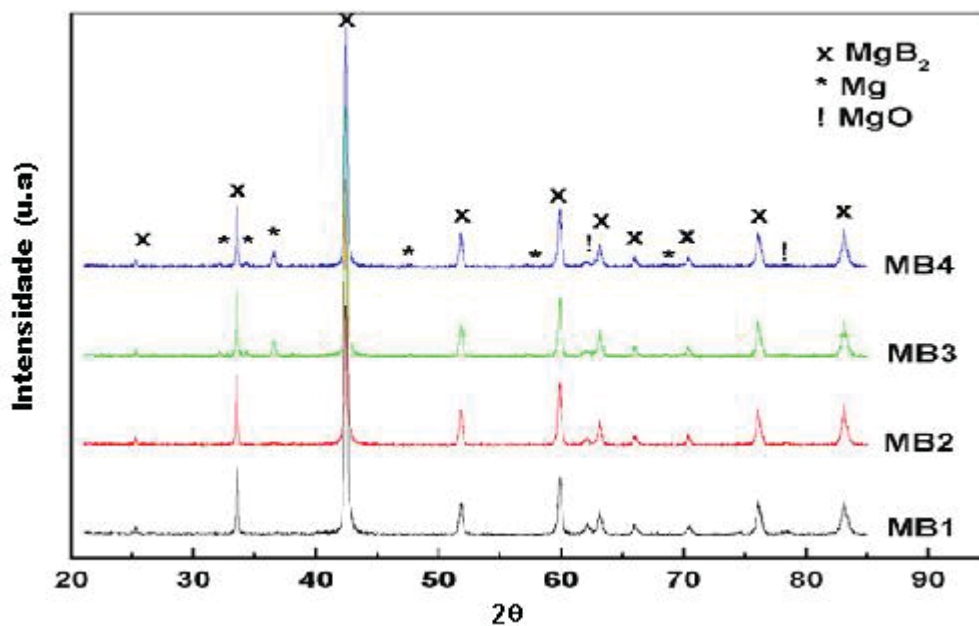
Medidas de difração de raios X mostram a estrutura hexagonal do composto apresentando estrutura do tipo “honeycomb”. A Figura 4 mostra quatro difratogramas de raios X do composto, nos quais estão presentes os principais picos de difração do MgB_2 , além de picos de Mg e MgO . As amostras denominadas como MB1, MB2, MB3 e MB4 são amostras de MgB_2 sintetizadas com diferentes tamanhos de partículas de magnésio. O tamanho da partícula de Mg aumenta em ordem crescente para as amostras de MB1 a MB4. Os resultados mostram que a aumento da fase MgO e da fase MgB_2 aumenta com o aumento do tamanho de partícula de átomos Mg usado no processamento das amostras, mostrando-se um fator de relevância quanto à preparação de amostras MgB_2 (VINOD, 2007).

O valor da densidade teórica do MgB_2 é de aproximadamente $2,62 \text{ g/cm}^3$ (GRINENKO, 2006), porém, o valor da densidade depende fortemente de qual processamento a amostra foi submetida, por esta razão, experimentalmente é possível

encontrar valores de densidade com uma grande faixa de erro em relação à densidade teórica. Este fato pode ser explicado pelo grande valor de defeitos que a amostra pode possuir.

O valor da temperatura crítica neste material está acima ou no limite do valor previsto pela teoria BCS, no que diz respeito à interação elétron-fônon. Aparentemente, elétrons com duas bandas de energia estão envolvidos na supercondutividade deste material. A Figura 5 mostra a curva de resistividade elétrica encontrada por Nagamatsu e colaboradores (2001), em que se observa uma temperatura crítica de aproximadamente 39 K.

Figura 4 - Difratoograma de raios X do MgB_2 sinterizado a 850 °C por duas horas .



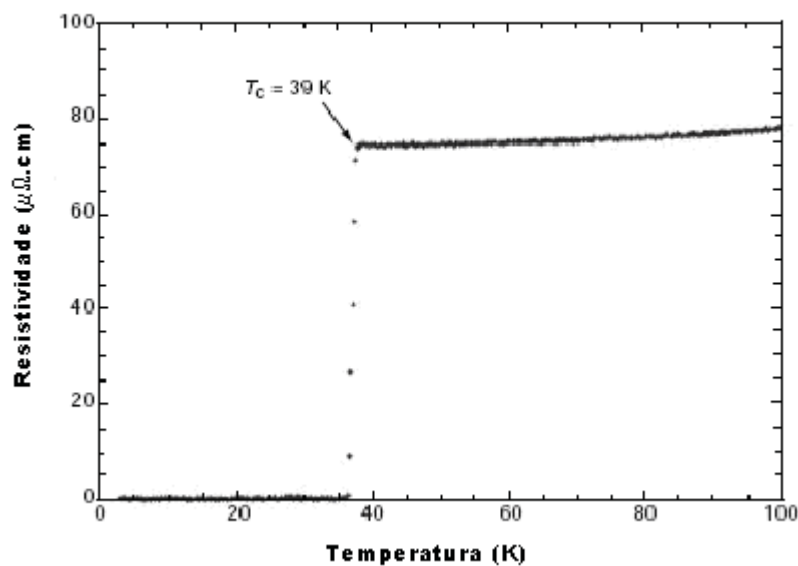
Fonte: VINOD, 2007.

Na Figura 6 pode se observar o resultado obtido por Nagamatsu e colaboradores (2001) para a susceptibilidade magnética do composto MgB_2 . Devido ao efeito Meissner, a amostra se magnetiza na direção oposta ao campo magnético externo aplicado, e por esta razão a susceptibilidade magnética é negativa, já que a razão da magnetização pelo campo magnético é negativa (diamagnetismo).

Estes resultados derivam da presença de dois gaps de energia com diferentes magnitudes: a banda σ que possui caráter bidimensional com energia de gap de

aproximadamente 7 meV e a banda π que possui caráter tridimensional com energia de gap de aproximadamente 2 meV. As bandas bidimensionais σ formam hibridizações sp^2 dos orbitais 2s e $p_{x,y}$ do boro, e estão parcialmente cheias. Estas bandas de buracos são localizadas nos planos de boro, enquanto a banda tridimensional π é originária do orbital p_z do boro. A banda π contém ambos os elétrons e buracos como portadores de carga. As energias das bandas σ e π são praticamente as mesmas na região central e existe uma probabilidade de transporte de carga entre as bandas σ e π . Os estados eletrônicos no nível de Fermi e o estado normal de condução tem contribuições tanto para a banda covalente $2D\sigma$ quanto para a banda metálica $3D\pi$. A banda $2D\sigma$ localizada nos planos de boro conjuntamente com a banda $3D\pi$ são responsáveis pela supercondutividade no MgB_2 (VINOD, 2007).

Figura 5 – Resistividade elétrica com campo magnético nulo.

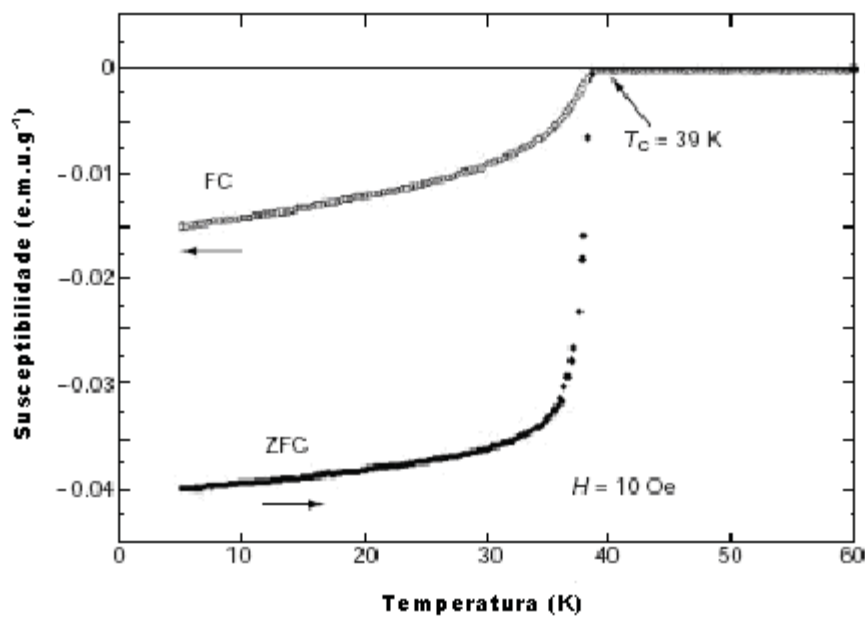


Fonte: NAGAMATSU, 2001 (a).

Alguns estudos evidenciam o efeito isotópico no MgB_2 . Trocando o isótopo ^{11}B que forma 80% do boro presente na natureza, por ^{10}B , a T_c do composto aumenta em 1K, como mostra a Figura 7 (BRANÍCIO, 2001; BUD'KO, 2001). Essa dependência isotópica é prevista pela teoria BCS, sendo proporcional a $M^{1/2}$.

É importante salientar que substituições isotópicas de boro são bem mais significantes dos que as de magnésio. O coeficiente do isótopo de boro (α_B) apresenta significância na alteração da T_c do MgB_2 , enquanto o coeficiente do isótopo de magnésio (α_{Mg}) é muito pequeno. Hinks e colaboradores (HINKS, 2001) encontraram valores de 0,3 para α_B e 0,02 para α_{Mg} , resultando em um coeficiente total isotópico de 0,32 para o MgB_2 . Apesar dos resultados estarem de acordo com a teoria BCS, o pequeno valor de α não é previsto pela teoria. O pequeno valor para α é assumido devido à anarmonicidade do modo E_{2g} do boro. No entanto este fato não está completamente desvendado (LIU, 2001).

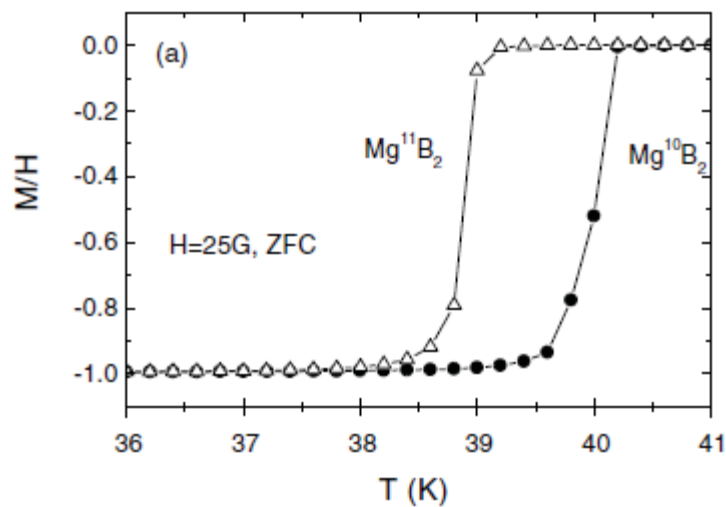
Figura 6 - Susceptibilidade magnética do MgB_2 como função da temperatura obtida por FC (*field cooling*) e ZFC (*zero field cooling*).



Fonte: NAGAMATSU, 2001 (b).

Cálculos recentes de densidade eletrônica indicam a coexistência de uma ligação covalente forte nos planos de boro e ligações metálicas entre os planos de magnésio e boro. Com base na teoria BCS, a alta temperatura crítica neste material foi atribuída à forte ligação entre estados ressonantes de densidades eletrônicas no nível de Fermi e altas frequências de fônon (VINOD, 2007). Por esta razão a interação elétron-fônon mostra-se um mecanismo de grande relevância para explicar as propriedades supercondutoras neste material.

Figura 7- Susceptibilidade magnética como função da temperatura mostrando o efeito isotópico na T_c .



Fonte: BRANÍCIO, 2001 (b).

As propriedades mecânicas do diboreto de magnésio variam de acordo com o processamento em que o material foi submetido, já que este composto pode ser preparado na forma de amostras sólidas com volume não desprezível (“bulk”) e filmes finos, por intermédio de diferentes técnicas. Características como os contornos de grãos, tamanho dos grãos, conectividade entre os grãos e porosidade da amostra são fatores de suma importância para a resistência mecânica deste material. Encontrar meios para aumentar a resistência mecânica deste material, sem que perca suas propriedades elétricas e magnéticas, são de grande importância para aplicações tecnológicas.

3.1 Influência de Dopantes nas Propriedades Supercondutoras do MgB_2

A influência de dopantes neste tipo de material tem mostrado que propriedades físicas como a densidade de corrente é fortemente influenciada pelo tipo e a quantidade de dopante que está sendo utilizado na sua síntese. Estudos envolvendo dopantes com características substitucionais e até compostos que não reagem na matriz do composto tem sido estudado desde 2001 (XU, 2004).

As primeiras dopagens foram aquelas envolvendo carbono, em função de apresentar raio atômico e massas atômicas próximas das do boro, já que se encontra em posições próximas na tabela periódica. As dopagens envolvendo carbono na grande maioria das vezes apresentam uma melhora da densidade de corrente crítica em função

do campo magnético aplicado em uma grande faixa de temperatura. No entanto tais dopagens fazem com que a temperatura crítica decresça algumas unidades quando comparadas com o composto MgB_2 livre de dopantes.

A dopagem do MgB_2 pode ser realizada pela substituição parcial nos planos de boros ou nos sítios de magnésio. A substituição do boro pelo carbono tem se mostrado bastante eficaz para um grande conjunto de dopantes, ao contrário da substituição do magnésio, que segundo a literatura, somente alguns poucos metais substituem o magnésio neste tipo de material. Um ponto muito importante neste tipo de dopagem é a determinação da quantidade de átomos que está sendo inserido na rede, já que geralmente o dopante não reage totalmente com a matriz, sendo de grande importância à determinação da quantidade real que contribuirá para defeitos substitucionais e a quantidade que estará relacionada com a formação de fases secundárias (YANS, 2006). É importante salientar que os dopantes devem produzir mudanças estruturais, tais como redução do tamanho do cristalito e tensões internas. Uma técnica para o estudo da dopagem e suas consequências na estrutura cristalina do material é a difração de raios X (DRX). Medidas de DRX, aliadas com o método de Rietveld (GRINENKO, 2006) e outras técnicas complementares, podem discriminar dados importantes para o estudo de dopantes nas propriedades físicas do MgB_2 .

Um exemplo de um estudo envolvendo a introdução de dopantes pode ser visto na Figura 8. Neste estudo Varghese e colaboradores (2009) estudaram o efeito da dopagem de pós nanométricos de SiC nas propriedades supercondutoras do MgB_2 , em amostras na forma de fitas, utilizando o método PIST (*powder in sealed tube*). O tubo utilizado na confecção das amostras foi aço inoxidável. As legendas designadas como MS1, MS2, MS3, MS4 e MS5 se referem a amostras dopadas com 0, 2, 5, 10 e 15 % atômico de pós nanométricos de SiC, respectivamente. Os gráficos de densidade de corrente como função do campo aplicado são apresentados nas temperaturas de 5 e 15 K respectivamente.

Analisando a Figura 8, fica claro a maior densidade de corrente para as amostras dopadas em relação à amostra pura. Este fato pode ser explicado visto que os dopantes podem funcionar como aprisionadores de fluxo magnético, aumentando assim a corrente crítica do material. Este fato fica mais claro observando a curva de densidade de aprisionamento de vórtices como função do campo aplicado, como mostra Figura 9.

Além de apresentar maiores densidades de aprisionamento de vórtices, as amostras dopadas apresentam maior resistência ao campo magnético aplicado, ou seja, os centros de aprisionamento são encontrados em campos magnéticos aplicados com maior intensidade para as amostras dopadas.

Outro fato importante, como citado anteriormente, é a queda da temperatura crítica em função do aumento da concentração de dopantes no material, como pode ser visto na Figura 10.

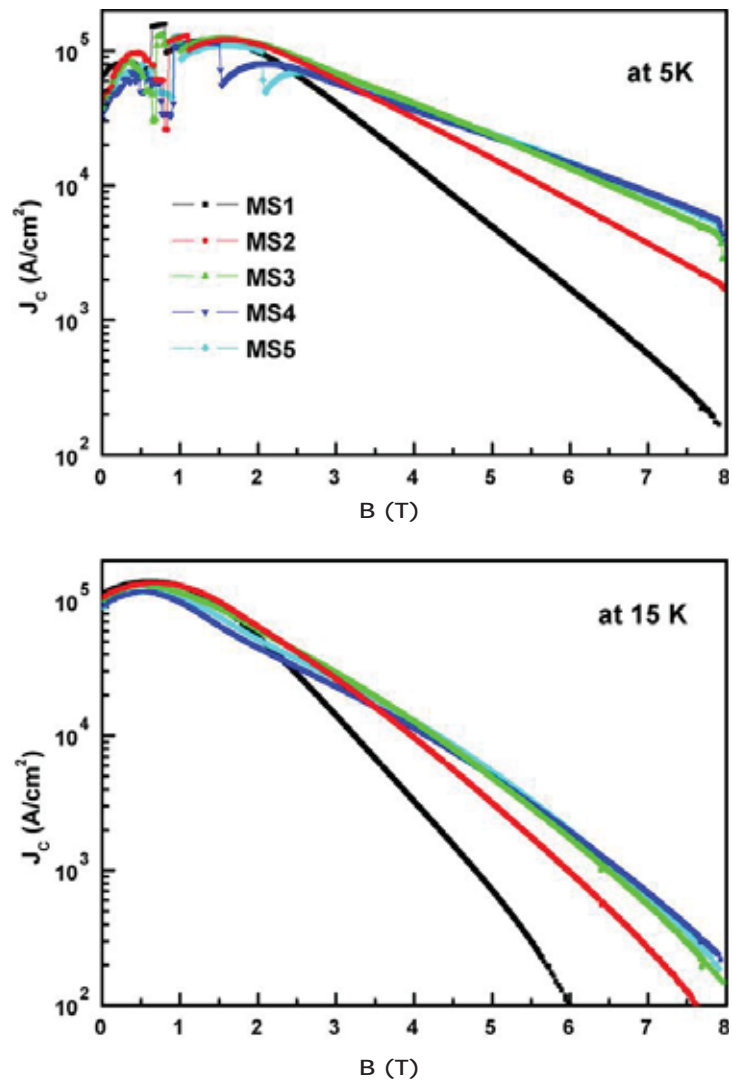
As temperaturas críticas para as amostras MS1, MS2, MS3, MS4 e MS5 são 38,5; 38,1; 37; 37,2; 36,1 e 35,3 K, respectivamente. Este decréscimo da temperatura crítica em função do aumento da concentração de dopantes pode ser explicado pelo aumento das impurezas como dopantes que quando não reagidos formam precipitados e fases secundárias na matriz do MgB_2 .

Esta pequena variação na temperatura crítica não influencia as aplicações do MgB_2 já que o mesmo líquido refrigerante será usado, portanto, o grande foco do momento se diz respeito ao aumentos das propriedades de transporte de corrente.

Estudos têm mostrado que a adição de SiC com aproximadamente 10% em peso alcança altos valores de densidade de corrente em altos campos aplicados, quando comparadas com o diboreto de magnésio puro. A temperatura crítica apresentou queda de 1,5 K com relação à amostra pura, indicando que houve substituição parcial do boro por carbono como indicava estudos de dopagem com carbono. No entanto as amostras de MgB_2 dopadas com SiC tem resistência mecânica diminuída de acordo com o aumento da quantidade do dopante (VARGUESE, 2009). No estudo envolvendo a espectroscopia mecânica (EM) as amostras devem ter resistência mecânica considerável, já que as amostras serão submetidas à compressão durante toda medida.

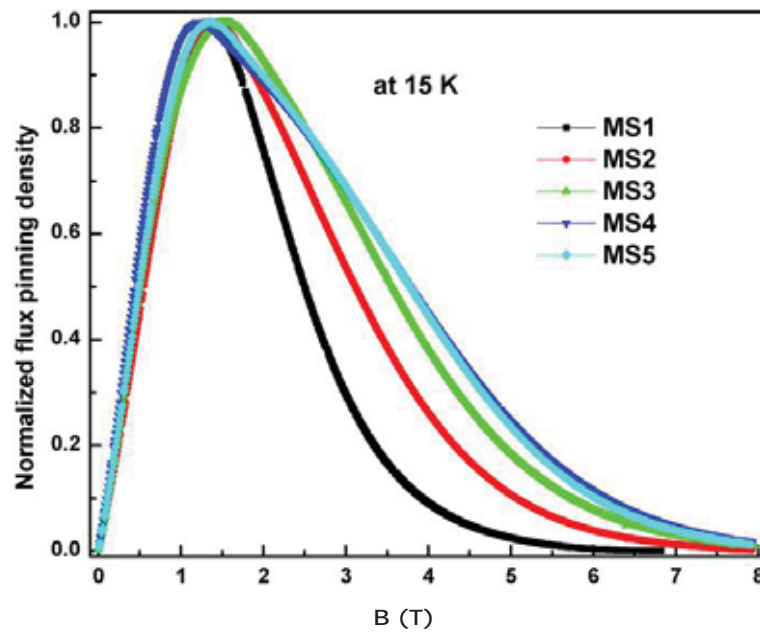
Medidas envolvendo EM neste tipo de material são precárias na literatura, portanto, um estudo detalhado analisando o efeito de dopantes nas propriedades anelásticas do MgB_2 seria de grande contribuição para desvendar os mecanismos de mobilidade de defeitos e qual a correlação dessa mobilidade com os possíveis mecanismos de condução que fazem deste material um supercondutor.

Figura 8 – Densidade de corrente crítica como função do campo aplicado em temperaturas de 5 e 15 K.



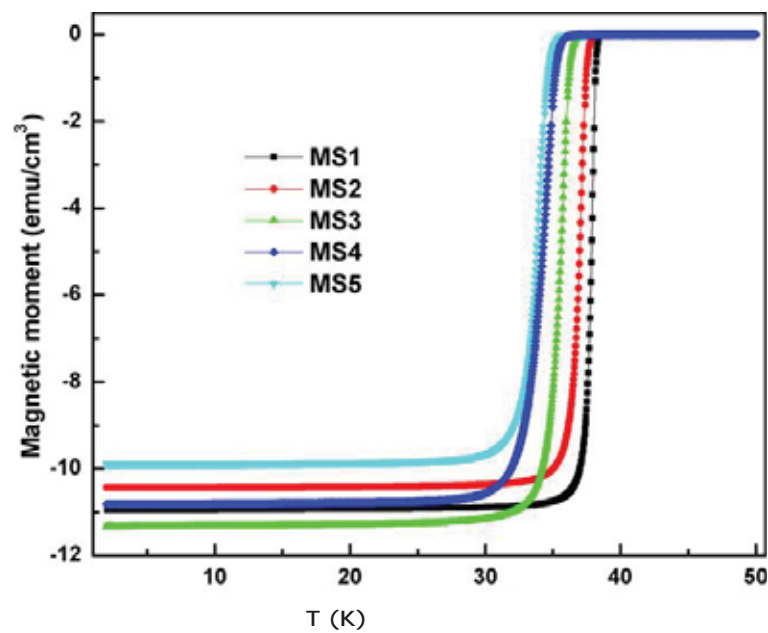
Fonte: VARGUESE, 2009 (a).

Figura 9 – Densidade de aprisionamento de vórtices como função do campo plicado para a amostra pura e dopada.



Fonte: VARGUESE, 2009 (b).

Figura 10 – Magnetização ZFC (zero-field cooled) como função da temperatura para amostra pura e dopadas com aplicação de campo de 100 Oe.



Fonte: VARGUESE, 2009 (c).

4. ANELASTICIDADE: UMA REVISÃO

Para a compreensão de parte deste trabalho é necessária uma explanação sobre o conceito de anelasticidade. Todo o desenvolvimento deste capítulo será baseado nas obras de Nowick e Berry (1972), De Batist (1972) e Shaller e colaboradores (2001). Um detalhamento maior foi realizado por Silva (2009). Com o objetivo de expor os conceitos de forma didática e clara, faz se necessário considerar um sólido perfeitamente elástico, o qual segue a lei de Hooke. Esta lei define a seguinte relação:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

onde: σ é a tensão aplicada, E é o módulo de elasticidade do material e ε é a deformação sofrida pelo material.

Como a flexibilidade, J , é o recíproco do módulo de elasticidade, a equação (1) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\varepsilon = J\sigma \quad (2)$$

Existem três condições que definem um sólido elástico ideal. Elas são:

- 1) A resposta da deformação, para cada nível de tensão aplicada, tem um único valor de equilíbrio e vice e versa;
- 2) A resposta é alcançada instantaneamente;
- 3) Esta resposta é linear.

Quando a condição 2 não é satisfeita, a resposta de equilíbrio não ocorre instantaneamente, ou seja, ocorre um atraso (diferença de fase) entre tensão e deformação. Desta forma, a lei de Hooke fica com uma dependência temporal descrevendo o comportamento anelástico.

Do ponto de vista da termodinâmica, a resposta para uma mudança na força mecânica aplicada, necessita de certo tempo para que o equilíbrio seja atingido. Assim, o sistema tende a se auto-organizar para um novo estado de equilíbrio, em resposta a

uma mudança na variável externa. Tal ajuste do sistema é conhecido como relaxação. Quando essa variável externa é de natureza mecânica, o fenômeno denomina-se relaxação anelástica. Portanto, o comportamento anelástico pode ser considerado como uma generalização da lei de Hooke, pela qual tensão e deformação são relacionadas com uma dependência temporal.

4.1 Funções Respostas Dinâmicas

Para obter informações sobre o comportamento de um material em pequenos espaços de tempo, uma tensão (a qual é periódica no tempo) é imposta ao sistema para que seja determinada a fase em que a deformação atrasa-se em relação à tensão. A condição de linearidade entre tensão e deformação garante que a deformação seja periódica com a mesma frequência de oscilação. Para o caso anelástico, a razão ε/σ é uma quantidade complexa. Esta quantidade é denominada flexibilidade complexa J^*

Por intermédio da parte real (J_1) e imaginária (J_2) da flexibilidade, pode-se calcular a energia armazenada e dissipada num ciclo de vibração, além de se obter a relação de densidade de energia (energia por unidade de volume) em qualquer fase. Então, a energia dissipada ΔW em um ciclo completo por unidade de volume é:

$$\Delta W = \oint \sigma \, d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (3)$$

A energia máxima armazenada W por unidade de volume é:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\frac{\pi}{2}} \sigma \, d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (4)$$

A razão entre a energia dissipada e a energia armazenada total (também chamada de capacidade de armazenamento específico) está relacionada ao ângulo de perda ϕ por:

$$\Delta W/W = 2 \pi (J_2 / J_1) = 2 \pi \operatorname{tg} \phi \quad (5)$$

Em função de ϕ ser a medida em termos de perda de energia fracional devido ao comportamento anelástico, a quantidade ϕ é conhecida por atrito interno do material.

4.2 Vibrações Livres de um Sistema

Um dos métodos usados para se obter a resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento ou amortecimento das vibrações livres do sistema, que, após a excitação, é isolado de forças externas. A equação do movimento que descreve a situação é:

$$m \ddot{y} + k_1 (1 + i \tan \phi) y = 0 \quad (6)$$

Uma das soluções para a eq. (6) pode ser escrita como:

$$y = y_0 \exp(i\omega^* t) \quad (7)$$

$$\text{onde: } \omega^* = \omega_0 [1 + (i\delta / 2\pi)]$$

ou:

$$y = y_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (8)$$

onde: $f_0 = \omega_0 / 2\pi$ é a frequência de oscilação, δ é uma constante e $A(t)$ é a amplitude.

Esta solução representa o decaimento exponencial das oscilações, se δ é suficientemente pequeno ($\delta \rightarrow 0$). Quando esta solução é substituída na equação (6) obtém-se:

$$\omega_0^2 = k_1 / m [1 - (\delta^2 / 4\pi^2)] = k_1 / m \quad (9)$$

Enquanto:

$$\delta = \pi \phi \quad (10)$$

δ representa o logaritmo natural da razão das amplitudes (A_n) em duas vibrações sucessivas, ou seja:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right) \quad (11)$$

O decremento logarítmico fornece uma medida do amortecimento das vibrações livres do sistema e em termos da equação (10) é diretamente relacionado com a medida de atrito interno:

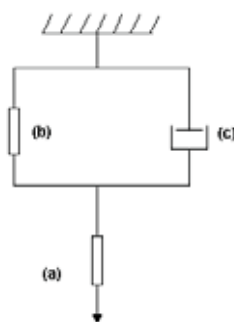
$$Q^{-1} = \tan \phi \cong \phi = \left(\frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{n\pi} \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right) \quad (12)$$

Esta situação é satisfeita para pequenos valores de ϕ , para que seja satisfeita a igualdade da equação (10).

4.3 Modelos Mecânicos

O modelo mecânico mais apropriado para descrever o comportamento de um sólido anelástico, em que somente um processo de relaxação está presente, é conhecido como modelo dos três parâmetros. Esse modelo consiste de uma unidade de Voigt, que é composta de uma mola associada em paralelo com um amortecedor, associado em série com outra mola, conforme mostra a Figura 11.

Figura 11- Unidade de Voigt (modelo dos três parâmetros). (a) e (b) são molas e (c) é um amortecedor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Aplicando uma tensão uniforme σ_0 em $t = 0$, a mola (a) se deforma instantaneamente, enquanto que a unidade de Voigt levará certo tempo para que a deformação ocorra por completo e a flexibilidade irá passar de um valor J_U (não relaxado) para um valor J_R (relaxado). Com isso, a flexibilidade do elemento (c) é δJ . Quando se elimina a tensão σ_0 , a mola (a) volta imediatamente à posição inicial, e a unidade de Voigt leva certo tempo para voltar à posição inicial. Este fenômeno caracteriza um sólido anelástico ideal.

Considerando que o amortecedor seja constituído por um líquido viscoso linear, por intermédio das relações entre tensão e deformação para uma mola e um amortecedor, obtém-se uma equação que relaciona a tensão aplicada e a deformação total sofrida:

$$J_R \sigma + \tau J_U \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (13)$$

A equação (13) é a equação diferencial da tensão-deformação que descreve um sólido anelástico, baseado no Modelo dos Três Parâmetros.

4.4 Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico

Para obter as respostas dinâmicas das partes reais e imaginárias da flexibilidade, quando uma tensão periódica é aplicada no sistema, basta substituir os valores de tensão e deformação periódicas, como descrita seção 4.1, na equação diferencial tensão-deformação (equação 13). Separando as parte real e imaginária da equação, obtém-se:

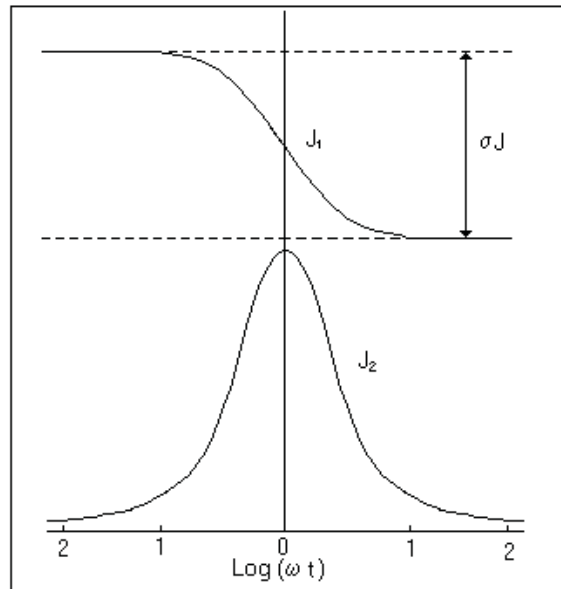
$$J_1(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (14)$$

$$J_2(\omega) = \delta J + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (15)$$

Estas são as chamadas equações de Debye .

A Figura 12 ilustra as curvas de J_1 e J_2 como função de $\log(\omega t)$ para um processo único de relaxação.

Figura 12- Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação.



Fonte: NOWICK, 1972.

4.5 Efeito da Temperatura no Atrito Interno

Na maioria dos casos, a taxa de relaxação τ^{-1} segue a Lei de Arrhenius:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-H / kT) \quad (16)$$

onde: τ^{-1} é a taxa de relaxação;

τ_0^{-1} é a probabilidade do defeito saltar entre sítios equivalentes;

H é a energia de ativação do processo de relaxação;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura absoluta.

Dessa forma é possível tratar as funções resposta como funções da temperatura.

O atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da flexibilidade por:

$$Q^{-1} = \tan \phi = J_2 / J_1 \quad (17)$$

Utilizando as equações de Debye e substituindo tais valores na equação (17), obtem-se:

$$Q^{-1} = \left(\frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{\omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \right) \quad (18)$$

onde:

$$\Delta = \delta J / J_U \quad (19)$$

$$\tau_r = \tau (1 + \Delta)^{-1/2} \quad (20)$$

A quantidade adimensional Δ é chamada de intensidade de relaxação.

Para valores muito pequenos da intensidade de relaxação, τ_r e τ são praticamente iguais, desta forma podemos escrever o atrito interno como:

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1} T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (21)$$

onde:

$$\Delta = (2 Q_m^{-1} T_m) / T \quad (22)$$

As curvas mostradas na Figura 12 podem ser traçadas variando-se a frequência e mantendo a temperatura fixa ou variando a temperatura e mantendo a frequência constante.

4.6 A Termodinâmica de Relaxações de Defeitos Pontuais

É conhecido que a simetria de um cristal é definida por um grupo de operações de simetria. Em função da convenção de campos de força homogêneos e baixas concentrações de defeitos, a translação de um defeito para um ponto equivalente de um cristal é desprezível em termos de energia livre do cristal. No entanto, apenas uma classe de operações de simetria (rotações, reflexões e inversões) deve ser considerada.

A presença de defeitos pontuais destrói a simetria translacional do cristal. A simetria pontual desta entidade é denominada simetria de defeito. A simetria de defeito pode ser baixa ou igual à de um cristal ideal. A existência de defeitos na rede cristalina de um material é pré-requisito para que ocorra uma relaxação anelástica.

Neste contexto é necessária a inserção do conceito de dipolo elástico. A inserção de defeitos pontuais pode não apenas mudar a simetria do cristal, mas também produzir distorções locais. Uma aplicação de uma força externa homogênea causa uma interação entre os defeitos e o campo de força aplicado no material. As distorções elásticas resultantes de defeitos em um cristal são caracterizadas por um tensor de segunda ordem, que relaciona as componentes do tensor de deformação com a fração molar de defeitos do cristal. Desta forma, é possível distinguir as interações de um defeito com um campo de tensão através do tensor λ .

4.7 Relaxação devido a Contornos de Grãos

Relaxações decorrentes de contornos de grãos foram mais uma das descobertas de Zener (1941), como fonte de amortecimento em policristais quando submetidos a temperaturas elevadas. Neste estudo, a força anelástica devido ao escorregamento entre contornos de grão resulta de uma força de cisalhamento ao longo do contorno de dois cristais adjacentes.

Desde a descoberta da relaxação anelástica devido a contornos de grãos, medidas de atrito interno têm sido executadas em uma larga gama de materiais com intuito de estudar as propriedades dos contornos de grãos de cada material, ou de maneira geral para estudar o comportamento a altas temperaturas de diferentes materiais metálicos e cerâmicos. Em trabalhos envolvendo metais puros, foi relatada a ocorrência de processos de relaxação complexos devido a contornos de grãos. Algumas vezes mais

do que um pico é observado na curva de atrito interno em função da temperatura. Em alguns casos a energia de ativação é muito grande e o tempo de relaxação τ_0 da ordem de 10^{-20} ou até menos. Normalmente, estes processos são atribuídos à relaxação por efeito de discordâncias, que ocorrem em altas temperaturas, como movimentação de contornos de grãos, movimento de discordâncias em contornos de grão e discordâncias na rede. Entretanto, um mecanismo detalhado para estes processos ainda não está evidente. Do ponto de vista teórico, estes mecanismos são um pouco diferentes. Eles geralmente são caracterizados pela autodifusão atômica, tanto no volume do material como no grão ou contornos de grãos.

4.8 Características dos Espectros de Relaxação

Os espectros gerados por medidas de atrito interno, usando técnicas de espectroscopia mecânica, são compostos por picos característicos da interação de defeitos com os átomos da estrutura cristalina de cada composto. Por intermédio dos dados obtidos via espectro de relaxação, pode-se obter informações sobre o tipo de processo medido e a energia de ativação do fenômeno, entre outras variáveis envolvidas para a formação do pico.

Ao traçarmos uma curva experimental tendo como base a curva obtida empiricamente, podemos determinar se os picos possuem apenas um processo ou se são as somas de vários processos. Com o processo de decomposição dos picos podemos obter um número n de picos, de tal forma que a soma de todas as estruturas obtidas levam ao processo obtido empiricamente. Por este motivo, ao analisarmos uma determinada estrutura de relaxação, estamos muitas vezes observando a soma resultante de várias interações.

Considerando uma estrutura de relaxação (pico), podemos destacar três quantidades que envolvem os picos obtidos por espectroscopia mecânica:

- 1) Intensidade de relaxação: determinada pela altura máxima do pico;
- 2) Tempo de relaxação: determinado pela temperatura onde o pico se localiza;
- 3) Energia de Ativação: determinado pela largura do pico à meia altura.

A seguir será feita uma breve discussão sobre essas características dos picos.

4.8.1 Intensidade de Relaxação

O número de unidades de relaxação presentes na amostra e o total da deformação anelástica provocada por cada unidade determina a altura do pico. Quando uma tensão é aplicada em uma amostra ela se propaga em uma determinada direção do eixo cristalino da mesma. Por meio da dependência na orientação podem-se obter informações importantes sobre a natureza física do defeito cristalino responsável pelo processo de relaxação.

4.8.2 Tempo de Relaxação

A variação do módulo do atrito interno é expressa como função do produto $\omega\tau$. Desta forma, um pico pode ser traçado mantendo τ constante e variando ω , e vice versa. Na prática, isso resulta que τ seja uma função exponencial da temperatura, e que meça o efeito de relaxação variando a temperatura para uma frequência constante (exceto para mudanças relativamente pequenas resultando da mudança na temperatura). Assim, supõe-se que o tempo de relaxação pode ser expresso pela equação clássica do tipo Arrhenius.

Desta maneira, é assumido que o fenômeno de relaxação é resultante de uma transição induzida no cristal, entre duas configurações equivalentes, com as energias potenciais separadas por uma barreira de potencial H , em que H é a energia de ativação. Então, assume-se que na altura da barreira de potencial, em qualquer dependência de temperatura, pode ser incorporado um fator τ_0 . Este termo é o tempo de permanência da partícula, a qual saltando para um poço vizinho causa o ordenamento do cristal.

Para uma determinada frequência, a posição do pico correspondente à condição $\omega\tau = 1$ fornece a temperatura em que $\tau = \omega^{-1}$. Medindo um efeito de relaxação em frequências distintas, a dependência da temperatura no tempo de relaxação pode ser determinada. Desta forma, τ_0 e H podem ser obtidos fazendo o gráfico de $\ln \tau$ como uma função de T^{-1} (gráfico de Arrhenius). Se τ obedece à equação (13), o comportamento desta função será linear e por intermédio do coeficiente angular da reta pode-se obter a energia de ativação H e através do coeficiente linear calcular o fator τ_0 .

Efeitos de relaxação completamente separados podem ocorrer individualmente, caracterizando um tempo de relaxação τ mais ou menos bem definido. Desta forma, a curva de atrito interno representa uma série de máximos de amortecimento espalhando-se ao longo da escala de frequência.

Um número grande de processos físicos que levam ao comportamento anelástico em um sólido pode ser levado em consideração, porém, devem ser descritos pelas equações que caracterizam um sólido anelástico linear.

Porém, ocorrem casos em que um pico pode desviar consideravelmente do modelo linear, que são baseadas em um tempo bem definido de relaxação τ . Este fato pode ser explicado considerando flutuações de τ ao longo de diferentes posições na estrutura cristalina de um sólido. Como resultado, o efeito de relaxação se manifestará macroscopicamente como uma superposição de um número muito grande de picos de relaxação muito pequenos, cada um correspondente ao tempo de relaxação distribuído sobre alguns valores médios. A forma do pico de relaxação causado pela distribuição no tempo de relaxação é mais ampla do que a forma da curva para um tempo de relaxação simples, e a largura do pico fornecerá informação sobre a largura da distribuição dos tempos de relaxação existentes na amostra.

Desta forma, muitas funções de distribuição foram propostas como modelo explicativo do modelo das superposições dos tempos de relaxação. A função de distribuição de Fuoss-Kirkwood tem sido frequentemente usada na descrição de dados obtidos por espectroscopia mecânica, desde que leve a uma função coerente para o processo de relaxação.

A contribuição de um processo de relaxação para o espectro anelástico pode ser obtida através da expressão:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{(\omega\tau)^\alpha}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (23)$$

onde: o parâmetro de Fuoss-Kirkwood α é igual a 1 para relaxação de Debye pura (eq. 18) enquanto o pico é alargado quando α é menor que a unidade.

4.8.3 Energia de Ativação

Se o processo for termicamente ativado podemos utilizar a equação de Arrhenius e considerar que a intensidade de relaxação seja uma variável dependente da temperatura. Se for efetuado um gráfico como função de T^{-1} , a forma do pico será simétrica.

No entanto, podem-se encontrar casos em que um único pico pode ser decomposto em mais de um processo. Neste caso, o pico deve ser tratado como uma superposição dos tempos de relaxação.

5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas na Escola de Engenharia de Lorena (EEL) da USP com a colaboração do Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e o Dr. Lucas Barboza Sarno da Silva. Foi usada uma câmara de luvas da MBraun, modelo LabMaster com anticâmara, com atmosfera de argônio na preparação de todas as amostras. Este procedimento foi usado com o objetivo de preservar uma atmosfera inerte para a preparação das amostras, garantindo assim, amostras de melhor qualidade. Para cada entrada de material na *glovebox* foram realizadas previamente três purgas com gás argônio, na antecâmara, cada uma com de tempo de 20 minutos aproximadamente.

Os pós foram misturados em um moinho de bolas de alta energia SPEX 8000D, instalado dentro da *glovebox*. Foi utilizada a massa de esferas de WC com relação à massa de pó na proporção de 3:1 (RODRIGUES JR, 2009; SURYANARAYAMA, 2001; WILSON, 2001).

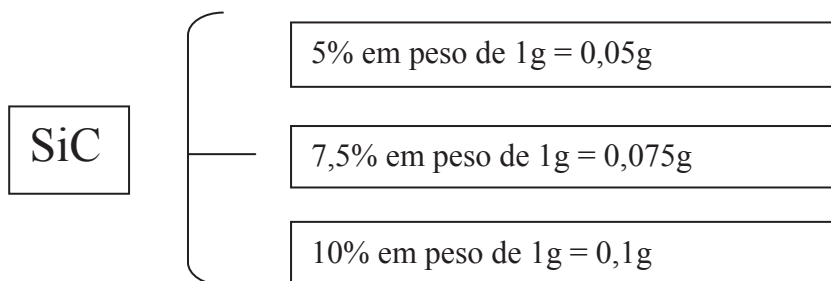
O tempo de moagem utilizado foi de 5 horas para cada mistura de pó. As amostras foram confeccionadas segundo o método *powder- in -tube* (PIT), que consiste na reação entre os pós precursores dentro de um tubo feito de um material específico (SURYANARAYAMA, 2001; PERNER, 2005, RODRIGUES JR, 2009). Os pós precursores para a confecção das amostras foram o MgB_2 , SiC e B_4C , todos adquiridos via Alfa Aesar e o carbono na forma de grafite, adquirido da Leco Corporation.

O método usado para a preparação foi o PIT *ex situ*, em que a reação por estado sólido entre o MgB_2 e os dopantes ocorreram dentro de um tubo de aço inoxidável sem costura. Após a moagem, os pós foram colocados dentro de um tubo de aço inoxidável com aproximadamente 5 cm de comprimento, 10 mm de diâmetro externo e 8 mm de diâmetro interno fechado em uma das extremidades com solda TIG (*tungsten inert gas*). Em seguida, as amostras foram vedadas em mangueiras de vácuo, com o objetivo de conter apenas o pó e o argônio. Após a vedação dos tubos de aço, estes foram retirados da *glovebox* e imediatamente levados a um sistema de vácuo. Primeiramente foi efetuado vácuo da ordem de 10^{-2} torr utilizando uma bomba mecânica e em seguida foi ligada uma bomba turbomolecular até que o vácuo na mangueira chegasse a

aproximadamente 10^{-4} torr. Após o vácuo se estabilizar, as amostras ficaram no sistema de vácuo por aproximadamente 7 minutos.

Após este passo, a amostra foi colocada em uma morsa para fechar o tubo e deformada mecanicamente com um martelo e uma estaca de ferro, de forma que o vácuo não fosse perdido dentro do tubo, após deformação a ponta sobressalente foi serrada e logo em seguida foi feita a soldagem da outra extremidade com solda TIG.

Primeiramente foram preparadas as amostras com 5, 7,5 e 10 % em peso de SiC e em seguida foram preparadas as amostras baseadas em porcentagem atômica de carbono como dopante, como mostra o esquema abaixo:



Sabendo-se que o peso molecular do SiC é 40,097g tem-se que em 0,05g de SiC a massa de carbono correspondente é 0,015g de acordo com a expressão :

$$m_C = M_C * 0,05 / M_{SiC} \quad (24)$$

onde : m_C é a massa de carbono correspondente; M_C é o peso molecular do carbono; M_{SiC} é o peso molecular do SiC.

Para encontrar a massa equivalente da amostra 5% SiC no B_4C foram feitos os seguintes cálculos:

$$m_{B_4C} = M_{B_4C} * m_C / M_C \quad (25)$$

onde: m_{B_4C} é a massa equivalente de B_4C e M_{B_4C} é o peso molecular do B_4C .

Assim para uma massa m de pó a massa final do dopante B_4C a qual chamaremos de $m_{B_4C}^f$ é calculado da seguinte forma:

$$m_{B_4C}^f = m_{B_4C} * m \quad (26)$$

onde: $m_{B_4C}^f$ é a massa final de B_4C e m é a massa total do pó.

A partir destes cálculos foram obtidas as 9 amostras com adições e uma amostra pura totalizando 10 amostras. Um esquema de preparação das amostras assim como suas nomenclaturas se encontra na Tabela 1.

Após a soldagem as amostras foram submetidas a um processo de forjamento rotativo a frio, com o objetivo de compactar o pó dentro dos tubos de aço inoxidável. As amostras foram forjadas no Laboratório de Processamento de Materiais (LPM) pertencente ao Instituto Técnico Aeronáutico (ITA) com permissão do Prof. Dr. Jorge Otubo. As amostras foram submetidas três vezes ao processo de forjamento, sendo que em cada processo foram trocados os martelos responsáveis pela conformação do metal, reduzindo o diâmetro externo de 10 mm até 6 mm.

Após o forjamento, as amostras foram lavadas com álcool isopropílico por uma hora em uma lavadora ultrasônica com o objetivo de limpar as impurezas resultantes do processo de forjamento.

Após a limpeza, as amostras foram sinterizadas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP de Bauru, sendo usada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, patamar de 750°C por uma hora e resfriamento lento com taxa de 5 °C/min. Estudos de Gorur e colocabores (2009) sobre a influência do recozimento nas amostras de MgB_2 puras com temperaturas de recozimento variando de 650 °C até 950°C, mostram resultados satisfatórios com boas propriedades microestruturais e supercondutoras para a temperatura de 850°C. Estudos em fitas e filmes finos mostram boas propriedades de J_c em baixos campos magnéticos aplicados para a temperatura de 750 °C (MA, 2006). Estudos na literatura sobre a temperatura de recozimento em amostras dopadas com as adições estudadas neste estudo são escassos, sendo escolhida a temperatura de 750 °C para os recozimentos das amostras, visto que esta temperatura é um valor intermediário entre os estudos de amostras do tipo *bulk* do

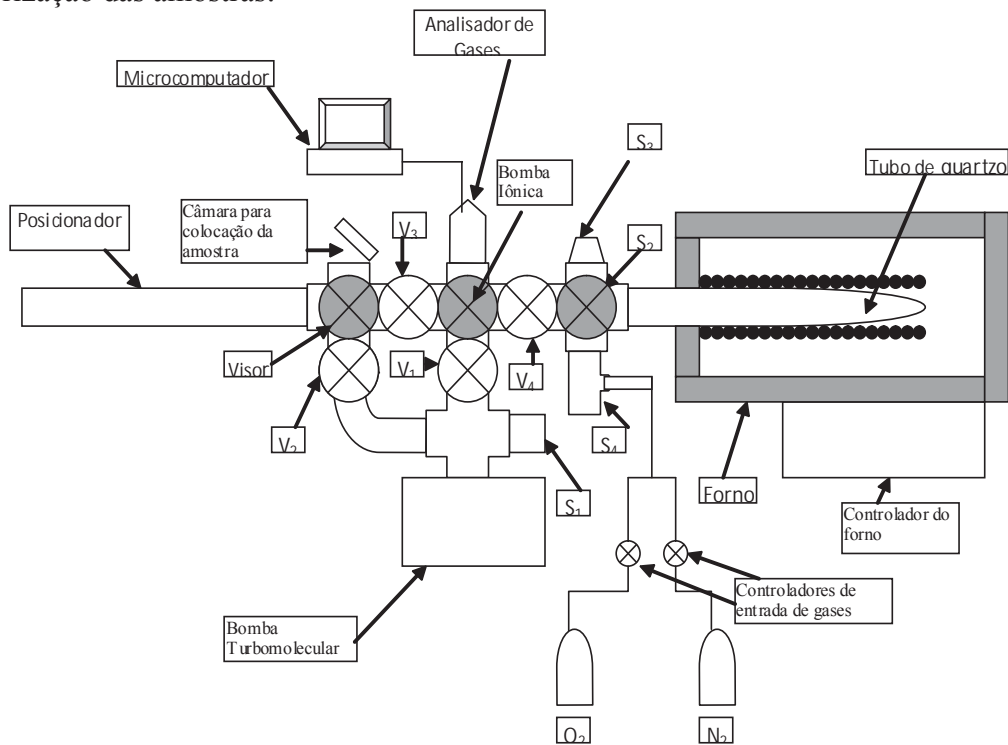
MgB_2 e um valor que favorece boas propriedades supercondutoras e microestruturais em estudos com fitas e filmes finos de MgB_2 .

Durante o patamar, foi inserida uma pressão positiva de N_2 tendo como objetivo propiciar uma atmosfera inerte durante o tratamento térmico. A Figura 13 mostra um diagrama do sistema de tratamento térmico usado no processo de sinterização das amostras.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras.

Nome da Amostra		Descrição
MgB_2	#0	Sem a presença de dopantes
	#5	5% em peso de SiC
MgB_2+SiC	#7,5	7,5% em peso de SiC
	#10	10% em peso de SiC
	#5	Amostra com mesma quantidade em peso de carbono da amostra $MgB_2+SiC\#5$
MgB_2+B_4C	#7,5	Amostra com mesma quantidade em peso de carbono da amostra $MgB_2+SiC\#7,5$
	#10	Amostra com mesma quantidade em peso de carbono da amostra $MgB_2+SiC\#10$
	#5	Amostra com mesma quantidade em peso de carbono da amostra $MgB_2+SiC\#5$
MgB_2+C (grafite)	#7,5	Amostra com mesma quantidade em peso de carbono da amostra $MgB_2+SiC\#7,5$
	#10	Amostra com mesma quantidade em peso de carbono da amostra $MgB_2+SiC\#10$

Figura 13 – Diagrama do sistema de tratamento térmico usado no processo de sinterização das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a preparação, as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X e análise dos espectros pelo Método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por energia dispersiva, resistividade, magnetização e análise dinâmico-mecânica.

6.1 Densidade

É de grande interesse obter a densidade de amostras de materiais cerâmicos, pois através desta podemos estimar a porosidade da amostra (GIMENEZ, 2004). O método utilizado para determinação da densidade da amostra baseia-se no Princípio de Arquimedes, decorrente das Leis de Newton, quando consideramos corpos em repouso e imerso em um fluido (HALLIDAY, 2009).

Quando um corpo é imerso num fluido, haverá um deslocamento do fluido devido à sua massa. Este resultado é chamado de empuxo (HALLIDAY, 2009). Assim:

$$\rho_o = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m_i)} \rho_l \quad (27)$$

A equação (24) fornece o valor da densidade de qualquer corpo (ρ_o), usando apenas a massa do corpo no ar (m_{ar}), a massa do corpo quando imerso num fluido (m_i) e a densidade do fluido utilizado (ρ_l), que neste caso foi acetona, pois este composto não reage com a amostra.

A porosidade da amostra é dada por (HALLIDAY, 2009):

$$P = \frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \times 100 \quad (28)$$

onde: P é a porosidade da amostra; ρ_t é a densidade teórica e ρ_e é a densidade experimental.

2.1

6.2 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X antes da sinterização foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da USP, em Lorena, utilizando um difratômetro Empyrean da Panalytical, operando com ângulo de varredura 2θ compreendido na faixa entre 20° e 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 15,3 s.

As medidas de difração de raios X após o tratamento térmico foram realizadas com o equipamento Rigaku Ultima IV, no modo “*fixed time*”, com radiação ($\text{CuK}\alpha$), pertencente ao Departamento de Física e Química da UNESP/Ilha Solteira, em colaboração com o Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo. As medidas foram realizadas na faixa entre 20° e 80° (2θ), passo de $0,02^\circ$ e comprimento de onda de aproximadamente $1,5405 \text{ \AA}$. Tais medidas foram realizadas em todas as amostras estudadas neste trabalho.

Foram realizadas análises pelo método de Rietveld, utilizando o software FullProf (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993) usando informações cristalográficas compiladas por Pearson e Calvert (1991) e pelo método de estruturas cristalinas de Rietveld (1969). Por intermédio das análises foi possível determinar os parâmetros de rede, além de quantificar a porcentagem volumétrica de cada fase para cada amostra. Todas as curvas foram indexadas com seus respectivos planos cristalográficos por intermédio dos índices de Miller, para cada plano cristalográfico onde ocorreu a difração há um símbolo relacionando cada fase no difratograma apresentado.

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)

As análises em MEV foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) pertencente à Universidade de São Paulo, utilizando um equipamento LEO 1450 VP acoplado com um EDS INCA da Oxford Instruments. As micrografias foram realizadas em regiões de fratura das amostras.

6.4 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas utilizando-se um *Physical Property Measurement System* (PPMS[®]) da Quantum Design e se baseiam em um magnetômetro por extração. Este método consiste em deslocar um material magnético através de bobinas de detecção e integrar o fluxo induzido. Usualmente, a configuração das bobinas é a de simetria axial, com duas bobinas enroladas em série e em oposição, com o objetivo de anular efeitos externos ao da amostra. Foram realizadas medidas de magnetização DC em função da temperatura, nos modos *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Com o campo magnético nulo as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até aproximadamente 5 K. Nesta temperatura foi aplicado o campo de 30 Oe e a temperatura foi variada até cerca de 45 K, após a temperatura crítica, extraíndo-se desta forma as medidas de momento de magnético neste intervalo de temperatura. Este procedimento define o modo ZFC. Após atingir a temperatura máxima configurada na medição, a amostra foi resfriada novamente mantendo-se o campo de 30 Oe. Desta forma, o momento magnético continuou sendo extraído até a temperatura mínima configurada no sistema. Este procedimento define o modo FC. Por intermédio destas curvas foi possível obter a temperatura crítica do material (T_c) pelo ponto de divergência inicial entre as duas curvas. Também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo nas temperaturas de 5 a 20 K. Através dos *loopings* de magnetização foi possível calcular a densidade de corrente crítica (J_c) como função de $\mu_0 H$ utilizando o modelo de Bean (BEAN, 1962). De forma geral, este modelo consiste na seguinte equação matemática:

$$J_c = s \frac{\Delta M}{d} \quad (29)$$

onde: s é uma constante que depende da geometria da amostra; ΔM é a diferença de magnetização do *loop* a um determinado campo aplicado e d é a largura ou diâmetro da região supercondutora.

Para amostras com geometria próximas de um paralelepípedo, a equação de Bean pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a_1 \left(1 - \frac{a_1}{3a_2}\right)}; \quad a_1 < a_2 \quad (30)$$

Por intermédio das curvas magnéticas nos regimes FC e ZFC, pode-se estimar a susceptibilidade magnética em função da temperatura, para cada amostra, através da equação:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (31)$$

Através das curvas de histerese foi possível estimar a fração supercondutora de cada amostra. Para tais cálculos foram considerados os fatores de correção provenientes da desmagnetização da amostra, fato este inerente da geometria bem definida, em forma de paralelepípedo. Assim, foi utilizada a seguinte equação para a correção dos valores de susceptibilidade magnética (POOLE, 1995):

$$\chi = \frac{\chi_{\text{exp}}}{1 + N_z \chi_{\text{exp}}} \quad (32)$$

onde: χ_{exp} é o valor encontrado experimentalmente.

N_z é um fator dependente da geometria da amostra.

De acordo com SATO e ISHII (1989), o fator N_z para uma amostra no formato de paralelepípedo, exposto a um campo magnético aplicado paralelamente à altura da amostra tem-se a seguinte equação:

$$N_z = \frac{1}{(2n+1)} \quad (33)$$

onde: n é a razão da largura pela altura da amostra.

As medidas de magnetização foram realizadas em *Physical Properties Measurement System (PPMS) Evercool II* acoplado com um *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da USP, em Lorena

6.4.1 Forças de Aprisionamento Magnético

Nos supercondutores do tipo II ocorre o que se denomina supercondutividade em estado misto, em que o material apresenta o estado supercondutor coexistindo com a fase normal do material, ou seja, $H > H_{c1}$. Para campos menores que H_{c1} , o supercondutor possui a fase supercondutora bem definida, apresentando o chamado Efeito Meissner. No estado misto, algumas linhas de fluxo magnético penetram no material constituindo vórtices (RODRIGUES JR, 1992).

Quando o material é percorrido por uma corrente elétrica, estes vórtices estão sujeitos a uma Força de Lorentz de acordo com a seguinte equação:

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B} \quad (34)$$

Os vórtices se movimentam viscosamente pelo material, até que o campo chegue ao campo H_{c2} , fazendo com que o supercondutor volte ao seu estado normal. Neste ponto todas as linhas de campo penetram no material e o estado supercondutor é destruído. É importante salientar que defeitos na rede cristalina do material fazem com que aconteça o aprisionamento de vórtices. Assim, a força máxima para um dado campo aplicado é limitada pela corrente. Desta forma, a força de Lorentz necessária para destruir o estado supercondutor é proporcional a J_c , ou seja (RODRIGUES JR, 1992; DA SILVA, 2008):

$$\vec{F}_L = -\vec{J}_C \times \vec{B} \quad (35)$$

A força \vec{F}_L é comumente escrita como \vec{F}_p e é denominado densidade de força de aprisionamento de vórtices. Experimentalmente é uma função da temperatura T, da indução magnética \vec{B} e da microestrutura do material definida pela dimensão dos centros de aprisionamento d_p . A dependência da indução magnética \vec{B} com a força \vec{F}_p é de fundamental importância para compreender os mecanismos de aprisionamento de fluxo nos supercondutores do tipo II, além de fornecer informações importantes sobre quais defeitos microestruturais causam o aprisionamento de fluxo. Estes conceitos gerais vêm das chamadas regras de aprisionamento de fluxo, conhecidas como regras de escalonamento (RODRIGUES JR, 1992), que relacionam a densidade de força de aprisionamento volumétrico com os defeitos estruturais presentes nos materiais.

Se a densidade de centros de aprisionamento é da ordem de $10^{19}/m^2$, cada centro de aprisionamento pode ser ocupado por um fluxóide, tal que as forças de aprisionamento podem ser somadas de maneira linear. Assim o módulo de \vec{F}_p pode ser escrito como:

$$F_p(b, T, d_p) = n(B, d_p) \cdot f_p(b, T, d_p) \quad [N/m^3]. \quad (36)$$

$b = B/B_{c2}$ é o campo magnético reduzido (DA SILVA, 2008).

É possível relacionar as medidas experimentais com a derivação microscópica através da seguinte forma (FIETZ, 1969):

$$F_p(b, T, d_p) = C[B_{c2}(T)]^m A(d_p) b^p (1-b)^q \quad [N/m^3] \quad (37)$$

Cada mecanismo de aprisionamento tem uma dependência distinta em um campo magnético e temperatura. Por exemplo, para valores de $p=1$, $q=1$ e $m=2$ tem se a expressão para aprisionamento tipo núcleo. Para $p=1/2$, $q=2$ e $m=5/2$ tem se o aprisionamento por cisalhamento da rede de linhas de fluxo (FIETZ, 1969). Isto implica que para cada modelo de aprisionamento existe uma combinação diferente para os parâmetros p, q e m. Devido à complexidade das teorias microscópicas e a dificuldade de medidas dependentes da temperatura, o uso da equação (34) para determinar os

mecanismos de aprisionamento sem um conhecimento prévio de outras técnicas se mostra viável no estudo de supercondutores (RODRIGUES JR, 1992).

Quando T ou d_p não variam, podemos dizer que há apenas um modelo de aprisionamento regendo a forma da curva $F_p(B)$. Tais condições levam ao escalonamento de $F_p(B)$. Assim, a equação (37) é dita como regra de escalonamento. A forma da curva de $F_p(B)$ medida com um modelo microscópico nos fornece informações valiosas sobre quais interações levam ao aprisionamento em determinados materiais (KRAMER, 1978; DEW HUGHES, 1974; DEW HUGHES, 1987).

Dew-Hughes (DEW HUGHES, 1974) propôs um modelo em 1974 baseando-se na variação de energia livre do material e a interação com defeitos na rede cristalina do mesmo, para a determinação de equações da força de aprisionamento volumétrica em supercondutores. Foram considerados parâmetros geométricos das linhas de fluxo e interações entre linhas individuais, desprezando conceitos de elasticidade das linhas de vórtice.

Existem dois tipos de interação no modelo proposto por Dew-Hughes, magnética e de núcleo. A geometria dos centros pode ser de volume, quando há interação das linhas de fluxo com o volume dos centros de aprisionamento; de superfície, quando há interações com defeitos planares ou contornos de grão; e de ponto, quando os centros de aprisionamento são considerados como pontos quando comparados com as dimensões das amostras e das linhas de fluxo.

Já os tipos de centro de aprisionamento são dois, normal, quando o centro é um material normal localizado dentro da fase supercondutora e $\Delta\kappa$, quando existem pequenas variações locais do parâmetro de Ginzburg-Landau ($\kappa=\lambda/\xi$) devido a pequenas variações locais de resistividade de estado normal.

Apesar do modelo de Dew-Hughes apresentar alguns problemas para modelar os mecanismos de aprisionamento nos materiais supercondutores (por considerar interações individuais das linhas de fluxo rígidas e não considerar parâmetros plásticos ou elásticos, não considerando características individuais da microestrutura de cada material no cálculo do balanço de energia, além dos problemas com termos independentes do campo magnético) ele se mostra uma boa aproximação para entender os mecanismos de aprisionamento das linhas de fluxo nos supercondutores. Os mecanismos de aprisionamento podem ser visualizados de acordo com a Tabela 2 (RODRIGUES JR, 1992).

Tabela 2 – Mecanismos de aprisionamento de vórtices de acordo com o modelo de DEW-HUGHES.

Tipo de Interação	Geometria do centro de aprisionamento	Tipo do centro de aprisionamento	$F_p(b)$	$f(b)$	Posição do máximo de $F_p(b)$
Magnético	Volume	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-b)}{\mu_0 \kappa^3}$	$b^{1/2} (1-b)$	$b = 0.33$
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-2b) \Delta\kappa}{\mu_0 \kappa^4}$	$b^{1/2} (1-2b)$	$b = 0.17, 1$
Núcleo	Volume	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 (1-b)^2}{5.34 \mu_0 \kappa^2}$	$(1-b)^2$	—
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b (1-b) \Delta\kappa}{2.67 \mu_0 \kappa^3}$	$b(1-b)$	$b = 0.5$
	Superfície	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-b)^2}{4 \mu_0 \kappa^2}$	$b^{1/2} (1-b)^2$	$b = 0.2$
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{3/2} (1-b) \Delta\kappa}{2 \mu_0 \kappa^3}$	$b^{3/2} (1-b)$	$b = 0.6$
	Ponto	Normal	$\frac{V_f B_{c2}^2 b (1-b)^2}{4.64 \mu_0 \kappa^2}$	$b(1-b)^2$	$b = 0.33$
		$\Delta\kappa$	$\frac{V_f B_{c2}^2 b^2 (1-b) \Delta\kappa}{2.32 \mu_0 \kappa^3}$	$b^2 (1-b)$	$b = 0.67$

Notar que: S_v é a área superficial por unidade de volume projetada na direção da Força de Lorentz F_L ; V_f é a fração volumétrica do supercondutor ($\approx a/\ell^3$); a é a dimensão dos centros de aprisionamento paralela à direção da F_L ; ℓ é o espaçamento dos centros de aprisionamento; e $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$.

6.5 Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica têm como objetivo extrair a temperatura crítica utilizando as curvas de resistividade elétrica (ρ) como função da temperatura, além de oferecer informações sobre a formação e homogeneidade da fase supercondutora das amostras.

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas por intermédio do método das “quatro pontas”, em que quatro fios de cobre são colados na amostra com uma resina epóxi condutora EPOTEK H₂O. Os fios de cada extremidade tem como função o transporte de corrente elétrica, enquanto os fios conectados no meio da amostra têm como objetivo ler a diferença de potencial elétrico nas amostras, sendo separados por uma distância L . Foram utilizadas correntes de $+10^{-4}$ mA e -10^{-4} mA, para eliminar prováveis tensões residuais existentes nos contatos das amostras.

Para a determinação da largura do estado supercondutor/normal foi utilizada a norma BSI (BRITISH STANDARD, 2006) para o Nb₃Sn. Esta norma estabelece que a largura seja definida como 10 % e 90 % da altura de transição supercondutora. A

largura da transição supercondutor/normal (ΔT_c) é obtida pela largura a meia altura, projetada no eixo da temperatura. Novamente, assim como nas medidas magnéticas, o ponto de inflexão define a temperatura crítica T_c das amostras supercondutoras.

Para a determinação da qualidade da fase supercondutora formada foi utilizada a Razão de Resistividade Residual (RRR), que indica a qualidade da fase supercondutora formada, sendo expressa como a razão da resistividade à temperatura ambiente pela resistividade a 40 K como mostra a equação (35). Esta temperatura foi escolhida em função da transição supercondutora do MgB_2 ocorrer por volta de 39 K:

$$RRR = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{40K}} \quad (38)$$

6.6 Análises Dinâmico-Mecânicas

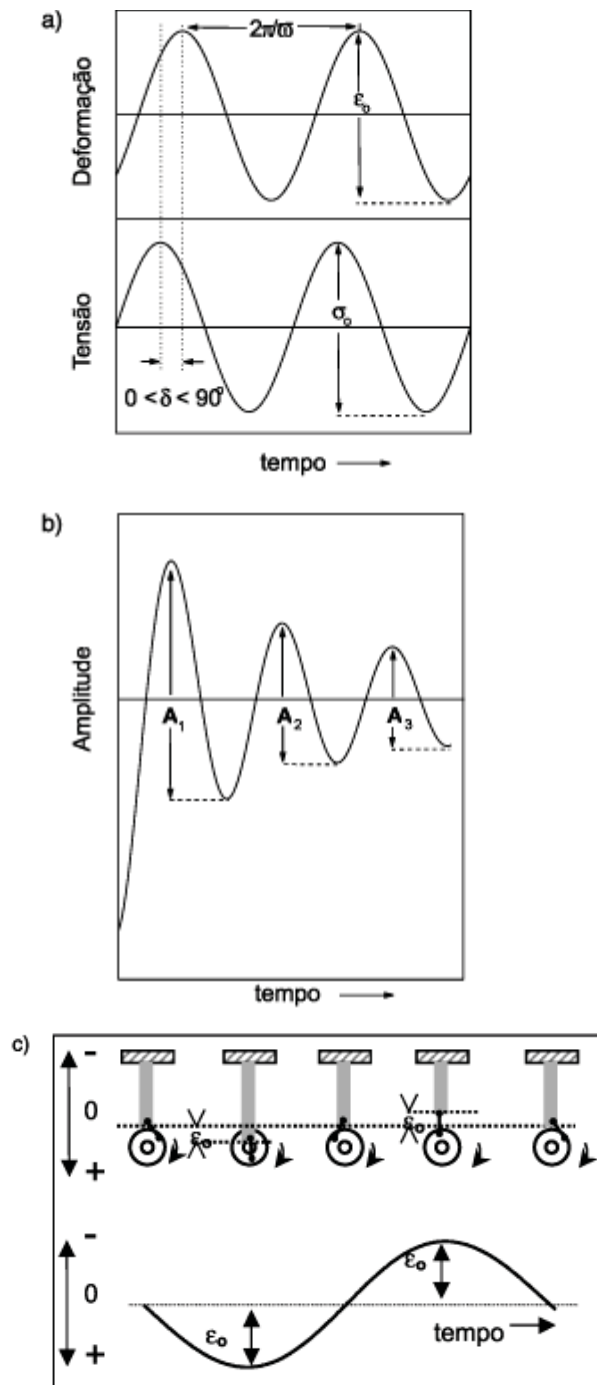
De maneira geral a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) consiste em aplicar uma força oscilante em um material e analisar a resposta do material a esta força. Deste modo, pode-se calcular propriedades como a viscosidade (tendência de um material em fluir) por intermédio do ângulo de fase e a rigidez do material a partir da recuperação da forma do material no equilíbrio. Estas propriedades geralmente são descritas como a habilidade do material perder energia na forma de calor (amortecimento) e a habilidade do material se recompor após a deformação (elasticidade).

A análise dinâmico-mecânica permite a separação da contribuição elástica e viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo.

A análise dinâmico-mecânica pode ser conduzida no modo de oscilação forçada (Figura 14a) ou no modo de oscilação livre (Figura 14b). No modo de oscilação forçada uma determinada amplitude é imposta ao material, variando-se a temperatura ou a frequência do experimento e mantendo-se a amplitude constante durante todo o ensaio. Na Figura 14c encontra-se uma representação esquemática do que ocorre com uma amostra quando submetida a uma tensão oscilatória no modo de tração. À medida que a roldana gira, a amostra presa a ela é estirada e comprimida uniaxialmente e de forma oscilatória. No experimento no modo de oscilação livre, a amostra é submetida a uma

deformação em sua frequência natural de ressonância e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo (Figura 14b) (CASSU, 2005).

Figura 14 - Ensaio dinâmico-mecânico em um material viscoelástico em diferentes modos. (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre; (c) representação da deformação sofrida por uma amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão do tipo senoidal em um ensaio de tração.



Fonte: CASSU, 2005.

As medidas de espectroscopia mecânica foram realizadas utilizando o equipamento DMA25 da Metravib®. As curvas obtidas para as medidas com o DMA, assim como no pêndulo de torção são as mesmas, porém o DMA é muito mais versátil e mais fácil de operar, pois no caso de materiais porosos e frágeis o mais adequado é o teste de compressão. Como o MgB_2 é um material intermetálico com características muito similares às cerâmicas, o teste de compressão foi escolhido, já que os materiais cerâmicos apresentam alta resistência à compressão. Testes de tração foram efetuados nas amostras, porém, ao longo das medidas as amostras foram ficando quebradiças, não sendo possível a execução das medidas até o fim da temperatura de trabalho.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas nas amostras utilizadas no presente trabalho. Abaixo, tem-se um resumo das técnicas utilizadas:

- 1) Medidas de densidade: Pelo princípio de Arquimedes foram obtidas todos os valores de densidade das amostras além de cálculos da porosidade de cada amostra.
- 2) Medidas de difração de raios x: Por intermédio dos difratogramas de cada amostra estudada, foi possível extrair os parâmetros de rede e a porcentagem de cada fase presente em cada amostras
- 3) Caracterização microestrutural por medidas de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva: por intermédios das micrografias obtidas por elétrons espalhados e secundários foi feito um estudo qualitativo onde se observou as propriedades morfológicas e distribuição dos elementos pela matriz das amostras.
- 4) Caracterização Magnética: medidas magnéticas foram realizadas em cada amostra com o objetivo de verificar propriedades relacionadas com fração volumétrica supercondutora, tais como densidade de corrente (J_c), força de aprisionamento e determinação da temperatura crítica.
- 5) Caracterização elétrica: medidas elétricas foram realizadas nas amostras para comparar as temperaturas críticas vista através de outra técnica, além de extrair dados tais como razão resistividade residual (RRR) e largura da transição supercondutora (ΔT_c).
- 6) Medidas de espectroscopia mecânica por análise dinâmico mecânica: tem como objetivo investigar os efeitos que as adições proporcionam no espectros anelásticos, bem como caracterizar a mobilidade de defeitos em cada amostra estudada. Esta técnica é o foco principal do trabalho, sendo as demais técnicas auxiliares para a compressão dos fenômenos envolvidos na adição de cada composto nas propriedades anelásticas do MgB_2 .

7.1 Densidade

As amostras foram pesadas ao ar e imersas em acetona, cinco vezes, para minimizar a propagação de erros. Os valores de densidade foram obtidos com o auxílio da Eq. (24) e por intermédio da Eq. (25) foi calculada a porosidade das amostras. A densidade teórica do MgB_2 é $2,63 \text{ g/cm}^3$ (XU, 2002), a densidade da acetona fornecida pelo fabricante a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é $0,7899 \text{ g/cm}^3$. A Tabela 3 mostra os valores para as densidades das amostras de MgB_2 pura e com os dopantes a base de carbono usados neste trabalho.

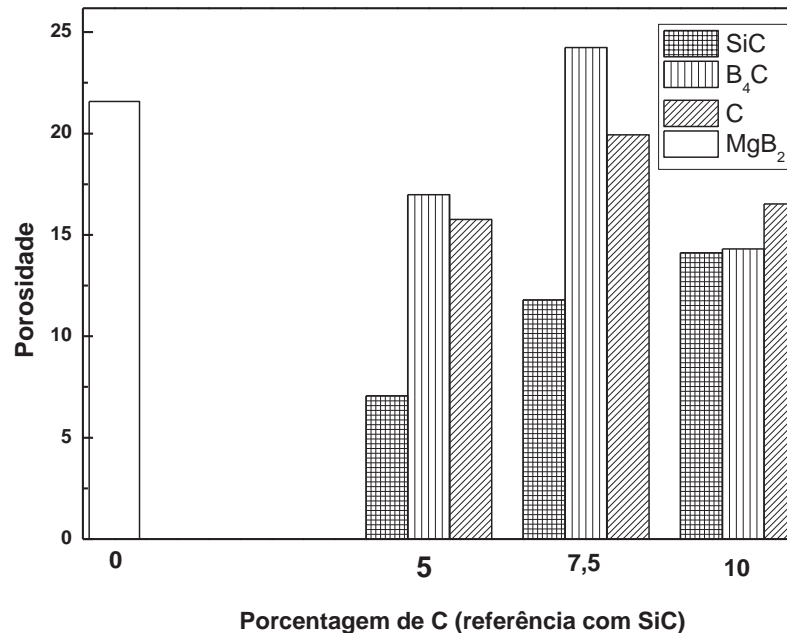
Tabela 3 – Valores de densidade e porosidade para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono

Amostra	Densidade (g/cm^3)	Porosidade (%)
$\text{MgB}_2\#0$	$(2,07 \pm 0,01)$	21,58
$\text{MgB}_2+\text{SiC}\#5$	$(2,44 \pm 0,04)$	7,06
$\text{MgB}_2+\text{SiC}\#7,5$	$(2,32 \pm 0,03)$	11,79
$\text{MgB}_2+\text{SiC}\#10$	$(2,23 \pm 0,04)$	14,12
$\text{MgB}_2+\text{B}_4\text{C}\#5$	$(2,18 \pm 0,03)$	16,98
$\text{MgB}_2+\text{B}_4\text{C}\#7,5$	$(1,99 \pm 0,05)$	24,24
$\text{MgB}_2+\text{B}_4\text{C}\#10$	$(2,25 \pm 0,05)$	14,31
$\text{MgB}_2\text{C}\#5$	$(2,21 \pm 0,02)$	15,76
$\text{MgB}_2\text{C}\#7,5$	$(2,10 \pm 0,02)$	19,84
$\text{MgB}_2\text{C}\#10$	$(2,19 \pm 0,01)$	16,53

Pode-se observar que a introdução de dopantes a base de carbono aumenta a densidade das amostras quando comparado com amostra de MgB_2 pura, tornando-as mais próximas da densidade teórica. Conseqüentemente, a porosidade das amostras diminui. Como todas as amostras possuem baixo nível de porosidade pode-se considerar que as amostras foram bem consolidadas, já que as densidades de todas as amostras estão próximas do valor teórico.

A Figura 15 mostra um gráfico da porosidade em função da concentração de carbono tendo como referência as concentrações em peso do SiC, como descrito no item 5.

Figura 15 - Gráfico de barras da porosidade das amostras de MgB_2 pura e dopadas com compostos a base de carbono, estudadas neste trabalho.



Observa-se na Figura 15, que a introdução de dopantes a base de carbono no *bulk* do MgB_2 altera significativamente a porosidade das amostras. A introdução de SiC aumenta a porosidade das amostras de forma linear na faixa de composição estudada, já para C e B_4C a porosidade aumenta com a introdução de 5 e 10% do dopante e diminuiu consideravelmente com a introdução de 10%. Os índices de porosidade podem ser explicados pelo método de vedação em que as amostras foram submetidas, já que ao fechar o tubo com ajuda de uma força mecânica, não se garante o total isolamento da amostra.

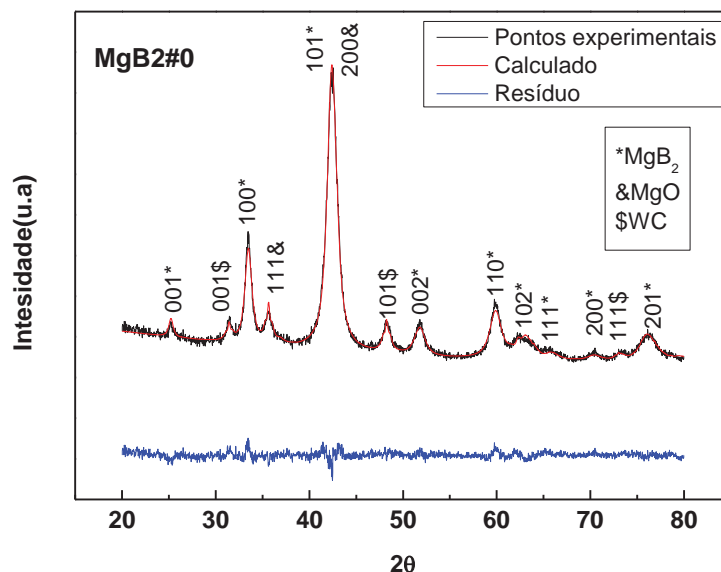
7.2 Caracterização Estrutural

Nesta seção serão mostrados todos os difratogramas das amostras estudadas, assim como as análises de Rietveld de cada amostra. Todos os refinamentos foram realizados com o programa FullProf (RODRIGUEZ-CAVAJAL, 1993) usando informações cristalográficas compiladas por Pearson e Calvert (1991) e pelo método de estruturas cristalinas de Rietveld (1969). Por intermédio das análises foi possível determinar os parâmetros de rede de cada fase além de quantificar a porcentagem

volumétrica de cada fase. Todas as curvas foram indexadas com seus respectivos planos cristalográficos por intermédio dos índices de Miller. Para cada plano cristalográfico em que ocorreu a difração há um símbolo relacionando cada fase no difratograma apresentado. Para facilitar a identificação das amostras quanto ao tratamento térmico, as amostras escritas com o sufixo *att* se relacionam às amostras antes do tratamento térmico, e as amostras com o sufixo *dt* se relacionam às amostras depois do tratamento térmico. Em todos os difratogramas apresentados nesta seção, a curva em preto representa os pontos experimentais, enquanto a curva em vermelho representa os pontos obtidos pelo método de Rietveld. A curva em azul representa o resíduo do refinamento.

A Figura 16 mostra o difratograma de raios X para a amostra MgB₂#0 com todos os picos indexados para cada fase e cada respectivo plano cristalino.

Figura 16 - Difratograma de raios X para a amostra de MgB₂ antes do tratamento térmico, com os picos indexados para cada fase obtida.



Três fases foram encontradas, MgB₂, MgO e WC. O parâmetro χ^2 encontrado foi de 1,25, mostrando a boa qualidade do refinamento. O MgB₂ sendo a matriz é fase com maior porcentagem volumétrica, já a fase MgO foi formada a partir da reação do oxigênio com o magnésio em excesso na amostra. Esta fase é extremamente estável, e segundo a literatura (SERQUIS et al, 2007), pode auxiliar no aprisionamento de fluxo magnético, contribuindo para as propriedades de transporte de corrente elétrica.

Portanto, esta fase apesar de indesejada, já que foram tomados os devidos cuidados para evitar a contaminação das amostras com o oxigênio, se mostra benéfica dependendo das quantidades relativas de MgO na amostra. Já a fase WC certamente é resultante de pequenas partículas das esferas usadas no processo de moagem de alta energia das amostras. Foi observado que após alguns processos de moagem as esferas com menor diâmetro não foram encontradas nos jarros, justificando a incorporação de WC nas amostras de MgB₂. Os efeitos microestruturais e a influência que o WC pode propiciar nas propriedades supercondutoras das amostras são desconhecidos na literatura. Todas as demais amostras apresentam tanto a fase espúria MgO quanto a fase também espúria WC, com exceção da amostra de MgB₂ dopada com 5% de C antes do tratamento térmico. Os parâmetros encontrados pelas análises de Rietveld serão mostrados mais adiante.

As Figuras 17 a 19 mostram o difratograma de raios X para as amostras de MgB₂ com a adição de 5, 7,5 e 10% de SiC, respectivamente, com os picos indexados para cada fase e cada respectivo plano cristalino.

Analisando as Figuras de 17 a 19, pode-se observar que todos os picos que caracterizam as fases do MgB₂ foram encontrados, além das fases espúrias MgO e WC e como era esperado, foram encontrados picos da fase SiC. Pode-se observar que há uma boa concordância das curvas experimentais com a curva teórica, além do baixo resíduo encontrado no refinamento, mostrando que as amostras de MgB₂ com adição de SiC possuem boa qualidade.

As Figuras 20 a 22 mostram os difratograma de raios X para as amostras de MgB₂ com a adição de 5, 7,5 e 10% de B₄C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida respectivamente, mostrando as curvas teóricas, os traçados experimentais bem como os resíduos encontrados nos refinamentos.

Analisando as Figuras 20 a 22, pode ser observado que todas as fases do MgB₂ foram encontradas, além das fases espúrias MgO e WC. A fase B₄C foi encontrada, como era esperado, já que estas amostras são as amostras com adição de carvão de Boro. Pode-se observar que há uma boa concordância das curvas experimentais com a curva teórica, além do baixo resíduo encontrado no refinamento, mostrando que as amostras de MgB₂ com adição de B₄C possuem boa qualidade.

Figura 17 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de SiC, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

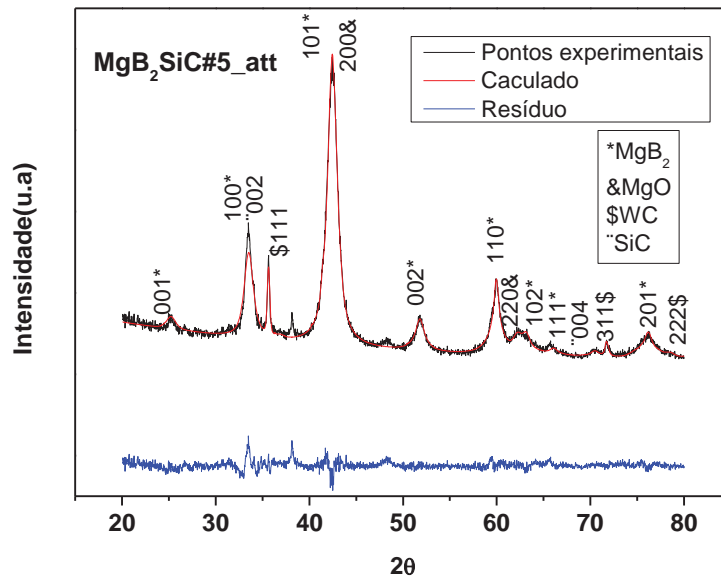


Figura 18 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de SiC, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

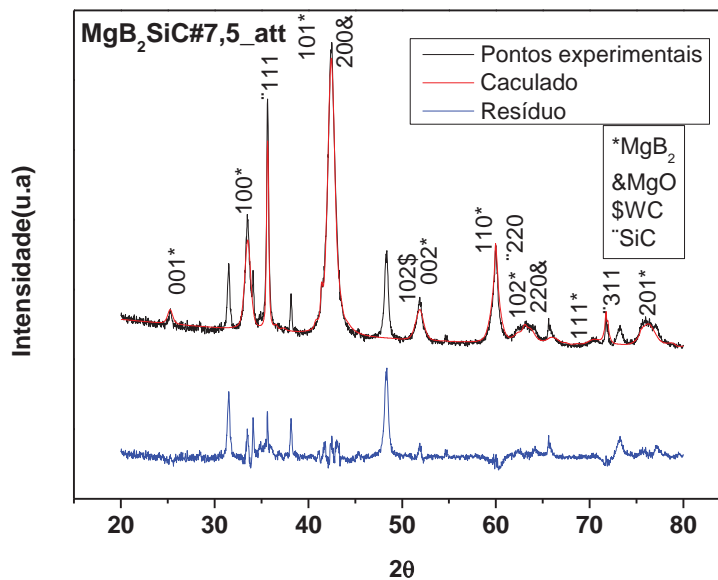


Figura 19 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de SiC, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

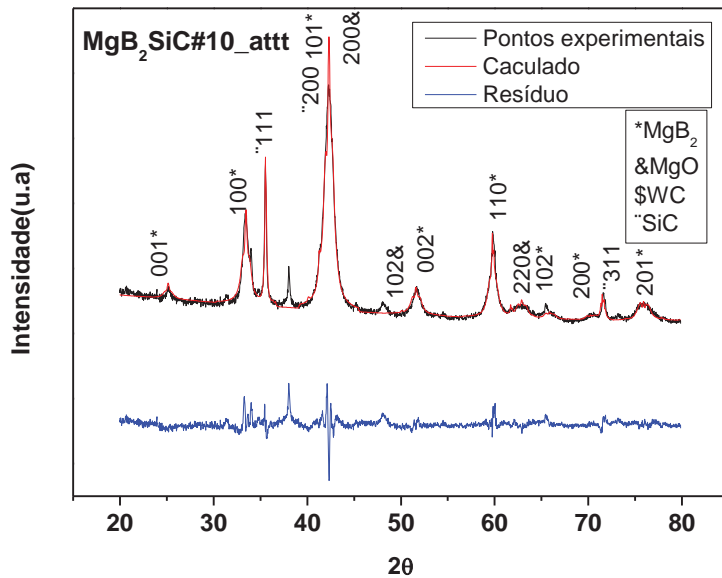


Figura 20 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de B_4C , antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

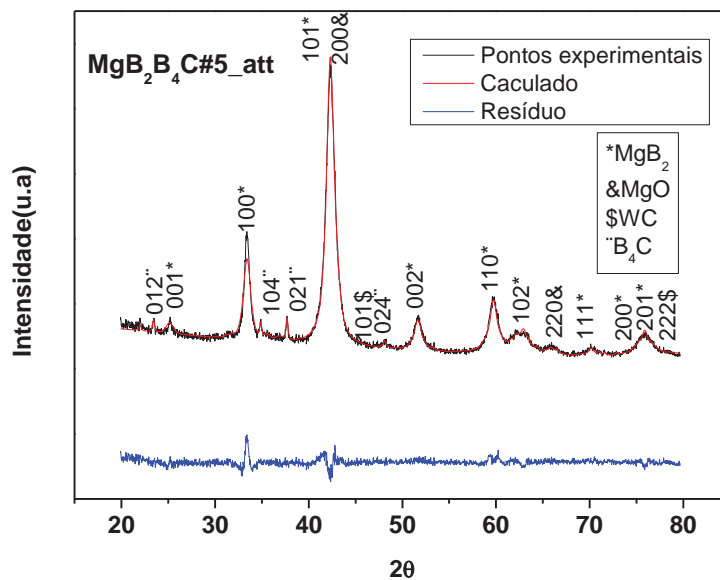


Figura 21 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de B_4C , antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

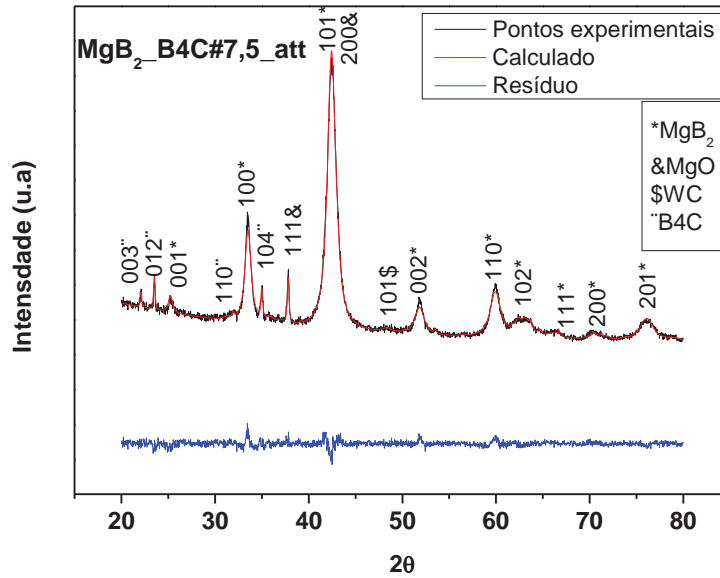
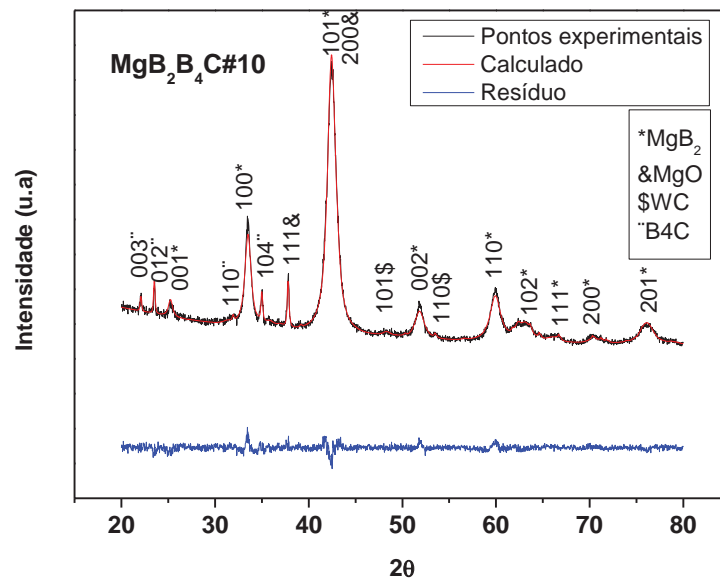


Figura 22 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de B_4C , antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.



As Figuras de 23 a 25 mostram os difratogramas de raios X para as amostras de MgB_2 com a adição de 5, 7,5 e 10% de C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida, mostrando as curvas teóricas, os traçados experimentais bem como os resíduos encontrados nos refinamentos.

Analisando as Figuras 23 a 25, pode ser observado que todas as fases da fase de MgB_2 foram encontradas, além das fases MgO e WC, exceto para a amostra $MgB_2C\#5$. Como a fase WC possui posições em comum com a fase MgB_2 , pode ter ocorrido uma superposição de picos entre as fases MgB_2 e WC, justificando a não ocorrência da fase WC nesta amostra. Não foram encontrados traços experimentais da fase C, em função da superposição dos picos. Esta fase é de difícil refinamento em razão de muitos picos se sobreporem com as demais fases, sendo que a introdução da fase C nos refinamentos, faz com que os difratogramas percam qualidade, podendo ser analisados pelos parâmetros de mérito e pelas curvas de resíduo mostradas nos difratogramas.

A seguir serão mostrados os difratogramas das amostras de MgB_2 pura e com a adição dos dopantes a base de carbono, após o tratamento térmico, bem como as curvas teóricas traçadas pelo software Fullproff e o resíduo de cada análise.

A Figura 26 mostra o difratograma de raios X para a amostra de MgB_2 puro, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida e cada respectivo plano cristalino.

Analisando a Figura 26 pode-se observar que todos os picos da fase MgB_2 foram encontrados, além das fases espúrias MgO e WC. Há uma boa concordância da curva teórica com os pontos experimentais, além do pequeno resíduo encontrado, o que mostra que o refinamento possui boa qualidade.

As Figuras 27 a 29 mostram os difratogramas de raios X para as amostras de MgB_2 com a adição de 5, 7,5 e 10 % de SiC, após o tratamento térmico, mostrando as curvas teóricas, os traçados experimentais bem como os resíduos encontrados nos refinamentos.

Analisando os difratogramas de raios X para as amostras MgB_2 com adição de SiC, pode-se observar que todas as fases do MgB_2 foram encontradas, além das fases espúrias MgO e WC. Há também picos da fase SiC já que todas amostras possuem adição de SiC. Alguns picos não puderam ser refinados, como pode ser observado nos resíduos encontrados. No entanto, apesar disto, como será mostrado mais adiante, os

parâmetros de mérito do refinamento das amostras com adição de SiC possuem qualidade.

Figura 23 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

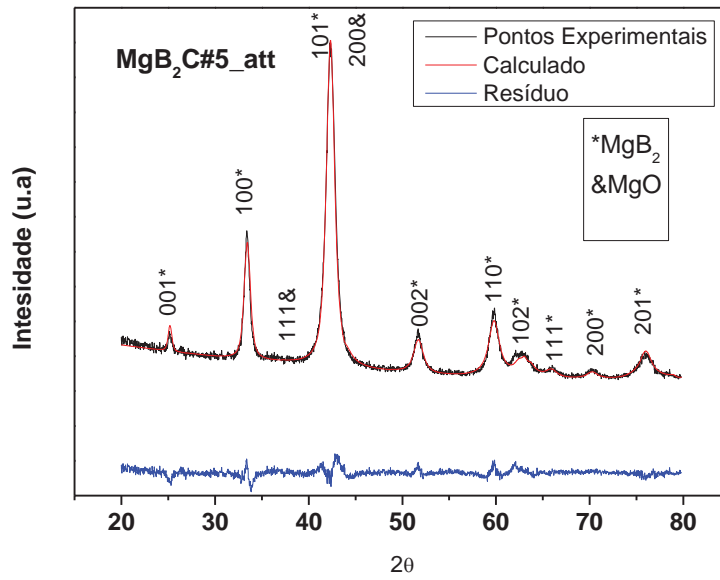


Figura 24 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

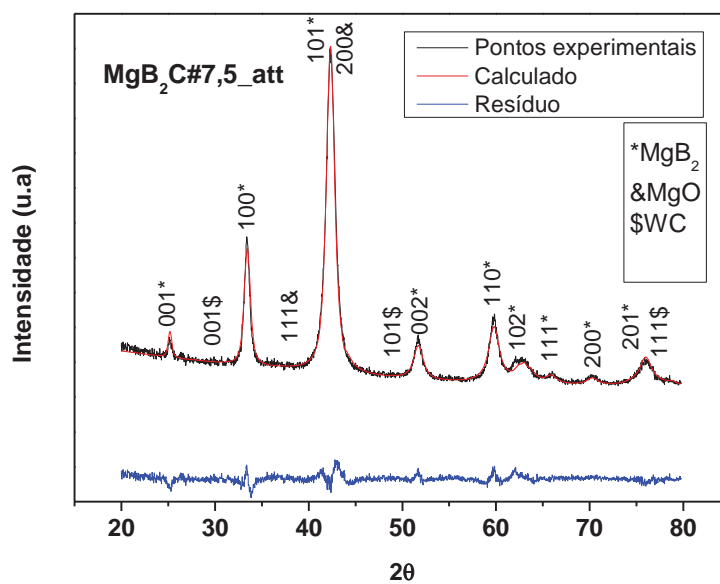


Figura 25 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de C, antes do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

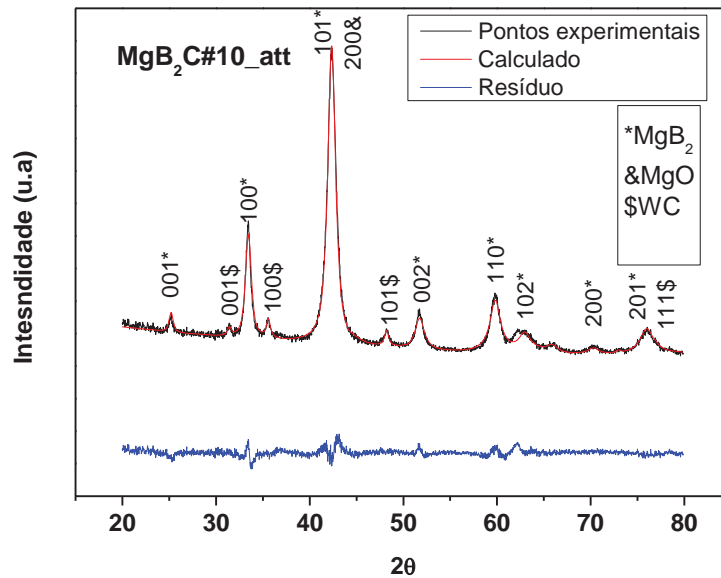


Figura 26 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 puro, após o tratamento térmico com todos os picos indexados para cada fase obtida.

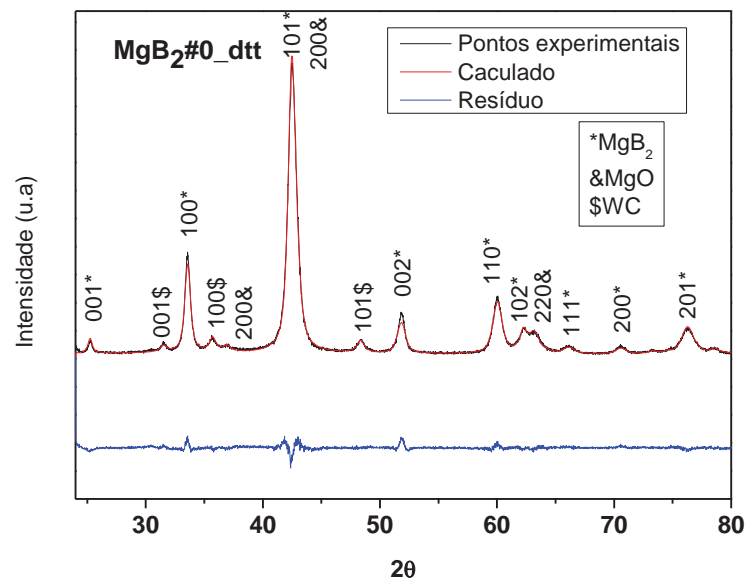


Figura 27 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de SiC, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

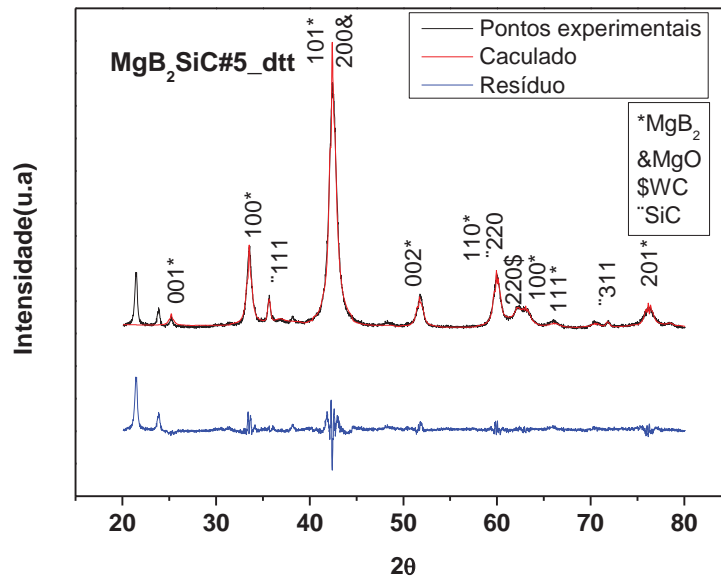


Figura 28 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de SiC, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

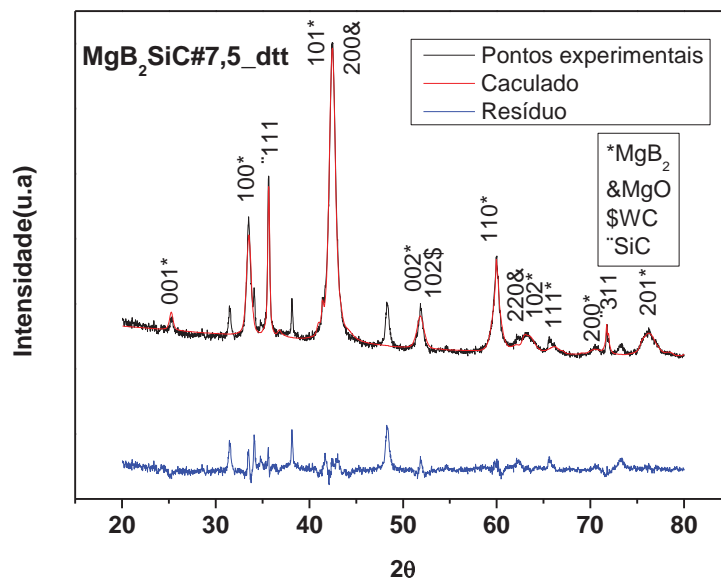
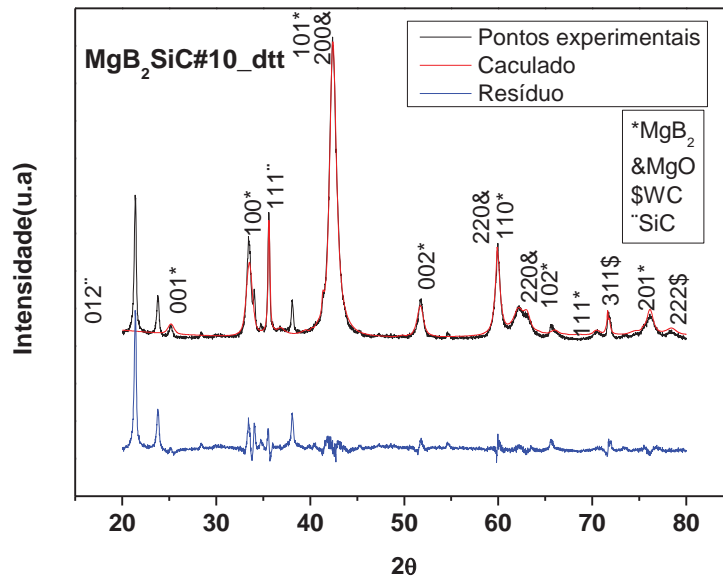


Figura 29 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de SiC, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.



As Figuras 30 a 32 mostram os difratogramas de raios X das amostras de MgB_2 com a adição de 5, 7,5 e 10 % de B_4C , respectivamente, mostrando as curvas teóricas, os traçados experimentais bem como os resíduos encontrados nos refinamentos.

Analisando os difratogramas de raios X relativo às amostras de MgB_2 com adição de B_4C , pode-se observar que todas as fases do MgB_2 foram encontradas, além das fases espúrias MgO e WC . A fase B_4C foi encontrada já que as amostras possuem adição de carbeto de boro. Também pode ser observado que há uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva traçada pelo refinamento, fato este que pode ser corroborado pelo baixo resíduo encontrado nas amostras com adição de B_4C .

A Figura 31 mostra o difratograma da amostra $MgB_2B_4C\#7,5$ com todos os picos indexados para cada fase e cada respectivo plano cristalino.

As Figuras 33 a 35 mostram os difratogramas de raios X para as amostras de MgB_2 com a adição de 5, 7,5 e 10% de carbono, respectivamente, após o tratamento térmico, mostrando as curvas teóricas, os traçados experimentais bem como os resíduos encontrados nos refinamentos.

Analisando os difratogramas de raios X para as amostras MgB_2 com a adição de carbono, observa-se que a fase MgB_2 foi encontrada para todas amostras além das fases espúrias MgO e WC . Assim como nas amostras antes do tratamento térmico não foi

possível identificar as fases relativas ao carbono, fato este explicado pela superposição de picos de com a fase MgB_2 . No entanto analisando o traçado teórico e o resíduo pode se constatar que as amostras possuem boa qualidade de refinamento.

Figura 30 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de B_4C , após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

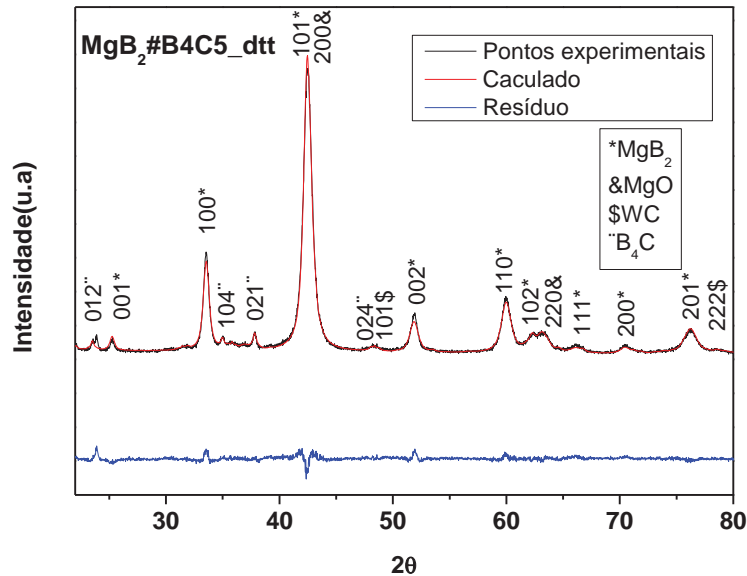


Figura 31 - Difratoograma para a amostra $MgB_2B_4C\#7,5$ depois do tratamento térmico com todos os picos indexados para cada obtida fase.

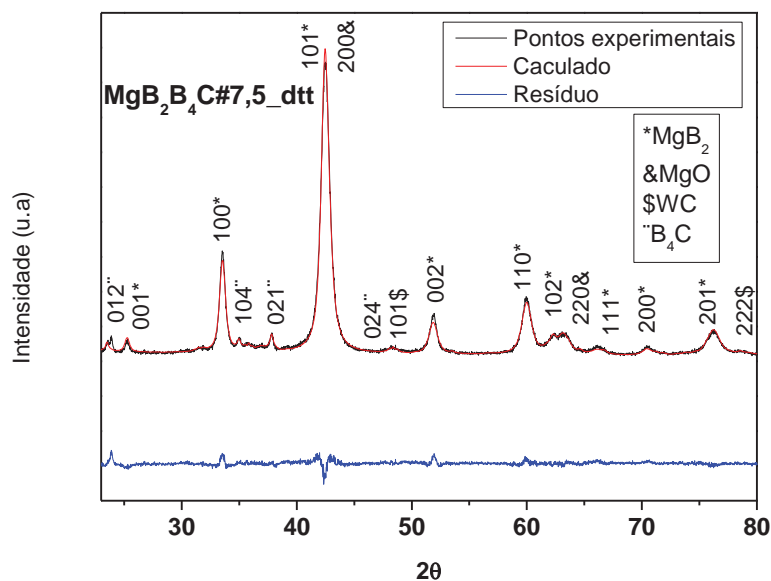


Figura 32 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de B_4C , após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

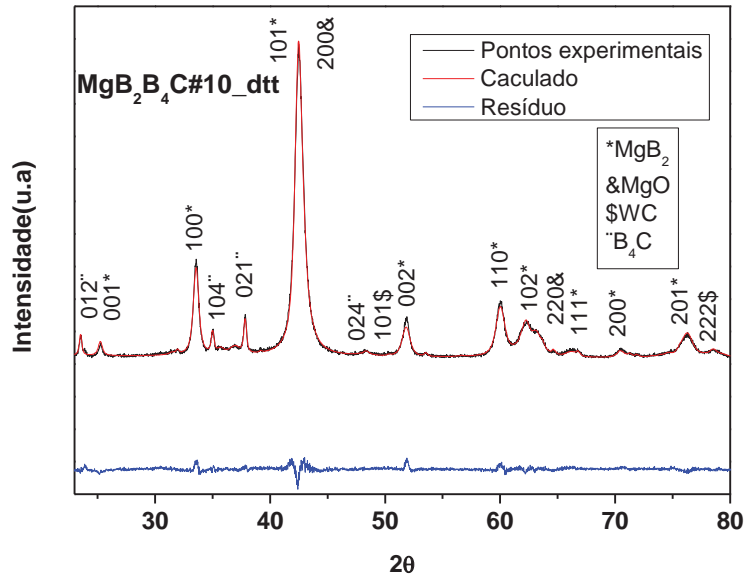


Figura 33 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 5% de C, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

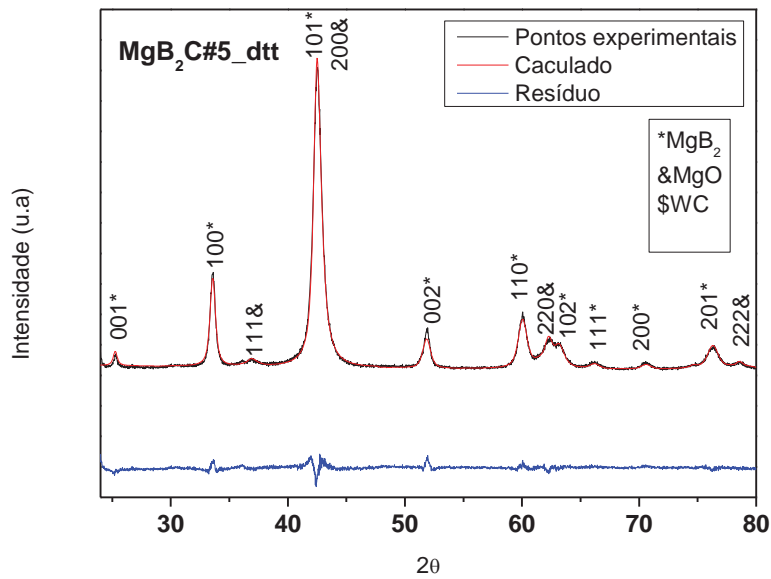


Figura 34 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 7,5% de C, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.

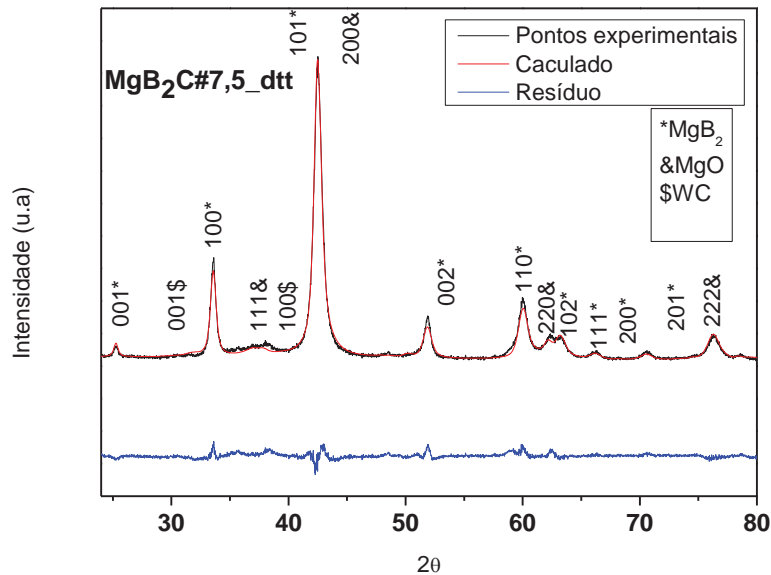
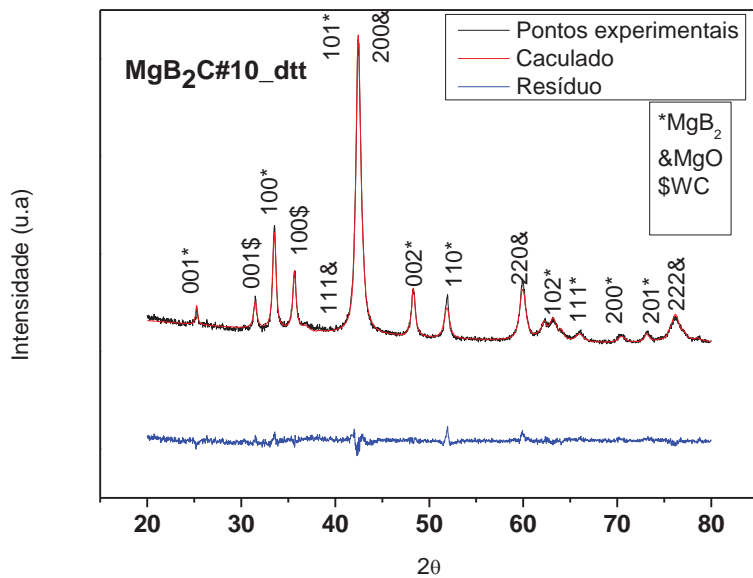


Figura 35 - Difratoograma de raios X para a amostra de MgB_2 com a adição de 10% de C, após o tratamento térmico, com todos os picos indexados para cada fase obtida.



A seguir serão mostrados os valores dos parâmetros a e c para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono, obtidos com o refinamento de Rietveld para os difratogramas de raios X, antes e depois do tratamento térmico, além da quantificação das fases presentes em cada amostra para cada condição.

A Tabela 4 mostra os parâmetros de rede a e c para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono, antes e depois do tratamento térmico, assim como a variação de cada parâmetro em função do tratamento térmico.

Analisado a Tabela 4 observa-se que o tratamento térmico provocou uma redução no parâmetro a do MgB_2 , podendo ser visualizado pela variação positiva Δa (Å), já que a variação foi calculada pelo valor dos parâmetros antes do tratamento térmico e depois do tratamento térmico. Estas variações nos parâmetros de rede corroboram com o fato que a adição foi efetiva nas amostras, ou seja, todos os elementos introduzidos no MgB_2 tiveram papel de dopantes, já que foram incorporados à matriz do material.

Tabela 4 – Parâmetros de rede para as amostras de MgB_2 puro e com a adição de dopantes a base de carbono, antes e após o tratamento térmico

Amostra	a att (Å)	a dtt (Å)	Δa (Å)	c att (Å)	c dtt (Å)	Δc (Å)
MgB₂#0	3,0894	3,0820	0,071	3,5301	3,5277	0,2724
MgB₂SiC#5	3,0860	3,0850	0,002	3,5284	3,5329	-0,029
MgB₂SiC#7,5	3,0856	3,0847	0,0009	3,5254	3,5255	-0,0001
MgB₂SiC#10	3,0920	3,0864	0,006	3,5405	3,5351	0,0054
MgB₂B₄C#5	3,0959	3,0841	0,0012	3,5384	3,5258	0,0126
MgB₂B₄C#7,5	3,0916	3,0834	0,008	3,5309	3,5297	0,0012
MgB₂B₄C#10	3,0869	3,0826	0,004	3,5276	3,5281	-0,0005
MgB₂C#5	3,0937	3,0801	0,0014	3,5353	3,5263	0,009
MgB₂C#7,5	3,0937	3,0820	0,001	3,5329	3,5255	0,0074
MgB₂C#10	3,0925	3,0862	0,006	3,5352	3,5249	0,0103

A influência da substituição atômica de carbono nas propriedades supercondutoras ainda é desconhecida. Estudos anteriores indicam que há uma faixa de solubilidade de carbono na matriz MgB_2 variando entre 1,25 e 30 % (BHARATHI et al, 2002; THOMPSON; et al, 2001). Outros estudos indicam que a adição de carbono em MgB_2 causaria a introdução de defeitos, tais como a inserção de discordâncias e de elementos intersticiais, além de afetar a granularidade dos cristais formados (UEDA, et al, 2005; YAMAMOTO et al, 2005). É conhecido também, que o carbono é o único elemento que substitui o boro nos planos hexagonais da cela unitária do MgB_2 . Este fato

pode ser confirmado pela variação do parâmetro de rede c nas amostras estudadas. Houve variações negativas, nas amostras $MgB_2SiC\#5$, $MgB_2SiC\#7,5$ e $MgB_2B_4C\#10$, porém as variações são de baixa magnitude.

A Figura 36 mostra um gráfico da variação dos parâmetros de rede a e c para todas as amostras antes do tratamento térmico.

Analisando a Figura 36 pode-se observar que a variação dos parâmetros de rede foi pequena, corroborando com os resultados mostrando a variação na Tabela 4. Isto indica que o tratamento térmico não foi efetivo quanto à uma variação significativa de ambos os parâmetros, o que leva à conclusão que nem todos os átomos de boro foram substituídos nos planos hexagonais por carbono.

A seguir serão mostrados os resultados de identificação e quantificação de fases para cada amostra obtidas no refinamento.

A Tabela 5 mostra a identificação de fases para a amostra de MgB_2 pura, bem como fração volumétrica de cada fase, encontrada nos refinamentos, antes e depois do tratamento térmico.

Na Tabela 5 pode-se observar que a amostra $MgB_2\#0$ possui grande quantidade da fase MgB_2 (91,56%) sendo encontradas também as fases espúrias MgO (7,28%) e WC (1,16%). A fase MgO é praticamente inerente ao processo de fabricação das amostras de MgB_2 , devido à alta reatividade do Mg com o oxigênio presente no ar. Estudos recentes tem mostrado que o MgO pode atuar como centros de *pinning* quanto ao aprisionamento de fluxo magnético. No entanto, esta fase pode prejudicar as propriedades de transporte de corrente, fazendo com que a temperatura crítica das amostra decaia. Já a fase WC apareceu em todas as amostras, fato este decorrente dos processos de moagem de alta energia, pois muitas vezes as esferas com diâmetro menor foram dissolvidas no pó, portanto sendo incorporadas no *bulk* do material. O efeito do tratamento térmico mostra uma diminuição da fase MgB_2 (85,92 %), um aumento da fase MgO (13,30 %) e uma diminuição da fase WC (0,78 %). O aumento da fase MgO está ligado ao fato do tratamento fornecer energia térmica para que o Mg presente nas amostras faça ligação com o oxigênio da atmosfera, corroborando a idéia que o processo de vedação das amostras não foi suficiente para evitar contaminações do *bulk* da amostra com a atmosfera. Já as partículas de WC provavelmente diminuiram devido a dissolução desta fase na matriz de MgB_2 .

Figura 36 – Parâmetros de rede a e c para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono, antes do tratamento térmico e depois do tratamento térmico

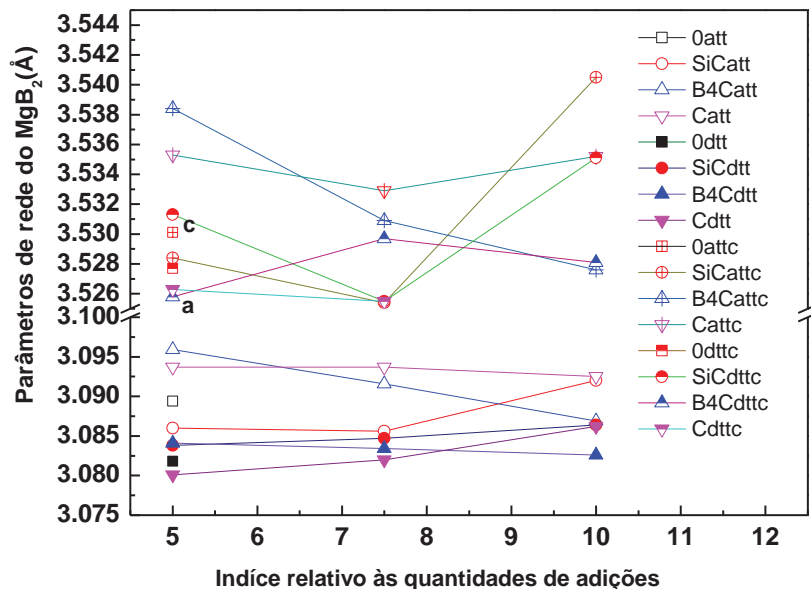


Tabela 5 – Frações volumétricas para cada fase encontrada no difratograma de raios X para a amostra MgB_2 pura, antes e depois do tratamento térmico.

Fase	MgB_2	MgO	WC
Fração Volumétrica att (%)	91,56	7,28	1,16
Fração Volumétrica dtt (%)	85,92	13,30	0,78

A Tabela 6 mostra a identificação de fases para as amostras de MgB_2 com adição de SiC, bem como a fração volumétrica de cada fase, encontrada nos refinamentos.

Tabela 6 – Frações volumétricas para cada fase encontrada nas amostras MgB_2 contendo SiC, antes e depois do tratamento térmico.

Amostras	MgB_2 _att (%)	MgB_2 _dtt (%)	MgO _att (%)	MgO _dtt (%)	WC _att (%)	WC _dtt (%)	SiC_att (%)	SiC_dtt (%)
MgB₂SiC#5	93,22	74,49	3,49	21,18	0,01	1,05	3,28	2,27
MgB₂SiC#7,5	79,71	79,09	8,44	10,74	0,12	0,18	11,74	9,99
MgB₂SiC#10	91,32	72,58	0,91	20,45	0,04	0,78	7,74	6,19

Analisando a Tabela 6 observa-se que as fases MgB_2 e SiC foram encontradas, além das fases espúrias MgO e WC. As fases MgO e WC foram encontradas devido ao processamento imposto nas amostras, como discutido anteriormente. Com relação à fase MgB_2 , não há uma relação direta entre sua quantidade e a quantidade de SiC, sendo notável a redução da fase MgB_2 na amostra $MgB_2SiC\#7,5$ (79,81%) e novamente o aumento da fase na amostra $MgB_2SiC\#10$ (91,32%). Este fato pode ser corroborado analisando quantidade de fração volumétrica MgO, da fase WC e da fase SiC, que variam de forma similar à fase MgB_2 . Já o tratamento térmico ocasionou uma redução da fase MgB_2 e um aumento da fase MgO para toda as amostras. Em relação quantidade de SiC adicionada às amostras é possível observar que não há um comportamento linear, já o tratamento térmico ocasionou uma diminuição da fase SiC.

A Tabela 7 mostra a identificação de fases para as amostras de MgB_2 com adição de B_4C , bem como a fração volumétrica de cada fase, encontrada nos refinamentos.

Tabela 7 – Frações volumétricas para cada fase encontrada nas amostras de MgB_2 contendo B_4C , antes e depois do tratamento térmico.

Amostras	MgB_2 _att (%)	MgB_2 _dtt (%)	MgO_att (%)	MgO_dtt (%)	WC_att (%)	WC_dtt (%)	B_4C _att (%)	B_4C _dtt (%)
$MgB_2B_4C\#5$	83,46	76,33	6,67	8,63	0,16	0,29	9,71	14,76
$MgB_2B_4C\#7,5$	79,40	73,05	4,13	10,22	0,12	0,12	16,34	16,61
$MgB_2B_4C\#10$	79,15	61,90	4,69	19,78	0,28	0,26	15,69	18,06

Analisando a Tabela 7, fica evidente que com o tratamento térmico há o aumento da fase MgO, logo, reduz a fase MgB_2 . A adição mais efetiva da fase volumétrica de B_4C foi à amostra com $MgB_2B_4C\#7,5$, mostrando que as demais adições sofreram decomposições na matriz da amostra, atuando como substituições atômicas devido ao excesso de Boro em cada amostra. Esta introdução de defeitos é essencial no estudo da espectroscopia mecânica, já que esta técnica permite o estudo da mobilidade destes defeitos em materiais.

A Tabela 8 mostra a identificação de fases para as amostras de MgB_2 com adição de C, bem como a fração volumétrica de cada fase, encontrada nos refinamentos.

Tabela 8 – Frações volumétricas para cada fase encontrada nas amostras de MgB_2 contendo C, antes e depois do tratamento térmico.

Amostras	MgB_2 _att (%)	MgB_2 _dt	MgO _att (%)	MgO _dt (%)	WC_att (%)	WC_dt (%)
MgB₂C#5	96,84	85,92	3,16	13,30	-	0,78
MgB₂C#7,5	90,12	77,05	8,88	21,69	1	1,26
MgB₂C#10	97,87	82,85	1,56	14,83	0,57	2,32

Analisando a Tabela 8 observa-se que a fração volumétrica das fases observadas na amostra $MgB_2C\#7,5$ apresenta um ponto de inflexão nesta composição, tanto antes do tratamento térmico quanto depois do tratamento térmico, pois esta amostra foi a que apresentou menor fração volumétrica de MgB_2 , e portanto maior fração volumétrica de MgO . Um fato interessante é que na amostra $MgB_2C\#5$ não foi encontrada a fase WC, aparecendo somente após tratamento térmico. Este fato pode estar relacionado à distribuição não homogênea de partículas de WC pela matriz MgB_2 .

7.3. Caracterização Microestrutural

As micrografias de todas as amostras de MgB_2 utilizadas no presente trabalho foram obtidas com ampliações de 300, 500, 1000 e 2000 vezes. Em todas as situações, as medidas foram realizadas usando elétrons retroespalhados e elétrons secundários, visto que fornecem diferentes informações sobre as características microestruturais de cada amostra. Os elétrons retroespalhados fornecem informações quanto à variação de composição enquanto as micrografias obtidas por elétrons secundários exibem as informações topológicas do material.

A Figura 37 mostra as micrografias da amostra $MgB_2\#0$ com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados, e a Figura 38 mostra as micrografias para a mesma amostra e mesmas ampliações, obtidas com elétrons secundários.

As micrografias obtidas para a amostra $MgB_2\#0$ mostram uma amostra densa, corroborando com as medidas de densidade, que apresentaram resultados bem próximos do valor teórico, além de um baixo nível de porosidade. Por intermédio do espectro de raios X realizado por EDS (mostrado na Figura 39) foi possível identificar regiões em que o elemento W estava presente, além dos elementos C, Mg e O. O elemento B, como

esperado, não foi observado nos espectros de raios X por EDS, devido a grande dificuldade de identificação deste elemento nesta técnica. O elemento W certamente apareceu nas análises em função da fragmentação das esferas de WC durante a moagem de alta energia. Já os elementos Mg e O são decorrentes da fase MgB_2 e MgO . Observa-se pequenas inclusões de MgO nas micrografias da Figura 38, dispersas por toda a matriz MgB_2 , apresentando diferentes tamanhos, além disso pode-se observar que as inclusões se encontram tanto no intragrão como nos contornos de grão.

Figura 37 – Micrografias para a amostra MgB_2 #0 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons retroespalhados.

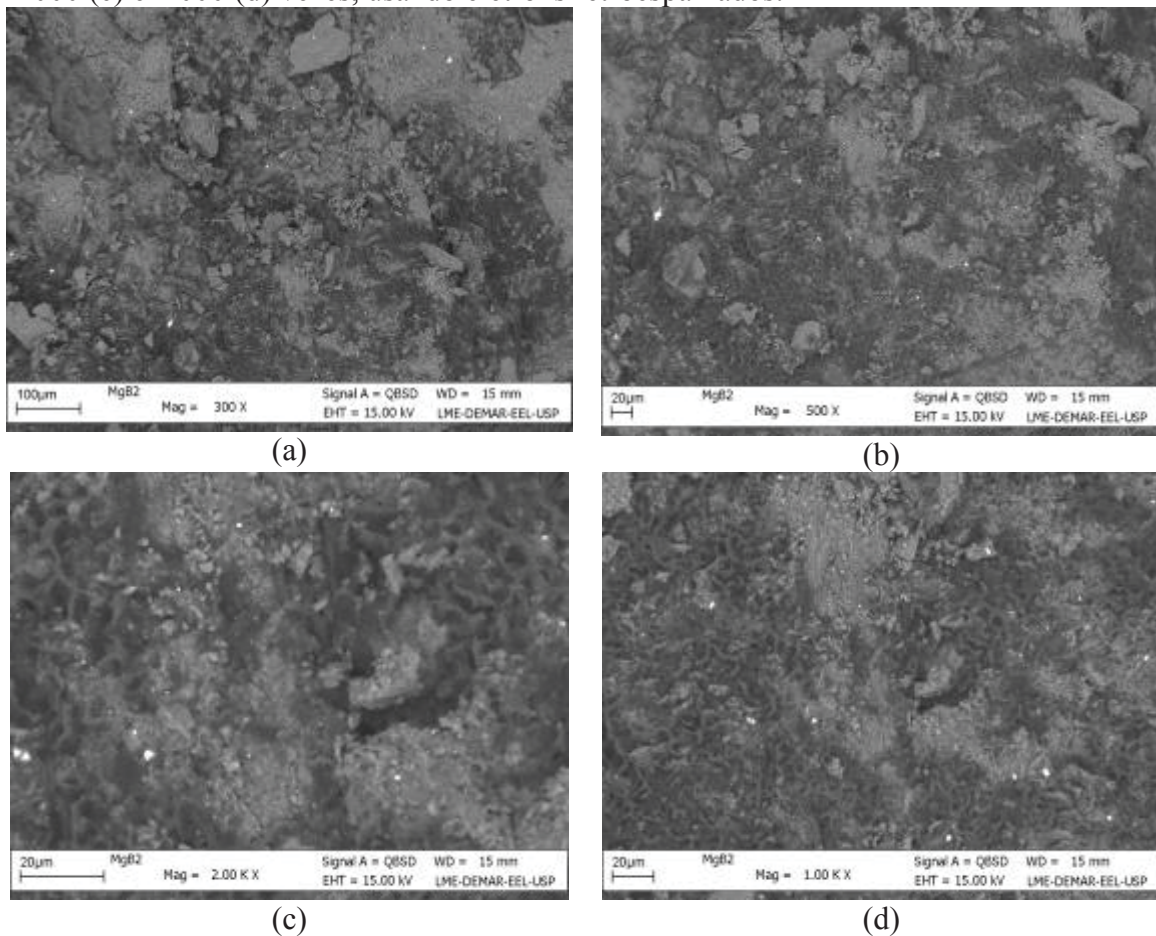


Figura 38 – Micrografias da amostra $MgB_2\#0$ para ampliações de 300 (a), 500 (b) vezes, 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons secundários.

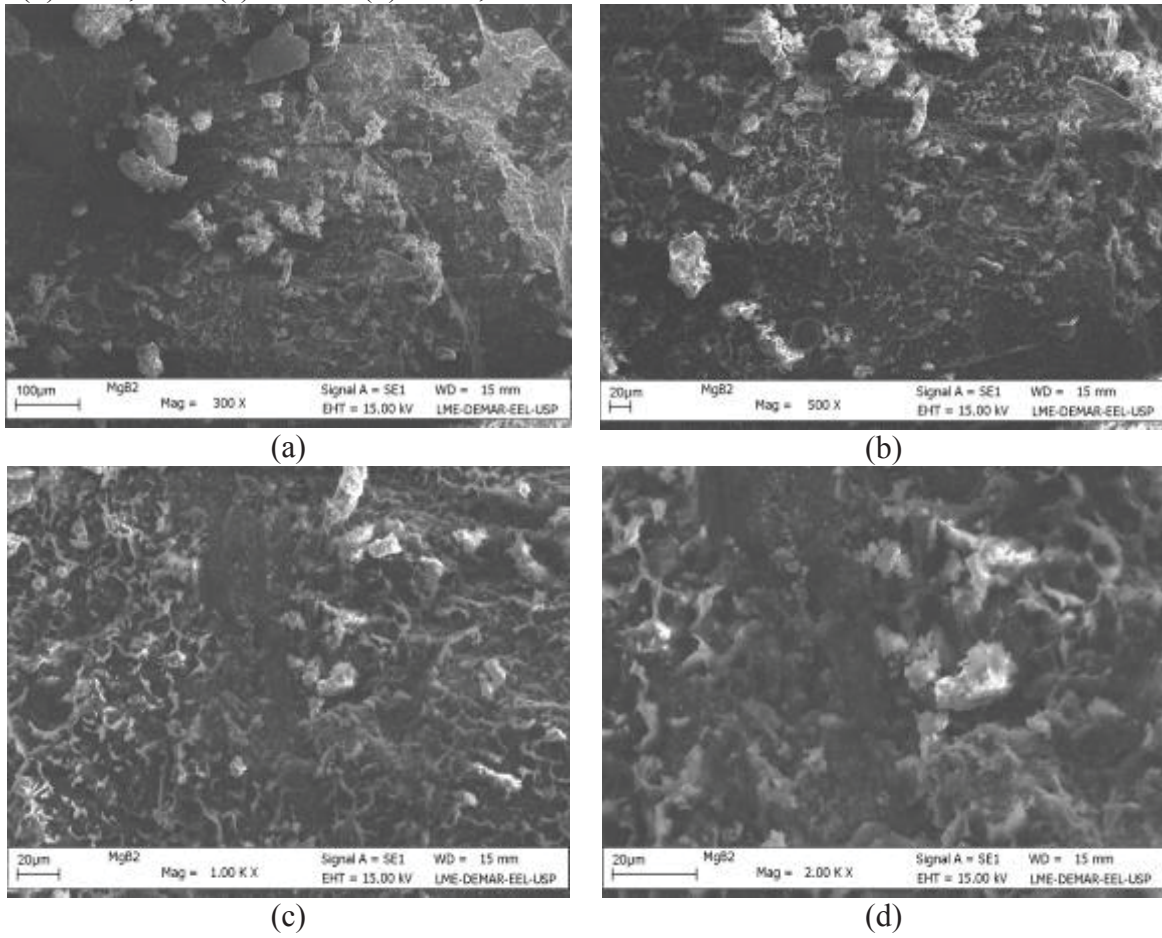
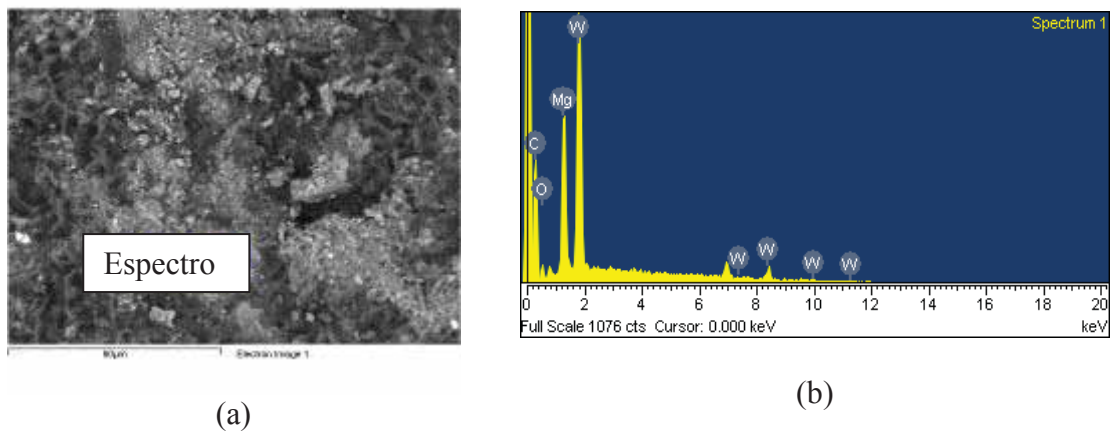


Figura 39 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios X por EDS para a amostra $MgB_2\#0$ (b).



A Figura 40 mostra as micrografias para a amostra $MgB_2\#SiC5$, para as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados, e a Figura 41 mostra os resultados para a mesma amostra e ampliações, obtidas com elétrons secundários.

As micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#5$ mostram uma estrutura bem densa e assim como para a amostra $MgB_2\#0$, é possível visualizar inclusões de fases tais como o MgO através de pequenos fragmentos claros incorporados na matriz. No espectro de raios X realizados por EDS (mostrado na Figura 42), foram identificados os elementos Mg, O, W, Si e C. Novamente houve contaminações devido à moagem de alta energia envolvendo as esferas de WC, como observado nos refinamentos pelo método de Rietveld. Segundo as análises de EDS o elemento Si está bem distribuído pelo material, além de ficar bem agregado na matriz MgB_2 .

Figura 40 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, utilizando elétrons retroespalhados.

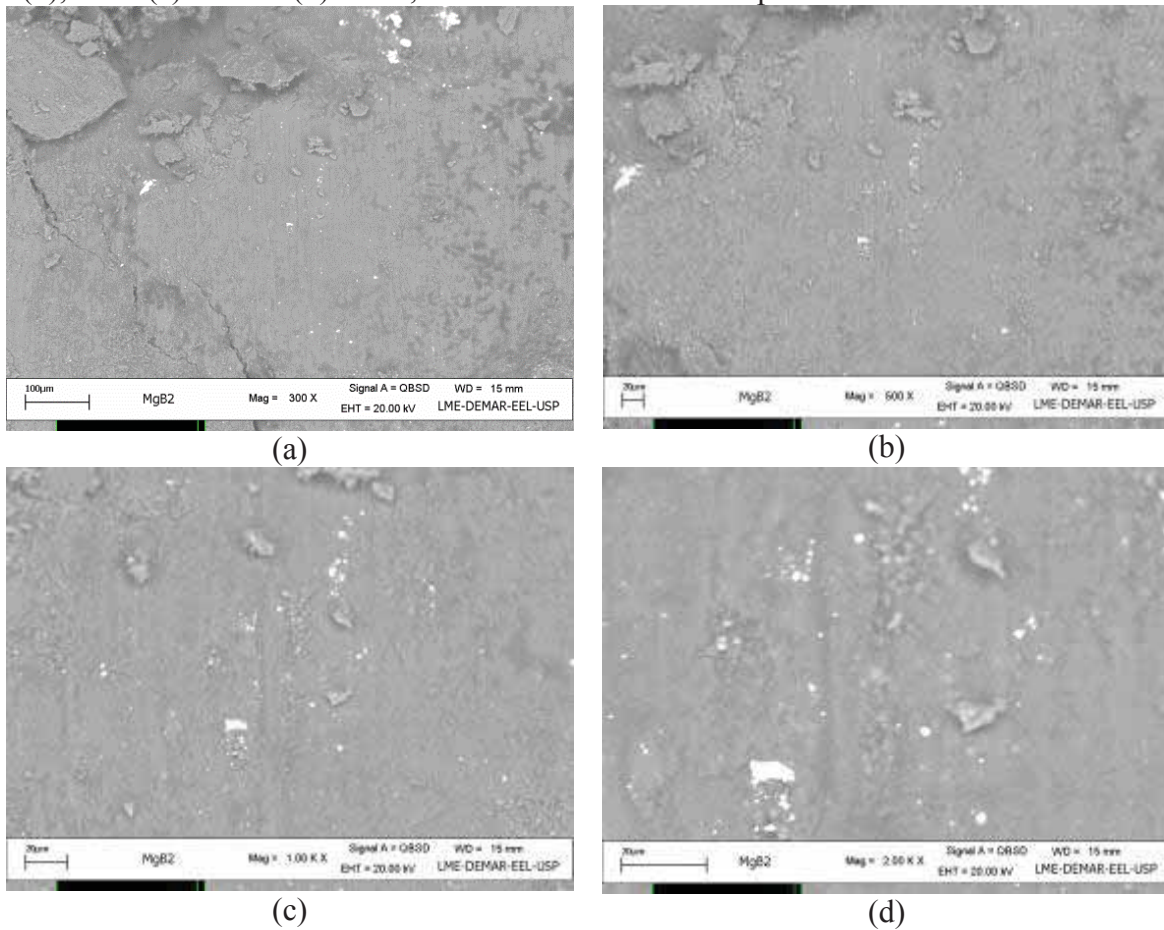


Figura 41 – Micrografias para a amostra MgB₂SiC#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons secundários.

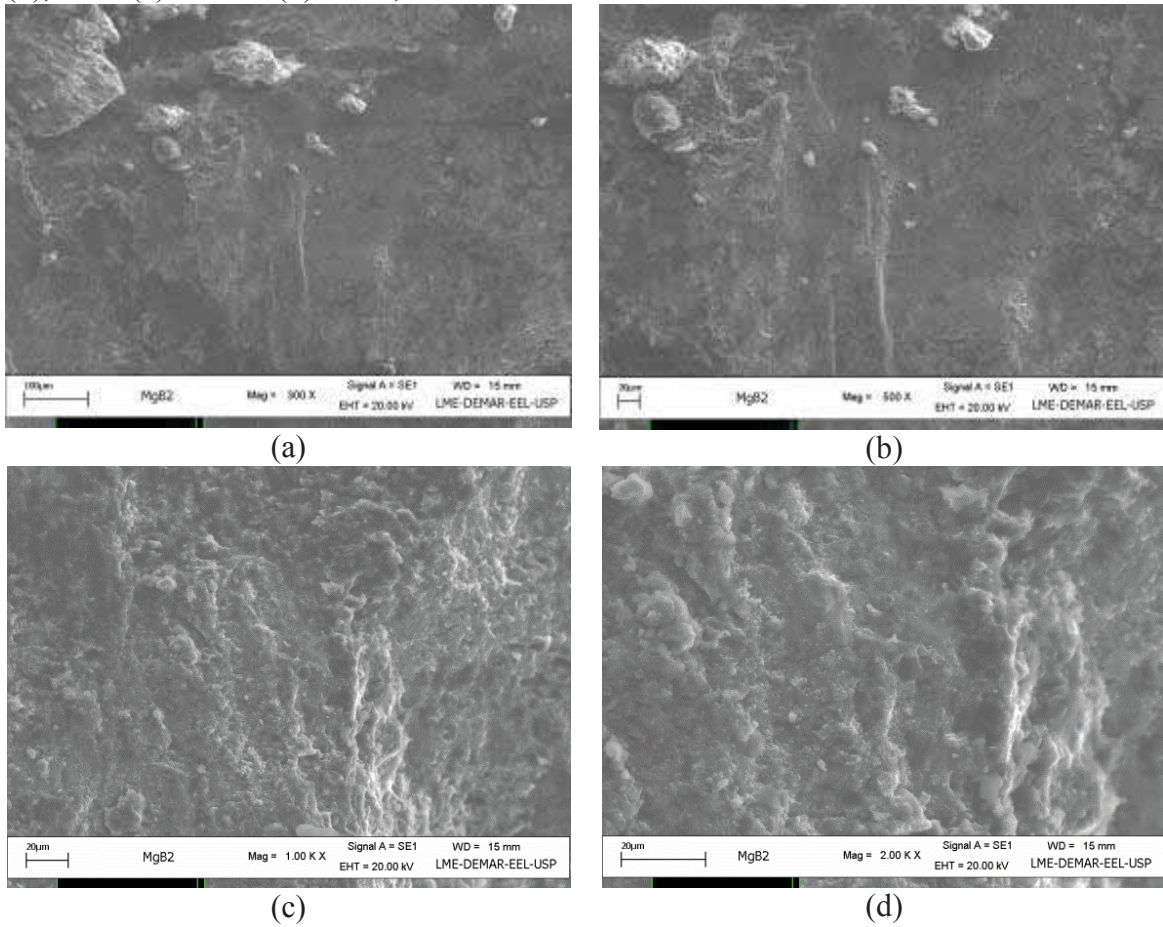
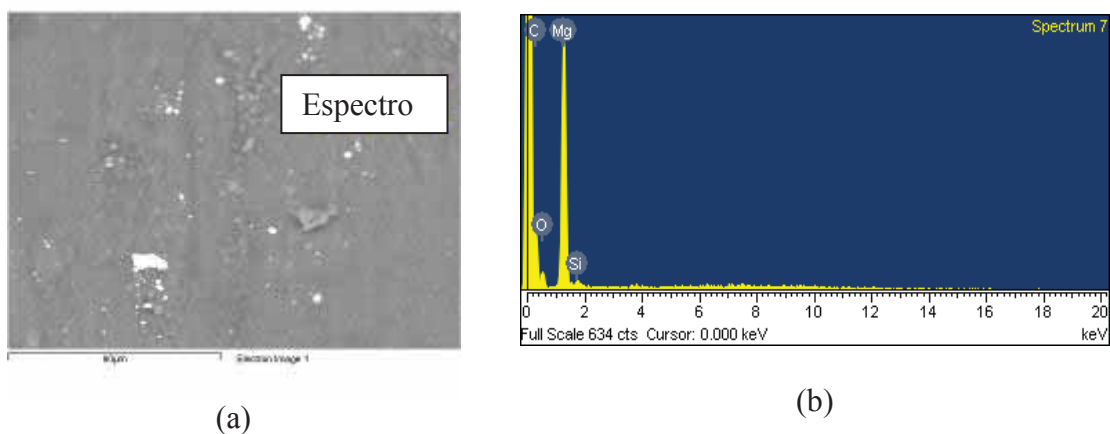


Figura 42 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂SiC#5 (b)



Observe que o espectro de raios X gerados por EDS exibido na Figura 42 não mostra o elemento W, em seu espectro, porém espectros das demais regiões mostram que o elemento W está presente em apenas regiões específicas do material, levando a

conclusão de que o elemento W não está distribuído de forma homogênea pela matriz. Além do mais, é possível observar que as inclusões de MgO são menos aparentes que na micrografia da amostra $MgB_2\#0$. Certamente a fase MgO pode estar concentrada em certas regiões da amostra, não estando disperso pela matriz MgB_2 .

A Figura 43 mostra as micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#7,5$ com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados, e a Figura 44 mostra os resultados para a mesma amostra, obtidos com elétrons secundários. Na análise por EDS para a amostra $MgB_2SiC\#7,5$ (mostrada na Figura 45) observa-se os elementos Mg, Si, C, O e W como constituintes do material. O Mg e o Si estão bem distribuídos pela amostra segundo as análises de EDS e uma pequena região contendo W foi encontrada.

Figura 43 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#7,5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

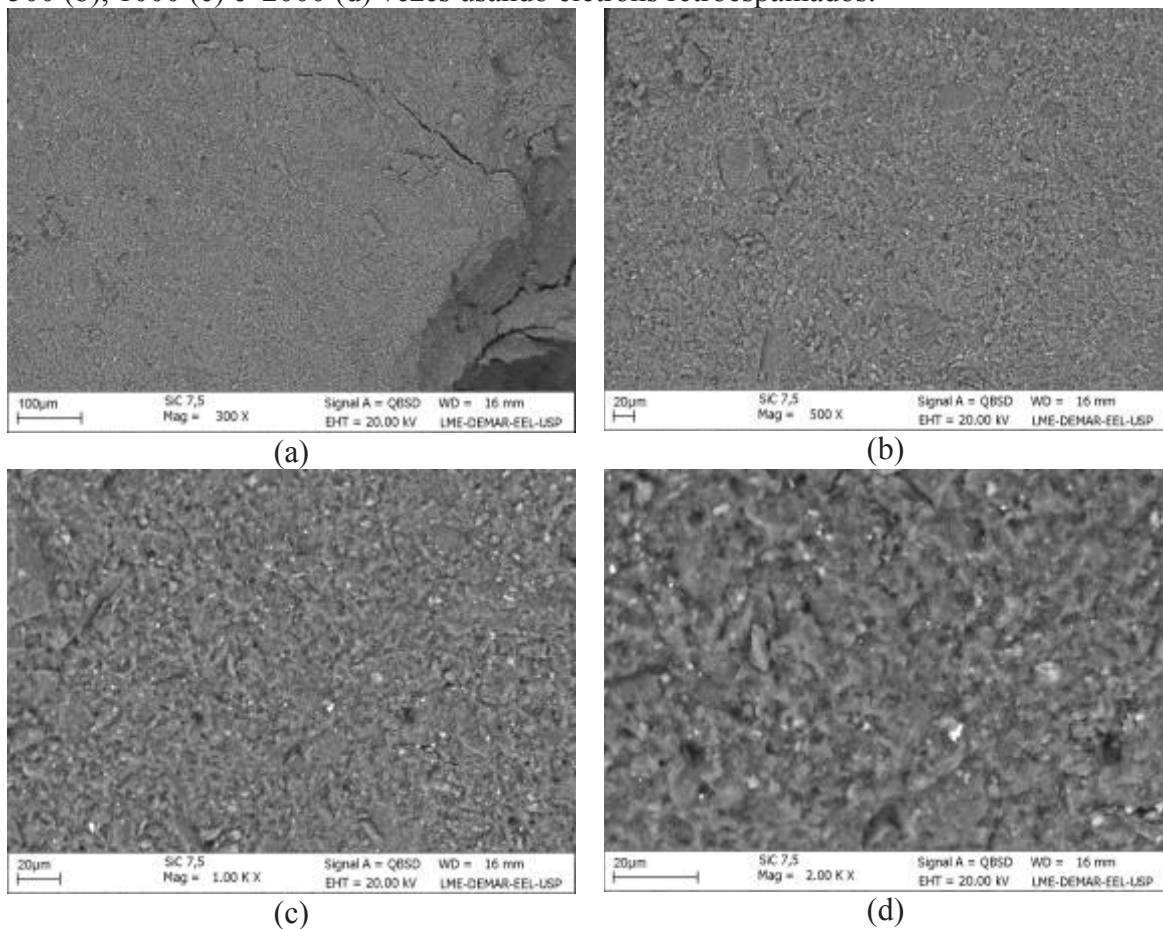


Figura 44 – Micrografias para a amostra MgB2SiC#7,5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

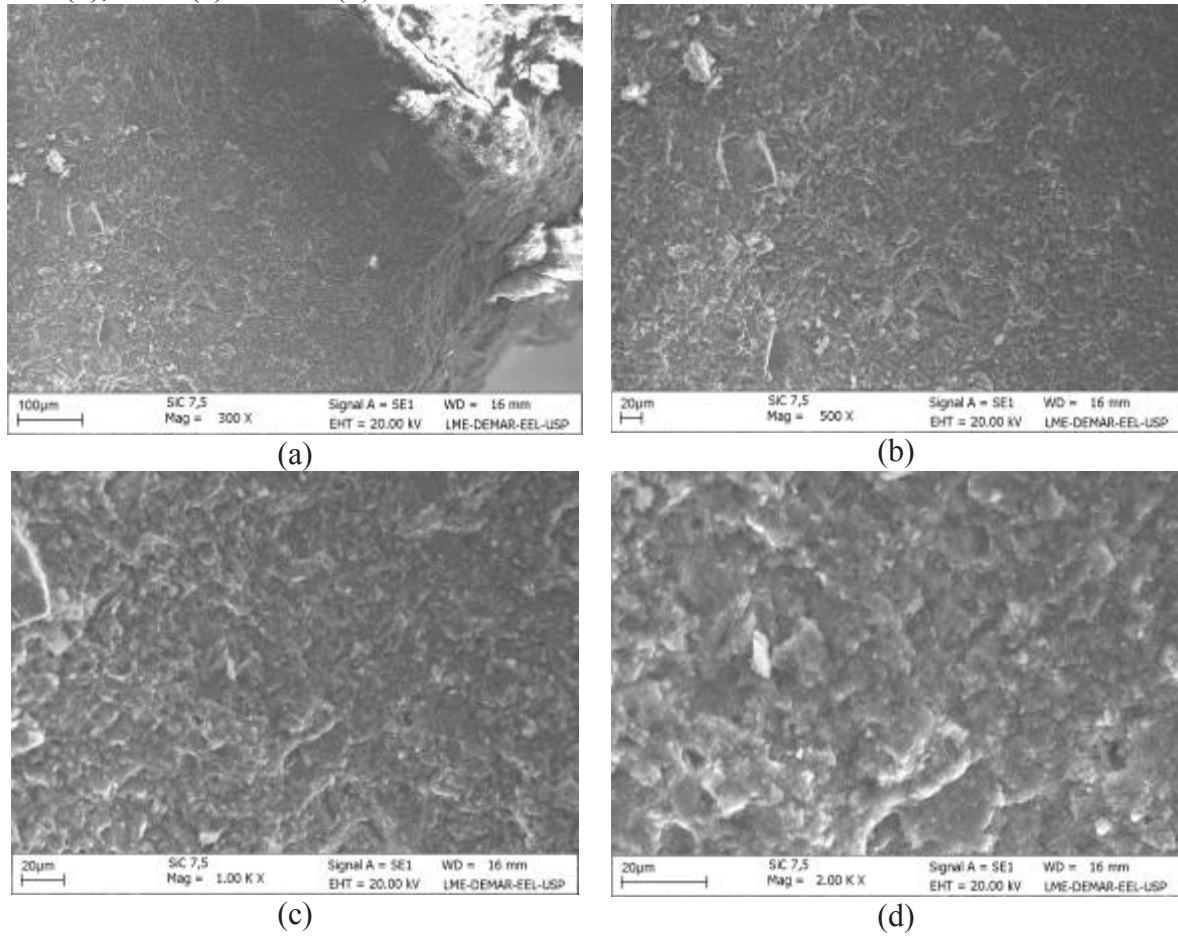
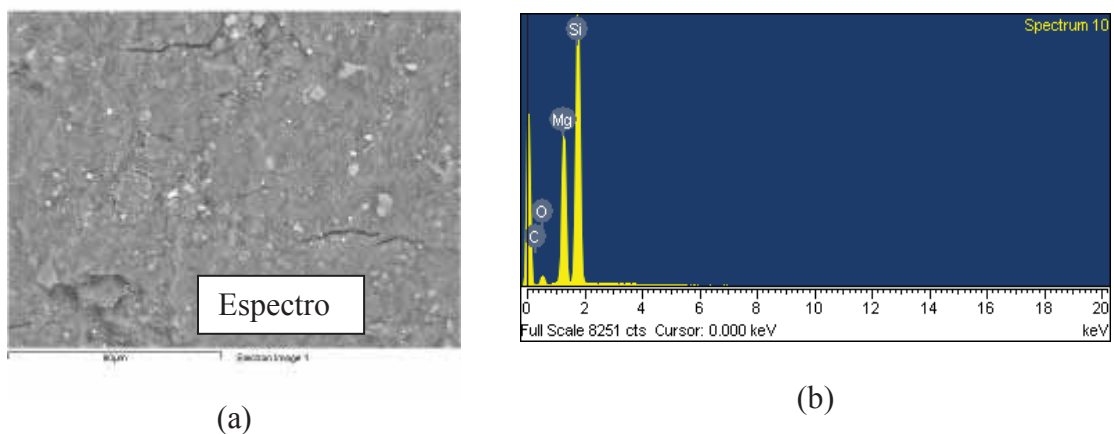


Figura 45 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB2SiC#7,5 (b).



Novamente fica claro que as inclusões se concentram apenas em certas regiões do material estando mais concentrado em certas regiões da amostra quando comparadas com a amostra pura, além disso, nota-se pequenos poros dispersos na amostra,

lembrando que esta amostra foi a que apresentou maior nível de porosidade dentre as amostras com adição de SiC.

A Figura 46 mostra as micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#10$ com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados, e a Figura 47 mostra os resultados obtidos para a mesma amostra, com elétrons secundários.

Pode-se observar a partir das micrografias obtidas com elétrons secundários uma amostra bem densa e bem consolidada. A análise por EDS para a amostra $MgB_2SiC\#10$ (mostrada na Figura 48) é muito similar às outras para as amostras dopadas com SiC, pois observa-se pequenas inclusões concentradas em certas regiões da amostras. Além disso, pode-se observar a incidência de pequenos poros, além de ser possível observar contornos de grãos com bastante clareza.

Figura 46 – Micrografias para a amostra $MgB_2SiC\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

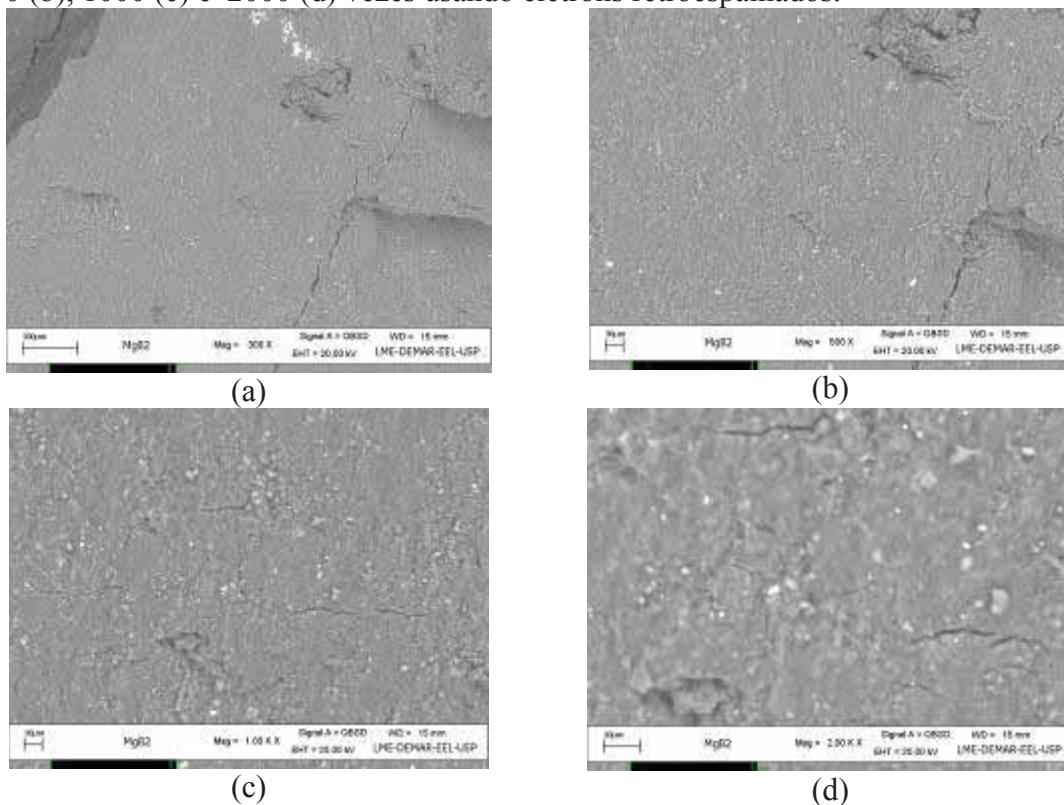


Figura 47 – Micrografias para a amostra MgB₂SiC#10 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

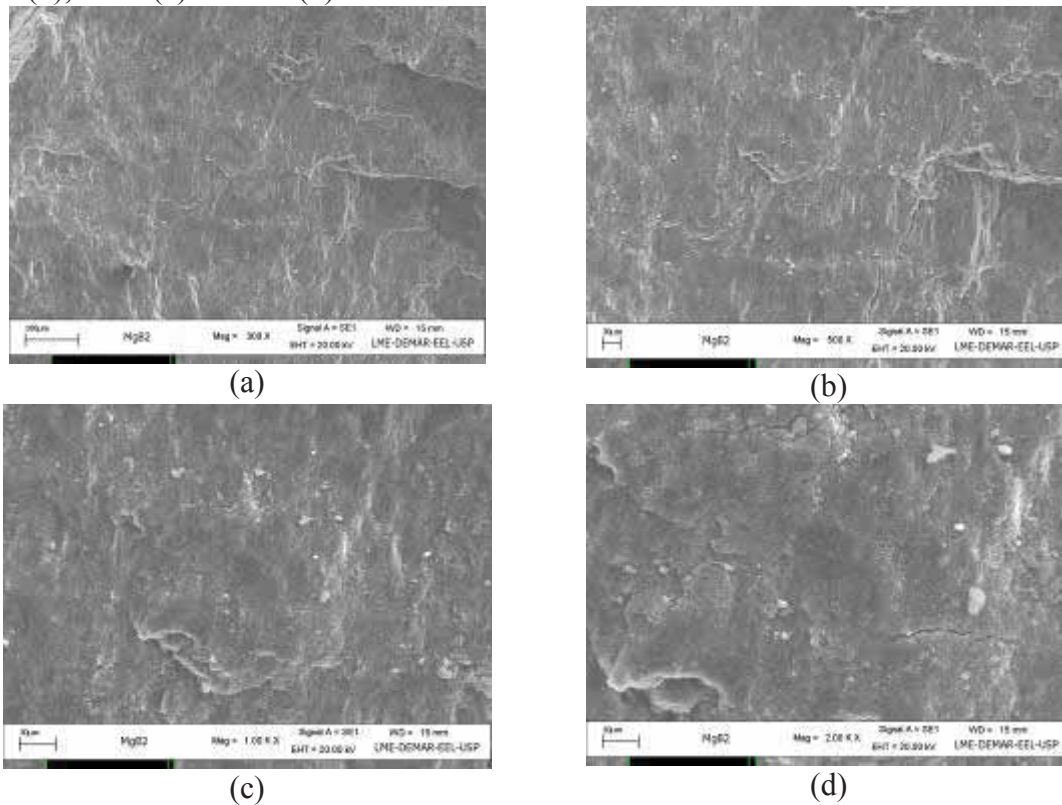
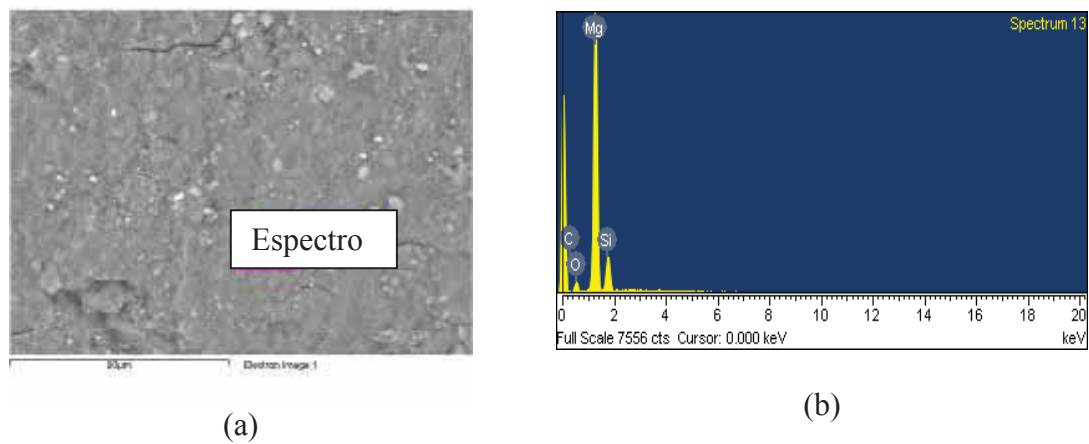


Figura 48 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂SiC#10 (b)



A Figura 49 mostra as micrografias para a amostra MgB₂B₄C#5 com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados e a Figura 50 mostra os resultados para a mesma amostra, obtidos com elétrons secundários.

As micrografias da amostra MgB₂B₄C#5 retrata amostras densas com baixo nível de porosidade. As análises por EDS (mostrada na Figura 51) para a amostra

MgB₂B₄C#5 ilustra que os elementos Mg, C, O e W estão presentes. Como nas amostras de MgB₂ com adição de SiC as quantidades de W estão concentradas em apenas pequenas regiões do material, já as quantidades de MgO estão bem dispersas pela matriz, apresentando uma microestrutura semelhante à amostra MgB₂#0.

Figura 49 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 vezes (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

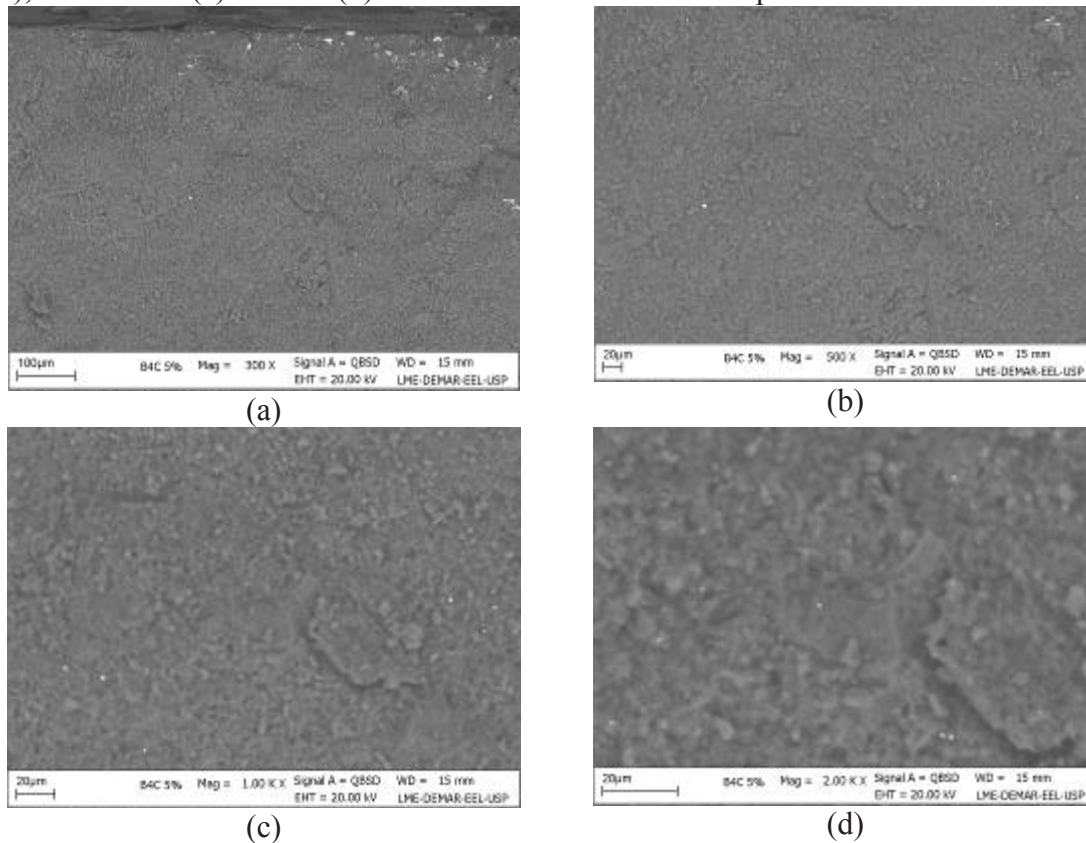


Figura 50 – Micrografias para a amostra MgB₂B₄C#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 vezes (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons secundários.

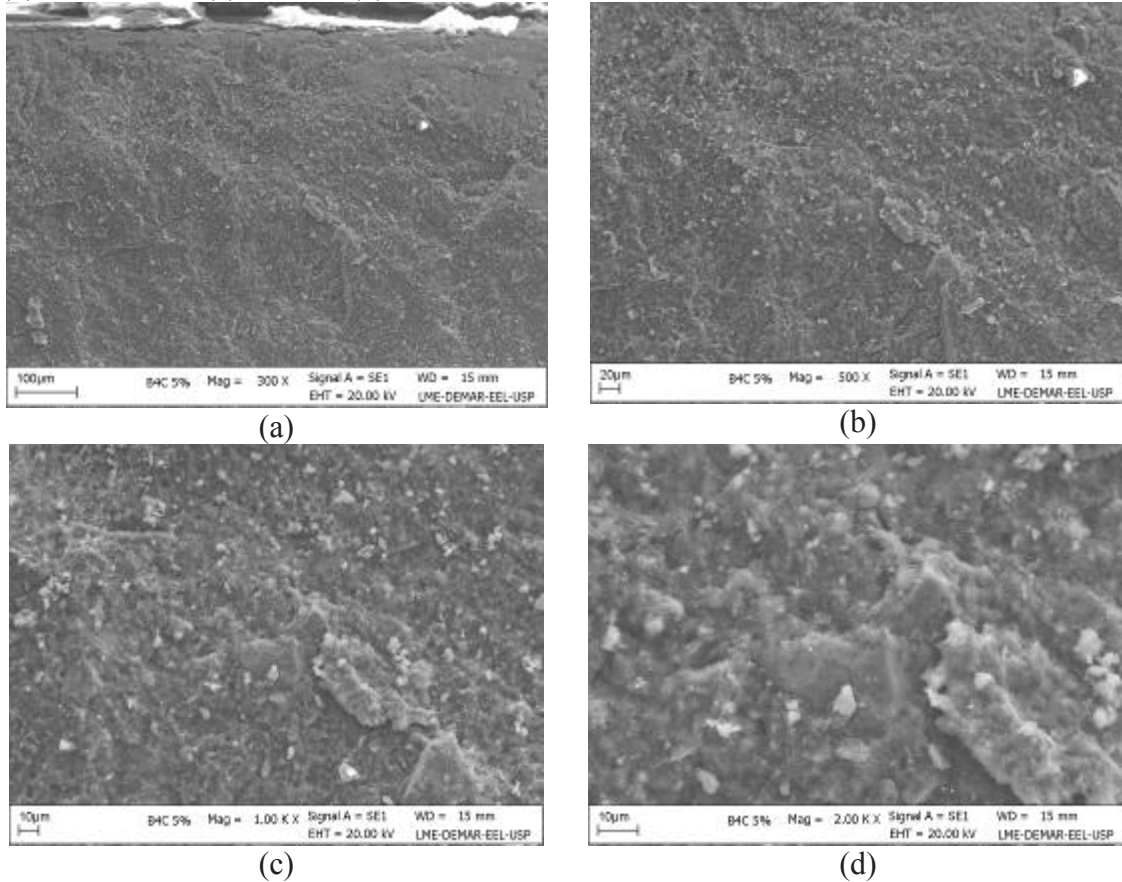
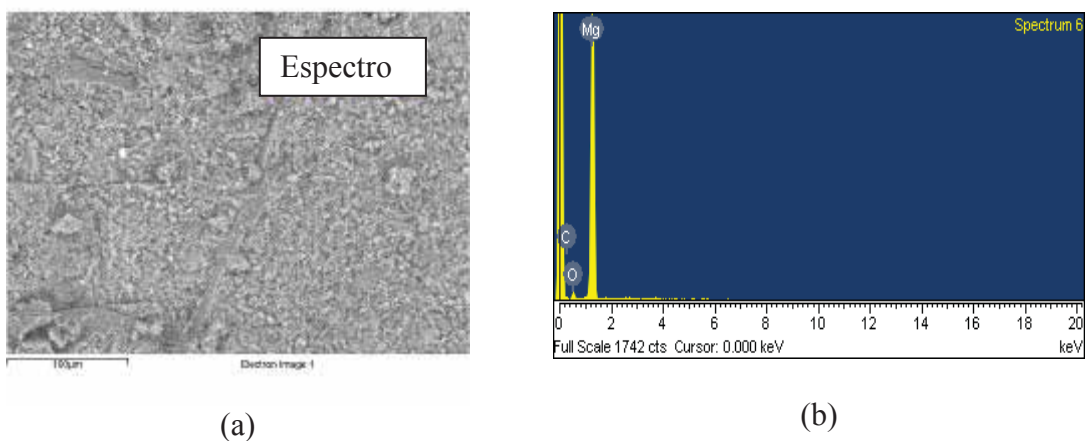


Figura 51 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂B₄C#5 (b)



A Figura 52 mostra as micrografias para a amostra MgB₂B₄C#7,5 com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados e a Figura 53 indica os resultados para a mesma amostra, obtidos com elétrons secundários.

As micrografias da amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$ demonstram uma amostra bem densa e com uma incidência de pequenos poros. Esta amostra foi a que apresentou maior nível de porosidade dentre as amostras com adição de B_4C , e de todas as amostras estudadas neste trabalho. Inclusões de MgO se concentram em certas regiões da amostra. Novamente, na análise por EDS (mostradas na Figura 54) foram encontrados os mesmos elementos que nas outras amostras, porém a quantidade de W apareceu apenas em uma região e com pequena quantidade no espectro de raios X realizado por EDS.

Figura 52 – Micrografias para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 vezes (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

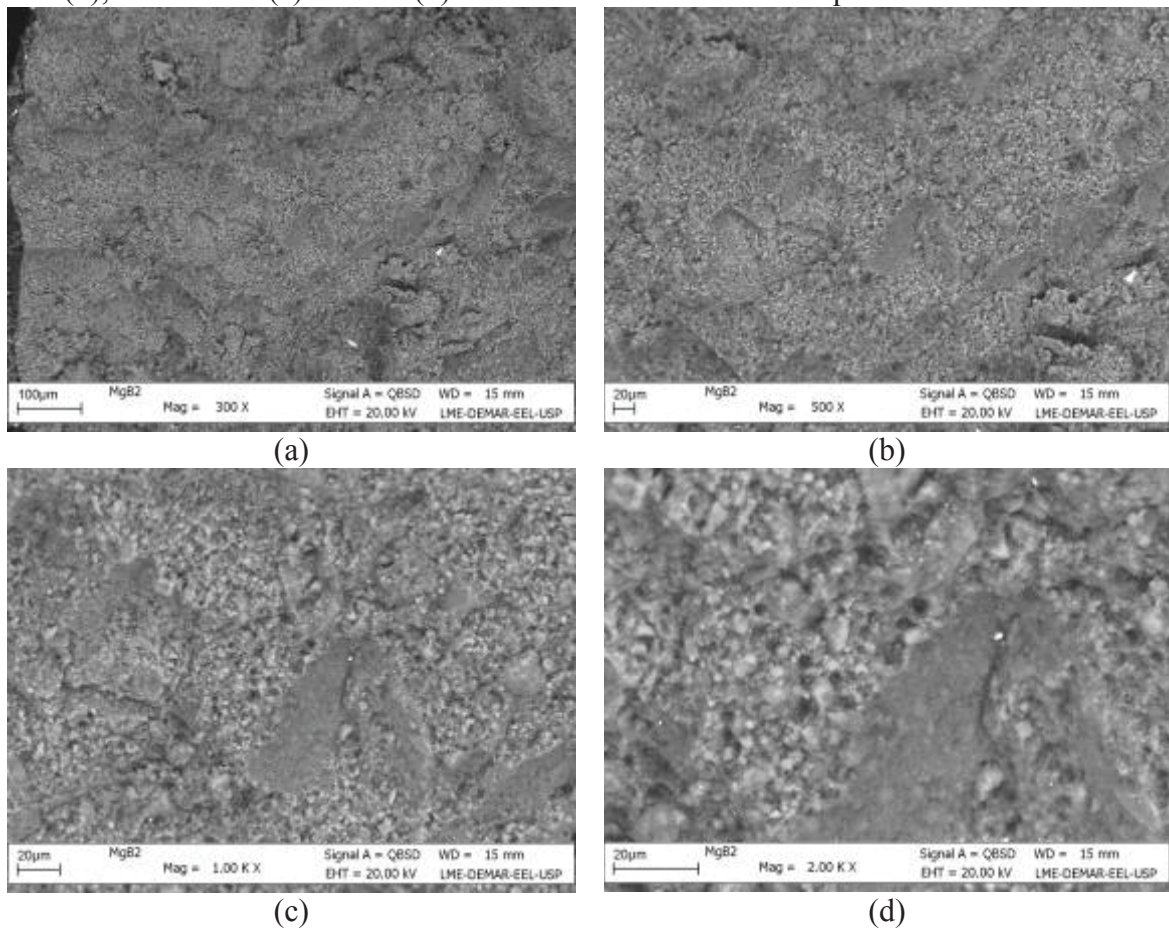


Figura 53 – Micrografias para a amostra $MgB_2B_4C\#7,5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

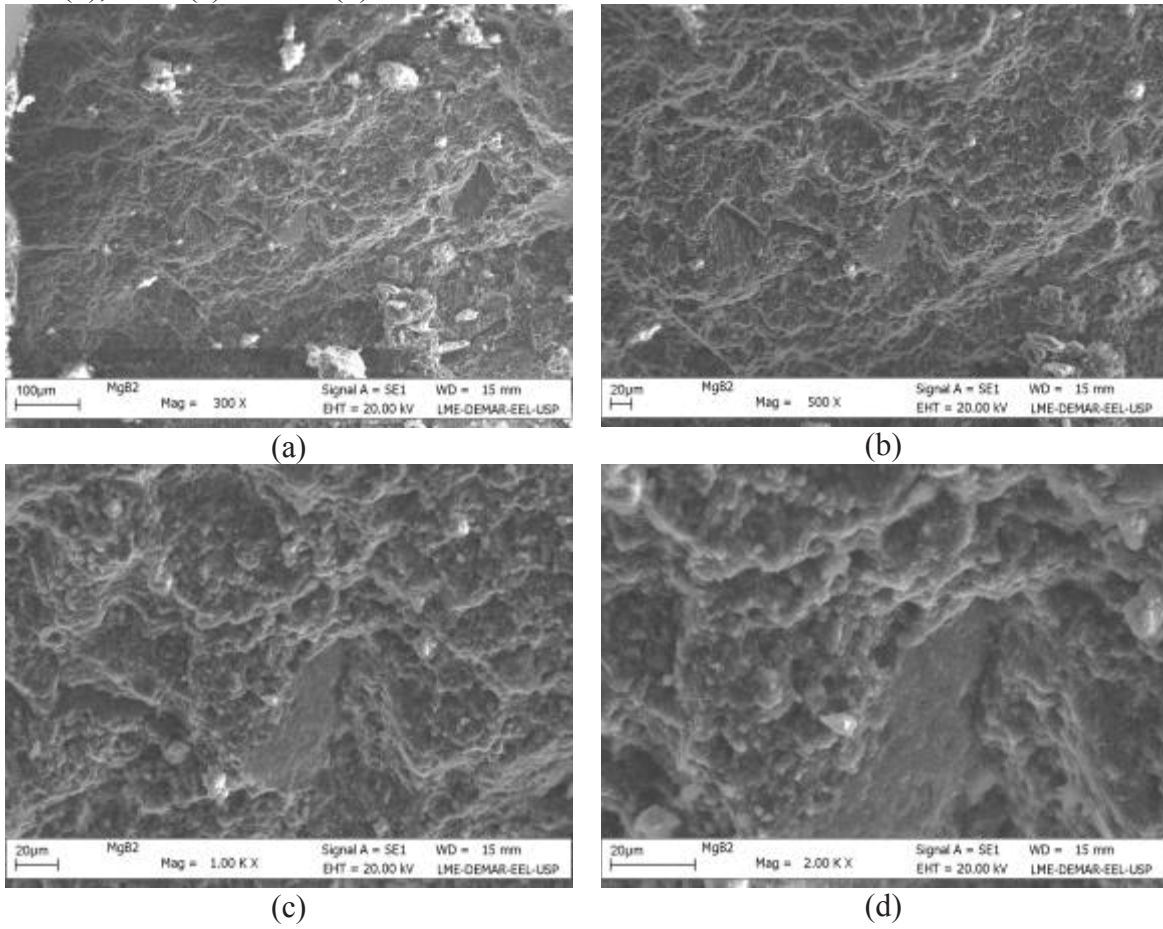
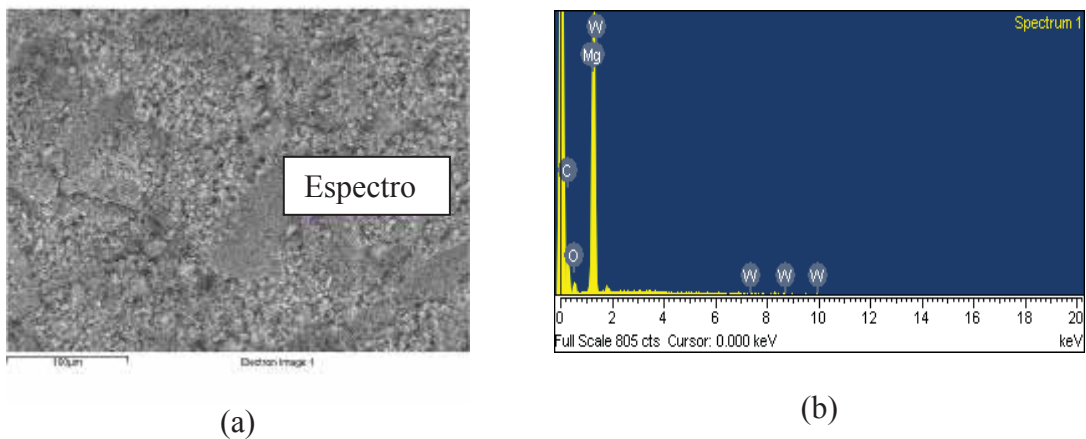


Figura 54 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra $MgB_2B_4C\#7,5$ (b)



A Figura 55 mostra as micrografias para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#10$ com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados, e a Figura 56 ilustra os resultados para a mesma amostra, obtidos com elétrons secundários.

As micrografias para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#10$ mostram uma amostra bem densa, como pouca porosidade. Na análise por EDS (mostrada na Figura 57), foram encontrados os mesmos elementos observados anteriormente. As inclusões de MgO se encontram em porções intragrão e próximas à contornos de grão, além disso é possível observar outro tipo de inclusão também localizadas em porções intragrão e próximas à contorno de grão.

Figura 55 – Micrografias para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

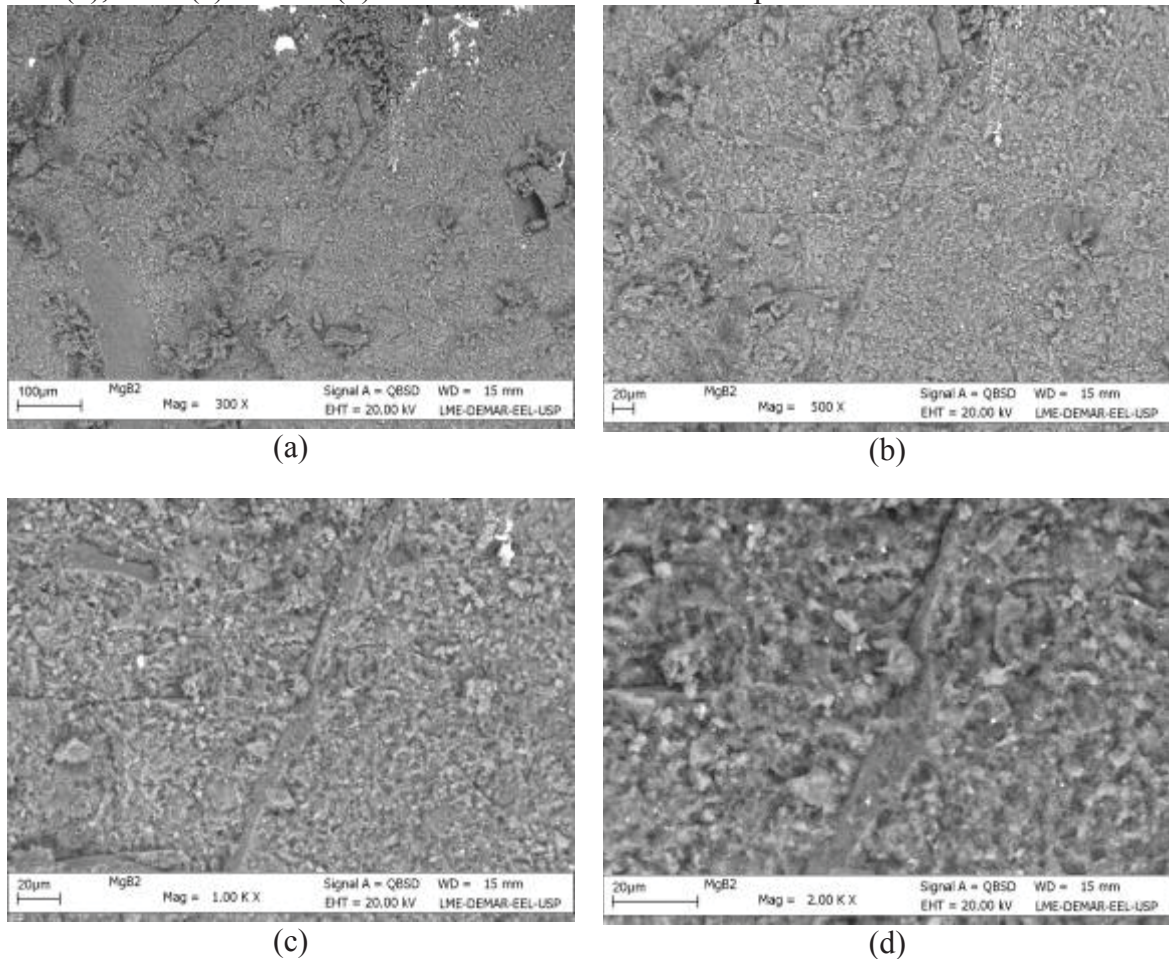


Figura 56 – Micrografias para a amostra $MgB_2B_4C\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) vezes e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

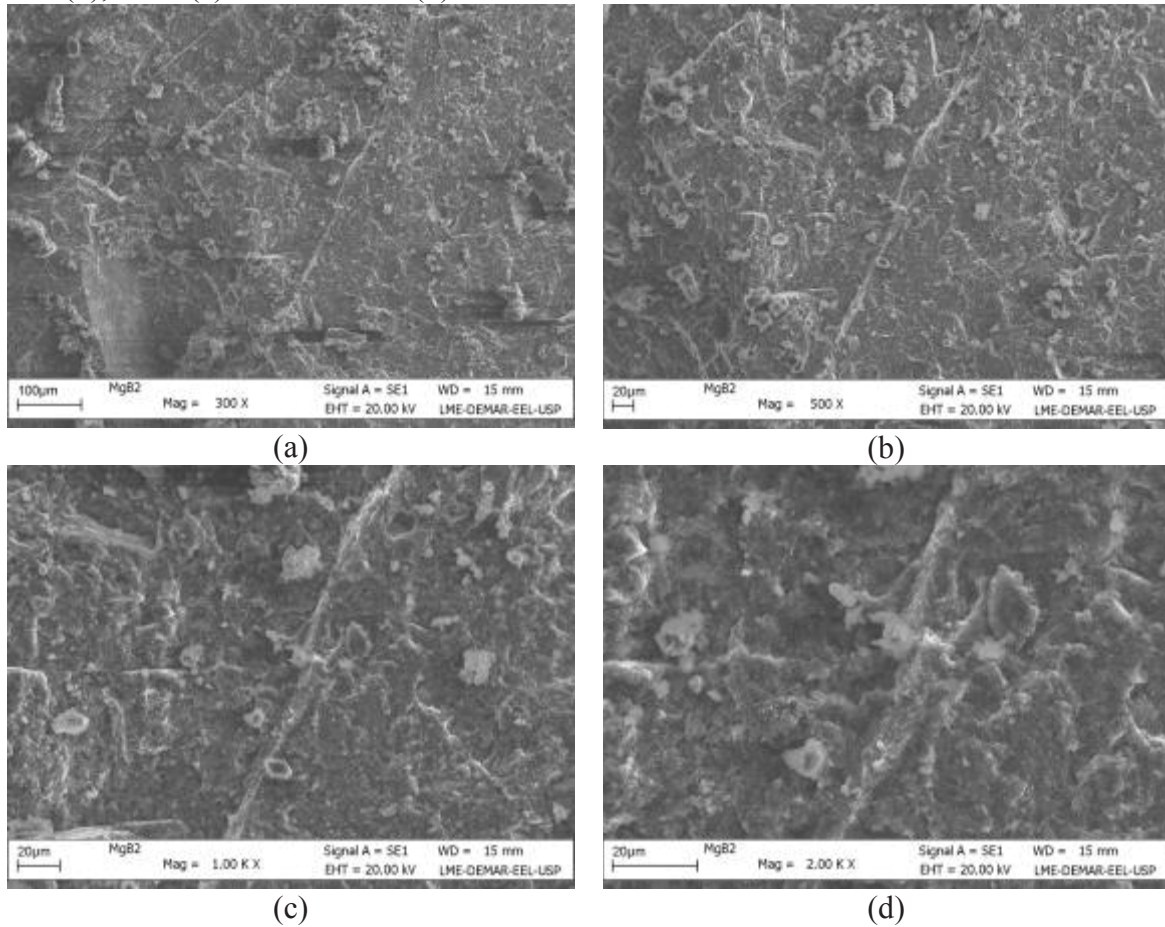
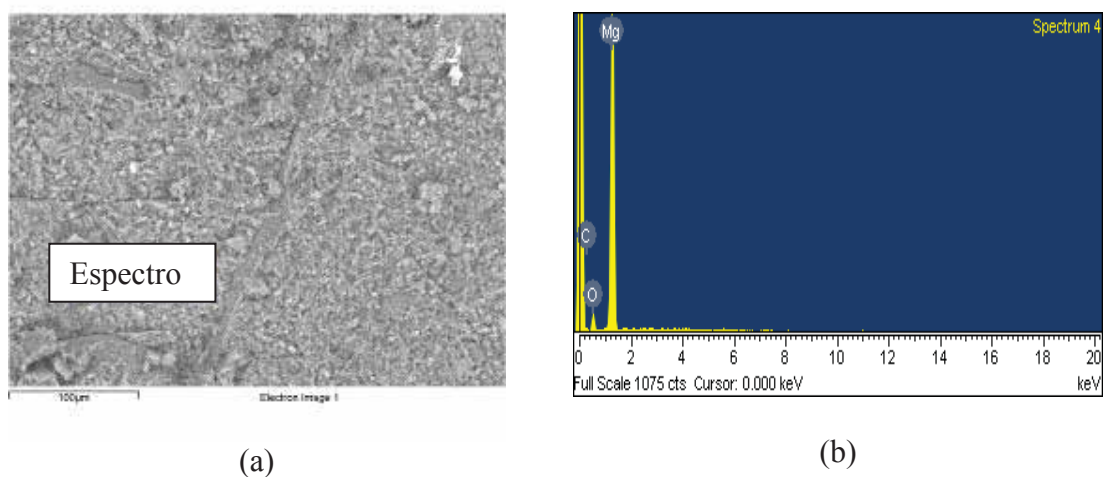


Figura 57 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra $MgB_2B_4C\#10$ (b)



A Figura 58 demonstra as micrografias para a amostra $MgB_2\#C5$ com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados e a Figura 59 mostra os resultados para a mesma amostra, obtidos com elétrons secundários.

As micrografias para a amostra $MgB_2C\#5$ ilustram um material bem denso e com pouca porosidade. Os mesmos elementos observados nas amostras anteriores foram mapeados através dos espectros de raios X por EDS (mostrado na Figura 60). Esta amostra apresentou quatro picos relativos ao elemento W, e picos de baixa intensidade do elemento C. Certamente não foi observada uma dopagem efetiva nesta amostra devido à baixa intensidade dos picos relativos ao carbono nos espectros de raios X por EDS, fazendo com que o carbono se concentre em apenas certas regiões do material, tornando a amostra não homogênea. Uma mesma analogia pode ser observada para o elemento O, que possui baixa intensidade e além disso, não se observa um grande número de inclusões como nas demais amostras, podendo levar à conclusão de que a oxidação do Mg para a formação do MgO acontece apenas em certas regiões da amostra.

Figura 58 – Micrografias para a amostra $MgB_2C\#5$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes, usando elétrons retroespalhados.

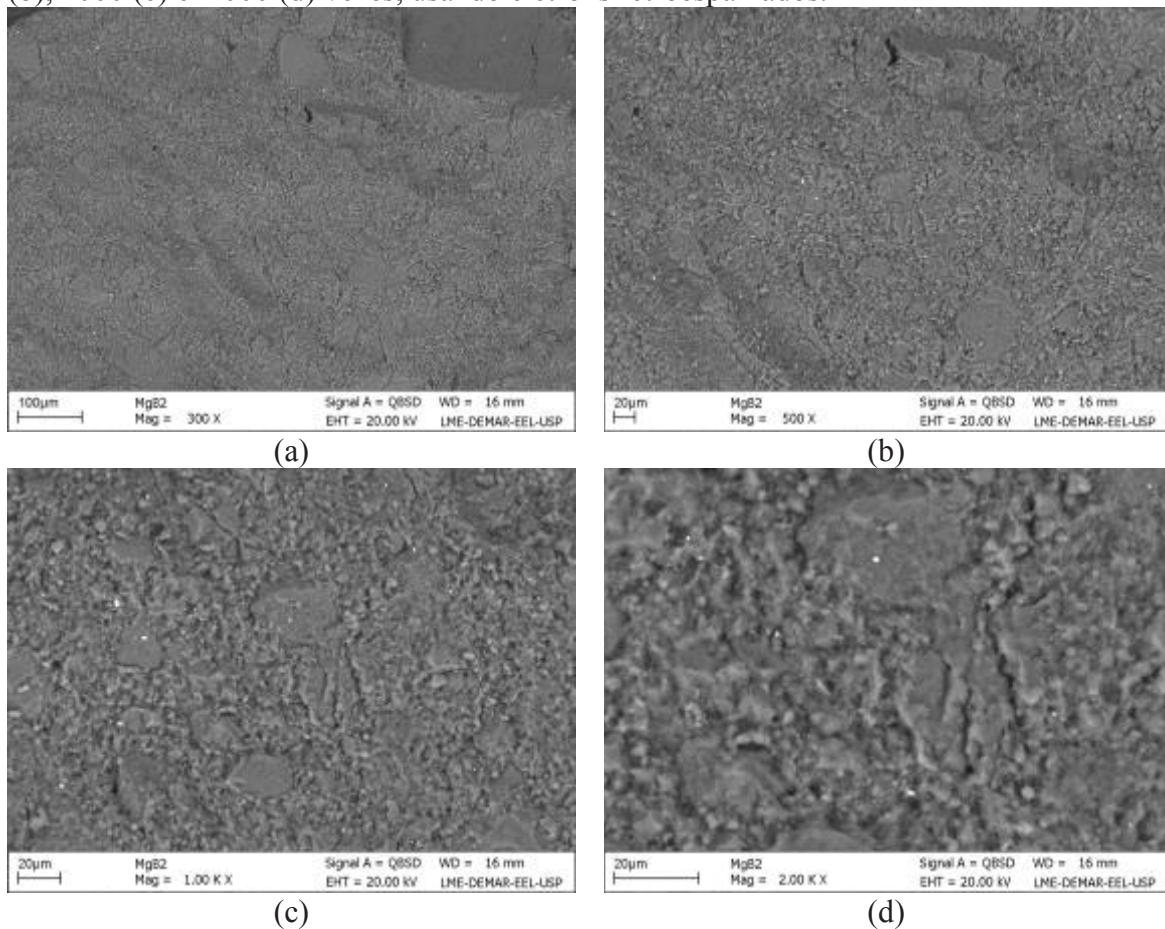


Figura 59 – Micrografias para a amostra MgB₂C#5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

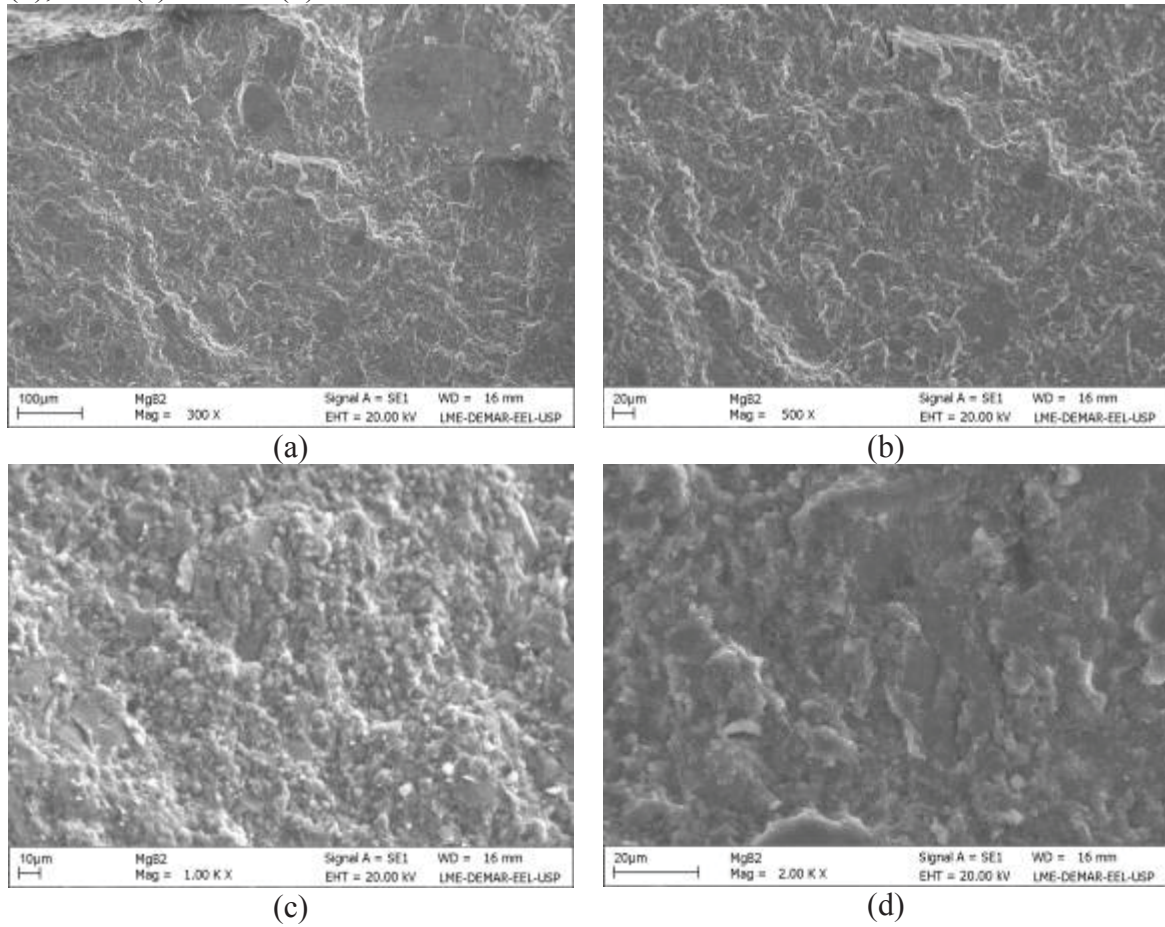
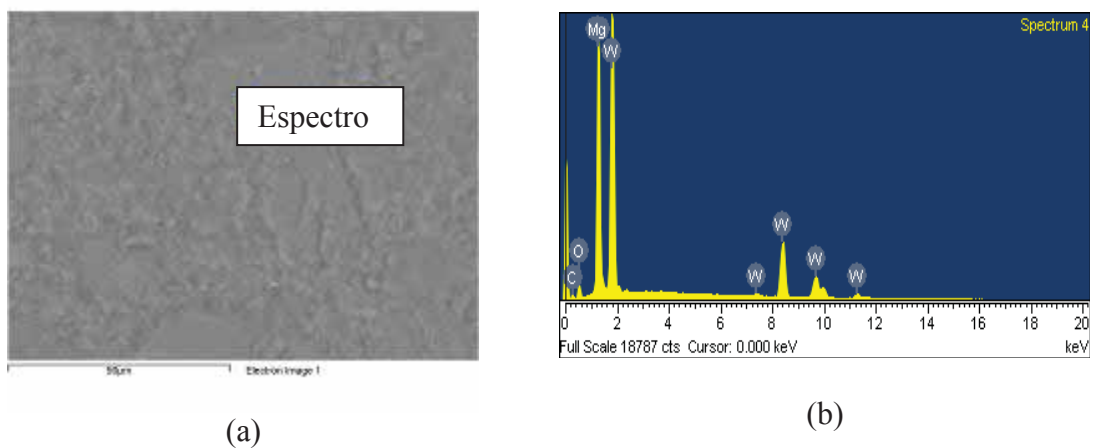


Figura 60 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂C#5 (b)



A Figura 61 mostra as micrografias para a amostra $MgB_2C_{7,5}$ com as quatro ampliações descritas anteriormente obtidas com elétrons retroespalhados e a Figura 62 ilustra os resultados para a mesma amostra, obtidos com elétrons secundários.

As micrografias para a amostra $MgB_2C_{7,5}$ apresentam a mesma morfologia que as da amostra MgB_2C_5 . A diferença de contraste nas micrografias geradas por elétrons secundários mostra regiões específicas de inclusões, mostrando que esta amostra não apresenta boa homogeneidade. A região onde foram realizadas as medidas de EDS (mostrada na Figura 63) não apresentou linhas espectrais de do elemento W, mostrando que este elemento se concentra em regiões específicas da amostra. O parâmetro de rede a para esta amostra encontrado nos refinamentos pelo método de Rietveld foi o mesmo que para a amostra $MgB_2\#0$ e o parâmetro c também é próxima da amostra pura, mostrando uma dopagem não efetiva nesta amostra.

Figura 61 – Micrografias para a amostra $MgB_2C_{7,5}$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

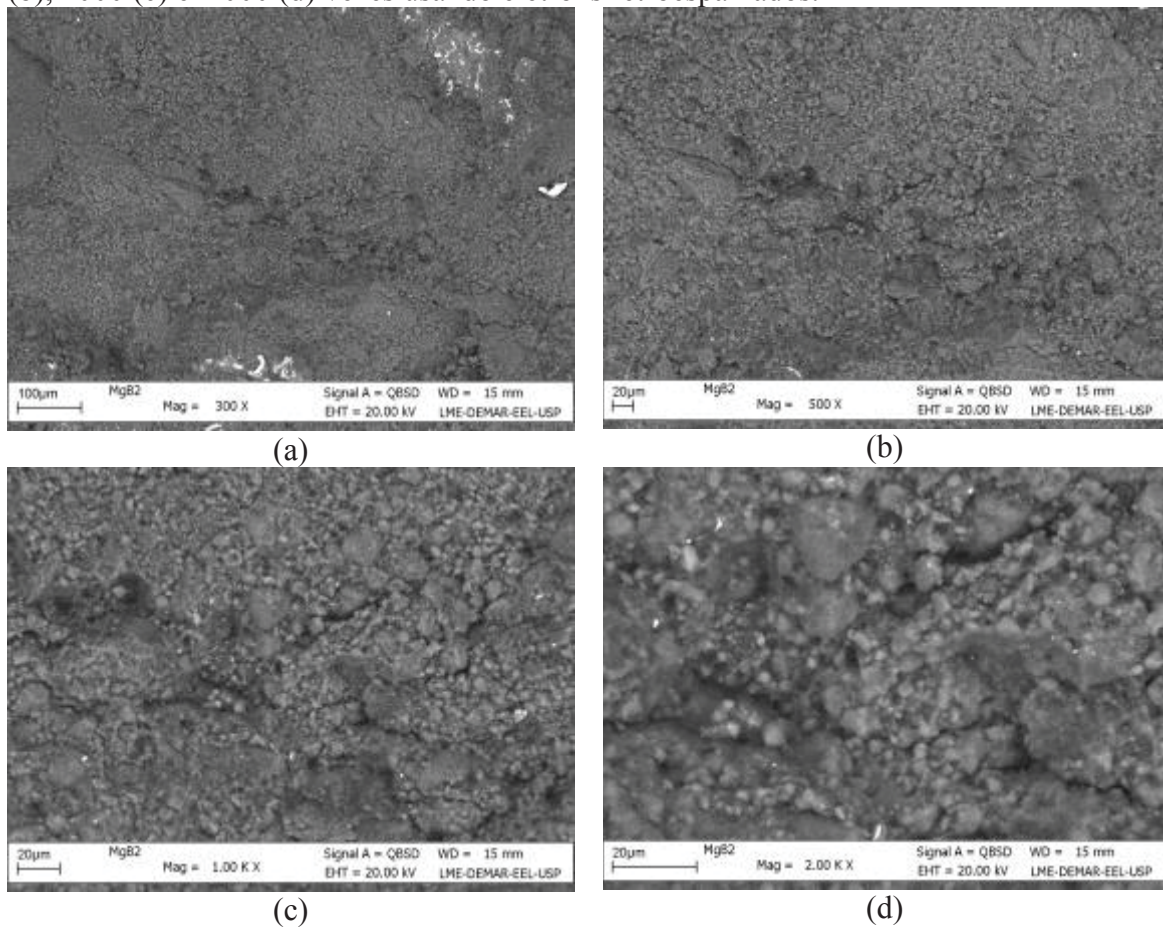


Figura 62 – Micrografias para a amostra MgB₂C#7,5 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

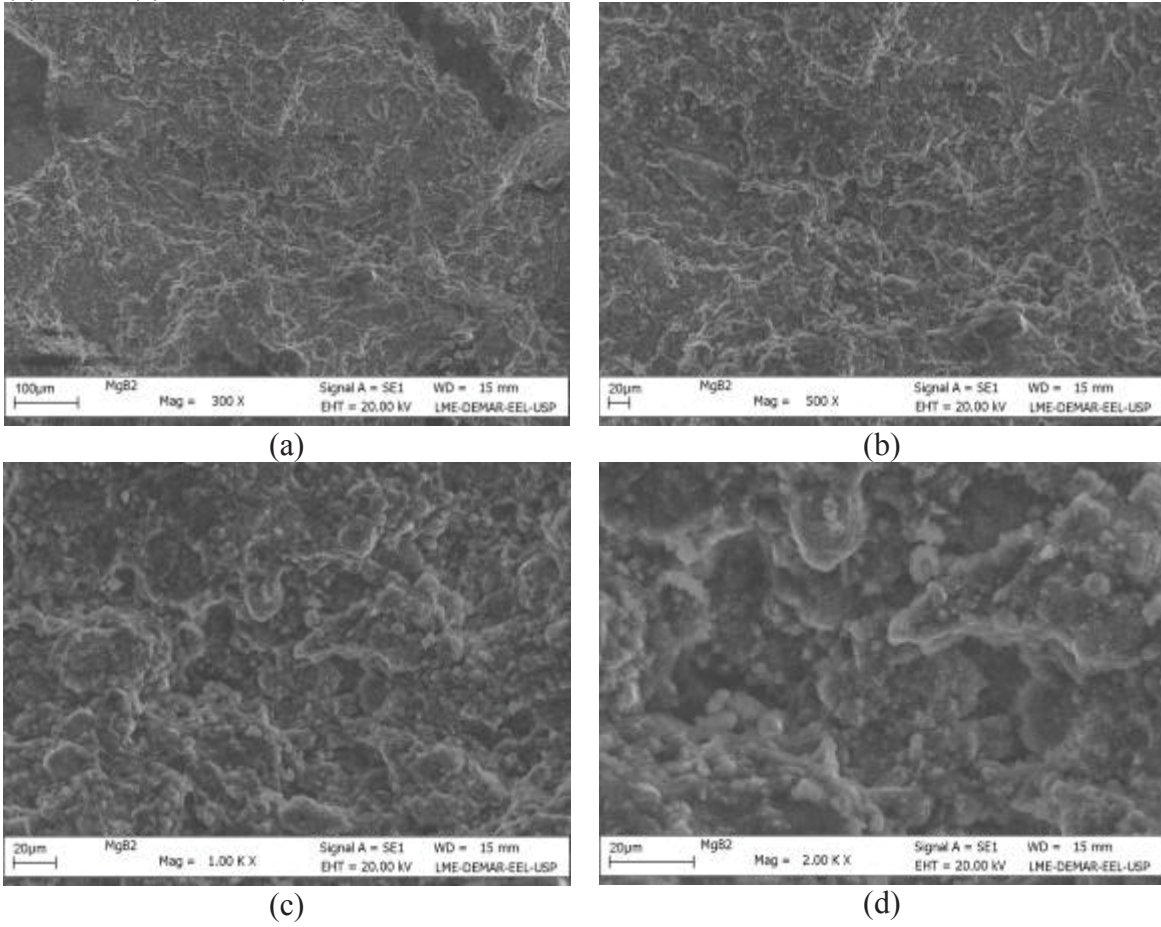
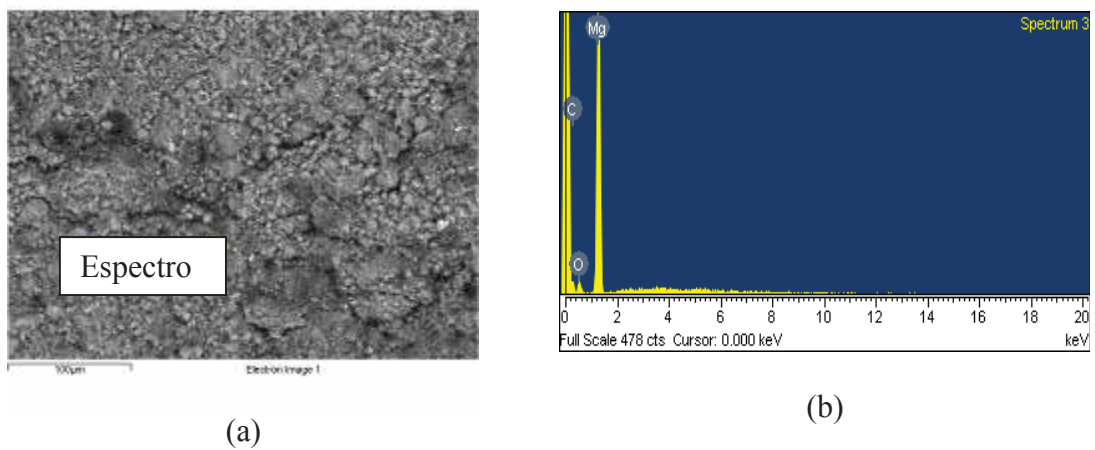


Figura 63 – Região onde foram realizadas as medidas de EDS (a) e espectros de raios x por EDS para a amostra MgB₂C#7,5 (b)



A Figura 64 apresenta as micrografias para a amostra $MgB_2C\#10$ com as quatro ampliações descritas anteriormente, obtidas com elétrons retroespalhados e a Figura 65 mostra os resultados para a mesma amostra, obtidos com elétrons secundários.

As micrografias da amostra $MgB_2C\#10$ apresentam as mesmas características microestruturais das demais amostras de MgB_2 dopadas com C. Novamente não foi encontrada linha espectrais do elemento W nos espectros de raios X gerados por EDS (mostrados na Figura 66), e um alta intensidade do pico de C, mostrando que a dopagem não foi efetiva assim como as demais amostras com adição de C. Observa-se ainda, por intermédio das micrografias geradas por elétrons retroespalhados uma variação de contraste das fases que merece destaque, mostrando inclusões por todas a amostra. Certamente o elemento W se concentra em apenas certas porções da amostra. Tal diferença de contraste pode estar associada a *clusters* de carbono distribuídos na amostra. Não se observa uma boa definição quanto aos contornos de grãos desta amostra, assim como para todas as amostras com adição de C.

Figura 64 – Micrografias para a amostra $MgB_2C\#10$ com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons retroespalhados.

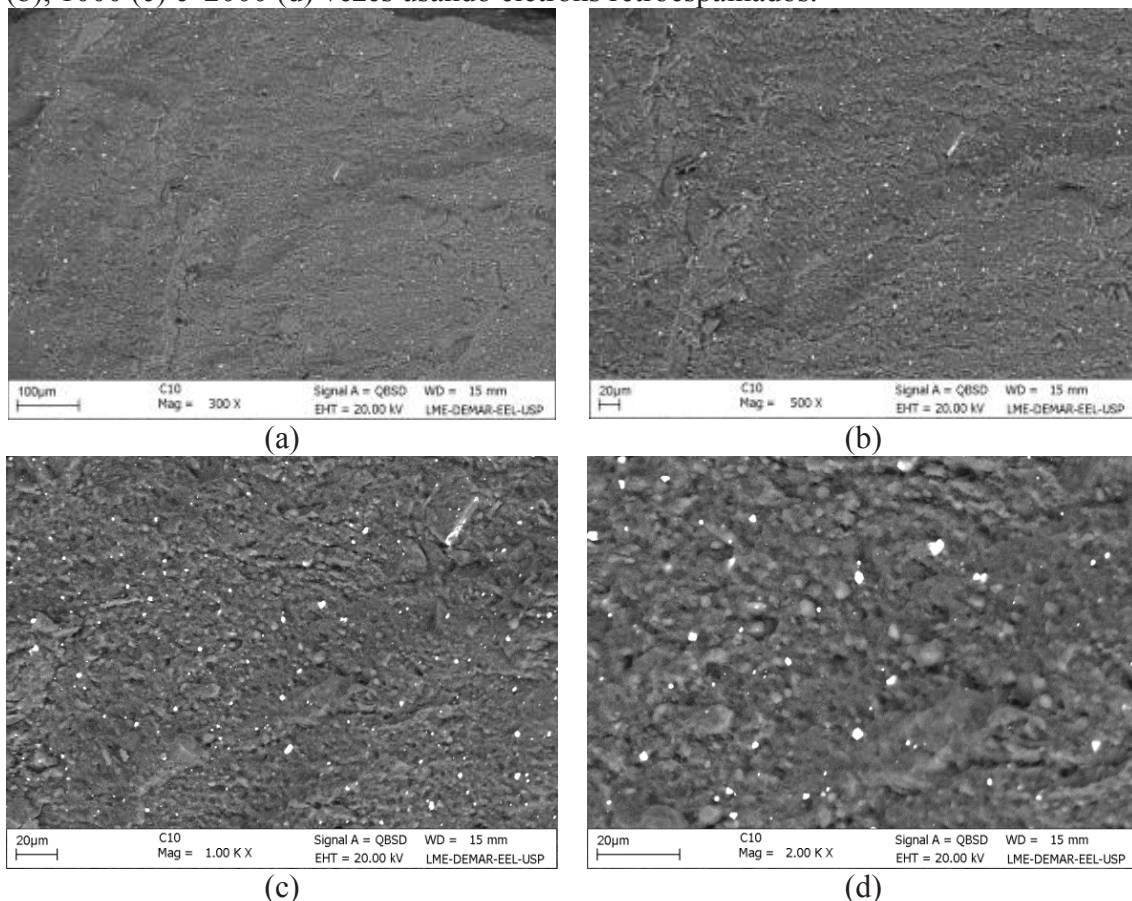


Figura 65 – Micrografias para a amostra MgB₂C#10 com ampliações de 300 (a), 500 (b), 1000 (c) e 2000 (d) vezes usando elétrons secundários.

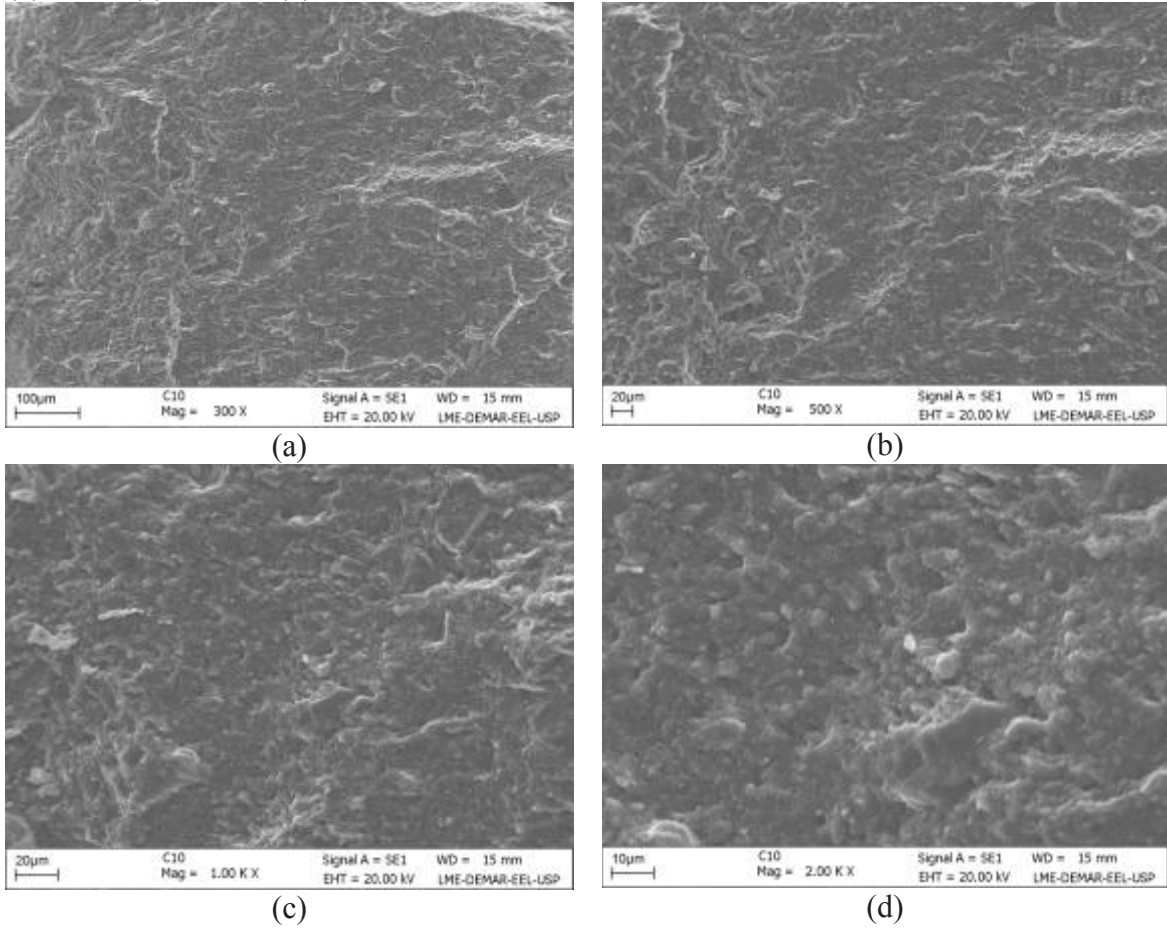
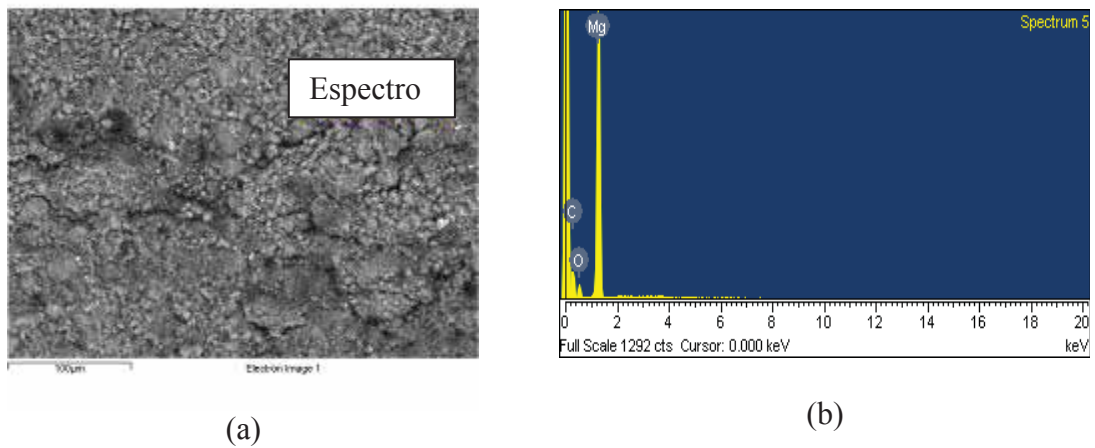


Figura 66 – Mapeamento por EDS para a amostra MgB₂C#10: região da amostra onde foi realizado o mapeamento (a) e espectro resultante da região onde foi feita o mapeamento de elementos presente na amostra (b).



7.4. Caracterização Magnética

A seguir serão apresentadas as medidas magnéticas para todas as amostras de MgB_2 envolvidas no presente trabalho. Primeiramente serão apresentadas as medidas de magnetização como função da temperatura, e na segunda parte os “*loops*” de magnetização de onde pode ser obtida a densidade de corrente crítica e força de aprisionamento de vórtices. As curvas exibidas de magnetização em função da temperatura foram todas normalizadas para apresentar uma melhor visualização da comparação entre as amostras estudadas.

Também será apresentada a temperatura crítica (T_c), além da fração supercondutora volumétrica de todas as amostras estudadas.

No caso das medidas de densidade de corrente (J_c) e força de aprisionamento, apenas serão apresentados os dados referente às amostras $\text{MgB}_2\#0$, $\text{MgB}_2\text{SiC}\#5$, $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#5$ e $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$ em razão das demais amostras não apresentarem *loops* de magnetização simétricos para o cálculo de J_c , já que é necessário uma simetria apurada entre a parte positiva e a parte negativa dos momentos magnéticos. Tais problemas podem ter ocorrido pelas amostras não serem homogêneas, podendo ocasionar descontinuidades nos *loops* de magnetização, e, portanto, descontinuidades nas curvas de força de aprisionamento de fluxo magnético.

7.4.1 Magnetização

A Figura 67 mostra o gráfico de magnetização como função da temperatura para a amostra $\text{MgB}_2\#0$, onde observa-se a transição para o estado supercondutor bem definida. A temperatura crítica está em 39,22 K, muito próximo ao valor da temperatura crítica encontrada na literatura (39 K) (VARGHESE, 2009). Este fato mostra que a fase supercondutora foi formada de maneira homogênea e preenche a maior fração volumétrica do “*bulk*” da amostra.

A Figura 68 mostra o gráfico da magnetização como função da temperatura para as amostras MgB_2 com a adição de SiC.

Analisando a Figura 68 pode-se observar que amostra $\text{MgB}_2\text{SiC}\#5$ possui uma transição para o estado supercondutor bem definida ($T_c \sim 33\text{K}$), assim como a amostra $\text{MgB}_2\#0$. Já as amostras $\text{MgB}_2\text{SiC}\#7,5$ e $\text{MgB}_2\text{SiC}\#10$ se comportam como materiais

semicondutores, indicando uma baixa fração volumétrica supercondutora. A Figura 69 mostra o gráfico da magnetização como função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de B_4C .

Figura 67- Magnetização DC normalizada em função da temperatura para a amostra $MgB_2\#0$.

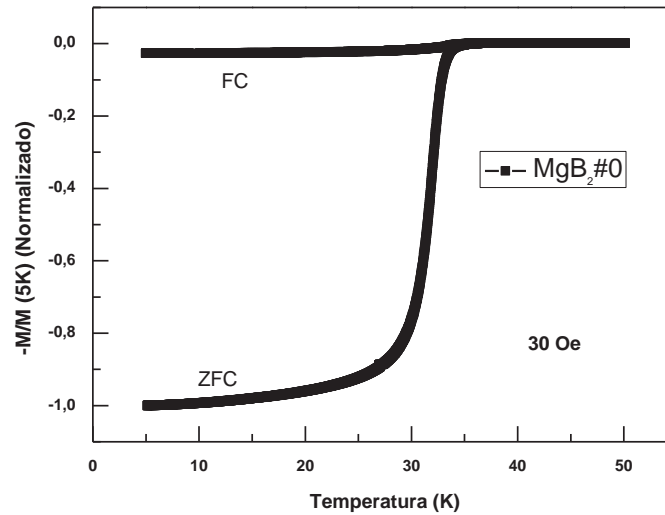


Figura 68 - Magnetização DC normalizada em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de SiC.

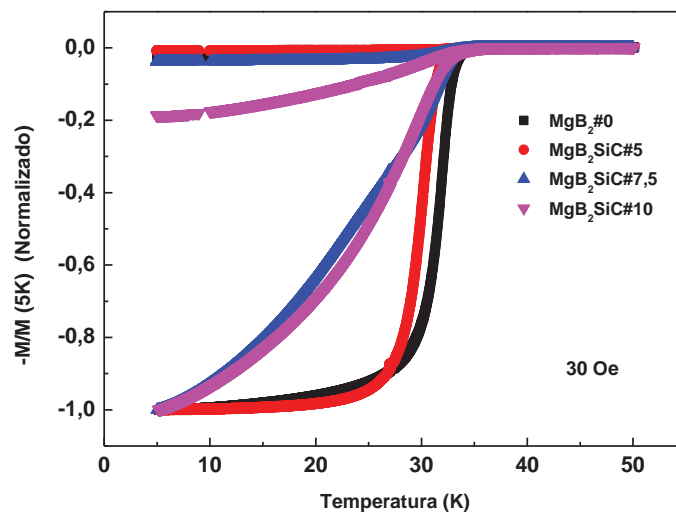
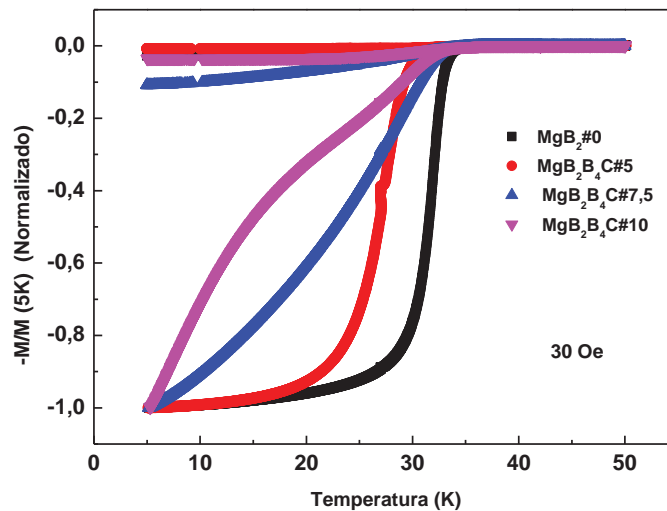


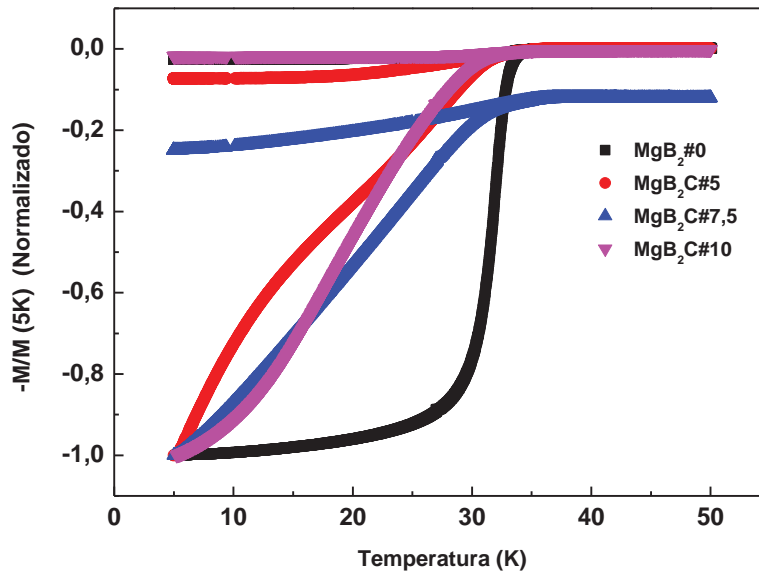
Figura 69 - Magnetização DC normalizada em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de B_4C .



Analisando a Figura 69 pode-se observar que a amostra $MgB_2B_4C\#5$ possui a transição para o estado supercondutor bem definida ($T_c \sim 30$ K), porém apresenta uma transição levemente mais larga do que as amostras $MgB_2\#0$ e $MgB_2SiC\#5$, o que leva a conclusão que esta amostra é menos homogênea que as outras duas com transição bem definida. Já as demais amostras se comportam como semicondutores, assim como as amostras $MgB_2SiC\#7,5$ e $MgB_2SiC\#10$, indicando uma baixa fração volumétrica supercondutora. Neste caso pode-se concluir que o tratamento térmico não foi adequado para formar um material homogêneo em amostras com 7,5 e 10% em peso de SiC, e em amostras com 7,5 e 10 % de B_4C , já que possuem a mesma porcentagem atômica de carbono.

A Figura 70 mostra o gráfico da magnetização como função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de carbono, onde se observa que as curvas das amostras de MgB_2 com adição de C apresentam comportamento semicondutor, ou seja, a fração supercondutora dessas amostras possuem valor muito baixo. Neste caso, não foram obtidas amostras homogêneas e bem consolidadas, sendo que as características supercondutoras foram totalmente destruídas.

Figura 70 - Magnetização DC normalizada em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de carbono.



É conhecida que a substituição parcial de átomos de boro por carbono nos planos do tipo *honeycomb* do boro melhora as propriedades de transporte como a densidade de corrente e as força de aprisionamento de vórtices, em função da introdução de defeitos (CAVA, 2002). Muitos estudos tem mostrado que o limite de substituição de carbono para a formação da fase do tipo $MgB_{2-x}C_x$ é quando o valor de x vale 0,1, ou seja, o valor de substituição química possível que torna a dopagem efetiva na matriz MgB_2 é muito pequeno. No entanto, com essa substituição atômica os níveis de Fermi são deslocados para regiões com baixa densidade de estados, refletindo em temperaturas críticas mais baixas quando comparadas ao MgB_2 puro (CAVA, 2002). Os dados apresentados para as amostras neste presente trabalho mostra que as adições modificaram as amostras quanto ao comportamento magnético, mostrando uma possível substituição atômica de átomos de boro por carbono, podendo ser observado na transição supercondutora, principalmente das amostras que possuem transição supercondutora bem definida. Todas estas amostras tiveram as temperaturas críticas deslocadas para mais baixas temperaturas, mostrando que os resultados estão de acordo com a literatura. A Tabela 9 mostra as temperaturas críticas de cada amostra estudada neste trabalho e a fração volumétrica supercondutora de cada uma.

Tabela 9 – Temperatura crítica (T_c) e fração volumétrica supercondutora das amostras estudadas neste trabalho.

Amostras	T_c (K)	Fração volumétrica supercondutora (%)
MgB₂#0	39,22	87,57
MgB₂SiC#5	37,30	50,56
MgB₂SiC#7,5	36,90	43,16
MgB₂SiC#10	34,10	44,71
MgB₂B₄C#5	37,76	65,12
MgB₂B₄C#7,5	36,00	44,71
MgB₂B₄C#10	35,93	50,37
MgB₂C#5	32,47	12,56
MgB₂C#7,5	32,08	26,09
MgB₂C#10	31,32	29,96

Fica claro que a diminuição de T_c está diretamente relacionada com a quantidade de carbono adicionado na matriz MgB_2 e que T_c se desloca para temperaturas mais baixas do que a amostra pura.

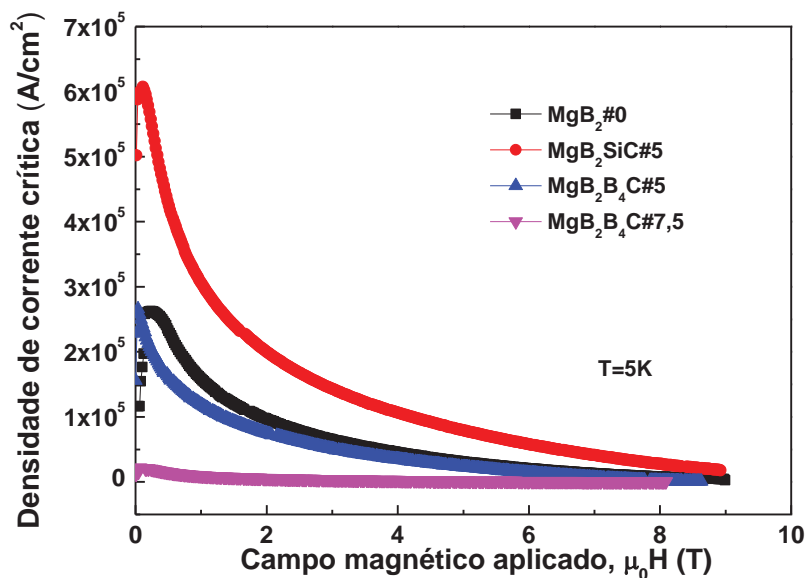
7.4.2 Densidade de Corrente e Força de Aprisionamento

A Figura 71 mostra as curvas de densidade de corrente crítica (J_c) para as amostras MgB_2 #0, MgB_2SiC #5, MgB_2B_4C #5 e MgB_2B_4C #7,5 como função do campo magnético aplicado, para a temperatura de 5 K. As medidas de densidade decorrente para as demais amostras não foram apresentadas em função de problemas na simetria das curvas, visto que todas as demais amostras apresentaram muitos pontos de descontinuidade ao longo do campo magnético aplicado, sendo de difícil interpretação para uma interpretação física adequada.

Da Figura 71 pode-se concluir que a densidade de corrente crítica aumenta significativamente da amostra pura para a amostra MgB_2SiC #5. Este fato confirma que a adição foi efetiva, atuando como uma dopagem significativa, em que átomos de boro são substituídos por átomos de carbono nos planos hexagonais de boro, apesar da

pequena variação do parâmetro de rede comparado com a amostra pura. Já a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#5$ mostra um comportamento muito similar à amostra $\text{MgB}_2\#0$ e a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$ possui valores de densidade de corrente crítica muito inferiores à amostra pura. Este fato demonstra que os centros de aprisionamento são muito mais uniformes nas amostras $\text{MgB}_2\text{SiC}\#5$ do que nas demais, visto que a densidade de corrente crítica é altamente influenciada pela geometria do centro de aprisionamento e do espaçamento entre eles. No caso das amostras $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#5$ e $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$ fica claro que os centros de aprisionamento magnético não são distribuídos uniformemente, fazendo com que as propriedades de transporte diminuam em relação à amostra pura. Ainda mais, é possível realçar que o SiC se comporta como melhor dopante quanto à melhora de J_c .

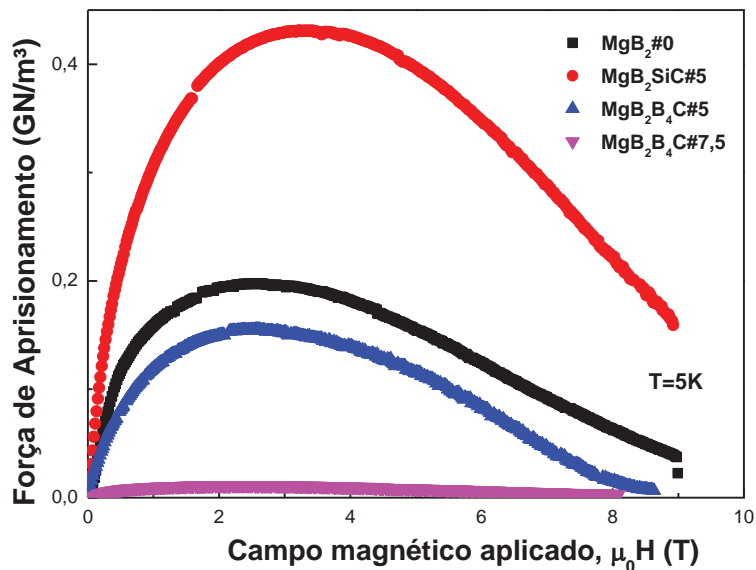
Figura 71 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras $\text{MgB}_2\#0$, $\text{MgB}_2\text{SiC}\#5$, $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#5$ e $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$.



A Figura 72 mostra a curva de força de aprisionamento magnético como função do campo magnético aplicado para as amostras $\text{MgB}_2\#0$, $\text{MgB}_2\text{SiC}\#5$, $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#5$ e $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$, observando-se que o máximo das curvas estão próximos de 3 , mostrando um aprisionamento do tipo núcleo com geometria pontual, classificado como normal. (DEW- HUGUES, 1974). É possível observar ainda, que a densidade de corrente crítica está intimamente relacionada com a força de aprisionamento magnético já que os maiores valores encontrados na curva de J_c refletem na curva de força de

aprisionamento. Com este fato é possível constatar que amostras com maiores valores de densidade de corrente apresentarão maiores valores de aprisionamento de fluxo magnético.

Figura 72 – Força de aprisionamento magnético em função do campo magnético aplicado para as amostras $MgB_2\#0$, $MgB_2SiC\#5$, $MgB_2B_4C\#5$ e $MgB_2B_4C\#7,5$.



7.5 Resistividade Elétrica

A Figura 73 mostra a curva de resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra $MgB_2\#0$.

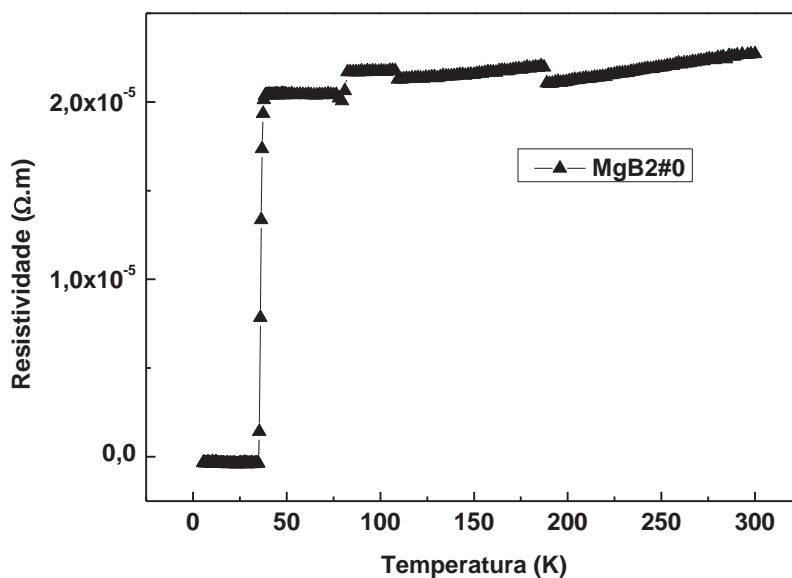
Analisando a Figura 73 pode-se observar uma transição do estado normal para estado supercondutor por volta de 38 K, além disso, a transição é bem definida, mostrando que a amostra possui boa qualidade.

A Figura 74 mostra as curvas de resistividade elétrica para as amostras de MgB_2 com adição de SiC.

Analisando a Figura 74, pode-se observar uma transição bem definida para as amostras $MgB_2SiC\#7,5$ e $MgB_2SiC\#10$, com temperaturas crítica de 36,16 e 36,06 K, respectivamente. Observa-se ainda, valores de resistividade muito superiores no estado normal em relação à amostra pura, mostrando que estas adições tornaram as amostras mais isolantes quanto à passagem de corrente elétrica até o estado

supercondutor. Já a amostra $\text{MgB}_2\text{SiC}\#5$, ilustra valores de resistividade próximas aos valores da amostra pura. É possível observar que da temperatura ambiente até a temperatura crítica que algumas curvas apresentam alguns pontos de inflexão, podendo ser interpretado como influência do gradiente de temperatura, já que as medidas são programadas por intermédio de taxas de aquecimento e resfriamento impostas no equipamento.

Figura 73 – Resistividade elétrica em função da temperatura para a amostras $\text{MgB}_2\#0$.



A Figura 75 mostra a curva de resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de B_4C , onde pode ser observado que todas as amostras possuem transição, do estado normal para o estado supercondutor, bem definida. As temperaturas críticas foram de 36,75 K para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#5$, 36,70 para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5$ e 36,23 K para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#10$, mostrando que as amostras possuem boa qualidade. No entanto, foi observado um caráter semicondutor até a transição, refletindo diretamente em valores na faixa entre 0 e 1 nos cálculos de resistividade residual, que serão mostrados em breve. Um fato interessante observado até o momento é que a fração supercondutora possui relação direta com as medidas de resistividade elétrica. Além disso, segundo Zhang (2012), a temperatura crítica e a densidade de corrente estão inteiramente ligadas à fração de MgB_2 existente na amostra.

Nos refinamentos de Rietveld pode ser observado que a amostras $MgB_2B_4C\#5$ é a amostra com maior fração de MgB_2 , além disso o parâmetro c diminuiu em relação à amostra pura, podendo ser concluído que houve substituição efetiva de boro por carbono no plano hexagonal de boro da estrutura cristalina de MgB_2 .

Figura 74 – Resistividade elétrica em função da temperatura para a amostras de MgB_2 com a adição de SiC.

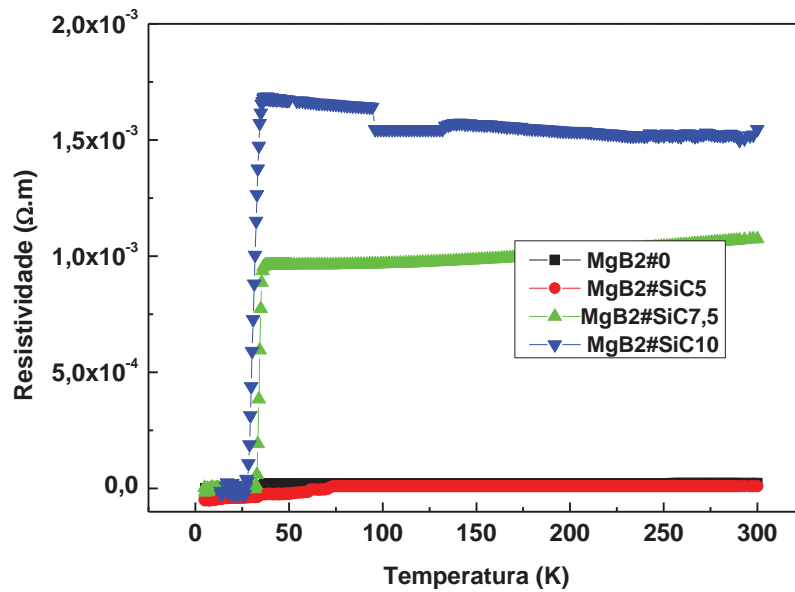
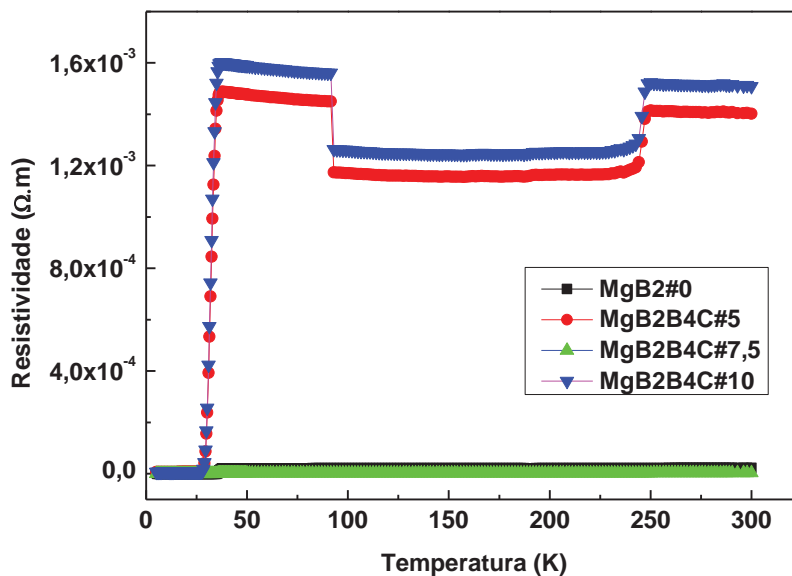
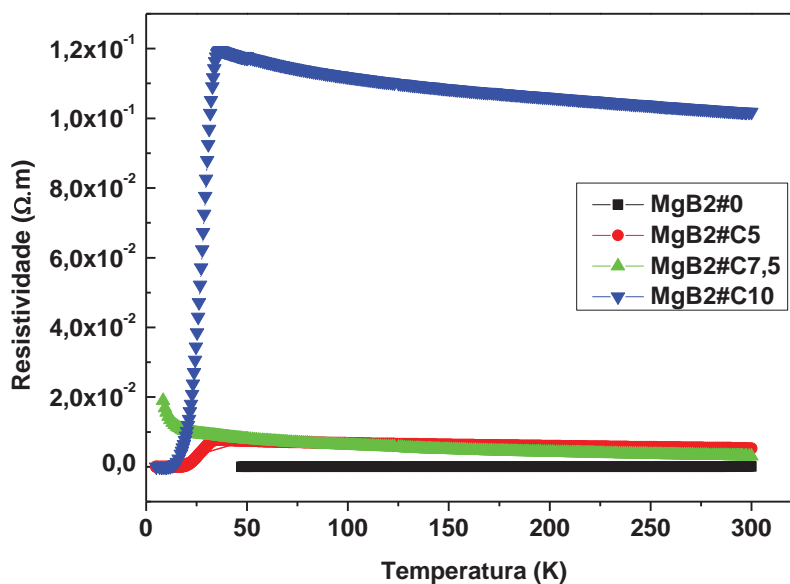


Figura 75 – Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de B_4C .



A Figura 76 A mostra a curva de resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras $MgB_2C\#$, onde pode-se observar que a amostra $MgB_2C\#10$ apresenta maior resistividade entre as curvas apresentadas, além do mais, quanto maior a concentração de carbono, maior a resistividade da amostra. A amostra $MgB_2C\#10$ apresentou um caráter semicondutor antes da transição bem acentuada, podendo se observar uma transição do estado normal para o supercondutor em 33,08K. A amostra $MgB_2C\#7,5$ apresentou caráter totalmente semicondutor, não apresentando características de uma amostra supercondutora, este fato corrobora com as medidas magnéticas, visto que esta amostra apresentou um comportamento anômalo em relação às demais amostras. Este fato mostrou *loops* de magnetização sem qualquer simetria, demonstrando que a amostra não possui caráter supercondutor. Outro fato que reforça esta hipótese é a baixa fração supercondutora da amostra. A amostra $MgB_2C\#5$ apresentou uma transição supercondutora larga em torno de 36 K. Esta transição larga caracteriza uma amostra com baixa homogeneidade, o que pode ser observado nas medidas de magnetização. Muito provavelmente, a adição de carbono ocasionou a não homogeneidade da fase MgB_2 . Neste caso, a fase MgO pode não estar distribuída de forma uniforme na matriz, assim como a fase WC , prejudicando tanto a formação da fase supercondutora quanto o caminho de percolação supercondutora.

Figura 76 – Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com a adição de carbono.



Analisando a Figura 76, pode-se observar que a amostra $MgB_2C\#10$ apresenta maior resistividade entre as curvas apresentadas, além do mais, quanto maior a concentração de carbono, maior a resistividade da amostra. A amostra $MgB_2C\#10$ apresentou um caráter semicondutor antes da transição bem acentuada, podendo se observar uma transição do estado normal para o supercondutor em 33,08K. A amostra $MgB_2C\#7,5$ apresentou caráter totalmente semicondutor, não apresentando características de uma amostra supercondutora, este fato corrobora com as medidas magnéticas, visto que esta amostra apresentou um comportamento anômalo em relação às demais amostras. Este fato mostrou *loops* de magnetização sem qualquer simetria, demonstrando que a amostra não possui caráter supercondutor. Outro fato que reforça esta hipótese é a baixa fração supercondutora da amostra. A amostra $MgB_2C\#5$ apresentou uma transição supercondutora larga em torno de 36 K. Esta transição larga caracteriza uma amostra com baixa homogeneidade, o que pode ser observado nas medidas de magnetização. Muito provavelmente, a adição de carbono ocasionou a não homogeneidade da fase MgB_2 . Neste caso, a fase MgO pode não estar distribuída de forma uniforme na matriz, assim como a fase WC , prejudicando tanto a formação da fase supercondutora quanto o caminho de percolação supercondutora.

A Tabela 10 mostra os dados de Temperatura Crítica, Resistividade residual (RRR) e ΔT_c para todas as amostras estudadas.

Tabela 10 – Temperatura crítica, Razão de Resistividade Residual e ΔT_c , para as amostras de MgB_2 pura e com a adição de dopantes a base de carbono, estudadas neste trabalho.

Amostra	T_c (K)	RRR	ΔT_c (K)
$MgB_2\#0$	38,16	1,11	1,63
$MgB_2SiC\#5$	36,58	1,27	1,42
$MgB_2SiC\#7,5$	36,56	1,11	2,05
$MgB_2SiC\#10$	36,06	0,88	6
$MgB_2B_4C\#5$	36,75	0,94	5,1
$MgB_2B_4C\#7,5$	36,70	1,39	2,1
$MgB_2B_4C\#10$	36,23	0,94	4,6
$MgB_2C\#5$	36,04	0,68	9,7
$MgB_2C\#7,5$	-	-	-
$MgB_2C\#10$	33,08	0,86	9,91

A origem de altos valores para a resistividade residual possuem duas vertentes. Segundo Jung e colaboradores (2002), a presença de magnésio metálico faz com que a Razão de Resistividade Residual aumente, considerando esta propriedade como uma característica extrínseca. Todavia, Ribeiro e colaboradores (2003) e Canfield e colaboradores (2003) consideram esta característica como uma propriedade intrínseca.

Nos estudos de Ribeiro e colaboradores (2003), referente a pureza do boro e a estequiometria de magnésio na Razão de Resistividade Residual, foi constatado um aumento de 14 para 24 nos valores de RRR das amostras, quando a composição destas possuíam deficiência em Mg, para aquelas que possuíam excesso de Mg. Assim, o Mg em excesso contribuiria para este aumento significativo da RRR. Também foi observado que a alta pureza do boro aumenta a RRR de 4 para 20. Em estudos similares Canfield e colaboradores (2003) estudaram a pureza do boro em altos valores de RRR e baixos valores de resistividade elétrica em amostras policristalinas de MgB_2 . Segundo Lee (2003), o valor de RRR para cristais de MgB_2 é de 7,5, enquanto que Kim e colaboradores (2002), Lee e colaboradores (2001), Xu e colaboradores (2001) e Sologubenko (2002) (em estudos de monocristais de MgB_2) encontraram valores próximos de 5.

Jung e colaboradores (2002), Kim e colaboradores (2002) e Pogrebyankov (2003) encontraram altos valores de RRR para amostras sólidas e filmes finos de MgB_2 , e associaram estes altos valores à presença de magnésio que não reagiu nas amostras.

Altos valores de RRR são apresentados na literatura para diferentes tipos de síntese do MgB_2 . No presente trabalho, foram encontrados valores variando na faixa de 0,68 até 1,39, valores muito inferiores aos trabalhos encontrados pelo método de preparação *insitu*. Pode-se observar que a RRR para as amostras com adição de SiC decrescem com a quantidade de SiC, tornando as amostras com um grau menor de pureza. Um fato que corrobora para a amostra $MgB_2SiC\#10$ apresentar alto valor da ΔT_c e baixo valor de RRR (0,88) é o valor encontrado para a fase MgB_2 nos refinamentos de Rietveld. Além disso, os valores de fração volumétrica supercondutoras para as amostras $MgB_2\#SiC7,5$ e MgB_2SiC10 são inferiores a 50%. Este fato leva a concluir que estas amostras são as que apresentam baixo grau de homogeneidade e baixo nível de porosidade dentre as amostras com adição de SiC, indicando que a porosidade é um fator que influencia a homogeneidade das amostras de MgB_2 com adição de SiC.

Para as amostras com adição de B_4C , a diminuição de RRR não é linear sendo que os valores para as amostras $MgB_2B_4C\#5$ e $MgB_2B_4C\#10$ são os mesmos. Analisando ΔT_c para estas amostras pode-se constatar que as duas possuem valores muito próximos, indicando que o grau de pureza entre as duas amostras é muito similar. Já a amostra $MgB_2B_4C\#7,5$ apresenta um valor mais alto de RRR e ΔT_c menor. No entanto, o baixo valor da fração volumétrica supercondutora e a menor fração da fase MgB_2 encontrada para esta amostra faz com que ela apresente baixos valores de densidade de corrente em função do campo magnético aplicado. A partir desta análise constata-se que a influência da fração volumétrica para as amostras com adição de B_4C é maior do que a fração da fase MgB_2 encontrada nos refinamentos de Rietveld. Um fato interessante é que a porosidade não possui uma relação direta com as propriedades supercondutoras, assim como nas amostras com adição de SiC.

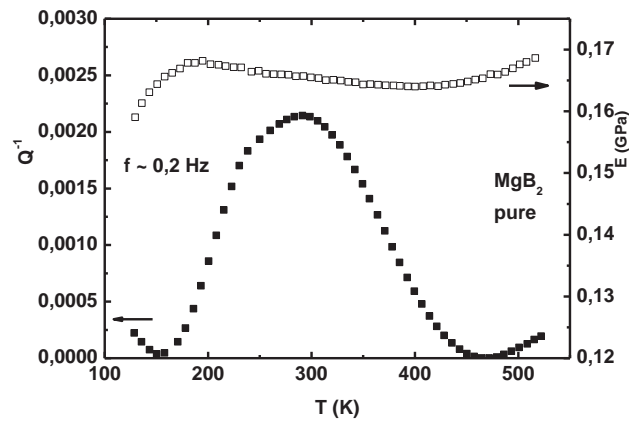
Em relação às amostras com adição de carbono pode-se observar que possuem baixos valores de RRR e altos valores de ΔT_c levando à conclusão que estas amostras são as que apresentam menor índice de pureza dentre as amostras estudadas, apesar do alto índice encontrado nos refinamentos de Rietveld para a fase MgB_2 . A baixa fração volumétrica supercondutora foi a variável com mais destaque, influenciando em altos valores de resistividade elétrica, além de apresentar um caráter semicondutor bem acentuado no estado normal. Portanto, dentre as amostras com adição de carbono, a que apresentou melhor caráter supercondutor foi a amostra $MgB_2C\#5$, sendo observada uma transição bem definida do estado normal para o supercondutor na curva de resistividade elétrica. Um fato importante é que dentre as amostras com adição de carbono esta é a amostra que apresenta maior concentração de fase MgB_2 , e uma menor concentração da fase MgO, indicando que a concentração da fase MgO nas amostras com adição de carbono possui grande influência nas suas propriedades supercondutoras. O nível de porosidade em amostras com adição de carbono não mostra nenhuma influência, assim como constado para as demais adições.

7.6 Análise Dinâmico-Mecânica

Nesta seção serão apresentadas as curvas de espectroscopia mecânica, obtidas por análise dinâmico-mecânica, para todas as amostras estudadas, medidas com frequência de 0,2, 2 e 20 Hz. Será realizada uma análise de cada curva evidenciando cada processo de relaxação observado e por fim, serão mostrados os parâmetros de relaxação obtidos, ou seja, as energias de ativação e os tempos de relaxação de cada processo. É importante salientar que as curvas de energias de ativação foram construídas com o número de pontos iguais ao número de processos termicamente ativados, o que implica muitas vezes em um comportamento não linear, porém este procedimento se mostra eficaz para a identificação do tempo de relaxação médio e das energias de ativação de cada processo anelástico por intermédio da interpretação do coeficiente angular e linear de cada reta média plotada. Para facilitar a discussão, para cada amostra, será apresentado um espectro anelástico completo, composto por medidas de atrito interno e frequência; um gráfico mostrando o atrito interno como função da temperatura para as três frequências medidas e uma curva da frequência em função da temperatura do pico, para cada pico observado no espectro anelástico, de onde podem ser obtidos a energia de ativação e o tempo de relaxação do processo.

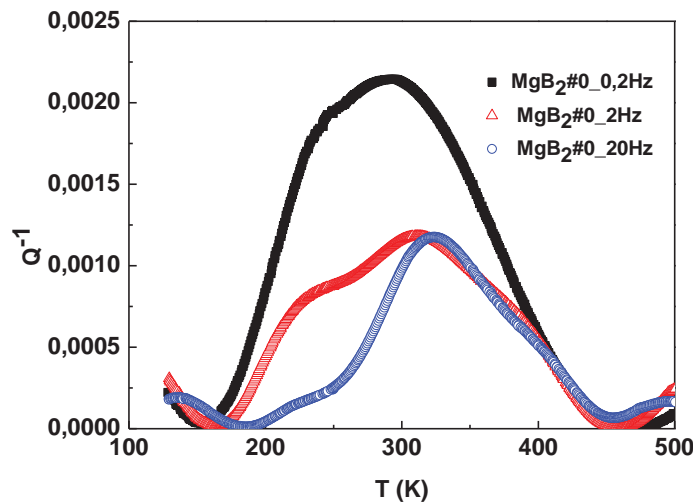
A Figura 77 mostra o espectro anelástico (atrito interno e módulo de elasticidade) para a amostra de MgB_2 puro, medido com frequência de 0,2 Hz. Pode-se observar a presença de uma estrutura de relaxação (pico) bastante larga (a qual denominamos P_M) em torno de 300 K. Observa-se também um “degrau” na curva de módulo elasticidade, características básicas de um pico que representa um processo de relaxação. Este comportamento foi observado em todas as frequências medidas. Para verificar se a estrutura de relaxação possui natureza termicamente ativada, é importante observar os deslocamentos dos picos para altas temperaturas com o aumento da frequência de trabalho.

Figura 77 – Espectro anelástico para a amostra de MgB₂ puro, medido com frequência de 0,2 Hz.



Com este objetivo a Figura 78 mostra um gráfico onde estão plotadas as três curvas de atrito interno em função da temperatura com suas respectivas frequências. Pode ser observado o deslocamento dos picos para altas temperaturas com o aumento da frequência, característica principal de processos de relaxação termicamente ativados. Observa-se ainda, que os valores do atrito interno possuem baixas intensidades.

Figura 78 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB₂ pura, para as três frequências medidas.



Vários tipos de defeitos introduzem distorções na rede. Tais distorções podem ser muito complexas, envolvendo a formação de diferentes ligações. Entretanto o que vale destacar em um comportamento anelástico é o estado macroscópico das amostras os quais são a soma de várias componentes de longo alcance das distorções para todos

os defeitos, supostamente uniformemente distribuídos. A componente devido ao defeito é denominada dipolo elástico, observado pela primeira vez por Snoek (SNOEK, 1941) cuja teoria considera que um átomo de soluto intersticial pode produzir relaxação anelástica, por um processo conhecido como reorientação induzida por tensão.

Um átomo intersticial pode difundir-se com um tempo médio de saltos de τ entre sítios de dois tipos, onde cada salto causa uma reorientação de 90° em relação aos átomos vizinhos mais próximos. Esta reorientação causa uma distorção de longo alcance do qual é chamado dipolo elástico λ . As expressões para a contribuição são bastante gerais e valem para outros processos de relaxação como a movimentação de contornos de grão e movimentação de discordâncias (NOWICK, 1972; BLANTER, 2007)

Existem poucos resultados sobre espectroscopia mecânica na literatura envolvendo o MgB_2 . Cordero e colaboradores (2001), mediram o espectro anelástico deste material numa faixa de temperatura compreendida entre 1 e 620 K, com frequência da ordem de 5 KHz. Neste trabalho, os autores observaram dois processos de relaxação bastante largos, sendo um deles com temperatura da ordem de 100 K, atribuído a efeitos no modo de vibração do boro e o outro com temperatura da ordem de 475 K, com energia de ativação de 0,89 eV, atribuído à migração de Mg no material, os autores ainda destacam outro processo de relaxação em altas temperaturas sendo provavelmente atribuído ao movimento de contornos de grãos, porém tal processo não foi identificado devido a limitações experimentais.

Jaafar e colaboradores (2012), estudaram o MgB_2 puro e com adição de 5% peso de SiC e obtiveram os parâmetros elásticos de cada amostra usando a técnica do pulso-eco ultra-sônico, nas temperaturas de 80 K e 300 K. Foram encontrados o módulo de elasticidade, módulo volumétrico, módulo de cisalhamento, módulo longitudinal e temperatura de Debye, θ_D . Os autores concluíram que a amostra com adição de SiC sofre uma grade variação na rigidez na faixa de temperatura compreendida entre 80 K e 300 K, e que o acoplamento elétron-fônon está dentro da faixa moderadamente forte envolvendo o contexto do limite de forte acoplamento previsto pela teoria BCS. Foi encontrado o módulo de elasticidade compreendido na faixa 120 GPa a 140 GPa, não sendo observada variação significativa da amostra pura para a amostra com a adição de SiC.

Admitindo que a estrutura de relaxação mostrada na Figura 77 fosse composta por um único processo de relaxação devido à introdução de defeitos substitucionais ou

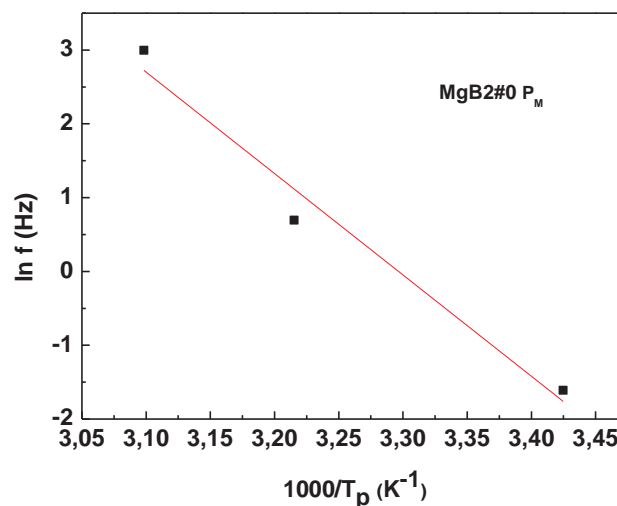
intersticiais na matriz de MgB_2 e que este processo de relaxação possa ser representado por um pico de Debye (Eq. 23), a posição em temperatura deste pico, T_p , é diretamente relacionada com a energia de ativação, E . O máximo no atrito interno ocorre quando $\omega\tau=1$ o que fornece uma relação entre a energia de ativação e a temperatura do pico, por intermédio da relação:

$$\ln f = -\ln(2\pi\tau_0) - H/kT_p \quad (36)$$

onde: f é a frequência de oscilação do sistema de análise dinâmico-mecânica.

A frequência em função do inverso da temperatura do pico de relaxação é mostrada na Figura 79 mostra para a amostra MgB_2 pura. Pode ser observado um comportamento linear (conforme Eq. 36) no intervalo de frequência considerado e os valores da energia de ativação e tempo de relaxação médio são 1,18 eV e $6,7 \times 10^{-18}$ s.

Figura 79 – Frequência como função da temperatura do pico, para o processo de relaxação observado na amostra MgB_2 pura.



Nó e colaboradores (1990) estudaram o magnésio de alta pureza usando um pêndulo de torção operando com frequência de aproximadamente 1 Hz. Neste estudo foram encontrados três processos de relaxação, o primeiro localizado em torno da temperatura de 260 K, que foi atribuído ao aprisionamento de hidrogênio em linhas de discordâncias, o segundo, localizado em torno da temperatura de 340 K, com energia de

ativação de 1,16 eV, foi atribuído a efeitos de difusão de vacâncias ao longo de linhas de discordâncias, e o terceiro, com temperatura em torno de 420 K, e energia de ativação de 1,20 eV atribuído ao escorregamento de discordâncias controlados por instabilidades nas linhas de discordâncias, denominados *jogs*. O termo *jogs* é atribuído à toda quebra ou degraus em uma linha de discordância com dimensões atômicas que não está contido no plano de escorregamento da discordância. *Jogs* caracterizam-se como as principais regiões de absorção ou emissão de defeitos, pela adição de intersticiais ou pela absorção de vacâncias ou emissão de intersticiais.

Processos de relaxação similares foram observados por Trojanová e colaboradores (2008) em amostras de magnésio nanoestruturadas. Os autores encontraram dois processos, sendo um localizado na temperatura em torno de 375 K operando com frequência de trabalho de 1 Hz tendo energia de ativação de 1,16 eV, que foi atribuído ao movimento de discordâncias provocado pelo escorregamento de contornos de grãos e, o segundo, localizado na temperatura de 177 K, tendo energia de 1,77 eV, causado provavelmente pela existência de pequenas partículas de MgO residentes no contorno de grão.

Hu e colaboradores (2005) em estudos utilizando análise dinâmico mecânica operando com frequência em torno de 1 Hz, observaram dois processos termicamente ativados. O primeiro em torno de 350 K, foi atribuído ao movimento de discordâncias nos planos basais. Impurezas como silício e manganês presentes no material, tem a tendência de se concentrar nos contornos de grão durante os processos de solidificação e isto irá fazer com que as discordâncias movam-se com facilidade. Quando as amostras são aquecidas a temperaturas acima de 600 K, os átomos destas impurezas migram para região intra-grão, conectando especificamente por discordâncias, impedindo o seu movimento, funcionando como pontos de ancoragem de discordâncias. Este fato faz com que haja uma redução na intensidade dos picos. O segundo pico, localizado em torno de 500 K, foi atribuído ao escorregamento de contornos de grão.

Em ligas especiais de magnésio tais como as ligas AZ31 (Mg-3Al-1Zn) e a AZ91 (Mg-9Al-1Zn), picos de relaxação foram observados com frequência em torno de 1 Hz. Lambri e colaboradores (2001) encontraram um pico de relaxação em torno da temperatura de 425 K, operando com frequência de 1 Hz, com energia de ativação de 1,14 eV que desaparece após a amostra ser aquecida em vácuo, sendo atribuído ao movimento de contornos de grão de magnésio. Ivleva e colaboradores (2008)

encontraram uma estrutura de relaxação anelástica em torno da temperatura de 340 K, tendo energia de ativação de 1,25 eV, sendo atribuído à relaxação de contornos de grão.

Silva e Grandini (2010), encontraram oito processos de relaxação em amostras de MgB_2 pela técnica do pendulo de torção, e seis processos de relaxação após um recozimento em vácuo, com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$, patamar de $450^\circ C$ por um tempo de meia hora resfriada lentamente. O primeiro processo foi localizado em uma temperatura em torno de 192 K, tendo energia de ativação de 0,35 eV, sendo atribuído à interação de discordâncias com migração de defeitos intersticiais pesados. O segundo, localizado em torno da temperatura de 228 K, tendo energia de ativação de 0,55 eV, foi atribuído à interação de *clusters* de intersticiais pesados com discordâncias. O terceiro, localizado em torno da temperatura de 256 K, com energia de ativação de 0,45 eV, foi atribuído á mobilidade de hidrogênio em linhas de discordâncias. O quarto localizado na temperatura em torno de 300 K, com energia de ativação de 0,85 eV, foi atribuído à difusão de Mg no MgB_2 . O quinto, localizado em uma temperatura de 319 K, tendo energia de ativação de 1,38 eV, atribuído à difusão de agregados de átomos de Mg na rede cristalino do MgB_2 . O sexto, localizado na temperatura em torno de 339 K, com energia de ativação de 1,2 eV foi associado ao processo de relaxação devido à contornos de grãos. O sétimo, localizado na temperatura em torno de 430 K, tendo energia de ativação de 1,03 eV, foi atribuído ao processo de relaxação devido ao movimento de *jogs*.

O processo encontrado para a amostra MgB_2 pura , o qual será denominado P_M , é semelhante aos processos encontrados por Hu e colaboradores (2005), Trojanova e colaboradores (2008), Ivleva e colaboradores (2008) e Silva e Grandini (2009), sendo este pico atribuído ao movimento de contornos de grãos da amostra policristalina do MgB_2 .

As Figuras 80 a 82 mostram as curvas de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra de MgB_2 com a adição de 5, 7,5 e 10 %p de SiC, respectivamente.

Figura 80 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 5 %p de SiC, medido com frequência de 0,2 Hz.

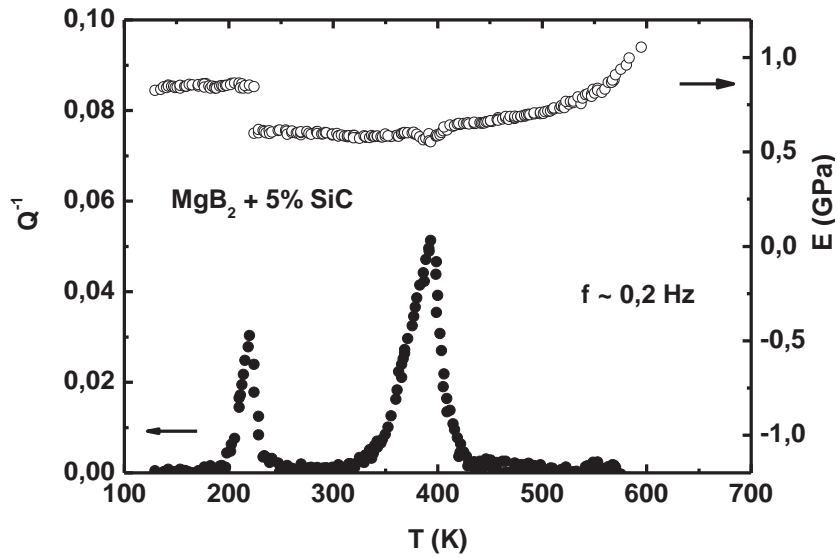


Figura 81 - Espectro anelástico da amostra MgB_2 com a adição de 7,5 %p de SiC, medida com frequência de 2 Hz.

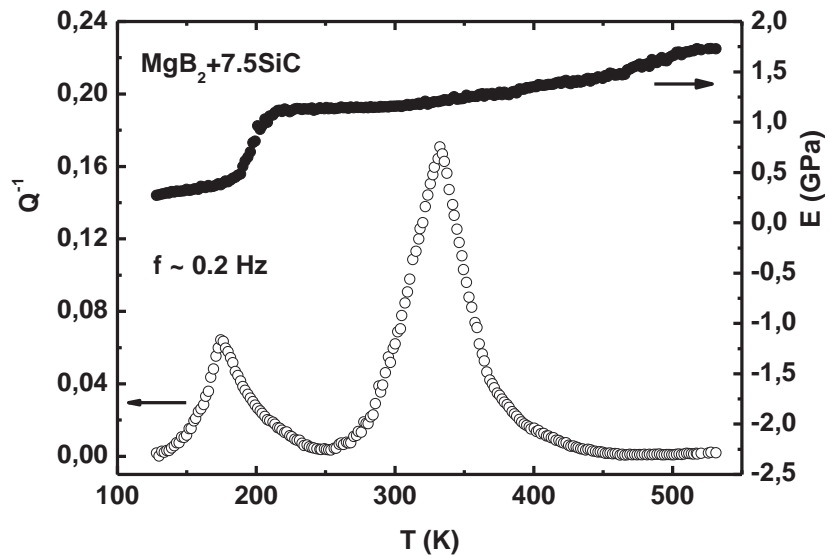
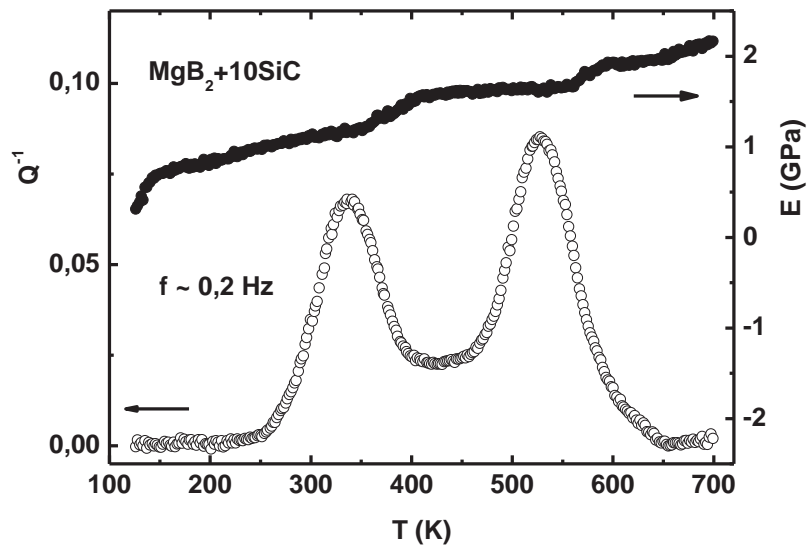


Figura 82 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 com a adição de 10 %p de SiC, medido com frequência de 0,2 Hz.



Pode ser observado claramente, a existência de dois picos, um situado em baixa temperatura, o qual denominaremos P_L e outro situado em média temperatura, o qual denominaremos P_M . Pode ser observado ainda, um “degrau” na curva de módulo de elasticidade, característica de picos associados a processos de relaxação. Para verificar se as estruturas de relaxação possuem comportamento termicamente ativado, foram realizadas medidas com outras duas frequências, 2,0 Hz e 20,0 Hz. As Figuras 83 a 85 mostram os espectros de atrito interno para as amostras de MgB_2 com a adição de 5, 7,5 e 10 %p de SiC. Pode ser observado que os picos deslocam-se para regiões de mais alta temperatura, quando a frequência é aumentada, mostrando o caráter termicamente ativado dos processos de relaxação.

Figura 83 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de 5 %p de SiC, para as três frequências medidas.

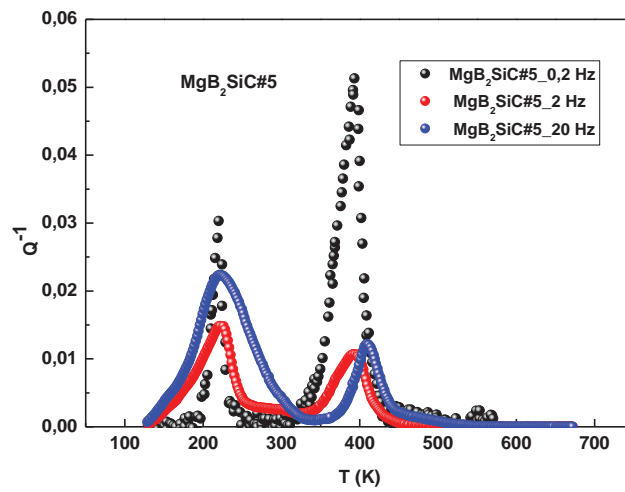


Figura 84 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de 7,5 %p de SiC, para as três frequências medidas.

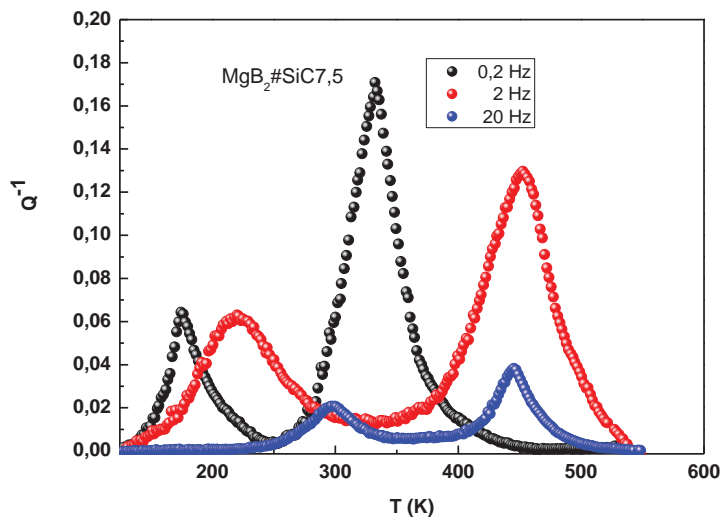
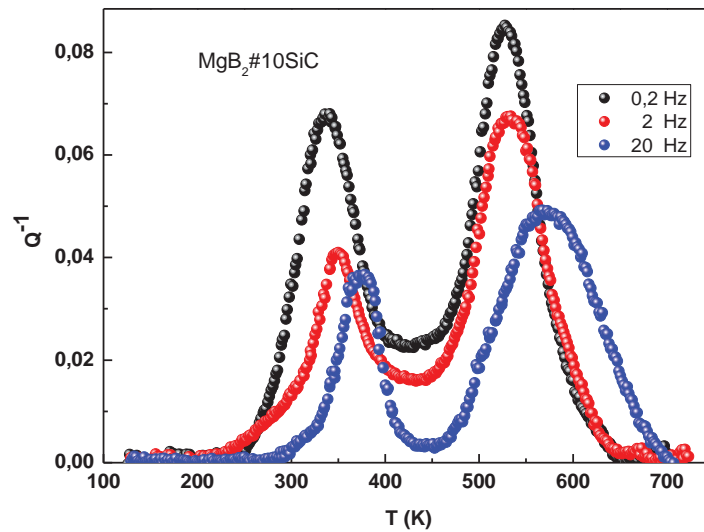


Figura 85 – Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra MgB_2 com a adição de 10 %p de SiC, para as três frequências medidas.



A frequência em função do inverso da temperatura do pico de relaxação é mostrada nas Figuras 86 a 89 para a amostra MgB_2 com a adição de 5, 7,5 e 10 %p de SiC. Pode ser observado um comportamento linear (conforme Eq. 36) no intervalo de frequência considerado e os valores da energia de ativação e tempo de relaxação médio são mostrados na Tabela 11.

Figura 86 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 5 %p de SiC. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

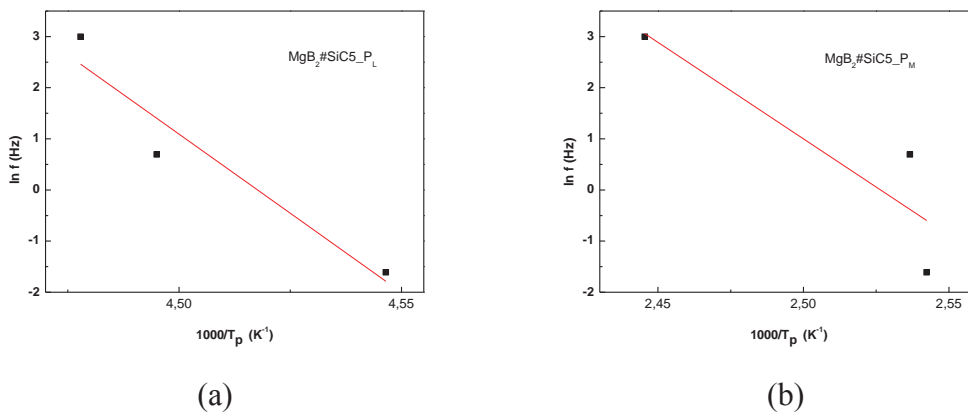
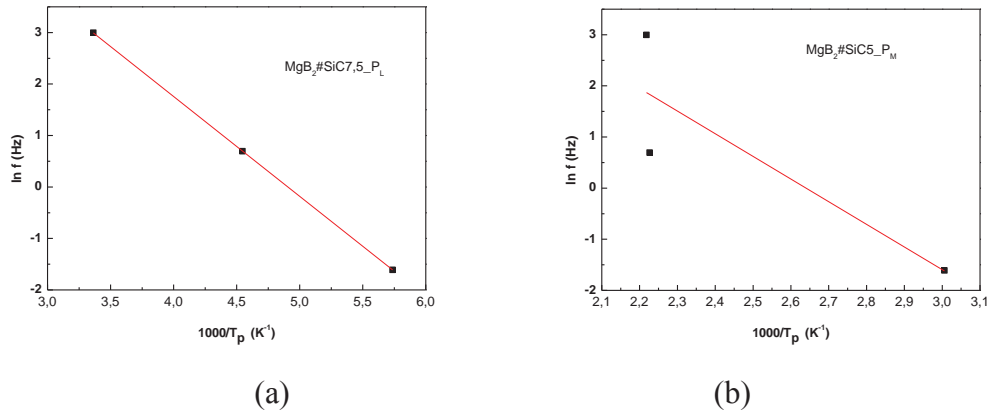


Figura 87 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 7,5 %p de SiC. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).



Na Figura 89 pode ser visto o efeito da quantidade de SiC nos espectros anelásticos de MgB_2 para a frequência de 0,2 Hz. Uma análise qualitativa da Figura 84 mostra que todas as curvas apresentam intensidade do pico superior ao MgB_2 puro, demonstrando que o SiC foi incorporado na matriz de MgB_2 , pois a intensidade dos picos de relaxação estão relacionadas com a quantidade das entidades relaxantes, no caso, os dopantes. Pode-se observar que as intensidades dos picos são maiores para a amostra $MgB_2SiC\#7,5$, decrescem para amostra $MgB_2SiC\#10$ e decrescem ainda mais para a amostra $MgB_2SiC\#5$, o que está em acordo com os resultados da quantificação das fases obtidos com os refinamentos de Rietveld, pois segundo esta análise, a amostra $MgB_2SiC\#7,5$ apresenta maior quantidade da fase SiC e a amostra $MgB_2SiC\#5$ apresenta a menor quantidade de SiC, sendo que a amostra $MgB_2SiC\#10$ possui um valor intermediário da fase SiC entre as três adições, reforçando o fato de que a quantidade do dopante está relacionada com a intensidade dos pico.

Figura 88 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de 10 %p de SiC. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

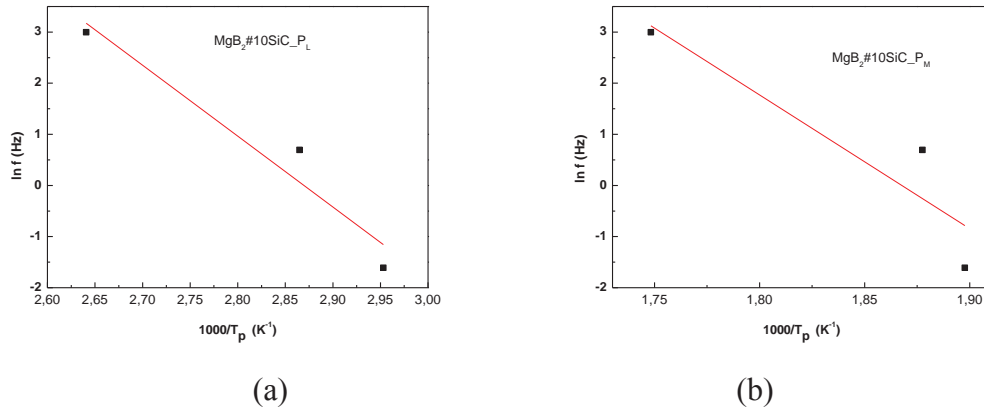
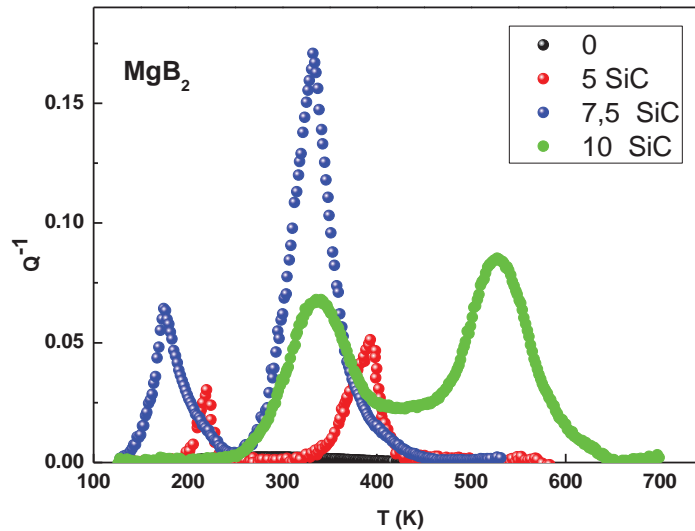


Tabela 11 – Parâmetros de relaxação encontrados para cada processo observado nas amostras de MgB_2 com a adição de SiC.

Amostra	Pico	H (eV)	τ_0 (s)
MgB₂SiC#5	P_L	5,34	$1,51 \times 10^{-24}$
	P_M	3,25	$1,16 \times 10^{-24}$
MgB₂SiC#7,5	P_L	0,16	$2,3 \times 10^{-4}$
	P_M	0,38	$2,6 \times 10^{-5}$
MgB₂SiC#10	P_L	1,19	$1,62 \times 10^{-17}$
	P_M	2,25	$1,86 \times 10^{-21}$

Figura 89 – Espectros anelásticos para as amostras de MgB_2 com a adição de SiC, medidos com frequência de 0,2 Hz.



Os dados na literatura com relação ao estudo de processos de relaxação em MgB_2 utilizando técnicas de espectroscopia mecânica são muito escassos. Em relação ao SiC, Srikanth e Gupta (2002) mostraram que o amortecimento (atrito interno) em magnésio puro é maior na presença de particulados de SiC e que este amortecimento aumenta de acordo com o aumento das partículas SiC incorporados na matriz magnésio, fato este corroborado pelos resultados obtidos neste trabalho. Não existem dados na literatura, que seja de nosso conhecimento, sobre a difusão de carbono em Mg puro, muito menos em MgB_2 . Para se ter uma idéia, em metais como Fe, Nb, Ta e V, a energia de ativação para a difusão de carbono intersticial, varia de 2,13 até 4,43 eV, com o tempo de relaxação médio oscilando entre 5,8 até 21×10^{-15} s. Os valores obtidos, exceto para a amostra com 7,5 %p de SiC, nos permitem concluir que a incorporação de SiC pode se dar de forma intersticial na matriz de MgB_2 (PUSKAR, 2001). No caso da amostra com 7,5 %p de SiC, pode ter sido atingido o limite de solubilidade e aí há a formação de agregados, alargando o pico e diminuindo a energia de ativação.

As Figura 90 a 92 mostram os espectros anelásticos em função da temperatura para , para as amostras $MgB_2B_4C\#5$, $MgB_2B_4C\#7,5$ e $MgB_2B_4C\#10$, respectivamente.

Figura 90- Espectro anelástico da amostra de MgB_2 da amostra $MgB_2B_4C\#5$, medido com frequência de 0,2 Hz.

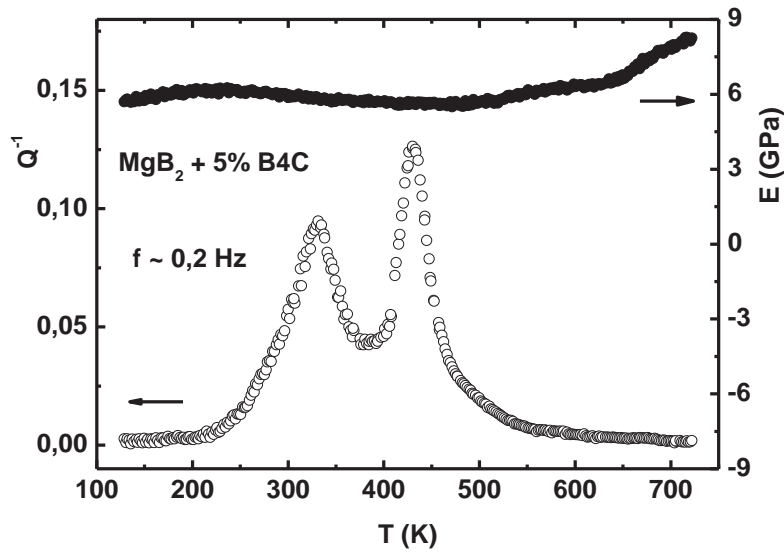
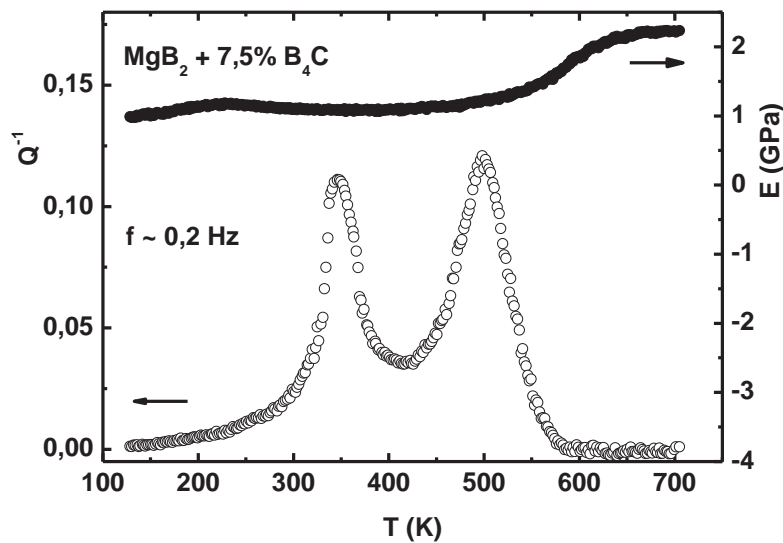


Figura 91 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 da amostra $MgB_2B_4C\#7,5$, medido com frequência de 0,2 Hz.



Por intermédio dos espectros anelásticos das amostras de MgB_2 com adição de B_4C , pode-se observar a presença de dois picos, o primeiro localizado em baixa temperatura (P_L) e outro localizado em média temperatura (P_M). Cada pico possui um degrau na curva de módulo de elasticidade, portanto, certamente se tratam de estruturas de relaxação. As estruturas de relaxação são termicamente ativadas, pois deslocam para temperaturas mais altas com o acréscimo da frequência, como pode ser visualizado nas Figuras 93 a 95, para as amostras $MgB_2B_4C\#5$, $MgB_2B_4C\#7,5$ e $MgB_2B_4C\#10$.

Figura 92 - Espectro anelástico da amostra de MgB_2 da amostra $MgB_2B_4C\#10$, medido com frequência de 0,2 Hz.

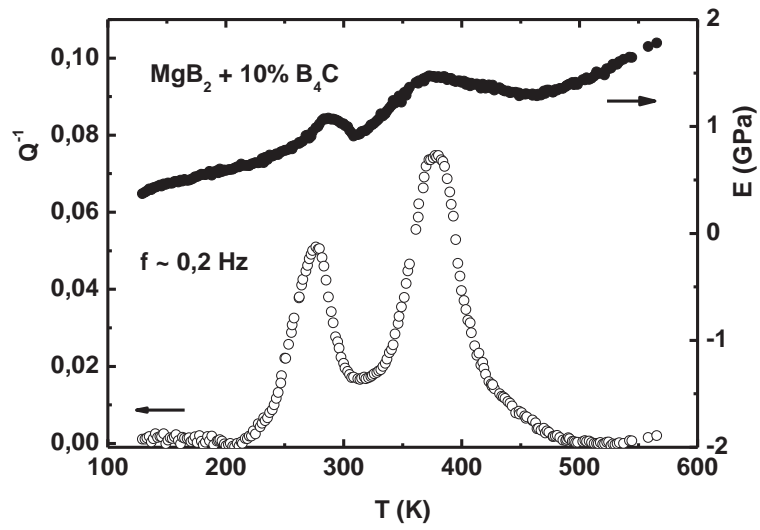


Figura 93 – Espectros de atrito interno para a amostra de $MgB_2B_4C\#5C$, para as três frequências utilizadas.

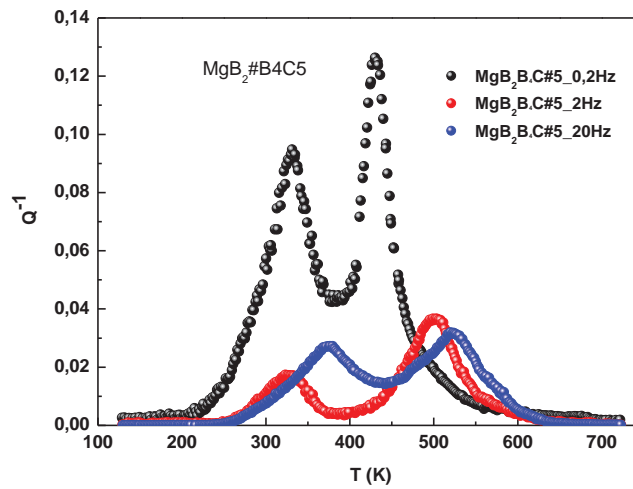


Figura 94 – Espectros de atrito interno para a amostra de $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#7,5\text{C}$, para as três frequências utilizadas.

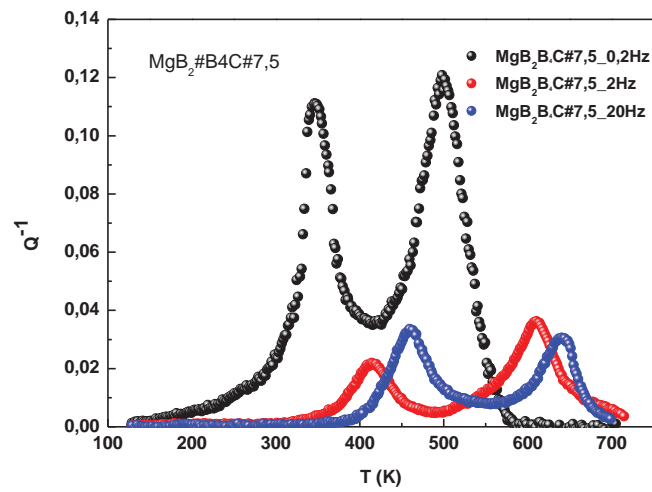
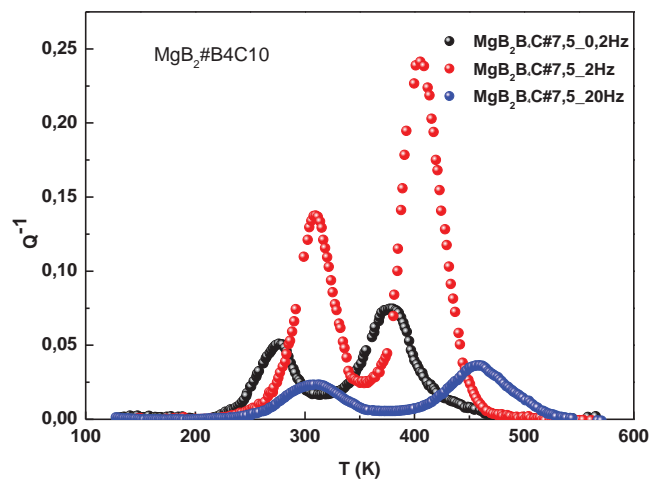


Figura 95 – Espectros de atrito interno para a amostra de $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#10$, para as três frequências utilizadas.



A frequência em função do inverso da temperatura do pico de relaxação é mostrada nas Figuras 96 a 98 para as amostras $MgB_2B_4C\#5$, $MgB_2B_4C\#7,5$ e $MgB_2B_4C\#10$. Os valores da energia de ativação e tempo de relaxação médio extraídos da regressão linear de cada processo são mostrados na Tabela 12.

Figura 96– Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra $MgB_2B_4C\#5$. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

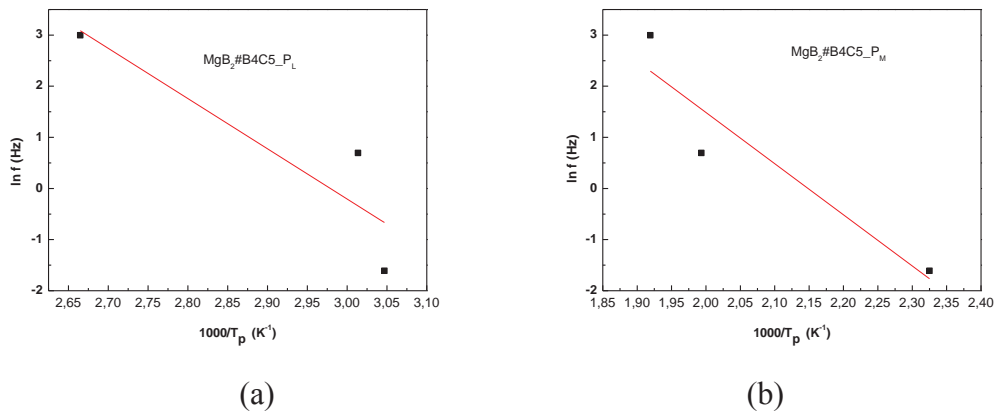


Figura 97 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra $MgB_2B_4C\#7,5$. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

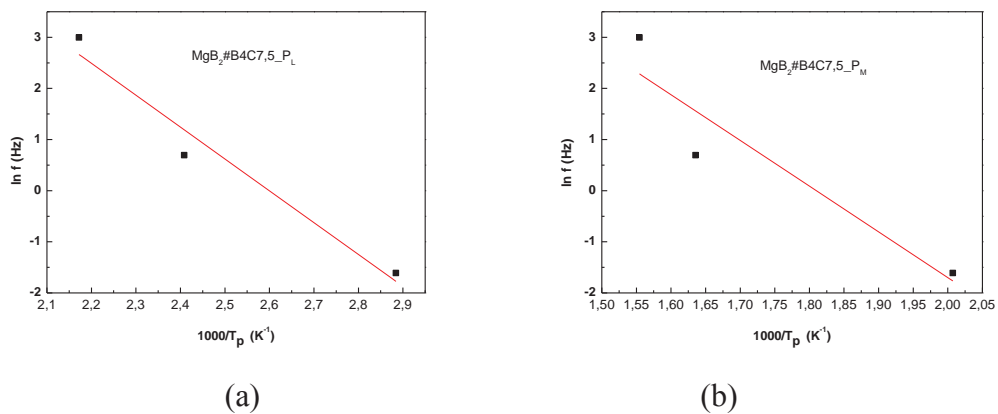
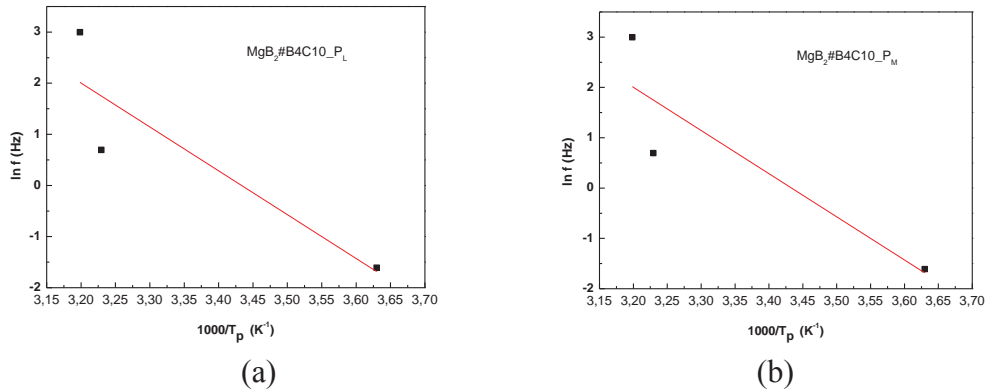


Figura 98 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra MgB_2 com adição de $MgB_2B_4C\#10$. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L) e (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).



A Figura 99 mostra um gráfico do efeito da quantidade de B_4C nos espectros anelásticos de MgB_2 , medidos com frequência de 0,2 Hz.

Figura 99 - Espectros anelásticos para as amostras de MgB_2 com adição de B_4C , medidos com frequência de 0,2 Hz.

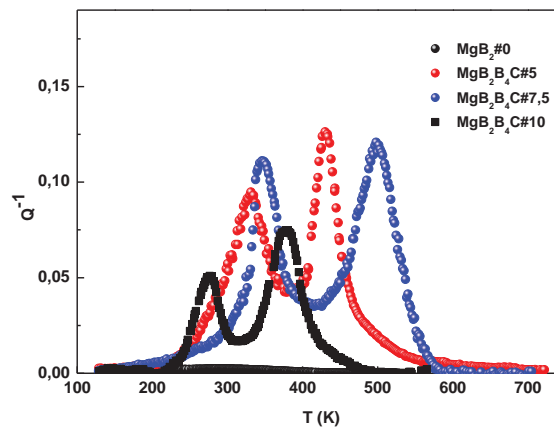


Tabela 12 – Parâmetros de relaxação encontrados para cada processo observado nas amostras de MgB_2 com a adição de B_4C .

Amostra	Pico	H (eV)	τ_0 (s)
$MgB_2 B_4C \#5$	P_L	0,85	$6,17 \times 10^{-13}$
	P_M	0,86	$1,46 \times 10^{-9}$
$MgB_2 B_4C \#7,5$	P_L	0,54	$2,89 \times 10^{-7}$
	P_M	0,77	$2,94 \times 10^{-7}$
$MgB_2 B_4C \#10$	P_L	0,74	$5,08 \times 10^{-13}$
	P_M	0,86	$4,39 \times 10^{-11}$

Analisando a Tabela 12 e os espectros anelásticos das amostras com adição de B_4C observa-se que ambos os picos P_L e P_M possuem energias próximas (variando entre 0,54 e 0,86 eV). Estes picos certamente são os picos observados por Cordero e colaboradores (2001) e Silva e Grandini (2010), sendo atribuído à migração de Mg pela rede cristalina do material. Note que as temperaturas de cada pico relativo à P_L e P_M são diferentes, este fato mostra que o pico não sofreu distorção expressiva com o aumento da frequência, quando deslocados para mais altas temperaturas. Outro fator importante é que a intensidade dos picos não varia de forma significativa com a introdução de B_4C , indicando que a quantidade do dopante não possui influência nos espectros anelásticos. Além disso, a maior quantidade da fase B_4C encontrada nas amostras pelo refinamentos de Rietveld foi para a amostra $MgB_2B_4C\#10$, o que corrobora com o fato de que a quantidade de B_4C não influencia a intensidade dos picos. O boro em excesso inibiu substituições atômicas de carbono nos planos de boro, fazendo com que mecanismos, tais como os movimentos de discordâncias e contornos de grão prevalecessem sobre os picos resultantes nos espectros anelásticos.

As Figuras 100 a 102 mostram as curvas de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para as amostras $MgB_2C\#5$, $MgB_2C\#7,5$ e $MgB_2C\#10$., medidos com frequência 0,2 Hz.

Figura 100 - Espectro anelástico da amostra $MgB_2C\#5$., medido com frequência de 0,2 Hz.

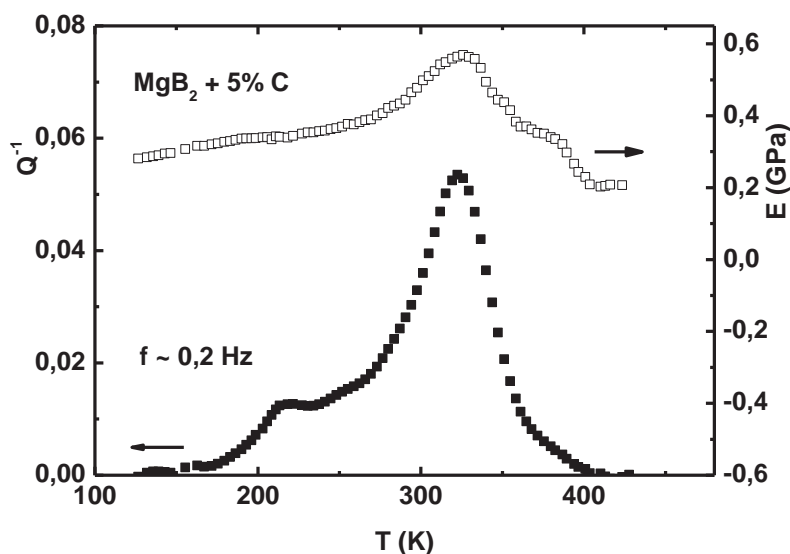


Figura 101 - Espectro anelástico da amostra $MgB_2B_4C\#7,5$, medido com frequência de 0,2 Hz.

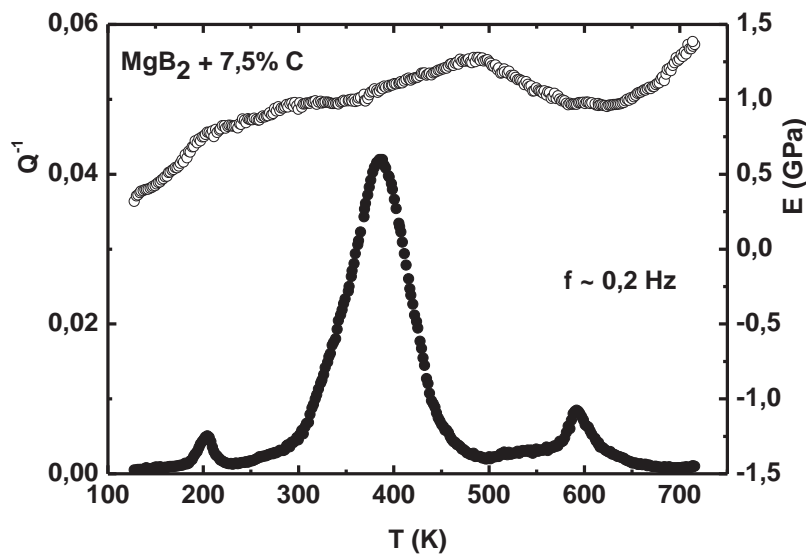
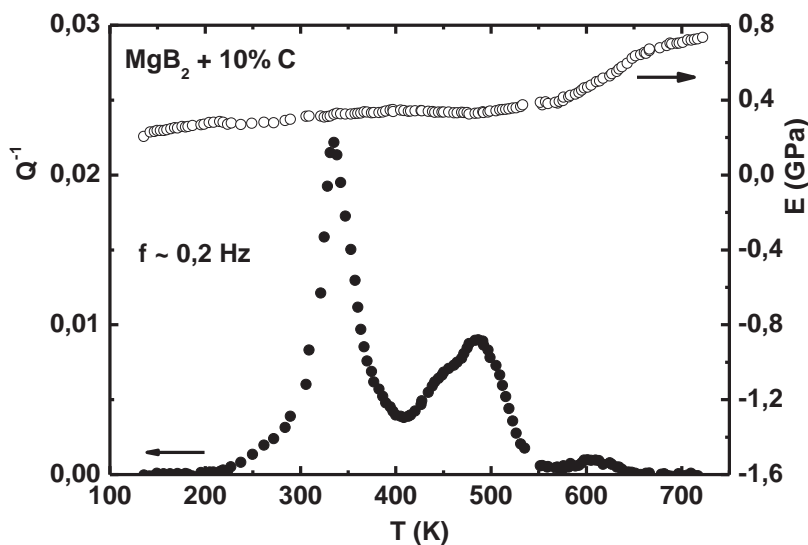


Figura 102 - Espectro anelástico da amostra $MgB_2C\#10$, medido com frequência de 0,2 Hz.



Por intermédio dos espectros anelásticos das amostras com adição de carbono, pode-se observar a existência de três picos, os dois observados anteriormente, P_L e P_M , e um terceiro, localizados em altas temperaturas, denominado P_H . Todos os picos possuem um degrau na curva de frequência mostrando que se trata de processos de relaxação.

As Figuras 103 a 105 mostram as curvas de atrito interno para as amostras de MgB_2 com adição de carbono, objetivando verificar se tais processos são termicamente ativados.

Figura 103 – Espectros de atrito interno para a amostra $\text{MgB}_2\text{B}_4\text{C}\#5$, para as três frequências utilizadas.

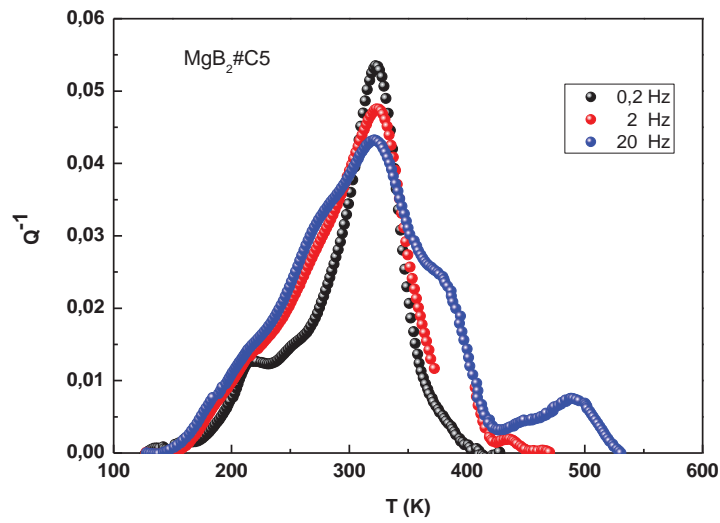


Figura 104 – Espectros de atrito interno para a amostra $\text{MgB}_2\text{C}\#7,5$, para as três frequências utilizadas.

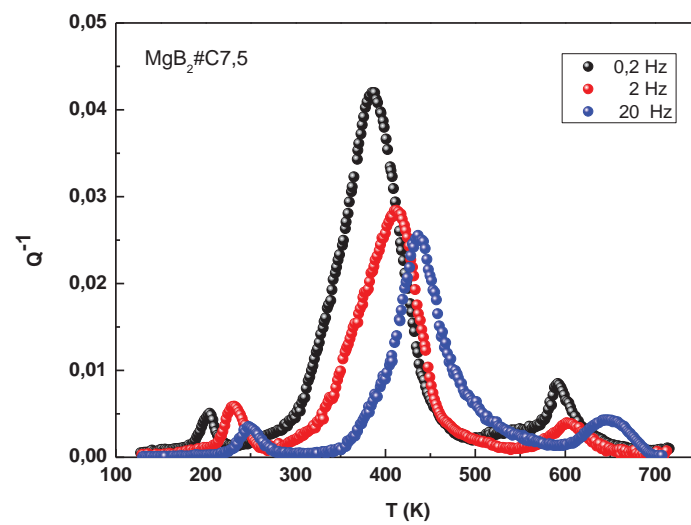
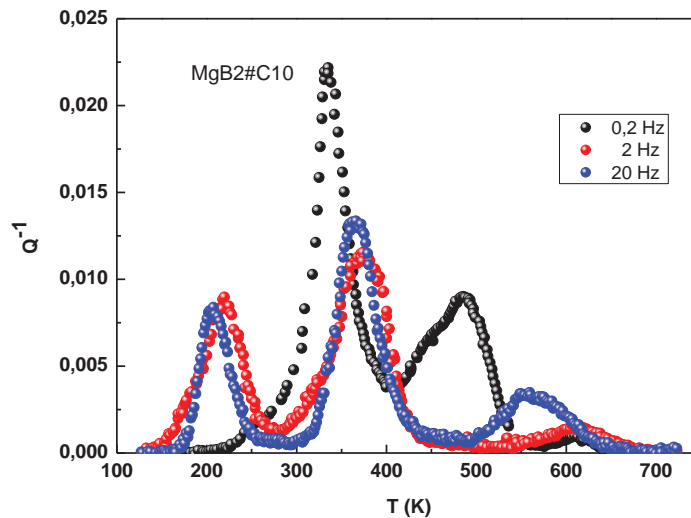


Figura 105 – Espectros de atrito interno para a amostra $MgB_2C\#10$, para as três frequências utilizadas.



Por intermédio dos espectros de atrito interno mostrados na Figura 103 fica claro que o pico de maior intensidade não possui caráter termicamente ativado, já os outros picos estão de difícil interpretação em função de problemas experimentais durante as medidas. Em função de tais problemas, a frequência em função do inverso da temperatura do pico de relaxação é mostrada na Figura 106, somente para a amostra $MgB_2C\#7,5$. Os valores da energia de ativação e tempo de relaxação médio extraídos da regressão linear são mostrados na Tabela 13.

Os valores encontrados para as energias de ativação indicam que as estruturas de relaxação observadas não são processos de relaxação únicos, mas sim a soma de vários processos. Muito provavelmente estes picos estão associados à contribuição de defeitos lineares e pontuais na rede cristalina do MgB_2 .

Figura 106 – Frequência como função da temperatura do pico, para os processo de relaxação observados na amostra $MgB_2C\#7,5$. (a) Processo de relaxação à baixa temperatura (P_L), (b) Processo de relaxação à média temperatura (P_M) e (c) Processo de relaxação à média temperatura (P_M).

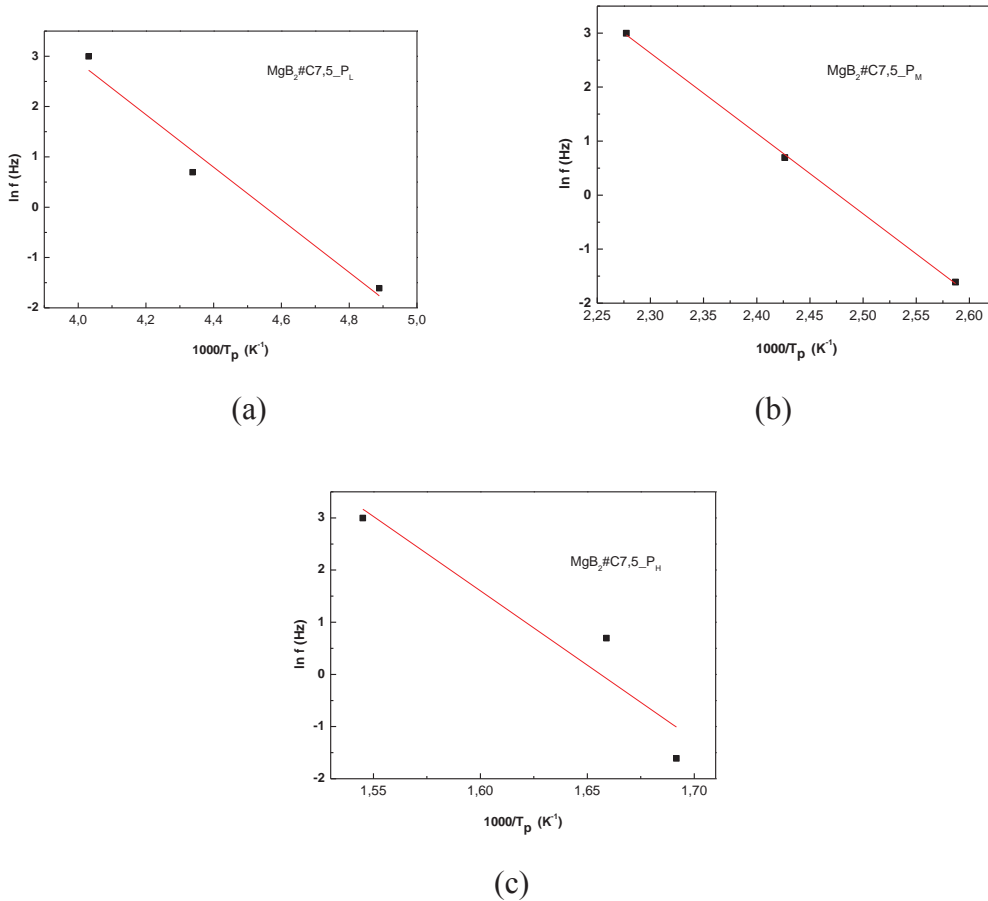


Tabela 13 – Parâmetros de relaxação encontrados para cada processo observado nas amostras $MgB_2C\#7,5$.

Amostra	Pico	H (eV)	τ_0 (s)
$MgB_2C\#7,5$	P_L	0,48	$1,47 \times 10^{-10}$
	P_M	1,31	$3,12 \times 10^{-16}$
	P_H	2,45	$4,08 \times 10^{-21}$

8. CONCLUSÕES

Amostras de MgB_2 foram preparadas utilizando o método PIT *ex-situ*, com auxílio da moagem de alta energia. Todas as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura, medidas magnéticas, medidas elétricas e por fim foi feita a caracterização dos espectros anelásticos por intermédio de análise dinâmico-mecânica (DMA).

As medidas de densidade mostraram que todas as amostras possuem densidade próximas à densidade teórica do MgB_2 , conseqüentemente foi encontrado um baixo nível de porosidade para todas as amostras neste estudo, entretanto a introdução de dopantes a base de carbono no MgB_2 alteram a porosidade das amostras. Observou-se um aumento linear da porosidade das amostras com o aumento da concentração de SiC, já para as adições de carbono e B_4C a porosidade aumenta de forma linear até a concentração de 7,5 %, porém diminui para a amostra com concentração de 10 %.

Os difratogramas de raios X mostram que a fase MgO está presente antes do tratamento térmico, no entanto, após o tratamento térmico foi encontrada uma maior concentração desta fase, mostrando que o Mg é oxidado formando a fase MgO no tratamento térmico. As adições de SiC não se comportam de forma linear quanto a quantização desta fase. O tratamento térmico ocasiona uma redução da fase SiC levando à conclusão de uma possível dissociação de SiC na matriz do MgB_2 . Para as amostras com adição de B_4C ocorre um fenômeno semelhante às adições de SiC, já que com o tratamento térmico há o aumento da fase MgO, e o conseqüente aumento da fase B_4C . A adição mais efetiva da fase volumétrica de B_4C foi na amostra com 7,5 %, mostrando que as demais adições sofreram decomposições na matriz da amostra, atuando como substituições atômicas devido ao excesso de Boro em cada amostra. As amostras com adição de carbono foram as que apresentaram menor fração da fase MgB_2 e uma maior concentração da fase MgO. As variações do parâmetro de rede não foram significativas, levando a crer que houve a substituição parcial dos átomos de boro por carbono na rede cristalina do MgB_2 em pequenas porções, além de um possível aumento de defeitos lineares. O tratamento térmico pode não ter fornecido energia suficiente para uma substituição efetiva dos átomos de carbono nos planos de boro, no entanto, foi

observada uma pequena variação nos parâmetros de rede. Estas variações nos parâmetros de rede reforçam o fato que a adição foi efetiva nas amostras.

As micrografias mostram que as amostras foram bem consolidadas, apresentando baixo nível de porosidade, fato este fundamental para a execução das medidas de espectroscopia mecânica. Foram encontradas as fases espúrias MgO e WC, sendo o primeiro decorrente da oxidação do Mg metálico formando a fase MgO, e o segundo, decorrente do processo de moagem de alta energia. Na amostra pura a fase MgO está bem distribuída pela matriz apresentando diferentes tamanhos, se concentrando tanto na região intragrão como próxima aos contornos de grãos. As amostras com adição de SiC mostram inclusões desta fase bem distribuídas pela matriz, enquanto as inclusões de MgO se concentram em regiões específicas do material. As amostras com adição de B₄C mostram que a fase MgO se encontra na porção intragrão e próximas aos contornos de grãos, dispersas de forma aleatória na matriz MgB₂. As amostras com adição de carbono mostram uma amostra não homogênea quanto à concentração de MgO e de carbono. Muito provavelmente tais fases se encontram apenas em certas regiões da amostra, podendo-se concluir que não houve uma substituição efetiva de boro por carbono. O elemento W encontra-se concentrado em porções restritas de todas as amostras, não ocorrendo uma distribuição uniforme deste elemento pela matriz MgB₂.

As medidas magnéticas mostram que a temperatura crítica (T_c) de cada amostra está intimamente relacionada com a concentração de carbono; ou seja, quanto mais carbono adicionado menor a temperatura crítica de cada amostra. Amostras com alta fração de fase supercondutora apresentam transição do estado normal para o supercondutor bem definidas enquanto as amostras com baixa fração de fase supercondutora apresentam transições largas, ou ausência de transição. As curvas de densidade de corrente crítica apontam que a amostra com 5% de SiC apresenta melhor desempenho, tanto na aplicação de baixos e altos campos magnéticos. A fração supercondutora se mostra um fato essencial para um bom desempenho quanto a aplicação de campos magnéticos, refletindo diretamente nos valores de forças de aprisionamento de vórtices. Todas as amostras com boa simetria quanto às curvas de magnetização mostram forças de aprisionamento de vórtices do tipo *bulk*.

As medidas de resistividade elétrica mostram que a temperatura crítica diminui com a quantidade de carbono adicionada na matriz. A fração supercondutora tem

influência direta quanto aos valores de resistividade elétrica, e a temperatura crítica tem influência direta da fração de fase MgB_2 de cada amostra. Valores mais altos de razão resistividade residual foram encontrados para maiores frações de fase MgB_2 para as amostras com adição de SiC, no entanto, para as amostras com B_4C esta tendência não é linear, predominando a maior quantidade de fração supercondutora quanto ao comportamento nas curvas de resistividade. Quanto às amostras com adição de carbono, seu baixo valor de fração volumétrica supercondutora, baixos valores de razão resistividade residual e altos valores para ΔT_c caracterizaram amostras com baixa homogeneidade.

As medidas de espectroscopia mecânica mostram estruturas de relaxação complexas. Para a amostra pura foi encontrado um único pico (P_M), localizado em torno de 300 K, com energia de ativação de 1,18 eV e tempo de relaxação médio de $6,7 \times 10^{-18}$ s, sendo atribuído ao movimento de contornos de grão da amostra policristalina de MgB_2 . Para as amostras com adição de SiC foram encontrados dois picos (P_L e P_M), com energias de ativação compreendidas na faixa de 0,16 à 5,34 eV e tempo de relaxação médio compreendidos entre $1,16 \times 10^{-24}$ e $2,3 \times 10^{-4}$ s, sendo atribuídos à incorporação de SiC de forma intersticial na rede cristalina do MgB_2 . Para as amostras com adição de B_4C foram encontrados dois picos (P_L e P_M), com energias próximas (variando entre 0,54 e 0,86 eV) e tempo de relaxação médio (variando entre $5,08 \times 10^{-13}$ e $2,94 \times 10^{-7}$ s) sendo atribuídos à migração de Mg pela rede cristalina do MgB_2 . Para as amostras com adição de carbono, foram encontrados picos com energias de ativação compreendidas entre 0,48 e 2,45 eV e tempos de relaxação médios variando entre $4,08 \times 10^{-21}$ e $1,47 \times 10^{-10}$ s, indicando processos de relaxação múltiplos, sendo possível uma investigação por intermédio da soma dos seus constituintes, necessitando uma análise mais profunda para investigar a natureza destes picos.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como prosseguimento deste trabalho poderiam ser feitas mais amostras com diferentes tratamentos térmicos, com o objetivo de investigar o efeito do tratamento térmico nas substituições atômicas de carbono. Além disso, poderiam ser realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão e medidas de dureza para relacionar as propriedades microestruturais das amostras.

Outro estudo interessante poderia ser a preparação das amostras utilizando o método PIT, e relacionar quantidades com excesso e deficiência de Mg com as propriedades anelásticas do MgB_2 . Um estudo complementar poderia ser a introdução de diferentes compostos à base de carbono para investigar as propriedades anelásticas de MgB_2 .

Um estudo envolvendo a Espectroscopia Raman e a investigação das propriedades elásticas pela técnica ultrassônica poderia detalhar com mais precisão as possíveis interações elétron-fonôn na rede cristalina do material, além de relacionar tais propriedades elásticas com a espectroscopia mecânica.

Outro estudo poderia ser efetuado analisando diferentes tempos de moagem de alta energia estudando as interações com diferentes materiais usados para fazer os tubos no método PIT.

10. REFERÊNCIAS

AGATSUMA, K. et al. Properties of MgB_2 superconductor by doping impurity of SiC, graphite, C_{60} and C nano-tube. **IEEE Trans.Appl. Supercond.**, v. 16, n.2, p. 1407-1410, 2006.

BEAN, C .P. Magnetization of Hard Superconductors. **Physical Review Letters**, v.8, n.6, p.250-253, 1962.

BENOIT, W. High-temperature relaxation. **Materials Science and Engineering A**, v.370, p. 12-20, 2002.

BHARATHI, A. Carbon solubility and superconductivity in MgB_2 . **Physica C**. v. 370, p. 211-218, 2002.

BLANTER, M.S. et al. **Internal Friction in Metallic Materials a Handbook**. Berlim: Springer, 2007.

BRANÍCIO, P.S. Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB_2 : Uma Abordagem Didática, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 23, p. 381-390, 2001.

British Standard Superconductivity – Part 2 : Critical Current Measurement – DC critical current of Nb_3Sn composite superconductors **BS EN 61788-2**, 2007.

BUD'KO, S.L et al. Boron isotope effect in superconducting MgB_2 . **Physical Review Letters**. v. 86, p. 1877-1880, 2001.

CAO, B.; BENOIT, W.; SCHALLER, R. **Mechanincs and Mechanisms of Material Damping**. Conshohoecken: ASTM STP, 1997.

CANFIELD, P.C. et al. An overview of basic physical properties of MgB_2 . **Physica C**. v. 385, p. 1-7, 2003.

CARNEIRO, A.A.O. et al. Biomagnetismo: Aspectos Instrumentais e Aplicações, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p.324-338, 2000.

CASSU, S.L.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**. v.28, p.255-263, 2005.

CORDERO, F. et al. Search for incipient lattice instabilities in MgB_2 by anelastic spectroscopy. **Physical Review B**, v. 64, 132503-1-132503-4, 2001.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Amsterdam: Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978

CAVA, R.J et al. The substitutional chemistry of MgB_2 . **Physica C**. v. 385, p. 8-15, 2002.

DA SILVA, L.B.S. **Influência dos perfis de tratamentos térmicos nos processos de difusão, reação e formação de fases em supercondutores nanoestruturados de Nb_3Sn** . 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena.2008.

Data collection of Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001, Copyright ©2001.

Data collection of the Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright© 2001, MgB_2 , card 740982.

DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**. New York: North Holland Publishing Company, 1972.

Density Determination Kit, Operation Instructions, Oahu's Corporation (1997).

DE SILVA, K.S.B. A significant improvement in the superconducting properties of MgB_2 by codoping with graphene and nano-SiC. **Scripta Materialia**.v. 67, p. 802-805, 2012.

DEW-HUGUES.D. Flux pinning mechanisms in type II superconductors. **Philosophical Magazine**, v.30, n.1, p.293-305. 1974.

DEW-HUGUES.D. The role of grain boundaries in determining J_c in high-field high-current superconductors. **Philosophical Magazine B**, v.55. n.4,p459. 1987.

DILEK, T. The magnetic magnetic and structural properties of SiC-doped MgB₂ bulks prepared by the standard ceramic process. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. v. 24, p. 495-497, 2011.

DOU, S.X. Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB₂ superconductor by nanoparticle SiC doping. **Applied Physical Letters**, v. 81, p. 3419, 2002.

DOU, S.X. Superconductivity, critical current density, and flux pinning in MgB₂-x(SiC)_{x/2} superconductor after SiC nanoparticle doping. **Journal of Applied Physics**, v.94,pp. 1850-1856, 2003.

FANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. São Paulo: USP, 1999. 172p. Dissertação - Programa de Pós Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

FIETZ, W.A; WEBB, W.W. Hysteresis in superconductivity alloys – Temperature and Field Dependence of Dislocation Pinning in Niobium Alloys, **Physical. Review** , v.178. n.2. p 657-667, 1969.

FRANK, J.P. **Physical Properties of High Temperature Superconductors IV**. Singapura: World Scientific,1994.

GIMENEZ, J.M.A. **Estudo da Mobilidade de Oxigênio Intersticial em Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+Δ} através de Espectroscopia Mecânica**. São Carlos: USP, 2004. 105p. Dissertação - Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

GIUNCHI,G et al. Analysis of Various Dopants on the MgB₂ Superconducting Properties. **Transactions on Applied Superconductivity**, v.19, p. 2802-2806, 2009.

GORUR, O. et al. Influence of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of MgB₂. **Journal of Physics** , v. 153, p.1-13, 2009.

GRINENKO, V. et al. Superconductivity in porous MgB₂. **Solid State Communications**, v.138, p. 461-465, 2006.

- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Física vol 2**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- HANZECOK, G.; WELLER, M. Analysis of Internal friction spectra caused by snoek type relaxation. **Journal of Less Common Metals**, v.159, p. 269-276, 1990.
- HINKS, D. G., H & JORGENSEN, J.D. The complex nature of superconductivity in MgB₂ as revealed by the reduced total isotope effect. **Nature**, v.411, p.457-460, 2001.
- HOLT, D.B.; JOY.; D.C. **SEM Microcharacterization of Semiconductors**. London: Academic Press, 1989.
- HU, X.S. et al. A study of damping capacities in pure Mg and Mg-Si alloys. **Scripta Materialia**, v.52, p. 1141-1145, 2005.
- HU, X.S. et al. Low frequency capacities and mechanical properties of Mg-Si alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 453, p. 374-379, 2006.
- IVLEVA, T.V et al. Damping in AZ31 ECAP-processed alloy. **Solid State Phenomena**, v.137, p. 181-188, 2008.
- JUNG, C.U. et al. Effects of unreacted Mg impurities on the transport properties of MgB₂. **Physica C**. v. 377, p. 21-25, 2002.
- KÊ, T.S. Experimental Evidence of the Viscous Behavior of Grain Boundaries in Metals. **Physical Review**, v.71, p. 533-541, 1947.
- KESTENBACH, H.J. et al. **Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura**. Curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Carlos, 1994.
- KIM, J.H. et al. Carbohydrate doping to enhance electromagnetic properties. **Applied Physics Letters**, v.89, p. 142505, 2006.
- KIM, K.H.P. et al. Superconducting properties of well-shaped MgB₂ single crystals. **Physical Review B**. v.65, p. 100510-100514, 2002.
- KRAMER, E.J. Scaling laws for flux pinning in hard superconductors. **Journal of Applied Physics**., v.44, n.3. 1360-1370. mar. 1973.

KRAMER, E.J. Summation curves for flux pinning in superconductors. **Journal of Applied Physics**, v.49, n.2. 742--748, fev. 1978.

LAKI, A et al. High temperature anelastic and viscoplastic deformation of fine-grained MgO-doped Al₂O₃. **Acta Materialia**, v. 46, 689-700, 1998.

LAMBRI, O.A.; RIHEMAN, W.; TROJANOVÁ, Z. Mechanical spectroscopy of commercial AZ91 magnesium alloy. **Scripta Materiali**, v.45, p. 1365-1371, 2001.

LEE, S. Crystal growth of MgB₂. **Physica C**. v. 385, p. 31-41, 2003.

LEE, S. et al. Growth structure analysis and anisotropic superconducting properties of MgB₂ single crystals. **Journal of the Physical Society of Japan**. v.70, p.2255-2258, 2001.

LIAO, L. et al. The characteristic of damping peak in Mg-9Al-Si Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v 429, p.163-166, 2007.

LIU, A.Y., LI & KORTUS, J. Beyond Eliashberg superconductivity in MgB₂: anharmonicity, two-phonon scattering, and multiple gaps. **Physical Review Letters**, v. 87, p. 087005-1-087005-4, 2001.

MA, Y.W. et al. Enhanced critical current density of MgB₂ superconductor synthesized in high magnetic fields. **Journal of Applied Physics**, v.45, pp. L493-L496, 2006 .

MCDONALD, J.R. et al. Restriction on the form of relaxation-time distribution functions for thermally activated process. **The Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 345-349, 1962.

MUDGEL, M. et al. Enhanced critical parameters of nanocarbon doped MgB₂ superconductor. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 033904-1-033904-6, 2009.

NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. **Nature** v.410, p. 63-64, 2001.

NOWICK, A.S.; BERRY, B.S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. New York: Academic Press, 1972.

ONNES, K. The resistance of pure mercury at helium temperatures. **Common Physics Laboratory University**, N° 122b, 1911.

OSTERMAN, F.; PUREUR, P. **Supercondutividade**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

OWENS, F.J.; POOLE JR, C.P. **The New Superconductors**. New York-London: Plenum Press, 1996.

PERNER, O. Enhanced critical current density in nanocrystalline mechanically alloyed MgB₂ bulk and Fe sheathed tapes. **IEE Transitions on Applied Superconductivity**. v15, p192-195, 2005.

PEARSON, P.; CALVERT, L.D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2nd ed. Materials Park: ASM, International, 1991.

POGREBYANKOV, A.V. et al. Thickness dependence of the properties of epitaxial MgB₂ thin films grown by hybrid physical-chemical vapor deposition. **Physical Review Letters**. v. 82, p. 4319-4321, 2003.

POOLE JR., C.P.; FARACH, H.A.; CRESWICK, R.J. **Superconductivity**. San Diego: Academic Press, 1995.

PUREUR, P. **Estado Sólido** Porto Alegre: Instituto de Física UFRGS, 2001.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied crystallography**. v.2, p. 65-71, 1969.

RIBEIRO, R.A. et al. Effects of boron purity, Mg stoichiometry and carbon substitution on properties of polycrystalline MgB₂. **Physica C**. v. 385, p. 16-23, 2003.

RODRIGUES JR, et al. Flux pinning optimization of MgB₂ bulk samples prepared using high energy ball milling and addition of TaB₂. **IEE Transitions on Applied Superconductivity**. v.19, p.2791-2801, 2009.

RODRIGUES JR, D. **Estudo da composição de fases nos contornos de grãos supercondutores A-15 e sua influência nas propriedades de transporte**. 1997. Tese

(Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física “ Gleb Wathaghin”, UNICAMP. Campinas. 1997.

RODRIGUEZ-CARVAJAL. Recent advances in magnetic structures by neutron powder diffraction. **Physica B**. v.192. p. 55-69, 1993.

SATO,M.; ISHII, Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. **Journal of Applied Physics**. v.66, p. 983-985, 1989.

SERQUIS, A. et al. Correlated enhancement of H_{c2} and J_c in carbon nanotube doped MgB_2 . **Superconductor Science and Technology**. v. 20, p. L12-L15, 2007.

SCHALLER,R.; FANTOZZI,G.; GREMAUD,G. **Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001 with Applications to Materials Science**. Totton :Trans Tech Publications, 2001.

SILVA, M.R; GRANDINI, C.R. Influence of Heat Treatment on the Anelastic Properties of MgB_2 **Materials Science Forum**. v.660-661, p. 832-836, 2010.

SILVA, M.R. **Estudo das propriedades anelásticas de MgB_2** . Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2009.

SRIKANTH, N.; GUPTA, M. Damping Characterization of monolithic reinforced magnesium using a integrate suspended beam method and a new circle-fit approach. **Physica Status Solidi (a)**. v.193, p.236-245, 2002.

SOLOGUBENKO, A.V. Thermal conductivity of single-crystalline MgB_2 . **Physical Review B**. v. 66, p. 0.14504-014512, 2002.

SURYANARAYAMA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Material Science**. v.46, p.1-184, 2001.

THOMPSON, J.R. et al. High temporal stability of supercurrents in MgB_2 materials. **Superconductor Science and Technology**. v.14.p.L17, 2001.

TROJANOVÁ, Z. et al. Mechanical damping in magnesium prepared by ball milling in médium temperatures region. **Kovove Materialy**, v.46, p.243-248, 2008.

UEDA, S. et al. High critical current properties of MgB₂ bulks prepared by a diffusion method. **Applied Physics Letters**. v. 86, p.1.939071, 2005.

VARGHESE, N. et al. Doping effect of nano-SiC on structural and superconducting properties of MgB₂ bulks prepared by PSIT method in air. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 484, p. 734-738, 2009.

VINOD, K.; VARGHESE, N.; SYAMAPRASAD, U. Superconductivity of MgB₂ in the BCS framework with emphasis on extrinsic effects on critical temperature. **Superconductor Science and Technology**. v. 20, p. R31-R43, 2007.

VINOD, K.; VARGHESE, N.; SYAMAPRASAD, U. Superconductivity of MgB₂ in the BCS framework with emphasis on extrinsic effects on critical temperature. **Superconductor Science and Technology**, v. 20, p. R31-R43, 2007.

WILLIAMS, T.M; LEAK, G.M. High temperature relaxation peaks in cooper and aluminium. **Acta Metallurgica** v.15, p. 1111-1118, 1967.

WILSON, J.A. Reaction of magnesium boride particles in mechanically alloyed, Ti-4Wt%MgB₂. **Journal of Material Science**. v.36, p. 67-75, 2001.

XU, M. et el. MgB₂ superconducting tips for scanning tunneling microscopy study. **Journal of Superconductivity**. v.15, p.303-305, 2002.

XU, H.L. Enhancement of critical current density in graphite doped MgB₂wires. **China Physics Letters**., v. 21, p. 2511-2513, 2004.

XU, M. et al. Anisotropy of superconductivity from MgB₂ single crystals. **Applied Physical Letters**. v. 79, p. 2779-2781, 2001.

YAMADA, H. et al. Effect of aromatic hydroncarbon addition on in situ powder-in-tube processed MgB₂ tapes. **Superconductor Science and Technology**. v. 19, pp. 175-177, 2006.

YAMAMOTO, A. et al. Universal relationship between crystallinity and iversibility field of MgB_2 . **Applied Physics Letters**. v. 86, p. 1.937991, 2005.

YAMAMOTO, A. et al. Effects of B_4C doping on critical current properties of MgB_2 superconductor. **Supercond. Sci. Technol.**, v.18, pp. 1323-1328, 2005

ZENER, C. **Elasticity and Anelasticity of Materials**. New York: Academic Press, 1941.

ZHANG, Y.B. et al. In situ sinthesys and current-carrying characteristics of superconducting MgB_2 - B_4C composites with MgB_2 fractions ranging from 18% to 85%. **Superconductor Science and Technology**. v.25, p. 095003, 2012.

ZHAO, Y. et al. Improved irreversibility behavior and critical current density in- MgB_2 diamond nanocomposites. **Applied Physics Letters**. v.83, p. 1.1606884, 2003.