

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**

**CAMPUS DE BAURU  
FACULDADE DE CIÊNCIAS**

**Anne Hitomi Yonamine**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS E DA MICROESTRUTURA  
DO SUPERCONDUTOR  $MgB_2$  PURO E DOPADO COM COMPOSTOS DE  
CARBONO.**

**Bauru  
2010**

Anne Hitomi Yonamine

ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS E DA MICROESTRUTURA  
DO SUPERCONDUTOR  $MgB_2$  PURO E DOPADO COM COMPOSTOS DE CARBONO.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais como um dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação da Prof. Dra. Dayse Iara dos Santos.

Bauru  
2010

Yonamine, Anne Hitomi.

Estudo das propriedades supercondutoras e da microestrutura do supercondutor  $MgB_2$  puro e dopado com compostos de carbono / Anne Hitomi Yonamine, 2010.

146 f. Il. (CDROM)

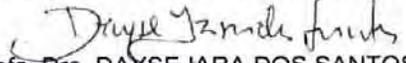
Orientador: Dayse Iara dos Santos

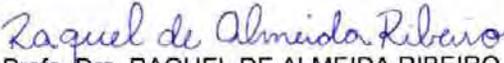
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010

1. Supercondutividade. 2.  $MgB_2$ . 3. Dopagem com compostos de carbono. 4. Densificação. 5. Medida magnética. 6. Microestrutura. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANNE HITOMI YONAMINE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 28 dias do mês de maio do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Sala 04 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, Profa. Dra. RAQUEL DE ALMEIDA RIBEIRO do(a) Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR do(a) Escola de Engenharia Química de Lorena / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANNE HITOMI YONAMINE, intitulada "ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS E DA MICROESTRUTURA DO SUPERCONDUTOR MgB<sub>2</sub> PURO E DOPADO COM COMPOSTOS DE CARBONO". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. 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

  
Profa. Dra. RAQUEL DE ALMEIDA RIBEIRO

  
Prof. Dr. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR

Dedico este trabalho aos meus pais, Mário e Nevinha,  
a quem lhes devo a vida,  
e aos meus irmãos Felipe e Fábio.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Mário e Nevinha por todo o apoio ao longo de toda minha vida, seja ele o amor, o carinho, a educação, o incentivo, o patrocínio, e tudo o mais de bom, sem esquecer as broncas e os “cocoroto” no decorrer do caminho que também serviram de aprimoramento pessoal.

À minha orientadora, minha mestre acadêmica, Prof. Dayse Iara dos Santos por de fato me orientar, e também pela dedicação, paciência, incentivo, amizade, hospitalidade, algumas broncas merecidas, e principalmente pelos ensinamentos científicos acumulados até hoje.

Ao meu mestre da vida, Dr. Daisaku Ikeda e também à sua esposa, Sra. Kaneko, por todos os incentivos em prol da vida, da dignidade humana e principalmente da paz.

Aos meus irmãos Felipe e Fábio por desde cedo me fazer aprender a viver em sociedade e também por todos os momentos de apoio, diversão, confissão, orientação, e também os de estresse que toda irmandade tem.

A todos os meus familiares que mesmo distante, sempre apoiaram e incentivaram meu desenvolvimento pessoal e profissional. Aqui também cabem os amigos queridos distantes de longas datas.

Aos meus professores da graduação e da pós-graduação aos quais a maioria das vezes sempre estiveram dispostos a ajudar. Em especial os Profs. Dayse, Bete, Rosa, Lavarda, Sardella, Renato, Pablo, Noronha, Grandini, Margarida e Ignez, por acrescentar em minha vida conhecimento científico e/ou momentos inesquecíveis.

Aos meus amigos de estudos da “Turma do Barquinho”, e também o Alcir, Camilla, Cássio, Emanuel, Fábio, Filipe, Francini, Larisa, Marcos, Paulinha, Pedro, Renata, Rafael de “botuca”, Rafael do Paulo, Rondes, Samira e em especial o Luciano por todo desprendimento pessoal e profissional, as horas boas e ruins.

Ao POSMAT pela oportunidade da pós-graduação e também pelo apoio financeiro da bolsa CNPq que me foi concedida no último ano.

Aos técnicos da Central de Laboratórios de Pesquisa Carlos e Willians pela colaboração e por sempre estarem dispostos a prestar seus serviços.

Ao meu grupo horizontal do budismo Nitiren, Taiga, por todo desenvolvimento humano que me é proporcionado. E também à comunidade Nova Esperança, da qual faço parte, que me forja como valor humano.

À minha amiga e companheira Monique por todo amor, carinho, compreensão e paciência e também a D. Neiber, o Sr. Carlos e a Stefanie.

Às minhas amigas pessoais Vanessa, Débora, Edilaine, Tatiane, Karin, Renata, Aline e Jackie por todos os momentos de compreensão, desabafo, conselho e puxões de orelha, essenciais para meu aperfeiçoamento interno.

Aos meus amigos Ana Paula, Henrique, Patrik, Raul e William por todo incentivo ao longo do curso.

À Layla, Tiago, Fernanda e Camilla, por me acolher com hospitalidade em seus lares.

À secretária do POSMAT, Andressa, por sempre estar disposta a esclarecer o que quer que seja.

À Prof. Margarida e ao Murillo pelas medidas de adsorção de nitrogênio efetuadas no IB – Botucatu.

Ao pessoal do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas em especial o Prof. Eiras, o Fábio, a Natália e o Picon, por toda atenção desprendida.

Ao Prof. S. X. Dou e ao Dr. S. Zhou do Institute for Superconducting and Electronic Materials (ISEM – Austrália), que disponibilizaram tempo e disposição para efetuarem medidas em minhas amostras e também esclarecer dúvidas em relação a elas.

A todos, meu muito obrigado.

A natureza, o mundo e o Universo não param nem um instante sequer.  
No momento em que perder o senso de se desenvolver,  
o homem inicia seu processo de decadência.

Daisaku Ikeda

## RESUMO

Após a descoberta dos novos supercondutores óxidos no ano de 1986, houve uma intensa busca por outros materiais que apresentassem o fenômeno da supercondutividade. Dentre as novas descobertas encontra-se o diboreto de magnésio, material intermetálico cuja supercondutividade era desconhecida até 2001. Atualmente, este é considerado ter um grande potencial de aplicação real devido a sua simplicidade de confecção e ao baixo custo de resfriamento em “cryocoolers”, visto que o fenômeno ocorre próximo de 39K.

Ao longo de quase uma década muitas pesquisas foram realizadas com os objetivos de melhor conhecer o mecanismo de supercondutividade presente no material, assim como de aperfeiçoar a sua capacidade de suportar correntes em campos magnéticos altos e desta forma ampliar suas possibilidades de aplicação industrial. Hoje, encontra-se claro que o mecanismo que rege a supercondutividade no  $MgB_2$  é o mesmo descrito em 1958 por Bardeen, Cooper e Schrieffer, na teoria BCS. Mas, por outro lado, as questões práticas permanecem incompletas, pois a queda da capacidade de conduzir supercorrente sob campos magnéticos altos (acima de 6T) ainda não foi superada satisfatoriamente. Com este objetivo, estuda-se a introdução de diversos compostos na matriz do diboreto de magnésio tais como elementos metálicos ou compostos de carbono. Mais recentemente, os estudos se voltaram para a utilização das técnicas de processamento cerâmico a fim de aperfeiçoar a microestrutura e melhor densificar o material.

Neste trabalho o estudo da adição de um novo dopante, o hidrocarboneto  $C_8H_{18}$ , é realizado comparativamente à outros dopantes extensivamente citados na literatura como o carbeto de silício e o óleo de silicone. O processo de sinterização de pastilhas *ex situ* é também investigado para todas estas adições com a finalidade de obtenção de material mais denso e que conseqüentemente venha a apresentar um bom desempenho nas propriedades de transporte.

As técnicas de caracterização utilizadas incluem a difração de raios X, análises térmicas, dilatométrica, adsorção de nitrogênio, microscopia óptica e eletrônica de varredura, medidas de magnetização em baixa temperatura e microdureza Vickers.

A análise dos dados obtidos indicam que o dopante testado na proporção e no processamento utilizados, não produz benefícios nas propriedades magnéticas do  $\text{MgB}_2$ , embora outros tipos de hidrocarbonetos citados na literatura tenham produzido efeitos positivos neste material. Por outro lado, a aplicação de uma técnica simples de densificação mostrou que a amostra contendo carbeto de silício é capaz de densificar ao ponto de alcançar cerca de 90% da densidade teórica, o que pode implicar em propriedades ainda melhores para este material.

### **PALAVRA CHAVE**

Supercondutividade,  $\text{MgB}_2$ , dopagem com compostos de carbono, densificação, medidas magnéticas,  $\text{MgB}_2$  microestrutura

## ABSTRACT

After the discovery of new superconducting oxides in the year 1986, there was an intense search for other materials that show the phenomenon of superconductivity. Among the new discoveries is magnesium diboride, an intermetallic material whose superconductivity was unknown until 2001. Currently, it is considered to have great potential for real application due to its easy fabrication and low cost cooling as cryocoolers, since the phenomenon occurs around 39K.

For almost a decade surveys have been conducted with the objective of better understanding the mechanism of superconductivity in this material, as well as to improve its ability to withstand current in high magnetic fields and thus broaden their scope of industrial application. Today it is clear that the mechanism governing the superconductivity in  $\text{MgB}_2$  is the same as described in 1958 by Bardeen, Cooper and Schrieffer, in the BCS theory. But on the other hand, practical issues remain incomplete, since the fall of the ability to conduct supercurrent in high magnetic fields (up to 6T) has not been satisfactorily overcome. To this end, it has been studied the introduction of several compounds in the matrix of magnesium diboride elements such as metal or carbon compounds. More recently, studies have turned to the use of ceramic processing techniques to improve the microstructure and better densification of the material. In this work the study of the addition of a new doping,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  hydrocarbon, is performed compared to other doping compounds that are extensively cited in the literature as silicon carbide and silicon oil. The process of sintering pellets *ex situ* is also investigated for all these additions in order to obtain denser material and therefore better performance in the transport properties.

The used techniques include X ray diffraction, thermal analysis, nitrogen adsorption, dilatometer, nitrogen adsorption, optical microscopy and scanning electron microscopy, measurements of magnetization at low temperature and Vickers micro hardness.

Analysis of data indicates that for the used processing and for the tested proportion the doping does not produce benefits in the magnetic properties of  $\text{MgB}_2$ , although other types of hydrocarbons reported in the literature have produced positive

effects on this material. Moreover, the application of a simple technique for densification showed that the sample containing silicon carbide is able to densify to the point of reaching about 90% of theoretical density, which may cause even better properties for this material.

**KEYWORD**

Superconductivity, MgB<sub>2</sub>, carbon doping, densification, magnetic measurements, MgB<sub>2</sub> microstructure

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Evolução da temperatura crítica dos supercondutores ao longo do tempo. (Adaptado –CFTC, 2010) 23
- Figura 2.1: Gráfico de resistência por temperatura do mercúrio obtido por Onnes em 1911. (KETTERSON; SONG, 1999). 25
- Figura 2.2: Esquema da trajetória das linhas de campo magnético aplicado em um supercondutor. Resfriamento sem campo aplicado. O fenômeno ocorre quando ( $T < T_c$ ). (THE OPEN UNIVERSITY, 2009) 26
- Figura 2.3: Diagrama de fases do estado supercondutor (KETTERSON; SONG, 1999). 26
- Figura 2.4: Fronteiras críticas da temperatura, densidade de corrente e campo magnético que separam o estado supercondutor do estado normal. (HTS TRIAX, 2009) 27
- Figura 2.5: A profundidade de penetração de London,  $\lambda_L$ , é a distância da superfície até o ponto onde o campo magnético possui a intensidade igual ao produto do inverso do neperiano pelo campo aplicado, isto é  $B_{interior} = B_a e^{-x/\lambda_L}$ , onde  $x$  é a direção adotada como referência e  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ , e  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo (KITTEL, 1978). 28
- Figura 2.6: Diagrama esquemático da variação do campo (B) e da função de onda ( $\psi$ ). Neste caso  $\kappa \ll 1$  refere-se ao supercondutor do Tipo I;  $\kappa \gg 1$  refere-se ao supercondutor do Tipo II. (KETTERSON; SONG, 1999) 30
- Figura 2.7: Propagação do “par de Cooper” ao longo da rede auxiliada pela deformação da rede cristalina (fônon). Interação elétron-fônon. (SUPRACONDUCTIVITÉ, 2009) 31
- Figura 2.8: John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer, criadores da Teoria BCS. (SUPERCONDUCTORS, 2009) 32
- Figura 2.9: Calor específico de um supercondutor. (PUREUR, 2001) 33
- Figura 2.10: Comportamento do material supercondutor do Tipo I (a); e do Tipo II (b), em função do campo magnético aplicado. (KITTEL, 1978) 35
- Figura 2.11: Diagrama de fases do  $MgB_2$  em fração atômica de boro. (KARPINSKI, 2007) 37

- Figura 2.12: Estrutura cristalina do  $MgB_2$ . Cada boro está equidistante de 3 átomos de magnésio, ficando assim um hexágono de boro entre dois hexágonos de magnésio. (BUZEA; YAMASHITA, 2001) 37
- Figura 2.13: (a) Gráfico da densidade de corrente crítica versus campo aplicado determinado a 4,2K e (b) gráfico da magnetização versus temperatura (JIANG *et al.*, 2006). 42
- Figura 2.14: (a) Gráfico da densidade de corrente crítica versus campo aplicado determinado a 5K e 20K e (b) gráfico da susceptibilidade versus temperatura (YI *et al.*, 2009). 42
- Figura 3.1: Difração de Bragg para um cristal (CALLISTER, 2001). 46
- Figura 3.2: Esquema de difração de raios X pelo método do pó (KLUG; ALEXANDER, 1974). 47
- Figura 3.3: Correspondentes curvas de TG (a) e DTG (b) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002). 49
- Figura 3.4: (a) Sistema básico de DTA, (b) Curva típica DTA (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002). 50
- Figura 3.5: Os seis tipos de isotermas de adsorção segundo a classificação BDDT. (LOWELL *et al.*; 2004) 53
- Figura 3.6: Os quatro tipos de histereses em isotermas de adsorção e dessorção e seus respectivos formatos de poros. 55
- Figura 4.1: Forno utilizado para obter as pastilhas de  $MgB_2$ , composto de tubo de alumina, controlador e sistema de gás acoplado ao forno. 62
- Figura 4.2: Perfil de temperatura típico do forno tubular utilizado para o tratamento das amostras. 63
- Figura 4.3: Tubos e plugs de aço inox. 64
- Figura 4.4: Pós precursores: SiC e os respectivos pares Mg e B, #1, #2, #3 e #4. 66
- Figura 4.5: Conteúdo da caixa seca: morsa, bequer, almofarizes de ágata, tubos, espátulas, pós precursores, tubos, plugs, alicate, seringa, martelo, HC, silicone, papel e fita adesiva. 66
- Figura 4.6: Caixa seca já vedada: (a) frente e (b) lateral. 67

Figura 4.7: (a) Amostras inseridas no forno tubular, e (b) amostras após tratamento.	68
Figura 4.8: (a) Amostra de $MgB_2$ em processo de corte em cortadeira de baixa velocidade e (b) imagem aproximada do corte.	78
Figura 4.9: Imagem do difratômetro de raios-X com a amostra posicionada para início de análise.	69
Figura 4.10: Amostra moída e comprimida sobre porta amostra do difratômetro de raios-X.	70
Figura 4.11: Sistema STA 409 de análises térmicas composto por: computador, unidade controladora TASC, termostato, unidade de medida com balança e forno insalados sobre mesa antivibratória.	71
Figura 4.12: (a) Forno acima da balança onde são acentadas as hastes com os cadinhos (detalhe) e, ampliados, observa-se (b) um dos cadinhos e uma cápsula de aço inox.	71
Figura 4.13: Equipamento DILATOMETER 402 EP, no destaque a ponta do dilatometro em contato com a amostra e o termopar.	73
Figura 4.14: Equipamento Micromeritics ASAP 2010.	74
Figura 4.15: Microdurômetro Shimadzu HMV-2 utilizado para determinação da dureza Vickers.	76
Figura 5.1: Difratograma do magnésio nanoparticulado usado para a confecção das amostras.	79
Figura 5.2: Difratograma do boro amorfo usado para a confecção das amostras.	80
Figura 5.3: Difratograma do carbeto de silício nanoparticulado.	80
Figura 5.4: Difratograma obtido para a amostra de $MgB_2$ puro.	82
Figura 5.5: Difratograma obtido para a amostra de $MgB_2$ dopado com HC.	82
Figura 5.6: Difratograma obtido para a amostra de $MgB_2$ dopado com 10% em peso de SiC.	83

Figura 5.7: Difratoograma obtido para a amostra de MgB <sub>2</sub> contendo silicone.	84
Figura 5.8: Difratoogramas das amostras após as análises térmicas.	87
Figura 5.9: Difratoogramas das amostras após medida de dilatometria.	88
Figura 5.10: Curvas de DTA /TGA do magnésio nanoparticulado.	89
Figura 5.11: Curvas de DTA/TGA do Mg+2B.	90
Figura 5.12: Curvas de análise diferencial do Mg nanoparticulado e da mistura Mg+2B.	91
Figura 5.13: Curvas de DTA/TGA do MgB <sub>2</sub> .	92
Figura 5.14: Curvas DTA/TGA obtidas para as misturas (a) Mg <sub>2</sub> B, (b) Mg <sub>2</sub> B+HC, (c) Mg <sub>2</sub> B+SiC e (d) Mg <sub>2</sub> B+SIL.	94
Figura 5.15: Curva de dilatometria do MgB <sub>2</sub> .	96
Figura 5.16: Curvas de dilatometria de todas as amostras.	97
Figura 5.17: Curvas de isoterma de adsorção de nitrogênio das amostras preparadas.	99
Figura 5.18: Distribuição de tamanho de poros de todas as amostras.	100
Figura 5.19: MEV do MgB <sub>2</sub> (a) 800x, (b) retroespaldado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.	102
Figura 5.20: MEV do MgB <sub>2</sub> +HC (a) 800x, (b) retroespaldado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.	103
Figura 5.21: MEV do MgB <sub>2</sub> +SiC (a) 800x, (b) retroespaldado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.	104
Figura 5.22: MEV do MgB <sub>2</sub> +SIL (a) 800x, (b) retroespaldado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.	105
Figura 5.23: MEV com ampliação de 800x (a) MgB <sub>2</sub> , (b) MgB <sub>2</sub> +HC, (c) MgB <sub>2</sub> +SiC e (d) MgB <sub>2</sub> +SIL.	107

- Figura 5.24: MEV com ampliação de 4000x (a)  $MgB_2$ , (b)  $MgB_2+HC$ , (c)  $MgB_2+SiC$  e (d)  $MgB_2+SIL$ . 108
- Figura 5.25: MEV com ampliação de 800x (a)  $MgB_2$ , (b)  $MgB_2+HC$ , (c)  $MgB_2+SiC$  e (d)  $MgB_2+SIL$  após a medida de dilatometria. 109
- Figura 5.26: MEV com ampliação de 4000x (a)  $MgB_2$ , (b)  $MgB_2+HC$ , (c)  $MgB_2+SiC$  e (d)  $MgB_2+SIL$  após a medida de dilatometria. 110
- Figura 5.27: Curvas de resfriamento com campo aplicado obtidas para as amostras. 113
- Figura 5.28: Curvas de histerese da amostra de  $MgB_2$  em 5K, 20K e 30K. 114
- Figura 5.29: Curvas de histerese da amostra de  $MgB_2+HC$  em 5K, 20K e 30K. 114
- Figura 5.30: Curvas de histerese da amostra de  $MgB_2+SiC$  em 5K, 20K e 30K. 115
- Figura 5.31: Curvas de histerese da amostra de  $MgB_2+SIL$  em 5K, 20K e 30K. 115
- Figura 5.32: Curvas de histerese a (a) 5K e (b) 20K de amostras de  $MgB_2$ . Em ambas figuras o  $MgB_2$  é intitulado RE (sinterizada em atmosfera reduzida) e HP (sinterizada pelo método HIP) (KIMISHIMA *et al.*, 2007). 116
- Figura 5.33: Curvas de histerese a (a) 4K e (b) 20K de  $MgB_2$  sinterizado pelo método Spark plasma utilizando 16 e 80 MPa de pressão uniaxial (DANCER *et al.*, 2009b). 117
- Figura 5.34: Curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado calculadas para as todas as amostras: (a)  $MgB_2$ , (b)  $MgB_2+HC$ , (c)  $MgB_2+SiC$  e (d)  $MgB_2+SIL$ , quando submetidas a 5K, 20K e 30K. 119
- Figura 5.35: Curvas de densidade de corrente crítica calculadas para as amostras submetidas a (a) 5K, (b) 20K e (c) 30K. 122
- Figura 5.36: (a) Densidade de corrente crítica do  $MgB_2$  puro (linha sólida) e dopado com 10%p. SiC (†) (DOU *et al.*, 2002) e (b)  $MgB_2$  puro e dopado com 10%p. silicone (WANG *et al.*, 2007). 123
- Figura 5.37: (a) Densidade de corrente crítica do  $MgB_2$  puro (produzido a partir de  $MgH_2+B$ ) e dopado com 10%mol SiC, benzeno, naftalina e tiofeno, como indicados na figura (YAMADA *et al.*, 2006) e (b)  $MgB_2$  puro e dopado com 10%mol SiC e  $C_9H_{12}$  e 7%p. SWCNT “Single-Wall Carbon Nanotube” (KUMAKURA *et al.*, 2007). 124
- Figura 5.38: (a)  $MgB_2$  preparado utilizando moinho de bolas com glicerina e sinterizado a diferentes temperaturas (KIM, Y. J., *et al.*, 2008) e (b)  $MgB_2$  preparado utilizando moinho de bolas com tolueno, etanol e acetona. (XU *et al.*, 2006). 125

Figura 5.39: (a)  $\text{MgB}_2$  puro e dopado com nano-carbono sinterizados em diferentes temperaturas, a 5K (LIM, *et al.*, 2009) e (b)  $\text{MgB}_2$  puro e dopado com diversas proporções de breu, a 5K e 20K (LIM *et al.*, 2008).

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Lista dos parâmetros de supercondutividade do MgB <sub>2</sub> . (BUZEA; YAMASHITA, 2001)	39
Tabela 3.1 – Classificação das isotermas de adsorção segundo BDDT. (CONDON, 2006)	53
Tabela 3.2 – Características e interpretações dos tipos de curvas de histerese. (CONDON, 2006) (RODELLA, 2001)	55
Tabela 4.1 – Massas utilizadas na fabricação das amostras	72
Tabela 5.1 – Cálculo da densidade aparente das amostras	78
Tabela 5.2 – Tamanho médio dos cristalitos – Pico (002)	85
Tabela 5.3 – Tamanho médio dos cristalitos – Pico (110)	85
Tabela 5.4 – Densidade antes da dilatométrica	98
Tabela 5.5 – Densidade depois da dilatométrica	98
Tabela 5.6 – Dados de BET	101
Tabela 5.7 – Dados de Microdureza Vickers	111
Tabela 5.8 – Limites de densidade de corrente crítica à 5K	120
Tabela 5.9 – Limites de densidade de corrente crítica à 20K	120
Tabela 5.10 – Limites de densidade de corrente crítica à 30K	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B – Campo magnético induzido.

BET – Medida de área superficial proposta por Brunauer, Emmett e Teller.

BCS – Teoria da supercondutividade proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer.

DTA – “Differential Thermal Analysis”, análise térmica diferencial.

DTG – “Derivative Thermogravimetry”, derivada da curva termogravimétrica.

FC – “Field Cooling”, resfriado na presença de campo magnético.

FCL – “Fault Current Limiter”, dispositivos limitadores de corrente.

FWHM – “Full Width at Half Maximum”, largura do pico à meia altura.

LTS – “Low  $T_c$  Superconductor”, supercondutor de baixa  $T_c$ .

$H_c$  – Campo magnético crítico.

HC - Hidrocarboneto.

HIP – “Hot Isostatic Pressing”, pressão isostática à quente.

*hkl* – Índices de Miller.

HPCVD – Deposição de vapor físico-químico híbrido.

HTS – “High  $T_c$  Superconductor”, supercondutor de alta  $T_c$ .

HV – “Hardness Vickers”, unidade de medida de dureza Vickers.

$J_c$  - Densidade de corrente crítica.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MRI – “Magnetic Resonance Imaging”, imagem por ressonância magnética.

$N_2$  – Gás nitrogênio.

PDF – “Powder Diffraction File”, Ficha de difração de pó.

PIT – “Powder in Tube”, pó em tubo.

SiC – Carbetto de silício.

SIL – Silicone.

$T_c$  – Temperatura crítica.

TGA – “Thermogravimetric Analysis”, análise termogravimétrica.

YBCO – Supercondutor composto por ítrio, bário, cobre e oxigênio.

ZFC – “Zero Field Cooling”, resfriado na presença de campo magnético nulo.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Considerações gerais	21
1.2 Objetivo do trabalho	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 O fenômeno da supercondutividade	25
2.1.1 Supercondutores do Tipo I E Tipo II	34
2.2 O supercondutor intermetálico MgB <sub>2</sub>	36
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
3.1 Difração de raios X	44
3.2 Análises térmicas	48
3.2.1 Termogravimetria (TGA)	48
3.2.2 Análise térmica diferencial (DTA)	49
3.3 Medida de dilatométrica	50
3.4 Técnica de adsorção de nitrogênio (BET)	51
3.4.1 Isoterma de adsorção	52
3.4.2 Área superficial	55
3.4.3 Distribuição de poros	57
3.5 Microscopia	57
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
3.6 Microdureza	58
3.6.1 Microdureza Vickers	59
3.7 Medida de magnetização	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1 Preparação das amostras	62
4.1.1 Adaptação do forno	62
4.1.2 Preparação das capsulas de aço inox	64
4.1.3 Encapsulamento e encapsulamento do pó precursor	65
4.1.4 Sinterização do MgB <sub>2</sub>	67

4.1.5	Remoção do MgB <sub>2</sub>	68
4.2	Caracterização das amostras	69
4.2.1	Difração de raios X	69
4.2.2	Análises térmicas	70
4.2.3	Dilatometria	73
4.2.4	Medida de adsorção de nitrogênio (BET)	74
4.2.5	Microscopia óptica e eletrônica	75
4.2.6	Microdureza Vickers	75
4.2.7	Medida de magnetização	77
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1	Densidade de massa aparente	78
5.2	Difração de raios X	79
5.3	Análises térmicas	89
5.4	Dilatometria	96
5.5	Adsorção de nitrogênio – BET	99
5.6	Microscopia óptica e eletrônica	102
5.7	Microdureza Vickers	111
5.8	Medida de magnetização	113
6.	CONCLUSÃO	128
	TRABALHOS FUTUROS	132
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	133
	APÊNDICE – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS	142

# 1.INTRODUÇÃO

---

A área de supercondutividade vem se desenvolvendo desde o início do século passado quando o holandês Heike Kamerlingh Onnes observou pela primeira vez o fenômeno. A partir de então, incontáveis experimentos foram realizados e diversos modelos e teorias foram elaborados com o objetivo de explicar e prever a presença desta propriedade em determinados materiais.

## 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A evolução da temperatura crítica dos supercondutores pode ser observada na Figura 1.1. Na ilustração encontram-se bem definidos dois tipos de supercondutores: os de baixa  $T_c$  (em azul), conhecidos desde 1911; e os de alta  $T_c$  (em vermelho), descobertos no ano de 1986. Ao longo dos últimos anos, o fenômeno da supercondutividade foi descoberto em vários outros materiais, sendo o  $MgB_2$  um destes.

Desde a descoberta da supercondutividade do  $MgB_2$ , em 2001, não houve outro novo composto supercondutor que mostrasse mais potencialidade de aplicação do que este, embora tenha-se notícia de inúmeros supercondutores novos tais como os de alta  $T_c$  (cupratos). De fato é importante que a supercondutividade ocorra em temperaturas mais próximas da ambiente, o que tornaria insignificante o custo com refrigeração.

Porém, sua aplicabilidade depende da otimização de muitos parâmetros, e dois deles são a estabilidade da fase e a facilidade com que o material é preparado. Nestes pontos o diboreto de magnésio supera os supercondutores de alta  $T_c$ , cujo valor no momento chega a aproximadamente 254K (-19°C), para o composto  $(Tl_4Ba)Ba_2Ca_2Cu_7O_{13+}$  (SUPERCONDUCTORS, 2010), mas que, por outro lado, constituem sistemas multifásicos, complexos, e de difícil manuseio.

Entretanto, acredita-se que o desempenho do  $MgB_2$  ainda possa ser elevado em termos de campo magnético e de densidade de corrente críticos, para que seja possível mais ampla aplicação industrial. Estas características têm sido aperfeiçoadas com a

utilização de algumas técnicas conhecidas da área de síntese e processamento de materiais eletrônicos.

Uma delas é a adição de compostos que possam modificar a estrutura cristalina do  $MgB_2$  (dopante substitucional) ou gerar outros defeitos (dopante intersticial), os quais tornam o material apto a suportar maior densidade de corrente elétrica ou campos magnéticos mais intensos (DOU *et al.*, 2002) (RODRIGUES JR, *et al.*, 2009).

Os mecanismos pelos quais a dopagem influencia as propriedades não são ainda totalmente claros, porém o aprisionamento de fluxo magnético tem sido considerado o mais importante meio de ampliação da densidade de corrente crítica determinada por indução magnética.

A outra questão muito importante para este material, e que tem sido focado somente mais recentemente em estudos de processamento, é a grande porosidade presente no diboreto de magnésio.

Em geral a densidade de massa de pastilhas de  $MgB_2$  fica na ordem de 50% de sua densidade teórica, tornando-o mecânicamente instável e prejudicando propriedades tais como a densidade de corrente crítica de transporte.

Em busca de melhor sinterização deste material alguns trabalhos têm sido realizados baseando-se em parâmetros como a temperatura e a pressão de preparação deste material (YI *et al.*, 2009) (DOU *et al.*, 2007). Uma técnica conhecida é a HIP “Hot Isostatic Pressing”, ou pressão isostática à quente (DANCER *et al.*, 2009b), a qual produz peças com densidade próxima da teórica. Porém, esta é uma técnica de alto custo e de grande limitação nas dimensões da peça fabricada.

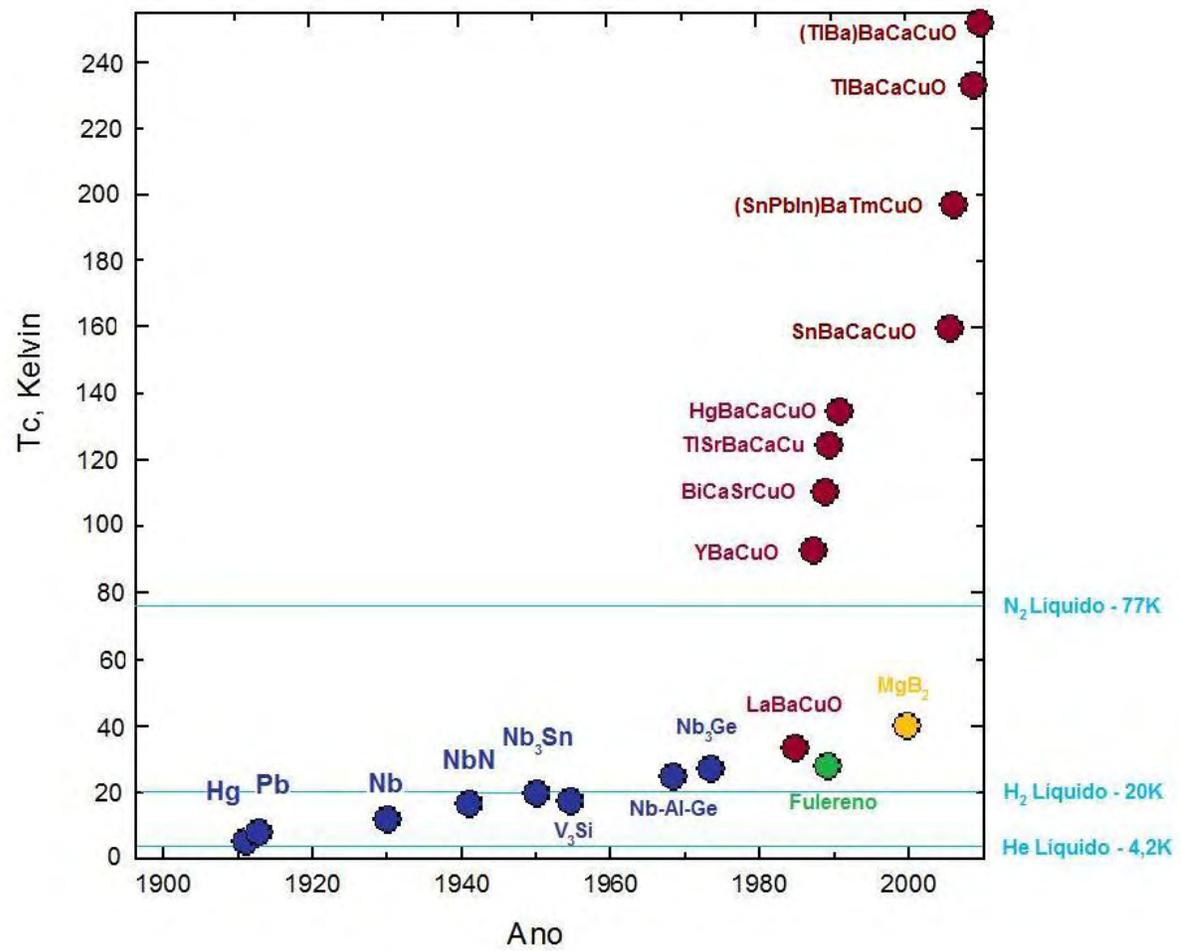


Figura 1.1: Evolução da temperatura crítica dos supercondutores ao longo do tempo. (Adaptado –CFTC, 2010)

## 1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

O trabalho aqui apresentado tem o objetivo de testar algumas das propriedades do diboreto de magnésio preparado com a adição de um composto de carbono ainda não citado na literatura, o hidrocarboneto  $C_8H_{18}$ , também chamado de gasolina azul. Como meio de comparação preparou-se de maneira idêntica amostras contendo a mesma proporção de compostos já estudados, tais como o carbeto de silício (SiC) e o óleo de silicone ( $SiC_2H_6O$ ), além da amostra de  $MgB_2$  sem nenhuma adição a qual foi utilizada como referência.

Uma parte do projeto enfatizou ainda a importância da densificação das amostras, dentro da qual se buscou um tratamento térmico (recozimento) que, aplicado às pastilhas de  $MgB_2$  (*ex situ*), produza densidade mais próxima da densidade teórica.

Ambas as frentes adotadas, dopagem e densificação, têm por objetivo contribuir no estudo do aperfeiçoamento da densidade de corrente crítica de magnetização assim como a de transporte.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O FENÔMENO DA SUPERCONDUTIVIDADE

Há apenas alguns anos da descoberta do hélio líquido, Heike Kamerlingh Onnes da Universidade de Laiden, em 1911, resfriou um sólido de mercúrio a uma temperatura de 4,2 K, observando assim a ausência de resistência elétrica da sua amostra (Onnes, 1911). A queda abrupta da resistividade elétrica se dava a partir de certa temperatura, denominada  $T_c$  (temperatura crítica). Esta é a primeira das quatro características fundamentais da supercondutividade. A Figura 2.1 representa a primeira curva de transição supercondutora, obtido por Onnes, para o mercúrio em 1911.

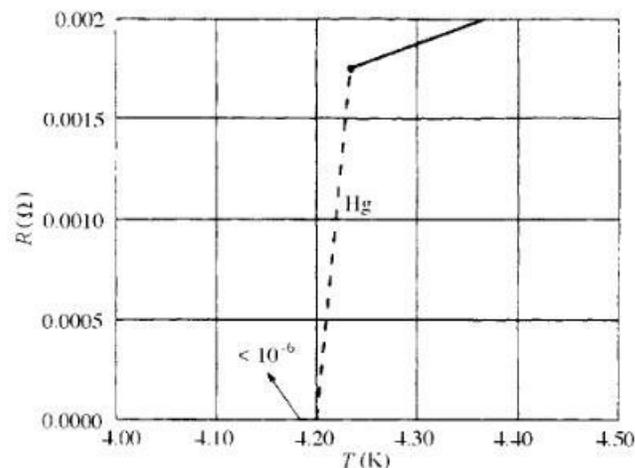


Figura 2.1: Gráfico de resistência por temperatura do mercúrio obtido por Onnes em 1911. (KETTERSON; SONG, 1999).

A segunda característica fundamental da supercondutividade é a exclusão do fluxo magnético do interior do material no “estado supercondutor” (KETTERSON; SONG, 1999). Em 1933, H.W. Meissner e R. Ochsenfels descobriram um efeito decorrente das supercorrentes existentes neste tipo de material quando resfriado abaixo de  $T_c$ . Estas, denominadas correntes de blindagem, se formam em pequenos

anéis e, segundo a Lei de Lenz, cancelam o campo magnético que tenta penetrar o interior do material.

Os cientistas observaram que a eficiência deste processo transformava um material de características metálicas, naquilo que seria um diamagneto perfeito ( $B_i = 0$ , campo magnético induzido no interior é nulo). A Figura 2.2 ilustra este comportamento. Quando o supercondutor está com sua temperatura abaixo de  $T_c$ , ele se torna um diamagneto perfeito, assim, ele expulsa o campo magnético ao qual está submetido (dentro de um limite que veremos posteriormente). Este fenômeno, responsável pela “levitação” do supercondutor, é conhecido como “Efeito Meissner”.

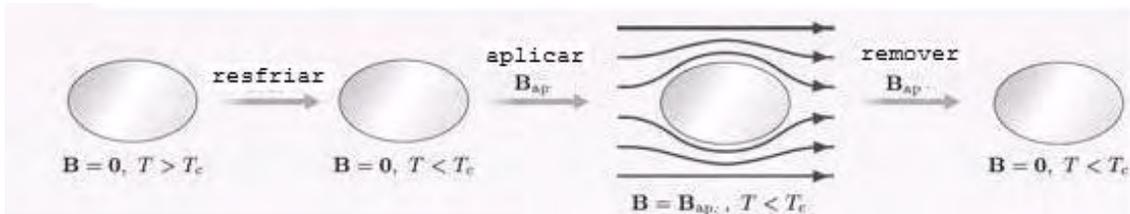


Figura 2.2: Esquema da trajetória das linhas de campo magnético aplicado em um supercondutor. Resfriamento sem campo aplicado. O fenômeno ocorre quando ( $T < T_c$ ). (THE OPEN UNIVERSITY, 2009)

Outro parâmetro crítico para os supercondutores é o campo magnético crítico,  $H_c$ . Este também é uma das características fundamentais do estado supercondutor. Os supercondutores apresentam a corrente de blindagem quando estão submetidos a temperaturas abaixo de  $T_c$ , porém esta corrente também tem um fluxo limite, o qual ao ser ultrapassado, não possuirá mais a capacidade de gerar um campo que cancele o campo magnético externo, o que permitirá que o material volte ao estado normal.

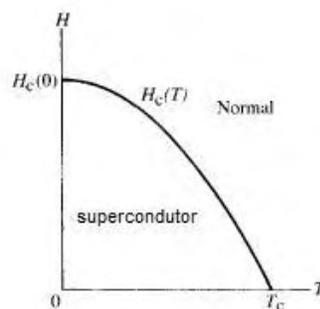


Figura 2.3: Diagrama de fases do estado supercondutor (KETTERSON; SONG, 1999).

A Figura 2.3 ilustra o limite entre os estados supercondutor e normal. Isto por que o fenômeno da supercondutividade está relacionado com o campo magnético crítico, o qual é função da temperatura no qual o material se encontra,  $H_c$  (T). (KITTEL, 1978)

Além da temperatura crítica e do campo magnético crítico, existe ainda a densidade de corrente crítica,  $J_c$ , que é mais um fator determinante do estado supercondutor. Uma vez excedido o limite de fluxo de corrente máximo o material passa ao seu estado normal. Na realidade  $J_c$  e  $H_c$  estão interrelacionados, e influenciam seus valores entre si, como mostra a Figura 2.4.

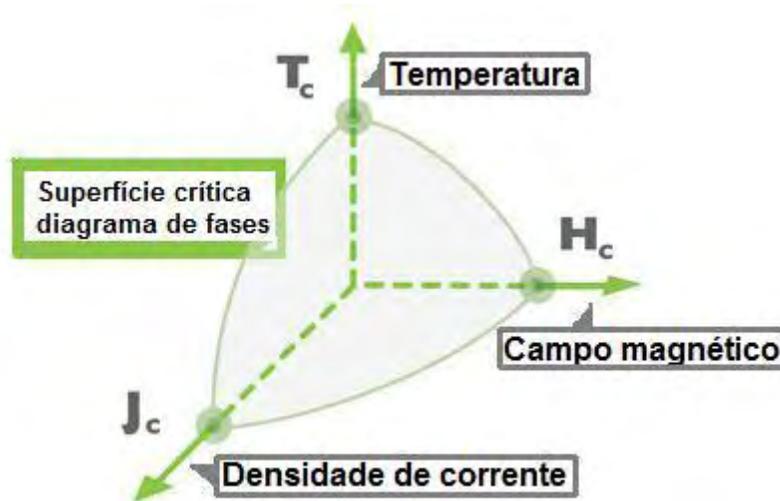


Figura 2.4: Fronteiras críticas da temperatura, densidade de corrente e campo magnético que separam o estado supercondutor do estado normal. (HTS TRIAX, 2009)

Após o estudo de Meissner, Fritz London e Heinz London propuseram equações que definiam o comprimento de penetração do campo aplicado,  $\lambda_L$ , e que podiam ser utilizadas para determinar a intensidade do campo magnético que é capaz de penetrar o supercondutor até a profundidade  $\lambda_L$ . Abaixo é apresentada a equação de London:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{H} + \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{H} + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

Onde:  $\vec{H}$  é o campo magnético aplicado,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica e  $c$  é a velocidade da luz.

Esta equação pode ser simplificada considerando  $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}$  (onde  $\vec{J}$  é a densidade de corrente) e  $\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0$ , no estado estacionário. Ficando simplesmente:

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{H} \quad (2)$$

A equação de London demonstra a queda exponencial do campo magnético, atingindo o valor nulo no interior do supercondutor, como mostra a Figura 2.5. Esse fenômeno depende da densidade de elétrons, pois a profundidade de penetração de London é dado por:

$$\lambda_L = \left( \frac{m^* c^2}{4\pi e^{*2} |\psi|^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Onde:  $m^* = 2m$  é a massa do par de Cooper,  $c$  é a velocidade da luz,  $e^* = 2e$ , é a carga do par de Cooper e  $|\psi|^2$  é a função de onda associada aos elétrons da corrente supercondutora, densidade de pares.

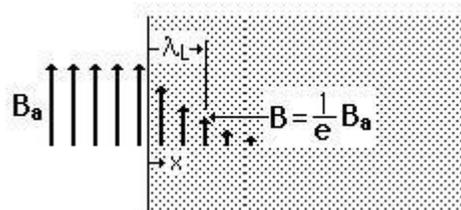


Figura 2.5: A profundidade de penetração de London,  $\lambda_L$ , é a distância da superfície até o ponto onde o campo magnético possui a intensidade igual ao produto do inverso do neperiano pelo campo aplicado, isto é  $B_{\text{interior}} = B_a e^{-x/\lambda_L}$ , onde  $x$  é a direção adotada como referência e  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ , e  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo (KITTEL, 1978).

Em 1950, H. Fröhlich demonstrou teoricamente o efeito isotópico, o qual foi experimentalmente verificado por meio da observação das temperaturas críticas de dois cristais constituídos do mesmo elemento químico, mas que possuíam diferentes massas atômicas (POOLE; FARACH; CRESWICK, 1995). Esta massa isotópica está relacionada à temperatura crítica da seguinte forma:

$$M^{1/2}T_c = \text{constante} \quad (4)$$

Onde: M é a massa isotópica.

Logo, o cristal supercondutor constituído de átomos mais pesados, embora do mesmo elemento químico, deve apresentar temperatura crítica mais baixa. O fato de existir uma relação entre a massa atômica e a temperatura crítica, como observado na equação (4), sugeriu que uma interação eletro-fônon fosse responsável pelo fenômeno da supercondutividade.

Ainda no mesmo ano, V. L. Ginzburg e L. D. Landau propuseram uma aproximação fenomenológica da supercondutividade quando o material é submetido a alto campo magnético (KRESIN; WOLF, 1992). A Teoria de Ginzburg-Landau tem um caráter macroscópico. Nela é suposto que o estado supercondutor é caracterizado por uma função de onda efetiva,  $\psi(\vec{r})$ , que se anula para  $T > T_c$  (PUREUR, 2001).

Associado às equações de Ginzburg-Landau existem dois comprimentos característicos distintos: o comprimento de penetração,  $\lambda_L$ , o qual tem sua importância na descrição dos efeitos eletromagnéticos, e o comprimento de coerência,  $\xi$ , que fornece a escala para as variações espaciais do parâmetro de ordem na presença de um campo magnético (PUREUR, 2001) como mostra a equação (5).

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \quad (5)$$

Onde:  $\hbar$  é a constante de Planck dividido por  $2\pi$  e  $\alpha$  é um parâmetro fenomenológico dependente da temperatura.

Ao unir estes dois comprimentos, obtemos o parâmetro de Ginzburg-Landau (GINZBURG; LANDAU, 1950 apud DE GENNES, 1989), dado por:

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (6)$$

Este parâmetro é capaz de indicar se o supercondutor é do Tipo I ou do Tipo II (que será explicado posteriormente), como mostra a Figura 2.6, abaixo.

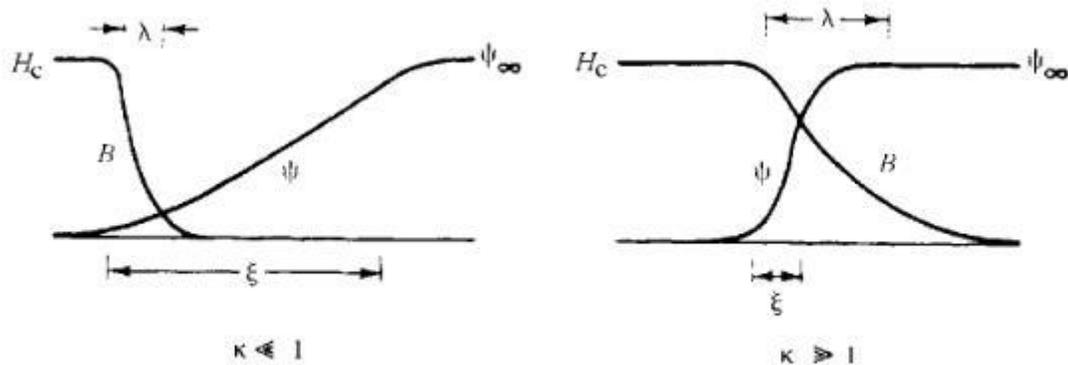


Figura 2.6: Diagrama esquemático da variação do campo ( $B$ ) e da função de onda ( $\psi$ ). Neste caso  $\kappa \ll 1$  refere-se ao supercondutor do Tipo I;  $\kappa \gg 1$  refere-se ao supercondutor do Tipo II. (KETTERSON; SONG, 1999)

Em 1956, o pesquisador L. N. Cooper elaborou um modelo para descrever a supercondutividade (COOPER, 1956). Qualitativamente, a teoria considera a supercondução como sendo o resultado do movimento de um elétron formador do “par de Cooper”, que ao se aproximar de íons positivamente carregados da rede cristalina (sólido), sofre uma interação de Coulomb transferindo, assim, momento para a rede. Esta transmissão de momento provoca uma grande concentração de carga positiva

devido à elasticidade da rede, o que atrai o segundo elétron formador do par de Cooper, o qual absorve o momento a partir do fônon, facilitando a sua passagem.

O tamanho deste par de Cooper é denominado comprimento de coerência (citado acima), e alcança a dimensão de 1000 Å nos casos dos supercondutores convencionais. Porém, para o caso dos cupratos supercondutores este comprimento é muito menor, podendo ser da ordem de 10 Å (OWENS; POOLE JR, 1996). A deformação elástica, denominada fônon, provocada pela interação com o par, é propagada ao longo da rede como se fosse uma onda promovendo a supercorrente ao longo do material.

Esta interação é chamada elétron-fônon, e é mostrada esquematicamente na Figura 2.7. O resultado final destas interações intermediadas pela rede cristalina é interpretada como uma interação atrativa entre os elétrons formadores do par, e que ocorre somente em temperaturas abaixo da temperatura crítica.

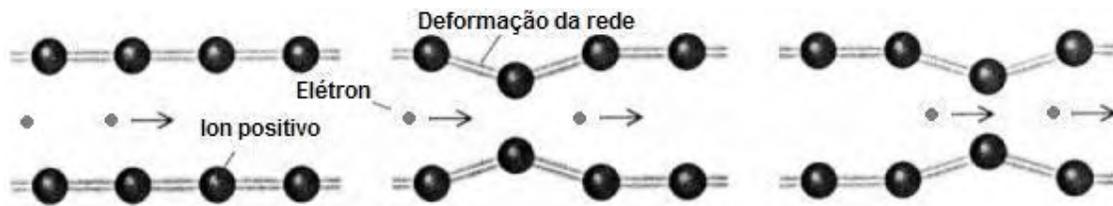


Figura 2.7: Propagação do “par de Cooper” ao longo da rede auxiliada pela deformação da rede cristalina (fônon). Interação elétron-fônon. (SUPRACONDUCTIVITÉ, 2009)

O nome *par de Cooper* foi atribuído a estes elétrons, visto que foi Cooper quem demonstrou o comportamento de interação elétron-fônon pela primeira vez. Em face destas considerações, em 1957, J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, cujas fotos se encontram na Figura 2.8, formularam a teoria BCS (BARDEEN; COOPER; SCHREFFER, 1957), a qual era compatível com os dados experimentais até então obtidos, como nenhuma outra teoria da época.



Figura 2.8: John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer, criadores da Teoria BCS. (SUPERCONDUCTORS, 2009)

Para admitir a existência destes pares de Cooper, que formam a essência da Teoria BCS, é necessário que sejam colocadas algumas condições. Por exemplo, a temperatura do supercondutor deve ser menor do que a temperatura crítica,  $T_c$ , pois sua agitação térmica, não deve interferir no número de fônons (agitação ou onda da rede) que os pares de Cooper provocam no material. Caso haja esta interferência, o material pode ter sua supercondutividade diminuída ou até mesmo eliminada.

Esta teoria prevê uma descontinuidade no calor específico do supercondutor na temperatura  $T_c$ , esta é a quarta e última característica fundamental que caracteriza um supercondutor. A teoria descreve que em  $T_c$  o calor específico sofre uma descontinuidade abrupta, como mostra a Figura 2.9. Para supercondutores do Tipo I o valor desta descontinuidade é 1,43, dado pela equação:

$$\frac{C_s - \gamma T_c}{\gamma T_c} = 1,43 \quad (7)$$

Onde:  $C_s$  é o calor específico do supercondutor,  $\gamma$  é a constante de Sommerfeld.

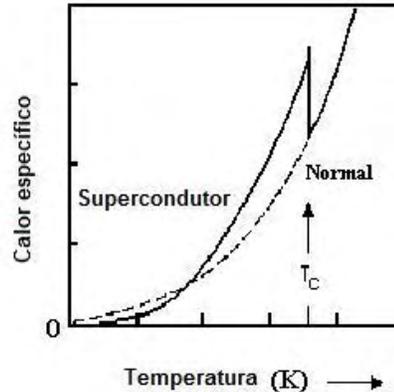


Figura 2.9: Calor específico de um supercondutor. (PUREUR, 2001)

A interação elétron-fônon necessariamente deve ser forte, pois, caso contrário, o elétron citado na interação, não teria “força” suficiente para causar uma deformação nos íons da rede (emitir um fônon). Porém a interação elétron-elétron (pares de Cooper) é fraca, e estes se formam devido à onda de fônons. A distância entre os dois elétrons do par de Cooper, conforme citado acima, é da ordem de  $10^3 \text{ \AA}$ . Por serem fracamente ligados e devido à distância entre eles ser razoavelmente grande, os elétrons trocam de par constantemente, gerando o que se chama de um sistema estável.

O momento total de cada par é constante, pois mesmo os pares que se “rompem”, logo em seguida formam outros com o mesmo momento, chegando assim a um número máximo de pares. Da teoria conclui-se que como os momentos totais devem ser nulos - momentos de mesma intensidade e sentidos contrários – então, os spins dos elétrons formadores do par devem ser antiparalelos.

Quantitativamente demonstra-se também que as funções de onda se interferem construtivamente, aumentando a probabilidade de formação de pares com o mesmo momento.

Devido ao fato de que o momento total do par de Cooper deve ser nulo, todos eles se comportam ordenadamente, fazendo com que haja múltiplas superposições. Teoricamente os pares são relativamente grandes, pois, quando se aplica um campo externo, o par de Cooper se comporta como partícula de carga eletrônica dupla, isto é,  $2e$  ao invés de  $e$ .

A energia de ligação,  $E_g$ , de um par de Cooper, no estado fundamental BCS, supondo zero absoluto (BARDEEN; COOPER; SCHREFFER, 1957), é dada por:

$$E_g = 3kT_c \quad (8)$$

Onde:  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $T_c$  é a temperatura crítica.

Essa energia,  $E_g$ , se localiza acima da energia de Fermi,  $E_f$ . É necessário haver mais elétrons abaixo da  $E_f$ , pois acima, se encontra um “gap” de energia, onde os pares de Cooper se formam. Estes elétrons que se encontram abaixo da  $E_f$ , após emitirem ou absorverem um fônon, transitam aos pares no “gap” entre  $E_f$  e  $E_g$ . Quando os elétrons se encontram acima de  $E_g$ , o material se comporta como um condutor normal. Essa energia de ligação,  $E_g$ , também é conhecida como *faixa de energia proibida*. Esta é a energia de ligação do par de Cooper, o qual será rompido, cancelando o estado supercondutor, caso haja alguma outra energia associada ao sistema que a ultrapasse. (KITTEL, 1978)

### 2.1.1 SUPERCONDUTORES DO TIPO I E TIPO II

Os supercondutores são classificados como: *Tipo I* e *Tipo II*. Esta classificação está relacionada com o campo crítico do material. Os supercondutores *Tipo I*, possuem apenas um campo crítico,  $H_c$ , evidenciando assim o Efeito Meissner completo, como na Figura 2.10 (a). Este campo delimita o estado supercondutor completo e o estado normal. Se o material for submetido a um campo maior do que seu  $H_c$ , este passa do estado supercondutor para o estado normal. Materiais puros como o chumbo, estanho, lantânio, mercúrio e tantos outros são classificados como supercondutores *Tipo I*.

Microscopicamente, o supercondutor é denominado *Tipo I*, quando seu comprimento de coerência,  $\xi$ , é maior do que o comprimento de penetração,  $\lambda_L$ . Isto por que, o efeito do campo magnético tem grande influencia devido ao pequeno comprimento de penetração. Em contrapartida, quando o comprimento de coerência é

menor do que o comprimento de penetração o supercondutor é designado *Tipo II*, como mostra a Figura 2.6 acima.

Os supercondutores *Tipo II*, esquematizado na Figura 2.10 (b), possuem dois campos críticos,  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ . Estes delimitam uma região de campo magnético aplicado onde existe o que é chamado de *estado misto*. Nesta faixa de campo magnético aplicado o material se comporta dualmente, possuindo regiões supercondutoras e regiões de estado normal.

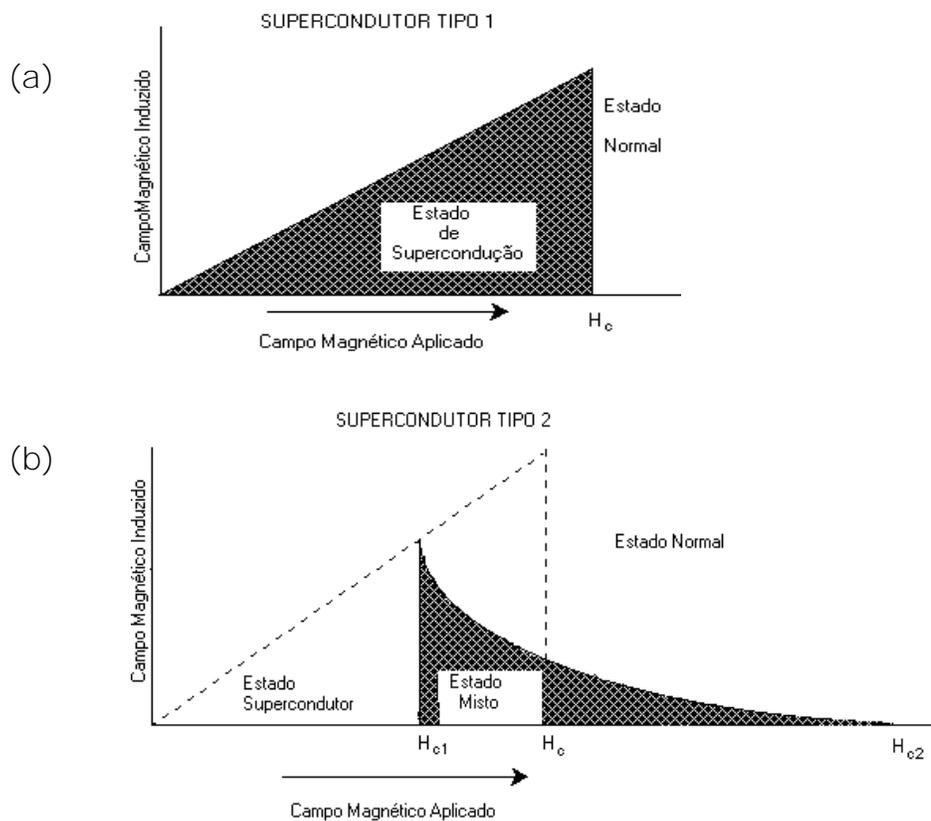


Figura 2.10: Comportamento do material supercondutor do Tipo I (a); e do Tipo II (b), em função do campo magnético aplicado. (KITTEL, 1978)

No *estado misto* existem alguns pontos específicos no interior da amostra que permitem que o campo magnético penetre no material, o qual ainda se encontra no estado supercondutor. Estes locais específicos são chamados de fluxóides, tubos de fluxo ou como é mais conhecido, *vórtices*.

Neste ponto vale salientar que A. Abrikosov, baseando-se nas equações de Ginzburg-Landau, estudou a disposição geométrica nos quais os vórtices se arranjam e chegou a conclusão de que este tende a ser periódico (quadrado ou hexagonal) a fim de minimizar a energia do sistema (ABRIKOSOV, 1957 apud PUREUR, 2001). Por este motivo, o estado misto também é denominado o estado das *Redes de Abrikosov*.

Avançando na intensidade do campo aplicado, quando o campo magnético ultrapassa  $H_{c2}$ , o movimento dos vórtices é excessivo e acaba provocando a volta do material ao estado normal.

Relacionando o comprimento de penetração com o comprimento de coerência, o parâmetro de ordem de Ginzburg-Landau tende a ser maior que  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ , isto quando o primeiro ( $\lambda_L$ ) é maior que o segundo ( $\xi$ ). O comprimento de penetração está diretamente ligado ao  $H_{c1}$ , que é necessário para que o “estado de vórtice” se inicie. Já o comprimento de coerência está relacionado ao  $H_{c2}$ , pois este estabelece um limite máximo de vórtices presente no supercondutor. (TAVARES, 2000)

As ligas, as novas cerâmicas supercondutoras e o intermetálico  $MgB_2$ , os quais possuem estruturas moleculares mais complexas são classificadas como supercondutores *Tipo II*.

## 2.2 O SUPERCONDUTOR INTERMETÁLICO $MgB_2$

Um composto intermetálico é aquele que é formado por um sistema metal-metal (ou metal-não metal) e possui fórmula química distinta. Em um diagrama de fases este composto pode ser encontrado em uma região estreita, tal como uma linha vertical no diagrama ao invés de uma região de fases com largura finita. Por este motivo, o intermetálico pode existir somente nesta exata condição de composição (CALLISTER, 2002).

A Figura 2.11 ilustra um dos mais recentes diagrama de fases Mg–B apresentando o supercondutor intermetálico  $MgB_2$ . No diagrama a proporção de 1:2 do  $MgB_2$  é verificada para a linha vertical, ou seja em aproximadamente 0,66 da fração

atômica do boro em relação ao magnésio. Estes dados foram obtidos à 3GPa (KARPINSKI, 2007).

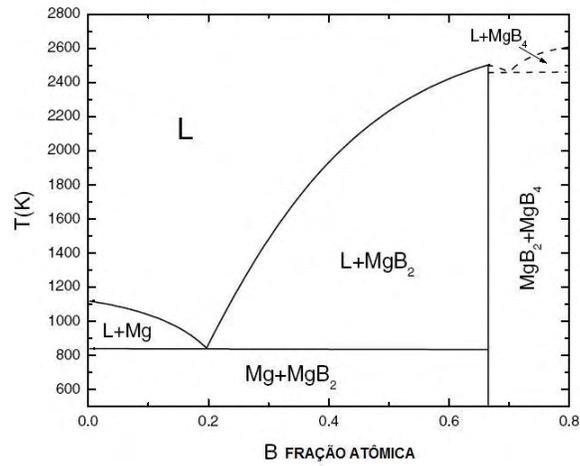


Figura 2.11: Diagrama de fases do Mg–B em fração atômica de boro. (KARPINSKI, 2007)

O diboreto de magnésio é um material conhecido desde a década de 50. Porém, a sua supercondutividade foi descoberta apenas em 2001 (NAGAMATSU *et al.*, 2001). Um grande interesse nele surgiu do fato deste material ter uma temperatura crítica relativamente alta, em torno de 39K, e uma estrutura hexagonal simples do tipo  $AIB_2$  (grupo espacial  $P6/mmm$ ), como mostra a Figura 2.12, quando comparada com a dos supercondutores de alta temperatura, os quais possuem uma rede cristalina formada de camadas e bastante complexa (BUZEA; YAMASHITA, 2001).

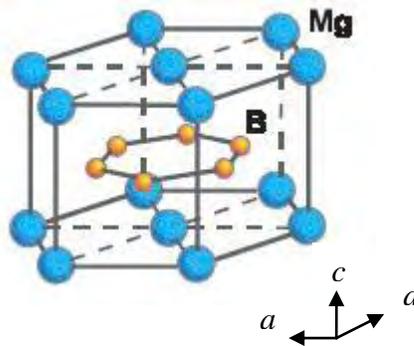


Figura 2.12: Estrutura cristalina do  $MgB_2$ . Cada boro está equidistante de 3 átomos de magnésio, ficando assim um hexágono de boro entre dois hexágonos de magnésio. (BUZEA; YAMASHITA, 2001)

De acordo com Jiang *et al.* (2007), o  $\text{MgB}_2$  tem sido considerado um dos materiais mais promissores para a nova geração de aplicações dos supercondutores devido à sua temperatura crítica mediana e ao seu baixo custo quando comparado com as ligas supercondutoras do tipo NbTi e  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Sua temperatura crítica, em torno de 39K, é facilmente atingida com a utilização de sistema criogênico, “cryocooler”, o qual atualmente é o mais viável economicamente (ZHANG *et al.*, 2010).

A temperatura crítica do  $\text{MgB}_2$  se encontra próximo do valor previsto pela teoria BCS (MC MILLAN, 1968 *apud* BUZEA; YAMASHITA, 2001). E, embora não esteja tão claro na literatura, classifica-se o diboreto como um supercondutor *Tipo II*. Zhitomirsky e Dao (2004) cita que o  $\text{MgB}_2$  possui multi-gap o que é atribuído a supercondutores do *Tipo II*. Enquanto Krüger (2010) afirma que o supercondutor YBCO e o  $\text{MgB}_2$  possuem bandas de supercondutividades parcialmente preenchidas.

Incontáveis experimentos têm sido realizados desde sua descoberta. Abaixo seguem citados alguns destes trabalhos realizados com o intuito de esclarecer o mecanismo da supercondutividade existente no  $\text{MgB}_2$ .

Experimentos de expansão térmica e compressibilidade neste material indicam uma alta anisotropia (JORGENSEN *et al.*, 2001). Nestes verificou-se que, sob aquecimento a uma certa temperatura, o parâmetro de rede ao longo do eixo *c* aumenta duas vezes mais que o parâmetro de rede ao longo do eixo *a* (veja Figura 1.2). Este fato demonstra que as ligações Mg-B, que ocorrem extra plano são muito mais fracas que as ligações B-B dentro do plano determinado pelos anéis de boro.

Experimentos importantes sobre substituições isotópicas foram feitos por David Hinks *et al.* (2001) e Bud'ko *et al.* (2001). Mostrou-se que a substituição pelo isótopo de boro implicava em um deslocamento de  $T_c$  em torno de 1 K. Enquanto, a substituição pelo isótopo de magnésio deslocava  $T_c$  de cerca de um décimo deste valor. A verificação do efeito isotópico indica a existência de uma contribuição do acoplamento elétron-fônon para a temperatura crítica do  $\text{MgB}_2$ , a qual é típica dos supercondutores metálicos convencionais (BUZEA; YAMASHITA, 2001).

Na Tabela 2.1 são mostrados alguns dos parâmetros determinados experimentalmente nos seis primeiros meses de seu descobrimento, o que ocorreu no ano de 2001 (BUZEA; YAMASHITA, 2001). Os valores experimentais listados foram

obtidos em amostras que se apresentavam na forma de filmes, fios ou mesmo pastilhas.

**Tabela 2.1**

<i>Lista dos parâmetros de supercondutividade do MgB<sub>2</sub>. (BUZEA; YAMASHITA, 2001)</i>	
<b>Parâmetro</b>	<b>Valores experimentais</b>
<b>Temperatura Crítica</b>	$T_c = 39 - 40K$
<b>Rede Hexagonal Parâmetros</b>	$a = 0,3086 \text{ nm}$ $b = 0,3524 \text{ nm}$
<b>Densidade de portadores</b>	$n = 1.7-2.8 \times 10^{23} \text{ buracos.cm}^{-3}$
<b>Efeito Isotópico</b>	$\alpha_T = \alpha_B + \alpha_{Mg} = 0,3 + 0,02$
<b>Resistividade perto de T<sub>c</sub></b>	$\rho(40K) = 0,4 - 16 \mu\Omega \text{ cm}$
<b>Campo Crítico Superior</b>	$H_{c2} \parallel ab(0) = 14 - 39T$ $H_{c2} \parallel c(0) = 2 - 24T$
<b>Campo Crítico Inferior</b>	$H_{c1}(0) = 27 - 48mT$
<b>Comprimento de Coerência</b>	$\xi_{ab}(0) = 3,7 - 12nm$ $\xi_c(0) = 1,6 - 3,6nm$
<b>Profundidade de Penetração</b>	$\lambda(0) = 85 - 180nm$
<b>Gap de energia</b>	$\Delta(0) = 1,8 - 7,5 \text{ meV}$
<b>Densidade de Corrente Crítica</b>	$J_c(4,2K,0T) > 10^7 \text{ Acm}^{-2}$ $J_c(4,2K,4T) = 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ $J_c(4,2K,10T) > 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ $J_c(25K,0T) > 5 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ $J_c(25K,2T) > 10^5 \text{ Acm}^{-2}$

Com ênfase na estrutura eletrônica do MgB<sub>2</sub>, J. Karpinski *et al.* (2007) cita que a estrutura do diboreto de magnésio contém dois conjuntos de bandas fracamente acopladas,  $\sigma$  e  $\pi$ , formando duas camadas  $\sigma$  quase bidimensionais e duas camadas  $\pi$  quase tridimensional da superfície de Fermi (KORTUS *et al.*, 2005). Uma característica importante é o da banda  $\sigma$  incompleta, a qual corresponde a uma ligação covalente forte dentro do plano determinado pelo boro. Os buracos da banda  $\sigma$  dentro

do plano de boro são localizados, enquanto os elétrons e buracos da banda  $\pi$  são delocalizados.

Desta forma, existem dois “gaps” de energia:  $\Delta_{\sigma} \sim 7$  meV e  $\Delta_{\pi} \sim 2$  meV. O espalhamento devido às impurezas entre as bandas  $\sigma$  e  $\pi$  cresce com o aumento da concentração dos defeitos estruturais e/ou nível de substituição, embora seja de pequena escala devido à ortogonalidade dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ . Como consequência disto, as duas bandas ainda persistem mesmo em amostras com alto grau de impurezas. O que implica, entretanto, em uma significativa redução da temperatura crítica.

Ainda de acordo com J. Karpinski *et al.* (2007), a dopagem pode ser feita com a adição de elementos que introduzem mais elétrons na banda  $\sigma$  (como o C) ou com elementos que introduzem mais buracos na banda  $\pi$  (como o Li). E nem sempre a adição dos dois tipos de elementos irão equilibrar as propriedades supercondutoras do material, pois a alteração do número de portadores de carga parece ser feita em bandas diferentes.

Além disso, o comportamento observado para  $T_c$  e para  $H_{c2}$  pode ser resultante de dois efeitos: o primeiro relaciona o tipo de dopagem (elétron ou buraco) com a concentração dos portadores de carga, e o segundo está relacionado com a substituição em alguns pontos da matriz do  $MgB_2$  (centros espalhadores), levando a alterações do espalhamento intrabanda e/ou entrebandas ( $\sigma$  e  $\pi$ ), que levam às mudanças na estrutura de “gaps”, e à redução da temperatura crítica.

Desde a sua descoberta, muitos tipos de dopagens foram estudados com a finalidade de aumentar a densidade de corrente crítica. Entre eles pode-se citar o trabalho de P. Kováč *et al.* (2004). Apenas neste trabalho foram estudadas as adições dos metais Nb, Ti, Zr, Hf, e W, assim como a dos óxidos  $Nb_2O_5$ ,  $Ti_2O_5$ ,  $V_2O_5$  e também SiC e  $SrCO_3$ . Nesta publicação concluiu-se que os elementos metálicos seriam os mais promissores, sobretudo o W, para esta finalidade.

Atualmente, os compostos mais estudados como dopantes são os precursores de carbono, tais como carbono nanoparticulado (LIM *et al.*, 2009), nanotubos de carbono (YUAN *et al.*, 2005), o carbono amorfo (YEOH *et al.*, 2006), o diamante (ZHAO *et al.*, 2003), o  $B_4C$  (MICKELSON *et al.*, 2002) (RIBEIRO *et al.*; 2003), breu (“carbon black” ou carbono amorfo) (LIM *et al.*, 2008), carvão (KIM, N. K. *et al.*, 2008), o ácido

málico ( $C_4H_6O_5$ ) (KIM, J. H. *et al.*, 2006) (HOSSAIN *et al.*, 2008), óleo de silicone ( $SiC_2H_6O$ ) (WANG *et al.*, 2007), glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) (KIM, Y. J. *et al.*, 2008), SiC (DOU *et al.*, 2002),  $SiO_2$  (RUI *et al.*, 2004), Si (WANG *et al.*, 2003) e diboretos (RODRIGUES JR, *et al.*, 2009).

Todos estes foram testados objetivando a otimização das propriedades supercondutoras do  $MgB_2$ , dentre elas principalmente a densidade de corrente crítica. Porém, há também o interesse em manter ou elevar a temperatura crítica e a capacidade de suportar campos magnéticos mais altos.

Na Figura 2.13 (a) mostra-se apenas um conjunto de resultados obtidos em pastilhas preparadas com dopagens em diversas proporções de SiC e  $Si_3N_4$  (JIANG *et al.*, 2006). É visível o aperfeiçoamento que a dopagem promove na densidade de corrente, porém a redução da temperatura crítica também é verificada em diversos graus, como mostra a Figura 2.13 (b).

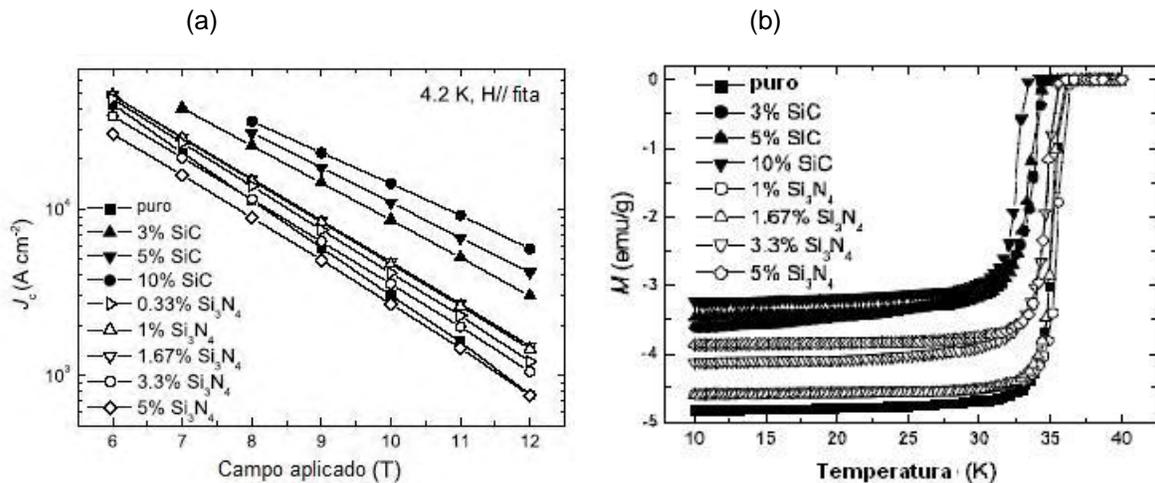


Figura 2.13: (a) Gráfico da densidade de corrente crítica versus campo aplicado determinado a 4,2K e (b) gráfico da magnetização versus temperatura (JIANG *et al.*, 2006).

Os valores de densidade de corrente crítica do material puro, assim como aqueles do dopado, podem variar dependendo do seu processamento. Os filmes feitos através de processo físico-químico, tal como o de deposição de vapor físico-químico híbrido (HPCVD) são os que produzem valores mais altos de  $J_c$  (KIM, D. H. *et al.*,

2009). Os fios, que são preparados principalmente pelo método PIT (“Powder in Tube”) também possuem corrente crítica mais elevada que as amostras de pastilhas (“bulk”).

Em todos os estudos de dopagem uma amostra pura para referência deve ser utilizada, visto que a forma, assim como os parâmetros de preparação modificam as propriedades do material obtido.

As mesmas grandezas estudadas em função da dopagem e apresentadas nas Figuras 2.13 (a) e (b) foram também estudadas como função da temperatura de preparação das amostras (sem dopante) nas Figuras 2.14 (a) e (b). As curvas da Figura 2.14 (a) indicam que as temperaturas de sinterização intermediárias, 700, 800 e 900°C, são as que produzem maiores valores de densidade de corrente crítica. Tal ocorrência é atribuída ao fato destas amostras possuírem maior fração da fase supercondutora e um tamanho de grão apropriado (YI *et al*, 2009).

Já a Figura 2.14 (b), ilustra o favorecimento da temperatura crítica com o aumento da temperatura de sinterização. A amostra sinterizada a 600°C mostra ser constituída de baixa fração de fase supercondutora, enquanto mais alta fração e cristalinidade da fase supercondutora são encontradas nas amostras preparadas em temperaturas mais altas (YI *et al*, 2009).

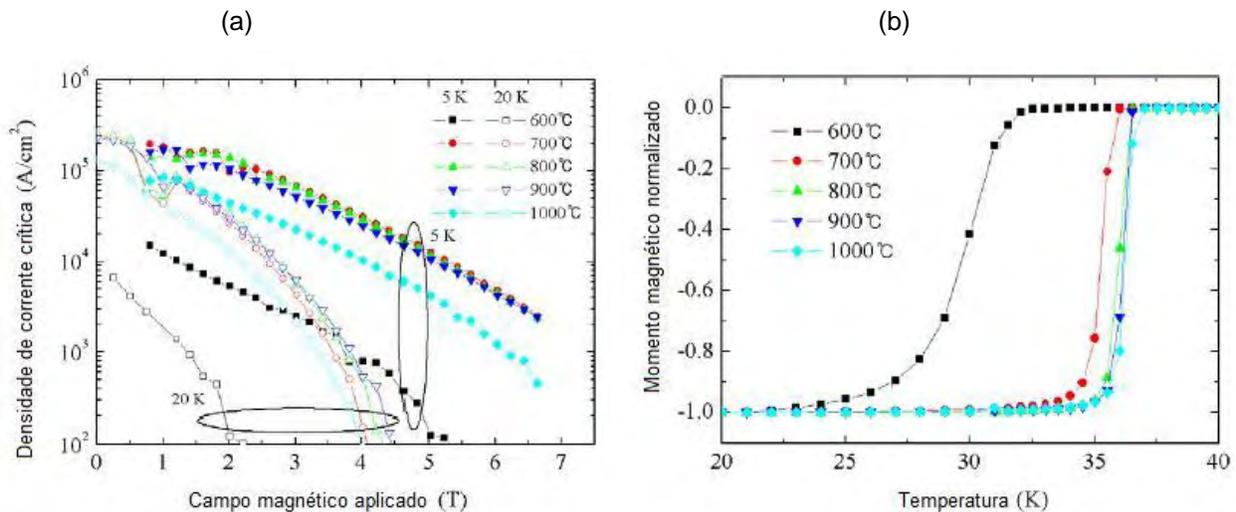


Figura 2.14: (a) Gráfico da densidade de corrente crítica versus campo aplicado determinado a 5K e 20K e (b) gráfico da susceptibilidade versus temperatura (YI *et al*, 2009).

De acordo com Buzea *et al.* (2001) uma série de fatores, desde relativamente baixo custo de fabricação, altos valores de densidade de corrente e campo crítico, grandes valores do comprimento de coerência, temperatura crítica de 39 K e a ausência de “weak links” – contatos fracos entre os grãos – tornam o diboreto de magnésio altamente promissor para ser utilizado em temperaturas acima de 20 K, a temperatura de ebulição do hidrogênio líquido a pressão normal.

Para Braccini *et al.* (2007), as aplicações do intermetálico  $MgB_2$  parecem ainda mais promissoras que muitos outros supercondutores de baixa ( $LTS$ ) e de alta  $T_c$  ( $HTS$ ), pois o seu processamento está mais aberto a aperfeiçoamentos e modificações os quais podem torná-lo mais atrativo para aplicações com correntes contínuas e alternadas.

Além disso, a fabricação de fios longos multifilamentares já permite a aplicação na obtenção de imagens por ressonância magnética (MRI – “Magnetic Resonance Imaging”) e na fabricação de dispositivos limitadores de corrente (FCL – “Fault Current Limiter”). Os magnetos MRI estão sendo testados, e assim que estes estejam adequadamente confeccionados, o  $MgB_2$  será o primeiro supercondutor a ser colocado em grande escala no mercado (BRACCINI *et al.*, 2007).

Outros dispositivos tais como rastreadores “racetracks” usados pela NASA, feitos de bobinas de  $MgB_2$  estão sendo projetadas e fabricadas nos EUA (TOMSIC *et al.*, 2007). Sua utilização em sistemas de transporte coletivo, tais como trens, também tem sido considerado, uma vez que permite utilizar materiais refrigerantes de mais baixo custo para temperaturas entre 15 e 20 K (SHIMOYAMA *et al.*, 2007).

## 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

### 3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Um resumo sobre estruturas cristalinas será abaixo apresentado antes da abordagem sobre difração de raios X.

O estudo dos cristais se encontra no ramo da Física do Estado Sólido ou da Matéria Condensada, e ganhou espaço após a descoberta dos raios X, pelo físico alemão W.C. Roentgen em 1895, trabalhando com tudo de raios catódicos.

A definição de um cristal ideal é ser constituído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Esta estrutura cristalina elementar é formada por uma rede que é formada por vários átomos, porém, estes átomos estão todos arranjados repetidamente. A menor configuração de átomos, a partir do qual a rede é formada, é chamada de base. Portanto para se formar uma estrutura cristalina é necessária uma base e uma rede formada por esta base (KITTEL, 1978).

Esta base com o menor número de átomos possível, após serem definidos os eixos primitivos **a**, **b** e **c**, é denominada cela primitiva, cela de volume mínimo ou cela unitária, e pode ser calculada através da equação:

$$V_c = | \mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} | \quad (9)$$

Outra maneira de se encontrar uma cela unitária é através do que é conhecido como cela de Wigner-Seitz. Esta se baseia em escolher um determinado ponto da rede (átomo), e traçar linhas ligando aos pontos mais próximos. Após traçar as linhas, é traçada outra linha perpendicular a esta, assim sucessivamente. Feito isto se encontra o menor valor de volume possível dentro do cristal. E uma sucessão destas celas, que se encaixam perfeitamente, forma o cristal.

Em três dimensões, as bases de simetria pontuais possuem 14 tipos diferentes de redes, quando agrupados. Porém são apenas sete tipos de celas unitárias: cúbico (3

redes), tetragonal (2 redes), ortorrômbico (4 redes), monoclinico (2 redes), trigonal (1 rede), hexagonal (1 rede) e triclinico (1 rede).

Para uma linguagem universal de arranjos cristalinos, foi necessário criar um sistema de índices para os planos. Em um cristal, qualquer plano que o “corte”, será representado por pontos no plano  $(x, y, z)$  a partir de uma origem determinada. Após determinar a origem do sistema, obtêm-se os valores dos pontos onde o plano intercepta os eixos. Destes valores são obtidos os seus devidos inversos, tornando-os frações. Para representar estas frações por números inteiros, é necessário que sejam multiplicados, igualmente, pelo seu menor valor inteiro, ficando os três valores os menores possíveis. Estes valores geralmente são colocados entre parênteses:  $(hkl)$  onde  $h$ ,  $k$  e  $l$ , são valores inteiros de direções tomadas inicialmente. Estes índices denominados por  $(hkl)$  são chamados de Índices de Miller.

Muitas vezes ocorre de um plano não fazer intersecção com um eixo, dito intersecção no infinito. Quando isto ocorre o seu inverso fica com o infinito no denominador, e qualquer que seja o menor número multiplicado para se tornar valores inteiros, o número torna-se zero. Outra situação é quando o plano intersecta a parte negativa da origem, isto é, o plano intersecta a parte negativa do eixo determinado. Para isto se tem uma nova indicação. Por exemplo, caso o plano intersecte o eixo  $a$  na parte negativa e  $b$  e  $c$  na parte positiva seu índice será  $(\bar{h}kl)$ .

Voltando à descoberta dos raios X, Roentgen verificou que os raios X podiam “atravessar” objetos opacos e excitar uma tela fluorescente ou um filme fotográfico. Em 1912 Laue sugeriu que os comprimentos de onda dos raios X eram da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos entre os átomos. Experimentos posteriores comprovaram que os raios X eram uma radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de  $1\text{Å}$  e que os átomos dos cristais são formados por estruturas regulares desta ordem de magnitude, como visto anteriormente no texto (FLINT, 1964).

No mesmo ano, W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para analisar a difração dos raios X por um cristal. Ele supôs que um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo  $\theta$ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos da superfície, a parte não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde, novamente uma porção é espalhada e outra não, como mostrado na Figura 3.1.

O efeito cumulativo desses espalhamentos pelas estruturas regulares do cristal é a difração (FLINT, 1964).

Analisando a Figura 3.1 é fácil entender a dedução de Bragg. Considerando os planos paralelos separados por uma distância  $d$ , um feixe de radiação incide na superfície da amostra com um ângulo  $\theta$ . Com isto, a diferença de caminho para o feixe refletido por planos adjacentes é de  $2d\sin\theta$ . A interferência construtiva da radiação dos feixes refletidos dos planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$ , assim se obtém a equação de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

A reflexão de Bragg só pode ocorrer para comprimentos de onda menores ou igual a duas vezes a distância entre os planos paralelos atômicos. Dependendo do arranjo cristalográfico e do ângulo de incidência, que são itens importantes para que se cumpra a equação de Bragg, a interferência é destrutiva.

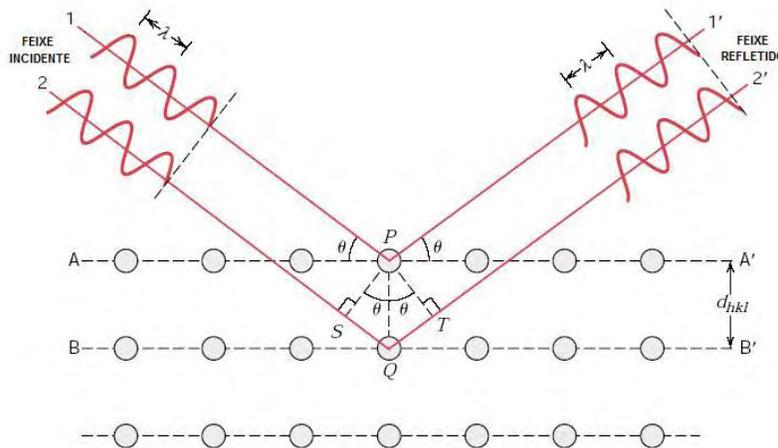


Figura 3.1: Difração de Bragg para um cristal (CALLISTER, 2001).

A difração de raios X, particularmente o método do pó, é usada para caracterizar as estruturas cristalográficas, tamanho de cristalito e orientação preferencial em amostras policristalinas ou em sólidos pulverizados. O método também é usado para caracterizar misturas sólidas heterogêneas, determinando a abundância relativa de compostos cristalinos, e quando unido às técnicas de refinamento de rede, tais como o

Método de Rietveld, podem fornecer informações estruturais de materiais desconhecidos.

Considerando que cada composto químico cristalino possui uma estrutura própria, concluímos que cada um deles possui um espectro de difração própria. Assim, para caracterizar qualquer amostra que seja desconhecida, faz-se uma comparação com as estruturas de materiais já conhecidos e catalogados em fichas cristalográficas.

O método é chamado de difração de pó, justamente por que é necessário moer a amostra cristalina de modo a ficar um pó fino e homogêneo. Assim um grande número de pequenos cristais estarão orientados em todas as direções possíveis, e quando o feixe de raios X atinge o material, este é difratado por um número significativo de cristais na maneira prevista pela Lei de Bragg.

Mais uma das informações obtidas a partir da difração de raios X é o FWHM “Full Width at Half Maximum”, ou seja, a largura à meia altura do pico de difração. Com esse dado é possível fazer uma estimativa do tamanho médio do domínio cristalino que é responsável pelos picos de difração. Scherrer definiu que o tamanho “aparente” do cristalito,  $\langle D \rangle_v$  (SCHERRER, 1918 apud KLUG; ALEXANDER, 1974), pode ser obtido pela equação:

$$\langle D \rangle_v = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos(\alpha)} \quad (11)$$

Onde a constante K está relacionada com a forma do cristalito, geralmente é próxima da unidade. A literatura corrente, referindo-se ao caso do  $\text{MgB}_2$  (XU *et al*, 2006) utiliza o valor de K como 0,94. O  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio incidente (Å),  $\beta_{1/2}$  é o FWHM (rad) e  $\alpha$  é o ângulo de Bragg, isto é, o ângulo de incidência do feixe sobre a amostra ( $2\theta$  dividido por 2).

## 3.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Análise térmica é denominada por um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto esta encontra-se submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO, 1987 apud MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

As análises térmicas possuem muitas vantagens, dentre elas a necessidade de pequena quantidade de amostra, aquisição de vários dados em uma única medida, e poder ser aplicada em diversas áreas do conhecimento. Há apenas algumas desvantagens como o alto custo dos equipamentos e o fato de ser uma técnica destrutiva. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

As análises térmicas utilizadas neste trabalho foram as de Termogravimetria (TGA) e de Análise Térmica Diferencial (DTA), que são umas das técnicas mais utilizadas.

### 3.2.1 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica é utilizada para analisar variações de massa de uma dada amostra ao longo de um tratamento térmico programado. Esta variação pode ser atribuída às transformações físicas, como por exemplo, a evaporação, a sublimação, a fusão, etc. Ou às transformações químicas, como por exemplo, a degradação, a combustão, a oxidação, etc.

A curva (a) da Figura 3.2 ilustra o comportamento frequente que se pode obter com a medida de termogravimetria. Neste caso a variação de massa é negativa, o que representa “perda de massa” do sistema. O comportamento inverso, uma variação de massa positiva, representaria “ganho de massa”. A curva (b) representa a derivada da curva referente à termogravimetria, representada pela derivada indicada na figura,  $\frac{dm}{dt}$ .

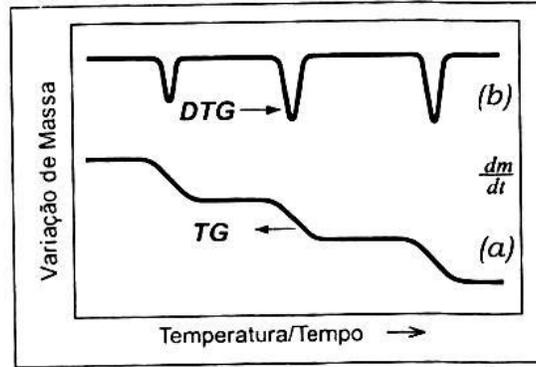


Figura 3.2: Correspondentes curvas de TG (a) e DTG (b) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Esta derivada denominada DTG “*Derivative Thermogravimetry*” é representada pela equação em destaque na Figura 3.2. Esta derivada possibilita distinguir qualquer estágio da reação, define precisamente Temperatura Máxima ( $T_{MAX}$ ), e a sua área determina diretamente o ganho ou a perda de massa.

### 3.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A Análise Térmica Diferencial é a técnica na qual se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas à um programa de aquecimento ou resfriamento.

A Figura 3.3 (a) ilustra o sistema de aquisição da medida de DTA. Nela é possível observar o arranjo dos termopares para aquisição dos dados de temperatura. As temperaturas  $T_a$  e  $T_r$  são da amostra e da referência, respectivamente, e sua diferença fornece a medida de DTA como mostra a Figura 3.3 (b).

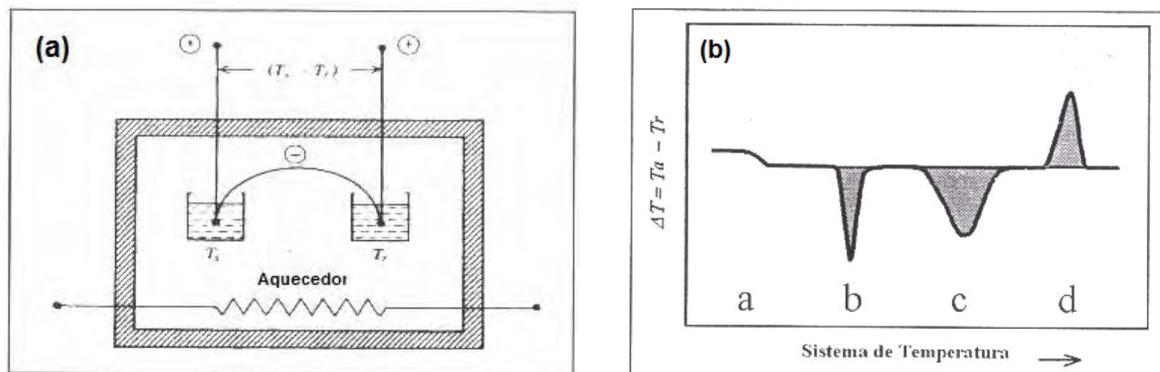


Figura 3.3: (a) Sistema básico de DTA, (b) Curva típica DTA (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Ainda na Figura 3.3 (b) é possível observar alguns possíveis eventos, dentre eles os pontos: (a) que representa mudança da linha de base (que normalmente é atribuída a uma mudança de fase do material), (b) e (c) pico endotérmico (como fusão, dessorção, vaporização, etc) e (d) pico exotérmico (como cristalização, oxidação, combustão, etc).

### 3.3 MEDIDA DE DILATOMETRIA

A dilatometria é o estudo da influência da temperatura na dilatação ou contração de um material, seja ele sólido ou líquido. A dilatação térmica é consequência do aumento de temperatura, isto é, com o acréscimo de energia, os átomos vibram mais. (HALLIDAY *et al.*, 2002).

A dilatação térmica de corpos macroscópicos ocorrem de forma volumétrica, isto é, quando há a dilatação térmica, todas as dimensões do corpo sofrem a mesma proporção de dilatação. No entanto, por convenção de alguns tipos de medidas a dilatação é estudada de três formas:

- *Dilatação Linear*: o comprimento inicial,  $L_0$ , varia  $dL$  quando ocorre variação da temperatura,  $dT$ , assim:

$$dL = \alpha L_0 dT \quad (12)$$

- *Dilatação Superficial*: a área inicial,  $S_0$ , varia  $dS$  quando ocorre variação da temperatura,  $dT$ , assim:

$$dS = \beta S_0 dT \quad (13)$$

- *Dilatação Volumétrica*: o volume inicial,  $V_0$ , varia  $dV$  quando ocorre variação da temperatura,  $dT$ , assim:

$$dV = \gamma V_0 dT \quad (14)$$

Onde:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os coeficientes de dilatação linear, superficial e volumétrico respectivamente. A unidade de medida em qualquer dos casos é  $[C^{\circ-1}]$  ou  $[K^{-1}]$ .

Estes coeficientes, normalmente são lineares, e por isso, é possível estabelecer entre eles a seguinte relação:

$$\alpha = \frac{\beta}{2} = \frac{\gamma}{3} \quad (15)$$

### 3.4 TÉCNICA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

A definição de adsorção é a ligação de partículas a uma superfície. A substância que é adsorvida é o adsorvato e o material que absorve é o adsorvente ou substrato. É possível também definir, como o processo inverso, a dessorção. Existem dois tipos de adsorção: a física e a química (ATKINS, 1997).

A adsorção física, também conhecida como fisissorção, liga o adsorvato e o adsorvente através de uma interação de van der Waals (interação dipolo-dipolo). Estas interações são de longo alcance, porém, fracas. A energia desta interação é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Quando o átomo ou a molécula é adsorvida na superfície é denominado processo de acomodação.

A adsorção química, também conhecida como quimissorção, liga o adsorvato e o adsorvente através de ligações químicas, comumente a ligação covalente, e com isso maximiza o número de coordenação do átomo ou molécula acomodado no substrato. Sua entalpia é muito maior do que na adsorção física, sendo este o principal fator que distingue uma adsorção da outra.

Uma das técnicas mais utilizadas para se determinar a área superficial total de uma amostra porosa é utilizando o método BET, que consiste na adsorção e dessorção gasosa, por meio da qual é possível obter informações como área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros (LOWELL; SHIELDS, 1991). A técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET) utiliza uma teoria de adsorção em

multicamadas que foi extraída da teoria cinética de Langmuir (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938 apud LOWELL et al., 2004).

### 3.4.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção gasosa de um material é obtida acomodando o gás adsorvido na superfície em análise em equilíbrio dinâmico com o gás livre. Considerando uma amostra sólida com composição e textura definida, o volume adsorvido ( $V$ ) de molécula/átomo a uma temperatura ( $T$ ), depende somente da pressão de equilíbrio ( $P$ ), como mostra equação (16):

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (16)$$

Onde  $P_0$  é a pressão de saturação do gás.

A equação (16) apresenta uma isoterma de adsorção e esta pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade de gás adsorvido enquanto a pressão é elevada até atingir a saturação, o que é obtido quando  $\frac{P}{P_0} \approx 1$ . Experimentalmente, é possível realizar o processo inverso, a dessorção. Visto que estas duas curvas, na maioria das vezes, não são coincidentes, o ciclo completo resulta numa curva de histerese (RODELLA, 2001). É por meio destes dois dados, isoterma de adsorção e curva de histerese, que é possível obter informações a respeito da textura do sólido, isto é, a área superficial e a porosidade do material.

Baseado em uma extensa literatura Demming, Demis, Deming e Teller, associaram a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros. Esta classificação é denominada BDDT e é ilustrada abaixo na Figura 3.4.

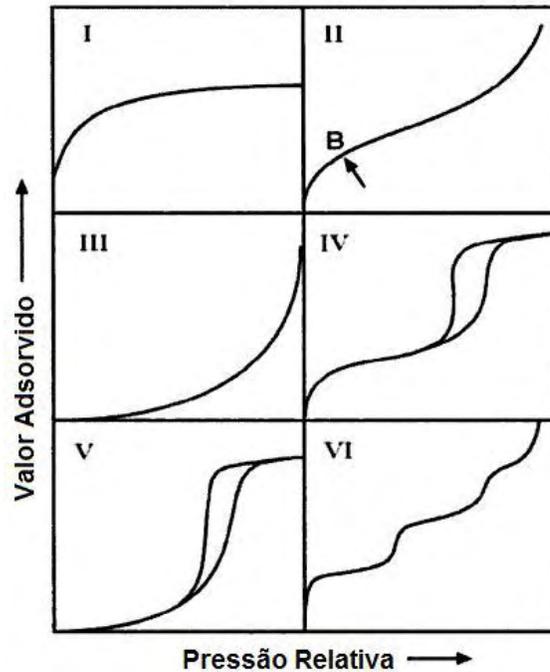


Figura 3.4: Os seis tipos de isothermas de adsorção segundo a classificação BDDT. (LOWELL *et al.*; 2004)

Na Tabela 3.1 são listadas as principais diferenças entre cada tipo de isoterma de adsorção observadas na Figura 3.4.

**Tabela 3.1**

**Classificação das isothermas de adsorção segundo BDDT. (CONDON, 2006)**

<b>Tipo</b>	<b>Interpretação</b>
<b>I</b>	Característica de adsorção química. Ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Quando a adsorção é física a principal característica são os microporos, e estes, possuem dimensões dos poros próximas às do diâmetro da molécula adsorvente.
<b>II</b>	Ocorrem em materiais não porosos ou que possuem macroporos (diâmetro superior a 500 Å). Possui uma inflexão, indicada por uma “seta” indicando a letra “B”, que representa a formação da primeira camada do adsorvente sobre toda a superfície do material. Sua energia de adsorção é alta.
<b>III</b>	Ocorrem em materiais não porosos ou que possuem macroporos (diâmetro superior a 500 Å). Possuem calor de adsorção das moléculas adsorventes menor do que o calor de liquefação. Em consequência deste fato, sua energia de adsorção é baixa.
<b>IV</b>	Ocorrem em materiais não porosos ou que possuem mesoporo (15 Å a 1000 Å).

Também possui inflexão e é característico por possuir uma curva de histerese. Esta representa a condensação dos poros. Sua energia de adsorção é alta.

**V** Ocorrem em materiais não porosos ou que possuem mesoporo (15 a 1000 Å). Possuem calor de adsorção das moléculas adsorventes menor do que o calor de liquefação. Em consequência deste fato, sua energia de adsorção é baixa. Esta possui curva de histerese.

**VI** Atribuído a algumas possibilidades dentre elas os múltiplos tamanhos de poros, duas ou mais energias distintas de adsorção.

A Figura 3.5 ilustra os quatro tipos mais freqüentes de histerese que foram classificados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Esta histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, isto é, sua adsorção e dessorção. O intervalo de pressão relativa em que esse processo ocorre, e a forma com que isso ocorre, depende principalmente da geometria dos poros (RODELLA, 2001). Na Tabela 3.2 são descritas as características de cada curva e sua interpretação típica.

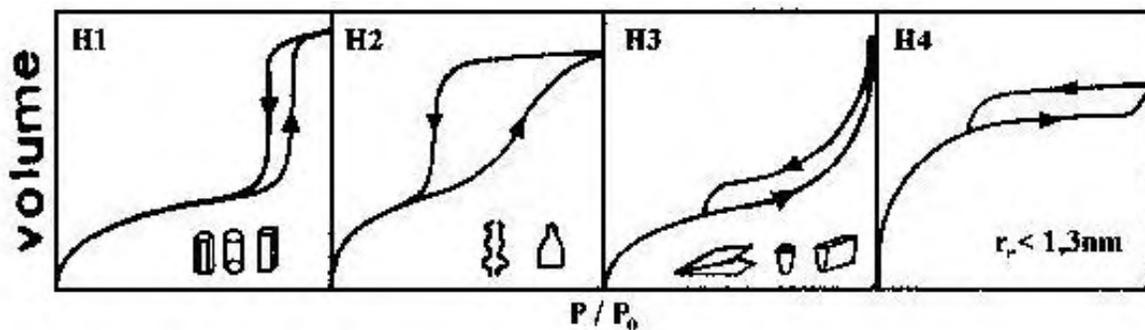


Figura 3.5: Os quatro tipos de histereses em isotermas de adsorção e dessorção e seus respectivos formatos de poros.

**Tabela 3.2**

*Características e interpretações dos tipos de curvas de histerese. (CONDON, 2006) (RODELLA, 2001)*

<b>Tipo</b>	<b>Característica</b>	<b>Formato do Poro</b>
<b>H1</b>	Adsorção parcialmente vertical e paralela e dessorção ramificada.	Regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.
<b>H2</b>	Adsorção inclinada e dessorção parcialmente vertical.	Cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, do tipo “garrafa”.
<b>H3</b>	Adsorção inclinada e dessorção em um largo intervalo de pressão de saturação.	Cunhas, cones e/ou placas paralelas.
<b>H4</b>	Possui uma larga curva de histerese.	Não definidas, pois, o raio do poro é menor que 13 Å.

### 3.4.2 ÁREA SUPERFICIAL

O método de BET consiste em adsorção de N<sub>2</sub> a 77K. Para a determinação da área superficial, é medida a quantidade de gás (V<sub>m</sub>) necessária para formar uma camada monomolecular em toda a superfície do sólido. Conhecendo-se a área S ocupada por molécula do gás adsorvente (16,2.10<sup>-20</sup>m<sup>2</sup>), a área superficial (S<sub>w</sub>) do material estudado pode ser determinada pela equação:

$$S_w = \frac{V_m S N_A}{M} \quad (17)$$

onde, N<sub>A</sub> é o número de Avogrado e M o volume molecular do gás.

Segundo o modelo BET a equação utilizada é:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{P_0 V_m C} \quad (18)$$

Onde:

$P/P_0$  é a pressão relativa;

$P_0$  é a pressão de saturação do gás  $N_2$  a 77K;

$V_m$  é a quantidade ou volume do gás adsorvido necessário para que a superfície inteira esteja recoberto com apenas uma camada (monomolecular) de gás  $N_2$  ( $cm^3$ , corrigido para as condições normais de temperatura e pressão);

$C$  é a constante de BET que é dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (19)$$

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

A equação (18) torna-se válida somente quando a pressão relativa  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  utilizada na medida se encontrar no intervalo de 0,05 a 0,35. Neste intervalo de pressão a variação linear de  $\frac{P}{[V(P_0 - P)]}$  em função de  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  possibilita determinar  $V_m$  e  $C$  a partir de seus coeficientes angular ( $b$ ) e linear ( $a$ ), descritos abaixo:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (20)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (21)$$

Obtido o valor mais provável de  $V_m$  é possível calcular a área específica BET que é a área da superfície ( $m^2$ ) em um grama de sólido. Nas condições normais de temperatura (273K), pressão (760 mmHg) e a adsorção do nitrogênio a 77K, a equação para obtenção de área superficial BET é:

$$S_{BET} = 4,35V_m \left[ \frac{m^2}{g} \right] \quad (22)$$

### 3.4.3 DISTRIBUIÇÃO DE POROS

O método matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) utiliza a equação de Kelvin, equação (23), para determinar a distribuição de tamanho de poros, onde é considerado que o esvaziamento do líquido contido nos poros ocorre com decréscimo da pressão (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma V_l \cos \theta}{rRT} \quad (23)$$

Onde,  $V_l$  é o volume molar do líquido,  $\gamma$  a tensão superficial,  $\theta$  representa o ângulo sólido,  $r$  é o raio da gotícula,  $R$  a Constante Universal dos Gases e  $T$  a temperatura absoluta.

### 3.5 MICROSCOPIA

Microscopia, de modo geral, é uma técnica que possibilita analisar a microestrutura do material. Esta possibilita entender as correlações microestrutura – defeitos – propriedades. Tipicamente utiliza-se a Microscopia Óptica e a Microscopia Eletrônica. A diferença básica entre as duas microscopias é o grau de detalhamento (resolução) que cada técnica oferece. Enquanto a primeira, óptica, amplia a imagem em até cerca de 2000 vezes, a eletrônica pode ampliar a imagem em até centenas de milhares de vezes.

### 3.5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é normalmente utilizada para analisar microestruturas de materiais sólidos. Esta imagem possui alta resolução, podendo ser da ordem de 20 a 50 Å (MALISKA, 2009).

O mecanismo de observação utilizado na microscopia ótica é completamente diferente daquela do microscópio eletrônico. Enquanto que o primeiro utiliza apenas de uma fonte de iluminação e um sistema de lentes, o segundo utiliza-se de feixe de elétrons, normalmente de tungstênio e um detector capaz de detectar algumas das radiações emitidas.

A imagem de MEV é proveniente de uma interação elétron-amostra. Por isso seu equipamento consiste em um sistema de 3 partes: Canhão de elétrons, que possui uma fonte de feixe de elétrons, cilindro de Wehnelt (que funciona como um colimador do feixe) e o ânodo. Possui ainda sistemas que possuem lentes condensadoras necessárias para diminuir o diâmetro do feixe incidido na superfície da amostra. E por fim a unidade de varredura, composta do sistema de varredura, o detector e a amostra.

Como se trata de interação elétron-amostra, o feixe de elétrons incidente na amostra emite uma série de radiações como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. No caso da microscopia eletrônica de varredura as radiações emitidas mais importantes são as do elétron secundário e o retroespalhado. Sendo que representam a imagem topográfica da superfície e a imagem característica da variação de composição, respectivamente.

### 3.6 MICRODUREZA

Microdureza é a medida da resistência de um material a uma deformação plástica provocada pela indentação de uma região microscópica de sua superfície. A medida de dureza é relativa e não absoluta e há várias técnicas diferentes para comparação (CALLISTER, 2001). Este tipo de ensaio é usado rotineiramente na engenharia de materiais, pois determina com rapidez e simplicidade as características

mecânicas de um material sólido, não sendo ainda um ensaio necessariamente destrutivo.

### 3.6.1 MICRODUREZA VICKERS

A microdureza Vickers, também chamada de pirâmide de diamante, consiste de um penetrador de diamante muito pequeno, com geometria piramidal, forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas variam de 1 a 1000g.

A medida observada é resultante de uma impressão da pirâmide de diamante e com o auxílio de um microscópio é possível se medir os comprimentos das linhas ortogonais deixadas pelo diamante até os extremos da impressão. Estes valores são convertidos em um índice de dureza. Este índice é designado HV que provém de “Hardness Vickers” (CALLISTER, 2001).

A equação que fornece o índice de dureza Vickers é dada por:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (24)$$

Onde:  $P$  é a carga aplicada em  $\text{kgf/mm}^2$  e  $d^2$  é a distância entre duas diagonais ao quadrado.

### 3.7 MEDIDA DE MAGNETIZAÇÃO

Um importante parâmetro magnético é o vetor indução magnética, que normalmente é indicado por  $\vec{B}$ . Na equação (25) o campo induzido é relacionado com o campo magnético aplicado, ou comumente chamado campo externo,  $\vec{H}$  (POOLE *et al.*, 1995), por meio da permeabilidade magnética do meio,  $\mu$ .

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (25)$$

Em algumas ocasiões é possível utilizar  $\mu_0$ , que representa a permeabilidade no vácuo. A unidade de medida de campo magnético no Sistema Internacional é [T], porém, algumas medidas são feitas em [Oe].

A magnetização pode ser descrita de três formas diferentes. Uma delas é utilizando a equação (26), dada pela somatória de todos os momentos magnéticos por unidade de volume:

$$m = \int M dV \quad (26)$$

Onde a unidade de medida de magnetização é [ $\text{Am}^{-1}$ ].

Outra forma de se obter a magnetização é utilizando a equação (25):

$$\vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{H} \quad (27)$$

A magnetização é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado, onde a constante de proporcionalidade é denominada susceptibilidade magnética:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (28)$$

A susceptibilidade magnética é uma unidade adimensional.

Neste trabalho as curvas de magnetização das amostras foram levantadas a fim de comparar as temperaturas críticas, e as curvas com os ciclos de histerese foram utilizadas para a determinação das curvas de densidade de corrente crítica com o auxílio do modelo de estado crítico de Bean (BEAN, 1964).

As medidas magnéticas podem ser realizadas de duas formas. Em uma delas a amostra é resfriada na presença de um campo magnético aplicado, e deste modo se denomina “Field Cooling”, FC. O outro modo é realizar o resfriamento da amostra na

ausência de campo magnético aplicado, denominado “Zero Field Cooling”, ZFC. Independente de a medida ser realizada em FC ou ZFC, em temperaturas abaixo de  $T_c$  deve ocorrer o efeito Meissner ilustrado na Figura 2.2. A partir desta temperatura, o material supercondutor se torna um diamagneto perfeito.

O diamagnetismo é perfeito quando:

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad (29)$$

Observando a equação (28), a relação acima se torna verdadeira quando  $\chi_m = -1$ , porém, a condição de um diamagneto homogêneo é  $-1 < \chi_m < 0$  (POOLE *et al.*, 1995).

Sabe-se que o campo aplicado é muito maior que o campo induzido e com isso é obtido a curva de histerese. Ela provém da diferença:

$$M_+ - M_- = J_c a \quad (30)$$

onde:  $M_+$  e  $M_-$  são a magnetização superior e inferior, respectivamente.  $J_c$  é a densidade de corrente crítica e  $a$  é a área.

Com base na equação (30) o modelo de Bean (BEAN, 1964) foi formulado para o cálculo de  $J_c$ . Esta expressão, desenvolvida para a geometria da amostra (barra) e para a aplicação do campo magnético ao longo do seu eixo maior, toma a forma da equação abaixo conhecida como equação estendida do modelo de Bean (LEE *et al.*, 2009):

$$J_c = \frac{20 \cdot \Delta m}{(a \cdot b \cdot c) \cdot a \cdot \left[ 1 - \left( \frac{a}{3b} \right) \right]} \quad (31)$$

Onde:  $a$ ,  $b$  e  $c$  são as arestas do paralelogramo ( $a < b$ ) e  $\Delta m = M_+ - M_-$  é a meia largura da curva de histerese em cada valor de campo magnético. A unidade de  $J_c$  é  $[A \cdot cm^2]$ .

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.1.1 CALIBRAÇÃO DO FORNO

A parte experimental foi iniciada com a realização de alguns ajustes no forno tubular. O Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados (LMSCN) dispõe de um forno tubular da marca Maitec, de fabricação nacional, mostrado na Figura 4.1.



Figura 4.1: Forno utilizado para obter as pastilhas de  $\text{MgB}_2$ , composto de tubo de alumina, controlador e sistema de gás acoplado ao forno.

O forno possui controlador de temperatura (FLYEVEVER) de fácil programação, e a temperatura de preparação das amostras foi ajustada com o auxílio de termopar tipo K calibrado com ponta de referência a  $0^\circ\text{C}$  (água com gelo) e de um multímetro digital Keithley 2000.

Após algumas tentativas determinou-se precisamente o “set point” e a posição na qual as amostras deviam ser posicionadas dentro do forno a fim de submetê-las a 749

$\pm 1$  °C. A variação de temperatura encontrada fora do patamar foi razoavelmente grande, justificada pelo comprimento do forno de cerca de 70 cm.

Na Figura 4.2 é apresentado um gráfico com o levantamento da temperatura ao longo do forno para 750 °C. A distância é medida a partir da extremidade esquerda do forno.

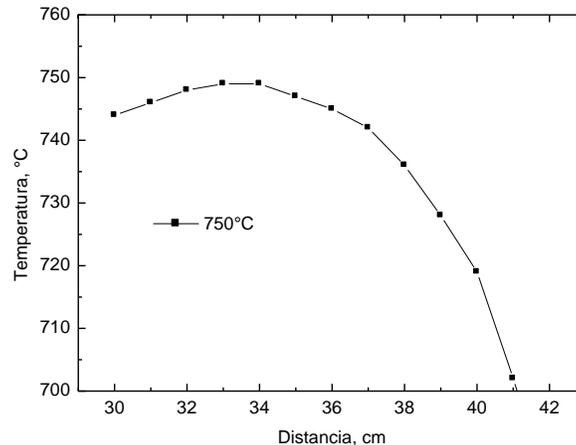


Figura 4.2: Perfil de temperatura típico do forno tubular utilizado para o tratamento das amostras.

O programa utilizado para obter as amostras constituiu-se de três segmentos:

- 1- Rampa com taxa de aquecimento 12 °C/min (total 60 min),
- 2- Patamar de 60 min a 750°C, seguido de
- 3- Resfriamento natural.

Apesar de a reação ocorrer dentro de cápsulas de aço inoxidável, como medida preventiva da oxidação todos os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera de fluxo de argônio.

De acordo com resultados anteriores (XU *et al.*, 2006), a preparação do MgB<sub>2</sub> pelo método PIT (*“Powder in Tube”*) produz as melhores curvas de densidade de corrente crítica quando sinterizado a temperaturas entre 650°C e 850°C. No trabalho aqui apresentado utilizou-se a temperatura intermediária às citadas, 750°C, com o intuito de assegurar a formação completa do MgB<sub>2</sub> e ao mesmo tempo evitar que os domínios cristalinos se tornem muito grandes. Ambos os casos seriam prejudiciais às propriedades citadas por Xu *et al.* (2006).

### 4.1.2 PREPARAÇÃO DAS CÁPSULAS DE AÇO INOX

Para realizar encapsulamento do pó foi necessária a compra de tubo e haste de aço inoxidável. Os tubos, com 10 mm de diâmetro interno, foram cortados com cerca de 30 mm de comprimento e vedados em uma extremidade por meio da soldagem de plugs do mesmo material (solda TIG). Outros plugs com aproximadamente o mesmo diâmetro interno dos tubos foram cortados com cerca de 4 mm de comprimento, para prensá-los no topo da cápsula contendo o pó precursor e vedá-la na extremidade superior, como ilustra a Figura 4.3.



Figura 4.3: Tubos e plugs de aço inox.

O corte para a confecção dos pequenos tubos, assim como a usinagem dos mesmos foram realizados pelos técnicos a serviço dos grupos de pesquisa da Central de Laboratórios. Também foi necessário projetar uma peça para suportar o tubo durante a prensagem e uma ferramenta cilíndrica para prensar o plug para o interior do tubo. Estas peças foram usinadas e tratadas térmicamente (têmpera) pelos técnicos supracitados.

Com o objetivo de limpar o tubo e o plug, mergulharam-se as peças em um bequer com acetona e colocou-se o conjunto no banho ultrassônico, modelo USC-700 da marca UNIQUE® por 15 minutos. Para fazer a secagem do tubo e do plug, as peças foram colocadas em outro bequer limpo e levadas à estufa para secagem à temperatura de 100°C, por aproximadamente uma hora. Posteriormente, para não haver contaminação, os tubos e os plugs limpos foram vedados em um filme plástico até que fossem utilizados.

### 4.1.3 PREPARAÇÃO E ENCAPSULAMENTO DO PÓ PRECURSOR

O cálculo estequiométrico foi realizado de modo que a amostra pura tivesse massa de 0,50 g, e as amostras dopadas com hidrocarboneto ( $C_8H_{18}$ ) (denotado HC), óleo de silicone ( $SiC_2H_6O$ ) (denotado SIL) e carbeto de silício (denotado SiC) tivessem massa de 0,55 g, o que corresponde a 10% em peso da amostra. A equação utilizada no cálculo das massas foi:



Onde:

- peso molecular do Mg (nanopartículas) = 24,31 g/mol
- peso molecular do B (99,99%) = 10,81 g/mol

As massas de magnésio e boro utilizadas foram de aproximadamente 0,265g e 0,235g, respectivamente. As porções de cada elemento assim como a de SiC (0,051g) foram armazenadas em eppendorfs, como ilustra a Figura 4.4. Estas medidas foram determinadas com o auxílio de uma balança semi-analítica O’Haus (leitura até  $10^{-4}$ g).

Para o caso dos dopantes HC e SIL, que pelo fato destes matérias serem líquidos, foi feito um estudo no peso da gota, para que fosse necessário apenas acrescentar uma quantidade exata de cada gota na amostra.

A Figura 4.4 ilustra os pós precursores que foram pesados e separados em eppendorfs devidamente marcados, inclusive aquele com a quantidade de SiC. Até este momento os pós ainda não se encontravam misturados e sem adição de dopantes. Os produtos químicos utilizados foram trazidos do Institute for Superconducting and Electronic Materials (ISEM), Austrália, onde foram adquiridos em grande lotes de firmas americanas. Por esta razão estes produtos também foram caracterizados por difração de raios X.



Figura 4.4: Pós precursores: SiC e os respectivos pares Mg e B, #1, #2, #3 e #4.

O encapsulamento da amostra foi feito dentro de uma caixa seca construída no próprio laboratório. A Figura 4.5 mostra o conteúdo da caixa antes desta ser lacrada e purgada com gás argônio.



Figura 4.5: Conteúdo da caixa seca: morsa, bequer, almofarizes de ágata, tubos, espátulas, pós precursores, tubos de aço inox, plugs, alicate, seringa, martelo, HC, silicone, papel e fita adesiva.

A Figura 4.6 ilustra a caixa, após a vedação e purga, pronta para a mistura dos componentes de cada amostra e a introdução nos respectivos tubos, seguido de selamento.



Figura 4.6: Caixa seca já vedada: (a) frente e (b) lateral.

Dentro da caixa seca, a mistura dos produtos químicos foi feita por meio da moagem manual em um almofariz de ágata, durante 30 minutos. A mistura consistiu em misturar os materiais pré pesados da seguinte maneira: Mg#1 + B#1, Mg#2 + B#2 + HC, Mg#3 + B#3 + SiC e Mg#4 + B#4 + SiL.

Após cada mistura, o material foi colocado dentro do tubo de aço inox limpo e, em seguida foi lacrado (pré-selagem) com o plug com a ajuda de uma morsa e martelo. Somente após a pré-selagem de todos os tubos a caixa seca foi aberta. Em seguida, utilizando-se uma prensa manual, o plug foi comprimido com carga até aproximadamente 2 toneladas, selando de maneira definitiva os tubos de aço contendo os pós precursores.

A prensagem foi de difícil execução visto que os cilindros (pistões) para compressão dos plugs não exibiram a resistência mecânica desejada e deformaram com certa facilidade. Sendo assim, estes pistões foram utilizados como ferramentas descartáveis.

#### 4.1.4 SINTERIZAÇÃO DO $MgB_2$

Após todos os tubos terem sido prensados as quatro amostras foram unidas por um fio de cobre de modo a ficarem juntas e de pé, como mostra a Figura 4.7 (a), e em seguida foram tratadas sob fluxo de argônio conforme citado no item 4.1.1.

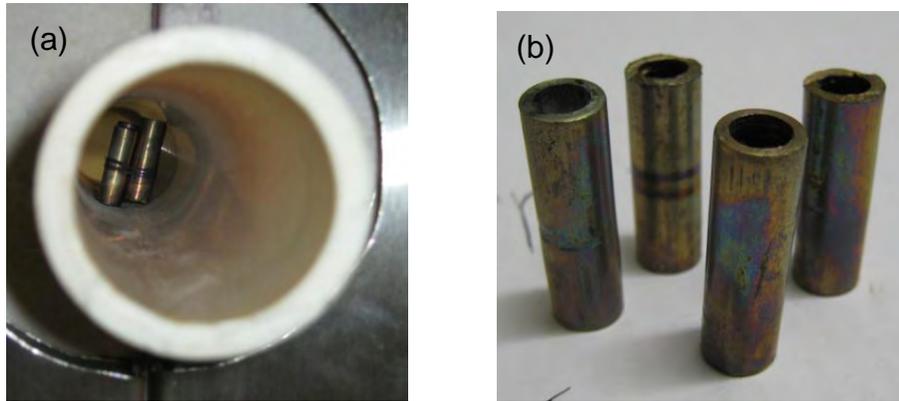


Figura 4.7: (a) Amostras inseridas no forno tubular, e (b) amostras após tratamento.

#### 4.1.5 REMOÇÃO DO $MgB_2$

Após o tratamento, as amostras foram retiradas do forno e iniciou-se o processo de remoção do tubo de aço. Isto foi feito com a ajuda de uma lima e de uma cortadeira de serra diamantada (Buehler – ISOMET – 11-1280-170). Cada amostra foi cuidadosamente separada e imediatamente classificada em seu frasco etiquetado. A lubrificação para o corte foi feito com algumas gotas de álcool etílico.

Na Figura 4.8(a) é mostrado o processo de corte de uma das amostras na cortadeira de baixa velocidade. Foram tiradas, de cada amostra, duas seções (rodela) de cerca de 3mm de espessura (Figura 4.8(b)).

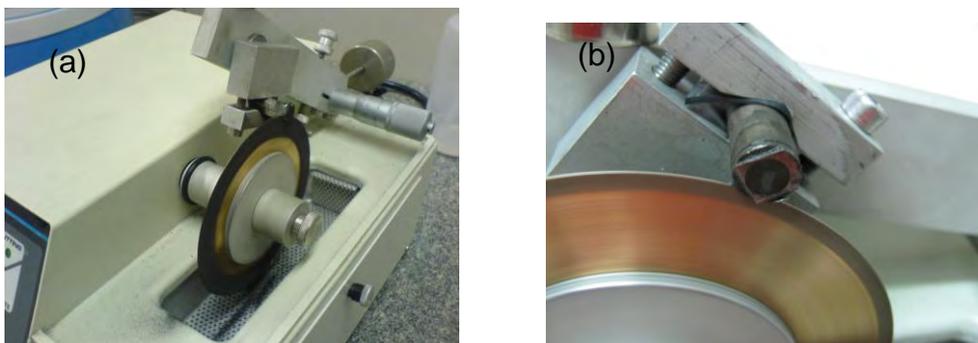


Figura 4.8: (a) Amostra de  $MgB_2$  em processo de corte em cortadeira de baixa velocidade e (b) imagem aproximada do corte.

Antes da utilização da serra de diamante, uma camada do aço inox foi removida com o auxílio de uma lima para facilitar e diminuir o tempo de corte na cortadeira.

De uma rodela de cada amostra foi cortada uma barra retangular de cerca de 2,3x2,4x4,0 mm. Esta barra foi preparada com o intuito de realizar medidas magnéticas. A parte restante da rodela foi moída para a realização de outras análises tais como, difração de raios X, análises térmicas, adsorção de nitrogênio e dilatométrica. A segunda rodela de cada amostra, ainda sólida, foi utilizada para medidas de microscopia e microdureza Vickers.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O equipamento utilizado foi o Rigaku D/MAX-2100/PC, o qual mantém a amostra fixa durante toda a análise enquanto a fonte de raios X se movimenta varrendo o ângulo de incidência. A radiação é o  $Cu_{k\alpha}$ , cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ .

Na Figura 4.9 é mostrado o interior do difratômetro. A faixa que normalmente se faz a análise de raios X para o  $MgB_2$  é de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  na escala  $2\theta$ . Os difratogramas foram obtidos no modo contínuo com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ .



Figura 4.9: Imagem do difratômetro de raios-X com a amostra posicionada para início de análise.

Uma parte de cada amostra foi moída no almofariz de ágata e depositada sobre o porta amostra de vidro, para a realização das análises de difração de raios X (Figura 4.10).



Figura 4.10: Amostra moída e comprimida sobre porta amostra do difratômetro de raios-X.

## 4.2.2 ANÁLISES TÉRMICAS

### – EQUIPAMENTO NETZSCH STA 409

As análises térmicas foram feitas com a finalidade de realizar dois tipos de estudos. Um consistiu em realizar a análise com os pós precursores misturados na proporção  $Mg + 2B$ , ao longo da qual se estudou a formação da fase supercondutora. O outro tipo de análise consistiu em obter as curvas para o diboreto de magnésio formado.

O equipamento da Netzsch STA 409 (LMSCN) utilizado neste trabalho é apresentado na Figura 4.11. O sistema é composto de computador, unidade controladora TASC, termostato, unidade de medida com balança e forno instalados sobre mesa antivibratória. Neste equipamento é possível realizar a análise diferencial ao mesmo tempo que a análise gravimétrica, evitando um gasto maior de material.

No interior da unidade de medida se encontram as hastes onde são colocados os cadinhos de alumina para a referência e o que suporta a amostra. Estes são mostrados na Figura 4.12 (a). Na Figura 4.12 (b) é mostrado com maior detalhe um dos cadinhos e uma das cápsulas seladas contendo a amostra analisada.



Figura 4.11: Sistema STA 409 de análises térmicas composto por: computador, unidade controladora TASC, termostato, unidade de medida com balança e forno instalados sobre mesa antivibratória.

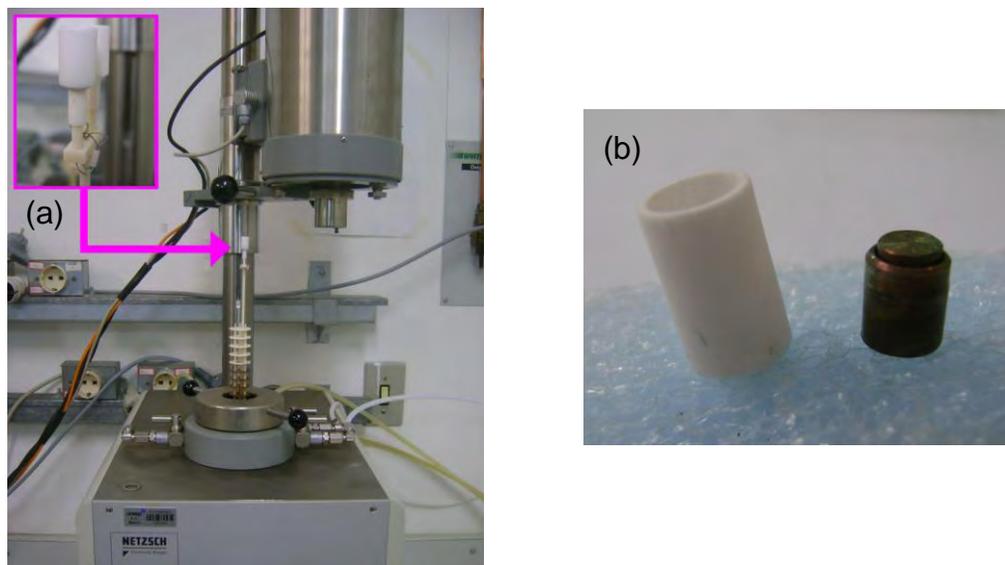


Figura 4.12: (a) Forno acima da balança onde são assentadas as hastes com os cadinhos (detalhe) e, ampliados, observa-se (b) um dos cadinhos e uma cápsula de aço inox.

A fim de não perder a estequiometria devido à fácil oxidação do magnésio ( $MgO$ ), as análises foram feitas sempre com as amostras encapsuladas em pequenos tubos de aço inoxidável. Por isso foi necessário usar hastes de aço na forma de pequenas panelas. As cápsulas foram confeccionadas pelos técnicos de apoio. As

condições de medida foram: aquecimento a 10°C/min até aproximadamente 1000°C, em atmosfera de fluxo de argônio.

## – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A massa utilizada nas análises foi de 20mg para o caso da amostra sem adição de dopantes e de 22mg no caso das amostras contendo as adições. Estes valores foram limitados pelas dimensões da cápsula de aço. A tabela 4.1 mostra as massas utilizadas no experimento.

**Tabela 4.1**

*Massas utilizadas para cada amostra nas análises térmicas*

Amostra	Massa do Mg (mg)	Massa do B (mg)
Mg+2B	11,3	9,9
Mg+2B+3,1mg HC	11,2	9,5
Mg+2B+1,8mg SiC	11,4	9,0
Mg+2B+3,6mg SIL	11,7	9,4

Obs: As quantidades de Hc e de óleo de silicone foram determinadas pela massa da gota do dopante.

Após a pesagem das massas estas foram misturadas em um almofariz de ágata em atmosfera ambiente. A amostra foi colocada dentro do pequeno tubo de aço inox e em seguida vedado com a introdução sob pressão do plug, como ilustra a Figura 4.12(b).

Para realizar o estudo do comportamento do  $MgB_2$  já formado utilizou-se uma massa de 20,3mg, a qual também foi encapsulada nos pequenos tubos. As amostras foram denominadas:

- Mg2B → mistura sem adição de dopantes
- Mg2BHC → onde HC = hidrocarboneto
- Mg2BSiC → onde SiC = carbeto de silício
- Mg2BSIL → onde SIL = óleo de silicone

Realizou-se também a análise do magnésio precursor.

### 4.2.3 DILATOMETRIA

As medidas de dilatométrica foram feitas no equipamento DILATOMETER 402 EP da Netzsch disponibilizada pelo Prof. Dr. José Antônio Eiras, responsável pelo laboratório do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, UFSCar, São Carlos, e auxiliado pelo técnico de apoio do laboratório. Uma fotografia do sistema em funcionamento com uma das amostras é mostrada na Figura 4.13.

As amostras preparadas inicialmente foram moídas e passadas na peneira de 200 mesh ( $75 \mu\text{m}$ ). Um pastilhador de 6mm de diâmetro foi usado a fim de conformar a pastilha que, posteriormente foi inserida em uma pequena luva de látex, de onde foi retirado o ar, para ser prensada isostaticamente a 20 toneladas.

Os parâmetros de realização das medidas foram: aquecimento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$ , em atmosfera ambiente. Esta temperatura final foi utilizada após a realização de testes com algumas amostras, nos quais ocorreram problemas de difusão da amostra ao longo da haste do equipamento.

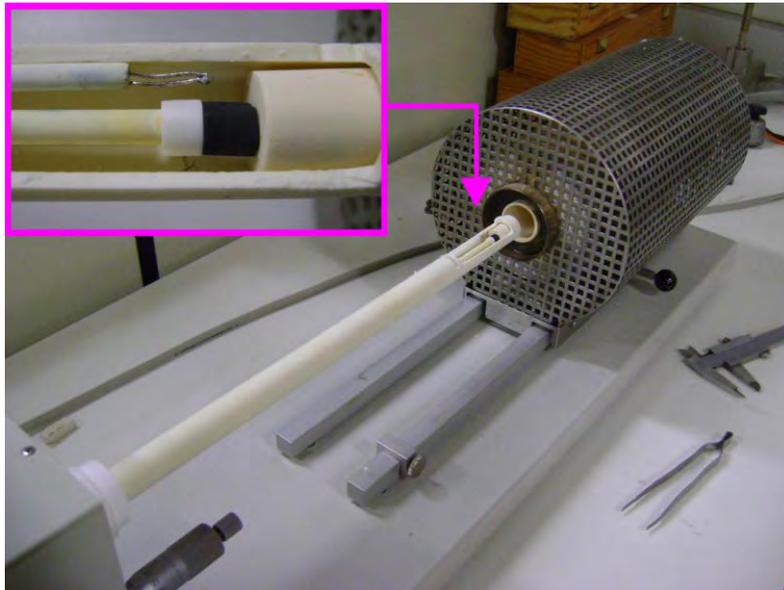


Figura 4.13: Equipamento DILATOMETER 402 EP, no destaque a ponta do dilatômetro em contato com a amostra e o termopar.

#### 4.2.4 MEDIDAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

As isotermas de adsorção para a determinação da área superficial BET e das curvas de distribuição de poros foram feitas no equipamento Micromeritics ASAP 2010 V4.00, Figura 4.14, disponível no Instituto de Biociências de Botucatu (UNESP). As medidas foram realizadas pelo aluno de mestrado Murillo Longo sob coordenação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Margarida J. Saeki, responsável pelo equipamento alocado no Laboratório de Química e Bioquímica.

Para a realização das medidas, uma parte de cada uma das amostras foi moída no almofariz de ágata e peneirada na malha de 200 mesh,  $75 \mu\text{m}$ . Este último passo teve por objetivo limitar igualmente os tamanhos de partículas para todas as amostras, de forma que permitisse uma análise comparativa.

Suas denominações e massas utilizadas foram:

MgB <sub>2</sub>	= 0,0623g
MgB <sub>2</sub> + HC	= 0,0655g
MgB <sub>2</sub> + SiC	= 0,0305g
MgB <sub>2</sub> + SIL	= 0,0400g



Figura 4.14: Equipamento Micromeritics ASAP 2010.

O procedimento para a realização da medida inicia-se com a secagem a 100°C por aproximadamente 12 horas da amostra e do frasco onde esta será inserida. Desta forma procura-se minimizar efeitos devido à presença de umidade.

Antes de introduzir o frasco com a amostra na haste do equipamento, é necessário fornecer ao programa, a média de 5 valores de massa determinados previamente para cada amostra.

O frasco contendo a amostra é então encaixado no equipamento, onde é feito vácuo de aproximadamente  $4.10^{-2}$  Pa. Após esta etapa o frasco é envolto por um recipiente contendo nitrogênio líquido e, a partir de então se inicia a medida por meio da introdução gradual de gás de nitrogênio para o interior do frasco.

#### **4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

As observações no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento JSM-5800LV da marca JEOL disponível no laboratório do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, UFSCar, São Carlos.

Para a microscopia eletrônica de varredura utilizou-se superfícies fraturadas a partir das peças cortadas.

#### **4.2.6 MICRODUREZA VICKERS**

A classificação das amostras segundo a microdureza Vickers foi feita no Microdurômetro Shimadzu HMV-2, mostrado na Figura 4.15, instalado no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia, USP/Bauru, sob responsabilidade da Prof<sup>a</sup>. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf.

As amostras testadas foram aquelas citadas anteriormente para observação no microscópio óptico. Os testes foram realizados submetendo a amostra a um dos

vértices de uma pirâmide de diamante, sendo que as cargas e os intervalos de tempo que foram aplicadas foram parâmetros fornecidos ao programa do equipamento.

Anteriormente aos experimentos definitivos testaram-se alguns valores de carga e de tempo a fim de encontrar parâmetros plausíveis para este material. Os testes foram realizados com carga de 100g (0,981N), 200g (1,961N) e 500g (4,903N); por 10s, 15s e 15s, respectivamente. Os parâmetros que melhor definiram a impressão da pirâmide na superfície da amostra teste foram os últimos citados, e por isto, todos os ensaios foram realizados com 500g (4,903N) por 15s.



Figura 4.15: Microdurômetro Shimadzu HMV-2 utilizado para determinação da dureza Vickers.

Os limites da impressão são marcados manualmente com o cursor na tela do computador acoplado ao microscópio óptico, o qual fornece automaticamente o valor da microdureza Vickers. Cada amostra foi submetida a 5 ensaios, para a obtenção de uma média aritmética da microdureza.

## 4.2.7 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

Estas medidas foram realizadas no “Institute for Superconducting and Electronic Materials” (ISEM) da University of Wollongong, Austrália. As amostras foram submetidas a medidas magnéticas utilizando um equipamento PPMS “Physical Property Measurement System” da marca Quantum Design®.

Conforme descrito no subitem 4.1.5, pequenas barras foram cortadas na serra de baixa velocidade e enviadas, via correio especial, para o citado laboratório.

Algumas amostras necessitaram de acabamento final com lixas d’água n° 280. Suas dimensões finais foram:

MgB <sub>2</sub>	= 3,98 x 2,38 x 2,28 [mm]
MgB <sub>2</sub> + HC	= 3,98 x 2,27 x 2,27 [mm]
MgB <sub>2</sub> + SiC	= 3,98 x 2,42 x 2,29 [mm]
MgB <sub>2</sub> + SIL	= 4,01 x 2,35 x 2,20 [mm]

As amostras foram submetidas a dois tipos de experimentos:

→ Resfriamento sob campo magnético constante de 50 Oe (FC);

Objetivo: determinar a temperatura crítica,  $T_c$  e a largura da queda do momento magnético.

→ Resfriamento até a temperatura de 5K, 20K e 30K, seguido de varredura de campo magnético aplicado (ZFC) até 90000Oe (9T), e retornando ao campo magnético inicial.

Objetivo: Obter as curvas de histerese de magnetização e, conseqüentemente, as curvas de densidade de corrente crítica,  $J_c$ , conforme equação (31).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DENSIDADE DE MASSA APARENTE

Com o objetivo de melhorar a densidade de massa do  $\text{MgB}_2$ , mediu-se com um micrômetro as dimensões das seções cortadas de cada amostra. A massa foi determinada utilizando uma balança semi-analítica com precisão de  $10^{-4}$  g. As densidades aparentes das amostras são mostradas na Tabela 5.1, onde se utilizou a definição:

$$\rho = \frac{\text{massa(amostra)}}{\text{volume(amostra)}} \quad (33)$$

O cálculo foi feito utilizando 5 medidas de cada grandeza. Calculou-se o desvio padrão para cada grandeza medida,  $\delta_{\text{massa}}$ ,  $\delta_{\text{espessura}}$  e  $\delta_{\text{diâmetro}}$ , e o desvio propagado no cálculo de volume e no cálculo de densidade.

As densidades aparentes obtidas, embora correspondam a cerca da metade do valor teórico,  $2,63 \text{ g.cm}^{-3}$  (JONES; MARSH, 1954 apud MATSUZAWA *et al.*, 2004), encontram-se dentro do observado para pastilhas de  $\text{MgB}_2$  em experimentos feitos em outros laboratórios (NAGASEKHAR *et al.*, 2007) (YAN, S. C. *et al.*, 2007) (KIM, N. K. *et al.*, 2008).

**Tabela 5.1**

**Cálculo da densidade aparente das amostras.**

Amostra	Volume médio ( $\text{cm}^3$ )	Massa (g)	Densidade* ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
$\text{MgB}_2$	0,02301	0,0291	1,27
$\text{MgB}_2+\text{HC}$	0,02051	0,0263	1,28
$\text{MgB}_2+\text{SiC}$	0,02206	0,0287	1,30
$\text{MgB}_2+\text{SIL}$	0,02073	0,0279	1,35

\* O desvio da densidade atinge cerca de 1% do valor encontrado.

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nas figuras abaixo mostramos os difratogramas dos materiais precursores. Estes servem como referência da matéria prima utilizada. As fichas cristalográficas dos compostos citados neste ítem encontram-se no Apêndice.

O difratograma do magnésio nanoparticulado corresponde perfeitamente aos picos presentes na ficha cristalográfica deste material (PDF 89-7195). Picos relativos ao óxido de magnésio (PDF 89-7746) não são observados.

Por outro lado, no difratograma do boro amorfo utilizado foi possível verificar uma quantidade significativa de cristais de  $B_2O_3$ , o que está de acordo com sua ficha cristalográfica (PDF 06-0297).

Para o difratograma do carbeto de silício verificou-se perfeitamente os principais picos a ele atribuídos (PDF 75-0254), sem a presença significativa de impurezas.

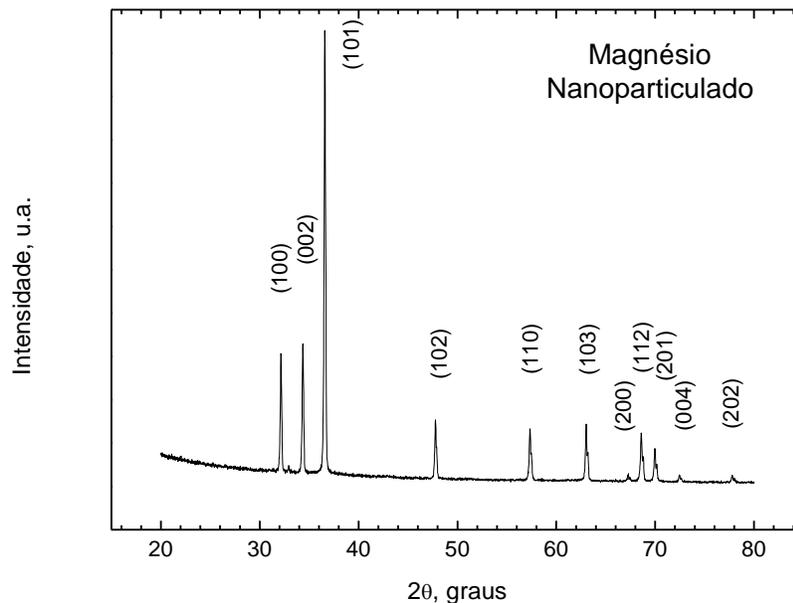


Figura 5.1: Difratograma do magnésio nanoparticulado usado para a confecção das amostras.

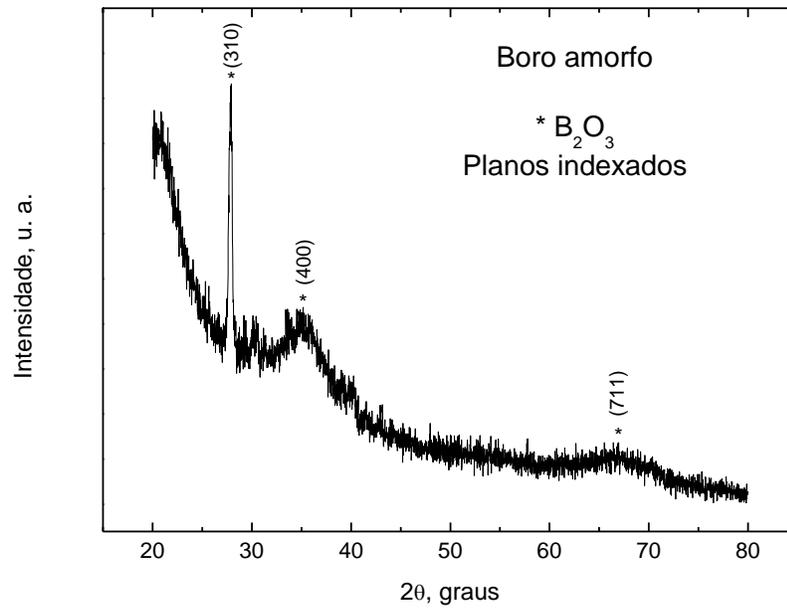


Figura 5.2: Difratoograma do boro amorfo usado para a confecção das amostras.

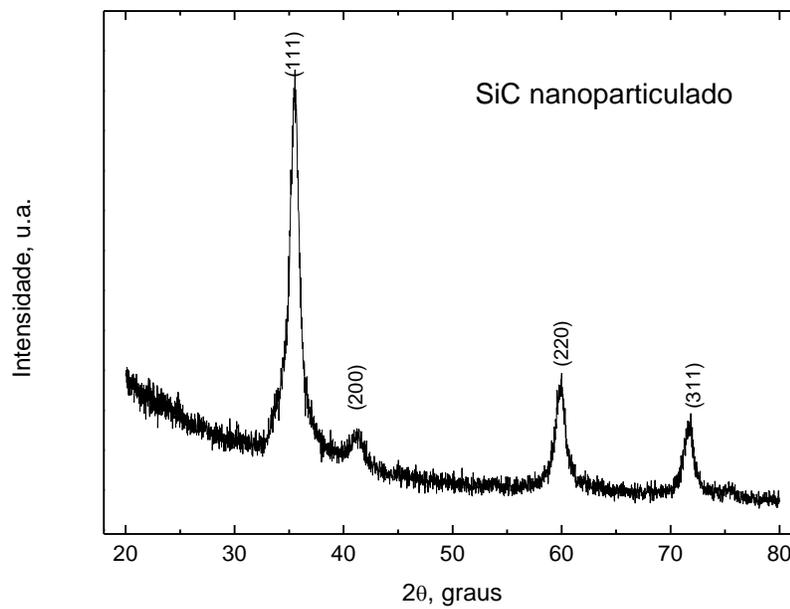


Figura 5.3: Difratoograma do carbeto de silício nanoparticulado.

Na sequência são apresentados os difratogramas das amostras de diboreto de magnésio na seguinte ordem:  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_2+\text{HC}$ ,  $\text{MgB}_2+\text{SiC}$  e  $\text{MgB}_2+\text{SiL}$ , que correspondem às Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7, respectivamente. Todas as amostras foram obtidas por meio do encapsulamento do material precursor em tubos de aço inox com uso da caixa seca, seguido de tratamento a  $750^\circ\text{C}$  por 1 hora em atmosfera de argônio.

Nas figuras abaixo é possível observar que todas as amostras possuem o  $\text{MgB}_2$  (PDF 74-0982) como fase principal, apresentando todos os planos em suas devidas proporções de intensidade. Apesar do encapsulamento ter sido feito no interior da caixa seca, não foi possível eliminar o oxigênio retido nos pós precursores, e por isto, a presença de traços do óxido de magnésio (PDF 89-7746) foi observado em todos os difratogramas. Não foi possível observar nos difratogramas, porém, há possibilidade de haver compostos de ferro, proveniente do tubo de aço inox.

Segundo Dou *et al.* (2002), a presença de  $\text{MgO}$  no material preparado sem atmosfera controlada não costuma exceder 5% do total da fase supercondutora, e não prejudica significativamente as propriedades do supercondutor (SHCHERBAKOVA *et al.*, 2007). Segundo Matsuoka *et al.* (2009),  $T_c$  e  $J_c$  diminuem à medida que aumenta a porcentagem de  $\text{MgO}$  presente na amostra. Além destas fases, observou-se também um pico de baixa intensidade da fase  $\text{MgB}_4$  (PDF 73-1014), que indica leve deficiência de magnésio nas amostras, justificada pela formação de  $\text{MgO}$ .

Na Figura 5.4 referente ao difratograma da amostra de  $\text{MgB}_2$  sem adição de dopante, é possível observar que todos os picos referentes à fase  $\text{MgB}_2$  são encontrados e também picos de baixa intensidade de  $\text{MgO}$  e um pico de baixa intensidade de  $\text{MgB}_4$ .

A Figura 5.5 ilustra o difratograma do  $\text{MgB}_2$  dopado com 10% em peso de hidrocarboneto,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , (HC). Este difratograma praticamente não difere do difratograma do  $\text{MgB}_2$  (Figura 5.4).

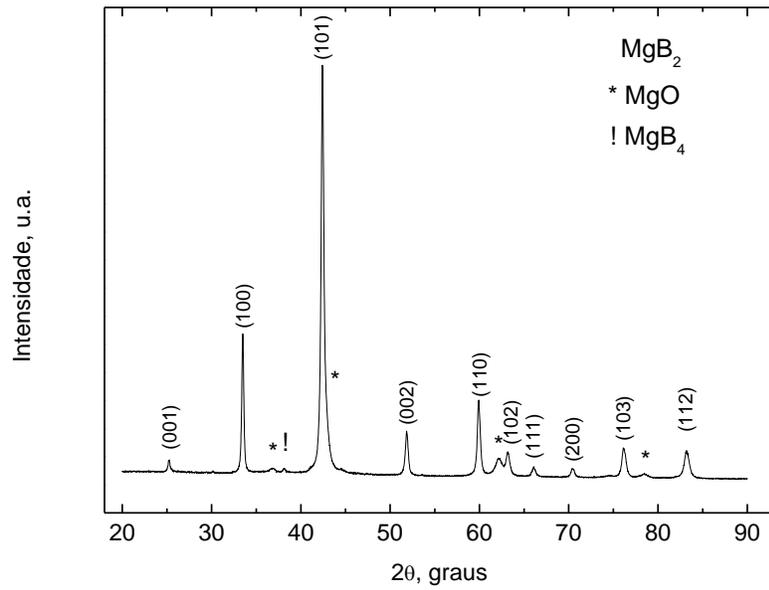


Figura 5.4: Difratoograma obtido para a amostra de MgB<sub>2</sub> puro.

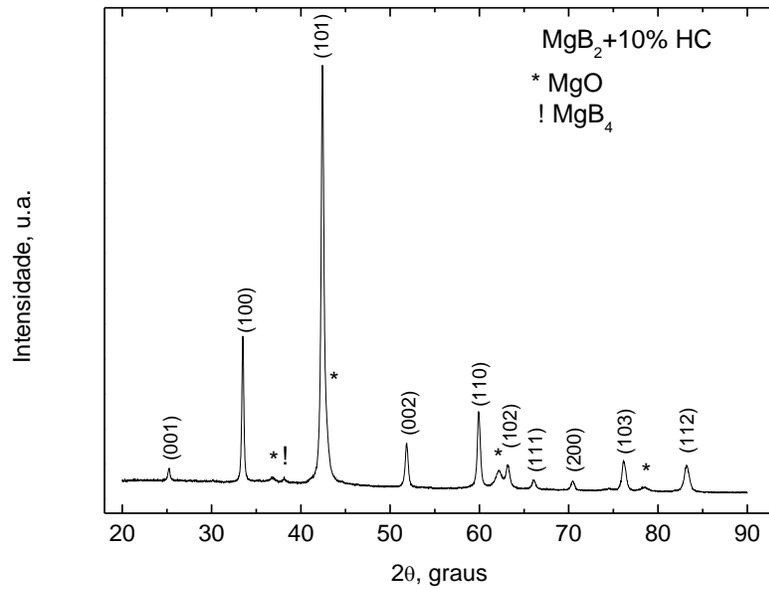


Figura 5.5: Difratoograma obtido para a amostra de MgB<sub>2</sub> dopado com HC.

No difratograma do  $\text{MgB}_2+\text{SiC}$  (Figura 5.6), além dos principais picos referentes à fase  $\text{MgB}_2$  é possível observar alguns picos de baixa intensidade referente ao  $\text{MgO}$ , ao  $\text{SiC}$  não reagido, ao  $\text{MgB}_4$  formado com boro remanescente e ainda picos referentes ao intermetálico  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (PDF 75-0445) formado da captura do magnésio pelo silício.

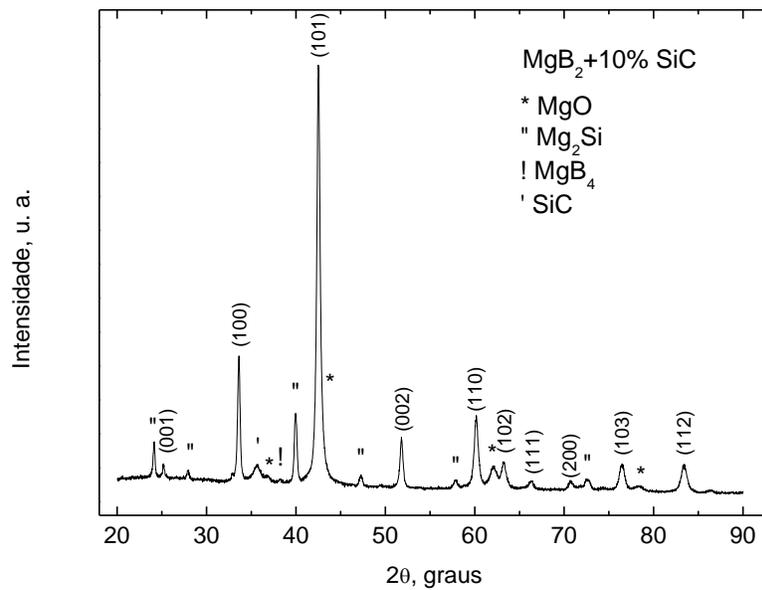


Figura 5.6: Difratograma obtido para a amostra de  $\text{MgB}_2$  dopado com 10% em peso de  $\text{SiC}$ .

Na Figura 5.7, no difratograma do  $\text{MgB}_2+\text{SiL}$ , observa-se praticamente os mesmos picos e intensidades da amostra contendo SiC exceto pelo próprio pico do carbeto de silício. Em ambos os casos, na adição de SiC e na adição de silicone, a presença da fase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  mostra a decomposição do composto adicionado e a formação deste outro intermetálico com o silício, e reforça a suposição de substituição do boro pelo carbono na rede cristalina do  $\text{MgB}_2$ , formando um material que pode ser descrito pela fórmula  $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$  (DOU *et al.*, 2007).

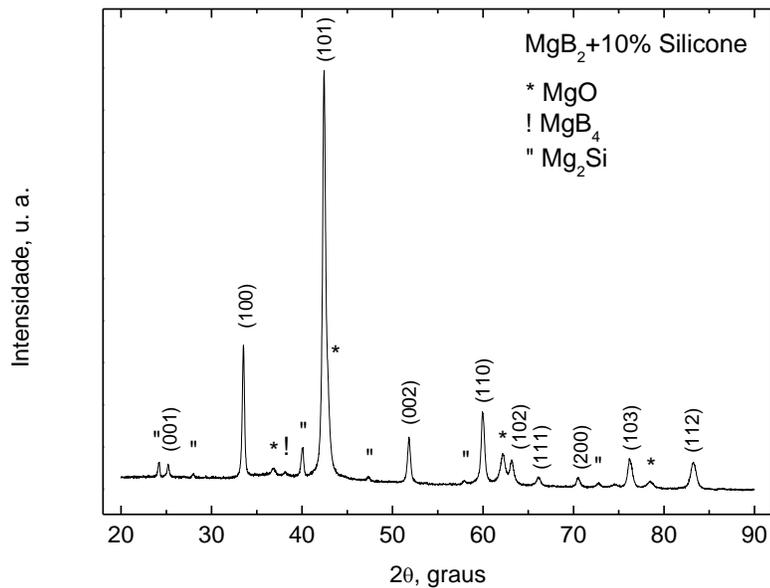


Figura 5.7: Difratograma obtido para a amostra de  $\text{MgB}_2$  contendo silicone.

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os valores obtidos do parâmetro FWHM, largura à meia altura do pico, o qual está relacionado com o tamanho médio do domínio cristalino da fase  $MgB_2$ , pela equação de Scherrer (equação (11)). Estes cálculos foram feitos apenas para dois picos do difratograma os quais costumam ser citados na literatura (DOU *et al.*, 2007) (JIANG *et al.*, 2006) (KIM, J. H. *et al.*, 2006b), pois estão livres da sobreposição de picos de outras fases. São eles os picos referentes aos planos (002) e (110).

**Tabela 5.2**

*Tamanho médio dos cristalitos – Pico (002)*

Amostra	$2\theta$	FWHM(°)	Cristalito Médio (Å)
$MgB_2$	51,860	0,1647	562,7
$MgB_2+HC$	51,840	0,2118	435,7
$MgB_2+SiC$	51,820	0,3765	445,1
$MgB_2+SIL$	51,780	0,3059	301,6

**Tabela 5.3**

*Tamanho médio dos cristalitos – Pico (110)*

Amostra	$2\theta$	FWHM(°)	Cristalito Médio (Å)
$MgB_2$	59,920	0,2824	339,2
$MgB_2+HC$	59,880	0,3059	313,1
$MgB_2+SiC$	60,080	0,3294	291,0
$MgB_2+SIL$	59,960	0,3294	290,9

Obs.: Os valores encontrados para o tamanho médio de cristalito são apenas estimativas, visto que não foi subtraída a largura do pico devido à distorção do próprio equipamento.

A observação dos valores mostrados nas tabelas permite uma análise comparativa entre os tamanhos de cristalitos dos materiais. Neste sentido pode-se afirmar que os tamanhos médios dos cristalitos das amostras dopadas são sempre menores que aqueles do material puro. A adição destes compostos parece retardar a cristalização ou o crescimento dos cristais de  $\text{MgB}_2$ .

Alguns experimentos realizados com dopantes tais como o MWCNT “Multiwall carbon nanotubes” (KIM, J. H., 2006) e a glicerina (KIM, Y. J., 2008) obtiveram valores de FWHM também aumentados comparativamente à amostra não dopada, o que indica a mesma tendência verificada nas tabelas acima.

Segundo Dou *et al.* (2007) amostras dopadas preparadas em baixas temperaturas apresentam grãos menores e imperfeições cristalográficas. A temperatura escolhida de  $750^\circ\text{C}$ , para as amostras deste trabalho, pode ainda ser considerada uma temperatura relativamente baixa na qual os cristais  $\text{MgB}_2$  não chegam a grandes dimensões, porém, o magnésio (precursor) não reagido foi aparentemente evitado. Esta temperatura de sinterização é relativamente baixa, considerando que a faixa de temperaturas mais utilizada para a obtenção do  $\text{MgB}_2$  vai de  $600^\circ\text{C}$  (YEOH; DOU, 2007) à  $1000^\circ\text{C}$  (MATSUOKA *et al.*, 2009).

Algumas análises de DRX foram feitas com o intuito de complementar a medida de DTA/TGA, tornando possível observar as condições da fase  $\text{MgB}_2$  formada durante a análise térmica e verificar a presença de possíveis compostos obtidos em mais altas temperaturas, principalmente nos casos de dopagem.

Na Figura 5.8 são mostrados os difratogramas das amostras que foram submetidas às análises térmicas até 1000°C. É possível notar em todos os difratogramas a presença dos picos característicos do  $\text{MgB}_2$ , a presença de alguns traços de  $\text{MgO}$  e ainda um pico de baixa intensidade atribuído ao ferro (ZHANG *et al.*, 2010) originado da possível reação com a pequena panela de aço inox utilizada para encapsular os pós.

Nos difratogramas das amostras contendo compostos com silício é possível observar ainda alguns traços de  $\text{MgB}_6$  (PDF 15-0298) e  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  (PDF 38-1475), que podem ter sido formados em função da alta temperatura atingida no DTA/TGA.

Cabe salientar que as curvas obtidas nestes casos apresentam uma banda difusa correspondente a uma estrutura amorfa e que corresponde ao suporte de vidro utilizado devido à disponibilidade de pouca quantidade da amostra. Os picos, entretanto, apresentam-se mais largos mostrando certa desordem ou amorfização dos cristais de  $\text{MgB}_2$ , principalmente para o caso da amostra contendo  $\text{SiC}$ .

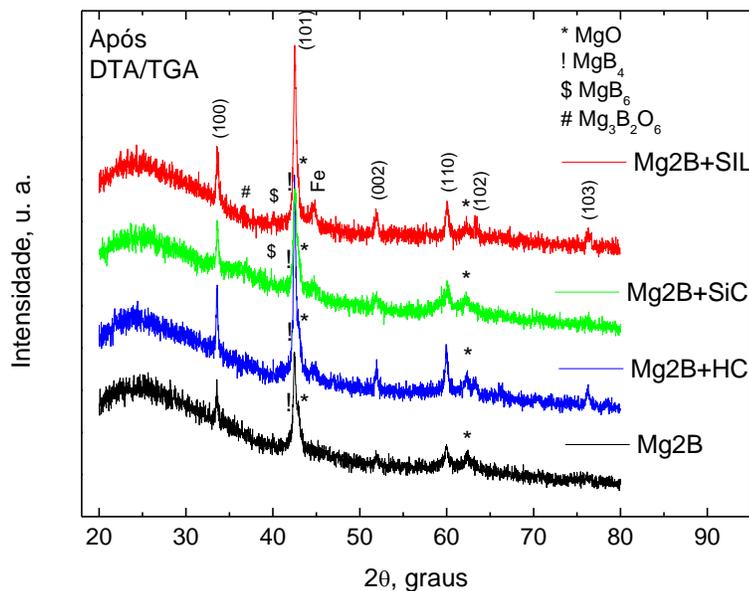


Figura 5.8: Difratogramas das amostras após as análises térmicas.

Na Figura 5.9 são mostrados os difratogramas das amostras de  $\text{MgB}_2$  que foram submetidas às análises de dilatométrica feitas em atmosfera normal até a temperatura de aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$ , com igual taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Estes foram determinados com o intuito de poder observar alteração da fase  $\text{MgB}_2$  presente inicialmente.

Após a dilatométrica, verificou-se que a fase  $\text{MgB}_2$  ainda é a principal constituinte do material. Porém, como a exposição à alta temperatura deu-se em atmosfera ambiente, diversos outros compostos aparecem como componentes minoritários do material. Por exemplo, o  $\text{MgB}_4$  encontrado em pequena fração em amostras encapsuladas, apresenta-se neste caso com diversos picos de intensidades maiores. Outros picos de baixa intensidade também foram identificados como  $\text{MgB}_6$  e  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ .

Além destes observados anteriormente em nível muito baixo, encontrou-se em algumas amostras também picos que podem ser atribuídos ao  $\text{MgB}_2\text{C}_2$  (PDF 83-0497). Certamente, a condição de exposição à alta temperatura unida à atmosfera de ar facilitou a formação de compostos óxidos e outros mais complexos tais como o  $\text{MgB}_2\text{C}_2$ .

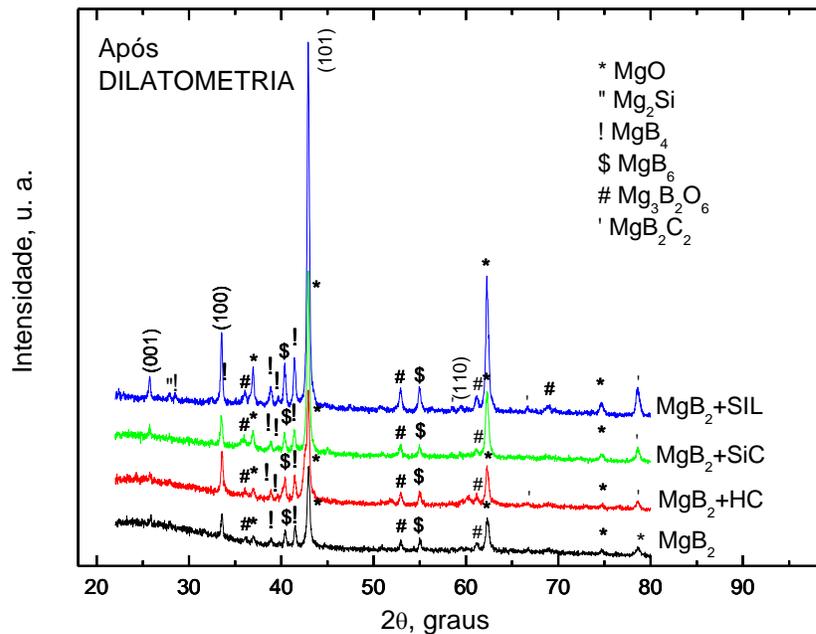


Figura 5.9: Difratogramas das amostras após medida de dilatométrica.

### 5.3 ANÁLISES TÉRMICAS

As Figuras 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14 apresentam as curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TGA) determinadas, para o magnésio precursor, para a mistura Mg+2B em um estudo da formação do  $MgB_2$ , para as misturas Mg+2B+ compostos de carbono e para o estudo da fase  $MgB_2$  já formada.

A Figura 5.10 ilustra as curvas obtidas apenas para o magnésio nanoparticulado, as quais foram investigadas a fim de determinar os eventos exclusivos do magnésio e comparar com a temperatura de fusão fornecida na literatura. No gráfico de DTA é evidente a presença de dois picos. O primeiro pico, com início próximo de  $645^{\circ}C$ , é endotérmico e corresponde à fusão do magnésio, o qual é citado na literatura como ocorrendo em  $648,8^{\circ}C$  (WEAST *et al.*, 1987). O outro pico, observado em  $864^{\circ}C$ , é exotérmico e surge acompanhado de grande ganho de massa (25%), sendo por esta razão atribuído à oxidação do magnésio formando o MgO (YANG *et al.*, 2003) (KADAM, *et al.*, 2009), proveniente do ar contido na cápsula com a amostra.

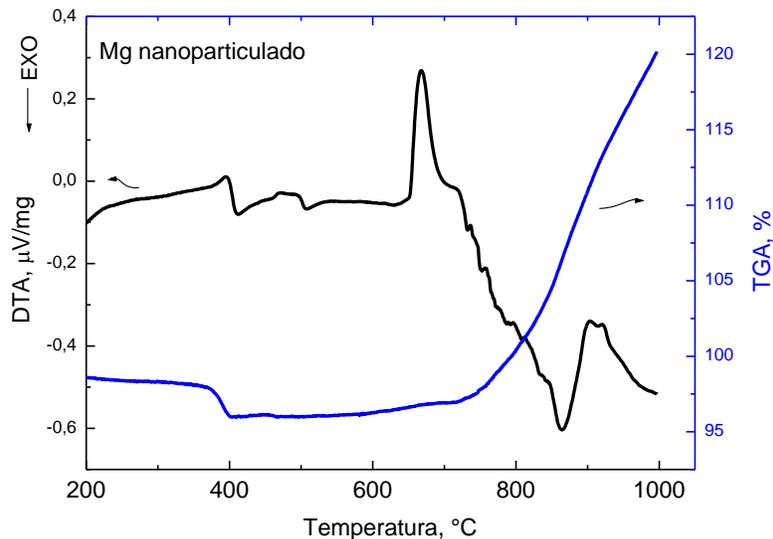


Figura 5.10: Curvas de DTA /TGA do magnésio nanoparticulado.

A Figura 5.11 ilustra as curvas de DTA/TGA da mistura Mg+2B. Nesta figura observa-se o mesmo pico endotérmico em 645°C verificado para o magnésio e atribuído para a sua fusão. Em temperatura menor, a 568°C, observa-se um pico exotérmico bastante intenso, o qual na literatura é citado apenas como o início da formação do  $MgB_2$ , sendo este formado em uma reação sólido-sólido (YAN *et al.*, 2004) (YAN *et al.*, 2004) (HON *et al.*, 2006) (SHI *et al.*, 2008) (KADAM, *et al.*, 2009).

Entretanto, na curva de análise gravimétrica, é observado que nesta região, e se prolongando até o fim da fusão do magnésio, ocorre um ganho significativo de massa, 2,5%. A razão possível para este ganho é a oxidação parcial do magnésio devido à presença de ar dentro da cápsula. A partir de 700°C, logo após a fusão do magnésio, ocorre de maneira mais intensa a formação do  $MgB_2$ , sendo desta vez uma reação sólido-líquido (SHI *et al.*, 2008) (HON *et al.*, 2006). Segundo Yan *et al.* (2004) é esta reação que melhora a densidade do material.

Porém, em cerca de 770°C, onde se nota um ombro neste mesmo pico, parece haver um terceiro evento exotérmico o qual pode ser justificado pela formação da fase  $MgB_4$ , que ocorre devido à insuficiência de magnésio após a sua oxidação parcial. Este composto pode ser verificado na Figura 5.8 na curva que corresponde ao difratograma de raios X desta medida.

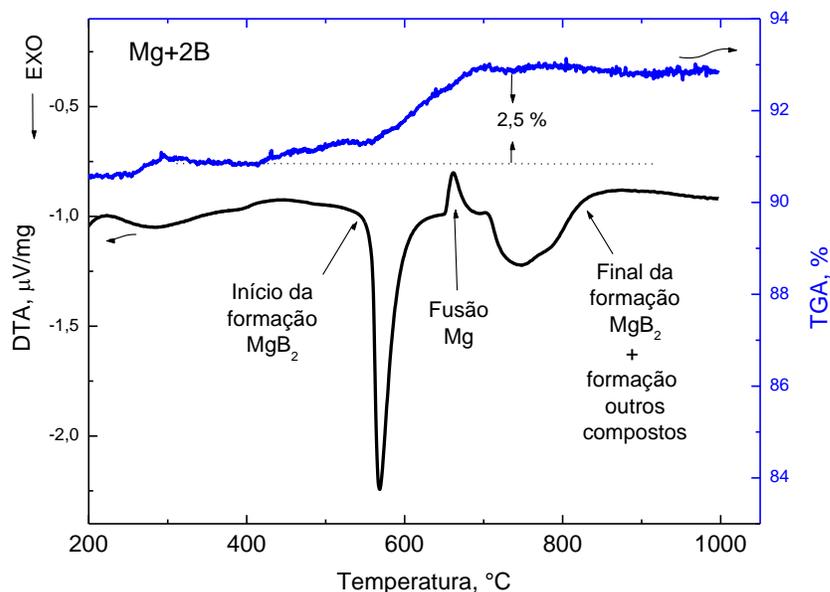


Figura 5.11: Curvas de DTA/TGA da mistura Mg+2B.

Segundo Hon *et al.* (2006) a formação do  $MgB_2$  na reação sólido-líquido é mais intensa e pode ser verificada pela largura do pico, assim como verificado na Figura 5.11. Os eventos observados nesta mesma figura estão de acordo com Shi *et al.* (2008), que afirma que a formação do  $MgB_2$  começa em aproximadamente  $568^\circ\text{C}$ , antes da fusão do magnésio, e só se completa em aproximadamente  $900^\circ\text{C}$ .

Um gráfico comparativo das curvas de DTA do magnésio e da mistura  $Mg+2B$  é apresentado na Figura 5.12. Nesta podemos verificar a coincidência do início da fusão do magnésio e a diferença de temperatura entre os picos exotérmicos associados à oxidação em cada caso, o qual é claramente influenciado pela presença do boro amorfo.

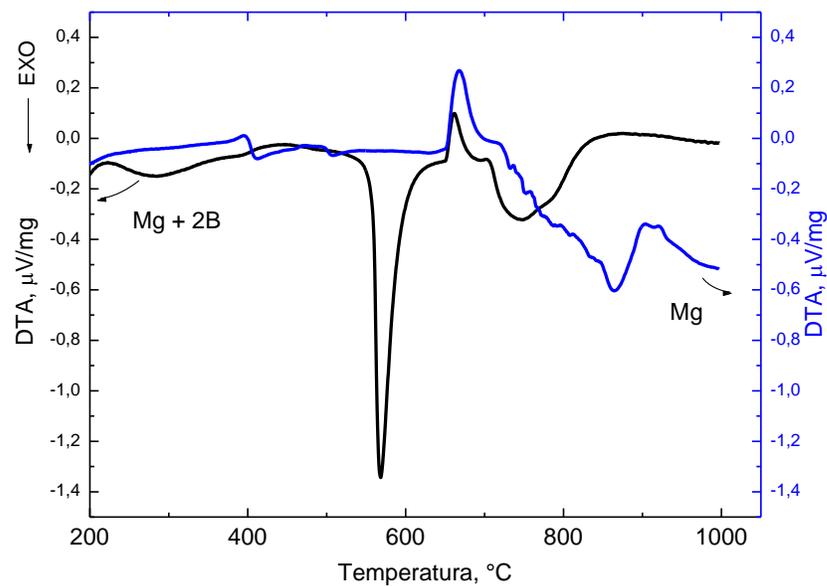


Figura 5.12: Curvas de análise diferencial do Mg nanoparticulado e da mistura  $Mg+2B$ .

A Figura 5.13 ilustra a análise DTA/TGA do pó com a fase  $MgB_2$  (amostra inicial preparada a  $750^\circ C$ ). Na curva de DTA, observa-se que o pico mais intenso, em aproximadamente  $590^\circ C$ , é acompanhado de ganho de massa de cerca de 2%, indicando que ainda existia magnésio (e, provavelmente, boro) não reagido e que este ainda pode oxidar e ser responsável pela formação de mais uma fração de  $MgB_4$ , conforme mostra o pico exotérmico suave com máximo em torno de  $960^\circ C$ . O pico endotérmico em aproximadamente  $910^\circ C$  pode ser atribuído à transformação do ferro na fase CCC (cúbica de corpo centrado), ferrita, para a fase CFC (cúbica de face centrada), austenita, presente no pequeno tubo de aço inox utilizado para a medida.

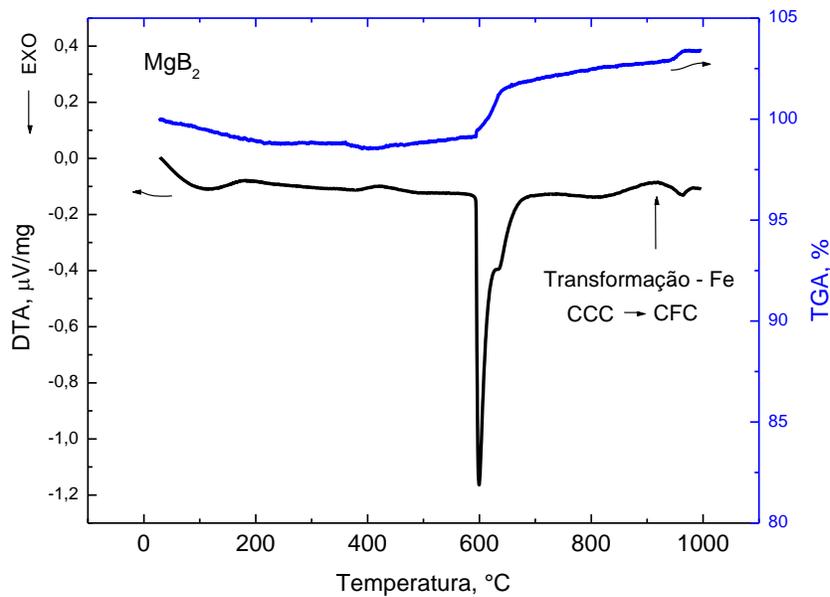


Figura 5.13: Curvas de DTA/TGA do  $MgB_2$ .

A Figura 5.14 ilustra as curvas DTA/TGA da amostra  $Mg+2B$ , 5.14(a), e das amostras  $Mg+2B$ +dopante (HC, SiC, SiL), respectivamente 5.14(b), (c) e (d).

Ao observar o conjunto nota-se que as curvas 5.14(a), (b) e (c) são praticamente iguais quanto à ocorrência dos eventos citados e suas temperaturas, até atingir cerca de  $690^\circ C$  (após fusão do magnésio), indicando que estes estão relacionados às condições do experimento e que a adição de HC ou SiC não influenciam

significativamente estes eventos. Nestes casos somente acima desta temperatura, algumas variações são encontradas em função do composto adicionado.

A adição do hidrocarboneto (HC) praticamente não modificou as curvas de DTA/TGA obtidas para a mistura  $Mg+2B$ , à exceção da ausência do pico ao qual tem-se associado à formação de  $MgB_4$ . Sua ausência na curva de DTA é consistente com a curva de TGA, a qual registrou o menor ganho de massa, indicando pouca oxidação do magnésio, logo, uma deficiência não apreciável de Mg o que, conseqüentemente, evita a sobra do boro responsável pela formação do  $MgB_4$ .

Entretanto, a adição do carbeto de silício (SiC) indicou uma taxa de oxidação muito maior, correspondendo a um ganho de massa de cerca de 10% que se estende na curva de TGA até  $720^{\circ}C$ , temperatura na qual o último pico exotérmico do DTA desaparece. Além disto, ainda na curva de DTA, o pico referente à formação do  $MgB_2$ , via reação sólido-líquido, mostra-se bastante suavizado. Esta verificação está de acordo com o difratograma de raios X realizado após a análise térmica (Figura 5.8), na qual nota-se comparativamente baixa cristalinidade dos picos desta fase.

No caso da adição do óleo de silicone ambas as curvas de DTA/TGA são diferenciadas daquelas obtidas para as outras amostras. O primeiro evento exotérmico, atribuído à formação do  $MgO$  e do  $MgB_2$  via reação sólido-sólido, inicia-se próximo de  $400^{\circ}C$  e, de maneira mais lenta, chega ao valor máximo na mesma temperatura que as outras amostras. O pico endotérmico correspondente à fusão do magnésio também é encontrado, indicando que a formação do  $MgB_2$  via reação sólido-sólido não foi completada em todo o material. A partir do início do primeiro pico exotérmico até o final do segundo pico exotérmico verifica-se ganho de massa para as amostras contendo SiC e SIL. Sobretudo na curva de DTA da amostra contendo SIL, observa-se que a região entre  $600^{\circ}C$  e  $710^{\circ}C$  pode resultar da sobreposição de um pico largo exotérmico referente a formação de  $MgB_2$  e compostos contendo oxigênio ( $MgO$  e  $M_3B_2O_6$ ) em acordo com a Figura 5.8, com o pico endotérmico de fusão do Mg. Um último pico exotérmico aparece ainda entre  $800$  e  $900^{\circ}C$ , entretanto não se pode afirmar ser indicativo da formação de  $MgB_4/MgB_6$ , ou da formação tardia de  $MgB_2$  - pico deslocado com relação à sua posição nos outros gráficos.

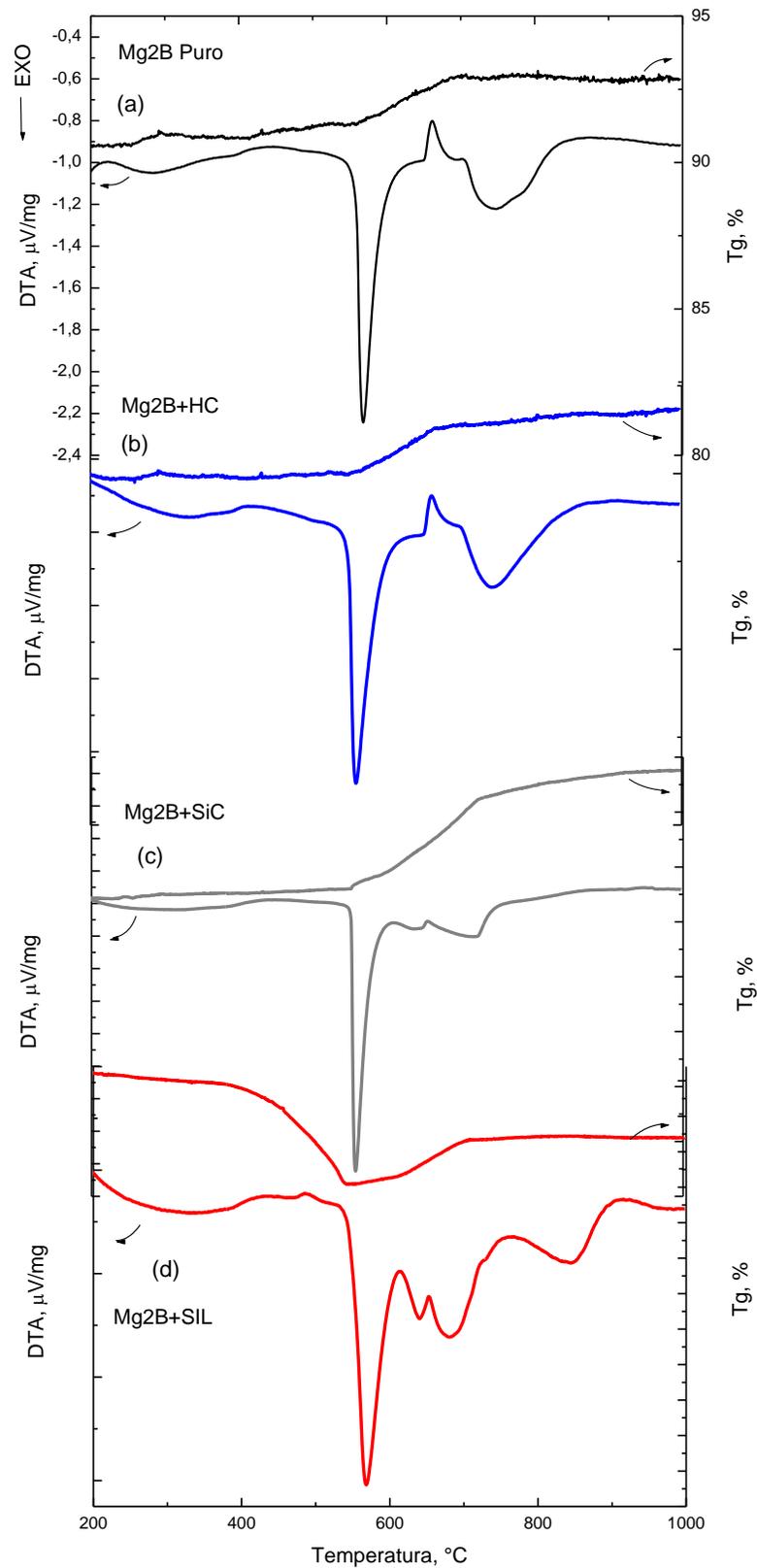


Figura 5.14: Curvas DTA/TGA obtidas para as misturas (a) Mg<sub>2</sub>B, (b) Mg<sub>2</sub>B+HC, (c) Mg<sub>2</sub>B+SiC e (d)

Mg<sub>2</sub>B+SiL.

Em todos os casos a formação do MgB<sub>2</sub>, após a análise térmica, foi garantida e predominante conforme os difratogramas mostraram (Figura 5.8). A presença de MgB<sub>4</sub> foi sugerida levando em consideração a proximidade dos valores de  $2\theta$ . Os picos de baixa intensidade, provavelmente devido à baixa quantidade da amostra analisada, dificultaram a observação de qualquer outro tipo de composto.

A observação cuidadosa dos difratogramas da Figura 5.8, pode levar a uma classificação no grau de cristalinidade das amostras. A amostra contendo o hidrocarboneto seguido da amostra que contém silicene são aquelas que mostraram maior cristalinidade. A amostra contendo SiC, ao contrário, aparenta ter um grau baixo de cristalinidade da fase MgB<sub>2</sub>.

## 5.4 DILATOMETRIA

Com a finalidade de obtenção de pastilhas de maior densidade de massa, procurou-se determinar, a partir de medidas de dilatometria, a temperatura na qual a contração da amostra seria máxima. Esta temperatura, uma vez encontrada, seria aplicada com objetivo de preparar pastilhas *ex situ* com densidades mais próximas da teórica,  $2,63 \text{ g/cm}^3$ , e conseqüentemente, com propriedades supercondutoras aperfeiçoadas.

A Figura 5.15 mostra a primeira análise realizada em pastilha preparada por meio da compactação do pó de  $\text{MgB}_2$ . Este ensaio foi realizado até  $1250^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e em atmosfera não controlada (atmosfera ambiente).

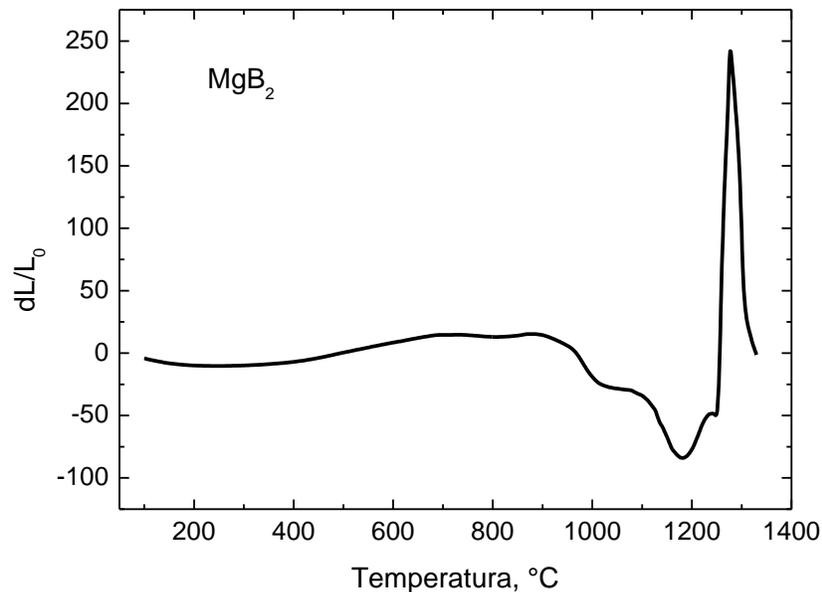


Figura 5.15: Curva de dilatometria do  $\text{MgB}_2$ .

A curva acima mostra que apesar de existir certa expansão térmica até aproximadamente  $900^\circ\text{C}$ , a partir de então se segue a contração do material, que atinge seu máximo em aproximadamente  $1150^\circ\text{C}$ . O evento que tem início em aproximadamente  $1238^\circ\text{C}$  não pode ser fisicamente considerado, visto que este resultou em difusão da amostra através da haste do equipamento.

Após este primeiro teste passou-se a realizar o ensaio até aproximadamente 1100°C a fim de evitar a difusão com danos ao equipamento.

A Figura 5.16 ilustra as curvas de dilatométrica de todas as amostras. Estas foram preparadas por meio da prensagem isostática do pó obtido após a preparação e moagem das pastilhas de  $\text{MgB}_2$ .

Nota-se nos gráficos que as amostras  $\text{MgB}_2$  e  $\text{MgB}_2+\text{HC}$  são as que mais contraem até cerca de 1050 °C, quando ocorre a saturação do evento.

Por outro lado, a amostra dopada com SiC, embora apresente o início de contração em mais baixa temperatura, 830°C, apresenta contração bastante limitada. A mesma limitação é encontrada para a amostra  $\text{MgB}_2+\text{SIL}$ , a qual inicia contração em torno de 740°C. Neste caso, entretanto, verificou-se por meio de outras técnicas que esta dopagem promove maior densificação do material desde o processo de obtenção da fase supercondutora.

Uma observação importante quanto a estas duas últimas dopagens é o fato de ambas possuírem certo percentual de silício (ou  $\text{SiO}_2$ , sílica), o que pode afetar o processo de densificação destas amostras.

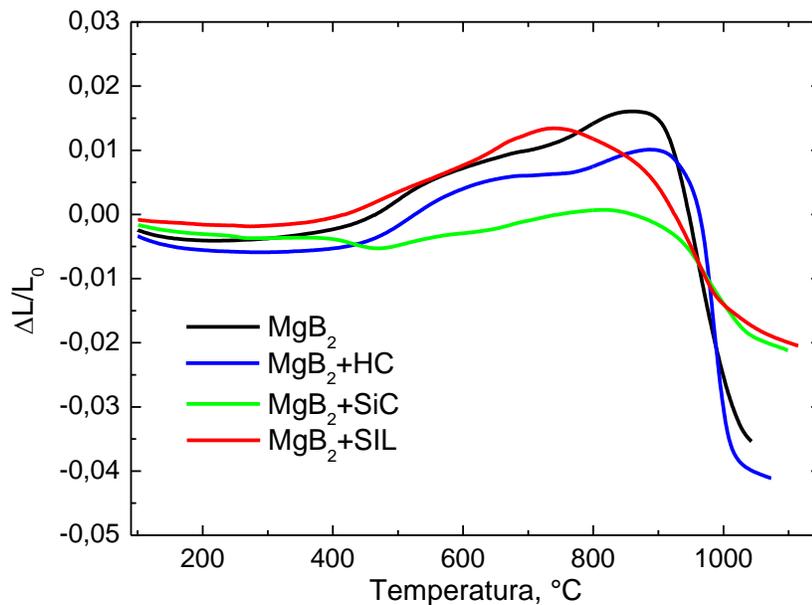


Figura 5.16: Curvas de dilatométrica de todas as amostras.

Segundo Tampieri *et al.* (2004) a temperatura de início de densificação (contração) fica em torno de 1050°C, e a partir de 1160°C a densificação é dificultada pelo processo de crescimento de grãos.

As Tabelas 5.4 e 5.5 ilustram a densidade geométrica antes e depois da medida de dilatométrica, respectivamente. Como citado acima, as pastilhas foram submetidas à melhor temperatura de sinterização para que houvesse melhor densificação (DANCER *et al.*, 2009b). E, como resultado, as suas densidades ficaram entre 77,1 e 89,4% do valor teórico da fase MgB<sub>2</sub>, que é de 2,63 g/cm<sup>3</sup>.

**Tabela 5.4**

*Densidade antes da dilatométrica*

Amostra	Massa (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% da teórica
MgB <sub>2</sub>	0,03191	0,0187	1,706	64,9
MgB <sub>2</sub> +HC	0,03999	0,0240	1,666	63,3
MgB <sub>2</sub> +SiC	0,02191	0,0144	1,522	57,9
MgB <sub>2</sub> +SIL	0,05312	0,0316	1,681	63,9

**Tabela 5.5**

*Densidade depois da dilatométrica*

Amostra	Massa (g)	Aumento % massa	Volume (cm <sup>3</sup> )	Diminuição % volume	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% da teórica	Diferença (%)
MgB <sub>2</sub>	0,03752	17,6	0,0185	1,1	2,028	77,1	12,2
MgB <sub>2</sub> +HC	0,04573	14,4	0,0208	13,3	2,199	83,6	20,3
MgB <sub>2</sub> +SiC	0,02540	15,9	0,0108	25,0	2,352	89,4	31,5
MgB <sub>2</sub> +SIL	0,06369	19,9	0,0292	7,6	2,181	82,9	19,0

No capítulo sobre microscopia eletrônica de varredura será possível notar a diferença entre a microestrutura das amostras preparadas inicialmente e das amostras submetidas ao tratamento térmico do estudo de dilatométrica.

## 5.5 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO – BET

A Figura 5.17 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio das amostras do  $MgB_2$  e do  $MgB_2$  com adição de HC, SiC e SIL. Cabe aqui salientar que o pó utilizado nos ensaios possuía dimensões menores que  $75 \mu m$ , condição na qual se espera expor melhor a textura das amostras.

As isotermas de adsorção encontradas podem ser classificadas como do tipo V, as quais caracterizam poros entre 15 a  $1000 \text{ \AA}$ , e que possuem energia de adsorção baixa, por isso o gás é facilmente removido da sua superfície. As curvas de histerese, obtidas complementando a curva de adsorção com a curva de dessorção do gás, são melhores classificadas como do tipo H3, a qual corresponde a poros em forma de cone. A denominação “cone” indica que o poro possui um limite de profundidade, ou seja, o poro é fechado. O que condiz com as imagens de microscopia que serão vistas mais adiante neste texto.

Ao analisar os valores máximos de gás adsorvido, observamos que a amostra contendo silicone é a que apresenta menor volume de poros. Em um ponto intermediário está a amostra contendo SiC, e aquela contendo o hidrocarboneto apresentou praticamente o mesmo volume de poros que a amostra de referência.

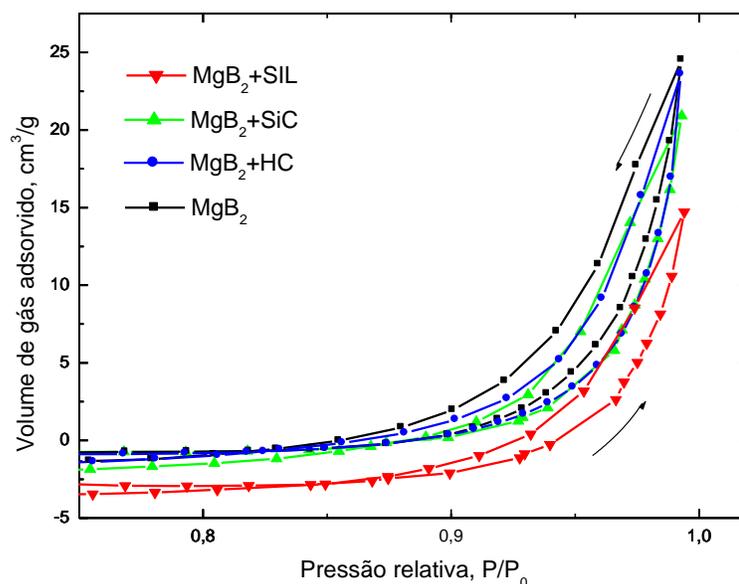


Figura 5.17: Curvas de isoterma de adsorção de nitrogênio das amostras preparadas.

A Figura 5.18 mostra a distribuição de poros para todas as amostras estudadas. Nota-se que, com exceção da amostra com silicone, a faixa de tamanho de poros com maior volume se encontra entre 250 a 350Å, o que corresponde à faixa de mesoporos descrito para a isoterma do tipo V na Tabela 3.1, apresentada no Capítulo 3.

Observa-se que o  $MgB_2$  puro é a amostra que possui maior volume de poros na faixa em torno de 250Å. As amostras contendo SiC e HC possuem a distribuição de tamanhos em torno de 350Å. E a amostra contendo SIL apresenta uma distribuição de tamanhos de poros muito diferente das outras, indicando possuir poros tipicamente abaixo de 350Å, porém sem um tamanho de poro preferencial.

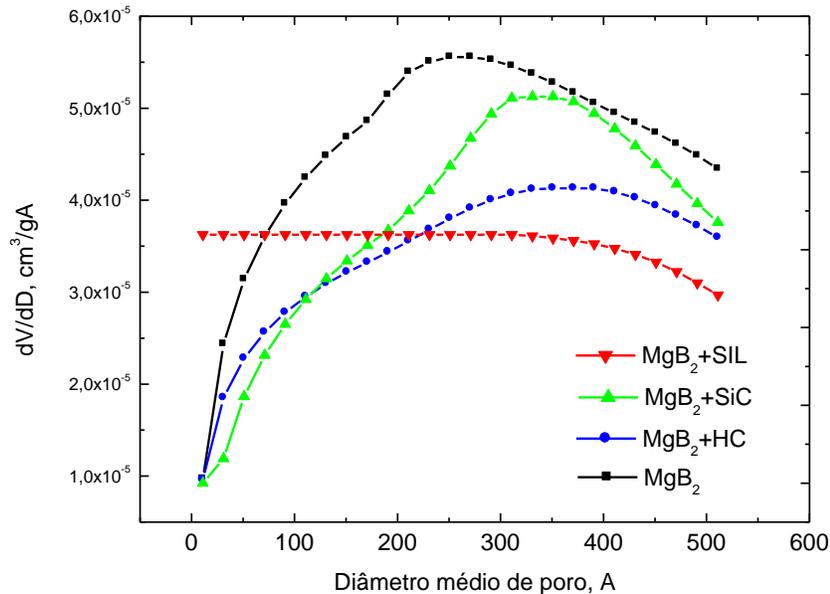


Figura 5.18: Distribuição de tamanho de poros de todas as amostras.

Complementando o estudo de adsorção de nitrogênio, a Tabela 5.6 ilustra outros dados interpretados a partir das curvas acima. A área superficial BET corresponde à área coberta pelas moléculas do gás nitrogênio e depende não só do volume poroso como também da distribuição de tamanhos dos poros presentes na amostra. O tamanho médio de poros leva em consideração toda a curva de distribuição de tamanhos, e pode não corresponder à posição do pico da distribuição.

A amostra que contém SiC apresenta a maior área superficial. A isto se associa a grande descontinuidade no volume das pastilhas (microrachaduras) que é introduzido pelo carbeto de silício, o que produz amostras extremamente frágeis e quebradiças.

A segunda maior área superficial é encontrada para a amostra referência, cujo valor parece ser típico e consistente com valores obtidos em trabalhos anteriores (TAMPIERI *et al.*, 2004) (YONAMINE; SANTOS, 2007). Este fato justifica o estudo de densificação deste supercondutor, mesmo que *ex situ*, visto que suas propriedades de transporte podem ser extremamente afetadas por esta característica porosa.

As duas outras amostras dopadas +HC e +SIL, apresentam valores de área superficial BET menores, principalmente no caso do silicone, o que indica serem mais compactas e provavelmente de maior resistência mecânica que o MgB<sub>2</sub> referência.

**Tabela 5.6**

*Dados de BET*

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Área Superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tamanho médio do poro (Å)</b>
MgB <sub>2</sub>	0,0580	3,3857 ± 0,1690	192
MgB <sub>2</sub> +HC	0,0580	3,1132 ± 0,1775	170
MgB <sub>2</sub> +SiC	0,0282	4,2933 ± 0,1780	126
MgB <sub>2</sub> +SIL	0,0397	2,0948 ± 0,2189	148

Não foram feitas medidas de adsorção de N<sub>2</sub> após a densificação *ex situ*.

## 5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias eletrônicas são apresentadas nas Figuras 5.19 a 5.22.

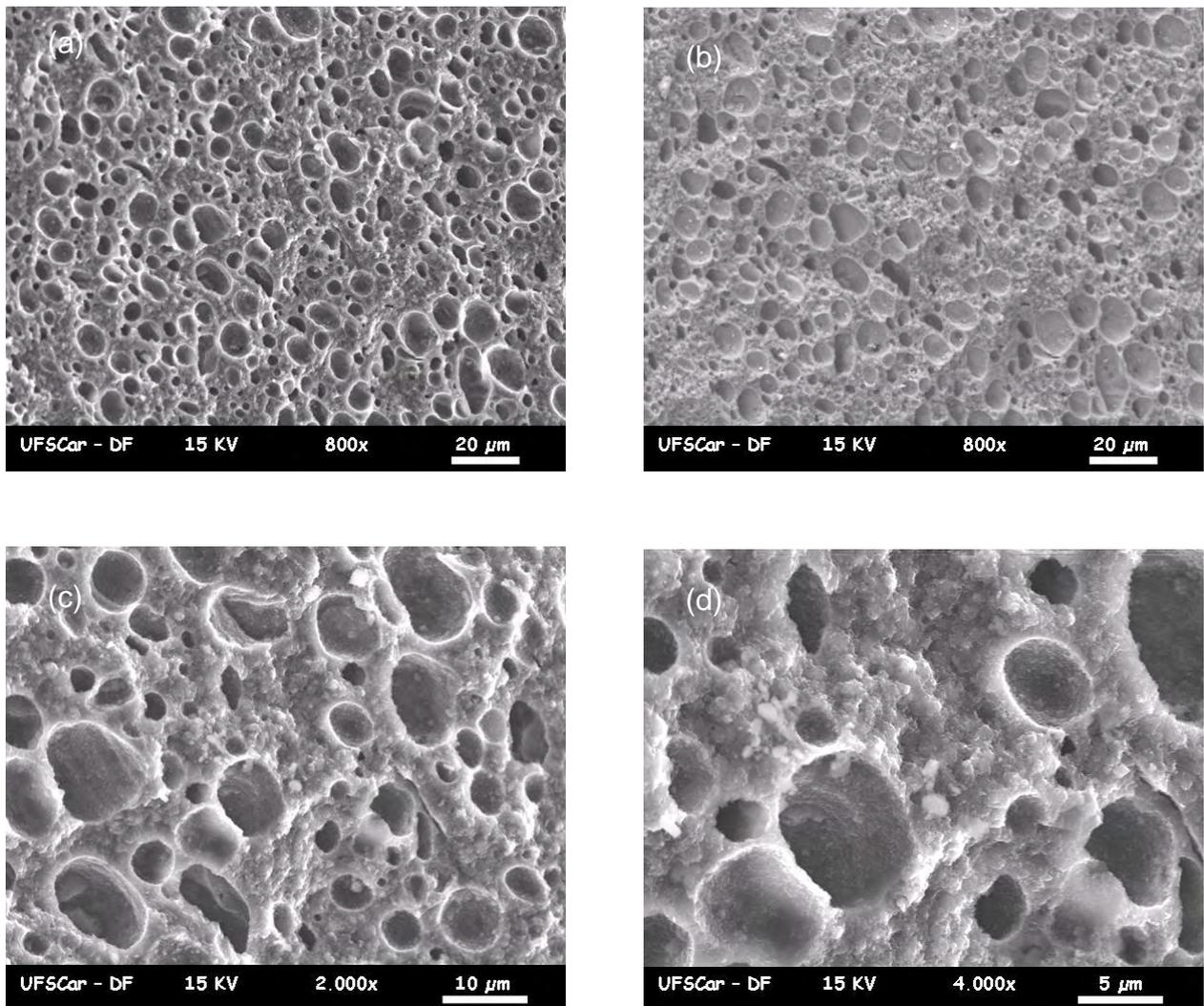


Figura 5.19: MEV do  $MgB_2$  fraturado (a) 800x, (b) retroespalhado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.

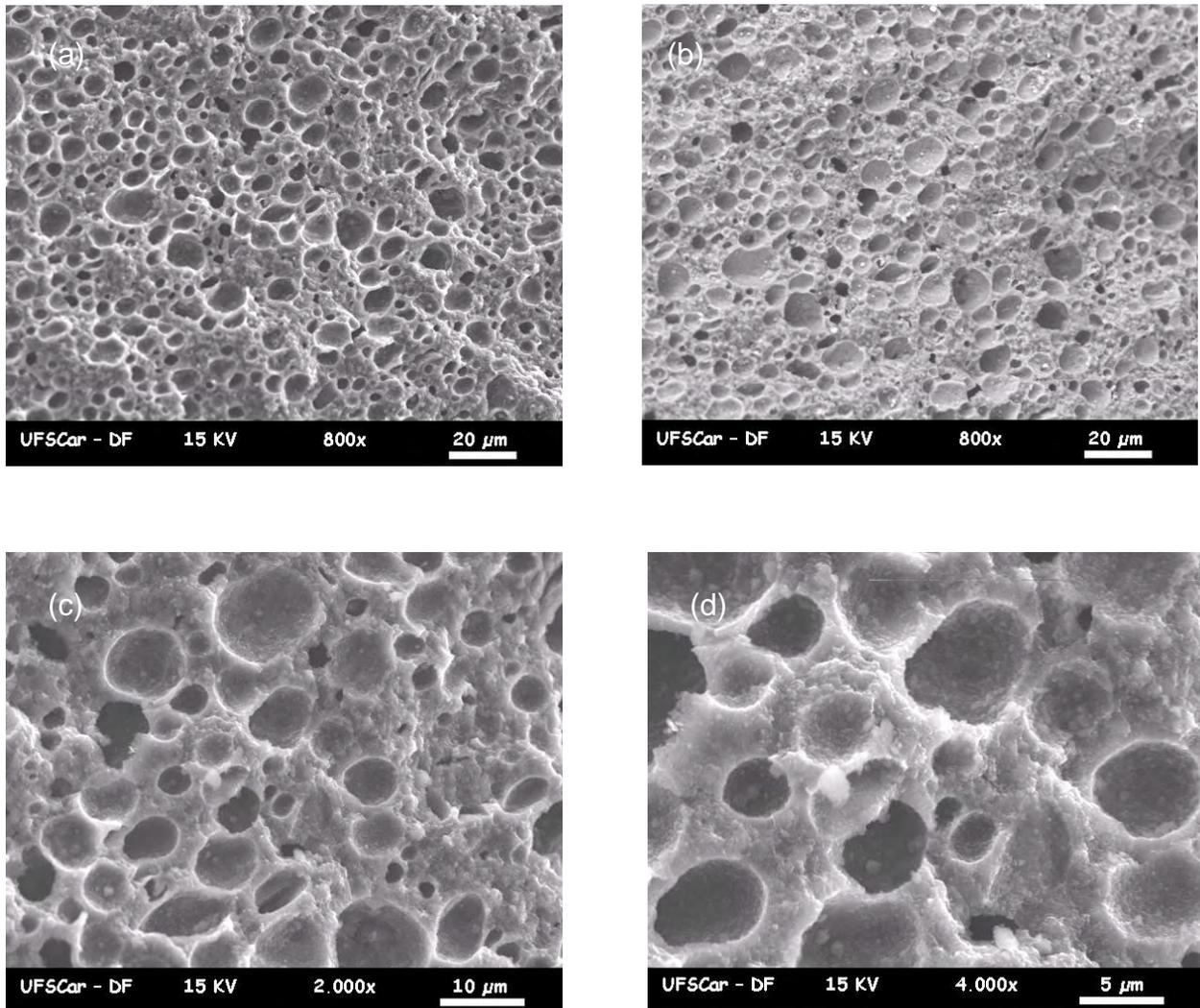


Figura 5.20: MEV do  $\text{MgB}_2+\text{HC}$  fraturado (a) 800x, (b) retroespalhado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.

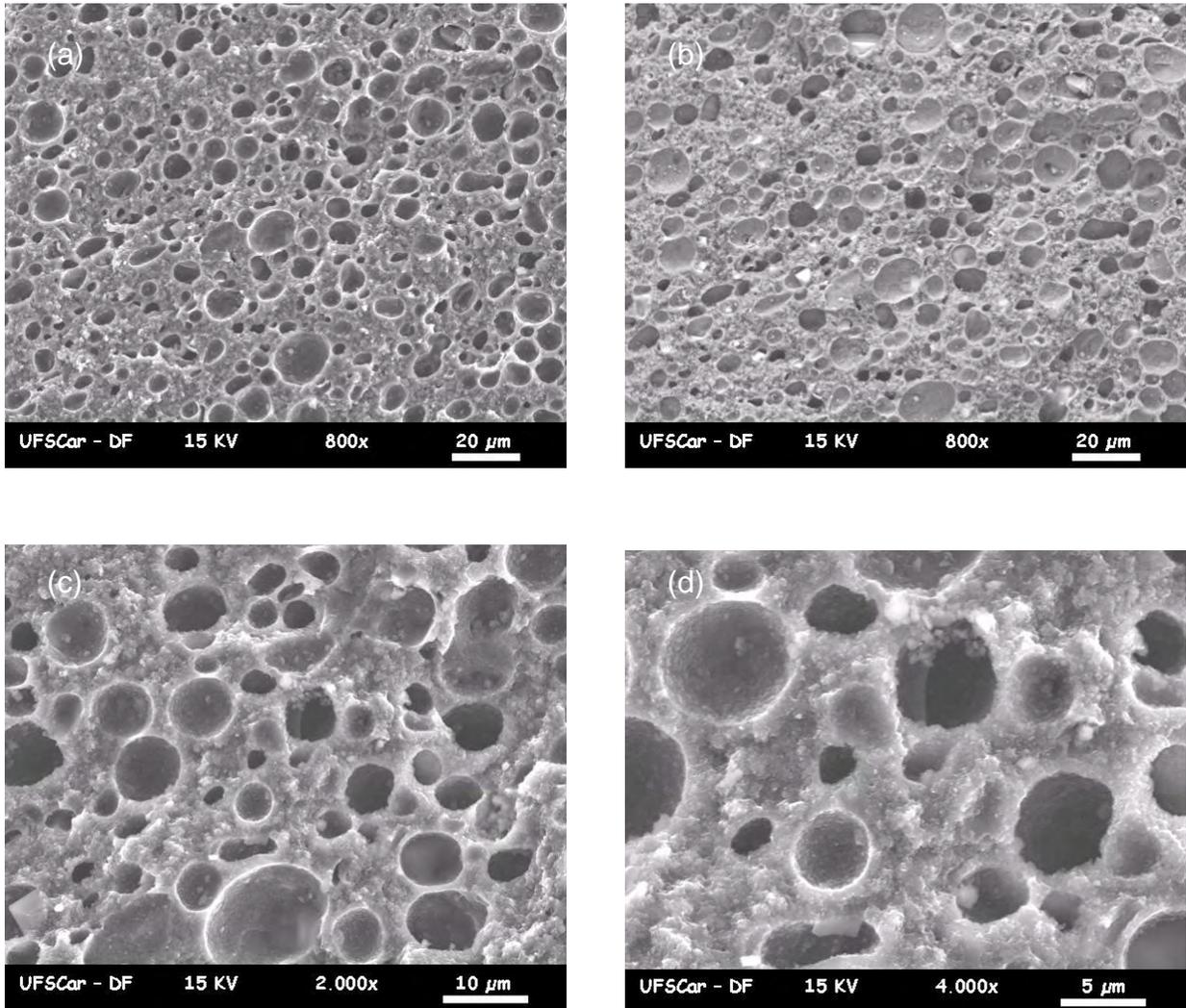


Figura 5.21: MEV do  $\text{MgB}_2+\text{SiC}$  fraturado (a) 800x, (b) retroespalhado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.

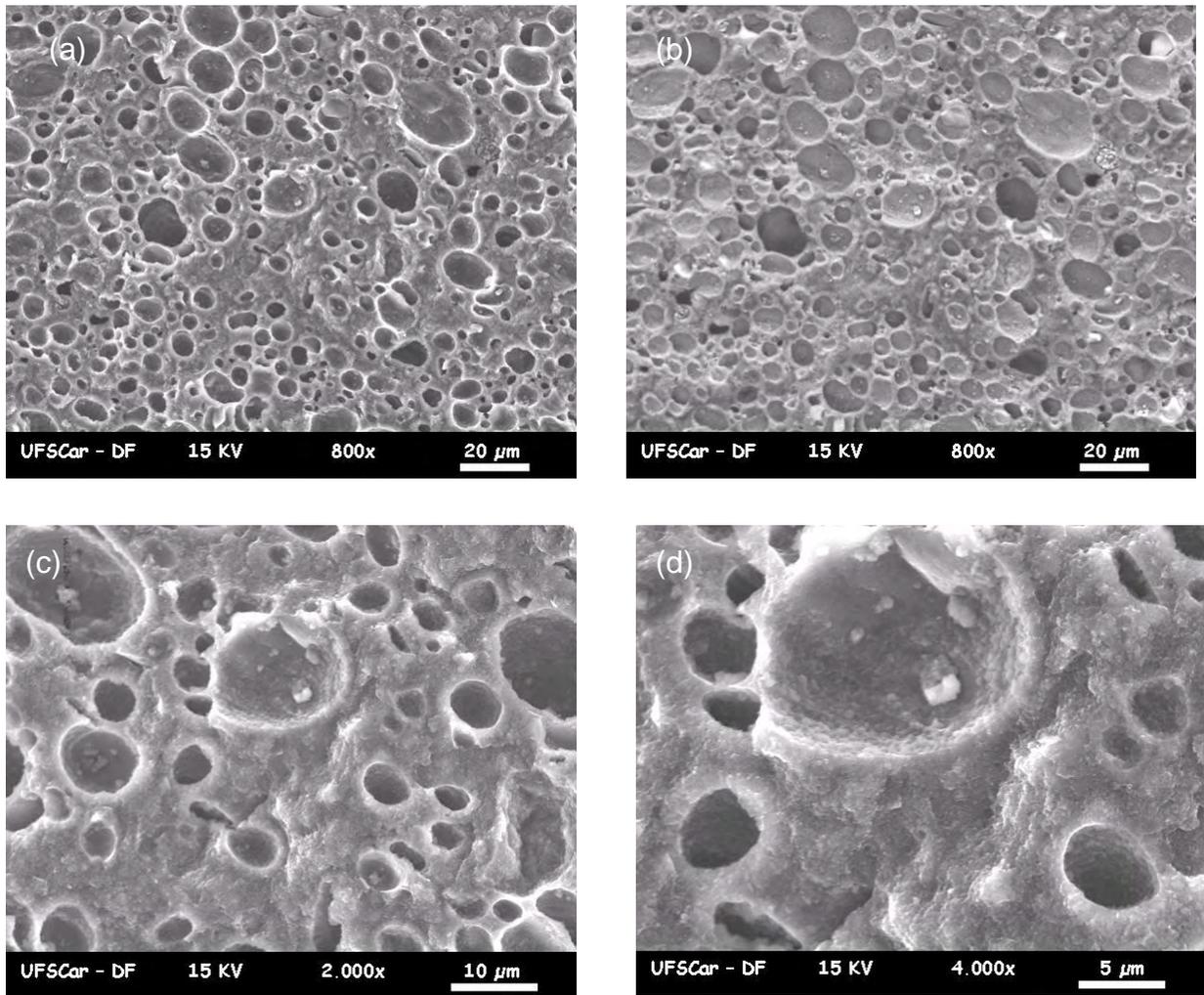


Figura 5.22: MEV do  $\text{MgB}_2$ +SIL fraturado (a) 800x, (b) retroespalhado 800x, (c) 2000x e (d) 4000x.

As microestruturas encontradas são típicas das amostras de  $MgB_2$ , conforme encontra-se na literatura para amostras feitas pelo método *in situ* (Yi *et al.*, 2009).

Segundo Yi *et al.* (2009), a estrutura porosa do  $MgB_2$  surge devido ao estado líquido do magnésio, dando-lhe grande mobilidade, durante a reação de formação do  $MgB_2$ . O autor atribui o tamanho do poro ao da partícula de magnésio antes da reação de formação do  $MgB_2$ . Entretanto não existe nenhum estudo que comprove este fato.

Cada amostra foi observada em três diferentes ampliações. A micrografia (b) de cada uma delas corresponde praticamente à mesma região da micrografia (a) com ampliação de 800 vezes, porém com a imagem produzida pelo feixe retroespalhado, o qual oferece maior contraste quando diferentes fases são observadas.

No caso da amostra de  $MgB_2$ , Figura 5.19(b), esta parece bastante homogênea com relação a sua composição nesta escala de ampliação. Entretanto, as amostras  $MgB_2+HC$ ,  $MgB_2+SiC$  e  $MgB_2+SIL$ , 5.20(b), 5.21(b) e 5.22(b), respectivamente, mostram algumas regiões mais claras indicando haver outra fase. Esta é verificada em grandes agregados para os dois últimos casos, e em minúsculos pontos distribuídos pela superfície para a amostra contendo HC.

Na Figura 5.23 as micrografias com ampliação de 800 vezes são colocadas lado a lado com objetivo de melhor compará-las. Nestas observa-se que a amostra referência ( $MgB_2$ ) apresenta maior fração de porosidade, além de uma distribuição bastante larga de tamanho de poros,  $< \sim 15 \mu m$ . A amostra contendo HC apresenta poros com tamanhos distribuídos em faixa mais estreita,  $\sim 5$  a  $15 \mu m$ .

De todas as superfícies, aquela referente à amostra  $MgB_2+SIL$  é a que se mostra mais densificada. A amostra com SiC vista com 800x de ampliação parece similar à amostra contendo silicone. No entanto, quando visualizamos as amostras na maior ampliação, Figura 5.24, observamos que a amostra sem adição de dopante possui uma microestrutura bastante irregular entre os poros (matriz), enquanto a amostra contendo HC parece possuir uma matriz mais densa e regular, semelhante à matriz da amostra  $MgB_2+SIL$ .

Segundo XU *et al.* (2006), alguns dopantes podem melhorar a homogeneidade do material, fazendo com que ocorra maior aglutinação das partículas finas. O que de fato ocorre para o caso da amostra dopada com silicone, e de maneira

mais leve para o caso da dopagem com hidrocarboneto, visto nas Figuras 5.24(b) e (d), respectivamente.

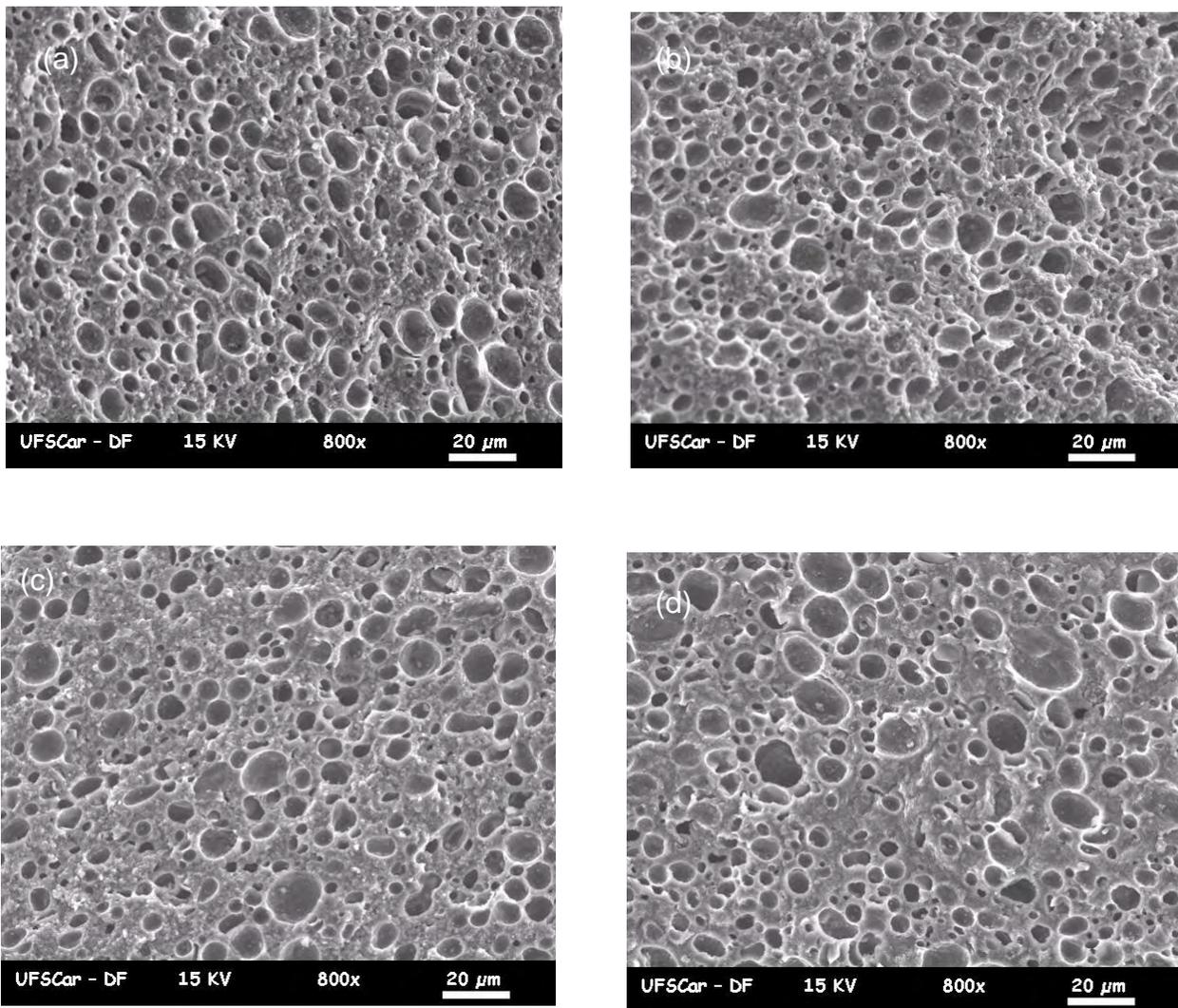


Figura 5.23: MEV com ampliação de 800x (a)  $\text{MgB}_2$ , (b)  $\text{MgB}_2+\text{HC}$ , (c)  $\text{MgB}_2+\text{SiC}$  e (d)  $\text{MgB}_2+\text{SiL}$ .

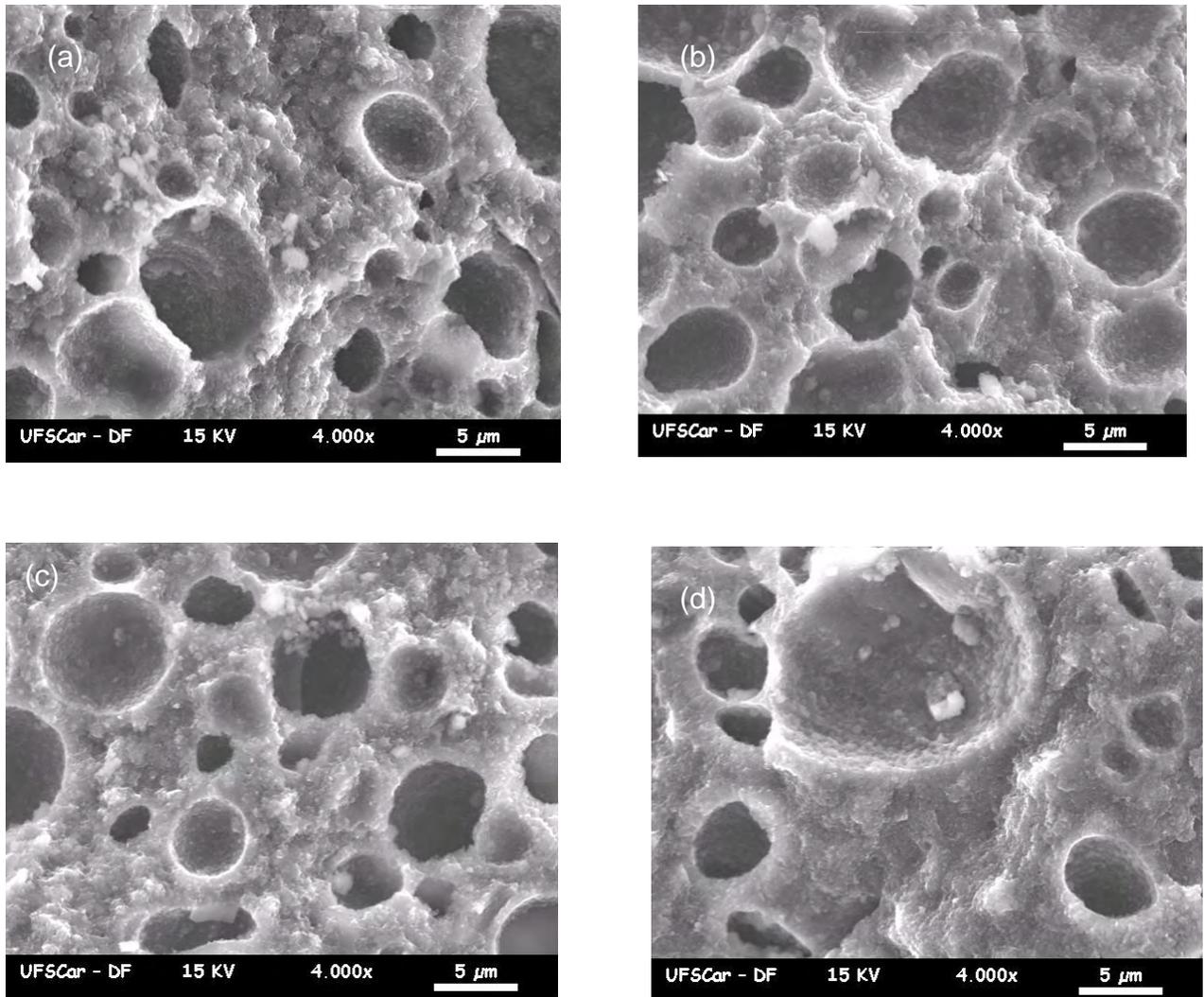


Figura 5.24: MEV com ampliação de 4000x (a)  $\text{MgB}_2$ , (b)  $\text{MgB}_2 + \text{HC}$ , (c)  $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$  e (d)  $\text{MgB}_2 + \text{SiL}$ .

As Figuras 5.25 e 5.26 ilustram as micrografias eletrônicas de varredura, com ampliações de 800x e de 4000x, de partes fraturadas das amostras submetidas a aquecimento até aproximadamente 1050°C durante os ensaios de dilatométrica.

As micrografias da Figura 5.25 evidenciam a densificação das amostras analisadas nas micrografias da Figura 5.23. É possível notar a diminuição dos poros, sobretudo na amostra  $\text{MgB}_2+\text{SiC}$ . As Tabelas 5.4 e 5.5, apresentadas no subitem 5.4 sobre dilatométrica, listam as densidades de massa determinadas para estas amostras antes e depois do ensaio de dilatométrica.

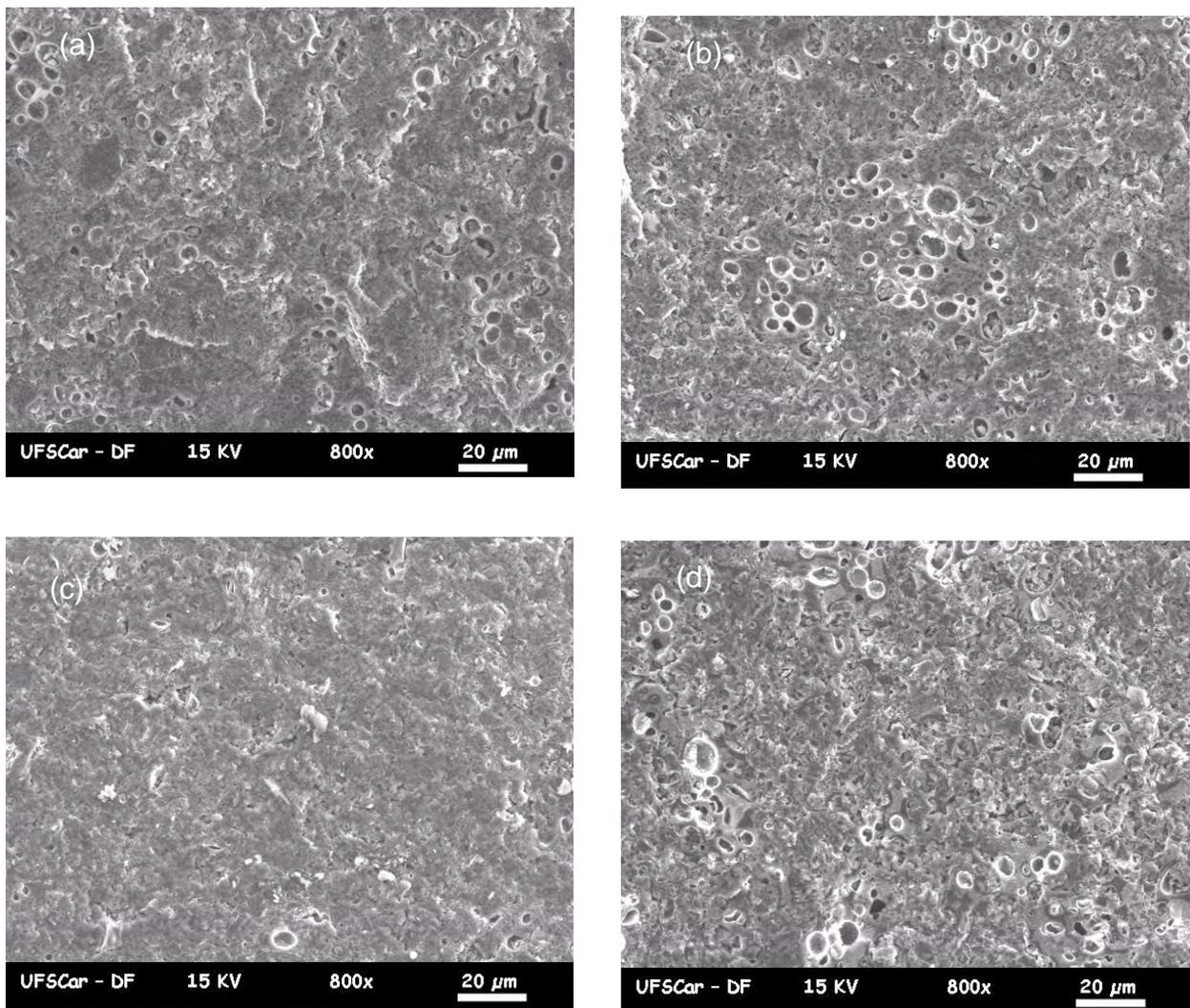


Figura 5.25: MEV com ampliação de 800x (a)  $\text{MgB}_2$ , (b)  $\text{MgB}_2+\text{HC}$ , (c)  $\text{MgB}_2+\text{SiC}$  e (d)  $\text{MgB}_2+\text{SiL}$  após a medida de dilatométrica.

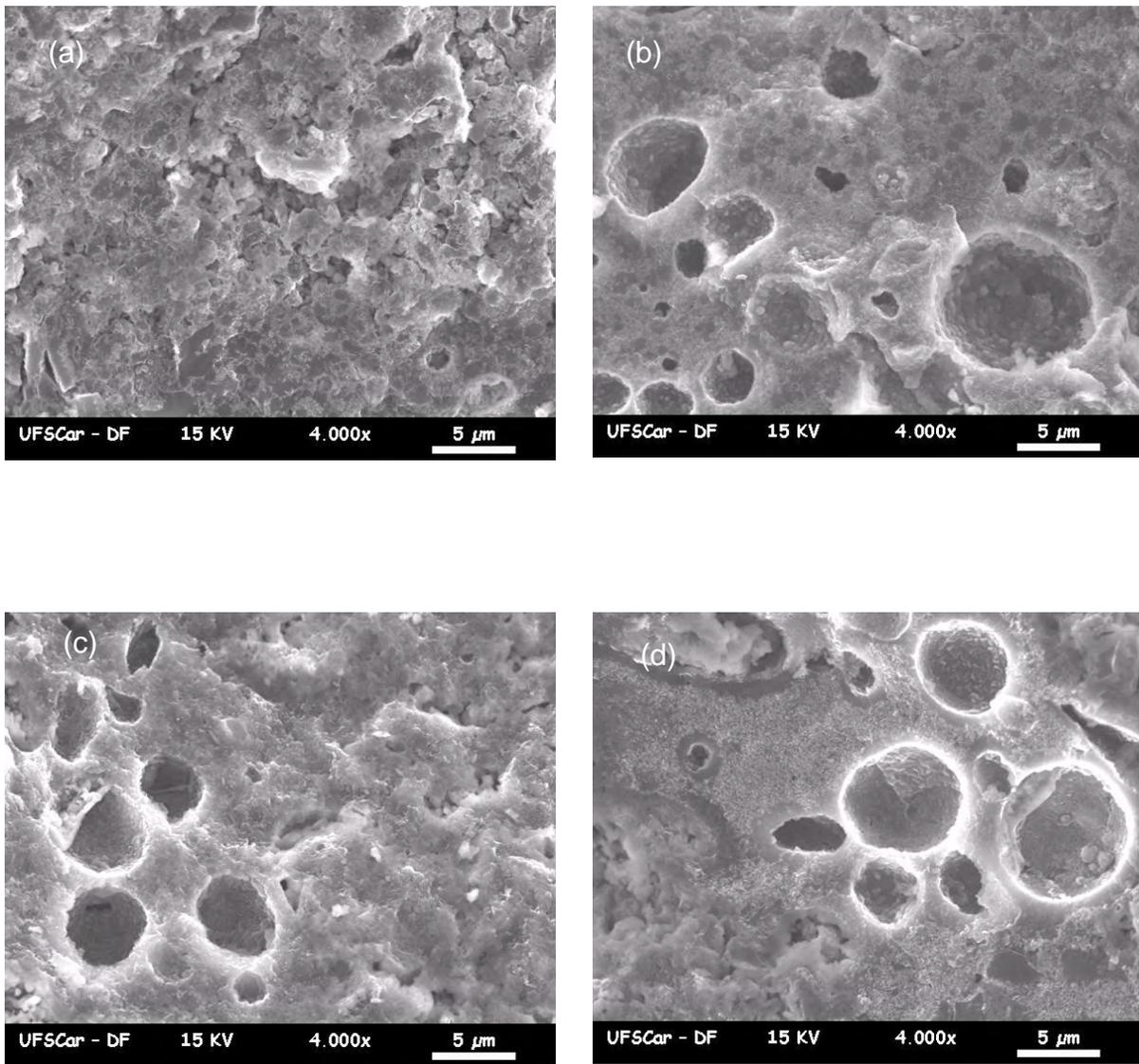


Figura 5.26: MEV com ampliação de 4000x (a) MgB<sub>2</sub>, (b) MgB<sub>2</sub>+HC, (c) MgB<sub>2</sub>+SiC e (d) MgB<sub>2</sub>+SIL após a medida de dilatometria.

## 5.7 MICRODUREZA VICKERS

Os resultados dos ensaios de dureza Vickers encontram-se na Tabela 5.7, juntamente com os valores de densidade aparente mostrados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.7**

*Dados de Microdureza Vickers*

Amostra	Microdureza Vickers (HV)	Densidade* (g.cm <sup>-3</sup> )
MgB <sub>2</sub>	108 ± 9	1,27
MgB <sub>2</sub> +HC	96 ± 4	1,28
MgB <sub>2</sub> +SiC	159 ± 20	1,30
MgB <sub>2</sub> +SIL	110 ± 7	1,35

\* O desvio da densidade calculada atinge cerca de 1%.

Como citado anteriormente no subitem 4.3.6, cada ensaio consistiu de 5 medidas em cada amostra sendo cada uma delas realizada em uma região diferente. A amostra contendo SiC apresentou o maior valor médio de microdureza. Enquanto a pastilha contendo HC mostrou o menor valor.

Ao relacionar a microdureza média encontrada para as amostras à dispersão de cada medida observa-se que a pastilha com SiC apresenta regiões com durezas bastantes diversas (dispersão de 12,6%) indicando uma superfície não uniforme – semelhante à amostra referência - apesar de uma densidade alta, a qual pode estar relacionada à presença de 10% em peso de um material mais denso como o SiC.

As amostras contendo HC e SIL apresentam valores menores de microdureza - próximos do valor encontrado para a amostra referência - porém com dispersões não tão altas (4,2 e 6,4%, respectivamente) o que indica que suas superfícies são mecânicamente mais homogêneas mesmo tendo microdureza menor que aquela com SiC.

A microdureza e a dispersão encontradas para a amostra contendo silicone reforçam o que foi observado nas micrografias apresentadas no ítem 5.6 para esta adição, ou seja, obtem-se um avanço na microestrutura quando a adição de silicone é utilizada.

Os valores médios de microdureza encontrados são condizentes com os valores apresentados na literatura para amostras feitas por este processo (*in situ*). A microdureza Vickers das amostras preparadas por Dancer et al. (2009a) atinge valores entre 35HV e 44HV quando sinterizadas em baixa temperatura, e atinge no máximo 90HV quando tratado a 1100°C. A dependência na temperatura é explicada pela sua relação com a conectividade entre os grãos, onde grãos ligados mais fortemente justificam aumento de resistência à indentação.

Outros ensaios de dureza Vickers na literatura, exibem apenas dados de amostras de MgB<sub>2</sub> com densificação próxima do valor teórico, como as amostras preparadas pelo método HIP, nas quais a dureza é muito maior e pode ficar entre 1700HV e 2800HV (Takano *et al.*, 2001).

## 5.8 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

A determinação da temperatura crítica foi feita a partir de experimentos de resfriamento da amostra sob campo magnético aplicado de 50 Oe (FC, “Field Cooling”). A Figura 5.27 ilustra as curvas para obtenção de  $T_c$  de todas as amostras. No caso daquela contendo hidrocarboneto a magnetização foi multiplicada por 100 a fim de possibilitar a apresentação da sua curva junto com as demais.

De acordo com o gráfico de magnetização da Figura 5.27, as temperaturas de transição,  $T_c$ , das amostras são 38K ( $MgB_2$ ), 37,7K ( $MgB_2+HC$ ), 34,8K ( $MgB_2+SiC$ ) e 37,6K ( $MgB_2+SIL$ ). Tal queda na temperatura crítica pode ser atribuída ao fato de uma parte do dopante ocupar o espaço intergrão do  $MgB_2$  (SINGH *et al.*, 2008). A amostra contendo silicone foi a que apresentou maior resposta diamagnética, seguida da amostra com carbeto de silício.

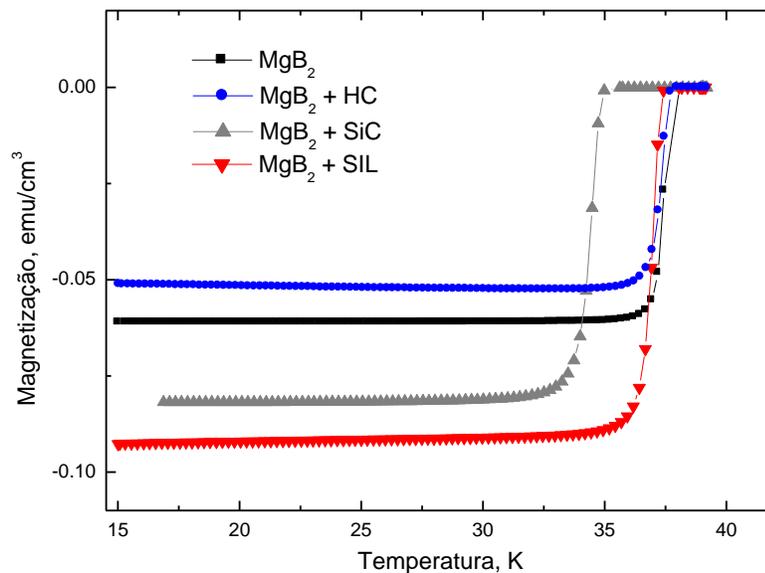


Figura 5.27: Curvas de resfriamento com campo aplicado obtidas para as amostras.

Nas Figuras 5.28 a 5.31 as curvas de histerese à 5K, 20K e 30K são apresentadas para cada uma das amostras.

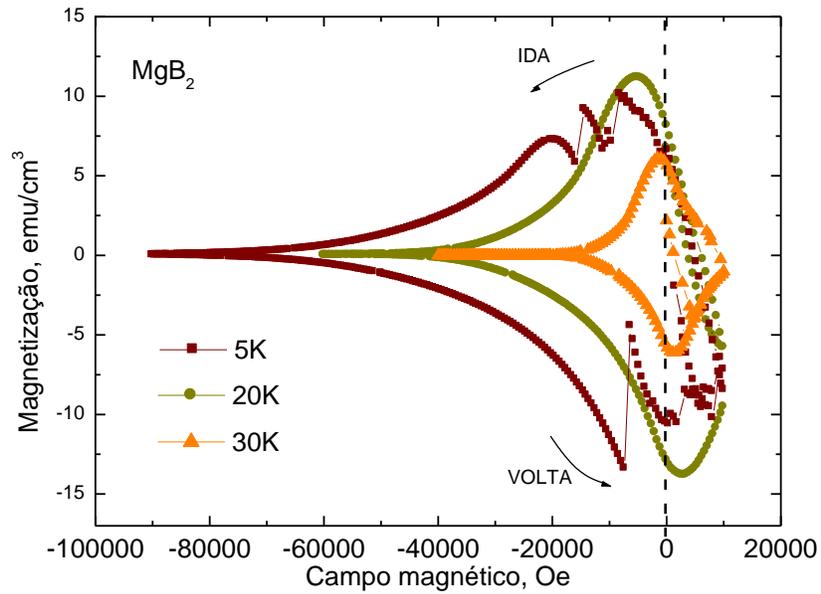


Figura 5. 28: Curvas de histerese da amostra de MgB<sub>2</sub> em 5K, 20K e 30K.

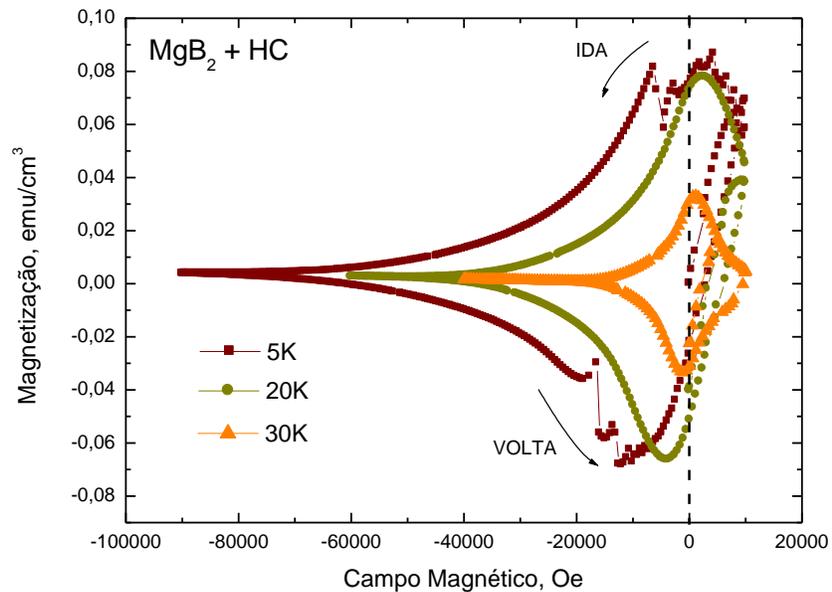


Figura 5.29: Curvas de histerese da amostra de MgB<sub>2</sub>+HC em 5K, 20K e 30K.

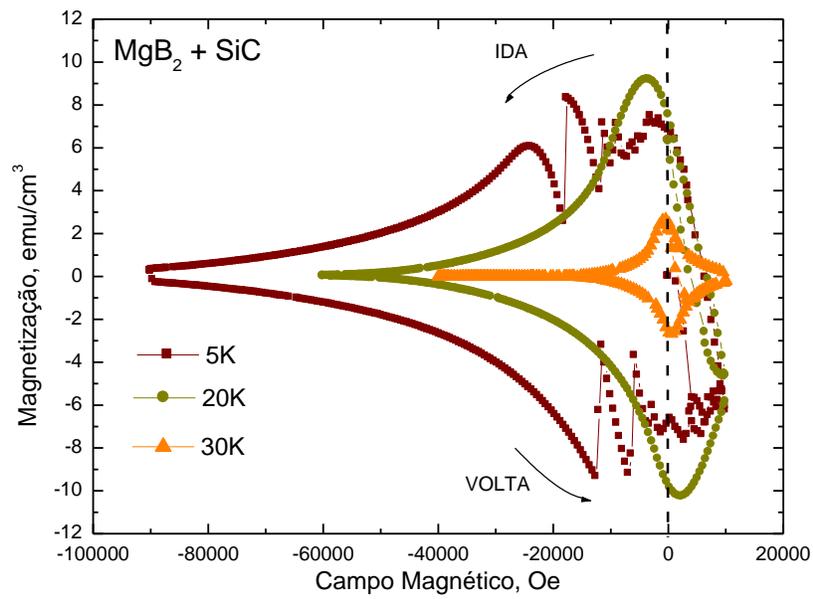


Figura 5.30: Curvas de histerese da amostra de  $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$  em 5K, 20K e 30K.

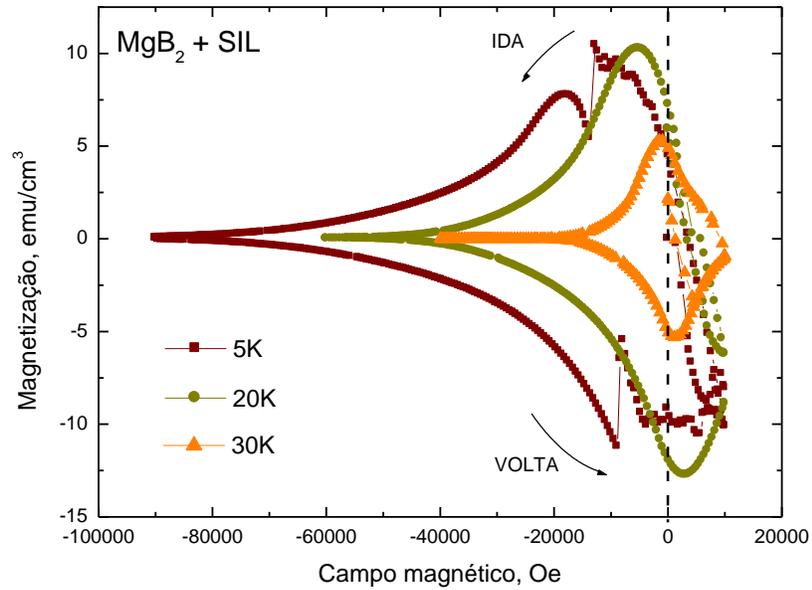


Figura 5.31: Curvas de histerese da amostra de  $\text{MgB}_2 + \text{SiL}$  em 5K, 20K e 30K.

Todas as curvas de histerese feitas a 5K apresentam "flux jumping". Este ocorre devido a impulso térmico durante a medida magnética, o qual causa um decréscimo na densidade de corrente crítica além de permitir que fluxos penetrem no material em um processo de avalanche, isto é, vários "flux jump" seguidos (YANMAZ *et al.*, 2009). Na literatura comenta-se que esse tipo de fenômeno costuma ocorrer para medidas abaixo de 10K (YANMAZ *et al.*, 2009). Segundo Kimishima *et al.* (2007) este fenômeno causa sérios problemas na aplicação do supercondutor. Um deles é esta instabilidade magnetotérmica mudar o estado crítico do supercondutor (ROMERO-SALAZAR *et al.*, 2007).

As Figuras 5.32 e 5.33 ilustram curvas de histereses apresentadas em alguns artigos recentes. Nestes gráficos observa-se que, independente do tipo de processamento utilizado para a obtenção da amostra, é possível observar o "flux jump" para medidas realizadas a 5K, porém é visivelmente diminuída ou eliminada a 20K.

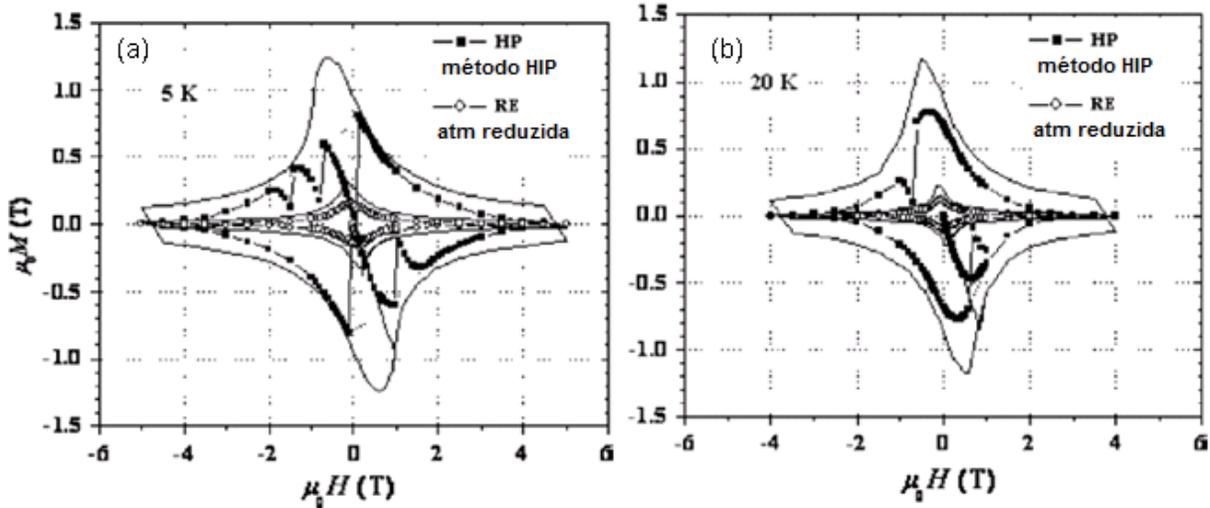


Figura 5.32: Curvas de histerese a (a) 5K e (b) 20K de amostras de  $MgB_2$ . Em ambas figuras o  $MgB_2$  é intitulado RE (sinterizada em atmosfera reduzida) e HP (sinterizada pelo método HIP) (KIMISHIMA *et al.*, 2007).

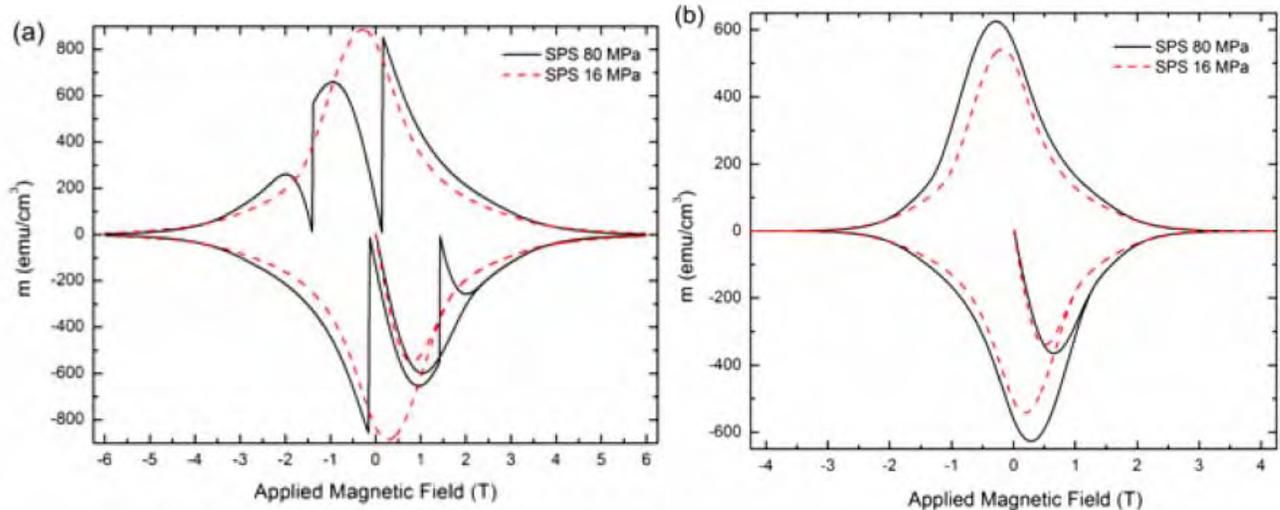


Figura 5.33: Curvas de histerese a (a) 4K e (b) 20K de  $\text{MgB}_2$  sinterizado pelo método Spark plasma utilizando 16 e 80 MPa de pressão uniaxial (DANCER *et al.*, 2009b).

Comparando os gráficos das Figuras 5.28 a 5.31, nota-se que a amostra  $\text{MgB}_2$ +SiC, é a que apresenta menos “flux jump”, em contraste a  $\text{MgB}_2$ +SiC é a que apresenta mais “flux jump”. Segundo Durán *et al.* (2008), a presença de saltos pode estar relacionada à dissipação térmica, movimento das linhas de fluxo e a alta quantidade de defeitos, causando instabilidades térmica e magnética.

Nas figuras acima nota-se que para cada amostra e para cada temperatura é obtido um valor de campo magnético irreversível. O maior campo é sempre atingido na medida feita com a menor temperatura, como ilustra a Figura 2.4. Todas as amostras apresentaram um campo de irreversibilidade em torno de 90kOe para 5K.

Por meio das curvas de histerese foi possível obter as curvas da densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado. Os cálculos foram realizados considerando a equação (31) (LEE *et al.*, 2009). Nestes ensaios a direção do campo aplicado foi mantida ao longo da maior dimensão do paralelogramo.

Nas Figuras 5.34 são apresentados os gráficos de densidade de corrente crítica para cada amostra nas três temperaturas testadas. Todas as curvas apresentaram o comportamento conhecido de queda da densidade de corrente crítica à medida que o campo aplicado cresce, sendo esta queda mais acentuada à medida que a temperatura da amostra se aproxima de  $T_c$ .

Ao analisar individualmente cada amostra observa-se que a amostra contendo o hidrocarboneto (+HC) apresentou claramente os mais baixos valores de densidade de corrente crítica, sendo o seu máximo próximo de  $10^3$  A/cm<sup>2</sup> na situação de menor campo aplicado, e quando submetida à 5K. A justificativa para o baixo desempenho da amostra com esta adição pode ser encontrada na baixa proporção da fase supercondutora, embora as análises de DRX tenham indicado igual presença desta fase. As outras amostras apresentaram o valor máximo em baixo campo aplicado de aproximadamente  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>. O que pode eliminar a adição de HC como benéfico para o aperfeiçoamento de  $J_c$  quando utilizado nesta proporção e processado conforme descrito neste trabalho.

Na região de médio campo aplicado (60kOe), para a temperatura de 20K, as amostras dopadas com carbeto de silício (+SiC) e com silicone (+SIL) apresentaram o mesmo desempenho de  $J_c$ , com cerca de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>. No entanto, à 5K, quando submetida a 90kOe, a primeira apresenta um  $J_c$  acima de  $10^3$  A/cm<sup>2</sup> enquanto aquela contendo silicone possui  $J_c$  um pouco abaixo deste valor. Ou seja, a amostra contendo SiC apresenta uma dependência do campo magnético bem mais suave que a amostra contendo silicone.

Segundo Yamada *et al.* (2006) o uso de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, a naftalina C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> e o tiofeno C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S), na proporção de aproximadamente 17% em peso promove mais altas densidades de corrente crítica comparadas ao MgB<sub>2</sub> puro. Porém, em seu trabalho, o processamento utilizado é o método PIT (“Powder In Tube”), executando a reação de MgH<sub>2</sub> e boro *in situ*. Ainda neste trabalho comenta-se que o grau de dopagem efetiva depende da volatilidade do hidrocarboneto adicionado.

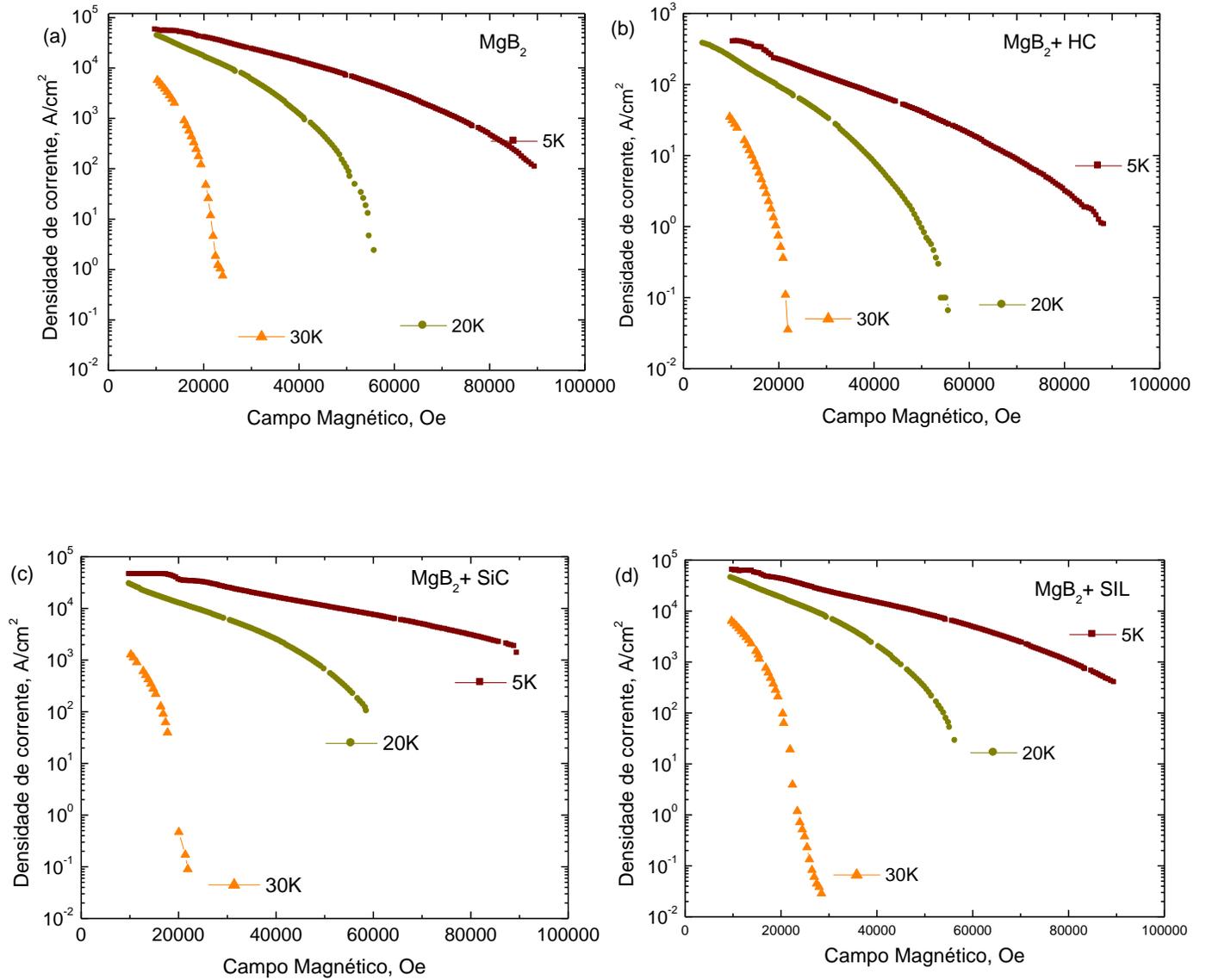


Figura 5.34: Curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado calculadas para as todas as amostras: (a)  $MgB_2$ , (b)  $MgB_2+HC$ , (c)  $MgB_2+SiC$  e (d)  $MgB_2+SiL$ , quando submetidas a 5K, 20K e 30K.

Os valores de densidade de corrente crítica máximo e mínimo observados para cada amostra em cada temperatura estão listados nas Tabelas 5.8 a 5.10.

**Tabela 5.8**

*Limites de densidade de corrente crítica à 5K*

Amostra	J <sub>c</sub> Máximo (A/cm <sup>2</sup> ) (em aprox. 10kOe)	J <sub>c</sub> Mínimo (A/cm <sup>2</sup> ) (em aprox. 90kOe)
MgB <sub>2</sub>	5,7 x 10 <sup>4</sup>	1,0 x 10 <sup>2</sup>
MgB <sub>2</sub> +HC	4,0 x 10 <sup>2</sup>	4,0 x 10 <sup>-1</sup>
MgB <sub>2</sub> +SiC	3,0 x 10 <sup>4</sup>	1,3 x 10 <sup>3</sup>
MgB <sub>2</sub> +SIL	6,4 x 10 <sup>4</sup>	4,0 x 10 <sup>2</sup>

**Tabela 5.9**

*Limites de densidade de corrente crítica à 20K*

Amostra	J <sub>c</sub> Máximo (A/cm <sup>2</sup> ) (em aprox. 10kOe)	J <sub>c</sub> Mínimo (A/cm <sup>2</sup> ) (em aprox. 60kOe)
MgB <sub>2</sub>	4,9 x 10 <sup>4</sup>	9,0 x 10 <sup>-1</sup>
MgB <sub>2</sub> +HC	2,6 x 10 <sup>2</sup>	3,2 x 10 <sup>-2</sup>
MgB <sub>2</sub> +SiC	3,0 x 10 <sup>4</sup>	1,0 x 10 <sup>1</sup>
MgB <sub>2</sub> +SIL	4,5 x 10 <sup>4</sup>	8,0 x 10 <sup>0</sup>

**Tabela 5.10**

*Limites de densidade de corrente crítica à 30K*

Amostra	J <sub>c</sub> Máximo (A/cm <sup>2</sup> ) (em aprox. 10kOe)	J <sub>c</sub> Mínimo (A/cm <sup>2</sup> ) (em aprox. 25kOe p/ MgB <sub>2</sub> e +HC e aprox. 40kOe p/ +SiC e + SIL)
MgB <sub>2</sub>	5,7 x 10 <sup>3</sup>	7,4 x 10 <sup>-1</sup>
MgB <sub>2</sub> +HC	3,5 x 10 <sup>1</sup>	3,2 x 10 <sup>-2</sup>
MgB <sub>2</sub> +SiC	1,3 x 10 <sup>3</sup>	6,0 x 10 <sup>-2</sup>
MgB <sub>2</sub> +SIL	6,6 x 10 <sup>3</sup>	2,8 x 10 <sup>-2</sup>

Os gráficos da Figura 5.35, ilustram as medidas de forma a comparar o desempenho de cada amostra em cada uma das temperaturas.

As curvas obtidas a 5K, com excessão da amostra +HC, estão sobrepostas até cerca de 50kOe. A partir de então se observa uma dependência grande da amostra referência com relação ao campo aplicado, enquanto pouco desta dependência é verificado para +SiC, e uma dependência em grau médio é verificado para a amostra +SIL. Estas curvas, feitas na tempetura mais baixa, indicam que estas adições ampliam o valor de  $J_c$  para campos acima de 50 kOe.

Este diferencial de até 10 vezes superior (+SiC) em relação à referência pode ser atribuído à introdução de defeitos que atuam como novos centros de aprisionamento. No caso da amostra +HC, observa-se que a curva possui um comportamento próximo da referência, porém sofre um deslocamento de duas ordens de grandeza ao longo de toda afaixa de campo magnético aplicado.

À temperatura de 20K as curvas passam a ter uma queda maior em campos mais altos, chegando, em 60 kOe, a ser cerca de 10.000 vezes inferior ao valor de  $J_c$  em campo baixo inicial. Entretanto, a curva do  $MgB_2$ +HC não apresenta a grande queda que as outras amostras apresentam nesta temperatura, sendo que esta na região de campos altos aproxima-se das curvas das outras amostras.

Uma inversão ocorre quando as medidas são realizadas a 30K. Nesta temperatura, o  $MgB_2$ +SIL e a referência apresentam curvas praticamente subrepostas e com os maiores valores de  $J_c$ . A curva da amostra +SiC encontra-se mais abaixo das duas citadas acima, e chega a coincidir com a curva da +HC em campos altos.

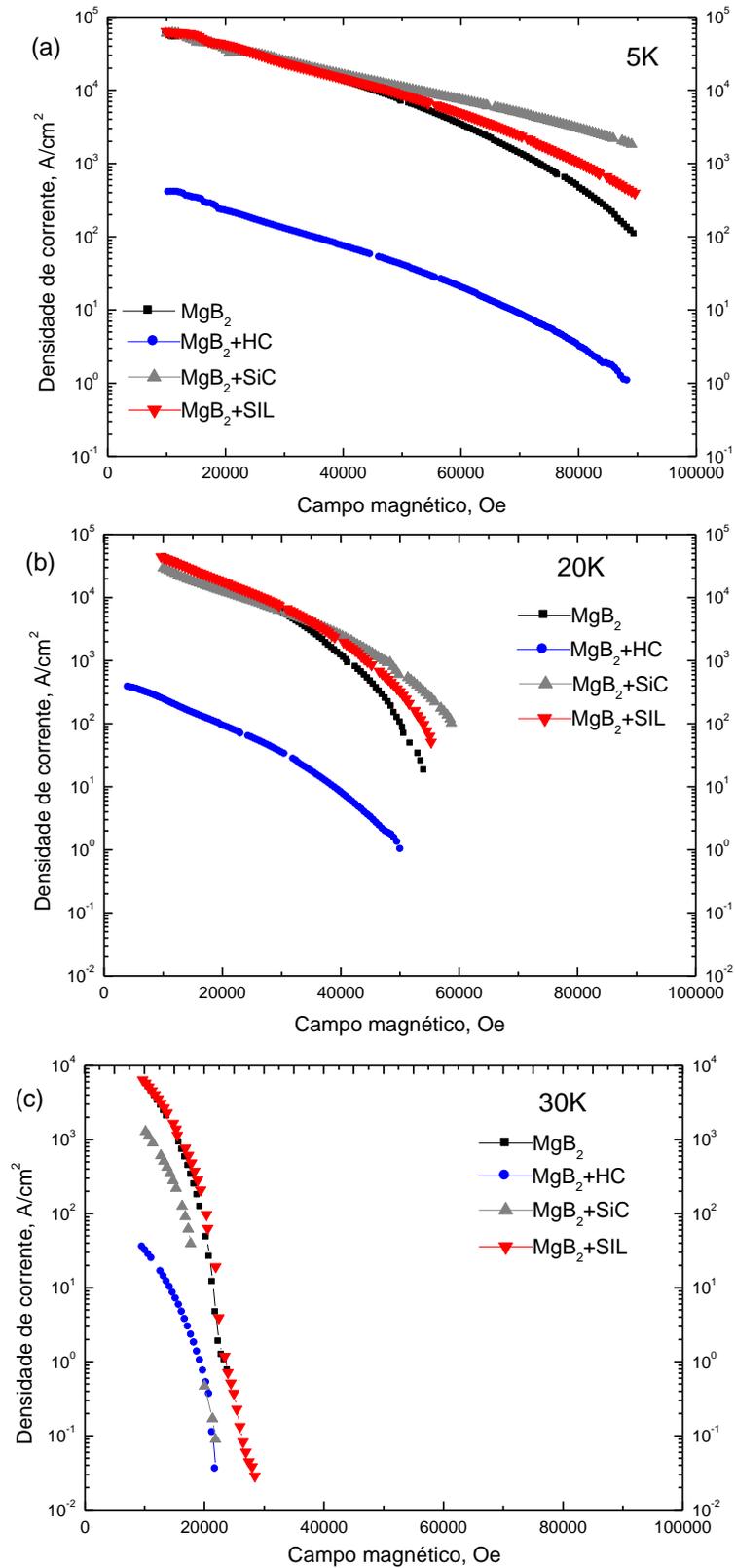


Figura 5.35: Curvas de densidade de corrente crítica calculadas para as amostras submetidas a (a) 5K, (b) 20K e (c) 30K.

A fim de melhor avaliar os dados obtidos serão citados a seguir alguns dos resultados encontrados na literatura, nos quais são estudados dopagens com diferentes compostos de carbono.

Na Figura 5.36 são apresentadas curvas obtidas para o  $\text{MgB}_2$  preparado com (a) adição de 10% em peso de SiC (DOU *et al.*, 2002), e (b) com diversas proporções de silicone (WANG *et al.*, 2007). Estas curvas têm comportamentos semelhantes às curvas mostradas na Figura 5.35, embora os valores máximos encontrados para  $J_c$  no presente trabalho sejam sempre um pouco inferiores ao da literatura citada, o que pode ser explicado por pequenas variações na qualidade ou no processamento da amostra, conforme será observado nas figuras seguintes.

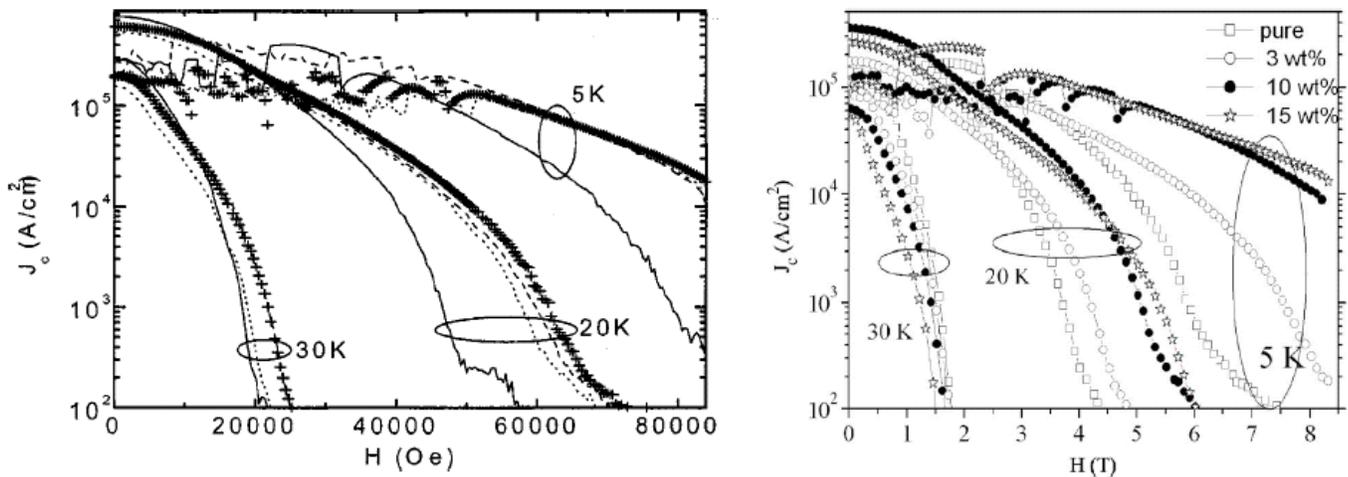


Figura 5.36: (a) Densidade de corrente crítica do  $\text{MgB}_2$  puro (---) e dopado com 10%p. SiC (+) (DOU *et al.*, 2002) e (b)  $\text{MgB}_2$  puro ( $\square$ ) e dopado com 10%p. silicone ( $\bullet$ ) (WANG *et al.*, 2007).

Na Figura 5.37 é possível observar curvas obtidas para amostras de  $\text{MgB}_2$  dopadas com compostos de carbono tais como SiC, benzeno, naftalina, tiofeno (YAMADA *et al.*, 2006), assim como o hidrocarboneto  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  e os nanotubos de carbono (SWCNT – “Single-Wall Carbon Nanotube”) (KUMAKURA *et al.*, 2007).

Em todos os casos observou-se que a densidade de corrente crítica foi aperfeiçoada ao longo de toda a faixa de campo magnético aplicado comparativamente à da amostra pura, embora os valores máximos de  $J_c$  não cheguem a  $10^5 \text{ A/cm}^2$ .

Entretanto, como citado anteriormente, o processamento destas amostras foi diferenciado daquele usado neste trabalho, além da utilização do Mg na forma de  $MgH_2$ .

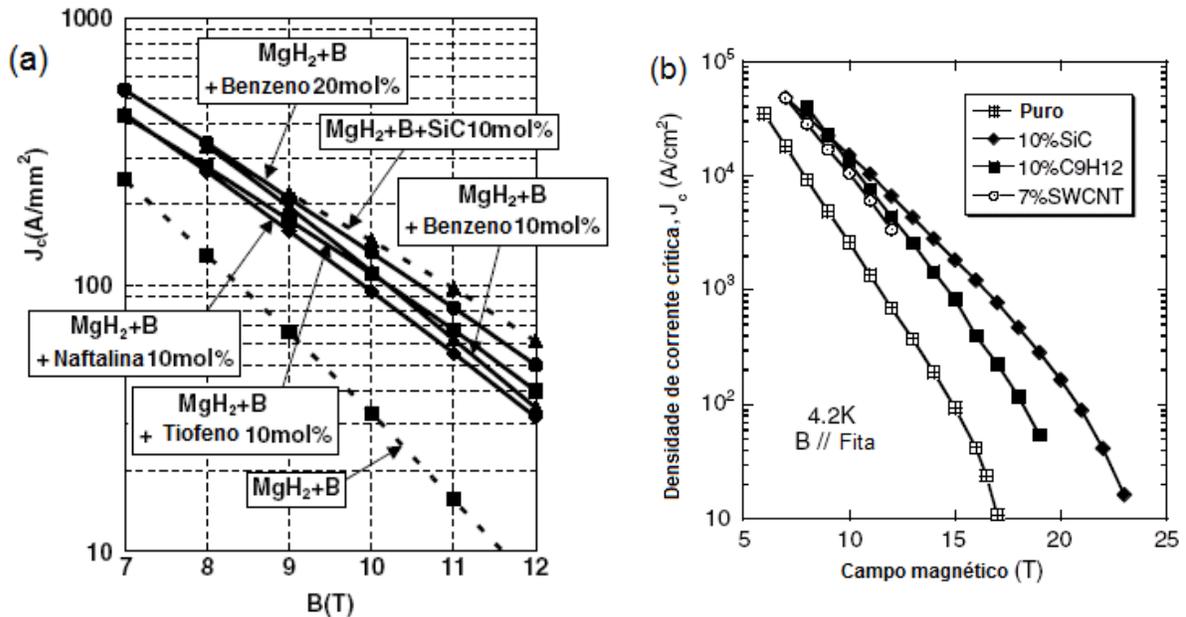


Figura 5.37: (a) Densidade de corrente crítica do  $MgB_2$  puro (produzido a partir de  $MgH_2+B$ ) e dopado com 10%mol SiC, benzeno, naftalina e tiofeno, como indicados na figura (YAMADA *et al.*, 2006) e (b)  $MgB_2$  puro e dopado com 10%mol SiC e  $C_9H_{12}$  e 7%peso. SWCNT (KUMAKURA *et al.*, 2007).

Na Figura 5.37(a) os valores apresentados no eixo são menores, porém a unidade de  $J_c$  está em  $A/mm^2$  e os campos aplicados são acima de 7T.

A Figura 5.38(a) ilustra resultados para amostras de  $MgB_2$  preparadas convencionalmente, exceto para o caso da glicerina, a qual foi misturada com o auxílio de um uma ponta de ultra-som (KIM, Y. J., *et al.*, 2008). Neste caso, a adição de glicerina foi mais benéfica quando o tratamento aplicado foi de 900°C, o que salienta a importância do tratamento adequado a fim de que o dopante tenha o efeito positivo em  $J_c$ .

Na Figura 5.38(b) são mostradas as curvas para amostras preparadas por um processo feito em diversas etapas e com a adição de tolueno, etanol e acetona durante

a mistura em moinho de bolas (XU *et al.*, 2006). Nas medidas a 5K é observado que o tolueno é o meio de moagem mais indicado, porém para medidas a 20K nenhum destes meios introduz mudança positiva na densidade de corrente ou na temperatura crítica da amostra.

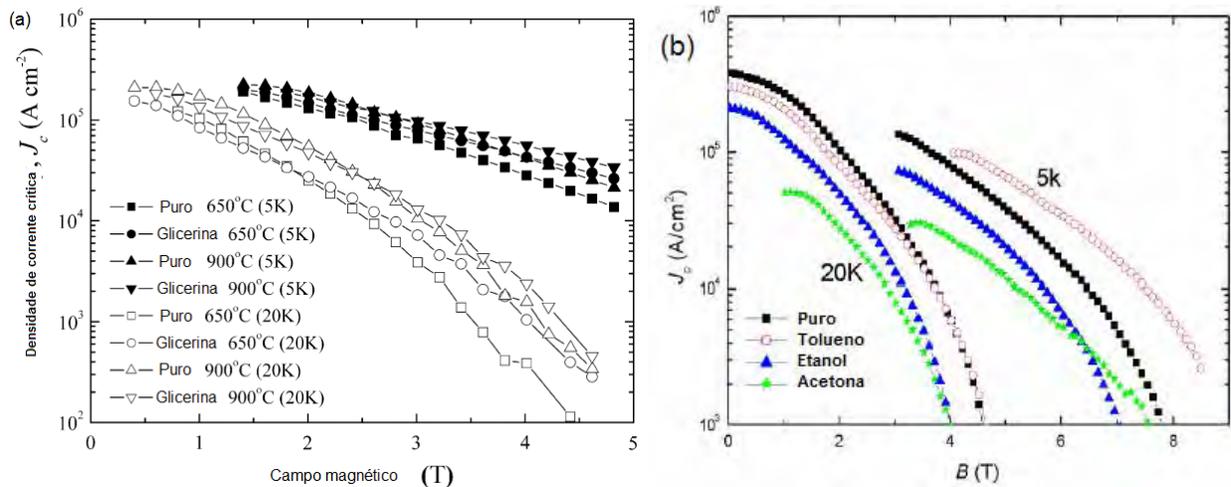


Figura 5.38: (a) Curvas de  $J_c$  do MgB<sub>2</sub> preparado com glicerina e sinterizado a diferentes temperaturas (KIM, Y. J., *et al.*, 2008) e (b) Curvas de  $J_c$  do MgB<sub>2</sub> preparado com tolueno, etanol e acetona. (XU *et al.*, 2006).

A Figura 5.39(a) ilustra pastilhas de MgB<sub>2</sub> dopadas com nano-carbono na proporção de MgB<sub>1,95</sub>C<sub>0,05</sub> e sinterizadas em diferentes temperaturas (LIM, *et al.*, 2009). Nota-se que entre as temperaturas utilizadas a temperatura intermediária de 900°C é a que apresenta os melhores valores de  $J_c$  para a amostra dopada, enfatizando mais uma vez a questão da temperatura de sinterização adequada.

Na Figura 5.39(b), na qual a dopagem é feita com diferentes proporções de breu (carbono amorfo) (LIM *et al.*, 2008), é mostrado desta vez a importância da adequada proporção do dopante. Nestes casos pode-se ainda verificar que cada uma das proporções do dopante pode ser eficiente em diferentes regiões do campo magnético.

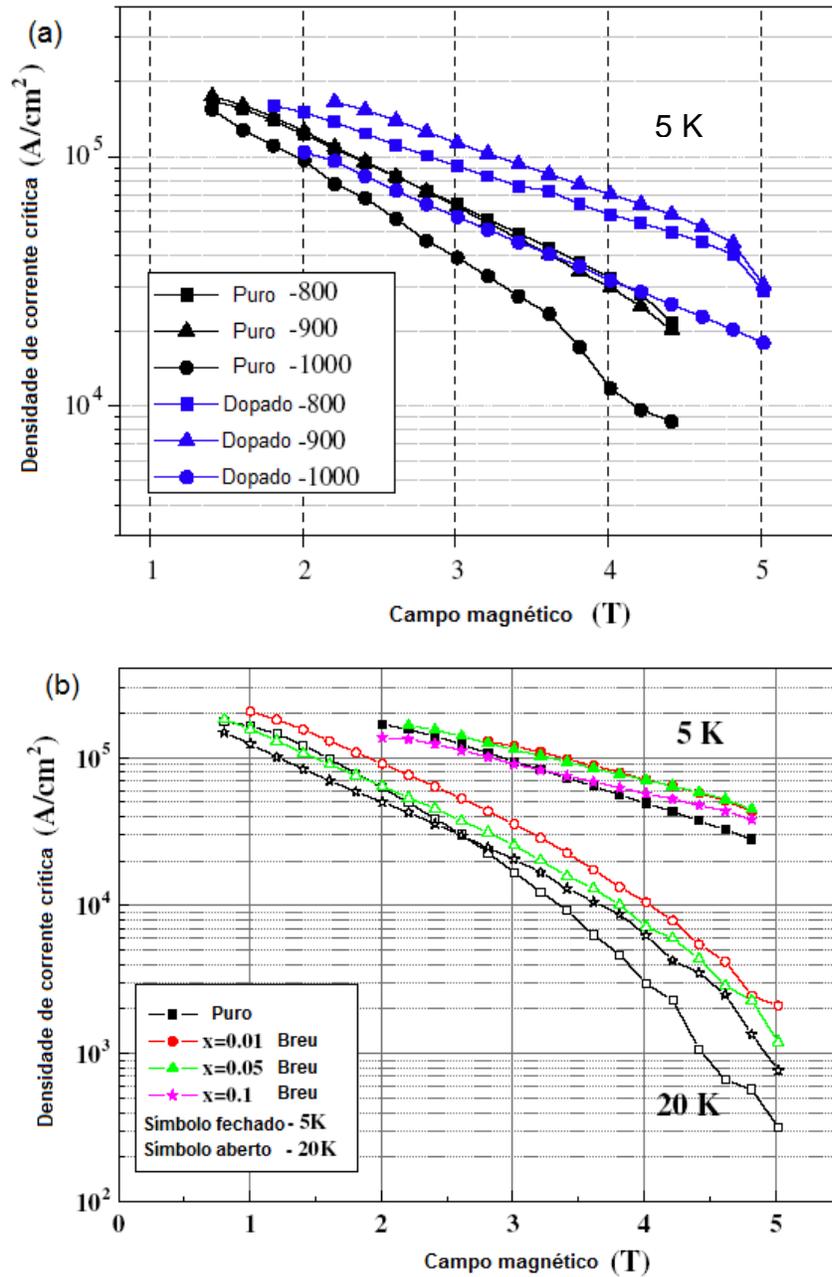


Figura 5.39: Curvas de  $J_c$  do  $MgB_2$  puro e (a) dopado com nano-carbono sinterizados em diferentes temperaturas, submetidos a 5K (LIM, *et al.*, 2009) e (b) dopado com diversas proporções de breu, submetidos a 5K e 20K (LIM *et al.*, 2008).

Como observado nas Figuras 5.36 à 5.39, obtidas a partir da literatura, valores de densidade de corrente crítica de magnetização podem ser maiores que aqueles encontrados para as amostras preparadas neste trabalho. Porém, neste trabalho não foi feito um estudo da otimização da temperatura de sinterização ou da proporção da nova dopagem, além de contarmos com um número restrito de amostras.

Os dados da literatura em geral mostram que a adição de diversos tipos de hidrocarbonetos, e outros compostos de carbono, não resultam em valores de densidade de corrente superiores aos das amostras dopadas com SiC, o melhor dopante testado em baixas temperaturas até o momento. E neste ponto os dados apresentados estão de acordo. A dopagem com óleo de silicone também produz resultados muito bons principalmente em baixos campos aplicados e em temperaturas mais próximas de  $T_c$ .

As medidas de magnetização fornecem informações importantes quanto às propriedades supercondutoras dos materiais. No entanto, a determinação da densidade de corrente crítica por meio de medidas de transporte seria o experimento mais indicado quanto ao desempenho do material como condutor das supercorrentes. Contudo, neste trabalho não foi possível realizar este tipo de medida.

## 6. CONCLUSÃO

---

Neste trabalho pretendeu-se investigar os efeitos da adição do hidrocarboneto  $C_8H_{18}$  na densidade de corrente crítica do diboreto de magnésio. Com a finalidade de comparação foram também preparadas amostras de  $MgB_2$  contendo outros dois tipos de adição: o carbeto de silício (+SiC) e o óleo de silicone (+SIL); além de uma amostra referência preparada apenas com magnésio nanoparticulado e o boro amorfo. A escolha dos compostos foi baseada nos resultados da literatura, os quais apontam o carbeto de silício como uma das adições mais bem sucedidas, seguida do silicone. Diversos outros solventes e derivados do petróleo também são citados na literatura como responsáveis pela otimização da densidade de corrente crítica deste material no estado supercondutor.

As amostras estudadas quanto à adição de compostos de carbono foram preparadas identicamente por meio da mistura dos elementos precursores em almofariz de ágata e o seu tratamento térmico a  $750^\circ C$  (1h) foi aplicado após encapsulamento em tubos de aço inoxidável. Estas foram caracterizadas por diversas técnicas de maneira a conhecer algumas das suas propriedades microestruturais, mecânicas e magnéticas. Utilizando pós extras foram realizadas análises térmicas com finalidade de acompanhar a formação da fase  $MgB_2$  na presença dos compostos adicionados.

Nos parágrafos seguintes serão resumidos algumas das principais informações obtidas por meio das técnicas de caracterização aplicadas.

Através da determinação geométrica do volume avaliou-se a densidade de massa aparente das amostras produzidas. Estas possuem em torno da metade da densidade teórica da fase  $MgB_2$  ( $2,63 \text{ g/cm}^3$ ).

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras após a sinterização mostraram-se similares aos encontrados na literatura. Ou seja, apresentam todos os picos referentes à fase  $MgB_2$ , alguns picos de baixa intensidade referentes à uma

pequena fração de MgO e em função desta carência de Mg, também aparecem alguns traços de  $MgB_4$  ou  $MgB_6$ , que são compostos com maior teor de B.

Nos casos onde a adição foi feita com composto contendo silício verificou-se ainda a presença do  $Mg_2Si$ , que pode atuar como “pinning center”, melhorando a densidade de corrente crítica da amostra. A determinação do tamanho de cristalito por meio da largura à meia altura dos picos citados e da equação de Scherrer mostrou que a adição dos compostos retarda o crescimento dos microcristais de  $MgB_2$ .

As medidas de adsorção de nitrogênio indicaram que a microestrutura destes materiais compreende mesoporos predominantemente entre 250Å a 400Å. Embora, para a amostra +SIL nada se possa afirmar sobre uma faixa de tamanhos predominante.

A área superficial BET indicou valor praticamente idêntico ao da literatura para a amostra referência. Pela observação das curvas de adsorção e desorção (Fig. 5.17) pode-se afirmar que a amostra +SIL possui menos volume poroso que qualquer das outras amostras estudadas. Enquanto a amostra +SiC apresentou a maior área superficial entre as amostras.

As análises térmicas forneceram as faixas de temperatura na qual a formação do  $MgB_2$  se inicia ( $\sim 100^\circ C$  antes da fusão do magnésio) e na qual a sua formação é mais intensa (logo após a fusão do Mg), as quais correspondem às reações sólido-sólido e líquido-sólido, respectivamente, entre o magnésio e o boro. Na análise termo-gravimétrica foi observado também que a formação da fase  $MgB_2$  na etapa antes da fusão do magnésio é acompanhada de grande oxidação (formação de MgO), o que dá origem à formação de fases com excesso de boro ( $MgB_4$  e  $MgB_6$ ) dentro da mesma faixa de temperatura de formação intensa da fase  $MgB_2$ .

As micrografias eletrônicas das superfícies fraturadas ilustraram algumas das informações obtidas pela medida de adsorção de nitrogênio. Por exemplo, a imagem obtida da microestrutura da amostra +SIL coincide com a verificação de amostra com menor porosidade entre todas as estudadas, em contraste com as amostras referência e +SiC. A amostra +HC (Fig. 5.27(b)) apresentou microestrutura intermediária no sentido de que possui um alto volume poroso, porém uma matriz aparentemente mais densa que a da referência e a +SiC.

O valor de microdureza Vickers encontrado para a amostra referência foi maior do que o citado na literatura. A amostra contendo SiC apresentou valor médio ainda maior, porém com grande dispersão, indicando pouca homogeneidade microestrutural.

Quanto às medidas de magnetização, estas forneceram os valores de  $T_C$  das amostras, os quais estão em acordo com a literatura indicando que a adição dos compostos até hoje utilizados sempre resultam na queda da temperatura de transição supercondutora.

As curvas de histerese de magnetização determinadas a 5K mostraram a presença de “flux jump”, indicando haver instabilidade magnetotérmica em baixos campos aplicados.

As curvas de densidade de corrente obtidas pela aplicação da equação (31), via modelo de Bean, indicaram altos valores para as amostras com adição de SiC e SIL, em 5 e 20K e acima de 50kOe. Enquanto que, à 30K verificou-se um deslocamento da curva da amostra contendo SiC para baixo das curvas das amostras referência e contendo silicone. A amostra com adição de HC apresentou o mesmo comportamento para todas as temperaturas de medida (5, 20 e 30K), porém, seus valores de densidade de corrente crítica se apresentam duas ordens de grandeza abaixo das outras.

É importante salientar que a amostra com adição de gasolina azul (hidrocarboneto) apresentou densidades de corrente crítica abaixo da esperada mesmo mostrando uma microestrutura com ausência de poros abaixo de 10 $\mu$ m e matriz aparentemente mais densa.

Embora este estudo de adição de hidrocarboneto não tenha produzido amostras com altos  $J_c$ , em estudo anterior (ROCHA; SANTOS, 2009) sobre pastilhas feitas com magnésio precursor na forma floculada e cujo processamento envolveu duas etapas de tratamento térmico realizadas em 650°C e 900°C, esta adição mostrou produzir propriedades mais interessantes que a pastilha referência.

Na literatura, outros estudos com hidrocarbonetos (XU *et al.*, 2006) (KUMAKURA *et al.*, 2007) mostraram que alguns destes podem aperfeiçoar a densidade de corrente crítica deste material, dependendo da temperatura e do processamento utilizados.

Novos estudos com diferentes processamentos, assim como diferentes proporções do hidrocarboneto  $C_8H_{18}$ , podem trazer diferentes resultados quanto às propriedades supercondutoras.

Vale lembrar ainda que a determinação de  $J_c$  neste trabalho foi baseada em medidas de indução magnética, e que valores e tendências diferentes destas podem ser obtidos em determinações por meio de medidas de transporte.

Com relação ao estudo da densificação do  $MgB_2$  já formado (*ex situ*), este mostrou que o recozimento até aproximadamente  $900^\circ C$  densifica as amostras até próximo de 90% da densidade teórica, sobretudo para o caso da amostra contendo SiC. Entretanto, não foi possível realizar novas medidas de densidade de corrente crítica para determinar se a densificação em tal temperatura foi benéfica às propriedades destas amostras.

## TRABALHOS FUTUROS

Visto que em experimento anterior, a adição de  $C_8H_{18}$ , (ROCHA; SANTOS. 2009) apresentou curva de  $J_c$  superior aos valores obtidos neste trabalho, existe um forte indício de que o recozimento utilizado no trabalho de Rocha e Santos (2009) tenha sido o diferencial para o aperfeiçoamento dos valores de  $J_c$  em comparação a sua amostra referência. Portanto, diferentes processamentos para uma mesma dopagem podem gerar valores de  $J_c$  melhores.

Outro fator também a ser analisado é a proporção do dopante (hidrocarboneto) a ser utilizado, pois neste trabalho foi utilizada apenas a proporção de 10% em peso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRIKOSOV, A. A.; On the magnetic properties of superconductors of the second group. **Sov. Phys. JETP**. vol. 5, p. 1174, 1957. apud PUREUR P. **Estado Sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física, 2001.
- ATKINS, P.W.; **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1997.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHREFFER, J. R. **Phys. Rev.** vol. 108, p. 1175, 1957.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; Characterization of solids in general and catalysts in particular, **American chemical society journal**, v. 73,1951.
- BEAN, C. P.; Magnetization of High-Field Superconductors. **Rev. Mod. Phys.** vol. 36, p. 31, 1964.
- BRACCINI, V.; NARDELLI, D.; PENCO, R.; GRASSO, G.; Development of *ex situ* processed MgB<sub>2</sub> wires and their applications to magnets. **Physica C**. vol. 456, p. 209, 2007.
- BRUAUNER, S.; DEMIS, L. S.; DEMING W. S.; TELLER E.; **J. Am. Chem. Soc.** vol. 62, p. 1723, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J.; **Am. Chem Soc.** Vol.60, p. 309, 1938. apud LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M.; **Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density**. The Netherlands: Klumer Academic Publishers, 2004.
- BUCKEL, W.; KLEINER, R.; **Superconductivity**, Weinheim: Wiley-Vch, 2004, pg 7
- BUZEA, C.; YAMASHITA, T.; Review of the superconducting properties of MgB<sub>2</sub>, **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 14, p. 115, 2001.
- BUD'KO, S. L.; LAPERTOT, G.;PETROVIC, C.; CUNNINGHAM, C. E.; ANDERSON, N.; CANFIELD, P. C.; Boron isotope effect in superconducting MgB<sub>2</sub>. **Phys. Rev. Lett.** vol. 86, p. 1877, 2001.
- CALLISTER, W. D.; **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- CALLISTER, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- CANFIELD, P. C.; BUD'KO, S. L.; **Supercondutor de baixa temperatura em alta**, SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL, edição 36, 2005. Disponível em: <[http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/supercondutor\\_de\\_baixa\\_temperatura\\_em\\_alta\\_imprimir.html](http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/supercondutor_de_baixa_temperatura_em_alta_imprimir.html)>. Acesso em: 02 nov. 2009.

CIMA, V. A.; **Nova Física**. Um dos efeitos do aumento da energia térmica: Dilatação. <<http://www.novafisica.net/conteudo/cont-2-2.htm>>. Acesso em: 07 jan. 2010.

CFTC – CENTRO DE FÍSICA TEÓRICA E COMPUTACIONAL – UNIVERSIDADE DE LISBOA. **Estados estranhos da matéria: Supercondutividade**. Disponível em: <<http://cftc.cii.fc.ul.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo3/topico1.php>> Acesso em: 04 fev. 2010.

CONDON, J. B.; **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

COOPER, L. N.; Bound electron pairs in a degenerate gas Fermi. **Physical Review**. v.104, p. 1189, 1956

DANCER, C. E. J.; MIKHEENKO, P.; BEVAN, A.; ABELL, J. S.; TODD, R. I.; GROVENOR, C. R. M.; A study of the sintering behavior of magnesium diboride. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 29, p. 1817, 2009a.

DANCER, C. E. J.; PRABHAKARAN, D.; BASOGLU, M.; YANMAZ, E.; YAN, H.; REECE, M.; TODD, R. I.; GROVENOR, C. R. M.; Fabrication and properties of dense ex situ magnesium diboride bulk material synthesized using spark plasma sintering. **Superconductor Science and Technology**, vol. 22, p. 095003, 2009b.

DOU, S. X.; SHCHERBKOVA, O.; YEOH, W. K.; KIM, J. H.; SOLTANIAN, S.; WANG, X. L.; SENATORE, C.; FLUKIGER, R.; DHALLE, M.; HUSNJAK, O.; BABIC, E.; Mechanism of enhancement in electromagnetic properties of MgB<sub>2</sub> by nano SiC doping. **Physical Review Letters**. vol. 98, p. 097002, 2007.

DOU, S. X.; SOLTANIAN, S.; HORVAT, J.; WANG, X. L.; ZHOU, S. H.; IONESCU, M.; LIU, H. K.; MUNROE, M.; TOMSIC, M.; Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB<sub>2</sub> superconductor by nanoparticle SiC doping. **Appl. Phys. Lett.** vol.81, p. 3419, 2002.

DURÁN, A.; VERDÍN, E.; GALVÁN, D. H.; ROMERO-SALAZAR, C.; MORALES, F.; ADEM, E.; RICKARDS, J.; MAPLE, M. B.; ESCUDERO, R.; Magnetic instability in irradiated MgB<sub>2</sub> dense samples. **Journal of Applied Physics**. vol. 104, p. 093917, 2008.

FLINT, Y.; **Essentials of crystallography**. Moscow: Peace publishers, 1964.

GINZBURG, V.L.; LANDAU, L. D., (1950) Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1964. apud DE GENNES, P. G. **Superconductivity of Metals and Alloys**. New York: Addison-Wesley Publishing Co, 1989

GIOLITO, I.; **Apostila de Métodos Termoanalíticos**. IQ/USP, vol. 1 e 2, 1987. apud MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D.; **Análises Térmicas de Materiais**, São Paulo: iEditora, 2002.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.; **Fundamentos de Física 2: Gravitação, ondas e termodinâmica**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.; **Fundamentos de Física 3: Eletromagnetismo**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2003.

HINKS, D. G; CLAUS, H; JORGENSEN, J D; The complex nature of superconductivity in MgB<sub>2</sub> as revealed by the reduced total isotope effect. **Nature**. vol. **411**, p. 457, 2001.

HOSSAIN, M.S. A.; KIM, J. H.; XU, X.; WANG, X. L.; DOU, S. X.; Effect of sintering temperature on structural defects and superconducting properties in MgB<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Physics**. vol. 97, p. 012066, 2008.

HTS Triax Superconducting Cable, **Superconductivity**. Disponível em: < <http://www.supercables.com/superconductivity.html>>. Acesso em: 03 nov. 2009.

JIANG, C. N.; NAKANE, T.; KUMAKURA, H.; Pinning enhancement in nano-SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doped MgB<sub>2</sub> tapes: A comparative study. **Physica C**, vol. 436 p. 118, 2006.

JIANG, C. N.; KUMAKURA, H.; Stoichiometry dependence of the critical current density in pure and nano-SC doped MgB<sub>2</sub>/Fe tapes. **Physica C**, vol. 451 p. 71, 2007.

JONES, M E.; MARSH, R. E.; The preparation and structure of magnesium boride, MgB<sub>2</sub>. **J. Am. Chem. Soc.** vol. 76, p. 1434, 1954. Apud MATSUZAWA, H.; TAMAKI, H.; OHASHI, W.; KAKIMOTO, E.; DOHKE, K.; ATOU, T.; FUKUOKA, K.; KIKUCHI, M. KAWASAKI, M.; TAKANO, Y.; Shock wave consolidated MgB<sub>2</sub> bulk samples. **Physica C**. vol. 412-414. P. 619, 2004.

JORGENSEN, J D; HINKS, D G; SHORT, S; Lattice properties of MgB<sub>2</sub> versus temperature and pressure, **Phys. Rev.**, vol. 63, p. 224522, 2001.

KADAM, M. B.; SINHA, B. B.; KALUBARME, R. S.; PAWAR, S. H.; Transformation of MgB<sub>2</sub> powder into superconducting film via electrophoretic deposition technique. **Journal of Alloys and Compounds**. vol. 478, p. 467, 2009.

KARPINSKI, J.; ZHIGADLO, N. D.; KATRYCH, S.; PUZNIAK, R.; ROGACKI, K.; GONNELI, R.; Single crystal of MgB<sub>2</sub>: Synthesis, substitutions and properties. **Physica C**, vol. 456, p. 3-13, 2007.

KETTERSON, J. B.; SONG, S. N. **Superconductivity**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

KIM, D. H.; CHUNG, J-. K.; HWANG, T.J.; KANG, W.N.; CHUNG, K. C.; A possible role of amorphous regions at grain-boundary vertex points as linear defects on flux pinning in MgB<sub>2</sub> films with columnar grain structure. **Physica C**. vol. 469, p. 1950, 2009.

KIM, J. H.; ZHOU, S.; HOSSAIN, M. S. A.; PAN, A. V.; DOU, S. X.; Carbohydrate doping to enhance electromagnetic properties of MgB<sub>2</sub> superconductors. **Applied Physics Letters**, vol. 89, p. 142505, 2006a.

KIM, J. H.; YEOH, W. K.; XU, X.; DOU, S. X.; MUNROE, P.; RINDFLEISCH, M.; TOMSIC, M.; Superconductivity of MgB<sub>2</sub> with embedded multiwall carbon nanotube. **Physica C**, vol. 449, p. 133, 2006b.

KIM, N. K.; TAN, K. S.; JUN, B. -H.; PARK, H. W.; JOO, J.; KIM, C. -J.; Effect of charcoal doping on the superconducting properties of MgB<sub>2</sub> bulk. **Physica C**, vol. 468, p. 1375, 2008.

KIM, Y. J.; JUN, B. -H.; TAN, K. S.; KIM, B. G.; SOHN, J. M.; KIM, C. -J.; Effect of glycerin addition on the superconducting properties of MgB<sub>2</sub>. **Physica C**, vol. 468, p. 1372, 2008.

KIMISHITA, Y.; TAKAMI, S.; OKUDA, T.; UEHARA, M.; KURAMOTO, T.; SUGIYAMA, Y.; Complete flux jump in bulk MgB<sub>2</sub> sintered under high pressure. **Physica C**, vol. 463, p. 281, 2007.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E.; **X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials**, New York: John Wiley and Sons, 1974.

KORTUS, J.; DOLGOV, O. V.; KREMER, R. K.; GOLUBOV, A. A.; Band filling and interband scattering effects in MgB<sub>2</sub>: Carbon versus aluminum doping. **Phys. Rev. Lett.** vol. 94, p. 027002, 2005.

KOVÁČ, P.; HUSEK, I.; MELISEK, T.; GROVENOR, C. R. M.; HAIGH, S.; JONES, H.; Improvement of the current carrying capability of ex situ MgB<sub>2</sub> wires by normal particles additions. **Supercond. Sci. Technol.** vol. 17, p. 1225-1230, 2004.

KRESIN, V. Z.; WOLF, S. A. **Fundamentals of Superconductivity**. New York: Plenum Press, 1992.

KUMAKURA, H.; MATSUMOTO, A.; NAKANE, T.; KITAGUCHI, H.; Fabrication and properties of powder-in-tube-processed MgB<sub>2</sub> tape conductors. **Physica C**, vol. 456, p. 196, 2007.

LEE, J. H.; SHIN, S. Y.; KIM, C. -J.; PARK, H. W.; Superconducting properties of MgB<sub>2</sub> prepared from attrition ball-milled boron powder. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 476, p. 919, 2009.

LIM, J. H.; KIM, K. T.; PARK, E. C.; LEE, C. M.; SHIM, J. H.; JOO, J.; KANG, W. N.; KIM, C.; Effect of carbon black doping on the microstructure and critical properties of MgB<sub>2</sub> superconductor. **Physica C**, vol. 468, p. 1379, 2008.

LIM, J. H.; SHIM, J. H.; CHOI, J. H.; PARK, J. H.; KIM, W.; JOO, J.; KIM, C. –J.; Effects of nano-carbon doping and sintering temperature on microstructure and properties of MgB<sub>2</sub>. **Physica C**, vol. 469, p. 1182, 2009.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; **Power Surface Area and Porosity**. London: Chapman and Hall, 1991.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M.; **Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density**. The Netherlands: Klumer Academic Publishers, 2004.

MALISKA, A. M.; **Laboratório de Caracterização Microestrutural: Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: <[http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf)>. Acesso em: 21 dez. 2009.

MATSUOKA, H.; WATANABE, Y.; MAEDA, M.; KAWAKAMI, T.; KUBOTA, Y.; Influence of different mixing ratios of Mg and B powder on structural and superconducting properties in MgB<sub>2</sub>. **Physica C**. vol. 469, p. 1189, 2009.

MC MILLAN, W. L.; Transition temperature of strong-coupled superconductors. **Phys. Rev. Lett.** vol. 167, p. 331, 1968. apud BUZEA, C.; YAMASHITA, T.; Review of the superconducting properties of MgB<sub>2</sub>, **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 14, p. 116, 2001.

MICKELSON, W.; CUMINGS, J.; HAN, W. Q.; ZETT1, A.; Effects of cabon doping on superconductivity in magnesium diboride. **Physical Review B**. vol. 65, p. 052505, 2002.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D.; **Análises Térmicas de Materiais**, São Paulo: iEditora, 2002.

NAGAMATSU, J; NAKAGAWA, N; MURANAKA, T; ZENITANI, Y; AKIMITSU, J; Superconductivity at 39K in magnesium diboride, **Nature**, vol. 410, p.63, 2001.

NAGASEKHAR, A.V.; TICK-HON, Y; GUDURU, R.K.; RAMAKANTH, K.S.; Multipass equal channel angular extrusion of MgB<sub>2</sub> powder in tubes. **Physica C**, vol. 466, p. 174, 2007

ONNES, H. K.; **Laiden Commun.**, 120b, 122b, 124c, 1911.

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

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

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

RIBEIRO, R. A.; BUD'KO, S. L.; PETROVIC, C.; CANFIELD, P. C.; Carbon doping of superconducting magnesium diboride. **Physica C**, vol. 384, p. 227, 2003.

ROCHA, A. L. T.; SANTOS, D. I.; **Investigação comparativa das propriedades supercondutoras do diboreto de magnésio dopado com carbeto de silício, óleo de silicone e gasolina azul**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Univ. Estadual Paulista – Bauru, Brasil, 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, USP, São Carlos, São Paulo, 2001.

RODRIGUES JR, D.; JIANG, J.; ZHU, Y.; VOYLES, P.; LARBALESTIER, D. C.; HELLSTROM, E. E.; Flux pinning optimization of  $MgB_2$  bulk samples prepared using high-energy Ball milling and addition of  $TaB_2$ . **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**. vol. 19, p. 2797, 2009.

ROMERO-SALAZAR, C.; MORALES, F.; ESCUDERO, R.; DURÁN, A.; HERNÁNDEZ-FLORES, O. A.; Flux jumps in hot-isostatic-pressed bulk  $MgB_2$  superconductors: Experiment and theory. **Physical Review B**. vol. 76, p. 104521, 2007.

RUI, X. F.; ZHAO, Y.; XU, Y. Y.; ZHANG, L.; SUN, X. F.; WANG, Y. Z.; ZHANG, H.; Improved flux pinning behavior in bulk  $MgB_2$  achieved by nano- $SiO_2$  addition. **Supercond. Sci. Technol.** vol. 17, p. 689-691, 2004.

SCHERRER, P.; **Gött. Nachr**, vol. 2, p. 98, 1918. apud KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E.; **X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials**, New York: John Wiley and Sons, 1974.

SHCHERBAKOVA, O. V.; SANTOS, D. I.; DOU, S. X.; Effect of Mg-Ga powder addition on the superconducting properties of  $MgB_2$  samples. **Physica C**. vol. 460, p. 583, 2007.

SHI, Q. Z.; LIU, Y. C.; ZHAO, Q.; MA, Z. Q.; Phase formation processo f bulk  $MgB_2$  analysed by differential thermal analysis during sintering. **Journal of alloys and compounds**. vol. 458, p. 553, 2008.

SHIMOYAMA, J; HANAFUSA, K; YAMAMOTO, A; KATSURA, Y; HORII, S; KISHIO, K; KUMAKURA, H; Catalytic effect of silver addition on the low temperature phase formation of  $MgB_2$ . **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 20, p. 307, 2007.

SINGH, K. P.; AWANA, V. P. S.; BALAMURUGAN, S.; SHAHABUDDIN, M.; SINGH, H. K.; HUSAIN, M.; KISHAN, H.; BAUMINGER, E. R.; FELNER, I.; Nano  $Fe_3O_4$  Induced Fluxoid Jumps and Low Field Enhanced Critical Current Density in  $MgB_2$  superconductor. **J Supercond Nov Magn**. vol. 21, p. 39, 2008.

SUPERCONDUCTORS, **The history of superconductors**. Disponível em: <<http://www.superconductors.org/History.htm>>. Acesso em: 20 out. 2009.

SUPERCONDUCTORS, **Type 2 Superconductors**. Disponível em: <<http://www.superconductors.org/Type2.htm>>. Acesso em: 04 fev. 2010.

SUPRACONDUCTIVITÉ, **Théorie BCS**. Disponível em: <[http://chabanoiscedric.tripod.com/supra.html#2\)%20Th%C3%A9orie](http://chabanoiscedric.tripod.com/supra.html#2)%20Th%C3%A9orie)> . Acesso em: 20 out. 2009.

TAKANO, Y.; TAKEYA, H.; FUJII, H.; KUMAKURA, H.; HATANO, T.; TOGANO, K.; KITO, H.; IHARA, H.; Superconducting properties of MgB<sub>2</sub> bulk materials prepared by high-pressure sintering. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 78, p. 2914, 2001.

TAVARES, P. M. M. B.; **Filmes finos supercondutores do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O obtidos por deposição química de vapores organometálicos assistida por aerossol**. Tese de doutorado. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro Vila Real, Portugal, 2000.

TERZIOGLU, C.; VARILCI, A.; BELENLI, I.; Investigation of effect of annealing temperature on mechanical properties of MgB<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 478, p. 836, 2009.

THE OPEN UNIVERSITY, England & Wales (UK) **Superconduvity: Properties of Superconductors**. Disponível em: <<http://openlearn.open.ac.uk/mod/resource/view.php?id=192980>>. Acesso em: 16 out. 2009.

TOMSIC, M.; RINDFLEISCH, M.; YUE, J.; MCFADDEN, K.; DOLL, D.; PHILLIPS, J.; SUMPTION, M. D.; BHATIA, M.; BOHNENSTIEHL, S.; COLLINGS, E. W.; Development of magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) wires and magnets using in situ strand fabrication method. **Physica C**, vol. 456, p. 203, 2007.

WANG, X. L.; ZHOU, S. H.; QIN, M. J.; MUNROE, P. R.; SOLTANIAN, S.; LIU, H. K.; DOU, S. X.; Significant enhancement of flux pinning in MgB<sub>2</sub> superconductor through nano-Si addition. **Physica C**, vol. 385, p. 461, 2003.

WEAST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H.; **Handbook of Chemistry and Physics**. Florida: CRC Press, 1987.

WANG, X. L.; CHENG, Z. X.; DOU, S. X.; Silicon oil: A cheap liquid additive for enhancing in-field critical current density in MgB<sub>2</sub> **Appl. Phys. Lett.** vol. 90, p. 042501, 2007

XU, X; KIM, J H; YEOH, W K; ZHANG, Y; DOU, S X; Improved J<sub>c</sub> of MgB<sub>2</sub> superconductor by ball milling using different media. **Supercond. Sci. Technol.** vol. 19, p. L47, 2006.

YAMADA, H.; HIRAKAWA, M.; KUMAKURA, H.; KITAGUCHI, H.; Effect of aromatic hydrocarbon addition on in situ powder-in-tube processed MgB<sub>2</sub> tapes. **Superconductors Science and Technology**. vol. 19, p. 175, 2006.

YAN, G.; FENG, Y.; FU, B. Q.; LIU, C.F.; ZHANG, P. X.; WU, X. Z.; ZHOU, L.; ZHAO, Y.; PRADHAN, A. K.; Effect of synthesis temperature on density and microstructure of MgB<sub>2</sub> superconductor at ambiente pressure. **Journal of Materials Science**, Vol. 39, p. 4893, 2004.

YAN, S.C.; ZHOU, L.; YAN, G.; LU, Y.F.; Effect of Mg content in precursors on the volume expansion of MgB<sub>2</sub> by two-step reaction method. **Physica C**, vol. 466, p. 96, 2007.

YANG, D.; SUN, H.; LU, H.; GUO, Y.; LI, X.; HU, X.; Experimental study on the oxidation of MgB<sub>2</sub> in air at high temperature. **Supercond. Sci. Technol**. vol. 16, p. 576, 2003.

YANMAZ, E.; SAVASKAN, B.; BASOGLU, M.; TAYLAN KOPARAN, E.; DILLEY, N. R.; GROVENOR, C. R. M.; Complete flux jumping in nano-structured MgB<sub>2</sub> superconductors prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**. vol. 480, p. 203, 2009.

YEOH, W. K.; DOU, S. X.; Enhancement of H<sub>c2</sub> and J<sub>c</sub> by carbon-based chemical doping. **Physica C**. vol. 456, p. 170-179, 2007.

YEOH, W. K.; KIM, J. H.; HORVAT, J.; XU X.; QIN, M. J.; DOU, S. X.; JIANG, C. H.; NAKANE, T.; KUMAKURA, H.; MUNROE, P.; Controlo f nano carbon substitution for enhancing the critical current density in MgB<sub>2</sub>. **Supercond. Sci. Technol**. vol. 19, p. 596-599, 2006

YI, J. H.; KIM, K. T.; JUN, B. -H.; SOHN, J. M.; KIM, B. G.; JOO, J.; KIM, C.-J.; Pore formation in in situ processed MgB<sub>2</sub> superconductors. **Physica C**. vol. 469, p. 1192, 2009.

YONAMINE, A. H.; SANTOS, D. I. DOS; **Estudo comparativo da temperatura de sinterização do supercondutor MgB<sub>2</sub> dopado com SiC**. Projeto de Iniciação Científica (FAPESP 2007/00067-7). Univ. Estadual Paulista – Bauru, Brasil, 2007.

YUAN, G.; XU, X.; WANG, Z.; LU, D.; JIN, X.; Comparison of physcal properties for carbon nanotube doped MgB<sub>2</sub> superconductors synthesized with different process. **Physica C**, vol. 432, p. 257-262, 2005.

ZHANG, X.; WANG, D.; GAO, Z.; WANG, L.; QI, Y.; ZHANG, Z.; MA, Y.; AWAJI, S.; NISHIJIMA, G.; WATANABE, K.; MOSSANG, E.; CHAUD, X.; Doping with a special carbohydrate, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO, to improve the J<sub>c</sub>-B properties of MgB<sub>2</sub> tapes. vol. 23, p. 025024, 2010.

ZHAO, Y.; CHENG, C. H.; RUI, X. F.; ZHANG, H.; MUNROE, P.; ZENG, H. M.; KOSHIZUKA, N.; MURAKAMI, M.; Improved irreversibility behavior and critical current density in MgB<sub>2</sub>-diamond nanocomposites. **Appl. Phys. Lett.** vol. 83, p. 2916, 2003.

ZHITOMIRSKY, M. E.; DAO, V. -H.; Ginzburg-Landau theory of vortices in a multigap superconductor. **Physical Review B**, vol. 69, p. 054508, 2004.

## APÊNDICE – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS

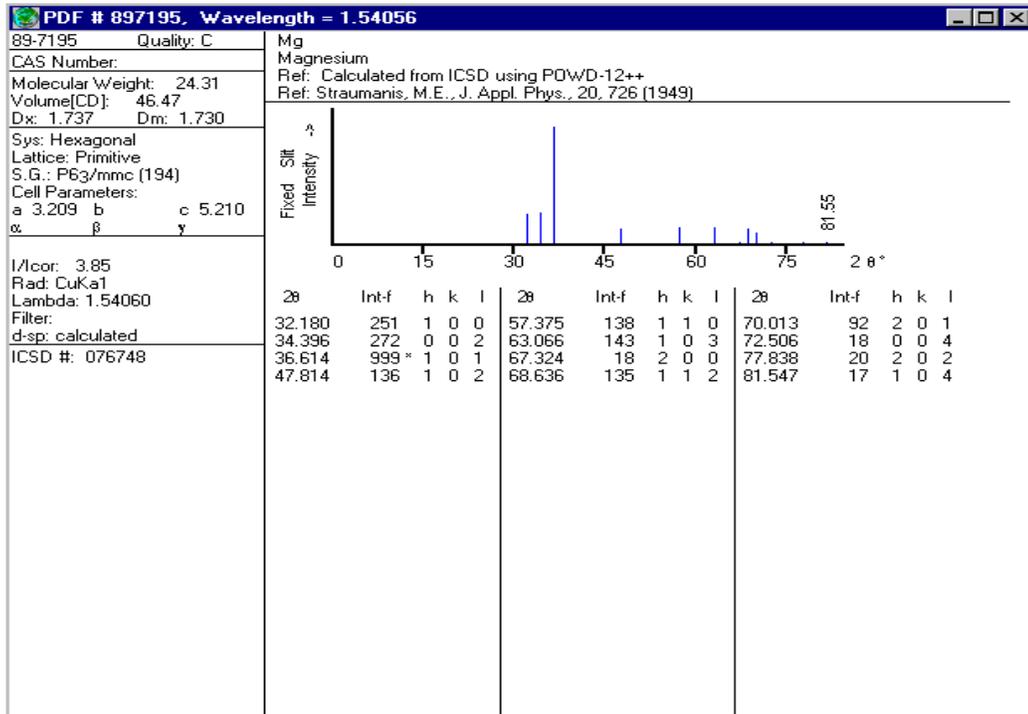


Figura A.1: Ficha cristalográfica do magnésio.

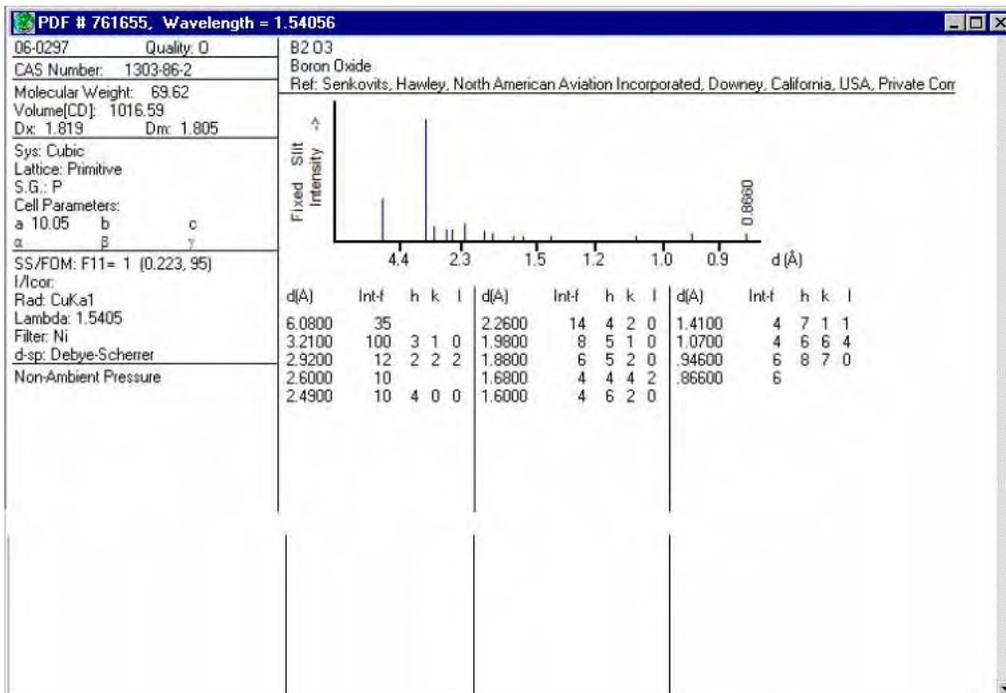


Figura A.2: Ficha cristalográfica do óxido de boro.

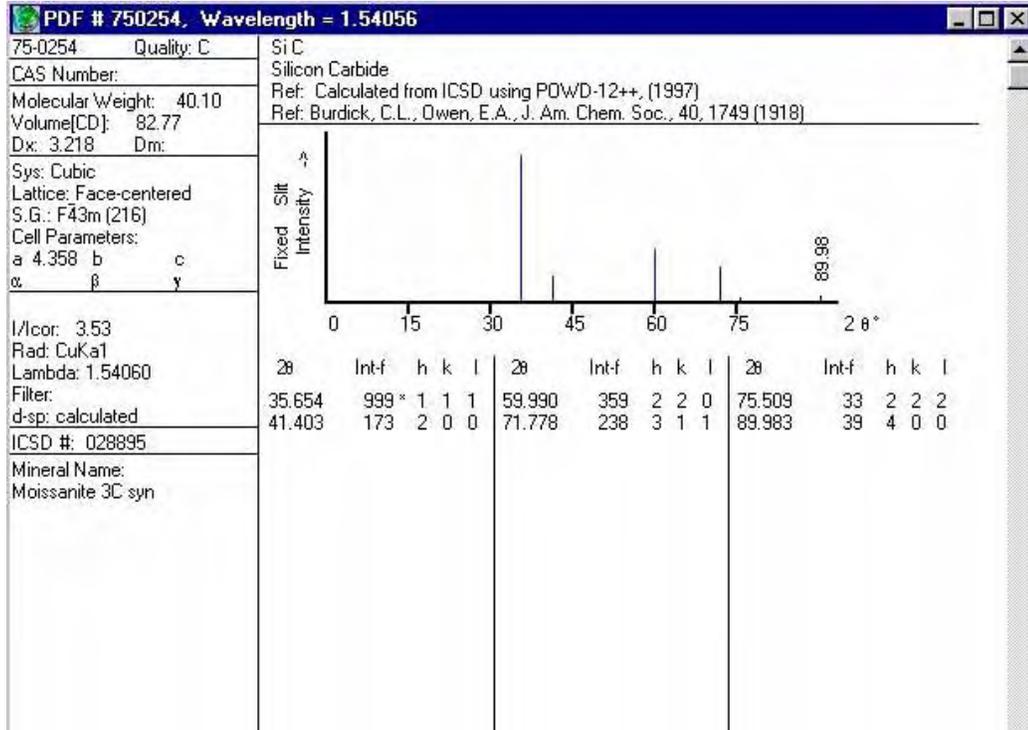
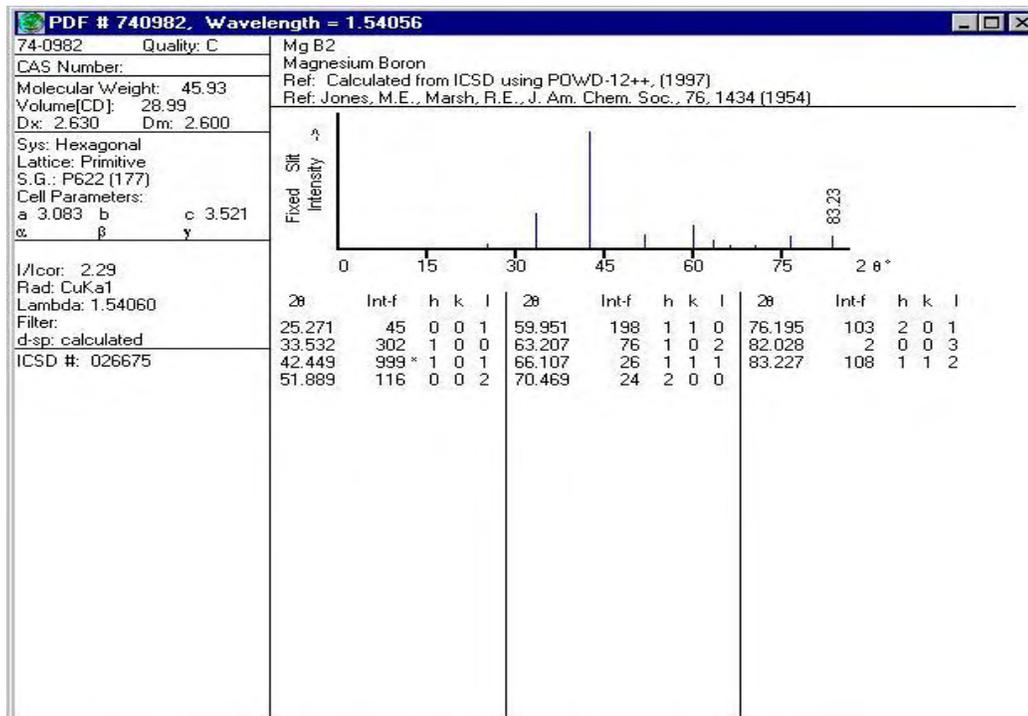


Figura A.3: Ficha cristalográfica do carbeto de silício.

Figura A.4: Ficha cristalográfica do intermetálico MgB<sub>2</sub>.

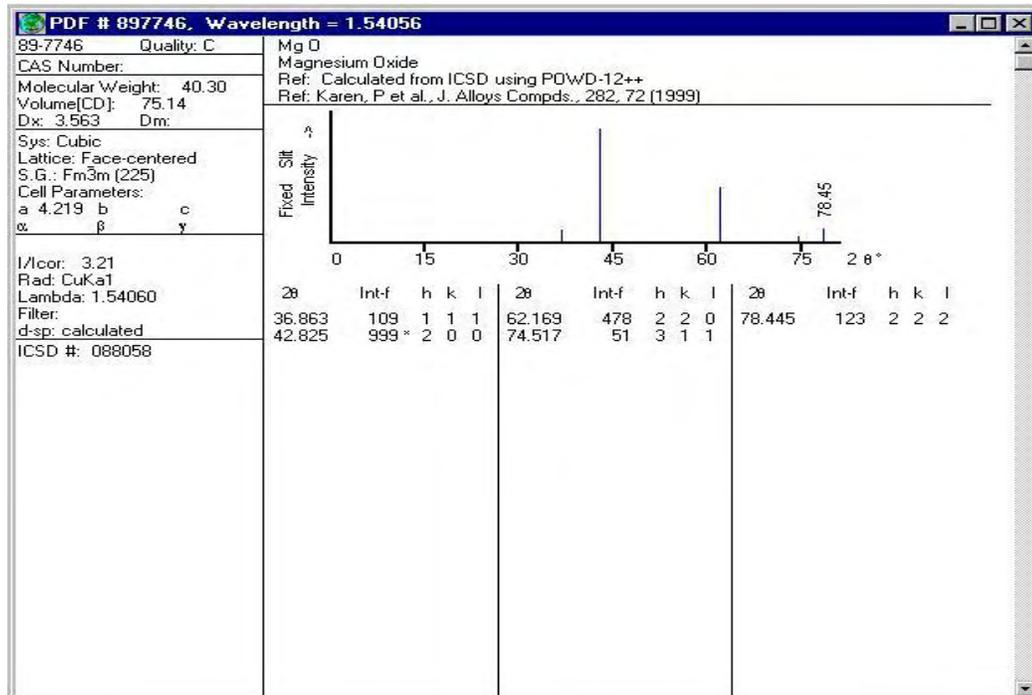


Figura A.5: Ficha cristalográfica do óxido de magnésio.

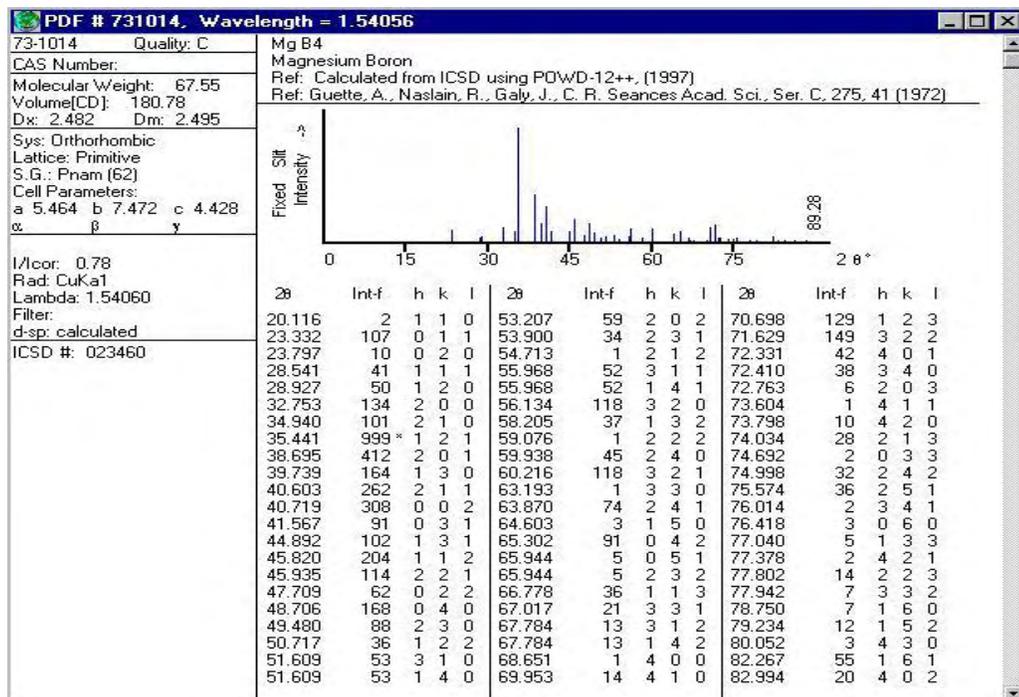
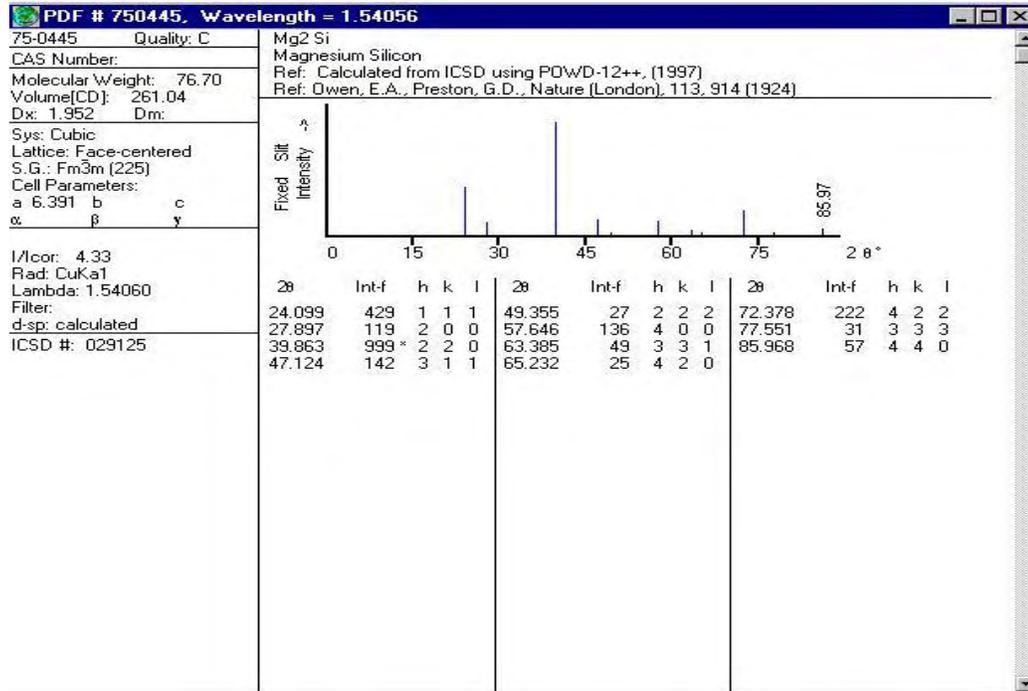
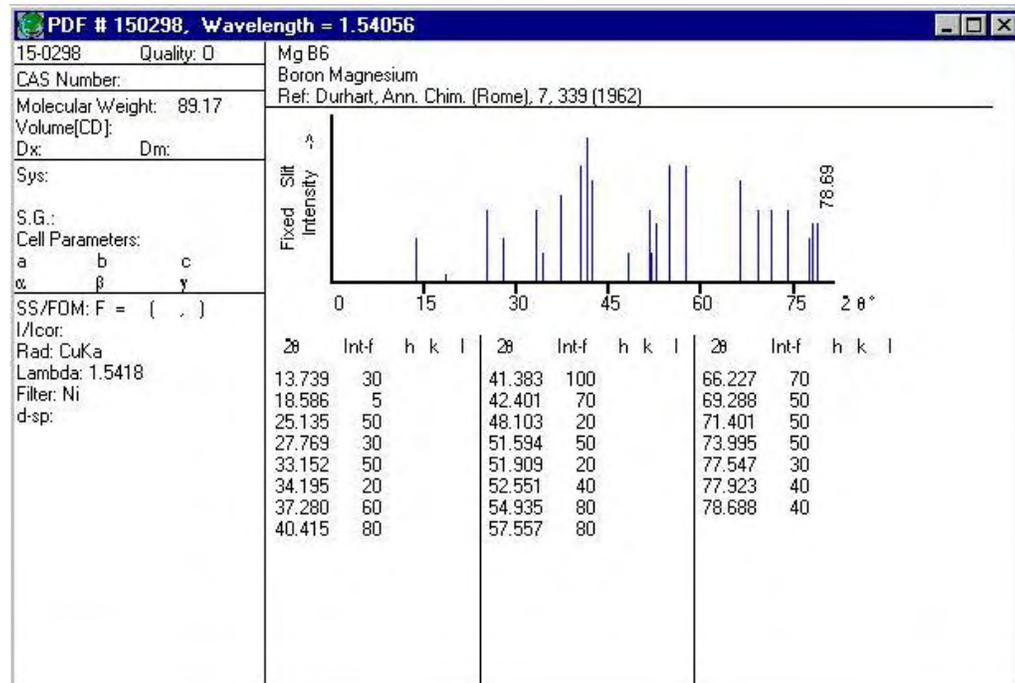
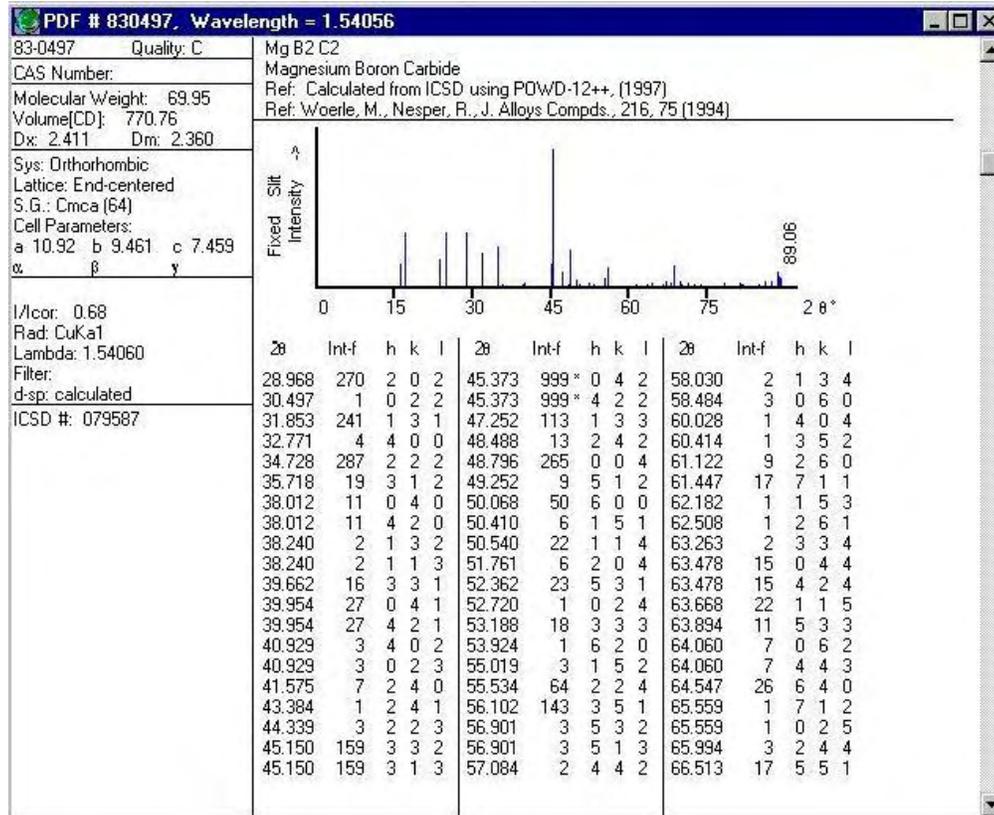
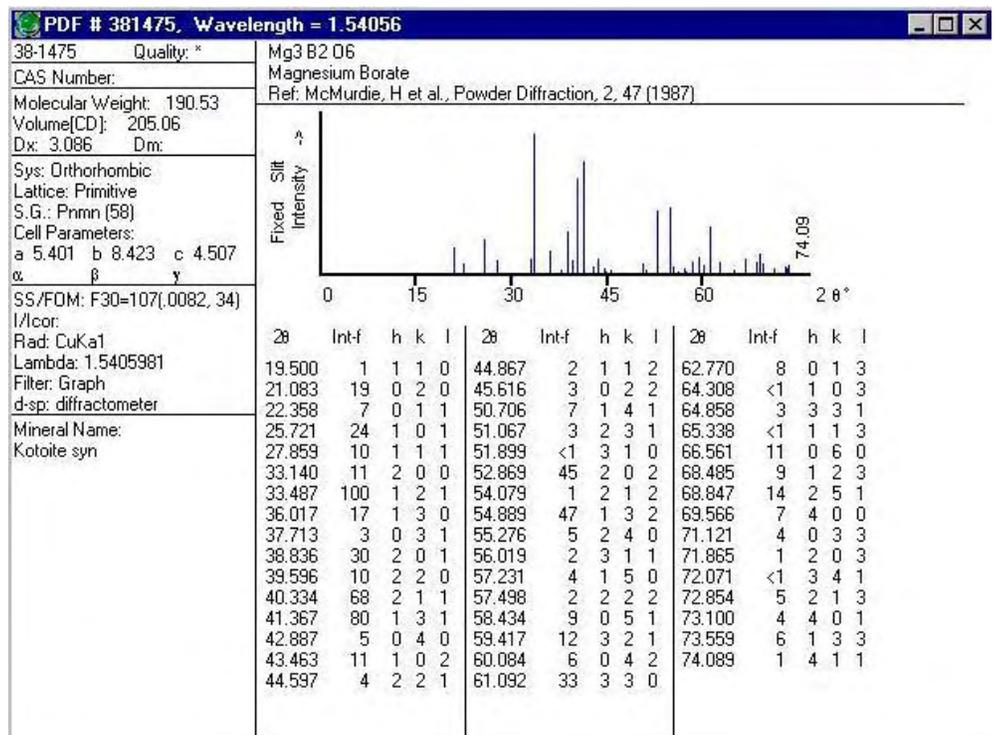


Figura A.6: Ficha cristalográfica do MgB<sub>4</sub>.

Figura A.7: Ficha cristalográfica do Mg<sub>2</sub>Si.Figura A.8: Ficha cristalográfica do MgB<sub>6</sub>.

Figura A.9: Ficha cristalográfica do MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.Figura A.10: Ficha cristalográfica do Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.