

Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”
Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais

Alcir Laerte Tanck Rocha

**INVESTIGAÇÃO COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS
DO DIBORETO DE MAGNÉSIO DOPADO COM COMPOSTOS DE
CARBONO**

**Bauru
2009**

Alcir Laerte Tanck Rocha

INVESTIGAÇÃO COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS DO DIBORETO DE MAGNÉSIO DOPADO COM
COMPOSTOS DE CARBONO

Trabalho de Dissertação apresentado à
Universidade Estadual Paulista “Julio de
Mesquita Filho” – curso de Mestrado, como
requisito à obtenção do título de Mestre em
Ciência e Tecnologia dos Materiais sob a
orientação da Professora Doutora Dayse
lara dos Santos.

Bauru

2009

Rocha, Alcir Laerte Tanck.

Investigação comparativa das propriedades estruturais do diboreto de magnésio dopado com compostos de carbono / Alcir Laerte Tanck Rocha, 2009. 112 f. il.

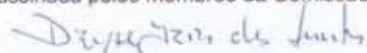
Orientador: Dayse Iara dos Santos

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

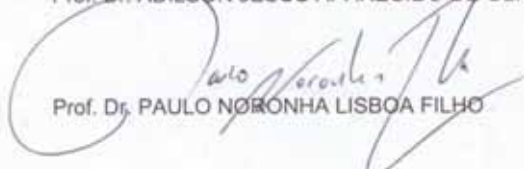
1. Intermetálico. 2. MgB₂. 3. Supercondutor. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE ALCIR LAERTE TANCK ROCHA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de agosto do ano de 2009, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de ALCIR LAERTE TANCK ROCHA, intitulado "INVESTIGAÇÃO COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO DIBORETO DE MAGNÉSIO DOPADO COM COMPOSTOS DE CARBONO". 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.


Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS


Prof. Dr. ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Dedico este trabalho aos meus pais
Alcides e Clair e aos meus irmãos
Junior e Ingrid.

AGRADECIMENTOS

À professora doutora Dayse Iara dos Santos, pela compreensão, orientação e paciência que me fizeram concluir este trabalho.

Aos meus amigos que em momentos difíceis me deram aquela força para continuar a jornada.

A todos os professores, funcionários da Faculdade de Ciências de Bauru, que de maneira direta ou indiretamente, colaboraram para a conclusão deste trabalho.

As empresas, faculdades e escolas que colaboram para este trabalho:

Polimáquinas Indústria e Comércio Ltda.

Grupo Rima – Divisão de Magnésio

Treibacher Schleifmittel Brasil – Ltda.

Mucambo - Divisão Mapa Professional

U. S. Borax Inc.

Unitep – Universidade Teles Pires

Escola Estadual Ernesto Monte

Unesp – Universidade Estadual Paulista

“Thanks God!”

“What we know, is just a drop, what we do not know is an ocean.”

Isaac Newton

Resumo

O intermetálico diboreto de magnésio passou a ser um material intensamente estudado a partir de 2001, quando nele encontrou-se a propriedade de supercondução de corrente elétrica. Embora sua transição seja em temperatura relativamente baixa, próximo de 40 K, é grande o interesse comercial neste material devido à provável simplicidade da cinética de reação e à maneira direta e barata de processamento. Partindo de pós precursores ultrafinos de boa qualidade a formação da fase MgB_2 parece ocorrer em apenas alguns minutos em temperatura relativamente baixa ($650^{\circ}C$). Sob este ponto de vista, este material é considerado bastante atrativo comercialmente, quando comparado aos supercondutores cerâmicos cujo processamento é muito mais complexo. Entretanto, suas propriedades supercondutoras, assim como nas cerâmicas, dependem da sua microestrutura e, portanto da cinética de formação da fase supercondutora. Além disto, com o objetivo de ampliar a densidade de corrente elétrica sob campos magnéticos cada vez mais altos, tem-se utilizado artifícios tais como a adição de diversos compostos geradores de centros de aprisionamento de fluxo magnético. Entre eles figuram o SiC e o silicone, formados por elementos que podem substituir um dos átomos do composto supercondutor, ou que apenas geram defeitos intersticiais. Neste trabalho, investigou-se a influência das adições de alguns compostos de carbono na formação da fase MgB_2 , assim como a determinação de alguns aspectos das microestruturas obtidas. Estudou-se também as mudanças na cinética de formação da fase devido à diferente granulação do precursor de magnésio. Os dados obtidos por DRX, ATD/TG, BET e técnicas de medidas magnéticas indicaram que um novo composto testado (gasolina azul) poderá apresentar características vantajosas com relação a outras adições mais conhecidas.

Palavras chaves: Intermetálico, MgB_2 , Supercondutor, Dopagem SiC, Dopagem Silicone, Dopagem Gasolina Azul, Cinética de Formação de Fase, Microestrutura, Medidas Magnéticas.

ABSTRACT

The intermetallic magnesium diboride has become the object of many studies since it was found to be a superconducting material, in 2001. Although it shows a relatively low critical temperature, it presents very interesting points, like the simplicity of the formation of a binary compound and non-expensive precursor powders. Starting from ultrafine quality precursor powders the formation of MgB₂ phase seems to occur in a few minutes at low temperature (650°C), what is considered commercially quite attractive when compared to complicated ceramic superconductors. Nevertheless, its superconducting properties, as well as the ceramics, depend on its microstructure and, consequently on the kinetics of formation of the superconducting phase. Besides that, with the aim of enlarging the critical current density under higher magnetic fields, the addition of several compounds has been used in order to generate pinning centers. Silicon carbide and silicon oil are cited among the most used additions, which act like substitutional or interstitial impurities and defects generators. In this work, the influence of the addition of a few carbon compounds on the MgB₂ phase formation was investigated, as well as the determination of a few structural parameters of the obtained materials. It was also studied the changes in the phase formation kinetics due to different magnesium precursor granulation. The XRD, DTA/TGA and magnetic measurements results indicated that the addition of a new compound (petrol) may present advantages compared to the additions already found in literature.

Key words: Intermetallic, MgB₂, Superconductor, SiC doping, Silicone doping, Petrol doping, Kinetics of Phase Formation, Microstructure, Magnetic Measurements.

LISTA DE FIGURAS

1.1: Sinterização de um sistema de duas partículas esféricas.	10
1.2: Diamagnetismo perfeito, onde λ é a profundidade de penetração do campo (TINKHAM, 2004).	14
1.3: Curva da magnetização induzida no interior do supercondutor em função do campo aplicado para supercondutores Tipo 1 e Tipo 2 (Kittel, 1978).	16
1.4: Curva característica dos pontos críticos (T_c)(J_c)(H_c) (NARLIKAR, 2004).	17
1.5: Estrutura cristalina do MgB_2 , $a=3.045\text{\AA}$; $c\sim 3.5\text{\AA}$ (NARLIKAR, 2004).	18
1.6: Superfície de Fermi do MgB_2 (nuvem de elétrons).	19
1.7: Diagrama de fase do MgB_2 (KARPINSKI, 2004).	21
1.8: Curvas da densidade de corrente crítica (J_c) em altos campos magnéticos do MgB_2 puro e dopado com SiC (DOU, 2002).	22
2.1: Tipos de cadinho TG, DTA, DSC (BROWN, 2001).	27
2.2: Representação esquemática da Lei de Bragg.	28
2.3: Difratoograma característico do MgB_2 (NAGAMATSU, 2001).	29
2.4: Isotermas propostas por BDDT (RODELLA, 2001).	31
2.5: Curvas de histerese em isotermas de adsorção (RODELLA, 2001).	32
2.6: Esquema do Squid (QUANTUM, 2009).	36
2.7: Gráfico da susceptibilidade magnética. (BRINKMAN, 2007).	37
2.8: Ciclos de histerese do MgB_2 (CARDWELL, 2003).	38
2.9: Gráfico da densidade de corrente em função do campo aplicado para amostras puras e dopadas com PVA (VAJPAYEE, 2007).	39
3.1: Caixa seca com atmosfera inerte. À direita, visão do seu interior.	41
3.2: Tubos de aço inoxidável de dois comprimentos: 20 mm e 35 mm.	42
3.3: Acessórios para prensagem em atmosfera inerte.	42

3.4: Forno cilíndrico utilizado para a preparação do diboreto de magnésio.	43
3.5: Desbaste dos tubos de aço inox contendo as amostras	44
3.6: Remoção de amostra por meio de serra de baixa velocidade.	44
3.7: Tubos contendo as amostras preparadas a 900 °C.	45
4.1: Microscopia ótica das amostras sinterizadas a 650 °C por 60 min: (0)MgB ₂ puro; (1)Óleo de silicone; (2) Gasolina azul e (3)Carbeto de silício.	47
4.2: Microscopia ótica das amostras sinterizadas a 900 °C por 60 min: (0) MgB ₂ puro; (1) Óleo de silicone; (2) Gasolina Azul.	47
4.3: Análise térmica diferencial dos flocos de Mg e da mistura Mg+2B com flocos de Mg.	50
4.4: Análise termogravimétrica dos flocos de Mg e da mistura Mg+2B com flocos de Mg.	50
4.5: Análise térmica diferencial das misturas Mg+2B preparadas com Mg floculado e com Mg nanoparticulado.	52
4.6: Análise termogravimétrica das misturas Mg+2B preparadas com Mg floculado e com Mg nanoparticulado.	52
4.7: Análise térmica diferencial das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg nanoparticulado.	54
4.8: Análise termogravimétrica das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg nanoparticulado.	54
4.9: Análise térmica diferencial das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg Floculado.	56
4.10: Análise termogravimétrica das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg floculado.	56

4.11: Difratograma de raios X do magnésio precursor.	59
4.12: Difratograma de raios X do boro amorfo utilizado como precursor.	60
4.13: Difratograma de raios X da amostra sem adição de dopante obtida com tratamento de 650°C.	61
4.14: Difratograma de raios X da amostra com adição de SiC obtida com tratamento de 650°C	62
4.15: Difratograma de raios X da amostra com adição de óleo de silicone obtida com tratamento de 650°C.	63
4.16: Difratograma de raios X da amostra com adição de gasolina azul obtida com tratamento de 650°C	64
4.17: Difratograma de raios X da amostra sem adição de dopante obtida com tratamento de 900°C.	65
4.18: Difratograma de raios X da amostra com adição de SiC obtida com tratamento posterior de 900 °C.	66
4.19: Difratograma de raios X da amostra com adição de óleo de silicone obtida com tratamento de 900°C.	67
4.20: Difratograma de raios X da amostra com adição de gasolina azul obtida com tratamento de 900°C	68
4.21: Curvas de histerese obtidas para as amostras preparadas a 900 °C.	70
4.22: Distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas a 900 °C.	71
4.23: (a) MEV do Mg nanoparticulado; (b) MEV do MgB ₂ (c) MEV região ampliada do MgB ₂ (YAN, 2007).	73
4.24: Susceptibilidade magnética obtida para o MgB ₂ puro e o dopado com gasolina azul a 900°C.	75

4.25: Curvas de susceptibilidade magnética encontrada por Awana et al em amostras dopadas com SiC e C. (AWANA, 2007).	76
4.26: Medidas magnéticas obtidas para o MgB ₂ sem adição e o contendo Gasolina Azul (20K).	77
4.27: Curvas de densidade de corrente crítica para pastilhas de MgB ₂ dopadas com diferentes proporções em peso de SiC (AWANA, 2007).	78
4.28: Força de aprisionamento de fluxo magnético calculado para as amostras preparadas.	80
4.29: Força de aprisionamento normalizada pelo valor máximo: (a) das amostras sinterizadas e, (b) das amostras estudadas por Awana et al.	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	3
1.2. PROCESSAMENTO DO INTERMETÁLICO	5
1.3. SINTERIZAÇÃO	6
1.4. SUPERCONDUTIVIDADE	13
1.4.1. SUPERCONDUTORES TIPO 1 E DO TIPO 2	15
1.5. DIBORETO DE MAGNÉSIO	18
1.5.1. ESTRUTURAS CRISTALINA E ELETRÔNICA	18
1.5.2. PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO	20
1.5.3. ADIÇÃO DE COMPOSTOS NO MgB₂	21
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
2.1. ANÁLISES TÉRMICAS	25
2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	27
2.3. CARACTERIZAÇÃO POR ADSORÇÃO DE N₂ (BET)	30
2.3.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E CURVAS DE HISTERESE	30
2.3.2. ÁREA SUPERFICIAL	33
2.3.3. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS	34
2.4. MEDIDAS MAGNÉTICAS	35
3. EXPERIMENTAL	40
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	40

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS	46
4.2. ANÁLISES TÉRMICAS	48
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	58
4.3.1. PÓS PRECURSORES	59
4.3.2. AMOSTRAS OBTIDAS COM TRATAMENTO DE 650 °C	61
4.3.3. AMOSTRAS OBTIDAS COM TRATAMENTO DE 900 °C	65
4.4. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE N₂ (BET)	69
4.5. MEDIDAS MAGNÉTICAS	74
4.5.1. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	74
4.5.2. DENSIDADE DE CORRENTE	76
5. CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS	86
APÊNDICE A – CONVERSÕES	92
APÊNDICE B – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS	93

1. INTRODUÇÃO

A descoberta da supercondutividade no intermetálico binário MgB_2 , (NAGAMATSU, 2001), com temperatura crítica em torno de 39K, quase o dobro dos supercondutores intermetálicos tradicionais como Nb_3Ge ($T_c = 23,2 \text{ K}$), deu origem a intensas investigações que identificassem o mecanismo e justificassem as suas propriedades supercondutoras em tal temperatura (NARLIKAR, 2004). De fato, o estudo dos mecanismos da supercondutividade haviam sido retomados a partir de fins de 1986, quando descobriu-se uma nova classe de supercondutores, os cupratos, os quais são chamados supercondutores de alta temperatura crítica, temperatura esta acima daquela prevista pelas teorias conhecidas até então. No entanto o diboreto de magnésio não pertence à família dos cupratos e nem tampouco se comporta como os intermetálicos supercondutores conhecidos anteriormente, pois apresenta temperatura crítica superior a estes.

O interesse neste material não é apenas científico, mas também tecnológico. Conforme afirma Canfield et al. (CANFIELD, 2007), quando comparados aos supercondutores de óxidos cupratos ($\text{YBaCuO}/\text{BiSrCaCuO}/\text{TlBaCaCuO}$), observa-se que o diboreto apresenta simplicidade química e, conseqüentemente, deveria apresentar melhor controle microestrutural e mais facilidade de reprodutibilidade das propriedades do material fabricado. Entretanto, dois principais obstáculos devem ser ultrapassados para a sua ampla aplicação: a limitada densidade de corrente crítica (J_c) quando submetido a altos campos magnéticos e sua alta porosidade proveniente do processamento a partir do magnésio, o qual funde e volatiliza acima de 650°C . Sua característica frágil e quebradiça chega a ser semelhante aos dos supercondutores cerâmicos de alta temperatura.

De acordo com Vinod et al. (VINOD, 2007), o diboreto de magnésio é de grande importância comercial por possuir baixa densidade de massa, que é de $2,6 \text{ g/cm}^3$, o que é muito mais baixa do que os fios condutores tradicionais.

A fim de aprimorar a densidade destes materiais, que chegam a ser obtidos normalmente com a metade da sua densidade teórica, alguns pesquisadores utilizam o processo (HIP – “High Isostatic Pressure”), no qual as peças são fabricadas sob alta pressão durante o tratamento térmico. Estas apresentam uma densidade de massa próxima da teórica e, portanto, uma microestrutura não porosa (HISCHHORN, 1969). Porém, este processo é de alto custo e utilizado apenas para obtenção de peças de pequenas dimensões.

Além do aperfeiçoamento das características microestruturais, a outra linha de estudo que tem o objetivo de ampliação da capacidade de corrente elétrica sob altos campos magnéticos também tem sido bastante desenvolvida. Um dos artifícios utilizados para isso é a adição, durante a síntese do MgB_2 , de compostos baseados principalmente em carbono, que geram defeitos, além daqueles presentes no contorno de grãos, responsáveis pelo aprisionamento de fluxo magnético. Por exemplo, muitos avanços foram alcançados utilizando a adição de SiC, tais como o aumento de praticamente uma ordem de grandeza em J_c , além de significativas elevações do campo magnético possível de ser submetido (Dou, 2002). Ainda segundo Dou et al. (Dou, 2007), a utilização de novos dopantes no MgB_2 podem trazer esclarecimentos para a própria questão dos mecanismos que determinam as propriedades supercondutoras deste material.

Desta forma, espera-se que estudos sobre a cinética de formação da fase supercondutora e os efeitos da adição de compostos estranhos à matriz sobre a sua microestrutura, ou textura, possam trazer alguns esclarecimentos sobre como obter

este material com densidades mais próximas da esperada teoricamente sem, entretanto, apresentar limitações como àquelas observadas na técnica de HIP.

1.1. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

De acordo com W. D. Callister Jr. (Callister, 1994), um composto intermetálico é aquele formado por dois metais e possui uma fórmula química distinta. Supõe-se que, em um diagrama de fase, o intermetálico aparece como uma fase intermediária que existe em uma região estreita de composição, enquanto a solução sólida ocupa larga região do diagrama na qual a proporção do soluto varia em relação ao solvente. Diferentemente do intermetálico, no diagrama de fase a solução sólida pode ser constituída de um metal A, em maior proporção (solvente), e um metal B (soluto). O componente B pode ser considerado uma impureza substitucional ou intersticial, dependendo da solubilidade ou da compatibilidade entre os dois metais. Neste caso o material não é descrito por uma fórmula química, mas sim pela proporção (% em peso ou % mol) de cada metal formador da solução.

Os compostos do tipo intermetálico são geralmente quebradiços e de alta temperatura de fusão. Apresentam aspecto e propriedades entre aquelas da cerâmica e do metal. Além disto, podem apresentar propriedades magnéticas, químicas ou supercondutoras resultante de características de ordenamento próprias e de ligações mistas tal como ligações metálica e iônica ou metálica e covalente (WESTBROOK et al. 1995).

As propriedades do intermetálico, em alguns casos, não são desejáveis, tais como nos processos de soldagem, quando fases intermetálicas devem ser evitadas, pois normalmente são quebradiças e formam juntas não estáveis mecanicamente.

Entretanto, atualmente os materiais intermetálicos são comercialmente muito interessantes devido ao fato de possuírem propriedades diferenciadas do metal puro. Por exemplo, o CuAl_2 , o duralumínio, apresenta maior resistência mecânica que cada um dos metais de sua composição. Outro caso é encontrado na camada exterior presente na maioria dos talheres de cozinha, e que é composta do intermetálico Cr_3Pt , o qual aumenta a dureza e permite a conservação dos mesmos durante muito tempo. O níquel e o alumínio formam o composto intermetálico Ni_3Al , que é um componente importante para turbina de motores a jato, devido a sua resistência e baixa densidade. O composto Co_5Sm é utilizado como ímã permanente em falantes sonoros devido a sua grande força magnética por unidade de massa.

Considerando as suas propriedades supercondutoras, pode-se comparar o diboreto de magnésio aos supercondutores intermetálicos conhecidos anteriormente ao final da década de 80, tais como o Nb_3Ge , o Nb_3Ga e o Nb_3Sn , os quais apresentam: a transição para o estado supercondutor em temperaturas próximas de 20 K e necessitam de métodos sofisticados de preparação para a obtenção na proporção estequiométrica desejada. Estes costumam apresentar diferentes fases estruturais e problemas de reprodutibilidade de T_c devido à instabilidade do material.

1.2. PROCESSAMENTO DO INTERMETÁLICO

O processamento destes materiais pode ser realizado de diversas maneiras dependendo do formato final desejado e de sua aplicação. Os metais de alta temperatura de fusão são dificilmente feitos por “casting”, ou seja, fundição. Por esta razão métodos baseados na metalurgia do pó são bastante utilizados. Este método consiste na compactação dos pós precursores seguido de tratamento térmico em condições favoráveis a formação do composto desejado. As reações de formação dos compostos se dão em geral no estado sólido durante o processo de sinterização (ou densificação) do material submetendo-o a condições de temperatura, tempo e atmosfera adequadas e controladas para que ocorram as transformações (nucleação e crescimento da fase desejada).

As principais vantagens deste processo são as possibilidades de obter uma peça com uma boa homogeneidade microestrutural, utilizando pouca matéria prima e um bom controle da composição química do material. As desvantagens são que é preciso determinar o formato e a granulação apropriados das matérias primas. Além disto, a mistura dos pós neste processamento é um parâmetro crítico, e a porosidade nem sempre pode ser eliminada, o que prejudica as propriedades do material em questão (CALLISTER, 1994).

Outros métodos podem ser utilizados tal como a prensagem isostática a quente (HIP), que é um processo na qual a pressão e temperatura são extremamente elevadas, e controladas sobre toda superfície do material. A amostra é colocada no interior de um recipiente pressurizado com um fluido, geralmente um gás inerte como hélio ou argônio. A função do fluido é aplicar uma pressão elevada e uniforme sobre

toda a superfície da amostra. Este método HIP permite a sinterização a altas pressões e temperaturas, produzindo uma amostra densa com boas propriedades mecânicas e muito pouca porosidade. Entretanto, o custo deste processamento pode inviabilizar a produção de tais amostras em larga escala. (HISCHHORN, 1969).

1.3. SINTERIZAÇÃO

Os fenômenos que ocorrem durante a sinterização estão sendo estudados há décadas e vários modelos são conhecidos, alguns dos quais são até mesmo conflitantes. Os fenômenos iniciais de ligação entre as partículas são acompanhados pelo fechamento dos poros, cristalização e crescimento do grão. A sinterização é na realidade, tipicamente um processo de difusão no estado sólido.

Na primeira fase do aquecimento, aumenta o contato entre as partículas, resultando, já nesta fase, prováveis mudanças dimensionais e alteração da geometria interna do compactado. Outras mudanças consistem no arredondamento e esferoidização da estrutura porosa e na modificação da microestrutura do material. A presença de uma fase líquida na sinterização favorece a ligação das partículas metálicas entre si e diminui a porosidade do material.

Os mecanismos de transporte e difusão não são tão simples, mesmo quando se considera um modelo simples de apenas duas esferas e não podem ser aplicados a modelos mais complexos que apresenta grande número de partículas. Neste modelo de duas esferas, verifica-se a formação de um pescoço, em consequência da ligação inicial.

Um sistema de duas esferas é dito monofásico quando estas são de um mesmo material. Este tipo de sistema, logicamente, sinteriza com mais facilidade, uma vez que reações entre constituintes estão descartadas e este é o principal elemento complicador. Supondo-se que não existe qualquer reação entre o sinterizante e a atmosfera, ou que esta reação é desprezível em termos de variação de energia livre, obtém-se o sistema para o qual a teoria de sinterização é mais bem aplicada.

Os modelos tentam descrever o processo através de relações matemáticas entre a contração (ou variação de volume ou densidade) que ocorre no corpo sinterizante, e as propriedades do material, o tempo e a temperatura do tratamento. A estrutura da teoria de sinterização por fase sólida é composta por duas premissas básicas, que são: (a) a força motriz do processo é a diminuição da energia superficial livre, via diminuição da superfície e (b) para que isto ocorra é necessário o deslocamento de matéria que sairá das partículas em direção à porosidade, preenchendo-a. Existem ainda considerações simplificadoras do modelo como, por exemplo: as partículas são perfeitamente esféricas, têm o mesmo tamanho e estão arranjadas regularmente no espaço.

Os modelos geralmente supõem a formação de uma ligação entre duas partículas em contato, chamada de pescoço, conforme Fig. 1.1, cuja formação e crescimento levam à redução da energia superficial. O modelo matemático relaciona a taxa de crescimento deste pescoço à taxa de material transportado.

A variação de energia sofrida por um sistema de dois componentes separados por uma interface (no caso, partícula e poro) que altera essa interface é dada por:

$$\epsilon = \Gamma = \Gamma_v + \Gamma_s \quad (1.1)$$

Onde Γ_s é o trabalho envolvido na mudança da área interfacial e Γ_v é o trabalho associado à correspondente mudança de volume, onde $\Delta\epsilon$ é a energia interfacial.

O desenvolvimento desta expressão culmina na conhecida equação de Laplace, onde ΔP , a diferença de pressão dos dois lados da interface, é dado por:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

Onde R_1 e R_2 são os raios principais de curvatura da interface e γ a tensão superficial.

Esta é a equação básica que descreve o transporte de material através dos diversos mecanismos possíveis (CHIAVERNARI, 2001). Para os metais, o transporte de matéria é considerado ocorrer por difusão de vacâncias, predominantemente. A concentração de vacâncias está associada ao seu potencial químico e este com a diferença de pressão através da interface. A equação de Gibbs-Thomson-Freundlich relaciona a diferença de concentração de vacâncias entre uma superfície curva e uma superfície plana (representada, por exemplo, pelo contorno de grão ou a superfície externa da partícula, de menor curvatura que o pescoço) à tensão superficial e aos raios principais de curvatura da superfície:

$$C_0 - C = \frac{C_0 M \gamma}{RT} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.3)$$

Onde C e C_0 são as concentrações de vacâncias nas superfícies curva e plana, respectivamente, M , o volume molar das vacâncias e R a constante universal dos gases. A concentração de vacâncias em superfícies curvas é maior que em planas. Devido a este gradiente de concentração, as vacâncias migram da região do pescoço para outras regiões com menor concentração, ou, equivalentemente, átomos difundem de várias regiões da partícula (a superfície e o contorno de grão) para o pescoço, fazendo-o crescer.

Adotando-se certa geometria para o pescoço, é possível determinar o gradiente de concentração de vacâncias. Conhecendo-se a difusividade das vacâncias através dos diversos caminhos de difusão (volume, superfície e contorno de grão) e aplicando-se a equação de difusão, pode-se então determinar a taxa de transferência de matéria para a região do pescoço. A Fig. 1.1(a) esquematiza a difusão atômica de diversas fontes, através de vários caminhos, enquanto a Fig. 1.1(b) ilustra a configuração de partículas com um pescoço crescido e seus parâmetros característicos.

Os átomos que saem da superfície não provocam aproximação dos centros das duas partículas, apenas modifica o perfil destas. Já, se os átomos saem da região do contorno de grão, pode ocorrer aproximação de centros. Isto só ocorre se houver eliminação de vacâncias, ou seja, o contorno de grão atua como sumidouro de vacâncias. Isto é o que acontece de fato.

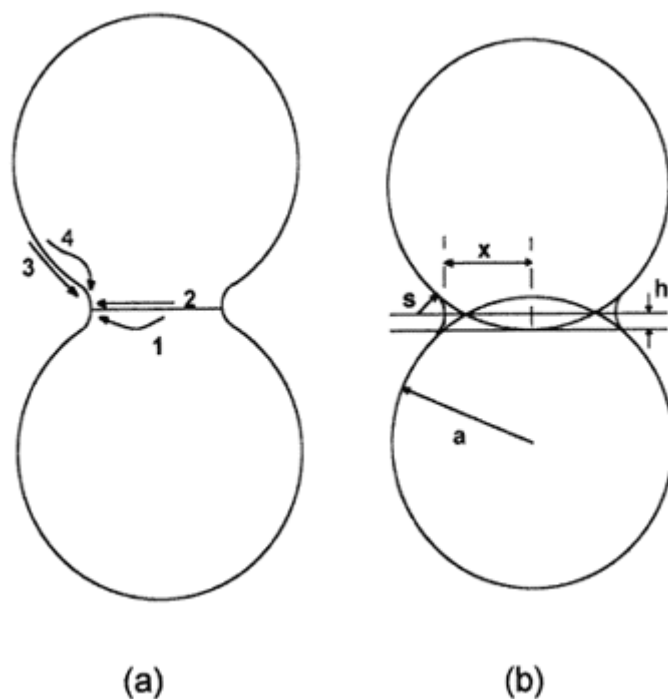


Figura 1.1: Sinterização de um sistema de duas partículas esféricas. (a) crescimento de pescoço e mecanismos de difusão: (1) do contorno de grão, por volume; (2) do contorno de grão, pelo contorno de grão; (3) da superfície, pela superfície e (4) da superfície, pelo volume. (b) crescimento de pescoço com aproximação de centro e parâmetros representativos: a é o raio da partícula; h o parâmetro de aproximação; x e s , os raios principais de curvatura do pescoço.

Admitindo que as partículas sejam esferas de mesmo tamanho, arranjadas regularmente (um arranjo cúbico simples, por exemplo) e que não se movem relativamente, ou seja, não sai de suas posições originais, então a contração do conjunto de partículas pode ser determinada através da aproximação de centros, denotado como h na Figura 1.1(b). O problema agora se resume a determinar como cresce o pescoço, qual a contribuição para o crescimento de pescoço dos mecanismos de difusão que produzem aproximação de centro e o quanto deste material difundido é retirado de seus locais de origem.

Da Figura 1.1(b), pode-se ver, por construção, que a contração sofrida por um conjunto de n ($n \gg 1$) partículas dispostas uma ao lado da outra, seguindo uma linha reta é dada por:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(n-1)2h}{n2a} \cong \frac{h}{a} \quad (1.4)$$

O volume do pescoço é o volume da região de interseção entre as partículas (que é igual ao volume de material difundido de seu contorno de grão) mais o volume de material difundido desde a superfície das partículas. Existem diversas geometrias adotadas para o pescoço, cada qual envolvendo um erro. Uma delas dá que $h/a=2x/4(2a)$. Isto significa que, medindo a evolução do raio do pescoço, consegue-se determinar a contração do conjunto de partículas. Considerando agora as particularidades de cada caminho de difusão, chega-se a uma relação geral que descreve a contração, do tipo:

$$\left(\frac{h}{a}\right)^{\frac{n}{2}} = \frac{C}{2^n a^m} t \quad (1.5)$$

Onde n e m são expoentes relacionados ao caminho de difusão, C constante que envolve as propriedades do material e t é o tempo.

Como os átomos difundem através de todos os mecanismos simultaneamente, o pescoço sofre influência de todos eles. A taxa de variação do raio do pescoço é, portanto, melhor escrita como:

$$\frac{dx}{dt} = C_s f(x) s + C_v f(x) v + C_g f(x) G \quad (1.6)$$

Onde os coeficientes guardam as propriedades do material e as difusividades. As funções $f(x)$ representam as relações dos caminhos de difusão com os aspectos

dimensionais. A contabilidade da contribuição de cada tipo de caminho de difusão para a taxa de crescimento do pescoço levou à criação dos chamados diagramas de sinterização. Diagramas de sinterização são planos, tendo como eixos a temperatura e o raio relativo do pescoço. Este plano é dividido em áreas em que o determinado mecanismo de difusão domina sobre os demais, no sentido que contribui no transporte de mais material. Estas áreas de domínio estão limitadas por fronteiras nas quais, os mecanismos adjacentes contribuem igualmente na quantidade de material transportado.

A sinterização é geralmente dividida em etapas que caracterizam seu desenvolvimento. São três as etapas: a etapa inicial, representada pela formação e crescimento de pescoço, até o momento em que estes começam a sofrer interferência um dos outros; a etapa intermediária, que vai daí até quando os poros começam a tornar-se isolados; e a terceira etapa, representada pelo fechamento da porosidade já isolada. As equações apresentadas, entretanto, são válidas apenas para a primeira etapa de sinterização. As demais etapas necessitam de outro modelo. Todos aproximam a estrutura sinterizante como composta por poros cilíndricos e esféricos para as etapas intermediária e final, respectivamente.

Todas as teorias sejam de duas, três ou múltiplas esferas podem considerar que na sinterização ocorrem: ligação inicial entre partículas e formação de um pescoço, crescimento do pescoço, fechamento dos canais que interligam os poros, arredondamento dos poros, contração dos poros ou densificação e crescimento eventual dos poros (KINGSTON, 1951).

O modelo de sinterização conforme mostrado acima descreve aproximadamente o que ocorre na sinterização do material estudado neste trabalho, quando este é preparado em temperaturas abaixo do ponto de fusão do magnésio. A partir da fusão

deste metal a 650°C, passa-se a ter um sistema constituído de uma fase líquida e outra sólida. Processo este que poderá envolver outros parâmetros e dependerá da difusão de partículas sólidas no interior de uma fase líquida.

1.4. SUPERCONDUTIVIDADE

Uma vez que, neste trabalho serão também enfocadas as características supercondutoras dos materiais preparados, serão apresentadas nos itens abaixo algumas considerações sobre este tipo de propriedade.

Os materiais supercondutores são assim chamados devido à queda abrupta da resistividade elétrica em baixas temperaturas. Abaixo da temperatura crítica característica de cada material verifica-se a resistividade nula e a expulsão do campo magnético do seu interior. A este segundo efeito chamou-se Meissner, e corresponde ao surgimento de correntes superficiais que geram campos compensadores daquele ao qual está sendo submetido, o que faz com que o campo magnético interno seja nulo. A partir deste ponto o material torna-se um diamagneto perfeito. Na Fig. 1.2 são mostradas esquematicamente as linhas do campo magnético aplicado sobre o material quando este se encontra no estado supercondutor. Também podemos observar o comprimento λ , chamado de comprimento de penetração, o qual é a distância necessária para que ocorra o cancelamento total do campo magnético aplicado. Ou seja, o comprimento de penetração (λ), indica a profundidade que o campo magnético penetra na amostra antes de ser totalmente cancelado.

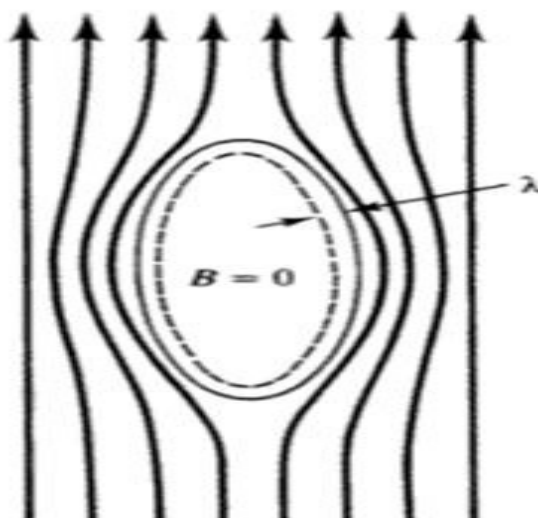


Figura 1.2: Diamagnetismo perfeito, onde λ é a profundidade de penetração do campo magnético aplicado (TINKHAM, 2004).

A primeira teoria não fenomenológica que obteve sucesso ao explicar os mecanismos da supercondutividade em materiais que supercondzem abaixo de cerca de 20 K, foi a teoria BCS (Bardeen Cooper e Schrieffer). Esta teoria baseia-se no modelo de criação de pares de Cooper. Estes seriam pares de elétrons que, a partir de condições especiais de temperatura (T_c), campo magnético (H_c) e densidade de corrente (J_c), passariam a percorrer a rede cristalina, deformando-a (interação elétron-fônon) de maneira a transitar pelo meio sem perder energia por colisão. Esses pares formam um condensado que flui sem resistência pelo material, sendo também responsável pelo caráter diamagnético do material (TINKHAM, 2004; CARDWELL, 2003).

Atualmente sabe-se que a teoria BCS também se aplica à supercondutividade observada no MgB_2 , embora este apresente o fenômeno em temperaturas mais altas do que previa-se por esta teoria. De fato, uma enorme quantidade de experimentos e novos desenvolvimentos teóricos, justificam a observação do fenômeno em temperatura próxima de 39K como previsto pela teoria BCS (KHARE, 2003).

1.4.1. SUPERCONDUTORES DO TIPO 1 E DO TIPO 2

Os supercondutores são classificados em dois tipos diferenciados pelo seu comportamento sob campo magnético. Aqueles do Tipo 1 possuem apenas um campo crítico, H_c , acima do qual o material passa para o estado normal (não-supercondutor). Estes são geralmente metais elementares como, por exemplo, o mercúrio, o chumbo, o alumínio e o estanho.

Os supercondutores do Tipo 2 passam do estado supercondutor para o estado normal transitando por um estado misto, no qual convivem regiões supercondutoras e regiões que se encontram no estado normal. Ainda neste sentido, ao aumentar o campo magnético aplicado e ultrapassar o valor H_{c1} , obtém-se o estado misto (estado de vórtices). E, ultrapassando o valor de H_{c2} , encontramos o material totalmente de volta ao estado normal. Na Fig. 1.3, a região de campo magnético aplicado para o qual material do Tipo 1 permanece no estado supercondutor é delimitada pelo triângulo tracejado, enquanto a região alongada, em linha contínua, define os campos para os quais o material do Tipo 2 encontra-se totalmente no estado supercondutor (até H_{c1}) e aonde encontra-se no estado de vortex (até H_{c2}).

O estudo da dinâmica dos vórtices é uma ferramenta muito importante para a compreensão dos efeitos da desordem e das propriedades de transporte em supercondutores (OLSEN, 2007) (POOLE, 2007).

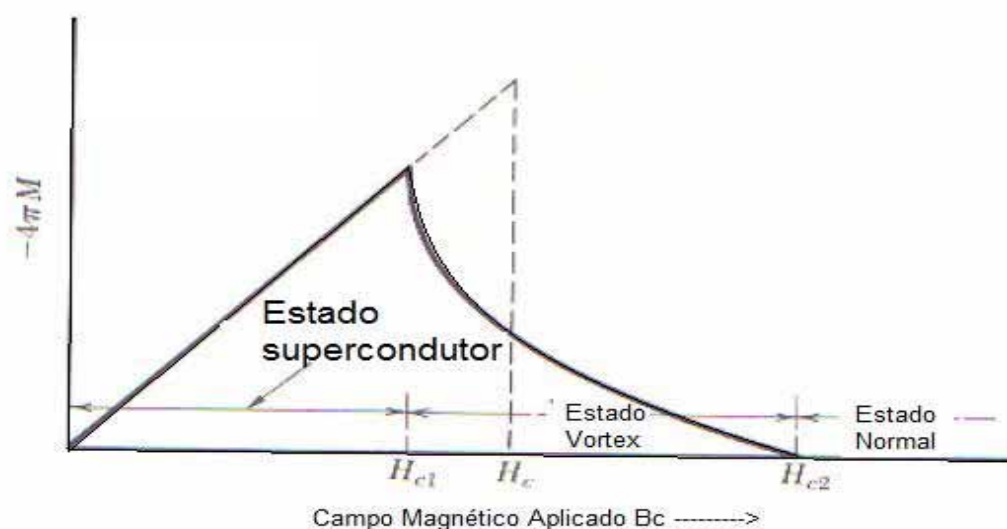


Figura 1.3: Curvas da magnetização induzida no interior do supercondutor em função do campo aplicado para os supercondutores Tipo 1 (linha contínua) e Tipo 2 (tracejada) (KITTEL, 1978).

Ao mesmo tempo é de grande importância o estudo de vórtices para o entendimento do mecanismo da supercondutividade. Dentre estes estudos destaca-se o interesse na movimentação, no aprisionamento, e na nucleação e na interação entre os vórtices.

O vórtice é dado por uma quantidade de fluxo $\Phi_0 = 2,06 \times 10^{-15}$ Wb, designada “*quantum de fluxo*”, o qual pode ficar aprisionado às impurezas, defeitos e contornos de grão. Ao realizar as medidas magnéticas encontramos a curva de histerese (irreversibilidade) da magnetização, a qual se deve ao fato dos vórtices ficarem aprisionados. Quando os vórtices não se encontram aprisionados, o seu movimento ao longo do volume dá origem a perdas de energia, ou seja, resurge a resistência, e o material rapidamente volta ao estado normal (OLSEN, 2007).

O diboreto de magnésio encontra-se classificado como um supercondutor do Tipo 2, o que justifica as intensas pesquisas em adição de compostos que geram defeitos, chamados de centros de aprisionamento de fluxo magnético, que

prolongam a faixa de campo magnético e de densidade de corrente na qual o material ainda se encontra no estado supercondutor.

Vale acrescentar que os parâmetros críticos de um material supercondutor são os valores superiores dos limites das grandezas físicas a partir dos quais os materiais perdem as características supercondutoras. Estes são a temperatura crítica, o campo crítico e a densidade de corrente crítica. Estes limites estão interligados e são dependentes entre si conforme podemos observar na Fig. 1.4, onde uma superfície é formada por estas variáveis. (CARDWELL, 2003).

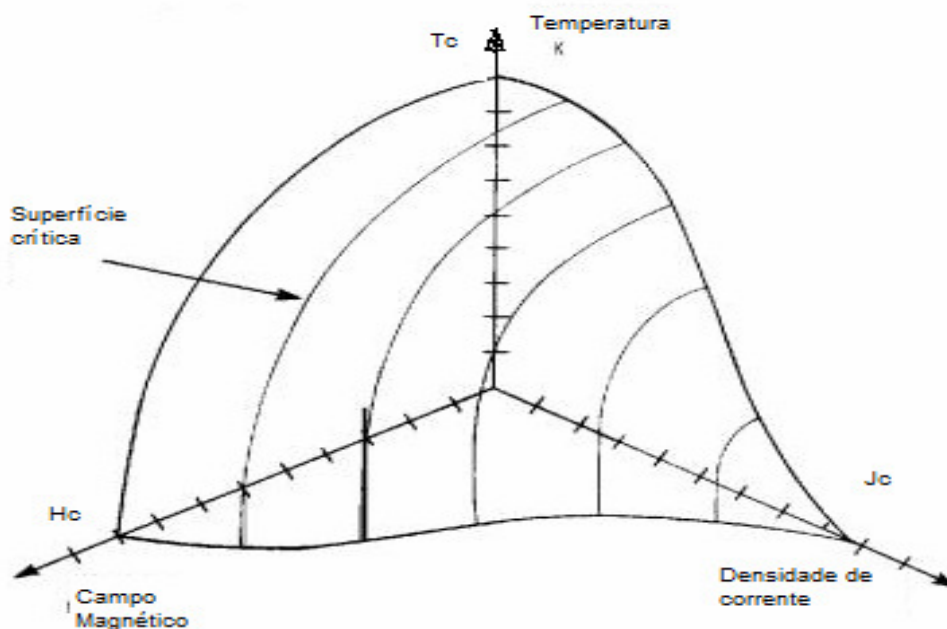


Figura 1.4: Curva característica dos pontos críticos (T_c)(J_c)(H_c) (NARLIKAR, 2004).

1.5. DIBORETO DE MAGNÉSIO

1.5.1 ESTRUTURAS CRISTALINA E ELETRÔNICA

O diboreto de magnésio apresenta estrutura cristalina tipo colméia, igual à grafite na qual a estrutura hexagonal de corpo centrado (hcp), o átomo de magnésio está no centro da estrutura cristalina (NARLIKAR, 2004), conforme ilustrado na Fig. 1.5.

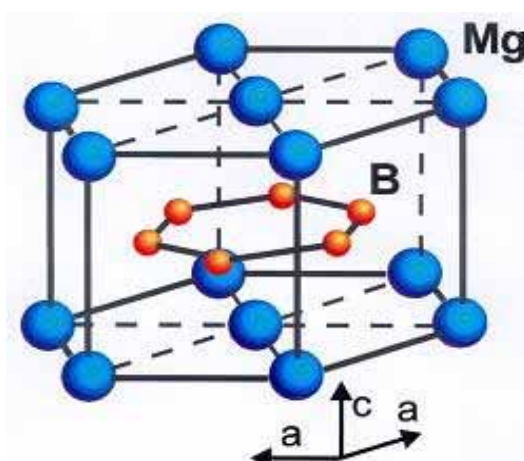


Figura 1.5: Estrutura cristalina do MgB_2 tendo parâmetros de rede $a=3.045\text{\AA}$; (NARLIKAR, 2004).

A estrutura eletrônica dos átomos na cela do MgB_2 é a seguinte: três bandas ligantes σ e duas bandas π , os estados ligantes σ são responsáveis pelas fortes ligações covalentes interplanares entre os átomos, as ligações π estão na direção c da cela e o átomo de Mg está ionizado fornecendo os seus elétrons às bandas de condução (atração de Coulomb). Toda a carga do átomo de Mg fica confinada na cela do MgB_2 (NARLIKAR, 2004).

Os elétrons das bandas σ e π são supercondutores nos dois sentidos formando uma dupla banda de condução. De modo que o acoplamento elétron-fônon é mais intenso nas bandas σ de que na π (IAVARONE, 2005).

A superfície de Fermi possui uma zona central tubular, mostrada na Fig. 1.6 em azul e verde que está relacionada à banda de condução σ , e regiões na forma de cascas cilíndricas, mostradas em vermelho e laranja, que estão relacionadas à banda de condução π (CARDWELL, 2003).

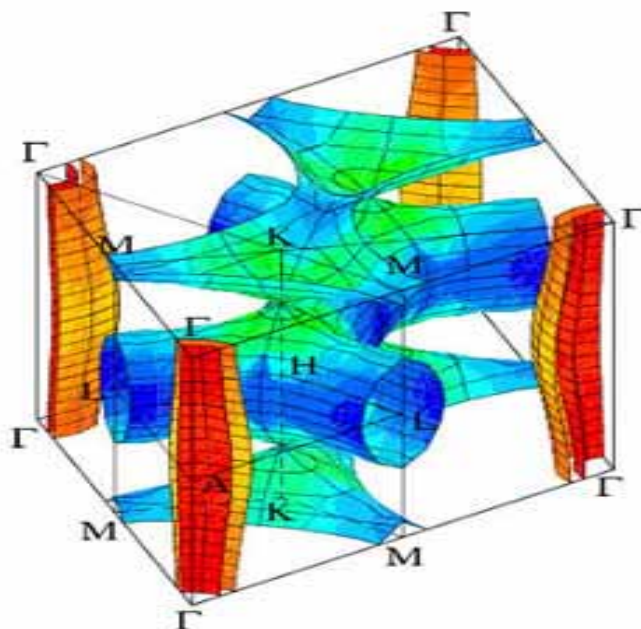


Figura 1.6: Superfície de Fermi do MgB_2 a 4K (nuvem de elétrons) (HYOUNG, 2002).

Estudos acerca do efeito isotópico, previsto na teoria BCS, do MgB_2 provam que este apresenta supercondutividade em dois sentidos com uma dupla banda de condução. Este isótopo ^{10}B provoca um aumento de 1K na temperatura crítica (T_c) em relação ao isótopo ^{11}B (BUD'KO, 2001).

1.5.2 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO

No item 1.2 foi comentado acerca do processo de fabricação dos intermetálicos. Na realidade estes materiais podem ser obtidos em diversas formas tais como pastilhas, fios ou filmes. Porém, este trabalho será limitado à confecção de pastilhas, o que nos restringe ao processo de metalurgia do pó para a obtenção do diboreto de magnésio.

Devido ao fato do magnésio ser extremamente oxidante e apresentar o ponto de fusão a 650°C, não é possível reagir os pós precursores em atmosfera livre. Desta forma a compactação destes materiais é feita em cápsulas vedadas que suportam altas pressões. A temperatura do tratamento térmico para a sua sinterização é citada em diversos artigos da literatura como sendo 650°C, por apenas 30 minutos. Porém, de acordo com Q. Z. Shi et al. (SHI, 2007), a formação da fase MgB_2 inicia-se a uma temperatura menor que o ponto de fusão do magnésio puro, mas não atinge a completa formação antes de alcançar a temperatura de 750°C.

Na Fig. 1.7 é mostrado um diagrama de fase (tentativa) do sistema binário Mg:B (KARPINSKI, 2003) para uma faixa de fração atômica entre 1:0 e 0,2:0,8. Diferentemente do que observa-se para intermetálicos de maneira geral, a região de formação do MgB_2 , é bastante extensa e pode ser formado mesmo quando a proporção de boro é menor do que a necessária para sua formação, quando o magnésio encontra-se em excesso. Ou seja, na ausência de outros elementos, o magnésio preferencialmente reage com o boro para a formação deste intermetálico. Ainda de acordo com o diagrama, a formação do intermetálico ocorre mesmo abaixo de 600°C e está sempre presente para frações maiores que 0,2.

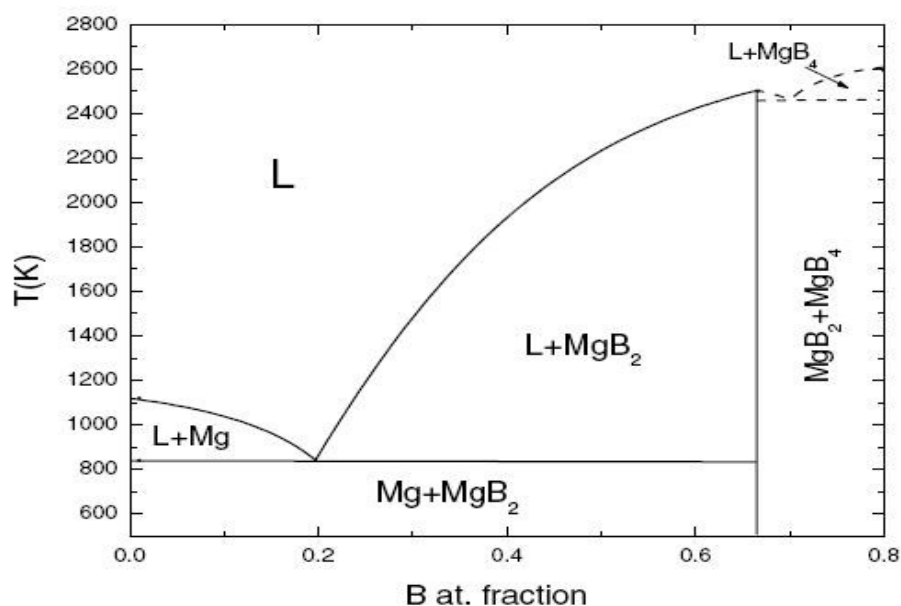


Figura 1.7: Diagrama de fase do MgB₂ (KARPINSKI, 2003).

1.5.3 ADIÇÃO DE COMPOSTOS NO MgB₂

Desde a descoberta da supercondutividade no MgB₂ (NAGAMATSU, 2001), diversos tipos de dopagens foram testados com a finalidade de aperfeiçoar a sua densidade de corrente crítica em campos magnéticos altos. É importante salientar que, embora as adições destes compostos sejam acima dos valores considerados como dopagens (cerca de 10% em peso), apenas uma pequena parte do material adicionado parece funcionar como uma impureza substitucional na matriz de MgB₂.

As primeiras substituições foram do boro pelo carbono, justificado pelo fato de serem elementos muito próximos na tabela periódica, apresentando massa atômica e raio atômico próximos. Esta dopagem substitucional do carbono, no seu estado mais simples, no sítio do boro, mostrou uma melhora significativa da dependência da densidade de corrente crítica sobre o campo magnético em uma faixa larga de

temperatura. No entanto, a temperatura crítica para a amostra contendo o maior teor de carbono (substituição de 0,4 mols) apresentou uma queda de cerca de 3 K com relação àquela obtida para o diboreto sem adições. (Soltanian, 2003).

Houve também a tentativa de substituir o magnésio pelo alumínio, uma mudança que na maior parte das vezes, originava grãos de alumínio na amostra, prejudicando a supercondutividade da amostra (ANGST, 2005).

A excepcional propriedade do carbeto de silício como dopante no MgB_2 (DOU, 2002) tem provocado estudos sistemáticos de vários grupos de pesquisa em supercondutores. Na Fig. 1.8 o gráfico da densidade de corrente em função do campo aplicado para diversas temperaturas, assim como um gráfico inserido para a verificação da temperatura crítica.

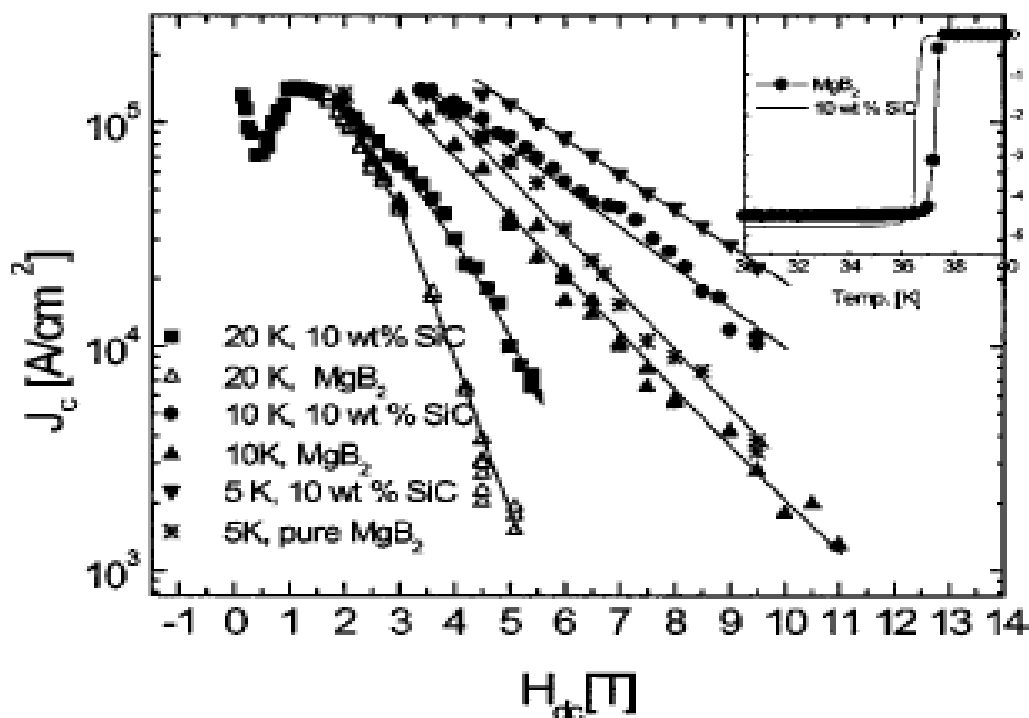


Figura 1.8: Curvas da densidade de corrente crítica (J_c) em altos campos magnéticos do MgB_2 puro e dopado com 10% em peso de SiC. O gráfico inserido mostra as temperaturas críticas. (DOU, 2002)

O gráfico mostra que o diboreto de magnésio com adição de 10% em peso de carbeto de silício alcança densidades de corrente crítica, em altos campos, cerca de uma grandeza acima daquelas obtidas para o diboreto puro. A temperatura crítica da amostra com adição de SiC apresentou uma queda de 1,5 K com relação à amostra pura, indicando que houve substituição parcial do boro pelo carbono, conforme já se havia verificado para a adição do carbono apenas. Entretanto, o autor considerou que a queda de T_c neste caso foi muito menor do que a normalmente observada para a mesma quantidade de carbono (7K).

É importante saber que apenas promoverá benefícios à corrente crítica do intermetálico puro, a adição de um composto que possa difundir-se adequadamente através do magnésio aumentando as chances de substituição (DOU, 2003). Bons resultados foram obtidos com o pireno, benzeno, e outros, que na maioria das vezes foram utilizados na proporção de 10% em peso do diboreto (KIM, 2008). Outro resultado bastante expressivo foi à adição de óleo de silicone também na proporção de 10% em peso (WANG, 2008).

Os sítios nos quais ocorrem estas substituições químicas proporcionam um caminho efetivo para o aprisionamento do fluxo magnético. Nas dopagens químicas com materiais não magnéticos, a exemplo do carbeto de silício, surge uma notável habilidade do MgB_2 em aumentar os centros de aprisionamento de fluxo (KAREN, 2003).

Estudos efetivos com metais elementares, Fe, Ti, Mo, Ag, Cu, e Y, nos apontam a formação de novos intermetálicos; Ti, Mo, Ag e o Cu reagem geralmente com o magnésio e o Fe, Ag e o Ti com o boro (NARLIKAR, 2004). Estudos com o Fe mostraram efeitos negativos devido ao fato de suas propriedades magnéticas prejudicarem a supercondutividade nesta substituição (LEZZA, 2009).

Enfim, sabe-se que a densidade de corrente crítica (J_c) nas amostras policristalinas de MgB_2 diminui rapidamente à medida que os campos magnéticos são elevados, o que provavelmente ocorre pela falta de ancoragem dos vórtices. De modo que, espera-se que aumentando o número de centros de aprisionamento de fluxo magnético pode-se aumentar a densidade de corrente crítica (CARDWELL, 2003). Logo, um caminho para realizar esta tarefa pode ser introduzindo impurezas que sejam compatíveis e que possam substituir o boro ou o magnésio na estrutura cristalina. A utilização de fontes diferenciadas destas impurezas também pode produzir diferentes efeitos nas propriedades supercondutoras, haja vista os diferentes resultados obtidos com a adição de pireno, benzeno, óleo de silicone, etc. O que justifica a investigação de outra fonte tal como a gasolina azul, utilizada neste trabalho.

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1. ANÁLISES TÉRMICAS

A análise termogravimétrica (TG) é um processo contínuo que mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou de tempo a uma temperatura constante (isotérmico) utilizando um programa específico. A amostra pode ser aquecida ou resfriada a uma velocidade selecionada, ou ser mantida a uma temperatura fixa (isoterma). Geralmente as velocidades de aquecimento são da ordem 10°C/mim. O resultado da análise é visualizado em gráfico, no qual o eixo horizontal tem-se a temperatura ou o tempo, e no eixo vertical é registrado o percentual de massa perdida ou ganha.

Podemos também fazer o gráfico da velocidade de variação da massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt), o qual denomina DTG (Derivada Termogravimétrica).

Os fatores que podem afetar as medidas de TG são: amostra, cadinho, atmosfera da câmara e condições operacionais. As formas de amostras mais recomendadas são em pó ou em pequenas partículas.

Nota-se que quanto maior a velocidade de aquecimento, mais deslocada a curva em relação à temperatura.

O excesso de massa da amostra não é recomendado devido à diminuição da velocidade com que a amostra chega a uma temperatura de equilíbrio.

Geralmente a taxa de aquecimento do forno pode variar entre 1°C/min a 50°C/min e a balança pode variar até 1,5g e a precisão $\pm 0,1\%$. E o fluxo de gás

inerte tem por finalidade proteger a balança de produtos voláteis gerados pela amostra na análise. O tipo de cadinho vai depender da natureza, quantidade, reatividade e temperatura máxima da amostra. É sempre recomendado fazer a curva de base (branco), a fim ser subtraída da curva obtida para a amostra. Desta forma algumas das interferências introduzidas sistematicamente durante as medidas são removidas.

Na análise térmica diferencial (DTA) o sistema de duplo cadinho é aquecido por uma fonte única. A amostra é colocada em um dos cadinhos e aquecida a uma taxa uniforme. O cadinho de referência pode ter alumina em pó ou simplesmente estar vazio. À medida que vamos aumentando a temperatura da amostra (T_a) e a temperatura referência (T_r) estas permanecem iguais, até que ocorra uma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica ($T_a > T_r$) ou endotérmica ($T_a < T_r$), a variação de temperatura (ΔT) será registrada. Logo temos um gráfico em forma de picos voltados para cima ou para baixo, dependendo do tipo de reação que ocorre na amostra, exotérmica ou endotérmica. Para interpretar os eventos térmicos é necessário, em geral, conhecer ambas as curvas de DTA e TG (BROWN, 2001).

Na Fig. 2.1 temos a base e os diferentes tipos de cadinho. Em nosso trabalho foram utilizados os cadinhos do tipo DTA, indicado abaixo, sem tampa.

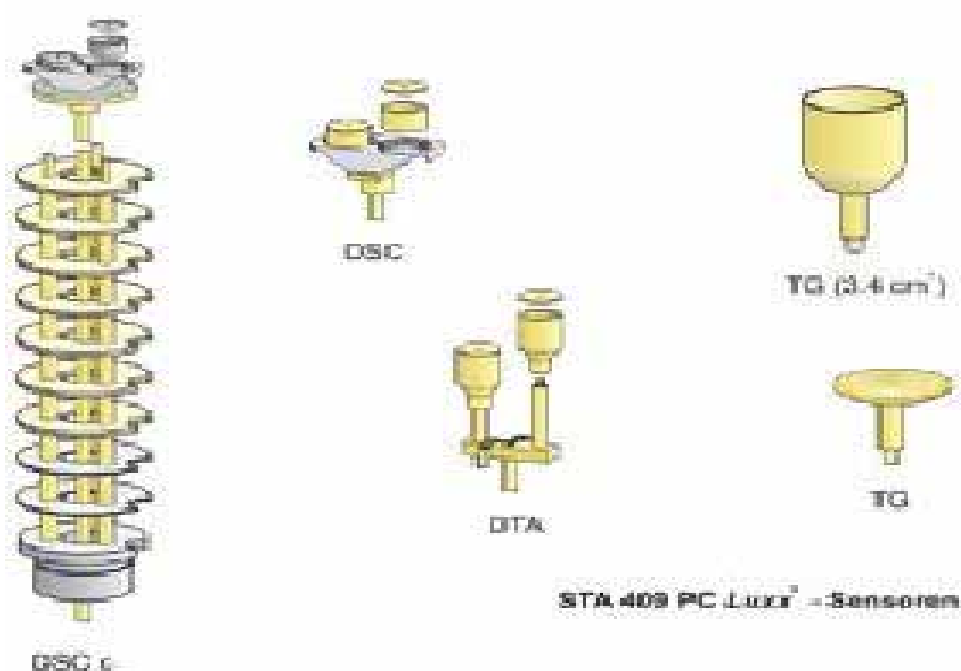


Figura 2.1: Tipos de cadinho TG, DTA, DSC (BROWN, 2001).

2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nesta técnica de caracterização de materiais, um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é " d ". O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração. Quando a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um pico no difratograma de raios X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios X (WARREN, 1990). Como podemos ver na Fig. 2.2 a representação esquemática da lei de Bragg, o material a ser analisado é exposto a uma radiação eletromagnética. O grande número

de partículas orientadas aleatoriamente assegura que a lei de Bragg seja satisfeita para a maior parte dos planos cristalográficos.

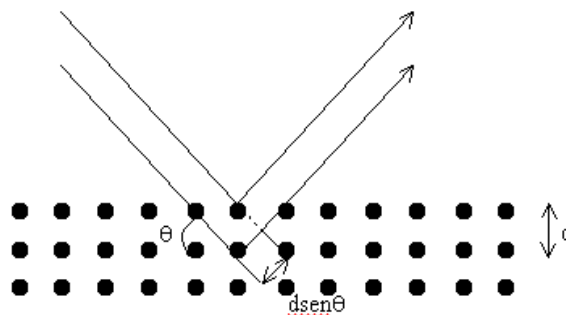


Figura 2.2: Representação esquemática da Lei de Bragg.

Em um monocristal, todos os planos com a mesma orientação contribuem para difração de raios X, formando os picos mais intensos no difratograma, obedecendo à equação (2.1).

$$\text{Lei de Bragg} \qquad 2d \sin \theta = n \lambda \qquad (2.1)$$

Numa amostra policristalina somente uma porção de cristais está sujeita à difração, ocasionando picos e vales no difratograma (WARREN, 1990).

Na Fig. 2.3 temos o difratograma característico da literatura para o MgB_2 .

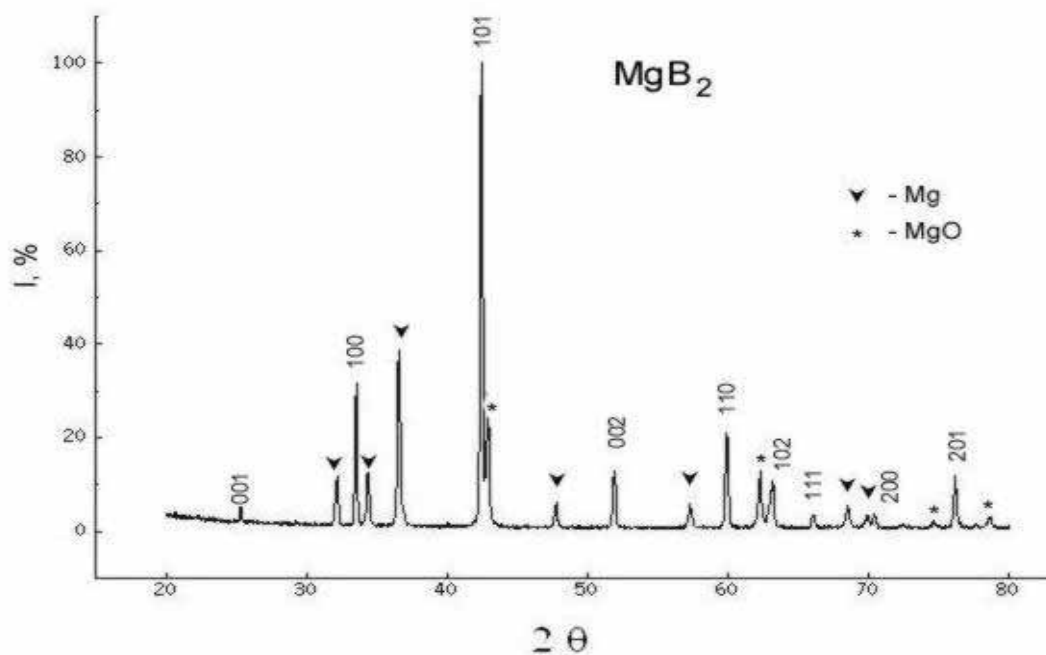


Figura 2.3: Difratograma característico do MgB₂ (NAGAMATSU, 2001).

Com o difratograma de raios X pode-se realizar um estudo do tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra analisada. Através da equação de Scherrer, conforme mostrada abaixo.

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2.2)$$

Onde:

L = dimensão média do cristalito (Å).

K = constante correspondente à forma do cristalito (0,94).

λ = comprimento de onda dos raios X incidente (CuK_α, 1,5406 Å).

β = largura à meia altura do pico de difração (rad).

θ = ângulo de incidência (rad).

2.3. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE N₂ (BET)

2.3.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E CURVAS DE HISTERESE

Um material sólido geralmente exibe em sua superfície uma distribuição heterogênea de energia. Quando esse sólido finamente dividido é colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição da pressão parcial deste gás e um aumento do peso do sólido (RODELLA, 2001). Este fato é justificado pelo fenômeno de adsorção que resulta da retenção de moléculas gasosas ou líquidas junto à superfície de um sólido. As forças de atração relativamente fracas, chamadas de forças de Van Der Waals, que ocorrem nesse processo compensam o desbalanceamento das forças existentes entre as moléculas no interior do sólido com as da superfície. Sendo essas forças fracas, a molécula adsorvida é facilmente liberada da superfície, processo chamado de dessorção. A quantidade dessas moléculas na superfície está relacionada com a temperatura, pressão, distribuição da energia na superfície, área e porosidade do sólido (RODELLA, 2001).

O volume total (V) das moléculas adsorvidas em um sólido de composição e texturas definidas e submetido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P).

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right) T \quad (2.3)$$

Onde P_0 é a pressão de saturação do gás.

A equação (2.3) representa a isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente, medindo a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação. A Fig. 2.4 ilustra os 5 tipos de isotermas propostas por BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) que associam as formas das curvas com as características dos poros presentes no sólido.

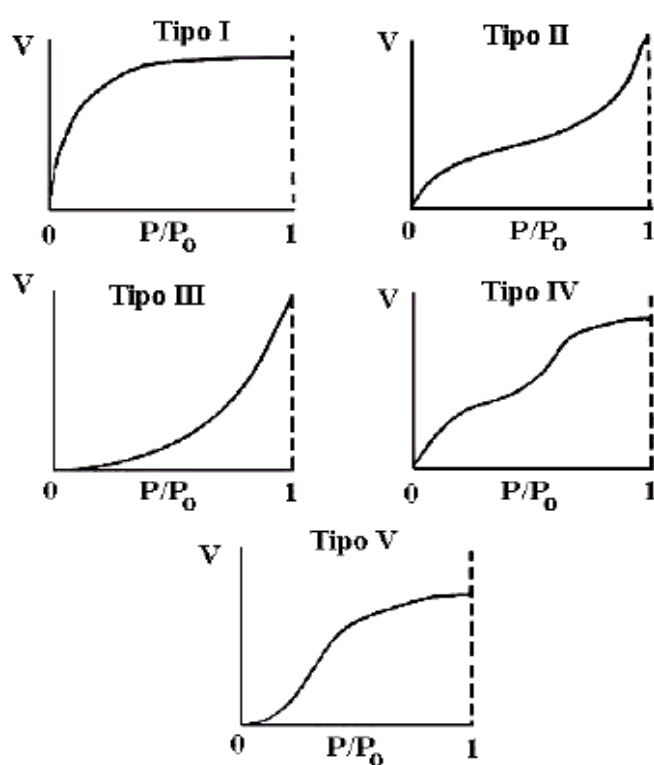


Figura 2.4: Isotermas propostas por BDDT (RODELLA, 2001).

A configuração do tipo I é característica de sistemas que apresentam microporos, os quais não são maiores que o diâmetro molecular dos adsorventes (para o $N_2 = 0,260$ nm) e ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Sólidos não porosos ou macroporosos que apresentam interações fracas exibem isotermas do tipo II e IV. Isotermas do tipo III e V ocorrem quando o calor de adsorção

entre as moléculas adsorventes é menor que o calor de liquefação, dessa forma existe uma maior afinidade entre as moléculas do gás que com a superfície do sólido o que prejudica as análises da área superficial e da porosidade (RODELLA, 2001) (FREITAS, 2005).

A isoterma de dessorção é obtida partindo de P_0 com a evaporação do gás adsorvido. A diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação resulta no fenômeno da histerese e sua forma é determinada pela geometria dos poros. Segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) os tipos mais frequentes de histereses observadas nos sólidos podem ser classificadas em 4 tipos representadas na Fig. 2.5 (RODELLA, 2001)

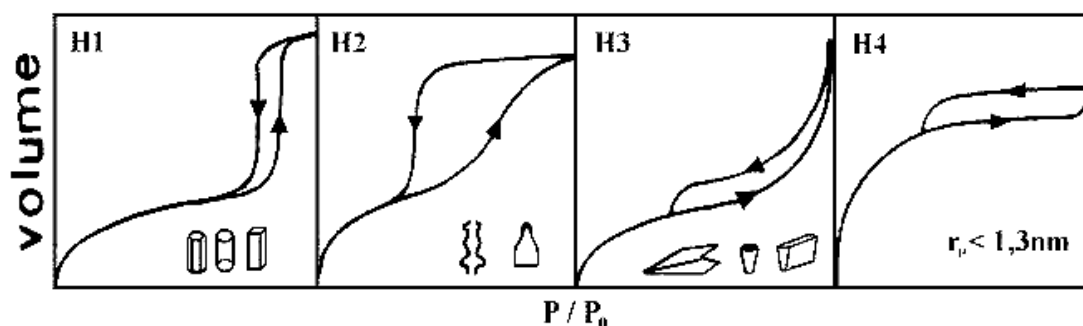


Figura 2.5: Curvas de histereses em isotermas de adsorção (RODELLA, 2001).

A do tipo *H1* é encontrada em materiais com poros regulares de formato cilíndrico com as extremidades abertas. O tipo *H2* é formado por poros cilíndricos em formato de garrafa. A histerese *H3* apresenta poros em formato de cunhas. No tipo *H4* a morfologia dos poros não é definida.

2.3.2. ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial total em sistemas porosos pode ser calculada pelo método de adsorção gasosa que envolve a quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície.

O modelo proposto por BET (Brunauer, Emmet e Teller) relaciona as isotermas de adsorção obtida com a área específica de um sólido considerando o volume de gás adsorvido a uma determinada pressão conforme a equação (2.4). (CLAUDINO, 2003).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C-1)}{V_m C P_0} \quad (2.4)$$

Onde V é o volume do gás adsorvido à pressão P , P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada pela equação (2.5).

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (2.5)$$

Onde E_1 é o calor de adsorção, E_2 é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante dos gases e T , a temperatura em Kelvin.

A equação (2.6) é válida somente para valores de pressão relativa no intervalo entre 0,05 a 0,35 a qual permite determinar os valores de V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta obtida (RODELLA, 2001).

$$V_m = \frac{1}{(a+b)} \quad C = \frac{a}{b} + 1 \quad (2.6)$$

A área superficial S_{BET} é geralmente expressa em metros quadrados por grama e pode ser representada pela equação (2.7).

$$S_{BET} = 4,35 \cdot V_m \quad (2.7)$$

Considerando que o valor de V_m está em condições normais de temperatura e pressão e admitindo a adsorção do nitrogênio a 77K.

2.3.3. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS

O principal estudo de adsorção para medidas de tamanhos e distribuição dos poros faz uso da equação de Kelvin, que relaciona a pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás.

O aumento da adsorção em sólidos mesoporosos está relacionado com o fenômeno de condensação capilar definido como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa menor que a unidade (CLAUDINO, 2003). A relação utilizada para representar esse fenômeno está representada pela equação (2.8).

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{(2 \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta)}{r \cdot R \cdot T} \quad (2.8)$$

Onde V_L é o volume molar do líquido, γ a tensão superficial, θ representa o ângulo sólido, R a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta.

A aplicação da equação de Kelvin somente é utilizada para valores de diâmetros entre 10 – 250 Å, devido à dificuldade de medir experimentalmente decréscimos pequenos de vapor (GREGG, 1982).

O método proposto por BJH (Barret, Joyner e Halenda) utiliza a equação de Kelvin para determinar a distribuição de tamanho de poros assumindo o esvaziamento do líquido contido nos poros com decréscimo da pressão (BARRET, JOYNER, HALENDA, 1951).

2.4. MEDIDAS MAGNÉTICAS

O “*Superconducting Quantum Interference Device*”, dispositivo de interferência do fluxo magnético, dispositivo é baseado em anéis supercondutores interrompidos que produzem variações oscilatórias no fluxo magnético. Nestes anéis circulam altas correntes que produzem variações no fluxo do campo magnético. Um esquema deste equipamento é mostrado na Fig. 2.6.

Ao submeter um material a este fluxo magnético, conseguimos obter várias informações acerca das suas propriedades, tais como: curva de susceptibilidade magnética $\chi(T)$, a temperatura crítica (T_c), a densidade de corrente crítica $J_c(H,T)$ e a curva do ciclo de histerese para temperaturas fixas $M(H)$ (QUANTUM, 2009)(LARBALESTIER, 2001).

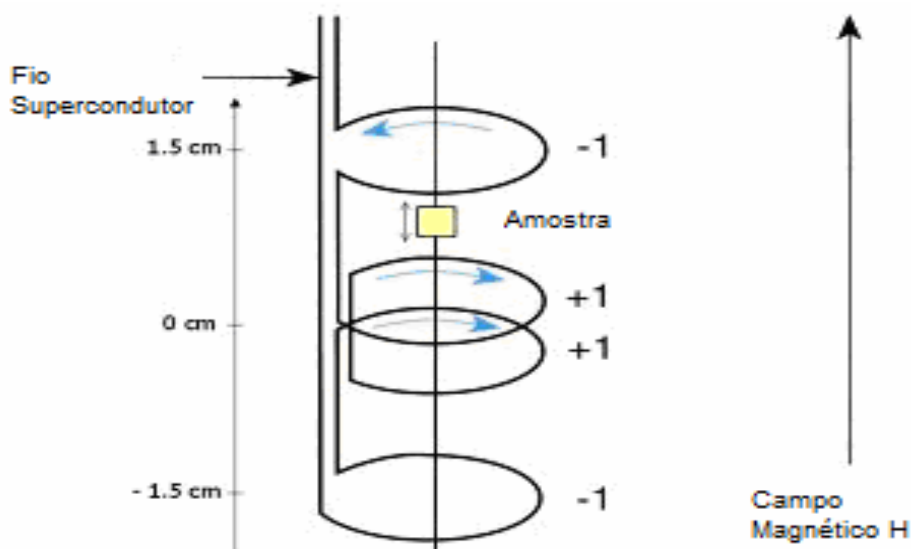


Figura 2.6: Esquema do Squid (QUANTUM, 2009).

Geralmente, para supercondutores, as medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T) = M/H$ (onde M é a magnetização e H é o campo magnético) são feitas aplicando um campo magnético baixo (0,5 a 10 Oe). O valor da susceptibilidade magnética da amostra é sempre inferior ao valor medido devido ao fator de desmagnetização da amostra. Sabe-se que, para amostras de geometria cilíndrica o fator de desmagnetização é o comprimento dividido pela largura. Estes fatores geométricos estão relacionados ao fato de que em amostras retangulares o campo penetra mais facilmente do que em amostras cilíndricas (QUANTUM, 2009).

Através do gráfico da susceptibilidade magnética $\chi(T)$, pode-se determinar a temperatura crítica (T_c) da amostra, o qual é o ponto em que surge o comportamento diamagnético no material.

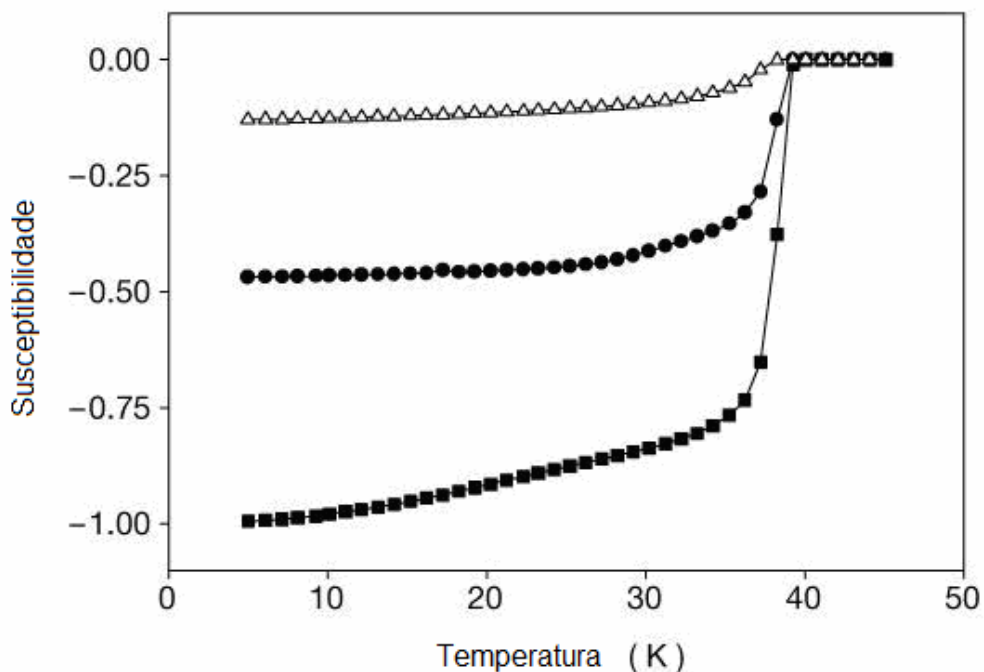


Figura 2.7: Gráfico da susceptibilidade magnética do MgB_2 (Δ pó, \bullet cilindro, \blacksquare paralelepípedo) (BRINKMAN, 2007).

No entanto, as medidas de densidade de corrente crítica para uma amostra cilíndrica, $J_c(H, T)$ são determinadas a partir dos ciclos de histereses conforme a equação a seguir:

$$J_c(H) = \Phi_0 \Delta M / [a(1-a/3b)] \quad (2.9)$$

Φ_0 - Máximo de magnetização da amostra.

ΔM - Variação da magnetização.

a - Espessura da amostra ($a < b$).

b - Diâmetro da amostra.

Como ilustração, apresentamos na Fig. 2.8 curvas de magnetização obtidas para amostras de MgB_2 nas temperaturas de 10K, 20K, 30K e 35K. A partir destas

curvas são calculadas as curvas de densidade de corrente crítica, conforme a equação (2.12) acima. Para este material os ciclos de histerese são determinados para temperaturas inferiores à temperatura crítica de 39K.

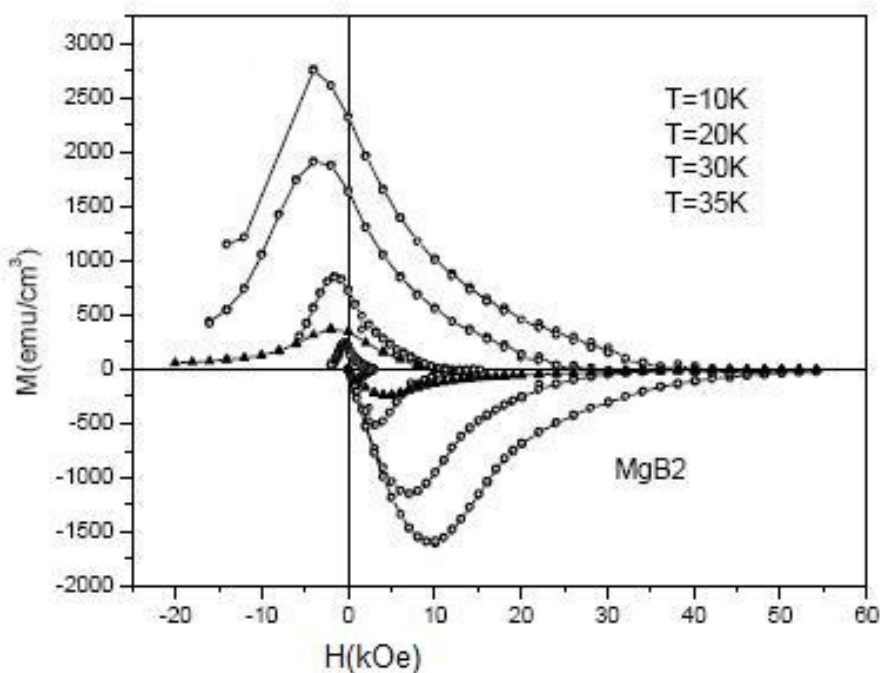


Figura 2.8: Ciclos de histerese do MgB_2 (CARDWELL, 2003).

A Fig. 2.9 mostra curvas da densidade de corrente determinadas por magnetização, obtidas em diferentes temperaturas (5, 10 e 20 K), para amostras de MgB_2 puras e dopadas com acetato de polivinila (PVA), o qual serviu de fonte de carbono (VAJPAYEE, 2007). No gráfico observa-se um aperfeiçoamento considerável de J_c determinados a 5 e 10 K, quando comparada à amostra pura.

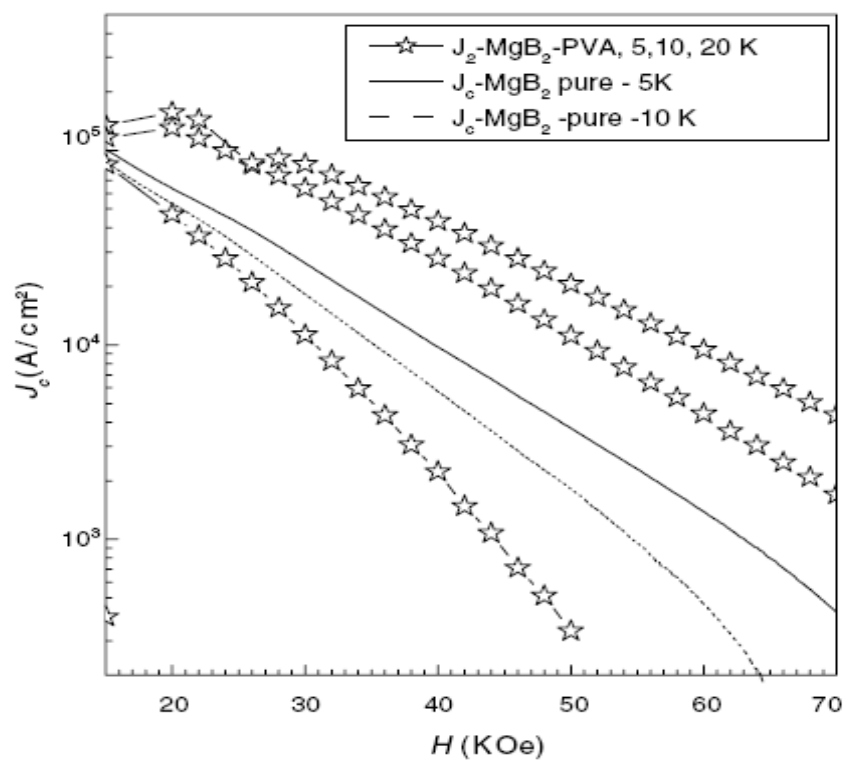


Figura 2.9: Gráfico da densidade de corrente em função do campo aplicado, para amostras puras e dopadas com PVA (VAJPAYEE, 2007).

3. EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na preparação das amostras utilizaram-se como materiais iniciais o magnésio metálico (p. f. 650 °C) na forma de flocos do Grupo Rima Ltda (Divisão de Magnésio), 99,9%, 18 mesh, e o pó de boro amorfo (p. f. 2076 °C), 99,9%, aproximadamente 400 mesh.

A escolha dos dopantes foi feita baseada nos compostos citados na literatura atual e que obtiveram sucesso no aperfeiçoamento da densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos. Por exemplo, o MgB_2 com 10% em peso de carbeto de silício (SiC) preparado a 650°C é apresentado na literatura como alcançando densidades em torno de 10^4 A/cm² quando submetido a campo de 12 T, e 4.2K (DOU, 2007). O intermetálico contendo 10 e 15% em peso de óleo de silicone (-SiC₂H₆O-), 99,9%, apresentou valores de J_c em torno de $1-2 \times 10^4$ A/cm² sob campo magnético de cerca de 8T e a 5K (WANG, 2008). Como dopante inédito optou-se pela gasolina azul tri-destilada (C₈H₁₈), normalmente usada como recarga de isqueiro, possuindo um excelente padrão de fabricação e pureza (da ordem de 99,9%), justificado pela sua aplicação usual. Este composto é formado por apenas carbono e hidrogênio, sendo ideal para dopagem com baixa oxidação do MgB_2 , além de ser de fácil obtenção.

Realizada a escolha dos dopantes e a aquisição dos mesmos, optou-se pela proporção de 10% em peso das adições em cada uma das amostras, o que

possibilita a comparação dos resultados deste trabalho com outros apresentados na literatura (KIM, 2008) (DOU, 2007) (ANGST, 2005) (WANG, 2008).

O procedimento inicialmente utilizado na preparação das amostras foi desenvolvido para evitar ao máximo a contaminação por oxigênio, o qual resulta em formação do óxido de magnésio. Com este objetivo utilizou-se uma caixa seca, fabricada em nosso laboratório (Fig. 3.1), dentro da qual os componentes principais de cada amostra foram pesados na proporção $Mg:B = 1:2$, assim como os materiais utilizados como dopantes, os quais foram adicionados sempre em uma proporção de



Figura 3.1: Caixa seca com atmosfera inerte. À direita, visão do seu interior.

10% em peso de $Mg+2B$. Mantida em atmosfera inerte, cada uma das composições foi misturada em almofariz de ágata e introduzida em tubo de aço inoxidável preparado na oficina do Departamento de Física. Os tubos utilizados possuíam 20 a 35 mm de comprimento, 8 mm de diâmetro externo e 7 mm de diâmetro interno. Estes eram vedados com solda TIG em uma das extremidades e selados, após a introdução do material misturado, com uma tampa de aço, conforme mostrado na Fig. 3.2.



Figura 3.2: Tubos de aço inoxidável de dois comprimentos: 20 mm e 35 mm.

Após selagem manual dentro da caixa seca, os tubos seguiram para a prensa para aplicação de até 5 ton de carga sobre a tampa de aço, de maneira a comprimir os pós em uma pastilha de cerca de 3mm de espessura e 7mm de diâmetro. A prensagem foi feita com a ajuda das fôrmas (a) e dos pistões (b) mostrados na Fig. 3.3. O acessório (c) trata de uma caixa de aço e acrílico dentro da qual o tubo contendo o material é prensado com segurança e ainda em atmosfera inerte.

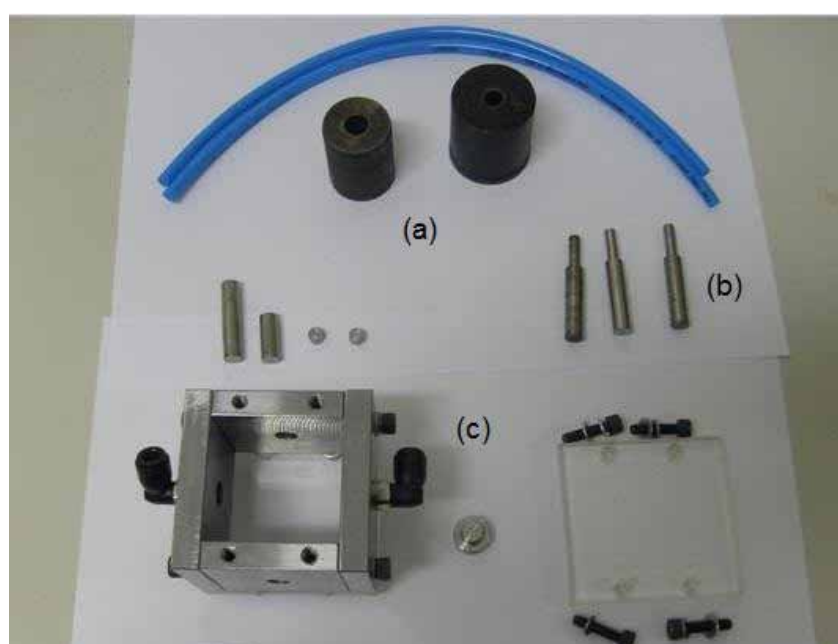


Figura 3.3: Acessórios para prensagem em atmosfera inerte.

Os tubos selados, e sem sinais de danos estruturais, foram unidos utilizando um fio de constantan e empurrados até o centro do forno cilíndrico de marca Maitec, onde foram deixados na posição vertical e submetidos a aquecimento. O forno cilíndrico foi fechado com tampas de aço inox conectadas com dutos de entrada e saída de gás argônio, o qual foi usado para purga e fluxo (20nl/mim) durante o tratamento térmico com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 650°C, assim permanecendo por 1 hora, a fim de formar o diboreto de magnésio (Fig. 3.4).



Figura 3.4: Forno cilíndrico utilizado para a preparação do diboreto de magnésio.

Após o tratamento térmico foi possível observar uma leve oxidação dos tubos contendo as amostras, mostrando haver oxigênio residual dentro do forno mesmo aplicando-se o fluxo de argônio.

As amostras assim preparadas foram nomeadas conforme lista abaixo:

AMOSTRA (0) - MgB_2 sem adição de composto de carbono (MgB_2 puro);

AMOSTRA (1) - MgB_2 com adição de 10% em peso de óleo de silicone ($-SiC_2H_6O-$);

AMOSTRA (2) - MgB_2 com adição de 10% em peso de gasolina azul (C_8H_{18});

AMOSTRA (3) - MgB_2 com adição de 10% em peso de carvão de silício (SiC);

As amostras do diboreto de magnésio foram extraídas dos tubos utilizando uma ferramenta rotativa de alta velocidade da marca Dremel mod. 300/1 (Fig. 3.5), seguido de serra diamantada de baixa rotação da marca Buehler mod. Isomet (Fig. 3.6). Em ambas as operações, de desbaste e de corte, utilizou-se um procedimento, bastante cuidadoso e minimizado de vibrações que poderiam danificar mecanicamente as pastilhas de MgB_2 reagidas no interior dos tubos.

Como se pode observar na Fig. 3.5, a ferramenta de desbaste, Dremel, pode afinar a parede do tubo e expor a região entre o fundo e a ponteira de aço onde se encontra o material desejado.



Figura 3.5: Desbaste dos tubos de aço inox contendo as amostras.



Figura 3.6: Remoção da amostra por meio de serra de baixa velocidade.

Após a remoção das capas de aço inox, obtiveram-se amostras compactas e cilíndricas com diâmetro de 7,2 mm e altura de 3,5 mm. Porém, após exame mais detalhado, verificou-se visualmente, e também por DRX, a presença de grandes porções de magnésio não reagido. Em vista deste fato, e após a análise das curvas obtidas por DTA/TGA, as quais serão apresentadas e discutidas mais adiante no capítulo de resultados, as amostras foram novamente introduzidas e seladas em novos tubos de aço e submetidas à temperatura de 900 °C durante 60 minutos em atmosfera de argônio. Os tubos contendo as amostras finais são mostrados na foto da Fig. 3.7.

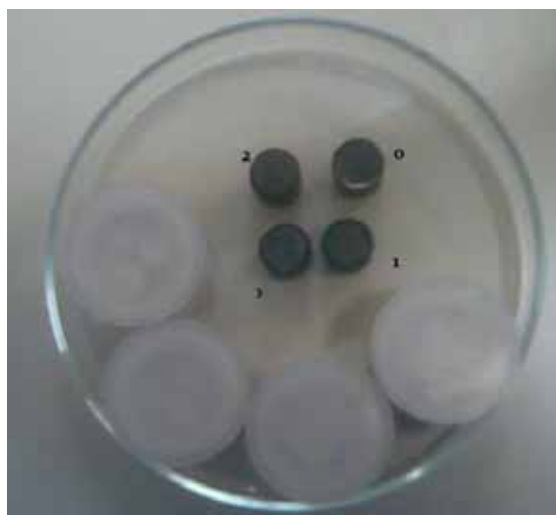


Figura 3.7: Tubos contendo as amostras preparadas a 900 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS

As amostras preparadas a 650 °C, mesmo após verificação visual de formação de grandes regiões de magnésio, foram observadas em microscópio ótico (Fig. 4.1). Apesar da reação não ter sido completa, as peças mostraram-se bastante compactas e rígidas. Embora não mostrado neste momento, os difratogramas destas amostras apresentaram uma grande fração de Mg metálico, sendo o MgB_2 apenas uma fase secundária, como veremos no item 4.3.

As amostras preparadas a 900 °C não apresentaram visivelmente os agregados de magnésio sugerindo que a reação de formação do MgB_2 ocorreu de maneira mais homogênea. Posteriormente, serão apresentados os seus difratogramas e suas respectivas análises. Estas amostras foram nomeadas da mesma forma que as anteriores visto que foram obtidas através de um novo tratamento térmico das mesmas amostras iniciais. Entretanto, devido à maneira como foram novamente submetidas ao tratamento térmico, ou seja, utilizando um procedimento sem prensagem, obteve-se amostras altamente porosas e frágeis. A amostra contendo carbeto de silício foi obtida apenas na forma de pó. Ao microscópio metalográfico observamos apenas as imagens de três das amostras obtidas após 900 °C por 60 minutos, conforme as fotos na Fig. 4.2. Vale a pena destacar que a amostra contendo gasolina apresentou-se na forma mais bem compactada entre as amostras obtidas, característica a qual atribuiu-se à adição deste composto. A amostra contendo SiC foi obtida somente na forma de pó, por esta razão não é apresentada na Fig. 4.2.

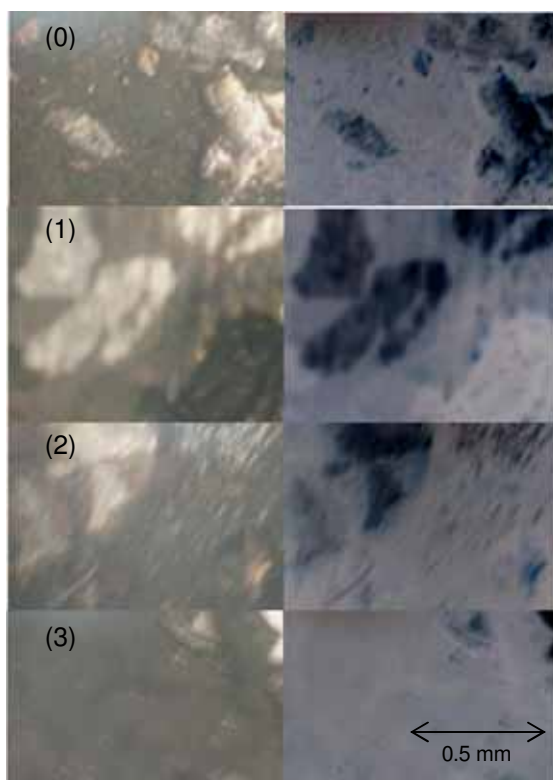


Figura 4.1: Microscopia óptica das amostras sinterizadas a 650°C por 60 min: (0) MgB₂ puro; (1) Óleo de silicone; (2) Gasolina azul e (3) Carbetto de silício. Filtros diferentes para cada coluna.

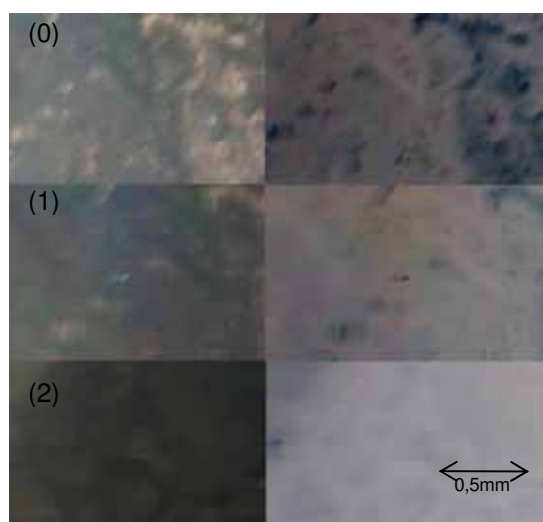


Figura 4.2: Microscopia óptica das amostras sinterizadas a 900°C por 60 min: (0) MgB₂ puro; (1) Óleo de silicone; e (2) Gasolina azul. Filtros diferentes para cada coluna.

4.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Nas análises realizadas tentou-se manter as mesmas condições de preparação das amostras deste trabalho, assim como os mesmos precursores e a estequiometria do material ($Mg + 2B$). Para isso os pós foram igualmente selados em tubos de aço inox, porém com dimensões menores e permitindo a presença de ar dentro do tubo. A massa utilizada para a análise térmica ficou em torno de 20 mg, enquanto as amostras foram preparadas sempre em quantidade de 0,5 g cada. Para cada caso, o tubo de aço foi inserido no cadinho de alumina do equipamento STA 409, onde foram submetidas a taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ até $1000^{\circ}C$, sob atmosfera de argônio.

O fato de utilizarmos o precursor do magnésio na forma de flocos com dimensões de até cerca de 1mm (18 mesh) deu origem ao problema de reação incompleta, conforme verificamos nas amostras preparadas a $650^{\circ}C$. Por esta razão realizamos análises térmicas do floco de magnésio usado como precursor e da mistura $Mg+2B$ preparada com os flocos de magnésio. As curvas obtidas nestes casos são apresentadas nas Figs. 4.3 e 4.4, que seguem abaixo.

A Fig. 4.3 mostra as curvas de análise diferencial dos dois materiais. Em ambos associamos a fusão do magnésio ao evento endotérmico que inicia-se em $650^{\circ}C$. Na curva obtida para o $Mg+2B$, além deste, observamos, entre 700 e $780^{\circ}C$, um pico exotérmico relacionado provavelmente à oxidação do material dentro da cápsula devido à presença de ar. Em mais alta temperatura, entre 850 e $950^{\circ}C$, observamos mais um pico exotérmico presente nesta curva, o qual acreditamos tratar-se da formação da fase MgB_2 . A justificativa para isso vem do fato de ter-se obtido o Mg como fase principal nas amostras preparadas a $650^{\circ}C$ por 60 minutos.

Na Fig. 4.4 são mostradas as curvas do comportamento da massa em função da temperatura (ATG) obtidas simultaneamente para estes materiais. Em ambos os casos observam-se ganho de massa relativa à oxidação devido ao ar presente no interior da cápsula de aço, e que se mostra mais significativa, 5,4%, no caso da mistura Mg+2B. Esta faixa de temperatura coincide com a faixa citada no parágrafo acima para o primeiro pico exotérmico, reforçando a associação citada.

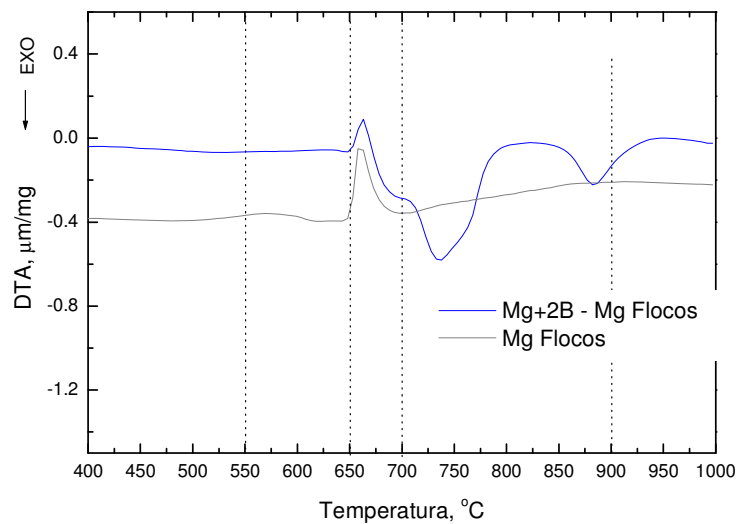


Figura 4.3: Análise térmica diferencial dos flocos de Mg e da mistura Mg+2B com flocos de Mg.

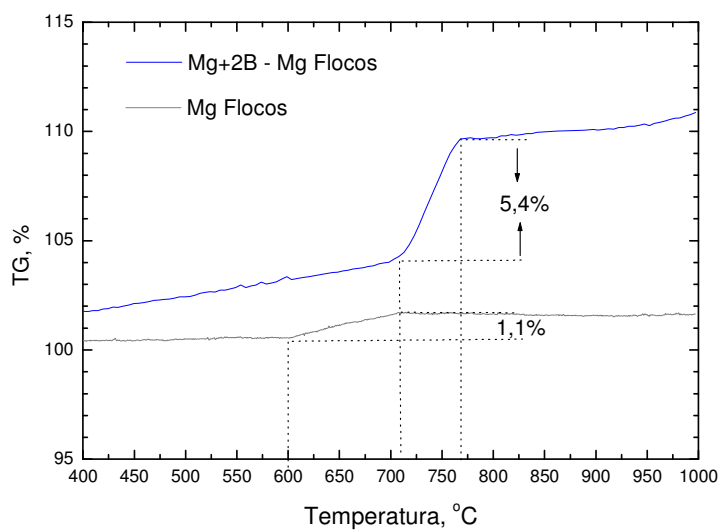


Figura 4.4: Análise termogravimétrica dos flocos de Mg e da mistura Mg+2B com flocos de Mg.

Curvas comparativas entre as misturas Mg+2B feitas com Mg floculado e Mg nanoparticulado foram feitas nas mesmas condições acima. Estas curvas de análise térmica diferencial são mostradas na Fig. 4.5. No caso do material preparado com magnésio nanoparticulado, as temperaturas de dois dos eventos são mais baixas devidas, possivelmente à grande área superficial do magnésio nesta forma. Para a curva feita para a mistura com Mg Nano, observamos que a oxidação inicia-se já em torno de 550 °C, conforme observa-se o evento exotérmico bastante agudo, enquanto para outra amostra a oxidação apenas ocorrerá a partir de 700 °C. Além disto, a formação do MgB₂ parece ocorrer intensivamente entre 700 e 820 °C, para ambas as amostras, representada pelo pico exotérmico largo. Porém, a fusão do magnésio, que se inicia a 650 °C, permanece idêntica para os dois casos.

O gráfico de análise termogravimétrica obtido juntamente com as curvas de DTA é mostrado na Fig. 4.6. Observa-se que na curva obtida para a mistura contendo Mg nanoparticulado ocorre um leve aumento de massa na faixa de temperatura entre 550°C e aproximadamente 680 °C, reforçando a análise feita para a curva DTA de que a oxidação dá-se em menores temperaturas, comparado com o material misturado com flocos de magnésio.

O gráfico de análise termogravimétrica obtido juntamente com as curvas de DTA é mostrado na Fig. 4.6. Observa-se que na curva obtida para a mistura contendo Mg nanoparticulado ocorre um leve aumento de massa na faixa de temperatura entre 550 e aproximadamente 680 °C, reforçando a análise feita para a curva DTA de que a oxidação dá-se em menores temperaturas, comparado com o material misturado com Mg floculado. No entanto, o ganho de massa deste último material, na região entre 700 e 780 °C, mostra-se mais significativo que o primeiro.

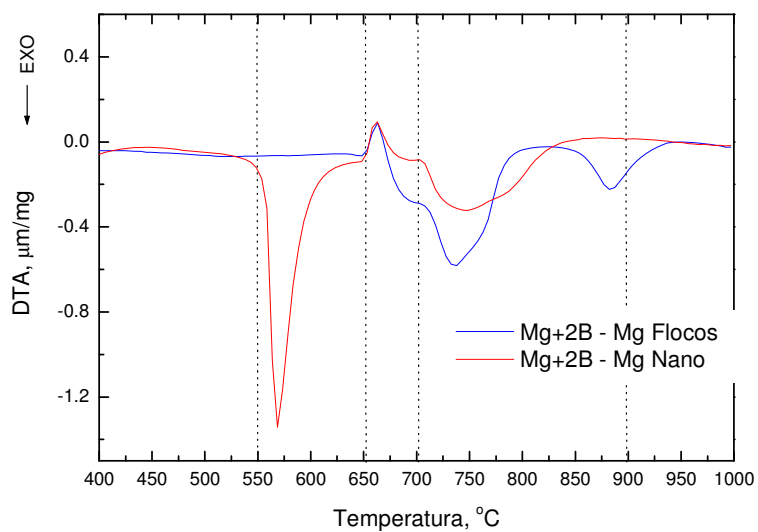


Figura 4.5: Análise térmica diferencial das misturas Mg+2B preparadas com Mg floculado e com Mg nanoparticulado.

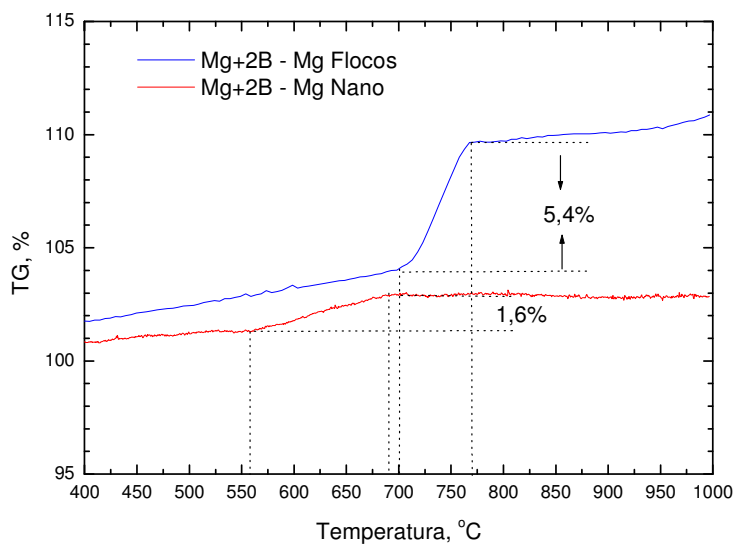


Figura 4.6: Análise termogravimétrica das misturas Mg+2B preparadas com Mg floculado e com Mg nanoparticulado.

Um estudo do comportamento dos materiais dopados também foi realizado utilizando o magnésio nanoparticulado. Na Fig. 4.7 são apresentadas às curvas de análise térmica diferencial obtida para a mistura Mg+2B sem adição de dopante e para aquelas contendo 10% em peso de cada material dopante. Em todos os casos verificamos a ocorrência do pico exotérmico de oxidação na mesma região a partir de 550 °C até aproximadamente 625 °C. Embora, como podemos ver nas curvas da Fig. 4.8, a região de ganho de massa tenha, em alguns casos, excedido este limite e se estendido até 700 °C, como é o caso do material contendo óleo de silicone, ou até 725 °C, como no caso da adição de SiC. O pico endotérmico atribuído à fusão do Mg também permaneceu praticamente na mesma faixa de temperatura, iniciando-se em 650 °C. Entretanto, o evento entre 700 °C e 820 °C, que relacionou-se à formação da fase MgB₂, parece ter uma dependência com relação ao dopante.

Por exemplo, a formação do MgB₂ ocorre depois da fusão do magnésio, quando os formadores da fase apresentam maior mobilidade. Porém, o início desta pode ser imediatamente depois, como observamos para os casos dos materiais contendo silicone e SiC. Ou pode ser um pouco mais acima, em torno de 700 °C, como nos casos da mistura pura e daquela contendo gasolina azul. Além disto, no caso do silicone parece que a fase se forma ao longo do processo de oxidação (ganho de massa) até 700 °C, com uma segunda etapa (sem variação de massa) ainda na região entre 800 e 875 °C. Na mistura contendo carbetto de silício, o MgB₂ parece também surgir logo após a fusão do Mg, conforme o pico exotérmico que se estende até 725 °C, completando-se junto com o processo de oxidação.

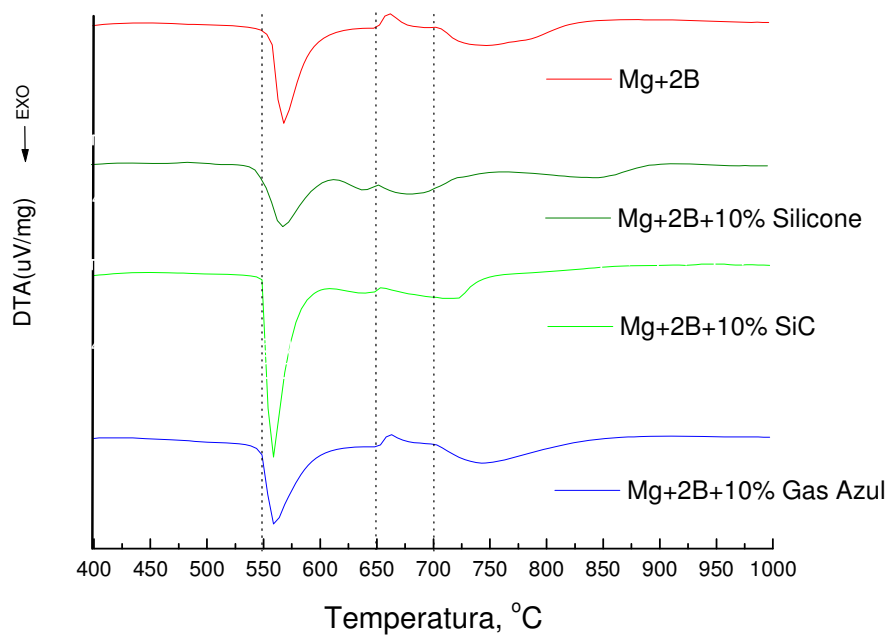


Figura 4.7: Análise térmica diferencial das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg nanoparticulado.

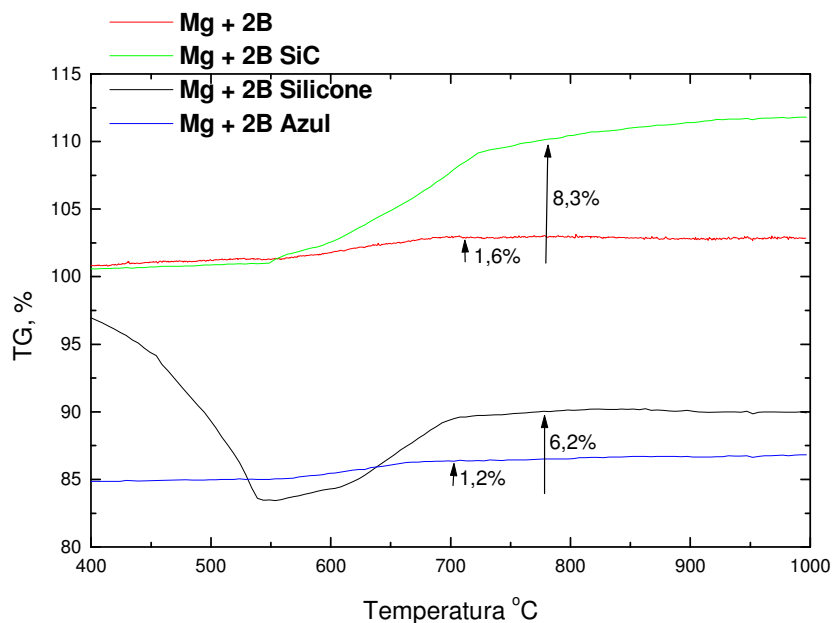


Figura 4.8: Análise termogravimétrica das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg nanoparticulado.

A fim de realizar um estudo comparativo para as amostras com dopantes, mas que foram preparados com magnésio floculado, realizou-se novamente as análises do Mg+2B sem adição e aquelas contendo 10% em peso de cada dopante. Na Fig. 4.9 são apresentadas as curvas de análise térmica diferencial.

Nestes gráficos observou-se aproximadamente o mesmo comportamento verificado para a primeira análise de Mg+2B preparado com Mg floculado (Fig. 4.5 em azul). Ou seja, o primeiro evento, que é endotérmico, é imutável e corresponde à fusão do magnésio a 650 °C. A partir de aproximadamente 700 °C cada amostra apresentou um comportamento diferenciado, no entanto todas as curvas mostraram um ou dois eventos exotérmicos. Em dois casos, o da amostra pura e daquela contendo gasolina azul, não foi possível observar separadamente o pico que anteriormente associou-se à oxidação do material (700-800 °C) e o segundo (800-900 °C), o qual associou-se à formação da fase MgB₂.

No caso da amostra pura, observou-se na curva de TG (Fig. 4.6) que o ganho de massa foi ao longo de praticamente todo o aquecimento, embora tenha sido baixo, 2,6%. Logo o pico exotérmico que aparece bem definido entre 800 e 900 °C corresponde à formação da fase MgB₂.

No caso da amostra contendo gasolina azul, verificamos a ocorrência de ganho de massa na curva de TG correspondendo à mesma região do pico exotérmico. Logo, é possível que o evento de oxidação tenha ocorrido simultaneamente à formação da fase MgB₂.

Para os outros casos observamos a presença dos dois picos exotérmicos, porém a amostra contendo SiC não apresentou ganho de massa, enquanto a amostra com silicone apresentou ganho de massa acima do esperado (13%) a partir de 650 °C.

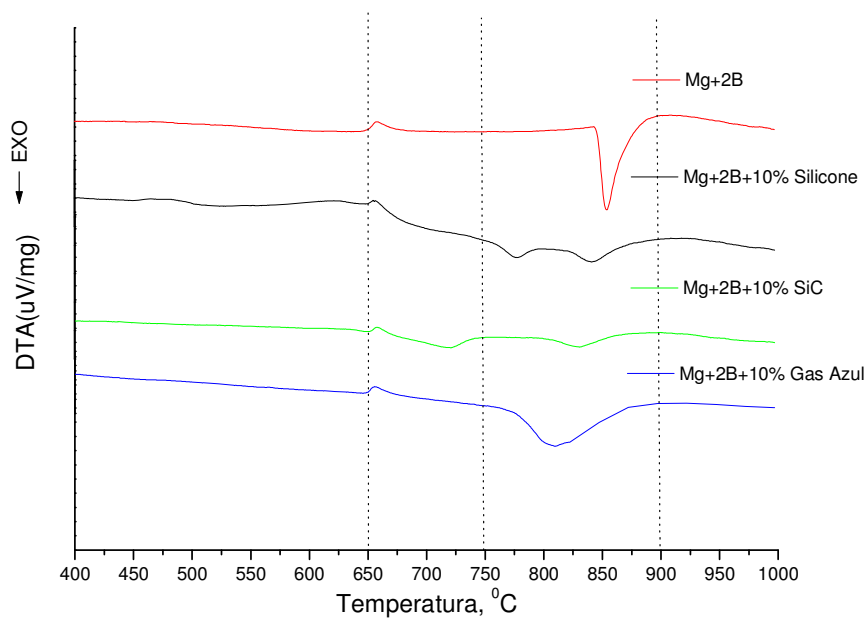


Figura 4.9: Análise térmica diferencial das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg Floculado.

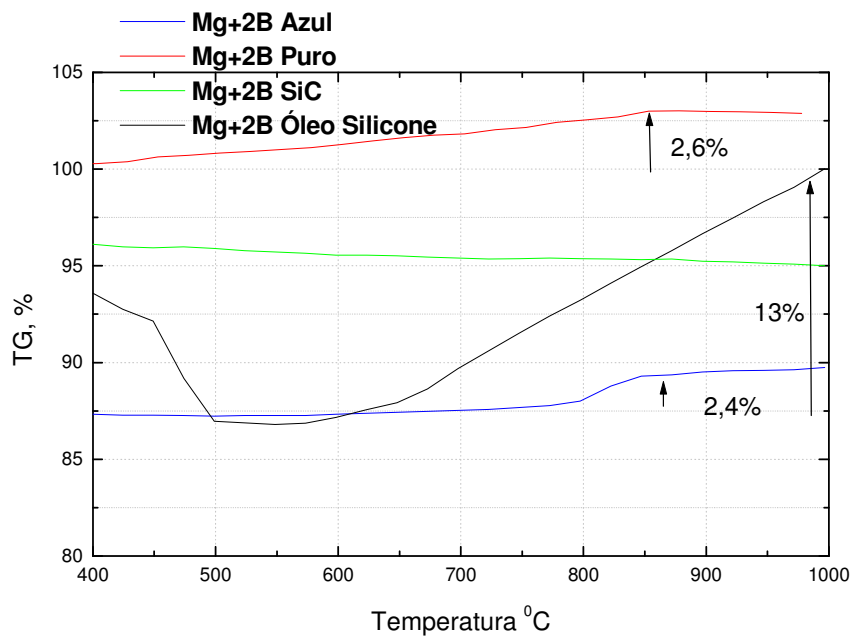


Figura 4.10: Análise termogravimétrica das misturas Mg+2B, dopadas e não dopada, preparadas com Mg floculado.

Enfim, enquanto observamos que o intermetálico é formado logo em seguida à fusão do magnésio para o caso das amostras preparadas com magnésio nanoparticulado, para as amostras em que utilizou-se o magnésio floculado a formação da fase apenas foi observada acontecer acima de 800 °C.

Tudo indica que a formação do MgB_2 ocorre imediatamente após a fusão do magnésio quando os pós precursores apresentam maior área superficial (nanoparticulado). Porém, a sua oxidação também ocorre muito facilmente e em baixa temperatura, próximo de 550 °C. Neste caso alguns dopantes utilizados podem alterar o comportamento após a fusão. Ou seja, podem atrasar a formação do MgB_2 , como o carvão de silício e, principalmente, o silicone. Uma exceção a esta regra foi a amostra contendo gasolina azul.

Por outro lado, quando utilizamos o magnésio da forma floculada a oxidação é atrasada. No entanto, também a formação do MgB_2 é retardada e a mistura que não contém adição parece formar o MgB_2 subitamente somente em torno de 850 °C. Estranhamente, para os casos em que foram adicionados os dopantes verificamos os picos relativos à oxidação/formação de MgB_2 sempre em temperatura abaixo desta, principalmente no caso da amostra contendo gasolina azul, a qual provavelmente sofre a oxidação simultaneamente com a formação da fase a 800 °C.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para realização das medidas de difração de raios X das amostras preparadas a 650 °C foi utilizado o porta amostra para pastilhas, estando este bem centralizado e corretamente posicionado. Após o tratamento a 900°C as análises foram feitas com amostras na forma de pó. Os parâmetros ajustados no equipamento Rigaku Dmax foram tensão e corrente, respectivamente, de 40kV e 20mA, para a radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ com comprimento de onda de 1,5406 Å. Para aquisição dos dados utilizou-se o método contínuo de medida, com velocidade de 2°/min e varredura de ângulo 2θ entre 20° e 80°. Nos próximos subitens serão apresentados os difratogramas obtidos para magnésio floculado e boro amorfo precursor, também para as amostras tratadas a 650 °C por 60 min e, em seguida, para as mesmas amostras após sofrerem o tratamento subsequente a 900 °C por 60 min. A análise foi feita utilizando o programa “Crystallographica Search-Match”, versão 3, que baseia-se nos dados experimentais para gerar difratogramas. As fichas cristalográficas usadas na comparação dos picos nos difratogramas, encontram-se no Apêndice B.

4.3.1 PÓS PRECURSORES

Os picos de difração do **magnésio floculado** foram obtidos utilizando o suporte para pó. No difratograma da Fig. 4.11 é mostrado o diagrama gerado pelo programa a partir dos dados obtidos para este material. Na figura verificamos que a maioria dos picos pertencentes ao magnésio puro está presente, conforme pode ser verificado com a ficha cristalográfica colocada no Apêndice B à página 93.

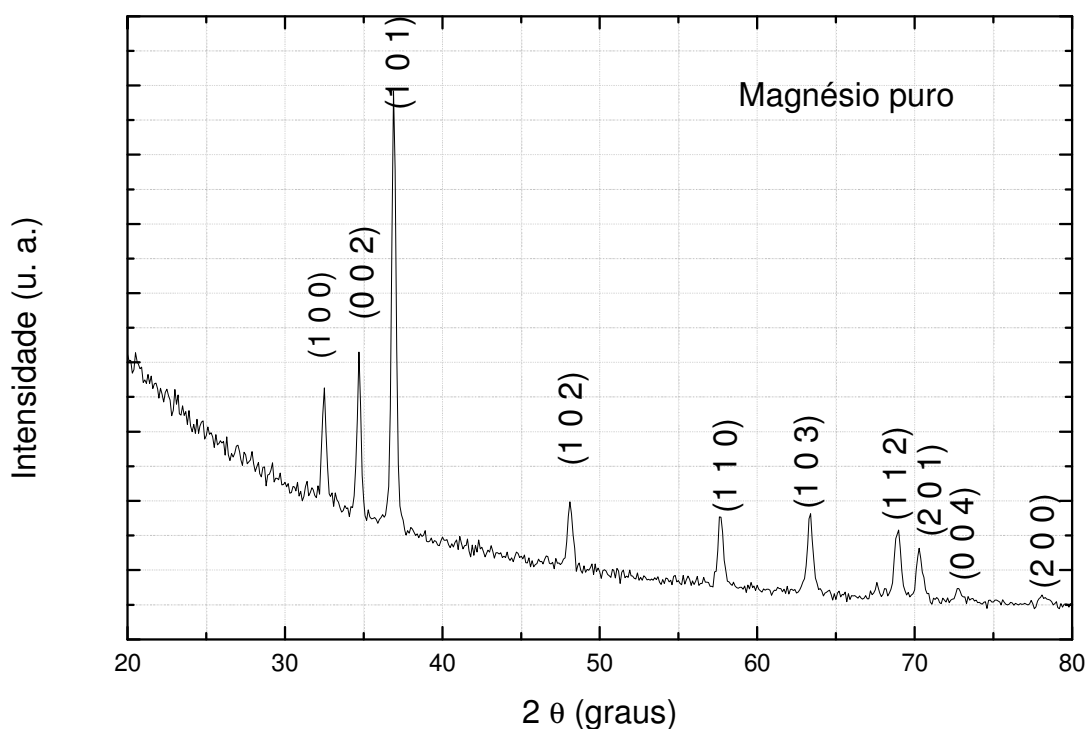


Figura 4.11: Difratograma de raios X do magnésio precursor.

No difratograma da Fig. 4.12 é mostrado o diagrama gerado pelo programa a partir dos dados obtidos para este material. Os picos de difração do **boro amorfo** foram obtidos utilizando o suporte para pó. O pico mais intenso corresponde ao plano (3 1 1) do óxido de boro (B_2O_3 – ficha cristalográfica na página 96), presente no pó precursor de boro amorfo.

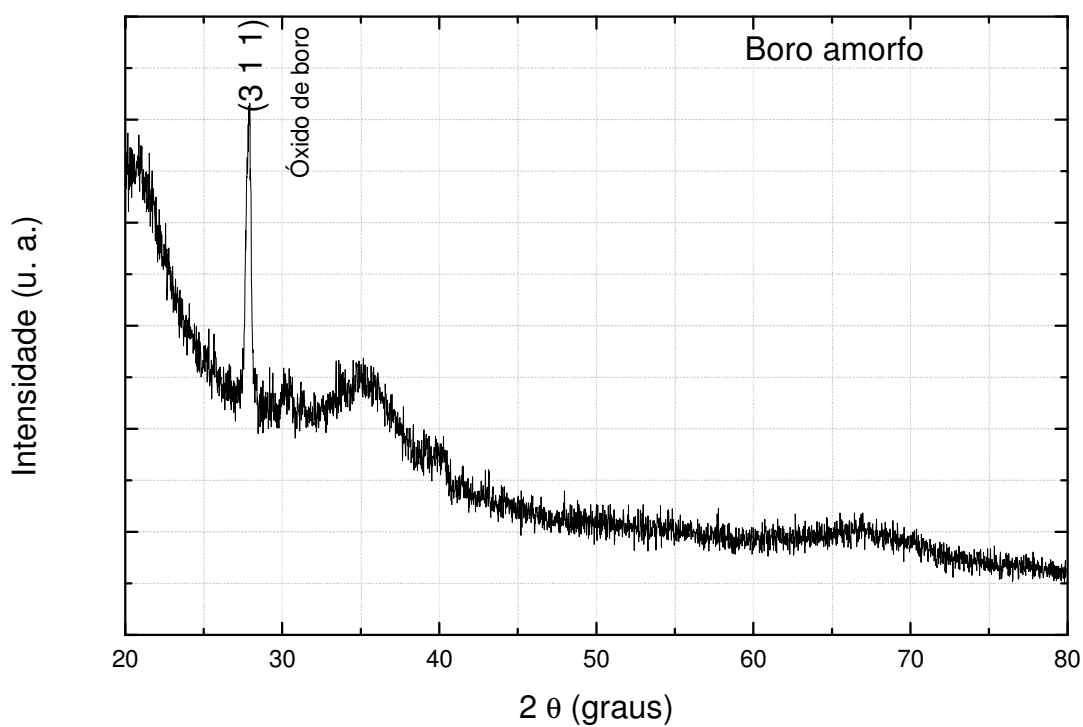


Figura 4.12: Difratograma de raios X do boro amorfo utilizado como precursor.

4.3.2 AMOSTRAS OBTIDAS COM TRATAMENTO DE 650 °C

Na Fig. 4.13 apresentou-se o diagrama obtido para a amostra preparada **sem adição de dopante** e obtida a 650 °C. Nesta amostra, a presença do magnésio é preponderante. Entretanto, a formação de MgB_2 , também é observada como uma fase secundária. Os picos indexados com seus respectivos planos são aqueles encontrados para o diboreto de magnésio (ficha cristalográfica 74-0982 – página 93, no Apêndice B). Os assinalados correspondem ao magnésio não reagido.

Não foi constatado a formação do óxido de magnésio, o que pode ser justificado pelo procedimento de confecção das amostras em atmosfera inerte.

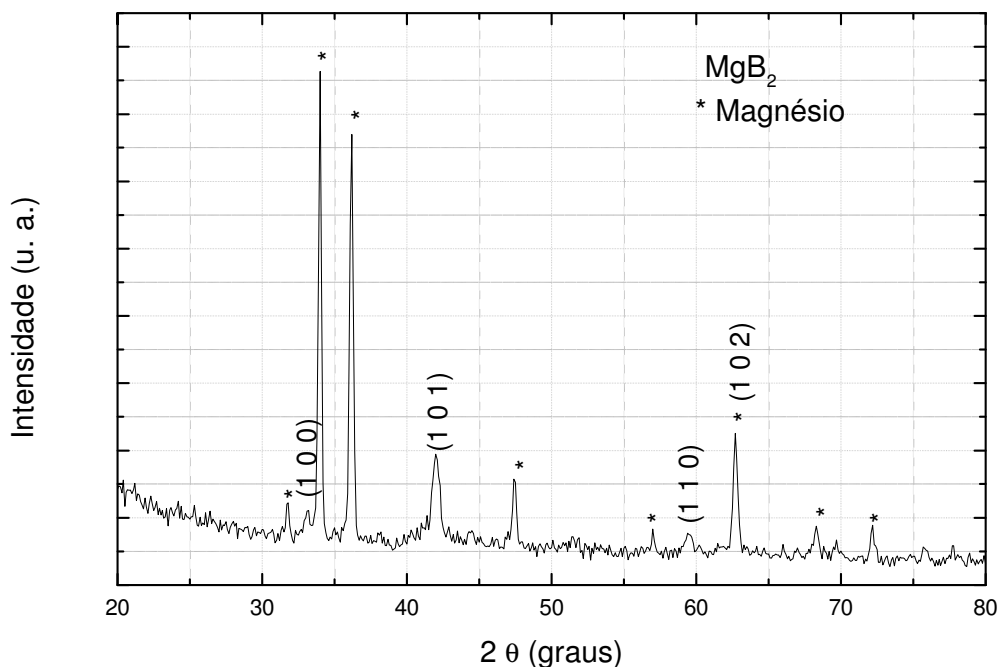


Figura 4.13: Difratograma de raios X da amostra sem adição de dopante obtida com tratamento de 650°C.

Na Fig. 4.14 é mostrado o diagrama obtido para a amostra preparada **com adição de 10% em peso de carbeto de silício (SiC)**, e obtida a 650 °C.

A amostra preparada na proporção estequiométrica de $Mg+2B$ e dopadas com carbeto de silício não apresentou a formação de MgB_2 quando sinterizadas a 650 °C durante uma hora. Não foi constatado nem mesmo o pico principal do MgB_2 . Os picos do SiC foram indentificados conforme a ficha cristalográfica 47-0708 encontrada no Apêndice B à página 94.

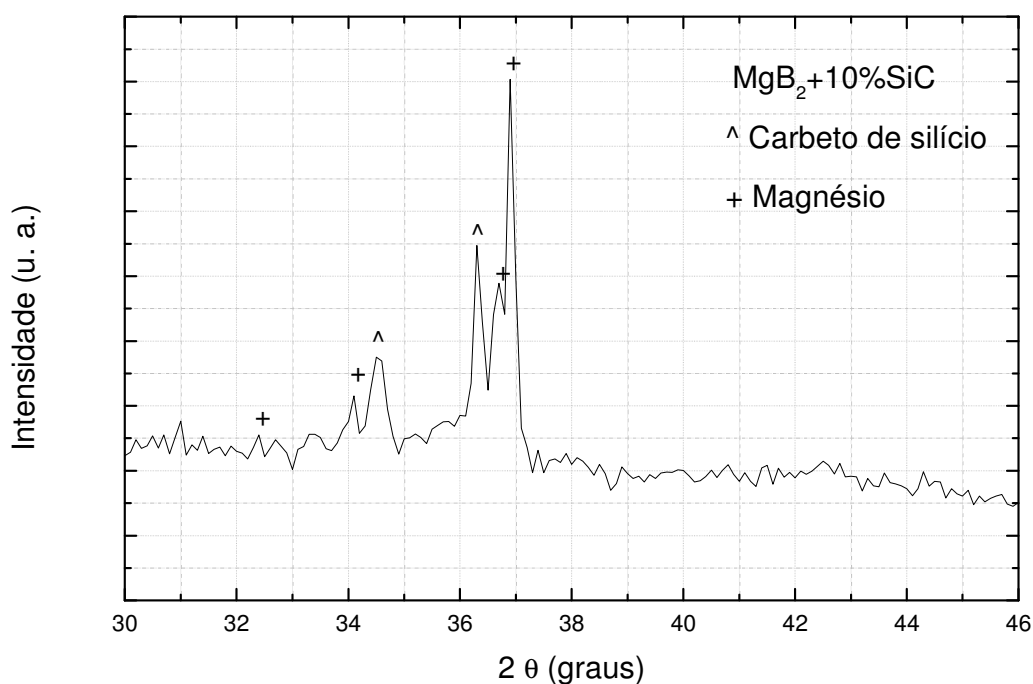


Figura 4.14: Difratograma de raios X da amostra com adição de SiC obtida com tratamento de 650°C.

Na Fig. 4.15 é apresentado o difratograma da amostra preparada **com adição de 10% em peso de óleo de silicone** ($-\text{SiC}_2\text{H}_6\text{O}-$) e obtida com 650°C .

Pode-se observar que houve a formação de MgB_2 , conforme pode ser observado pela indexação de seis dos seus picos, incluindo os três principais. Neste caso foi verificado a presença do MgO , devido à composição do óleo de silicone, assim como a presença do magnésio. Observou-se também um pouco da formação de Mg_2Si que foi favorecida pela adição do óleo (fichas cristalográficas apresentadas no Apêndice B nas páginas 94 e 95).

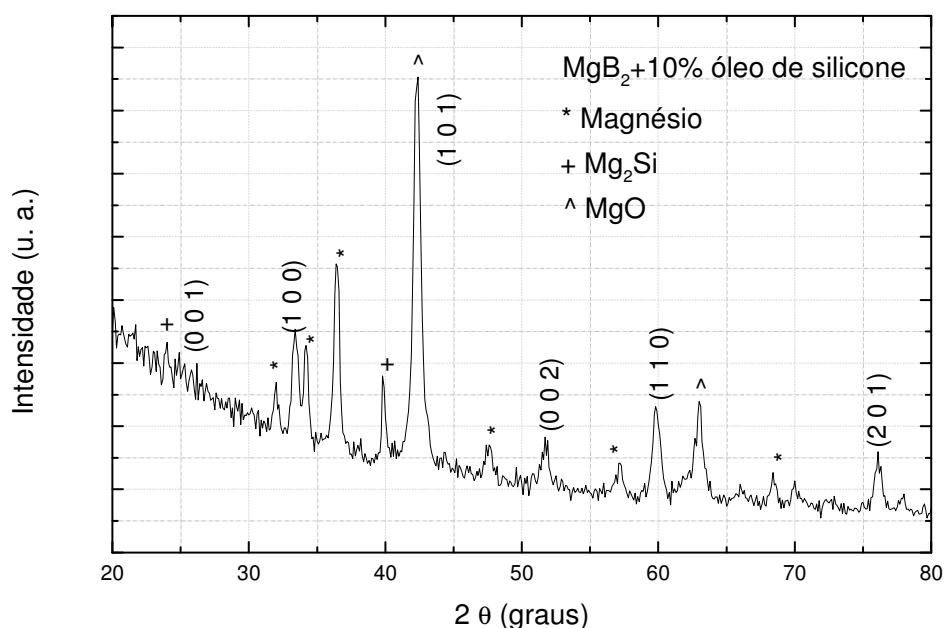


Figura 4.15: Difratograma de raios X da amostra com adição de óleo de silicone obtida com tratamento de 650°C .

O difratograma da amostra preparada a 650 °C **com adição de 10% em peso de gasolina azul** (C_8H_{18}) é mostrado na Fig. 4.16. Nesta amostra encontram-se os principais picos do MgB_2 , porém a fase predominante ainda é o Mg. Não foi identificada a presença do óxido de magnésio pois o dopante não contém oxigênio e o encapsulamento, como todas as amostras sinterizadas até 650°C, foi feito em atmosfera inerte. Os picos indexados pertencem à fase MgB_2 .

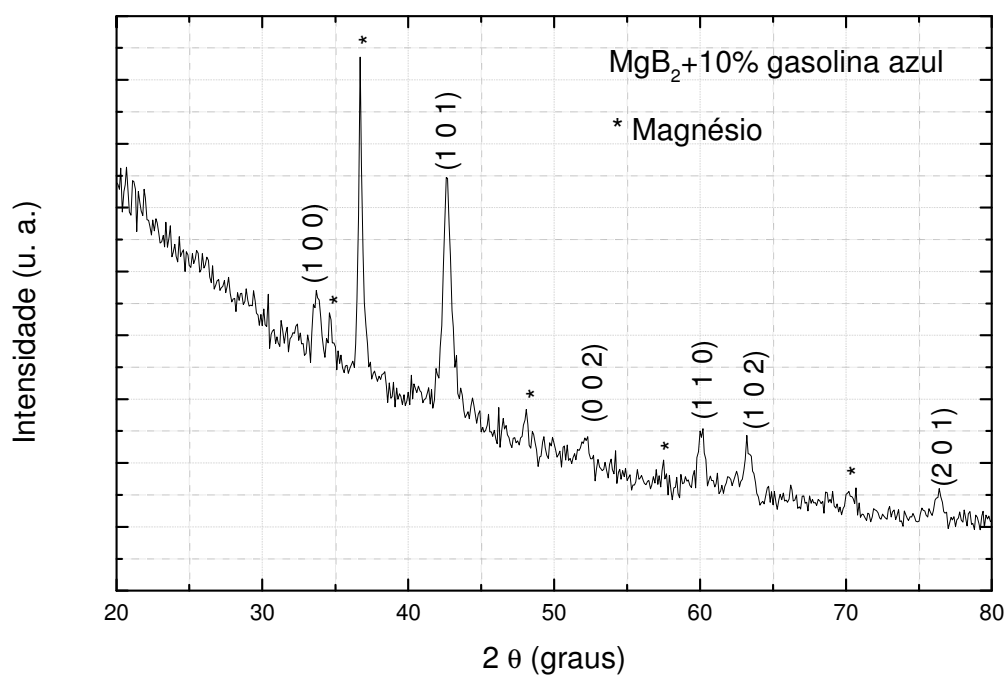


Figura 4.16: Difratograma de raios X da amostra com adição de gasolina azul obtida com tratamento de 650°C.

4.3.3 AMOSTRAS OBTIDAS COM TRATAMENTO DE 900 °C

Na Fig. 4.17 o diagrama obtido para a amostra preparada **sem adição de dopante** e sinterizada a 900°C. Neste caso observamos que a fase do diboreto de magnésio passou a ser predominante, embora exista a formação do óxido de magnésio, pois o segundo encapsulamento não foi feito em atmosfera inerte. Os picos da fase, indexados com seus respectivos planos, apresentaram-se bem definidos, demonstrando a formação do MgB₂.

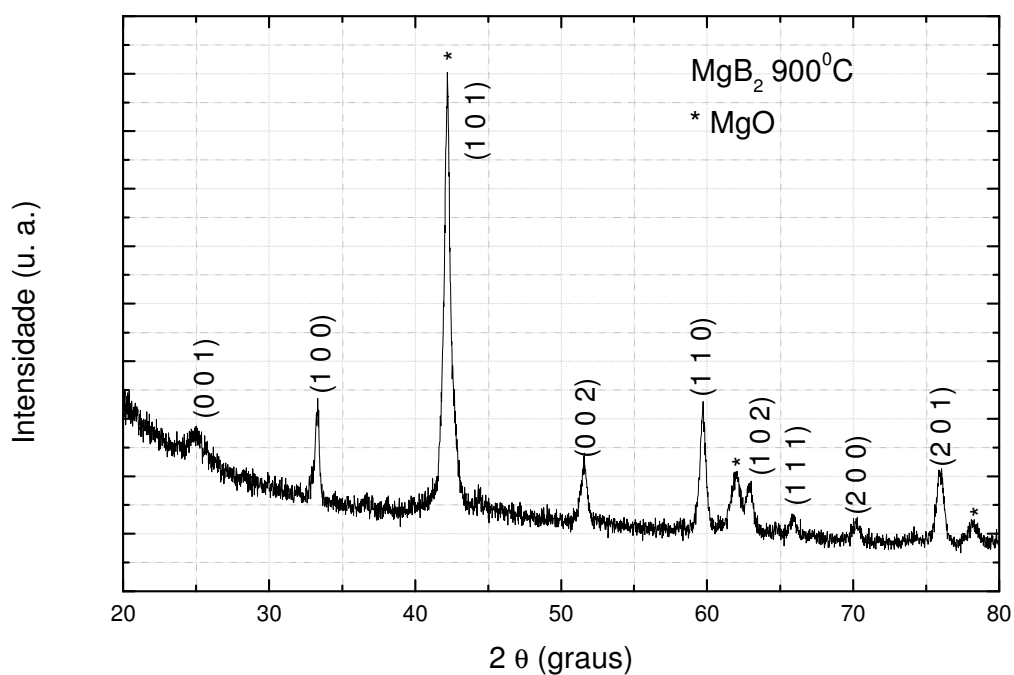


Figura 4.17: Difratoograma de raios X da amostra sem adição de dopante obtida com tratamento de 900°C.

Na Fig. 4.18 é mostrado o diagrama obtido para a amostra preparada a 900 °C com adição de 10% em peso de carbeto de silício (SiC). Nesta amostra notou-se a presença significativa do MgO. Os picos do difratograma mostram a formação do MgB_2 , com os picos principais correspondentes aos planos (1 0 0), (1 0 1) e (1 1 0), além dos outros picos menor intensidade. A presença significativa do carbeto de silício também foi observada.

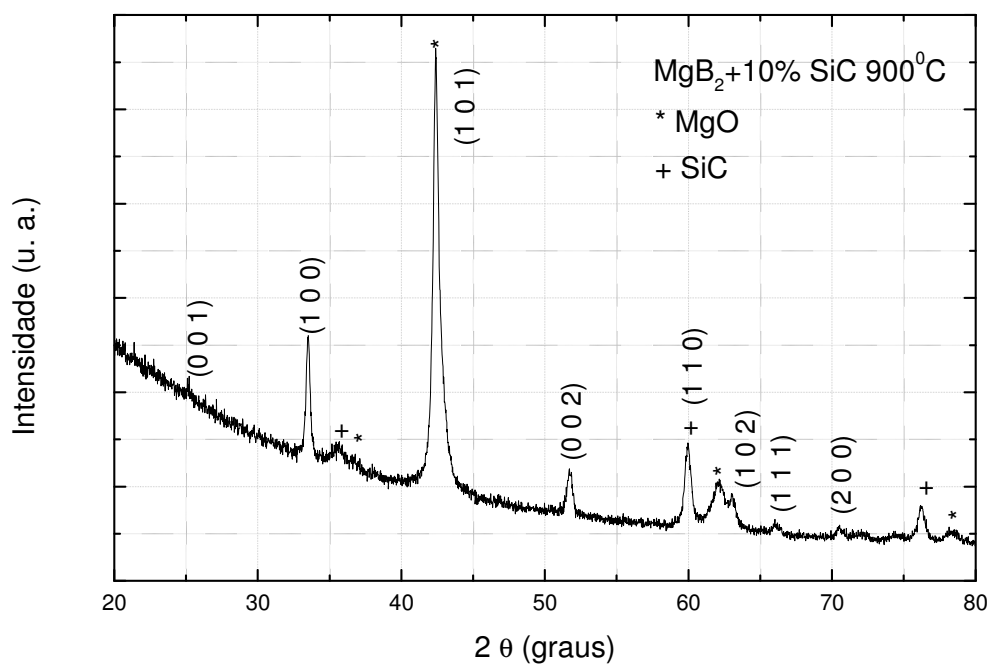


Figura 4.18: Difratograma de raios X da amostra com adição de SiC obtida com tratamento posterior de 900 °C.

Para a amostra preparada **com adição de 10% em peso de óleo de silicone** (- $\text{SiC}_2\text{H}_6\text{O}$ -) e obtida a 900°C a Fig. 4.19 é apresentada. No difratograma foi constatada a presença de $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$, formado em temperaturas mais altas, mas a formação de MgB_2 é predominante, apresentando os picos esperados para esta fase. Traços de MgO também foram encontrados (fichas cristalográficas nas páginas 94 e 95).

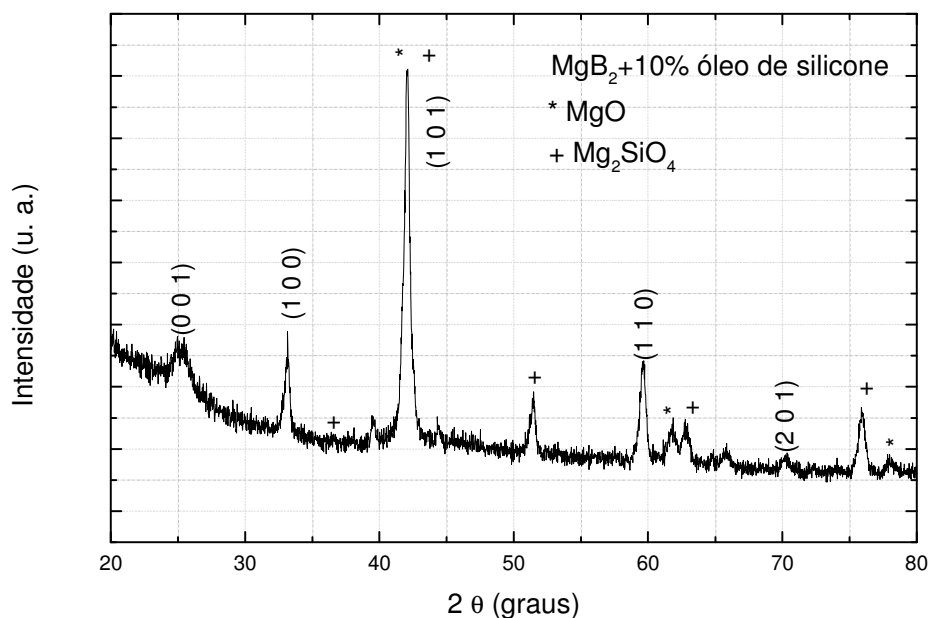


Figura 4.19: Difratograma de raios X da amostra com adição de óleo de silicone obtida com tratamento de 900°C .

O difratograma da amostra preparada a 900 °C **com adição de 10% em peso de gasolina azul** (C_8H_{18}) é mostrado na Fig. 4.20. Nesta amostra encontram-se principalmente os picos do MgB_2 (picos indexados), mesmo ocorrendo traços de óxido de magnésio (MgO) devido ao procedimento de encapsulamento sem controle de atmosfera.

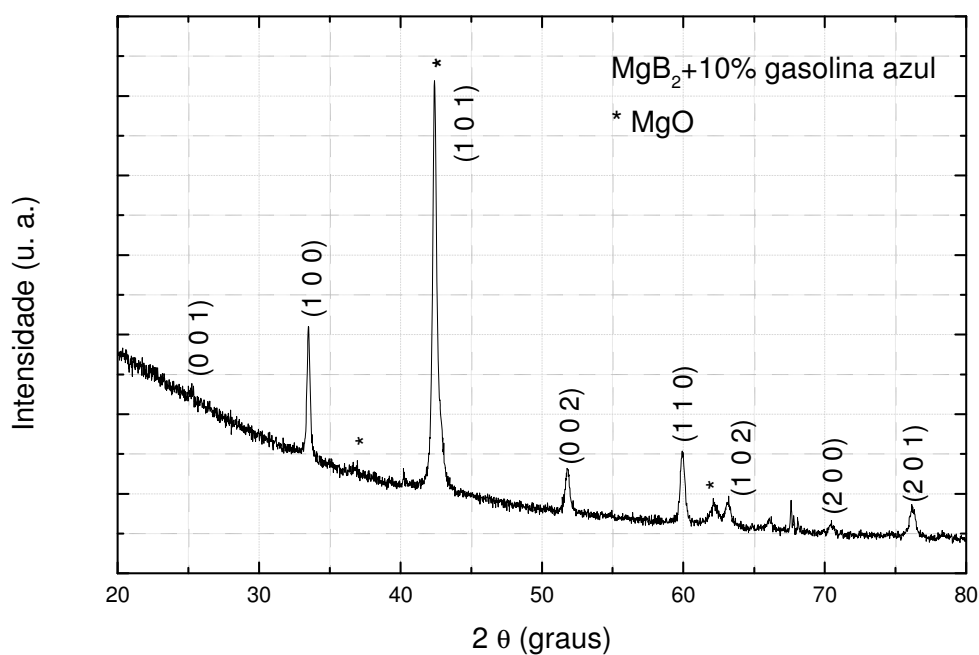


Figura 4.20: Difratograma de raios X da amostra com adição de gasolina azul obtida com tratamento de 900°C.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE N₂ (BET)

Estas medidas foram feitas no Instituto de Química e Bioquímica de Botucatu (IBB / UNESP) no equipamento ASAP Micrometrics, modelo 2010.

Anteriormente à análise do material, este é secado em ar a 100°C por 2 dias, seguido de aquecimento a esta mesma temperatura sob vácuo.

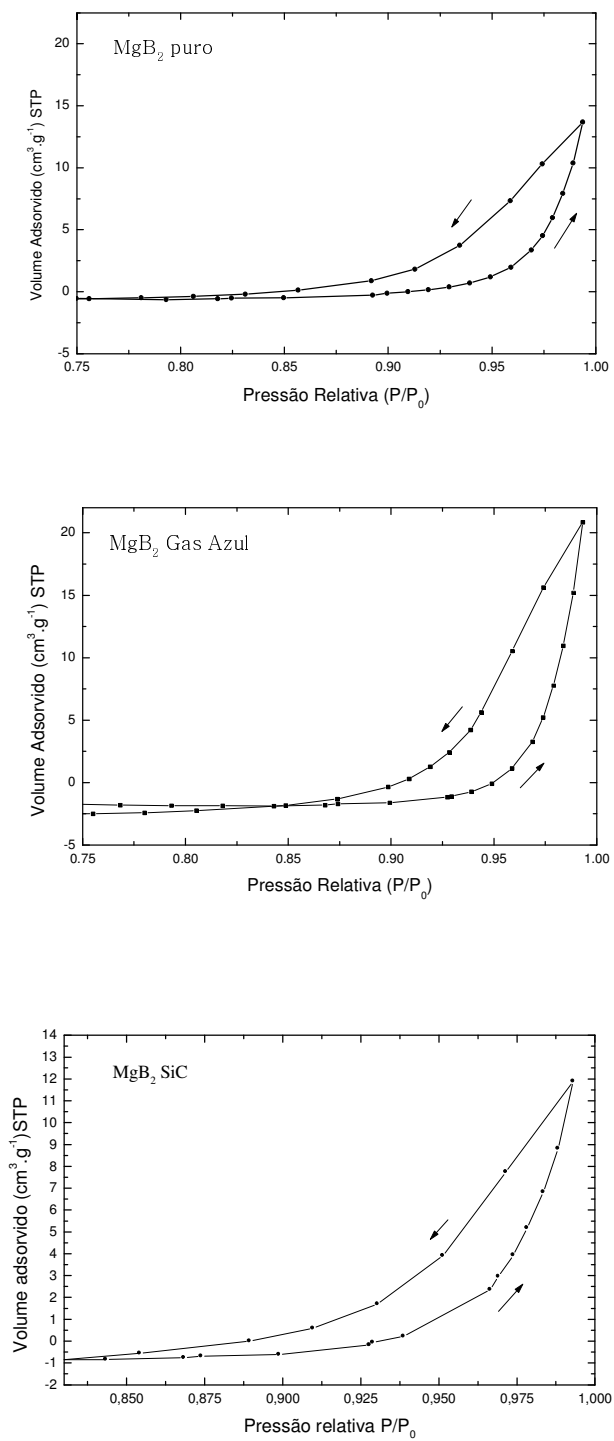
Através destas medidas pode-se determinar o volume poroso, o formato, sua distribuição e o valor médio dos poros presentes na amostra. Obtem-se ainda a área superficial que contorna a amostra, incluindo a superfície dos seus poros abertos.

A fim de obter a mínima normalização do tamanho dos grãos, possibilitando a comparação entre elas dos resultados obtidos por esta técnica, as amostras foram todas moídas e passadas em peneira de 200 mesh.

Visto que as amostras possuíam pouca massa, e que as áreas superficiais não são especialmente elevadas, os valores obtidos para as medidas de área superficial específica podem apresentar desvios em torno de 10-15 %.

De acordo com a classificação BDDT, as isotermas de adsorção encontradas são do Tipo II, que ocorrem em sólidos com poros no intervalo de mesoporos (2,5 a 100 nm) ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm).

Segundo a classificação da IUPAC, o formato do poro dado pela curva de histerese, conforme apresentadas na Fig. 4.21, é do Tipo H1, encontrada para materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. Os valor do volume de poros da amostra é obtido pela observação do valor máximo de volume de gás adsorvido indicado nas curvas.



Figuras 4.21: Curvas de histerese obtidas para as amostras preparadas a 900 °C.

Na Fig. 4.22 são ilustradas as distribuições de tamanho de poros para as amostras submetidas à análise. O formato das curvas de distribuição são classificadas como monomodais, apresentando somente um ponto máximo.

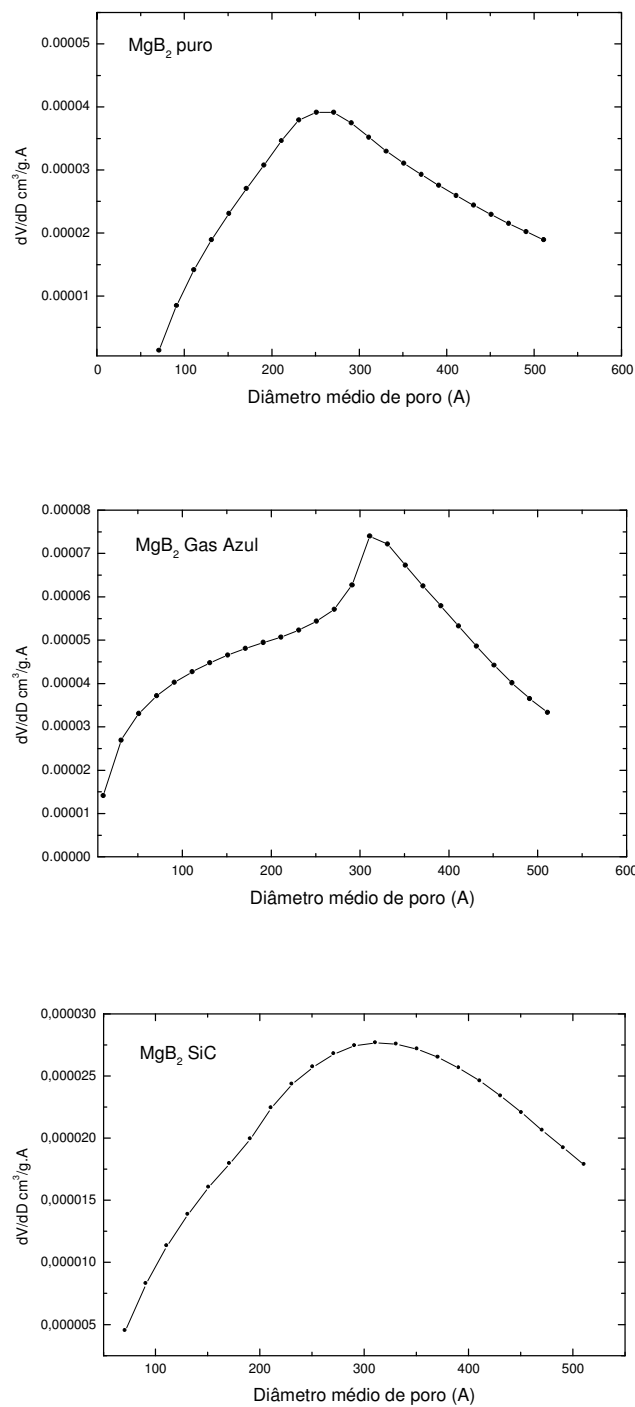


Figura 4.22: Distribuição de poros das amostras preparadas a 900 °C.

O valor médio do tamanho de poros para cada caso é apresentado na Tabela 4.1, onde encontram-se reunidos os dados obtidos por adsorção de N₂.

Tabela 4.1: Tabela de dados obtidos por adsorção do N₂.

AMOSTRA DE MgB ₂	Massa de MgB ₂ (g)	Volume Máximo de Gás Adsorvido (cm ³ /g)	Área Superficial BET (cm ² x 10 ⁴ /g)	Tamanho Médio de Poros (Å)	% Poros *
Pura	0,0721	0,0071	2,01	142	1,8
+ 10% SiC	0,0400	0,0061	1,64	141	1,6
+ 10% Silic.	0,03500	Abaixo detec.	Abaixo detec.	Abaixo detec.	-
+ 10% Azul	0,0546	0,0081	1,20	275	2,1

*Obs: O percentual de poros foi calculado conforme a expressão abaixo, válida para poros abertos:

$$\%P = \left[\frac{V_{tp}}{\left(V_{tp} + \frac{1}{\rho_t} \right)} \right] \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde

V_{tp} = volume total de poros (cm³/g) = volume máximo de gás adsorvido e ρ_t = densidade teórica (g/cm³)

Os valores de volume poroso encontrados são extremamente baixos, o que não permite fazer uma análise precisa das diferenças entre as texturas. O tamanho médio de poro das amostras pura e contendo SiC são comparáveis, enquanto para a amostra contendo gasolina azul este valor chega a ser o dobro do encontrado para as primeiras.

O percentual de poros obtido segundo a expressão apresentada abaixo da tabela se refere ao percentual poroso encontrado em cada grão de cerca de 75 μm de tamanho (200 mesh). O que é coerente com o fato de encontrar-se normalmente poros fechados da ordem de dezenas de micrometros na superfície das amostras de MgB₂. Uma referência a esta característica é mostrado na micrografia (MEV) da Fig.

4.23 obtida por Yan et al. (YAN, 2007). Na superfície observada os poros são arredondados e fechados, atribuídos à eliminação de bolhas de magnésio fundido.

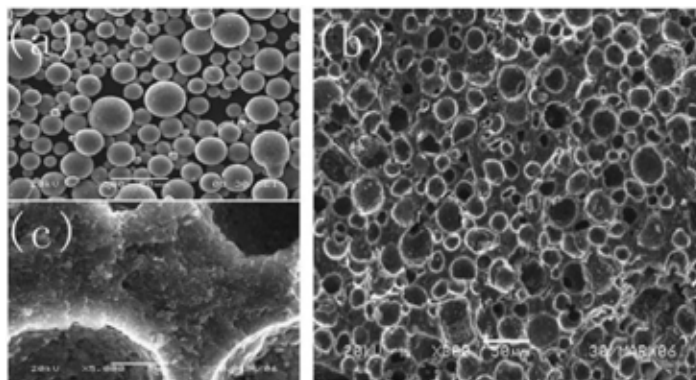


Figura 4.23: (a) MEV do Mg nanoparticulado; (b) MEV do MgB_2 (c) MEV região ampliada do MgB_2 (YAN, 2007).

A área superficial depende do tamanho dos poros e do volume poroso por grama da amostra. Considerando que os volumes porosos estão todos dentro de uma mesma faixa pequena de valores, podemos considerar significativo a diferença de área superficial encontrada para a amostra com gasolina. Esta apresenta a menor área superficial, e possivelmente apresenta uma densidade de massa maior que as outras amostras. Cabe salientar que, embora não tenha sido possível determinar a densidade de massa das pastilhas, deduz-se pela sua condição compacta observada após o tratamento térmico que sua resistência mecânica é comparativamente maior que as amostras pura e contendo silicone.

A amostra dopada com óleo de silicone apresentou limites de detecção abaixo do valor esperado, devido à pequena quantidade de amostra, e não foi possível analisá-la.

Estas medidas foram realizados com a finalidade de verificar a textura mais fechada e mais compacta da amostra preparada com gasolina. No entanto, a técnica não apresentou dados conclusivos sobre esta característica.

4.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS

Estas medidas foram feitas em um magnetômetro da Oxford Instruments de 7T com bobina tipo squid montado em laboratório, com faixa de variação de temperatura 2K até 300K, tempo de resfriamento de 8 horas, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

4.5.1 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas somente em duas amostras preparadas a 900 °C. Estas são as amostras sem adição de dopante e a amostra dopada com gasolina azul. As medidas foram feitas aplicando um campo magnético de aproximadamente 10 Oe, seguido de resfriamento. Os dados foram obtidos durante a descida da temperatura.

Através da determinação das curvas de susceptibilidade, apresentadas na Figura 4.24, foi possível estimar a temperatura de transição supercondutora das amostras.

A temperatura crítica do material puro foi lido no último ponto próximo da linha de susceptibilidade nula, onde $T_c \sim 39,5$ K. Esta amostra também apresentou maior resposta magnética.

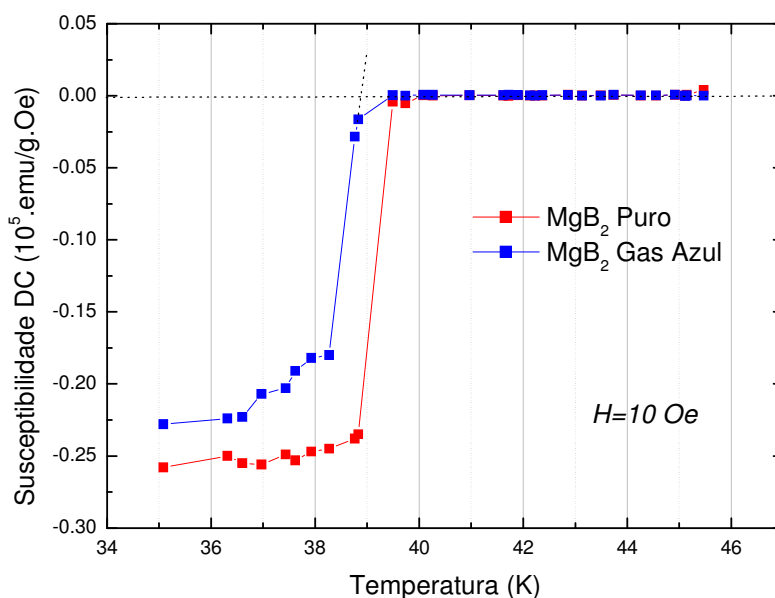


Figura 4.24: Susceptibilidade magnética obtida para o MgB₂ puro e o dopado com gasolina azul a 900°C.

Para o material dopado supôs-se uma temperatura crítica obtida pelo prolongamento da inclinação de queda da susceptibilidade, cujo valor é de $\sim 38,9$ K. A queda na temperatura crítica do MgB₂ é frequentemente atribuída à substituição do boro pelo carbono, conforme comentado por Awana et al. (AWANA, 2007), em artigo no qual são estudados os efeitos de diversos percentuais de adição de carbono ou de SiC. Na Fig. 4.25 são apresentadas as diversas curvas obtidas para estas amostras. Na figura observa-se que a amostra pura possui a maior temperatura de transição, seguido das amostras contendo 5 e 10% em peso de SiC e, por último, a amostra com adição maior de carbono puro, o qual deve ser mais reativo pois exerce uma influência maior no T_c do MgB₂.

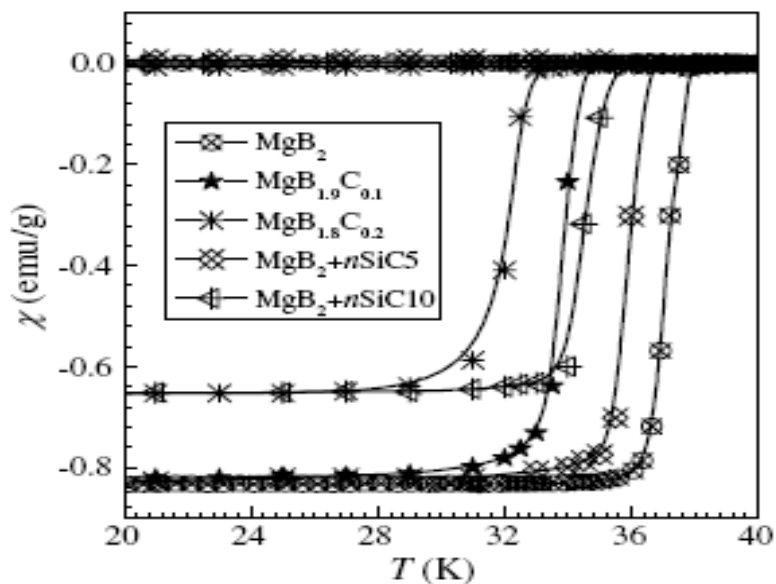


Figura 4.25: Curvas de susceptibilidade magnética encontrada por Awana et al em amostras dopadas com SiC e C. (AWANA, 2007)

O alargamento da queda da susceptibilidade verificado para as amostras da Fig. 4.24 pode estar relacionada ao fato do campo ter sido aplicado antes do resfriamento do material (“field cooling”), o que dificulta a expulsão total do campo magnético já presente no corpo da amostra.

4.5.2 DENSIDADE DE CORRENTE

As medidas de densidade de corrente (J_c) em função do campo magnético aplicado $H(T)$ foram feitas somente em duas amostras preparadas a 900°C. Estas são as amostras pura e a amostra dopada com gasolina azul. Estas medidas foram feitas em criostato à temperatura de 20K, utilizando bobinas tipo “squid”, onde o campo

magnético foi varrido entre 1,1 e 5,5 Tesla e depois invertido, calculando a variação da curva de histerese da magnetização (curva semelhante a apresentada na Fig. 2.8). Devido às dimensões pouco precisas das amostras (formato irregular), salientamos que os valores de densidade crítica apresentados na Fig. 4.26 são apenas estimativos.

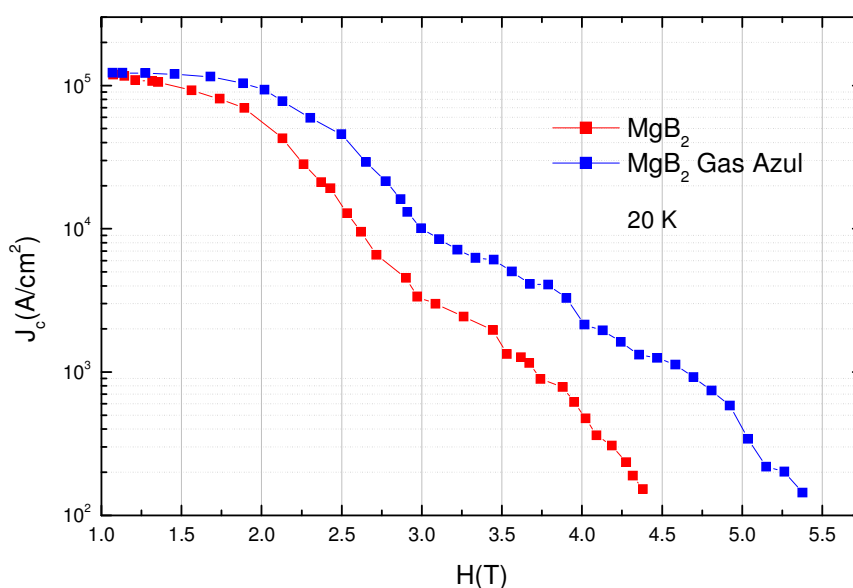


Figura 4.26: Medidas magnéticas obtidas para o MgB₂ sem adição e o contendo gasolina azul (20K).

Ao comparar-se as curvas de densidade de corrente verifica-se que a adição de gasolina azul foi benéfica para esta propriedade, embora não o tenha sido para a temperatura crítica. Em campo aplicado de 4 T observamos que a amostra dopada apresenta a densidade 4 vezes maior que aquela da amostra pura.

Embora as curvas obtidas sejam apenas uma aproximação dos valores de J_c , pode-se comparar estes com os dados mostrados por Awana et al. na ilustrados Fig. 4.26 (AWANA, 2007) a fim de avaliar a qualidade das amostras preparadas. Os

valores obtidos neste artigo são para pastilhas sinterizadas a 850 °C por 2,5 horas e dopadas com diferentes percentuais em peso de nanopartículas de SiC (0, 5, 7 e 10).

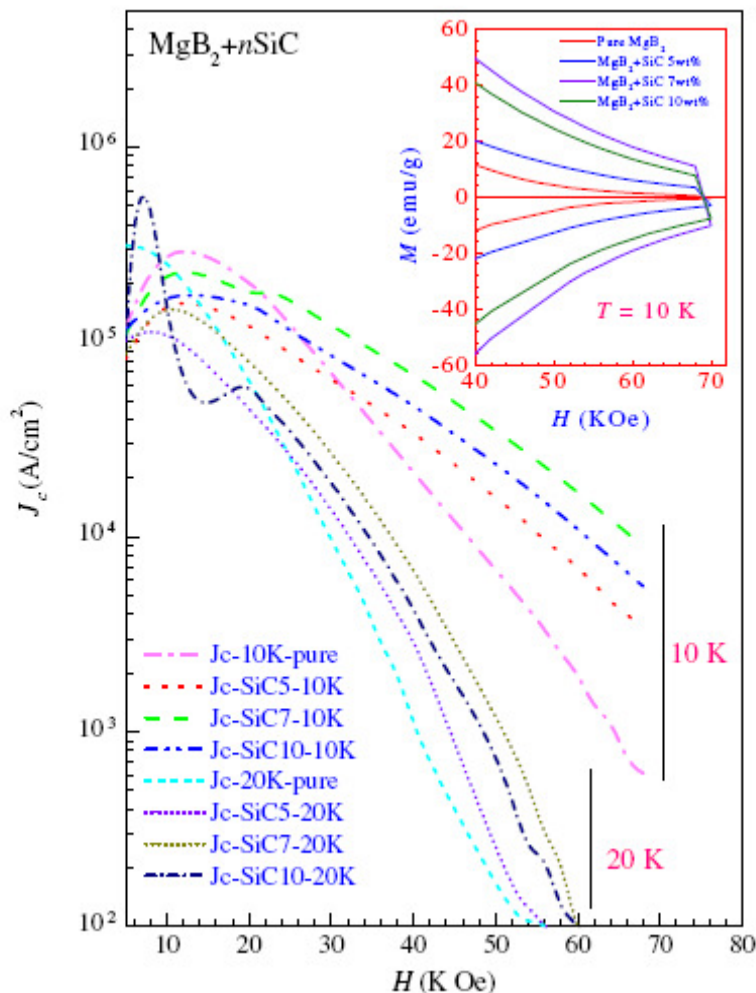


Figura 4.27: Curvas de densidade de corrente crítica para pastilhas de MgB₂ dopadas com diferentes proporções em peso de SiC (AWANA, 2007).

Na Tabela 4.2 tomamos os valores de J_c para dois pontos do campo magnético aplicado, 2 e 4 T. As propriedades das amostras preparadas são comparáveis àquelas estudadas por Awana et al. em campos relativamente baixos, mas para campos maiores estes valores já não alcançam mais os resultados mostrados no artigo citado. Uma justificativa para esta diferença pode ser encontrada no tratamento térmico aplicado em nossas amostras, o qual foi feito em duas etapas, sendo a segunda em maior temperatura. O tratamento em temperatura mais alta favorece o

crescimento dos cristais (ou grãos) da fase, eliminando uma parte dos centros de aprisionamento que ficam normalmente nos contornos de grãos e que são responsáveis por uma grande parte dos ancoramentos.

Tabela 4.2: Valores de densidade de corrente crítica obtidos neste trabalho e em artigo da literatura.

Campo Aplicado (T)	MgB ₂ Pura (A/cm ²)	MgB ₂ + 10% Gasolina Azul (A/cm ²)	MgB ₂ Pura (A/cm ²) (AWANA, 2007)	MgB ₂ + 7% SiC (A/cm ²) (AWANA, 2007)	MgB ₂ + 10% SiC (A/cm ²) (AWANA, 2007)
2	5,5 x 10 ⁴	9,0 x 10 ⁴	6,5 x 10 ⁴	8,0 x 10 ⁴	7,0 x 10 ⁴
4	5,0 x 10 ²	2,0 x 10 ³	1,0 x 10 ³	7,0 x 10 ³	4,0 x 10 ³

Mais uma forma de avaliar a criação de centros de aprisionamento de fluxo magnético com a adição do dopante seria através das curvas de força de aprisionamento em função do campo aplicado. Sabe-se que

$$F_p \propto J_c(H) H \quad (4.1)$$

Onde F_p é a força de aprisionamento e H é o campo aplicado.

Desta forma, podemos utilizar os dados da Fig. 4.25 e obter as curvas de F_p em função do campo, H , mostrada na Fig. 4.27. A qual após normalização pelo valor máximo de F_p obtem-se a curva conforme ilustrado na Fig. 4.28 (a).

Os resultados mostram que a adição de gasolina azul pode estar criando novos centros de aprisionamento dentro do material visto que a curva normalizada da força de aprisionamento desloca para campos mais altos quando a amostra é dopada com este composto.

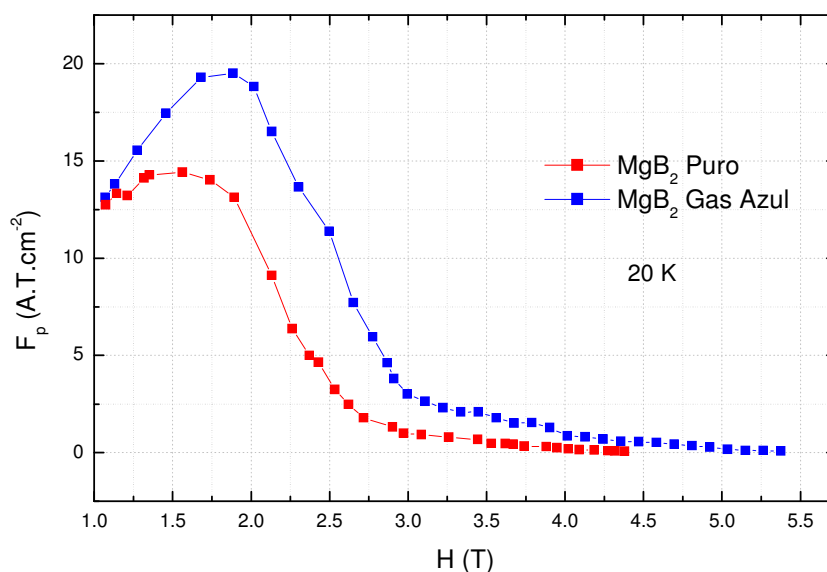


Figura 4.28: Força de aprisionamento de fluxo magnético calculado para as amostras preparadas.

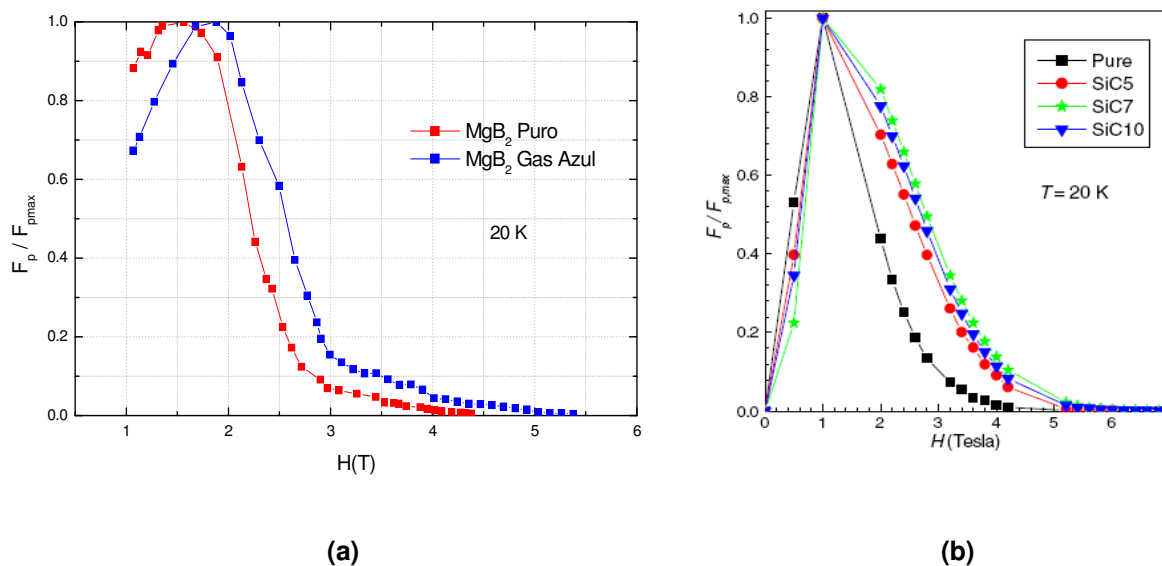


Figura 4.29: Força de aprisionamento normalizada pelo valor máximo: (a) das amostras sinterizadas neste trabalho e, (b) das amostras estudadas por Awana et al.(AWANA, 2007)

Segundo Awana et al. o alargamento das curvas de F_p / F_{pmax} da Fig. 4.28(b) mostra que existe a criação de novos centros ancoradores de fluxo, sendo que a amostra SiC7 é a que atuou mais efetivamente neste sentido. Ainda de acordo com o autor, quando o carbono é substituído por boro, este introduz desordem na rede do

boro (banda σ) que atuam como “centros intrínsecos” de aprisionamento de fluxo magnético, enquanto o Si liberado e o excesso de SiC atuam como “centros extrínsecos” (AWANA, 2007).

Em nossa amostra dopada não há criação de centros devido à presença do Si, como no caso do trabalho citado. Assim, os novos centros de aprisionamento devem ser atribuídos aos sítios onde o carbono substituiu o boro (“defeitos intrínsecos”).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparadas amostras de diboreto de magnésio utilizando o método de metalurgia do pó. O material foi preparado a partir de magnésio floculado e boro amorfo, sendo que também foram testados três diferentes compostos de carbono a serem utilizados como dopantes. Os materiais preparados foram analisados comparativamente entre si e, em alguns casos, com dados presentes na literatura.

Algumas conclusões podem ser inferidas a partir dos resultados de difração de raios X (**DRX**) das amostras preparadas a 650 °C e a 900 °C. Uma delas é que o procedimento de encapsulamento em atmosfera inerte, utilizado na primeira etapa da sinterização, foi eficiente e evitou a formação do óxido de magnésio nas amostras que não continham compostos oxigenados. Sendo que a única que apresentou óxido de magnésio foi a dopada com o óleo de silicone (-SiC₂H₆O-), pois apresenta oxigênio na sua composição. Ainda pela técnica de DRX foi possível também observar que, embora o diboreto de magnésio seja obtido normalmente utilizando 650 °C por 30 minutos, conforme informações encontradas fartamente na literatura, influências severas na temperatura de sua obtenção ocorrem quando a granulação do magnésio precursor é elevada. Provavelmente neste caso, a reação de formação do diboreto é limitada pela difusão do boro no magnésio, o que desloca a formação de MgB₂ para temperaturas mais altas do que aquelas encontradas para as amostras preparadas com magnésio nanoparticulado, a qual se dá logo acima de 650°C.

Ainda de acordo com os difratogramas, para o caso da utilização do magnésio na forma de flocos o tratamento a 900°C foi efetivo para a obtenção do MgB₂ como fase predominante e bem cristalizada. Além disto, considerando as amostras

preparadas a 650 °C com magnésio floculado pode-se afirmar que a adição de SiC não favorece a formação do MgB₂, enquanto a adição do óleo de silicone favorece a formação de composto de silício e magnésio, além do óxido de magnésio. Para o caso da adição do óleo de silicone (-SiC₂H₆O-), existe ainda, em altas temperaturas, a formação significativa do silicato de magnésio conforme observado nos difratogramas. Diferentemente das outras adições, não foi observada a formação de compostos secundários utilizando a adição da gasolina azul, indicando até mesmo promover a formação do diboreto de magnésio mesmo em baixa temperatura de tratamento térmico (650 °C). Valendo destacar que estas amostras apresentaram também uma compactação mais acentuada que todas as outras estudadas neste trabalho.

Por outro lado, ao analisarmos as reações que ocorrem entre os materiais precursores ao longo do aquecimento até 1000 °C (**ATD/TG**), foi observado que a adição de alguns compostos de carbono altera a cinética de reação do magnésio com o boro (Mg + 2B), sendo esta influência diferenciada para cada composto adicionado. A exceção foi encontrada para a adição de gasolina azul, que praticamente não influenciou o comportamento da curva de DTA e TG com relação à amostra pura. Ainda por meio das análises térmicas, observou-se que o pico exotérmico que ocorre abaixo de 650 °C, iniciando-se a 550 °C, está relacionado à oxidação do material precursor, quando o Mg nanoparticulado é utilizado, pois relacionado a este pico está um ganho de massa na curva de TG. Esta afirmação discorda da análise feita por S. C. Yan et al. (YAN, 2008), que atribui o pico exotérmico nesta faixa somente à reação sólido-sólido para a formação do MgB₂. No caso do Mg floculado (18 mesh) este pico e o correspondente ganho de massa ocorrem somente acima de 650 °C.

Com relação às medidas de adsorção de nitrogênio (**BET**), estas não foram conclusivas, porém houve um indicativo, fornecido pela área superficial menor que as outras amostras, de que esta adição dá origem a uma textura diferenciada daquela das amostras pura e contendo SiC.

Com a determinação das curvas de **susceptibilidade magnética** para as amostras pura e contendo gasolina foi possível observar a temperatura crítica do diboreto de magnésio puro, cujo $T_c \sim 39,5$ K, e do diboreto de magnésio preparado com gasolina, que apresentou uma pequena queda e cujo $T_c \sim 38,8$ K. Tal queda tem sido atribuída à substituição do boro por carbono na rede do diboreto de magnésio, o que gera defeitos responsáveis pelo aprisionamento de fluxo magnético. As regiões não supercondutoras também criadas pelos compostos dispersos no MgB_2 que não atuam como impurezas substitutivas, mas atuam como impurezas intersticiais também são citadas como centros de aprisionamento. Tais argumentos têm sido frequentemente colocados em diversas publicações encontradas (DOU, 2007; VAJPAYEE, 2007; AWANA, 2007).

Embora as medidas magnéticas tenham sido realizadas em caráter apenas qualitativo, podemos afirmar que a curva de **densidade de corrente crítica** da amostra preparada com gasolina azul apresenta melhores valores em altos campos, quando comparado com a amostra sem adição de dopantes. Os valores de J_c em campos próximos de 2T encontrados para a amostra dopada com gasolina aproximou-se dos valores encontrados na literatura para o caso da dopagem de SiC. No entanto, para campos em torno de 4 T, os valores encontrados na literatura apresentam-se cerca de 2 ou 3 vezes maiores que aqueles obtidos para as amostras preparadas. Ou seja, o valor de J_c encontrado para 4 T em nossa amostra dopada com gasolina corresponde a J_c de campos de cerca de 5 a 6 T na literatura (AWANA,

2007; Dou, 2007; VAJPAYEE, 2007; KIM, 2008; WANG, 2008). Vários fatores podem ter gerado valores subestimados para a amostra dopada, desde fatores geométricos aproximados nos cálculos, até o crescimento não desejado dos tamanhos de grãos, o que também atenua o aprisionamento de fluxo magnético. A fim de afirmar com segurança será necessário a realização de mais estudos e de medidas mais precisas.

A curva de força de aprisionamento em função do campo aplicado foi obtida a partir da curva de densidade de corrente crítica. Comparando-se as curvas normalizadas ao valor máximo da força obtida para cada amostra, observou-se que aquela contendo gasolina possui um maior número de centros de aprisionamento de fluxo magnético, pois seu máximo deslocou-se para maiores valores de campo magnético aplicado. Os novos centros de aprisionamento podem ser atribuídos aos sítios onde o carbono substituiu o boro, chamados por Awana et al de defeitos “intrínsecos”. Não foi possível determinar se existem também regiões ou fases não supercondutoras resultantes da reação de C_8H_{18} com o magnésio ou com o boro, as quais atuariam também como centros de aprisionamento (defeitos “extrínsecos”, conforme Awana et al).

Vale salientar que a amostra com adição de gasolina azul apresentou os resultados de DRX e ATD/TG similares à amostra pura. Porém, a textura, a resistência mecânica (estimada apenas por inspeção visual) e as propriedades supercondutoras mostraram-se completamente diferentes e aperfeiçoadas.

Maiores investigações devem ser realizadas no procedimento de dopagem com gasolina azul, tais como a melhor proporção e temperatura de tratamento térmico, a fim de aperfeiçoar as propriedades estruturais e supercondutoras da matriz do diboreto de magnésio.

6. REFERÊNCIAS

ANGST M. et al., The different development of the anisotropic upper critical field in MgB_2 by aluminium and carbon doping, **Phys. Rev. B** vol.71, 144512, 2005.

AWANA V. P. S. et al., Role of carbon in enhancing the performance of MgB_2 superconductor, **Physica C** vol.467, 67-72, 2007.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P., Characterization of solids in general and catalysts in particular. **American Chemical Society Journal**, vol. 73, 1951.

BEDNORZ J. G. et al., **Physical B** vol.64, 189, 1986.

BRANÍCIO P. S., Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada pela Redescoberta do MgB_2 : Uma Abordagem Didática. **Rev. Brasileira Física**, vol. 23, no.4, 2001.

BRINKMAN A.; ROWEELL J.M., MgB_2 tunnel junctions and SQUIDs. **Physica C** vol.456, 2007.

BROWN M.B., **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**, Ed. Springer, 2001.

BUDKO S.L.; LAPERTOT G.; PETROVIC C.; CUNNINGHAM C.E.; ANDERSSON N.; CANFIELD P., Isotope Effect in Superconducting MgB_2 , **Phys. Review Lett.**, vol.86,N.9,1877-1880, 2001.

CARDWELL D. A.; GINGLEY D. S., **Handbook of Superconducting Materials: Superconductivity Materials and Processes**, London:IoP, vol.1. 2003.

CANFIELD P. C., CRABTREE G. W., Magnesium Diboride: Better Later than Never, **Physics Today**, 2003.

CHIAVERINI V., **Metalurgia do Pó**, São Paulo:ABM, 2001.

CLAUDINO, A., **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

COLINGS E.W., **Applied Superconductivity, Metallurgy and Physics of Titanium Alloys** - Volume 1: Fundamentals, Ed. Springer, 1986.

COLUMBUS S., **World Leader in Tec. MgB₂**
<www.columbussuperconductors.com/mgb2.htm> Acesso em: 04 de março 2009.

DOU S.X. et al., Flux jumping and a bulk-to-granular transition in the magnetization of a compacted and sintered MgB₂ superconductor, **Physica C** vol.361, 79-83, 2001.

DOU S.X.; S. SOLTAIN S.; HORVAT J.; WANG X. L.; ZHOU S. H.; IONESCU M.; LIU H.K., Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB₂ superconductor by nanoparticle SiC doping, **Appl. Phys. Lett.**, vol.81, nº18,3419-3421, 2002.

DOU S. X. et al., Effect of carbon nanotube doping on critical current density of MgB₂ superconductor, **Appl. Phys. Lett.**, vol.83, 4996, 2003.

DOU S.X. et al., Nanoscale-SiC doping for enhancing J_c and H_{c2} in superconducting MgB₂, **J. Appl. Phys.**, vol.96, nº12, 3419-3421, 2004.

DOU S. X.; SHCHERBAKOVA O.; SOLTANIAN S.; WANG X. L.; ZHOU S. H. et al., Mechanism Enhancement in Electromagnetic properties of MgB₂ by Nano SiC doping, **Phys. Rev. Lett.** vol.98, 097002, 2007.

ECK J., **Superconductor Information Web Site**. Disponível em:
<<http://superconductor.org>> Acesso em: 20 de janeiro 2009.

FERRANDO V.; AFFRONTI M.; DAGHERO D.; DI CÁPIA R.; TARANTINI C.; PUTTI M., Neutron irradiation effects on two gap in MgB₂, **Physica C** vol.456, 2007.

FREITAS, A. F., **Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes**, Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

GANDIKOTA R. et al., Effect of damage by 2 MeV He ions on the normal and superconducting properties of magnesium diboride, **Appl. Phys. Lett.**, vol.86, 012508, 2005.

GEBALLE T. H., "Superconductivity: From Physics to Technology". **Physics Today** vol.46 (10) 52–56, 1993.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., **Adsorption, Surface and Porosity**, Second edition, Academic Press, London, 1982.

HISCHHORN J. S., **Introduction to Power Metallurgy**, Colonial Press, 1970.

HUSNJAK O.; KUSEVIC I.; SOLTAIN S.; X. L. WANG X. L.; DOU S. X., Strong flux pinning in nano-SiC doped MgB₂ tapes, **Phys. Rev. Lett.** vol.98, 097002, 2007.

IAVARONE M. et al., Two-Band Superconductivity in MgB₂, **Phys. Rev. Lett.**, vol.89, n.18, 2002.

KARPINSKI J.; KAZHAKOV S.M.; JUN J. ; ANGST M.; PUZNIAK R.; WISNIEWSKI A.; BORDET P. Single crystal growth of MgB₂ and thermodynamics of Mg – B – N system at high pressure, **Physica C** vol.385,42, 2003.

KEITHLEY **Measurement Instruments and Systems** <www.kethley.com> Acesso em: 23 de janeiro 2009.

KHAREN, **Handbook of High-temperature Superconductor Electronics**, Ed. CRC Press, 2003.

KIM J.H.; XU X.; HOUSSAIM M.S.A.; WANG X.L.; DOU S.X. et al., Influence of disorder on the in-field J_c of MgB₂ wire using highly active pyrene, **Appl. Phys. Lett.**, vol.92, 042506, 2008.

KINGSTON W.E., **The Physics of Powder Metallurgy**, McGraw Hill, 1951.

KITTEL C., **Introdução à Física do Estado Sólido**, Guanabara Dois, 1978.

LARBALESTIER D.C.; COOLEY L.D. et al., Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 , **Nature** vol.410, 186-189, 2001.

LEZZA P. *et al.*, Transport properties and exponential n-values of Fe/ MgB_2 tapes with various particle sizes, **cond-mat 0307398**, ICMC 2003, 25-28, 2003.

NAGAMATSU J. et al., Superconductivity at 39K in magnesium diborite. **Nature**, vol.410, march 2001.

NARLIKAR A. V., **Frontiers in Superconducting Materials**. New York, Springer, 2004.

NARLIKAR A. V., **High Temperature Superconductivity Material**, New York, Springer, 2004.

OLSEN A. A. F.; JOHANSEN T. H.; SHANTSEV D., Avalanches injecting flux into the central hole of a superconducting MgB_2 ring, **Phys. Rev. B** vol.76, 024510, 2007.

ONNES H. K., **Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden**, Ns. 119, 120, 122, 1911.

POOLE C. P. JR; FARACH H. A.; CRESWICK R. J., **Superconductivity**, A.P., 2000.

QUANTUM D. **Systems for Characterization of Materials** <www.qdusa.com>
Acesso em: 25 de janeiro 2009.

RODELLA, C. B., **Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2** , Tese de doutorado em ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2001.

ROLL K. H., **History of Powder Metallurgy**, vol.7 , ASM Handbook, 1993.

SALAMA K.; YXZHOU; MHANNA; MALESSANDRINI; PUTMAN P. T.; FANG H., Electromechanical properties of superconducting MgB₂ Wire. **Superconductor Science and Technology**, London:IOP, vol.18, S369–S372, 2005.

SHI Q.Z. et al., Phase formation process of buck MgB₂ analyzed by Differential Thermal Analysis during sintering. **Jallcom**, London:Elsevier, vol.458, 553-557, 2007.

SHCHERBAKOVA O.V.; SANTOS D. I.; DOU S. X., Effect sf Mg-Ga Power Addition on the Superconducting Properties of MgB₂ Samples. **Elsevier Science**, 2006.

SOLTANIAN et al., Effect of nano-carbon particle doping on the flux pinning properties of MgB₂ superconductor. **Physica C** vol.390, 185, 2003.

TINKHAM M., **Introduction to Superconductivity: Second Edition** Ed.Courier Dover Publications, 2004.

VAJPAYEE, A. et al., Effect of PVA doping on flux pinning in bulk MgB₂. **Physica C** vol.466, 46, 2007.

VINOD K. et al., Prospects for MgB₂ superconductors for magnet application. **Superconductor Science and Technology**, London-IOP, vol.20, R1, 2007.

YAN S.C et al., Effect of Mg content in precursors on the volume expansion of MgB₂ by two-step reaction method. **Physica C** vol.466, 96, 2007.

YAN S.C et al., Effect of Mg content in precursors on the volume expansion of MgB₂ by two-step reaction method. **Journal of Alloys and Compounds** vol.459, 452, 2008.

WANG X.L.; CHENG Z.X.; DOU S.X., Silicon oil: A cheap liquid additive for enhancing in-field critical current density in MgB₂, **Appl. Phys. Lett.** vol.90, 042501, 2007.

WARREN B. E., **X-ray Diffraction**, Courier Dover Publications, 1990.

WESTBROOK J. H.; FLEISCHER, R. L., **Structural Applications of Intermetallic Compounds**, v. 3, Wiley-VCH, 1995.

Apêndice A

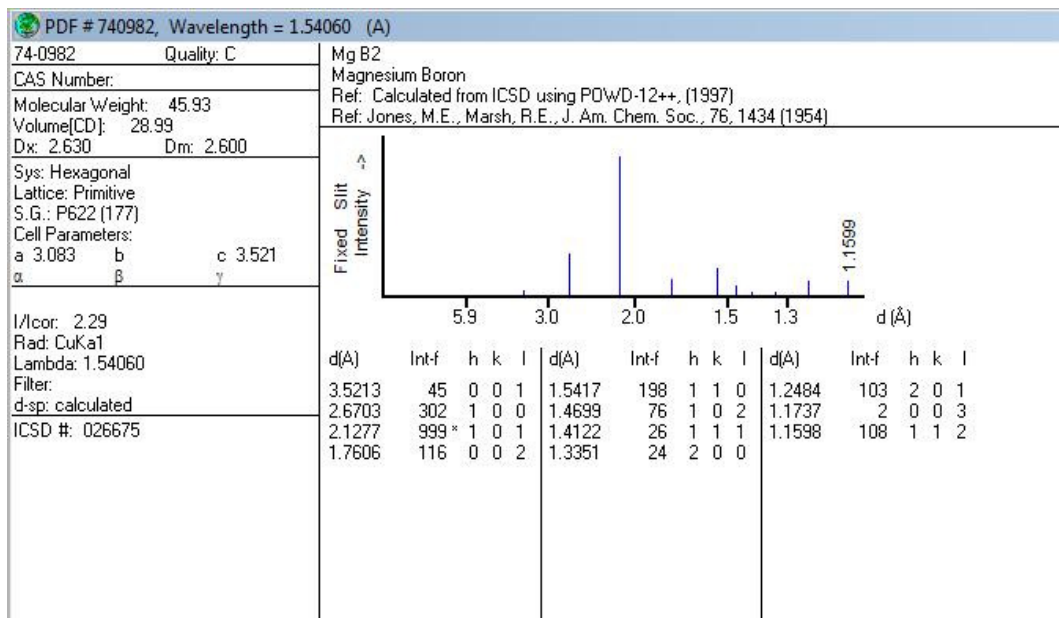
A. TABLE OF CONVERSIONS

UNITS FOR MAGNETIC PROPERTIES				
Quantity	Symbol	Gaussian & cgs emu ^a	Conversion factor, C ^b	SI & rationalized mks ^c
Magnetic flux density, magnetic induction	B	gauss (G) ^d	10^4	tesla (T), Wb/m ²
Magnetic flux	ϕ	maxwell (Mx), G·cm ²	10^8	weber (Wb), volt second (V·s)
Magnetic potential difference, magnetomotive force	U, F	gilbert (Gb)	$10/4\pi$	ampere (A)
Magnetic field strength, magnetizing force	H	oersted (Oe), ^e Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m ^f
(Volume) magnetization ^g	M	emu/cm ^{3h}	10^3	A/m
(Volume) magnetization	$4\pi M$	G	$10^3/4\pi$	A/m
Magnetic polarization intensity of magnetization	J, I	emu/cm ³	$4\pi \times 10^{-4}$	T, Wb/m ²ⁱ
(Mass) magnetization	σ, M	emu/g	$4\pi \times 10^{-7}$	A·m ³ /kg Wb·m/kg
Magnetic moment	m	emu, erg/G	10^{-3}	A·m ² , joule per tesla (J/T)
Magnetic dipole moment	j	emu, erg/G	$4\pi \times 10^{-10}$	Wb·m ⁱ
(Volume) susceptibility	χ, κ	dimensionless, emu/cm ³	4π $(4\pi)^2 \times 10^{-7}$	dimensionless henry per meter (H/m), Wb/(A·m)
(Mass) susceptibility	χ_p, κ_p	cm ³ /g, emu/g	$4\pi \times 10^{-3}$ $(4\pi)^2 \times 10^{-10}$	m ³ /kg H·m ² /kg
(Molar) susceptibility	χ_{mol}, κ_{mol}	cm ³ /mol, emu/mol	$4\pi \times 10^{-6}$ $(4\pi)^2 \times 10^{-13}$	m ³ /mol H·m ² /mol
Permeability	μ	dimensionless	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m, Wb/(A·m)

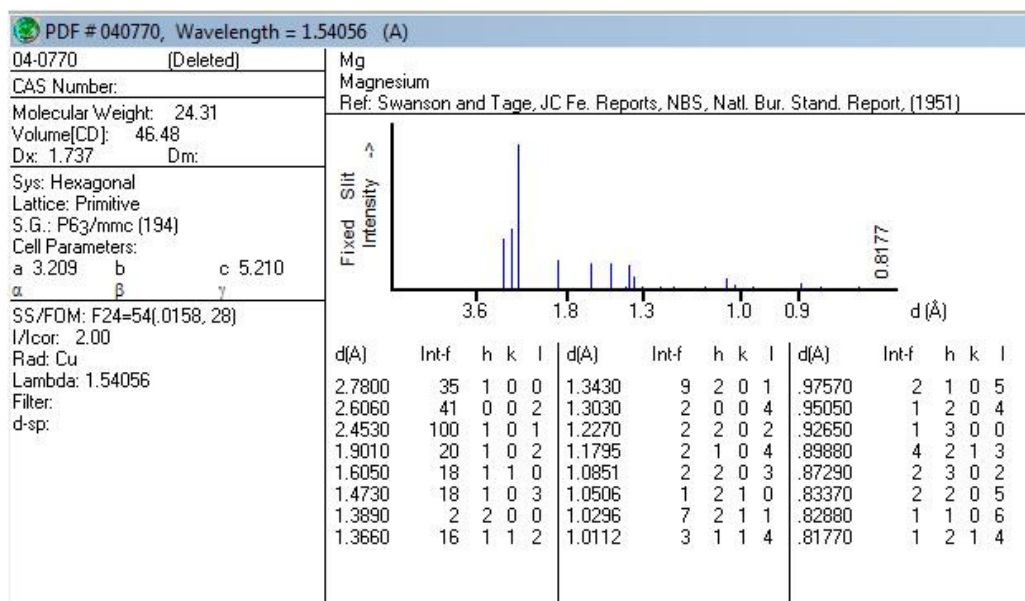
Conversão 1 T = 10^4 Oersted = 10^4 Gauss

Apêndice B – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS

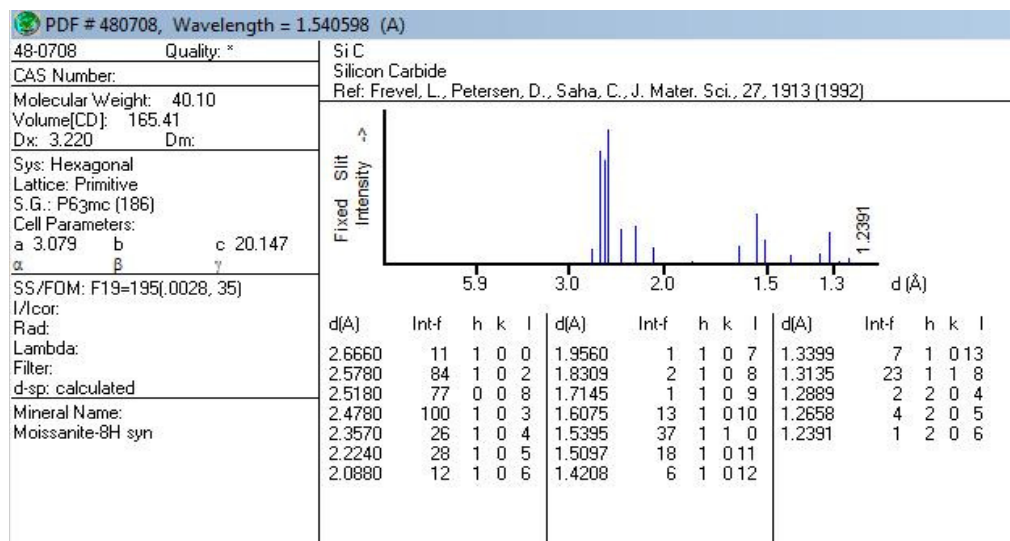
- MgB₂ (Diboreto de magnésio)



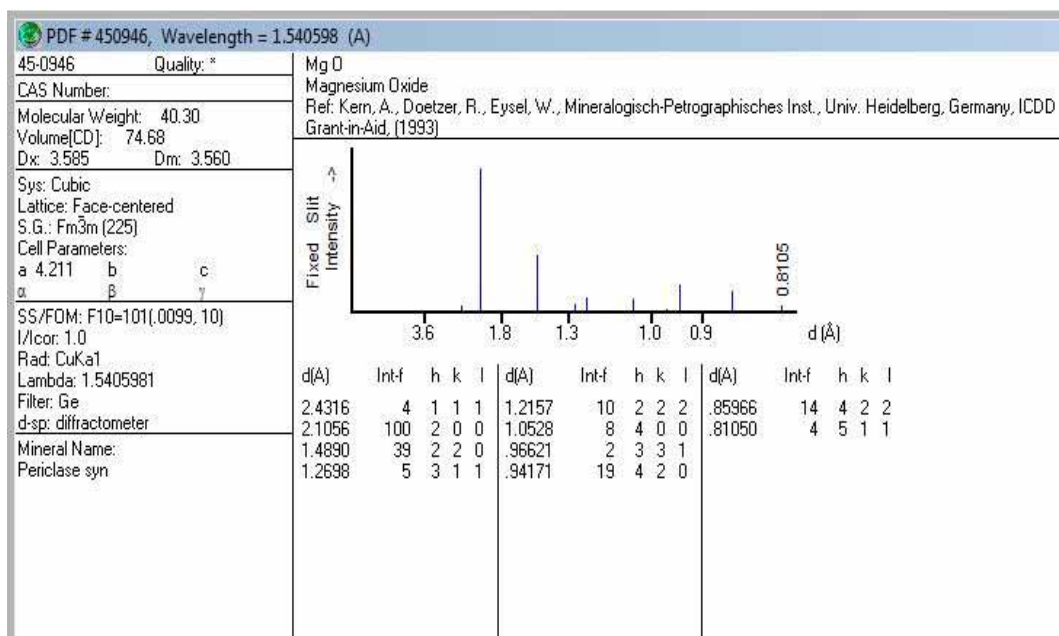
- Mg (Magnésio)



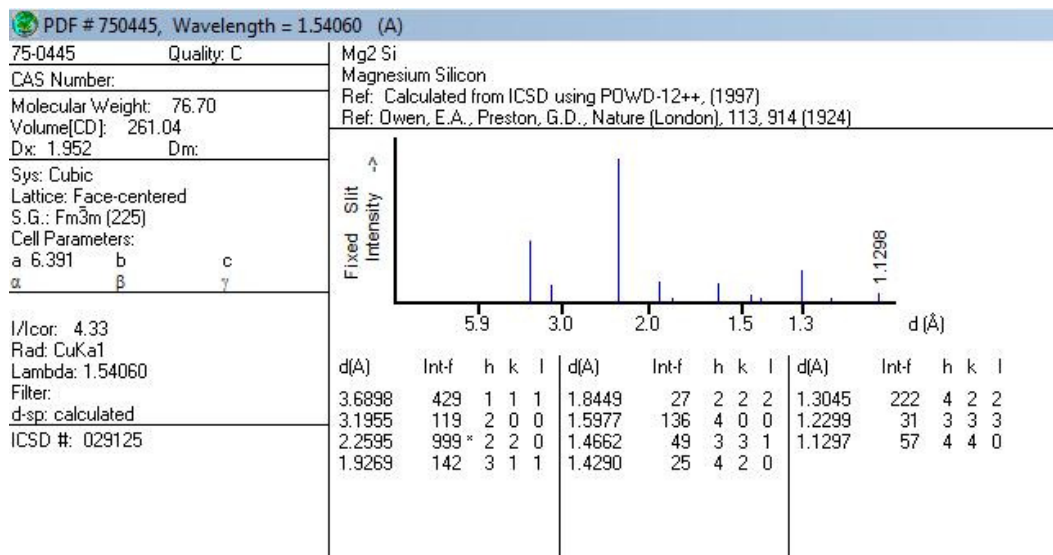
- SiC (Carbeto de silício)



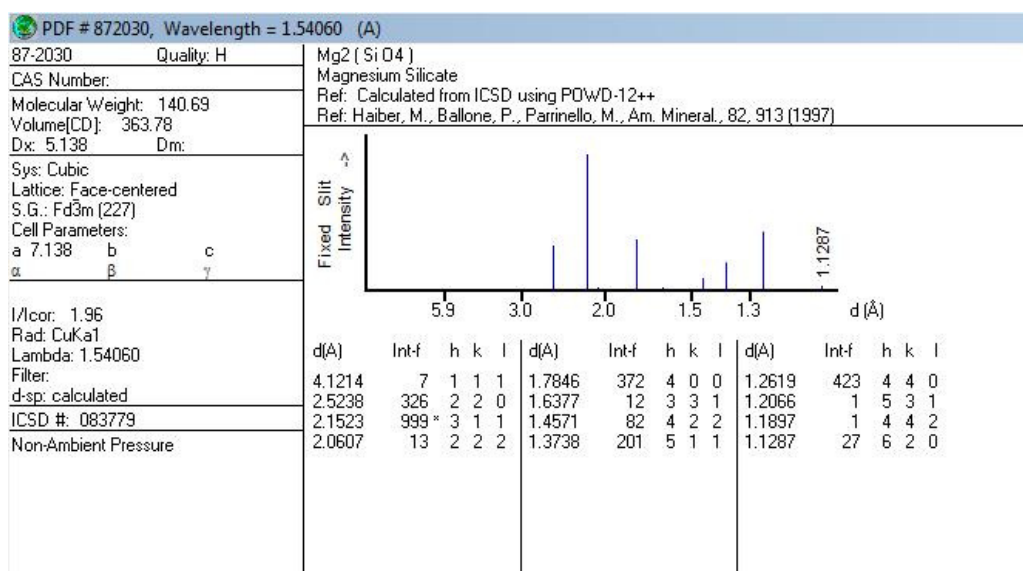
- MgO (Óxido de magnésio)



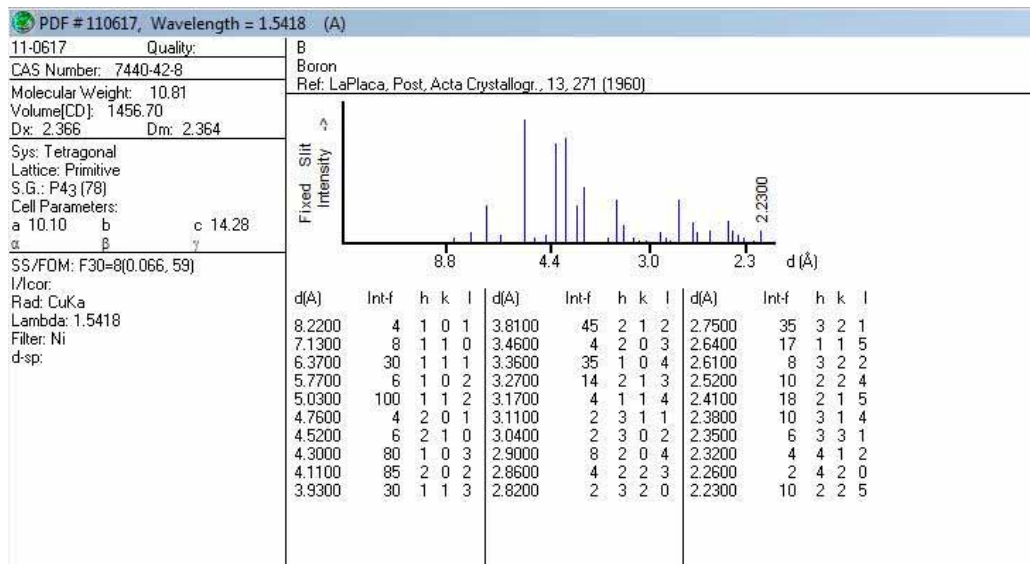
- Intermetálico Mg₂Si



- Silicato de Magnésio



- Boro Cristalino



- B₂O₃ (Óxido de boro)

