

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marcos Ribeiro da Silva

ESTUDO DE PROPRIEDADES ANELÁSTICAS DE MgB₂

Bauru

2009

MARCOS RIBEIRO DA SILVA

ESTUDO DE PROPRIEDADES ANELÁSTICAS DE MgB_2

Dissertação 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 a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru
2009

Silva, Marcos Ribeiro da.
Estudo de Propriedades Anelásticas de MgB_2 / Marcos
Ribeiro da Silva, 2009.
78 f. Il. (CDROM)


Orientador: Carlos Roberto Grandini

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

1. MgB_2 . 2. Espectroscopia mecânica. 3.
Anelasticidade. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.

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

Aos 10 dias do mês de agosto do ano de 2009, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, 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 argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCOS RIBEIRO DA SILVA, intitulado "ESTUDO DE PROPRIEDADES ANELÁSTICAS DE MgB₂". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR

Dedico este trabalho aos meus pais por terem me dado à vida, e o apoio
em todos os momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Maria da Paixão Ribeiro da Silva e José Tranquilino da Silva Neto por sempre me darem amor, amizade e sempre me apoiarem nos meus objetivos de vida.

Ao meu orientador Carlos Roberto Grandini, pela orientação, amizade, pelas broncas nos sábados de manhã, e ter me ensinado grande parte do conhecimento científico que tenho hoje.

A minha namorada Mariani pela amizade, amor, carinho sempre tendo paciência e compreensão nos momentos difíceis.

Ao pessoal da república Tcheca (Júlio, Amauri, Caio, Brunão e Gui) pela amizade, trocas de conhecimentos científicos, e musicais principalmente, e por ser minha família aqui em Bauru.

Ao Prof. Dr Paulo Noronha Lisboa Filho pelas discussões produtivas.

Ao Prof Dr.Durval Rodrigues Junior pela grande ajuda no trabalho.

À Prof^a.Dr^a Dayse Iara dos Santos por ter cedido as amostras para este trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Dalai (o pequeno Lala), Luciano M, Fábio (Gepa), Samira, Renata, Zé, Raul, Thati, Diego, Terlize, Luciano H., Juliana e Rodney pela amizade, trocas de conhecimento, e por terem me ajudado inúmeras vezes com os trabalhos de pesquisa.

Às professoras Bete e Rosa por serem sempre prestativas nas dúvidas da vida e da ciência.

Aos meus amigos da graduação em especial, Marco Maria, Augusto Neto, Neilo, Linlcon, Thiago, Cristiane, Thati, Maycon, Alan, Luís, Marcela e a toda a turma pela amizade e as trocas de idéias.

Aos amigos de Araraquara, Lizandro, Zi, Crica, Jo, Airton, Curumim, Arthur, Renan, Flávia, Lígia, Gabi, e todos que não foram citados pelos bons momentos na cidade natal.

Aos meus amigos da Naumteria pelos ótimos momentos de descontração.

“Se A é o sucesso, então A é igual a X mais Y mais Z. O trabalho é X; Y é o lazer; e Z é manter a boca fechada.”

Albert Einstein

SILVA, M.R. da. **Estudo de propriedades anelásticas de MgB₂**. 2009. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Bauru. 2009.

RESUMO

A descoberta da supercondutividade no MgB₂ (diboreto de magnésio) foi de grande importância para a comunidade de Física do Estado Sólido, pois este material é um dos poucos compostos intermetálicos binários conhecidos atualmente com uma das maiores temperaturas críticas (39 K) para um não óxido e não pertencente à família dos compostos baseados em C₆₀. Por ser um composto granular, é de fundamental importância a compreensão de mecanismos de interação de defeitos e a rede cristalina do material, além de eventuais processos envolvendo os contornos dos grãos que compõem o material. Neste sentido, as medidas de espectroscopia mecânica constituem uma ferramenta bastante poderosa para este estudo, pois por intermédio delas podemos obter importantes informações a respeito de transições de fase e do comportamento de elementos intersticiais, substitucionais, discordâncias, contornos de grãos, difusão, instabilidades e outras imperfeições da rede. Estudos anelásticos em amostras de MgB₂ são bastante escassos, porém, trabalhos recentes em magnésio puro e ligas especiais a base de magnésio mostram a ocorrência de diversos processos de relaxação associados à discordâncias, contornos de grãos e interação entre elementos intersticiais e outras imperfeições da rede. Neste trabalho, as amostras foram preparadas pelo método *powder-in-tube* (PIT) e foram caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por dispersão de energia, resistividade elétrica e magnetização. As medidas de espectroscopia mecânica mostraram espectros bastante complexos, onde foram identificados oito processos de relaxação devido a movimento de discordâncias, interação entre elementos intersticiais e discordâncias, auto-difusão e movimento de contorno de grãos.

Palavras-chave: diboreto magnésio (MgB₂), espectroscopia mecânica, defeitos.

SILVA, M.R. da. **Study of anelastic properties of MgB₂**. 2009. 99p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) - UNESP, Bauru. 2009.

ABSTRACT

The discovery of the superconductivity in the MgB₂ (magnesium diboride) was of great importance for the community of the Solid State Physics, therefore this material is one of few binary intermetallic composites known currently with the one of the biggest critical temperatures (39 K) for a non-oxide and not pertaining to the C₆₀ composites based family. Due its granular composition, it is of great importance the understanding of mechanisms of interaction of defects and the crystalline lattice of the material, beyond eventual processes involving the grains boundaries that compose the material. In this sense, the mechanical spectroscopy measurements constitute a powerful tool for this study, therefore by them we can get important information regarding phase transitions and the behavior of interstitial or substitutional elements, dislocations, grain boundaries, diffusion, instabilities and other imperfections of the lattice. Anelastic studies in MgB₂ samples are very poor, but, recent researches made in pure magnesium and magnesium based alloys shown the occurrence of several relaxation processes associated to dislocations, grain boundaries and interaction of interstitial elements and another lattice imperfections. In this research, the samples were prepared by powder-in-tube (PIT) method and were characterized by density, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, electrical resistivity and magnetization measurements. The mechanical spectroscopy measurements shown sufficiently complex spectra, where were identified eight relaxation processes due to the dislocation motion, interaction between interstitials elements and dislocations, self-diffusion and grain boundaries motion.

Keywords: magnesium diboride (MgB₂), mechanical spectroscopy, defects.

Lista de Figuras

Figura 1 - Curva obtida por H.Kamerlingh Onnes em 1911.....	15
Figura 2 - (a) Trem MAGLEV MLX01 construído em 1997. (b) Imagem de uma secção transversal de um cérebro humano gerado por ressonância magnética nuclear (RMN).....	16
Figura 3 - (a) – Estrutura cristalina do MgB_2 , onde é possível observar a alternância de planos de magnésio e boro ao longo do eixo c [11]. (b) – Cella unitária do diboreto de magnésio com destaque para a Zona de Brillouin e as direções de simetria.....	20
Figura 4 - Difratograma de raios X do MgB_2 sinterizado a 850 °C por duas horas.....	21
Figura 5 – Resistividade elétrica com campo magnético nulo.....	22
Figura 6 – Susceptibilidade magnética do MgB_2 como função da temperatura obtida por FC (field cooling) e ZFC (zero field cooling).....	23
Figura 7 - Susceptibilidade magnética como função da temperatura mostrando o efeito isotópico na T_c	24
Figura 8 – Diagrama vetorial no plano de Argand-Gauss mostrando as relações de fase entre tensão, deformação e flexibilidade complexa. Todo diagrama gira em torno da origem com frequência angular de ω	28
Figura 9 – Unidade de Voigt (modelo dos três parâmetros).(a) e (b) são molas e (c) é um amortecedor.....	31
Figura 10 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação.....	33
Figura 11 – Cristal com estrutura do tipo bamboo. Neste tipo de estrutura os contornos de grãos se encontram alinhados uniaxialmente.....	38

Figura 12 – Espectro anelástico obtido por Kê em amostras de alumínio monocristalino e policristalino.....	39
Figura 13 – A decomposição da curva experimental da amostra NaCl:CaCl ₂ em três picos de Debye, baseado no fato que as componentes do pico possuem meia largura dada pela energia de ativação de 0,7 eV.....	41
Figura 14 – Diagrama do sistema de tratamentos térmicos do Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP de Bauru usado para o recozimento das amostras de MgB ₂	47
Figura 15 – Fotografia do sistema de tratamento térmicos do Laboratório de Relaxação Anelásticas da UNESP de Bauru usado para o recozimento das amostras de MgB ₂	48
Figura 16 – Balança analítica usada para determinar a densidade das amostras.....	50
Figura 17 – Representação da Lei de Bragg.....	52
Figura 18 – Fotografia do difratômetro de raios X usado na realização das medidas.....	53
Figura 19 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas medidas de MEV.....	55
Figura 20 – Fotografia do <i>Physical Property Magnetic System</i> (PPMS); equipamento utilizado nas medidas de resistividade elétrica.....	59
Figura 21 – Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção.....	63
Figura 22 – Fotografia do equipamento usado nas medidas de atrito interno.....	64
Figura 23 – Elementos presentes na atmosfera do tubo antes do recozimento.....	68
Figura 24 – Elementos que foram eliminados durante o recozimento.....	68
Figura 25 – Difratoformas de raios X das amostras tratada termicamente (MB#2) e como recebida (MB#1).....	69
Figura 26 – Refinamento do difratograma de raios X da amostra MB#1.....	70
Figura 27 – Refinamento do difratograma de raios X da amostra MB#2.....	71
Figura 28 – MEV para a amostra MB#1. (a) aumento de 4000x; (b) aumento de 2000x; (c) aumento de 1000x e (d) aumento de 250x.....	73

Figura 29 – MEV para a amostra MB#2. (a) aumento de 4000x; (b) aumento de 2000x; (c) aumento de 1000x e (d) aumento de 250x.....	74
Figura 30 – Resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras de MgB ₂ como recebida (MB#1) e recozida (MB#2).....	76
Figura 31 – Curvas de magnetização para as amostras como recebida (MB#1) e tratada termicamente (MB#2).....	77
Figura 32 – Espectro anelástico da amostra MgB ₂ como recebida (MB#1), medido com frequência de 2,5 Hz.....	78
Figura 33 - Espectros anelásticos da amostra MgB ₂ como recebida (MB#1) para as três frequências utilizadas neste estudo.....	79
Figura 34 – Espectro anelástico da amostra MgB ₂ após o tratamento térmico, medido com frequência de 16 Hz.....	80
Figura 35 – Comparação entre os espectros anelásticos das amostras de MgB ₂ antes (MB#1) e após o tratamento térmico (MB#2), medidos com frequência de 16 Hz.....	81
Figura 36 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o espectro de atrito interno da amostra MB#1, medido com frequência de 16 Hz.....	84
Figura 37 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o espectro de atrito interno da amostra MB#2, medido com frequência de 16 Hz.....	84

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Relaxação devido a contornos de grãos em diferentes metais.....	39
Tabela 2 – Quantificação das fases para as amostras de MgB ₂ utilizadas neste trabalho.....	71
Tabela 3 – Parâmetros de rede da fase MgB ₂ para as amostras de MgB ₂ utilizadas neste trabalho.....	71
Tabela 4 – Parâmetros de rede obtidos para a fase MgO encontrado no difratograma da amostra MB#1.....	72
Tabela 5 - Análise quantitativa de elementos químicos por EDS da amostra MB#1.....	75
Tabela 6 – Parâmetros de relaxação encontrados para a amostra MgB ₂ como recebida.....	86
Tabela 7 – Parâmetros de relaxação encontrados para a amostra MgB ₂ recozida (MB#2).....	86

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. DIBORETO DE MAGNÉSIO	20
3. ANELASTICIDADE: UMA REVISÃO	25
3.1. Funções Respostas Dinâmicas	26
3.2. Vibrações Livres de um Sistema	29
3.3. Modelos Mecânicos	31
3.4. Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico	32
3.5. Efeito da Temperatura no Atrito Interno	33
3.6. A Termodinâmica de Relaxações de Defeitos Pontuais	35
3.7. Relaxação devido a Contornos de Grão	37
3.8. Características dos Espectros de Relaxação	40
3.8.1. Intensidade de Relaxação	41
3.8.2. Tempo de Relaxação	42
3.8.3. Energia de Ativação	44
4. PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1. Preparação das Amostras	46
4.2. Técnicas para a Caracterização das Amostras.....	48
4.2.1. Densidade	49
4.2.2. Difração de Raios X (DRX)	51
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)	54

4.2.4. Resistividade Elétrica	57
4.2.5. Magnetização	59
4.3. Espectroscopia Mecânica	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. Tratamento Térmico.....	67
5.2. Densidade.....	67
5.3. Difração de Raios X (DRX).....	69
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)	72
5.5. Resistividade Elétrica.....	75
5.6. Magnetização.....	76
5.7. Espectroscopia Mecânica.....	78
6. CONCLUSÕES	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
8. REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

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

Quando um supercondutor é resfriado abaixo da temperatura crítica (T_c) e imerso num campo magnético de baixa intensidade, o fluxo magnético que o atravessa é expelido do seu interior. Por este motivo, dizemos que os supercondutores são materiais diamagnéticos perfeitos e este fenômeno associado à supercondutividade é chamado efeito Meissner [2].

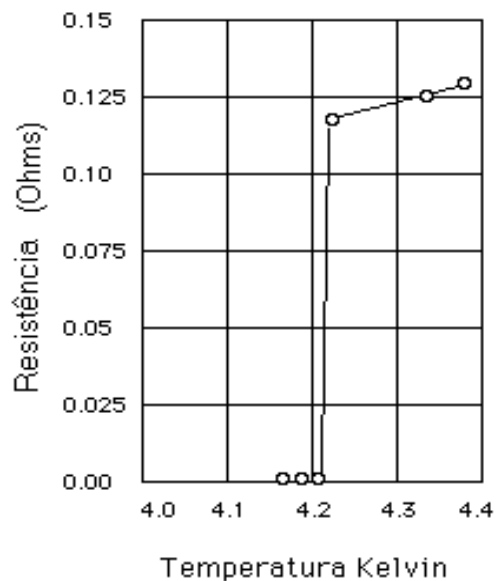


Figura 1 – Curva obtida por H.Kamerlingh Onnes em 1911 [1].

Os supercondutores conhecidos atualmente que apresentam maior temperatura crítica são os cupratos supercondutores. Alguns compostos chegam a apresentar temperaturas críticas em torno de 130 K. Estes compostos cerâmicos possuem inúmeras variáveis termodinâmicas (como temperatura de sinterização do material, taxa de aquecimento, tempo em que o material permanecerá a uma dada temperatura e resfriamento do material) que devem ser consideradas no processamento para que, ao fim da síntese, se possa obter uma amostra de qualidade.

Os supercondutores exibem propriedades peculiares que os fazem materiais promissores para aplicações tecnológicas. Devido ao fato de exibirem resistividade elétrica nula abaixo de uma temperatura característica, os usos de dispositivos supercondutores em aparelhos eletro-eletrônicos possibilitariam a eficiência máxima, fazendo com que toda a energia elétrica fosse aproveitada sem que existissem perdas com o efeito Joule. Além disso, uma aplicação ideal para os supercondutores seria a transmissão de energia elétrica. Outras aplicações fazem uso da propriedade do diamagnetismo perfeito, fazendo destes materiais ferramentas essenciais na produção de altos campos magnéticos, podendo ser usado em aparelhos de ressonância magnética, em trens flutuantes (MAGLEV) e até na detecção de campos magnéticos fracos, como é o caso da detecção de pequenos campos magnéticos gerados pelo corpo, o chamado Biomagnetismo [3]. A Figura 2 ilustra uma imagem gerada por ressonância magnética e o trem MAGLEV MLX01 construído em 1997.

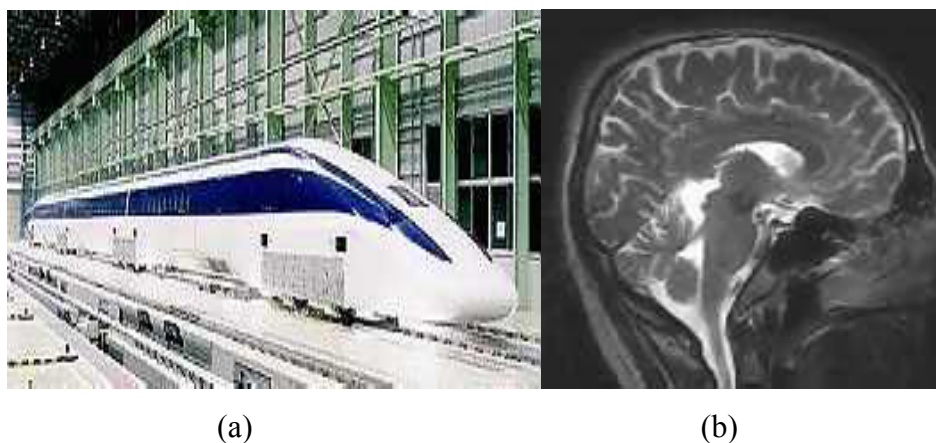


Figura 2 – (a) Trem MAGLEV MLX01 construído em 1997. (b) Imagem de uma seção transversal de um cérebro humano gerado por ressonância magnética nuclear (RMN) [4].

O composto diboreto de magnésio (MgB_2) é conhecido desde a década de 50, porém, suas propriedades supercondutoras ainda eram desconhecidas. Em 2001 Nagamatsu e colaboradores [5] ao pesquisarem semicondutores similares ao CaB_6 , pensaram em substituir o Ca por Mg, devido estes elementos apresentarem propriedades similares já que estão próximos na tabela periódica. Inicialmente, sintetizaram o MgB_2 , um composto intermetálico simples vendido por fornecedores de materiais inorgânicos por aproximadamente três dólares o grama [5]. Ao resfriarem o material, observaram um comportamento supercondutor no material com T_c de aproximadamente 39 K, sendo o composto que exibe maior temperatura

crítica para um não cuprato e compostos pertencentes à família do C_{60} [6]. Este composto se torna um material promissor para aplicações tecnológicas, devido ao seu fácil processamento e suas propriedades, como alta densidade de corrente e grande resistência a campos magnéticos externos, além de ser um composto barato.

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

A condução de corrente elétrica sem que haja perdas resultantes do efeito Joule nos supercondutores do tipo II, é possível devido às características granulares e a grande presença de defeitos no material. As penetrações quantizadas de linhas de fluxo magnético (vórtices) encontram resistência ao movimento nas falhas da rede (devido a existência de um potencial energético). A este efeito se dá o nome de *flux pinning*. Estes vórtices agem de maneira repulsiva, bastando que alguns vórtices sejam fixados por discordâncias, contornos de grão, precipitados e impurezas para que toda a rede seja imobilizada [7].

Contornos de grãos são superfícies que separam os grãos individualmente. O contorno é a uma região estreita cujos átomos não estão devidamente espaçados. Isto quer

dizer que os átomos estão tão juntos em algumas regiões dos contornos de grãos que resulta no aparecimento de uma região de compressão, e em outras regiões estão tão distantes que propiciam uma região de tensão. Este tipo de defeito é de suma importância para o controle das propriedades físicas que o material irá exibir, como por exemplo, se um material for submetido a um tratamento térmico em que os grãos terão seus tamanhos reduzidos, a quantidades de grãos e conseqüentemente os contornos de grãos irão aumentar em número. Este fato pode aumentar a dureza de alguns materiais, já que este tipo de defeito superficial funciona como um centro de barreira de discordâncias, aumentando desta forma a resistência mecânica do material.

As medidas de espectroscopia mecânica se caracterizam como uma importante ferramenta para a obtenção de informações a respeito do comportamento de imperfeições em materiais. É um ensaio não destrutivo que fornece informações importantes sobre a interação destas imperfeições com a rede cristalina do material [8]. Algumas destas imperfeições da rede são as linhas de discordâncias, consideradas defeitos lineares e contornos de grãos, considerados defeitos superficiais. Esses defeitos produzem um comportamento conhecido como anelasticidade, do qual o atrito interno é uma manifestação, por meio de processos de relaxação [9]. Nestes processos, o estado de equilíbrio muda com o tempo sob a ação de uma tensão mecânica externa aplicada. Quando a tensão é removida, o “estado de ordem” é reconstituído. Microscopicamente, o atrito interno pode ser considerado como o resultado da interação entre as distorções locais e vibrações externas aplicadas [10].

Medidas de espectroscopia mecânica em magnésio puro mostraram dois picos de relaxação, um primeiro pico situado na faixa de 373 K e um segundo pico situado na faixa de 503 K. O primeiro pico foi associado ao movimento de discordâncias no plano basal. O segundo pico foi associado com o deslizamento de contornos de grãos do material [11].

Resultados similares foram observados por Hu e colaboradores [11] nas ligas de Mg-Ni, onde foram observados os mesmos picos do magnésio puro. Além disso, foi observado que em Mg puro e na liga Mg-Ni quando submetidos a aquecimentos superiores a 673 K, algumas impurezas se difundem dos contornos de grão para o intergrão, especialmente concentrando-se nas discordâncias. Este fato diminui a intensidade dos picos de relaxação

observados. Picos com o mesmo comportamento foram observados por Hu e colaboradores [12] nas ligas de Mg-Si e nenhum pico foi observado na liga Mg-Si-Al. A ausência de picos é atribuída ao Al, que se concentra tanto nas discordâncias quanto nos contornos de grãos, impedindo que os picos apareçam. Liao e colaboradores [13], encontraram um pico de relaxação por volta de 420 K, medido com frequência de 1 Hz, em ligas de Mg-9Al-Si, com características termicamente ativadas, sendo atribuído à relaxação devido a contornos de grãos do magnésio.

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

Este trabalho tem como principal objetivo estudar as propriedades anelásticas do MgB_2 através de espectroscopia mecânica, já que esta técnica é uma ferramenta sensível para identificar prováveis interações entre imperfeições da rede neste composto. Através do estudo dos espectros anelásticos é possível identificar possíveis mobilidades de defeitos na estrutura cristalina do composto, além de uma caracterização microestrutural bem definida, podendo ser feito um estudo relacionando as propriedades anelásticas do MgB_2 e as possíveis interações elétron-fônon no composto. Desta forma, este estudo é de grande utilidade para investigar os possíveis mecanismos que fazem este composto um material supercondutor.

Para a caracterização da microestrutura da amostra foram efetuadas medidas de difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS). Para analisar as propriedades supercondutoras da amostra foram efetuadas medidas de Resistividade Elétrica e Susceptibilidade Magnética. Estas caracterizações previamente descritas têm como objetivo verificar a qualidade da amostra.

2. DIBORETO DE MAGNÉSIO

O MgB_2 possui cela unitária hexagonal pertencente ao grupo espacial $p6/mmm$ [14], com $a=3,086\text{Å}$ e $c=3,524\text{Å}$, cujos planos de magnésio e boro se alternam um com o outro ao longo do eixo c , como mostrado na figura 3 (a). A figura 3 (b) mostra a cela unitária do diboreto de magnésio ao longo da zona de Brillouin e as direções de simetria.

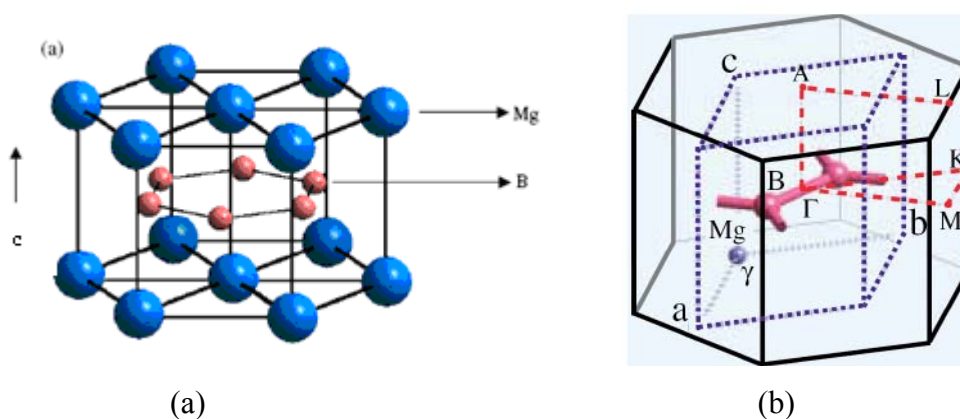


Figura 3 (a) – Estrutura cristalina do MgB_2 , onde é possível observar a alternância de planos de magnésio e boro ao longo do eixo c [11]. **(b)** – Cela unitária do diboreto de magnésio com destaque para a Zona de Brillouin e as direções de simetria [14].

Medidas de difração de raios X mostram a estrutura hexagonal do composto apresentando estrutura do tipo “honeycomb”. A figura 4 mostra três difratogramas de raios X do composto, onde estão presentes os principais picos de difração do MgB_2 , além de picos de Mg e MgO [15]. As amostras denominadas como MB1, MB2, MB3 e MB4 são amostras de MgB_2 sintetizadas com diferentes tamanhos de partículas de magnésio. O tamanho da partícula de Mg aumenta em ordem crescente para as amostras de MB1 a MB4.

O valor da densidade teórica do MgB_2 é de aproximadamente $2,62 \text{ g/cm}^3$ [16], porém o valor da densidade depende fortemente do tipo de processamento que a amostra foi submetida. Por esta razão experimentalmente é possível encontrar valores densidade com uma

grande faixa de erro em relação à densidade teórica. Este fato pode ser explicado pela grande quantidade de defeitos que a amostra pode possuir.

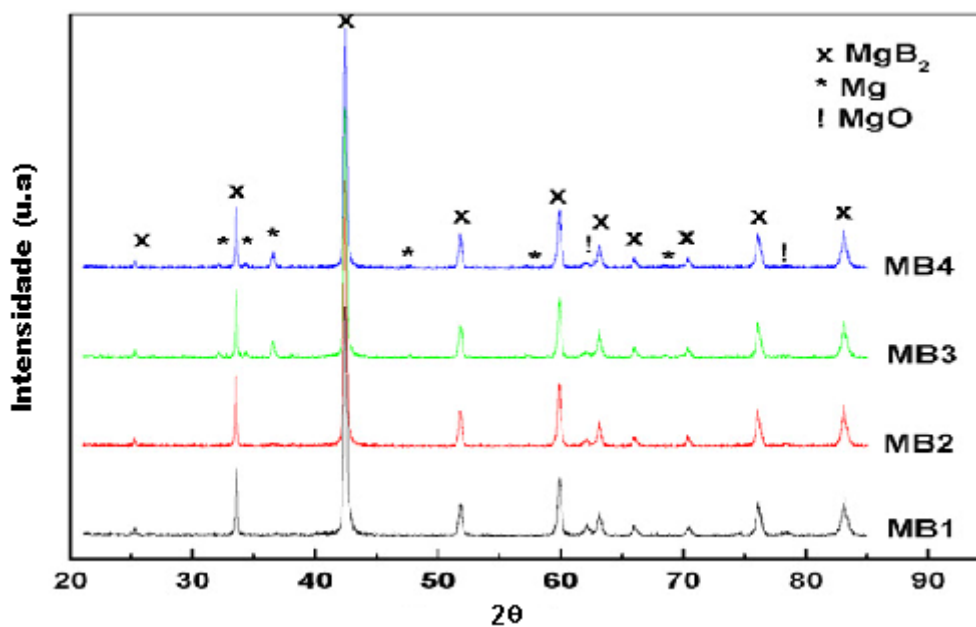


Figura 4 - Difratoograma de raios X do MgB_2 sinterizado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas [15].

O valor da temperatura crítica neste material está acima ou no limite do valor previsto pela teoria BCS, no que diz respeito à interação elétron-fônon. Aparentemente, elétrons com duas bandas de energia estão envolvidos na supercondutividade neste material. A figura 5 mostra a curva de resistividade elétrica encontrada por Nagamatsu e colaboradores [17], onde se observa uma temperatura crítica de aproximadamente 39 K.

Na figura 6 pode se observar o resultado obtido por Nagamatsu e colaboradores [17] para a susceptibilidade magnética do composto MgB_2 . Devido ao efeito Meisner, a amostra se magnetiza na direção oposta ao campo magnético externo aplicado, e por esta razão a susceptibilidade magnética é negativa, já que a razão da magnetização pelo campo magnético é negativa (Diamagnetismo).

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

aproximadamente 7 meV e a banda π que possui caráter tridimensional com energia de gap de aproximadamente 2 meV [14]. As bandas bidimensionais σ formam hibridizações sp^2 dos orbitais 2s e $p_{x,y}$ do boro, e estão parcialmente cheias. Estas bandas de buracos são localizadas nos planos de boro, enquanto a banda tridimensional π é originária do orbital p_z do boro. A banda π contém ambos os elétrons e buracos como portadores de carga [14]. As energias das bandas σ e π são praticamente as mesmas na região central e existe uma probabilidade de transporte de carga entre as bandas σ e π [14]. Os estados eletrônicos no nível de Fermi e o estado normal de condução tem contribuições tanto para a banda covalente 2D σ quanto para a banda metálica 3D π . A banda 2D σ localizada nos planos de boro conjuntamente com a banda 3D π são responsáveis pela supercondutividade no MgB_2 [14].

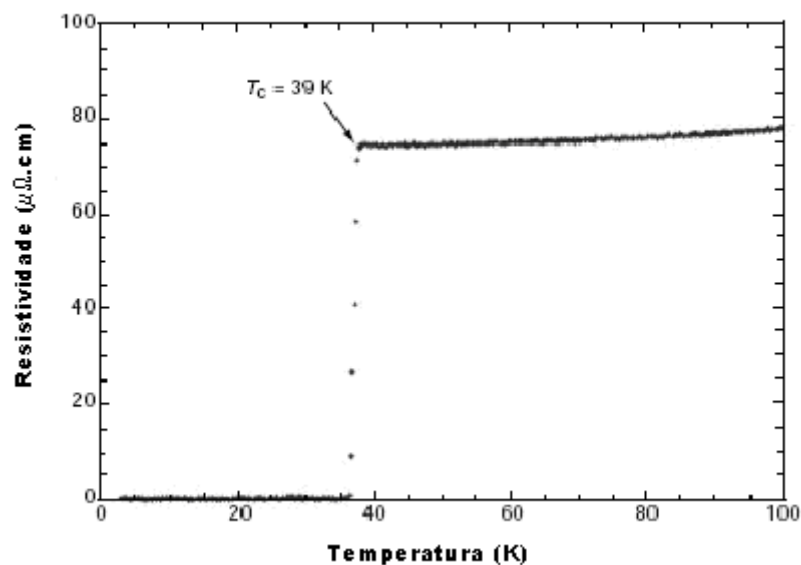


Figura 5 – Resistividade elétrica com campo magnético nulo [17].

Alguns estudos evidenciam o efeito isotópico no MgB_2 . Trocando o isótopo ^{11}B que forma 80% do boro presente na natureza, por ^{10}B , a T_c do composto aumenta em 1K, como mostra a figura 7 [5,18]. Essa dependência isotópica é prevista pela teoria BCS, sendo proporcional a $M^{1/2}$.

É importante salientar que substituições isotópicas de boro são bem mais significantes dos que as de magnésio. O coeficiente do isótopo de boro (α_B) apresenta significância na alteração da T_c do MgB_2 enquanto o coeficiente do isótopo de magnésio (α_{Mg}) é muito pequeno. Hinks *et al.* [19] encontraram valores de 0,3 para α_B e 0,02 para α_{Mg} , resultando em um coeficiente total isotópico de 0,32 para o MgB_2 . Apesar destes resultados estarem de acordo com a teoria BCS, o pequeno valor de α não é previsto pela teoria. O pequeno valor para α é assumido devido à anarmonicidade do modo E_{2g} do boro. No entanto este fato não está completamente desvendado [20].

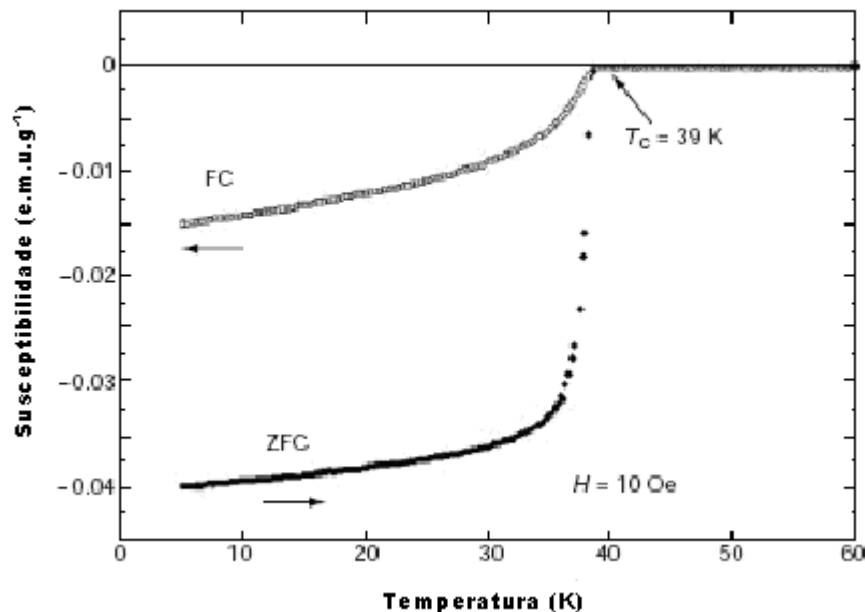


Figura 6 – Susceptibilidade magnética do MgB_2 como função da temperatura obtida por FC (field cooling) e ZFC (zero field cooling) [17].

Cálculos recentes de densidade eletrônica indicam a coexistência de uma ligação covalente forte nos planos de boro e ligações metálicas entre os planos de magnésio e boro. Com base na teoria BCS, a alta temperatura crítica neste material foi atribuída à forte ligação entre estados ressonantes de densidades eletrônicas no nível de Fermi e altas frequências de fônon [14]. Por esta razão a interação elétron-fônon mostra-se um mecanismo de grande relevância para explicar as propriedades supercondutoras neste material.

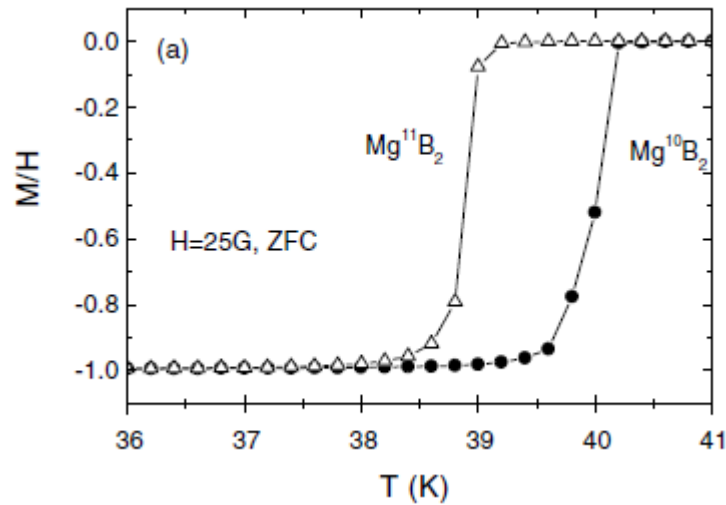


Figura 7 - Susceptibilidade magnética como função da temperatura mostrando o efeito isotópico na T_c [5].

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

3. ANELASTICIDADE: UMA REVISÃO

Para a compreensão de parte deste trabalho, é necessária uma explanação sobre o conceito de anelasticidade. Com o objetivo de expor os conceitos de forma didática e clara, faz-se necessário considerar um sólido perfeitamente elástico, o qual segue a lei de Hooke. Esta lei define a seguinte relação [8,21]:

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

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

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

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

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

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

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

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

mudança na variável externa. Tal ajuste do sistema é conhecido como relaxação. Quando essa variável externa é de natureza mecânica, o fenômeno denomina-se relaxação anelástica. Portanto, o comportamento anelástico pode ser considerado como uma generalização da lei de Hooke, pela qual tensão e deformação são relacionadas com uma dependência temporal [8,21].

3.1 Funções Respostas Dinâmicas

Para obter informações sobre o comportamento de um material em pequenos espaços de tempo, uma tensão (a qual é periódica no tempo), é imposta ao sistema para que seja determinada a fase em que a deformação atrasa-se em relação à tensão. Esse comportamento é descrito com o auxílio de uma notação na forma complexa. Assim a tensão será escrita como [8]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (3)$$

onde: σ_0 é a amplitude da tensão e ω é a frequência angular de vibração.

A condição de linearidade entre tensão e deformação garante que a deformação é periódica com a mesma frequência de oscilação, podendo ser escrita como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \quad (4)$$

onde: ε_0 é a amplitude de deformação e ϕ é o ângulo pelo qual a deformação atrasa-se em relação à tensão (ângulo de perda).

Para o caso anelástico a razão ε / σ é uma quantidade complexa. Esta quantidade é denominada flexibilidade complexa $J^*(\omega)$, e pode ser descrita como:

$$J^*(\omega) = \varepsilon / \sigma \quad (5)$$

onde: $J^*(\omega)$ é a flexibilidade complexa e é dada por:

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - i J_2(\omega) \quad (6)$$

onde: $J_1(\omega) \equiv \varepsilon_1 / \sigma_0$ é a parte real de $J^*(\omega)$ e $J_2(\omega) \equiv \varepsilon_2 / \sigma_0$ é a parte imaginária de $J^*(\omega)$.
 ε_1 e ε_2 são as deformações da parte real e imaginária respectivamente.

Algumas vezes $J_1(\omega)$ é chamada de flexibilidade armazenada e $J_2(\omega)$ de flexibilidade perdida. Por meio do diagrama de Argand-Gauss representando o complexo J^* (mostrado na figura 8), fica claro que as funções $|J|$ e ϕ são dependentes de J_1 e J_2 através das equações:

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \quad (7)$$

$$\tan \phi = J_2 / J_1 \quad (8)$$

Sabendo-se que $J^*(\omega)$ é recíproco de $E^*(\omega)$, então:

$$J^*(\omega) = [E^*(\omega)]^{-1} \quad (9)$$

com:

$$E^*(\omega) = E_1(\omega) + i E_2(\omega) \quad (10)$$

Assim:

$$\tan \phi = E_2 / E_1 \quad (11)$$

É importante salientar que J_1 não é recíproca de E_1 , nem J_2 é recíproca de E_2 .

Admitindo-se que $\phi^2 \ll 1$ e expandindo $\tan \phi$ em série de Taylor, obtém-se:

$$\tan \phi \approx \phi \quad (12)$$

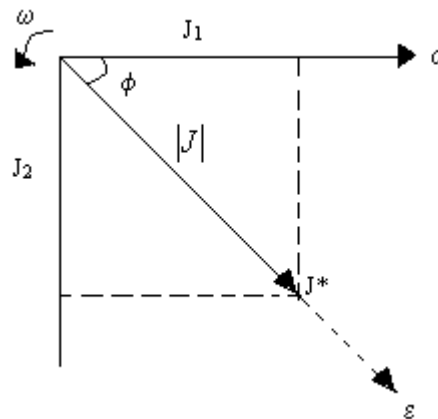


Figura 8 – Diagrama vetorial no plano de Argand-Gauss mostrando as relações de fase entre tensão, deformação e flexibilidade complexa. Todo diagrama gira em torno da origem com frequência angular de ω .

Assim tem-se que:

$$E_1 \approx |E| \text{ e } J_1 \approx |J| \quad (13)$$

$$E_1 \approx J_1^{-1} \quad (14)$$

Deste modo, J_1 e E_1 são recíprocos em termos da ordem de ϕ^2 .

Considerando o caso onde as frequências são suficientemente baixas, a deformação será diretamente proporcional à tensão, com a flexibilidade relaxada constante.

Desta forma tem-se que:

$$J^*(0) = 1/E^*(0) = J_r \quad (15)$$

Para o caso de altas frequências:

$$J^*(\infty) = 1/E^*(\infty) = J_u \quad (16)$$

Por intermédio da parte real e imaginária da flexibilidade, J_1 e J_2 respectivamente, pode-se calcular a energia armazenada e dissipada no ciclo de vibração, além de se obter a relação de densidade de energia (energia por unidade de volume) em qualquer fase. Então, a energia dissipada ΔW em um ciclo completo por unidade de volume é [8]:

$$\Delta W = \oint \sigma \, d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (17)$$

A energia máxima armazenada W por unidade de volume é:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\frac{\pi}{2}} \sigma \, d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (18)$$

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

$$\Delta W/W = 2 \pi (J_2 / J_1) = 2 \pi \tan \phi \quad (19)$$

Em função de ϕ ser a medida em termos de perda de energia fracional devido ao comportamento anelástico, a quantidade ϕ é conhecida por atrito interno do material [8,21].

3.2 Vibrações Livres de um Sistema

Um dos métodos usados para se obter a resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento ou amortecimento das vibrações livres do sistema, que, após a excitação, é isolado de forças externas. A equação do movimento que descreve a situação é [8]:

$$m \ddot{y} + k_1 (1 + i \tan \phi) y = 0 \quad (20)$$

Uma das soluções para a eq. (20) pode ser escrita como:

$$y = y_0 \exp(i\omega^*t) \quad (21)$$

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

ou:

$$y = y_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (22)$$

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

Esta solução representa o decaimento exponencial das oscilações, se δ é suficientemente pequeno ($\delta \rightarrow 0$). Quando esta solução é substituída na equação (20) obtém-se:

$$\omega_0^2 = k_1 / m [1 - (\delta^2 / 4\pi^2)] = k_1 / m \quad (23)$$

Enquanto:

$$\delta = \pi \phi \quad (24)$$

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

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right) \quad (25)$$

O decremento logarítmico fornece uma medida do amortecimento das vibrações livres do sistema e em termos da equação (24) é diretamente relacionado com a medida de atrito interno:

$$Q^{-1} = \tan \phi \cong \phi = \left(\frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{n\pi} \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right) \quad (25)$$

Esta situação é satisfeita para pequenos valores de ϕ , para que seja satisfeita a igualdade da equação (24).

3.3 Modelos Mecânicos

O modelo mecânico mais apropriado para descrever o comportamento de um sólido anelástico, onde somente um processo de relaxação está presente, é conhecido como modelo dos três parâmetros. Esse modelo consiste de uma unidade de Voigt, que é composta de uma mola associada em paralelo com um amortecedor, associado em série com outra mola, conforme mostra a Figura 9.

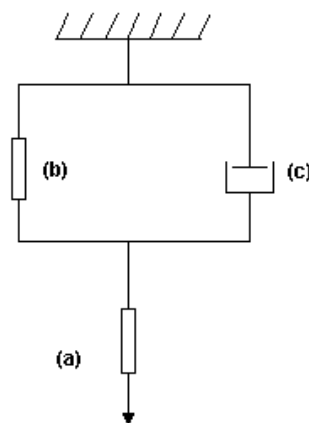


Figura 9 – Unidade de Voigt (modelo dos três parâmetros). (a) e (b) são molas e (c) é um amortecedor [8].

Aplicando uma tensão uniforme σ_0 em $t = 0$, a mola (a) se deforma instantaneamente, enquanto que a unidade de Voigt levará certo tempo para que a deformação ocorra por completo e a flexibilidade irá passar de um valor J_U (não relaxado) para um valor J_R (relaxado). Com isso, a flexibilidade do elemento (c) é δJ .

Quando se elimina a tensão σ_0 , a mola (a) volta imediatamente à posição inicial e a unidade de Voigt leva um certo tempo para voltar à posição inicial. Este fenômeno caracteriza um sólido anelástico ideal.

Se o amortecedor for constituído por um líquido viscoso linear, valem as seguintes relações entre deformação e tensão [8]:

$$(a) \quad \varepsilon_a = \delta J \sigma_a \quad (26)$$

$$(b) \quad \varepsilon_b = \delta J_U \sigma_b \quad (27)$$

$$(c) \quad \dot{\varepsilon} = \delta J \sigma_c / \tau \quad (28)$$

onde: ε_a é a deformação na mola (a), ε_b é a deformação na mola (b) e $\dot{\varepsilon}$ é a deformação no amortecedor (c)

Através do conceito de linearidade temos:

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b \quad (29)$$

$$\varepsilon_b = \varepsilon_c \quad (30)$$

$$\sigma = \sigma_a = \sigma_b + \sigma_c \quad (31)$$

Combinando as equações acima descritas, temos que:

$$J_R \sigma + \tau J_U \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (32)$$

A equação (32) é a equação diferencial da tensão-deformação que descreve o modelo acima.

3.4 Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico

Para se obter as respostas dinâmicas das funções J_1 e J_2 , quando uma força periódica é aplicada no sistema, basta substituir os valores de tensão e deformação ($\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$ e $\varepsilon = (\varepsilon_1 - i \varepsilon_2) e^{i\omega t}$, respectivamente) na equação diferencial tensão-deformação (eq. 32) e recorrer às definições de J_1 ($J_1 = \varepsilon_1 / \sigma_0$) e J_2 ($J_2 = \varepsilon_2 / \sigma_0$). Separando as partes real e imaginária da equação, obtem-se:

$$J_1(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (33)$$

$$J_2(\omega) = \delta J + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (34)$$

Estas são as chamadas equações de Debye .

A Figura 10 ilustra as curvas de J_1 e J_2 como função de $\log(\omega t)$ para um processo único de relaxação.

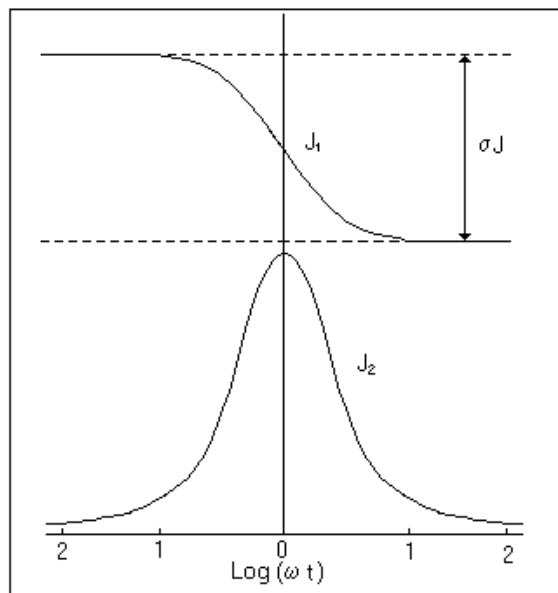


Figura 10 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação [8].

3.5 Efeito da Temperatura no Atrito Interno

Na maioria dos casos, a taxa de relaxação τ^{-1} é expressa como:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-H / kT) \quad (35)$$

onde: τ é o tempo de relaxação;

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

H é a energia de ativação do processo de relaxação;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura absoluta.

Dessa forma é possível tratar as funções resposta como funções da temperatura, substituindo-se a equação (35) nas equações (33) e (34) e considerando ω como uma constante. Aplicando a função logaritmo natural na equação obtemos:

$$\ln(\omega t) = \ln(\omega t_0) + H / kT \quad (36)$$

Por intermédio desta transformação pode-se relacionar linearmente $\ln(\omega t)$ e o recíproco da temperatura absoluta. Quando traçadas as curvas de J_1 e J_2 , elas serão praticamente iguais, diferindo apenas por uma constante.

O atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da flexibilidade por [8,22]:

$$Q^{-1} = \tan \phi = J_2 / J_1 \quad (37)$$

Utilizando as equações de Debye e substituindo tais valores na equação (37) obtem-se:

$$Q^{-1} = \left(\frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{\omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \right) \quad (38)$$

onde:

$$\Delta = \delta J / J_U \quad (39)$$

$$\tau_r = \tau (1 + \Delta)^{-1/2} \quad (40)$$

A quantidade adimensional Δ é chamada de intensidade de relaxação.

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

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad (41)$$

Aplicando a representação de Arrhenius para o tempo de relaxação:

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1} T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (42)$$

onde [22] :

$$\Delta = (2 Q_m^{-1} T_m) / T \quad (43)$$

As curvas da figura como mostradas na figura 10 podem ser traçadas variando-se a frequência e mantendo a temperatura fixa ou variando a temperatura e mantendo a frequência constante. Do ponto de vista experimental variar a frequência necessitaria de um equipamento que varresse uma grande faixa de frequências sendo mais viável variar a temperatura, já que com um simples sistema criogênico e um elemento aquecedor já são suficientes para se obter os espectros de relaxação resultantes.

3.6 A Termodinâmica de Relaxações de Defeitos Pontuais

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

A presença de defeitos pontuais destrói a simetria translacional do cristal. A simetria pontual desta entidade é denominada simetria de defeito. A simetria de defeito pode

ser baixa ou igual à de um cristal ideal. A existência de defeitos na rede cristalina de um material é pré-requisito para que ocorra uma relaxação anelástica.

Neste contexto é necessária a inserção do conceito de dipolo elástico. A inserção de defeitos pontuais pode não apenas mudar a simetria do cristal, mas também produzir distorções locais. Uma aplicação de uma força externa homogênea causa uma interação entre os defeitos e o campo de força aplicado no material. As distorções elásticas resultantes de defeitos em um cristal são caracterizadas por um tensor de segunda ordem que relaciona as componentes do tensor de deformação (ε_{ij}) com a fração molar de defeitos (C_p) do cristal, em diferentes orientações p :

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \partial \varepsilon_{ij} / \partial C_p \quad (44)$$

Desta forma é possível distinguir as interações de um defeito com um campo de tensão através do tensor λ . Se o tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ representa um tensor de deformação, este deve ser simétrico, ou seja, $\lambda_{ij}^{(p)} = \lambda_{ji}^{(p)}$ e pode ser representado por um elipsóide de deformação, com os três eixos perpendiculares. Num sistema de coordenadas de três eixos principais o tensor λ se torna diagonal:

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (45)$$

Os valores principais do tensor λ (valores da diagonal) são independentes da orientação do defeito, fazendo com que suas orientações sejam equivalentes no cristal. Para relacionar as componentes $\lambda_{ij}^{(p)}$ com os valores principais, usa-se a equação de transformação de Nye [8] para um tensor de segundo ordem:

$$\lambda_{ij}^p = \sum_{m=1}^3 \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m \quad (46)$$

onde: o índice m é obtido através dos três valores principais e α_{im} é o co-seno diretor entre os eixos i e os eixos principais m th do dipolo de orientação p .

3.7 Relaxação devido a Contornos de Grãos

Relaxações decorrentes de contornos de grãos foram mais uma das descobertas de Zener [23], como fonte de amortecimento em policristais quando submetidos a temperaturas elevadas. Neste estudo a força anelástica devido ao escorregamento entre contornos de grão resulta de uma força de cisalhamento ao longo do contorno de dois cristais adjacentes. O estudo de Zener em policristais com contornos de grão orientados aleatoriamente resultou em um tempo de relaxação τ_σ , dado por [21]:

$$\tau_\sigma = \frac{\eta d}{G_u \delta} = \frac{\sigma d}{G_u v(0)} \quad (47)$$

onde: η é a viscosidade do escorregamento de contornos de grão;

d é o tamanho médio dos grãos;

G_u é o módulo de cisalhamento não relaxado;

σ é a tensão atuante no sistema;

$v(0) = \sigma b / \eta$ é a velocidade inicial de cisalhamento.

Para o tempo de relaxação em amostras policristalinas com grãos orientados aleatoriamente, a definição mais refinada foi proposta por Benoit [24]:

$$\tau_{polycr} = \frac{\eta}{\gamma \delta k p} = \frac{2}{\gamma \beta} \frac{J_u K T d \Delta}{v_j a^3} = \tau_o \exp(E^{GB} / K T) \quad (48)$$

onde: Δ é a intensidade de relaxação ($\Delta = \beta / d k p J_u$; onde $G_u = \frac{1}{J_u}$);

J_u é a flexibilidade não relaxada;

$K_p = \frac{\sigma}{\mu}$ (onde μ é o deslocamento através dos contornos de grãos);

$$\nu_j = \nu_d \exp(-E^{GB} / KT)$$

ν_d é a frequência de Debye;

E^{Gb} é a energia de ativação para o escorregamento de contornos de grãos;

γ e β são duas constantes geométricas.

A intensidade de relaxação deve ser independente de d para policristais orientados aleatoriamente com grãos menores que o diâmetro da amostra. No entanto, para cristais com estrutura de grãos do tipo "bamboo" (Figura 11), o mecanismo de escorregamento de contornos de grãos resulta em uma intensidade de relaxação proporcional ao número de contornos de grãos, enquanto o tempo de relaxação é independente do tamanho do grão. A Figura 12 mostra um espectro de atrito interno para amostras de Al na forma de monocristal e policristal.

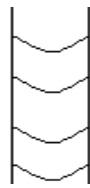


Figura 11 – Cristal com estrutura do tipo bamboo. Neste tipo de estrutura os contornos de grãos se encontram alinhados uniaxialmente.

Por intermédio da análise da Figura 12, fica claro que o pico que aparece na amostra policristalina não ocorre na amostra na forma de monocristal, evidenciando claramente a existência de picos de relaxação resultantes do escorregamento de contornos de grãos.

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

Em alguns casos a energia de ativação é muito grande e o tempo de relaxação τ_0 da ordem de 10^{-20} ou até menos [25,26,27,28]. A Tabela 1 apresenta dados da relaxação devido a contornos de grãos em alguns metais.

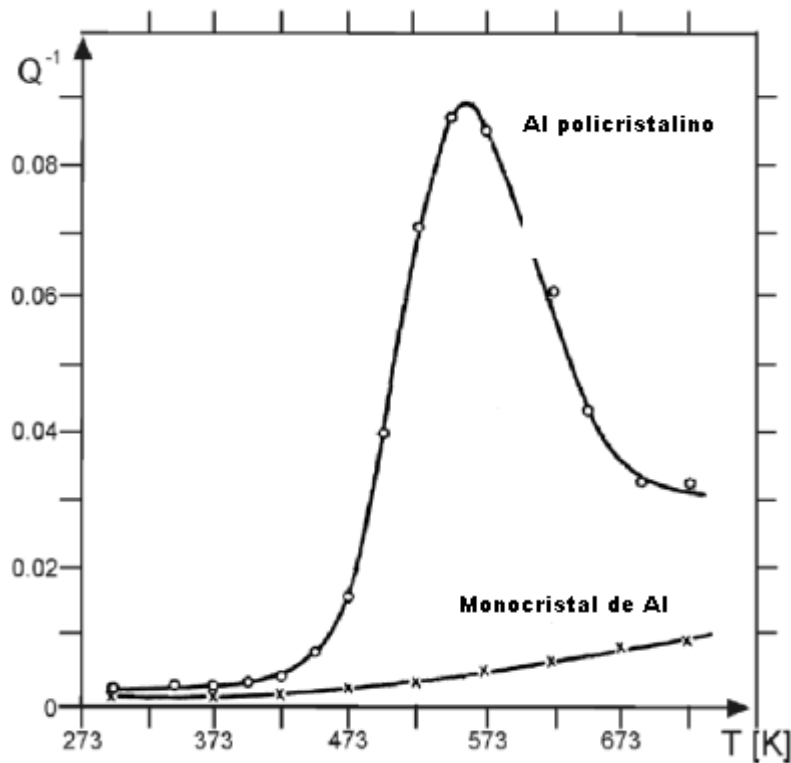


Figura 12 – Espectro anelástico obtido por Kê em amostras de alumínio monocristalino e policristalino [25].

Tabela 1 – Relaxação devido a contornos de grãos em diferentes metais.

Metal	Pureza (%)	T_p (°C)	t_0 (sec)	E_r (medido) (eV)	E^{auto} difusão (eV)	Referências
Al	99,99	280	10^{-14}	1,48	1,48	[25]
			10^{-15}	1,65		[26]
Cu	99,999	250	10^{-16}	1,56	2,04	[26]
Fe	pure	490	10^{-25}	3,7	2,45	[8]
		530	10^{-13}	2		[8]
Ni-Cr	99,99	817	10^{-18}	3,66		[27]
Al_2O_3		1277	10^{-30}	8,7	6,6	[28]

Estes trabalhos têm mostrado efeitos notáveis em monocristais e, conseqüentemente, eles estão sendo atribuídos à relaxação por efeito de discordâncias. Mais ainda, a microscopia eletrônica de transmissão tem mostrado que nenhuma fase vítrea está presente dentro dos contornos de grãos. Estes resultados são atribuídos a processos de relaxação a alta temperatura, como migração de contornos de grãos, movimento de discordâncias em contornos de grão e discordâncias na rede. Entretanto, um mecanismo detalhado para estes processos ainda não está evidente. Do ponto de vista teórico, estes mecanismos são um pouco diferentes. Eles geralmente são caracterizados pela autodifusão atômica, tanto no volume do material como no grão ou contornos de grãos [22].

3.8 Características dos Espectros de Relaxação

Os espectros gerados por medidas de atrito interno, usando técnicas de espectroscopia mecânica, são compostos por picos característicos da interação de defeitos com os átomos da estrutura cristalina de cada composto. Por intermédio dos dados obtidos via espectro de relaxação, pode-se obter informações sobre o tipo de processo medido e a energia de ativação do fenômeno, entre outras variáveis envolvidas para a formação do pico [8].

Ao traçarmos uma curva experimental tendo como base a curva obtida empiricamente, podemos determinar se os picos possuem apenas um processo ou se são as somas de vários processos. Com o processo de decomposição dos picos podemos obter um número n de picos, de tal forma que a soma de todas as estruturas obtidas levam ao processo obtido empiricamente. Por este motivo, ao analisarmos uma determinada estrutura de relaxação, estamos muitas vezes observando a soma resultante de várias interações [8].

A figura 13 mostra uma estrutura de relaxação em cristais de $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ obtidos por Drefyus e Laibowitz em 1964 [8]. As energias de ativação consideradas foram as mesmas para todas as componentes do pico (0,7 eV), baseado na observação que os picos não sofrem distorção devido ao deslocamento com a frequência.

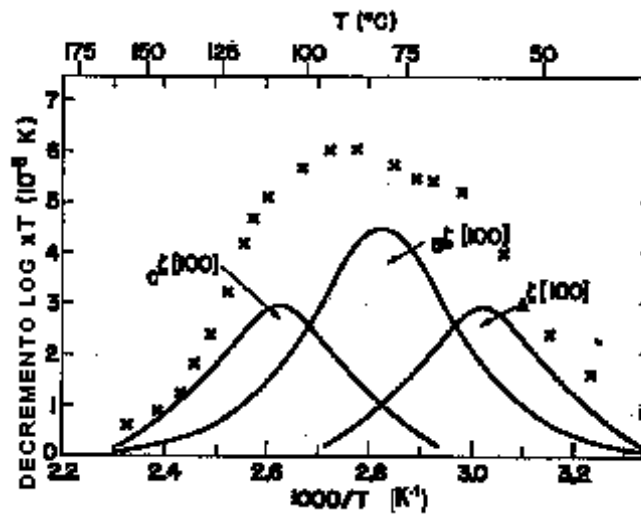


Figura 13 – A decomposição da curva experimental da amostra NaCl:CaCl₂ em três picos de Debye, baseado no fato que as componentes do pico possuem meia largura dada pela energia de ativação de 0,7 eV [8].

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

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

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

3.8.1 Intensidade de Relaxação

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

3.8.2 Tempo de Relaxação

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

Desta forma, é assumido que o fenômeno de relaxação é resultante de uma transição induzida no cristal, entre duas configurações equivalentes, com as energias potenciais separadas por uma barreira de potencial H , onde H é a energia de ativação. Então, assume-se que na altura da barreira de potencial, em qualquer dependência de temperatura, pode ser incorporado um fator τ_0 . Este termo é o tempo de permanência da partícula, que saltando para um poço vizinho causa o ordenamento do cristal [8].

Para uma determinada frequência, a posição do pico correspondente à condição $\omega\tau = 1$, fornece a temperatura em que $\tau = \omega^{-1}$. Medindo um efeito de relaxação em frequências distintas, a dependência da temperatura no tempo de relaxação pode ser determinada. Desta forma τ_0 e H podem ser obtidos fazendo o gráfico de $\ln\tau$ como uma função de T^{-1} (gráfico de Arrhenius). Se τ obedece à equação (35), o comportamento desta função será linear e por intermédio do coeficiente angular da reta pode-se obter a energia de ativação H e através do coeficiente linear calcula-se o fator τ_0 [8].

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

Um número grande de processos físicos que levam ao comportamento anelástico em um sólido podem ser levados em consideração, porém, devem ser descritos pelas equações que caracterizam um sólido anelástico linear [8]:

$$\phi = \frac{S_2''}{S_1} = \Delta_M \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (49)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{S_2'}{S_1} = \Delta_M \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (50)$$

Porém, ocorrem casos que um pico pode desviar consideravelmente das expressões (49) e (50), que são baseadas em um tempo bem definido de relaxação τ . Este fato pode ser explicando considerando flutuações de τ ao longo de diferentes posições na estrutura cristalina de um sólido.

Como resultado, o efeito de relaxação se manifestará macroscopicamente como uma superposição de um número muito grande de picos de relaxação muito pequenos, cada um correspondente ao tempo de relaxação distribuído sobre alguns valores médios. A forma do pico de relaxação causado pela distribuição no tempo de relaxação é mais ampla do que a forma da curva para um tempo de relaxação simples, e a largura do pico fornecerá informação sobre a largura da distribuição dos tempos de relaxação existentes na amostra [8].

Desta forma muitas funções de distribuição foram propostas como modelo explicativo do modelo das superposições dos tempos de relaxação. McDonald [29] discutiu aplicabilidades de determinados métodos e sua relação com processos termicamente ativados, mostrando que as funções de distribuição de Cole-Cole, Fuoss-Kirkwood e de Davidson-Cole, expressas como distribuições de tempos de relaxação, podem ser aproximadamente consistentes somente com uma distribuição que é causada por uma única distribuição de energias de ativação.

A função de distribuição de Fuoss-Kirkwood tem sido freqüentemente usada na descrição de dados obtidos por espectroscopia mecânica, desde que leve a uma função coerente para o processo de relaxação [8]:

$$\phi = \phi_M \operatorname{sech}[\ln(\omega\tau)^{1/\alpha}] \quad (51)$$

Desta forma pode-se obter o parâmetro α através de uma medida da largura do pico $\Delta(\omega\tau) = (\omega\tau)_1 - (\omega\tau)_2$, na metade do amortecimento máximo Assim,

$$\ln \frac{(\omega\tau)_1}{(\omega\tau)_2} = 2.634\alpha \quad (52)$$

Com este resultado podemos calcular com uma precisão considerável os efeitos de relaxação em diversos sistemas.

A contribuição de um processo de relaxação para o espectro anelástico pode ser obtida através da expressão [8]:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{(\omega\tau)^\alpha}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (53)$$

onde: o parâmetro de Fuoss-Kirkwood α é igual a 1 para relaxação de Debye pura (eq. 41) enquanto o pico é alargado quando α é menor que a unidade.

3.8.3 Energia de Ativação

A forma de um pico de relaxação anelástica, de acordo com a teoria para um sólido anelástico linear, pode ser escrita da seguinte forma [8]:

$$\phi = 2\phi_M \omega\tau [1 + (\omega\tau)^2]^{-1} \quad (54)$$

onde: ϕ_M é o valor máximo do atrito interno ϕ .

Se o processo for termicamente ativado podemos utilizar a equação de Arrhenius (equação 35) e considerar que a intensidade de relaxação seja uma variável dependente da temperatura. Se for feito um gráfico como função de T^{-1} , a forma do pico será simétrica.

A largura do pico relaciona-se com a distância entre os pontos em que $\phi = \frac{1}{2}\phi_M$, corresponde aos valores de $\omega\tau = 2 \pm \sqrt{3}$. Quando τ é dada pela equação de Arrhenius, podemos escrever a seguinte equação:

$$\frac{H}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} = 2,63 \quad (55)$$

Considerando $\Delta T = T_2 - T_1$, aproximando $T_1 T_2$ para T_M^2 , T_M sendo a temperatura do pico, temos:

$$\Delta T = 2.63 k_B \frac{T_M^2}{H} \quad (56)$$

A equação acima pode ser usada para se encontrar o valor da energia de ativação H conhecendo o valor medido ΔT . É importante salientar que este cálculo só é válido para estruturas de relaxação do tipo Debye. No entanto pode-se encontrar casos em que um único pico pode ser decomposto em mais de um processo. Neste caso, o pico deve ser tratado como uma superposição dos tempos de relaxação [8,21].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas no Institute of Superconducting and Electronic Materials, na University of Wollongong, Austrália, utilizando a técnica de reação PIT (powder in tube) “in situ” [30,31] e foram gentilmente cedidas a este trabalho pelos Profs O.V. Shcherbakova e S.X. Dou, por intermédio da Prof^a. Dr^a. Dayse Iara dos Santos.

Esta técnica consiste na reação estequiométrica de pós de Mg (99% de pureza) e B (99% de pureza) amorfo na proporção 1:2. Toda a reação ocorre dentro de um tubo de aço inoxidável com uma extremidade fechada, em atmosfera normal. A extremidade aberta do tubo foi selada com uma pequena barra de Fe, com auxílio de uma prensa hidráulica. As amostras foram sinterizadas com temperatura de 850°C por uma hora, com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente. Toda sinterização foi realizada em atmosfera de argônio para evitar a oxidação do composto. Após a sinterização as amostras foram removidas mecanicamente através do equipamento Isomet-1000 da Buehler utilizando uma serra de diamante. As amostras finais tinham dimensões resultantes de 3 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento útil.

Após preparadas, uma das amostras foi submetida a um recozimento em ultra-alto-vácuo, com taxa de aquecimento de 10°C/min até o patamar de 450°C, mantida nesta temperatura por 30 minutos e resfriada lentamente. O sistema de tratamento térmico usado para o recozimento está ilustrado na Figura 14, sendo que a Figura 15 mostra uma fotografia deste sistema, pertencente ao Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP/Bauru. Este sistema permite que sejam feitos tratamentos térmicos e dopagens em vários tipos de materiais. O forno atinge uma temperatura máxima da ordem de 1200°C. As amostras neste sistema também podem ser dopadas com diferentes concentrações de oxigênio e nitrogênio.

Para se realizar o tratamento térmico, primeiramente a amostra é colocada num posicionador linear magnético por intermédio da câmara de troca de amostras. Para que o

vácuo atue no sistema, as válvulas V_1 , V_2 e V_4 são abertas enquanto a válvulas V_3 é fechada. Este vácuo é produzido no tubo de quartzo por meio de um sistema de bombas mecânica e turbomolecular. Quando o vácuo do sensor S_1 atingir 10^{-6} Torr, a válvula V_2 é fechada e abre-se a válvula V_3 . Em seguida, a amostra é colocada no posicionador linear magnético, para que por fim seja inserida dentro do tubo de quartzo. Feito este procedimento, o posicionador linear volta ao seu estado inicial e a válvula V_3 é fechada. Na seqüência, a válvula V_2 é aberta para que se continue fazendo vácuo no sistema.

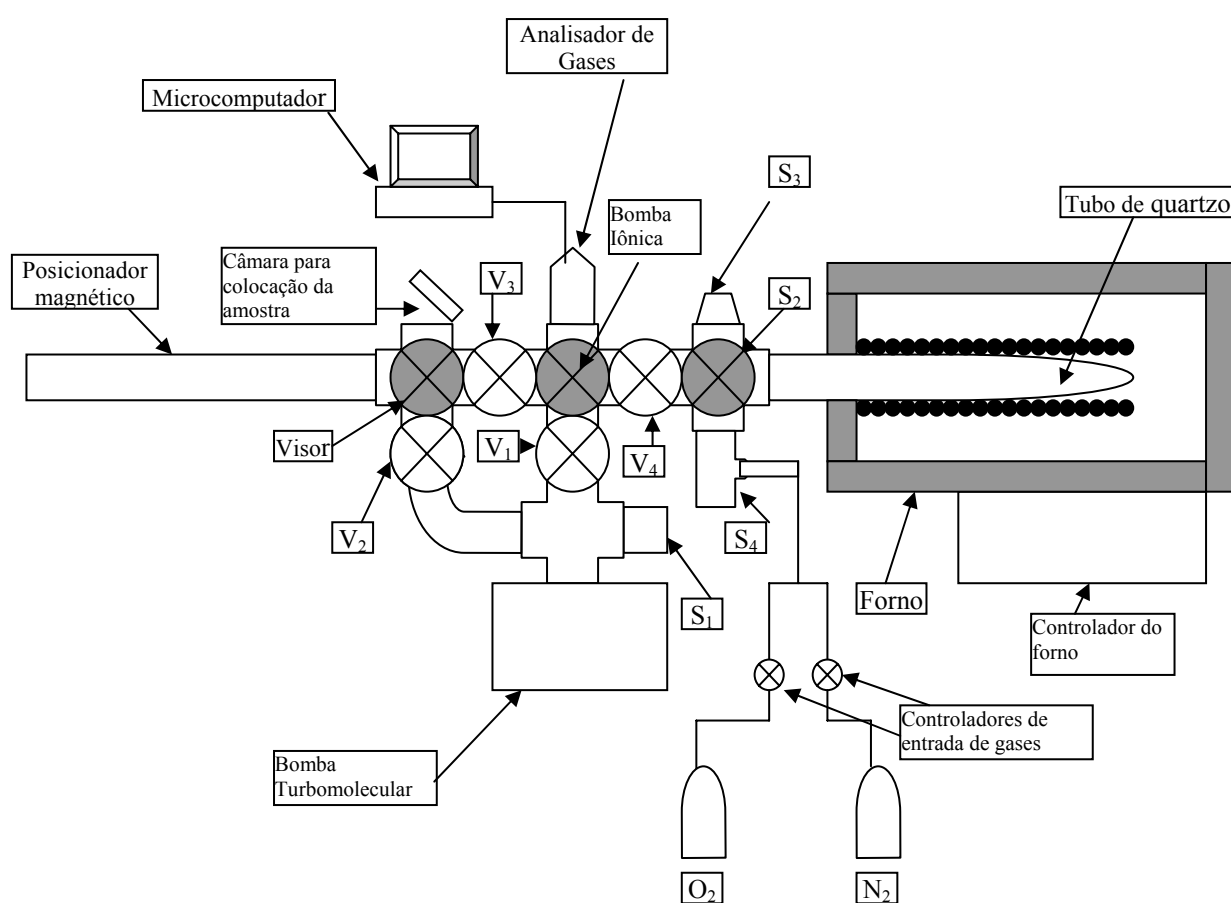


Figura 14 – Diagrama do sistema de tratamentos térmicos do Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP de Bauru usado para o recozimento das amostras de MgB₂.

Quando o vácuo atingir a ordem de 10^{-9} Torr no medidor S_1 , é realizada uma análise da atmosfera dentro do tubo de quartzo, antes que o tratamento se inicie, por meio do analisador residual de gases (RGA). Em seguida programa-se o forno com o tratamento

térmico desejado. Os parâmetros usados na programação são a taxa de aquecimento, tempo, temperatura pelo qual a amostra ficará por um certo intervalo de tempo (patamar) e a taxa em que amostra deve ser resfriada. Todo o processo é acompanhado pelo RGA, que é controlado por um software via computador. Este recurso tem como objetivo verificar quais elementos que eventualmente podem sair do sistema amostra-tubo de quartzo durante o tratamento térmico.

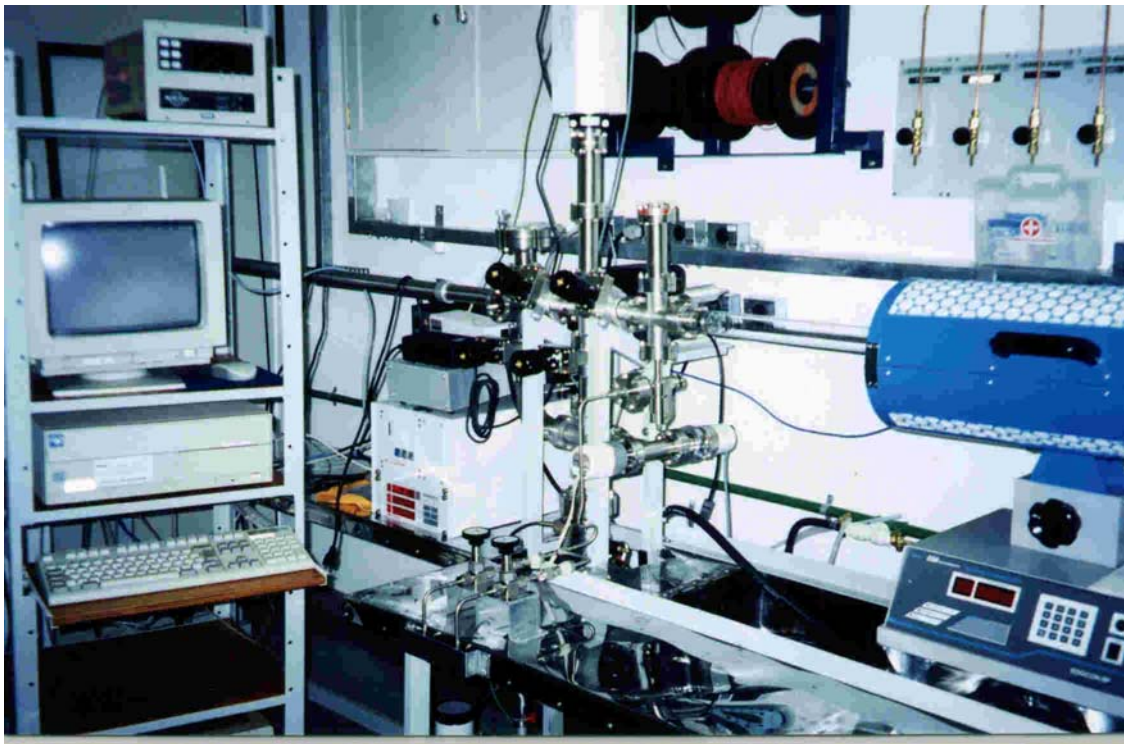


Figura 15 – Fotografia do sistema de tratamento térmicos do Laboratório de Relaxação Anelásticas da UNESP de Bauru usado para o recozimento das amostras de MgB_2 .

Para este trabalho foram preparadas duas amostras, denominadas MB#1 (amostra como recebida) e MB#2 (após recozimento).

4.2. Técnicas para a Caracterização das Amostras

Com o objetivo de uma caracterização geral das amostras foram efetuadas medidas de densidade, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por dispersão de energia (EDS), resistividade elétrica e magnetização.

A seguir será apresentada uma breve descrição de cada técnica utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

4.2.1. Densidade

É de grande interesse obter a densidade de cerâmicos, pois através desta podemos estimar a porosidade da amostra [32]. O método utilizado para determinação da densidade da amostra baseia-se no Princípio de Arquimedes, recorrente das Leis de Newton, quando consideramos objetos em repouso e imerso em um fluido [33].

A densidade de um fluido (ρ_f) é m_f/V . Assim, quando um objeto é imerso neste fluido, sua massa deslocada será $\rho_f V$. Aplicando a segunda Lei de Newton o peso do fluido deslocado é $\rho_f V g$. Este resultado é chamado de empuxo [33].

Quando um objeto é imerso num fluido, no equilíbrio, o peso P_1 do fluido é igual ao empuxo E . Entretanto o peso real ou total deste objeto será [34]:

$$E = P_t - P_1 \quad (57)$$

$$P_t = P_1 + E \quad (58)$$

Arranjando a equação (58), e substituindo os valores de P_t, P_1 e E têm-se que:

$$m_{ar} = m_1 + \rho_f V \quad (59)$$

Como V é o volume de fluido deslocado quando um objeto é imerso nele pode-se concluir que:

$$V = \frac{m_{ar}}{\rho_o} \quad (60)$$

onde ρ_o é a densidade do objeto em questão.

Substituindo a equação (59) em (60) obtêm-se:

$$\rho_o = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m)} \rho_f \quad (61)$$

A equação (61) nos fornece o valor da densidade de qualquer objeto, usando apenas a massa do objeto no ar, a massa do objeto quando imerso num fluido e a densidade do fluido utilizado, que neste caso foi acetona, pois este composto não reage com a amostra.

A porosidade da amostra é dada por [32]:

$$P = \frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \times 100 \quad (62)$$

onde: P é a porosidade da amostra;

ρ_t é a densidade teórica;

ρ_e é a densidade experimental.

A figura 16 mostra uma fotografia da balança Ohaus do Tipo Explorer usado nas medidas de densidade.



Figura 16 – Balança analítica usada para determinar a densidade das amostras.

4.2.2. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos a partir de experimentos com “tubos de raios catódicos”, equipamentos muito utilizados no final do século XIX. Um nome de grande destaque nesta descoberta é o do físico alemão Roentgen [35,36]. Por descobrir uma radiação totalmente desconhecida encontrada em seus experimentos ele a batizou de raios X. Hoje sabemos que os raios X são radiações eletromagnéticas com propriedades típicas como interferência, polarização e difração, porém com comprimentos de onda muito pequenos. Na difração os raios X possuem comprimento de onda em torno de $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$ [36].

As distâncias interatômicas nos cristais são da ordem de 10 \AA . Assim, se incidirmos sobre um cristal radiação com comprimento de onda dessa ordem de grandeza, poderemos obter informações sobre a estrutura cristalina, pois nestas condições o cristal se comportará como uma rede de difração tridimensional [36].

Willian Henry Bragg, Willian Lawrence Bragg e Max Von Laue foram os pioneiros, no início do século XX, em utilizar raios X para a investigação da estrutura microscópica dos cristais. Atualmente a difração de raios X é a técnica que melhor se adapta a estudos cristalográficos. Raios X cujos fótons possuem energia entre 10 e 50 keV podem penetrar profundamente no interior de um cristal, pois eles interagem com as camadas eletrônicas dos átomos constituintes da estrutura cristalina do cristal. Por este motivo, os raios X são pouco eficazes quando se trata de estudar cristais contendo átomos com baixo número atômico (Z). Porém, como a intensidade do espalhamento aumenta com Z , o método se mostra bastante eficaz para elementos que possuam números atômicos intermediários e elevados.

Uma lei importante para estudos cristalográficos é a Lei de Bragg, que supõe que o cristal seja formado por planos atômicos paralelos entre si e que sejam separados por uma distância fixa d . A Figura 17 ilustra a lei de Bragg. Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração.

Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um pico de raios X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva, e não se observará qualquer pico de raios X. Usando estas informações Bragg demonstrou que [36]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (63)$$

onde: λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e n é um número inteiro.

A expressão (63) é conhecida como lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos.

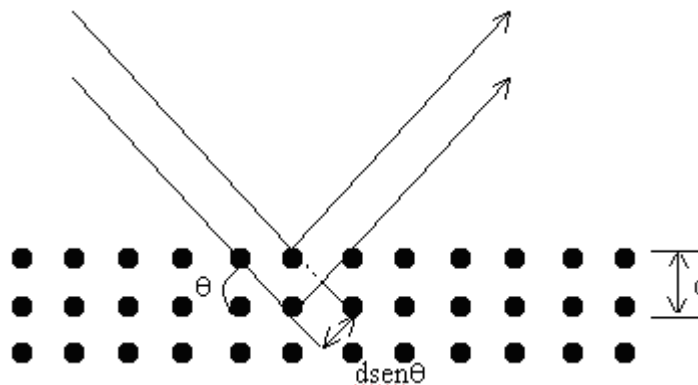


Figura 17 – Representação da Lei de Bragg.

Um dos métodos mais utilizados para o estudo de amostras policristalinas usando difração de raios X é o método do pó. Neste método, a amostra é moída no intuito de reduzi-la a pequenas partículas de tal forma que cada partícula seja um pequeno cristal com orientação aleatória. Assim, existirão grãos que estarão orientados de modo que alguns de seus planos, (100), por exemplo, estejam em posição de refletir o feixe incidente, outros grãos estarão orientados com os planos (110) aproximadamente orientados, e assim por diante [36,37]. Cada família de planos cristalinos produzirá um pico de difração. Este método é equivalente ao cristal sendo rotacionado em todos dos eixos possíveis. Se um plano é rotacionado em torno do feixe incidente de modo a manter constante o ângulo de reflexão θ (para que seja satisfeita a condição de Bragg), o feixe difratado definirá uma

superfície cônica. Este cone de radiação poderá ser detectado por uma chapa fotográfica ou um detector sensível à radiação X. Os picos de difração são registrados graficamente em função do ângulo 2θ . Os picos são coletados e enviados a um microcomputador que está ligado ao difratômetro. O difratograma de raios X então é formado através de uma interface. Desta forma os dados são coletados automaticamente.

As medidas foram realizadas com o equipamento Rigaku D/MAX-2100/PC no modo fixed time, com radiação ($\text{CuK}\alpha$), pertencente ao Departamento de Física da UNESP/Bauru, operando na faixa entre 20° e 80° (2θ), passo de $0,02^\circ$, potência do tubo de $42\text{kV}\times 20\text{mA}$ e comprimento de onda de aproximadamente $1,5405 \text{ \AA}$. Na figura 18 é mostrada uma fotografia do equipamento utilizado.



Figura 18 – Fotografia do difratômetro de raios X usado na realização das medidas.

Os refinamentos estruturais dos difratogramas de raios x utilizando a análise de Rietveld [38] foram realizados pelo Prof. Dr. Durval Rodrigues, Jr, da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) da Universidade de São Paulo (USP) com o software Fullprof.

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

É de grande interesse examinar os elementos estruturais e os defeitos que influenciam as propriedades dos materiais. A capacidade de executar tais exames é importante, primeiramente para assegurar que associações entre propriedades e a estrutura sejam compreendidas da forma mais apropriada e em segundo lugar para prever as propriedades dos materiais, uma vez que estas relações tenham sido estabelecidas.

Uma das ferramentas que tem sido muito utilizada para este fim é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A forma e o tamanho (ou diâmetro médios dos grãos) para uma amostra policristalina são elementos estruturais importantes. Os grãos macroscópicos ficam freqüentemente evidentes em postes de iluminação de rua confeccionados com alumínio e também em latões de lixo. Contudo, na maioria dos materiais, os grãos constituintes possuem dimensões microscópicas, e seus detalhes devem ser investigados utilizando-se algum tipo de microscópio [39].

Desenvolvido na década de 40, um microscópio eletrônico de varredura usa um feixe focado de elétrons o qual incide na superfície de uma amostra com certo volume. Com as várias interações entre os elétrons e a amostra podemos realizar diferentes análises no material. Elétrons secundários revelam a topografia da superfície, por exemplo. Elétrons retro-espalhados contêm a informação da composição ou orientação cristalográfica; e os raios X emitidos são coletados para análise química. As imagens são produzidas num tubo de raios catódicos de forma seqüencial ou em série e somente informações da superfície ou próximas a ela são fornecidas [39,40].

Como consequência do impacto do feixe com a amostra uma variedade de elétrons e fótons são produzidos. Um feixe escolhido é coletado, detectado, amplificado e usado para modular o brilho do feixe secundário de elétrons até que um sinal consideravelmente grande e efetivo produza um ponto brilhante no tubo de raios catódicos quando um pequeno sinal produz um ponto opaco. Ambos os feixes fazem a varredura simultaneamente até que haja uma relação unívoca entre a amostra e o tubo de raios catódicos (para cada ponto da amostra há um ponto correspondente no tubo de raios catódicos). A imagem resultante na tela representa as características superficiais da amostra. A superfície pode ou não ser polida e atacada, mas deve ser eletricamente condutiva. Um revestimento metálico fino deve ser aplicado em materiais não condutores [39,40].

As análises em MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um equipamento *Field Emission Gun* (FEG) modelo Philips. A figura 19 mostra uma fotografia do equipamento utilizado nas medidas de MEV.

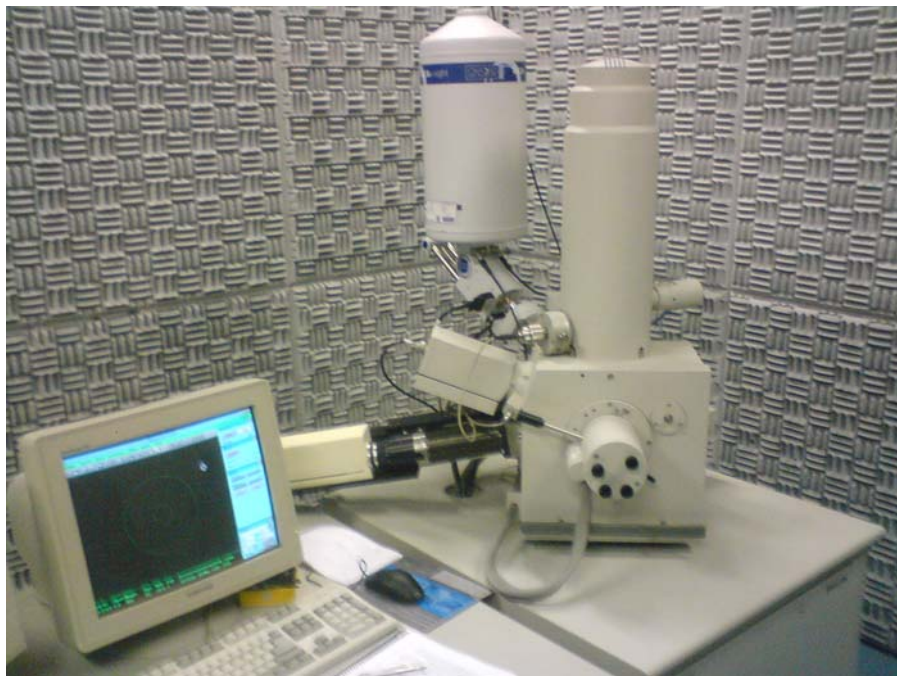


Figura 19 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas medidas de MEV.

Existem dois tipos de espectrometria que utilizam raios: por dispersão de energia (EDS) e por dispersão de comprimento de onda (WDS) [39].

O espectrômetro EDS trabalha com o Efeito Fotoelétrico, que relaciona a energia S de um fóton com a frequência de onda eletromagnética ν , através da equação:

$$S=h\nu \quad (64)$$

onde: h é a constante de Plank.

Através da equação de Moseley, $\sqrt{\nu} \propto Z - C$, pode-se formular esta equação em termos de energia $\sqrt{E/h} \propto Z - C$, onde C é uma constante. Desta forma a medida de energia de um fóton identifica o elemento a ser considerado [39].

Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector do EDS quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. Os pulsos de voltagens são transferidos por um analisador multicanal, que possui da ordem de 1000 canais, cada um correspondendo a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detector, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos [39,40].

Esta técnica foi utilizada com intuito de verificar os elementos químicos presentes na amostra e se a quantidade dos elementos variava de uma região para outra, além de verificar possíveis contaminações na amostra.

As medidas de EDS foram realizadas no LCE da UFSCar, com o equipamento LINK ISIS II da OXFORD, no mesmo MEV citado anteriormente.

4.2.4. Resistividade Elétrica

Cargas em movimento definem o que se chama de corrente elétrica. Para que haja uma corrente elétrica através de uma superfície, tem de haver um fluxo resultante de cargas através da superfície. Cargas elétricas podem se movimentar sob ação de campos elétricos e magnéticos em diversos ambientes. A corrente elétrica a nível microscópico é definida como um fluido de elétrons movendo-se ao longo de uma estrutura cristalina. A rede cristalina do material forma obstáculos, e quando um elétron aproxima-se desses obstáculos da rede seu movimento é desviado (espalhamento), ocorrendo choques internos entre os elétrons em movimento e a rede do material, o que ocasiona perdas de energia dos elétrons, levando este fato ao efeito Joule [41].

Dentre os vários fatores que afetam o movimento dos elétrons num condutor, pode-se destacar a temperatura, já que a mesma faz com que a rede cristalina vibre, e estas vibrações são diretamente proporcionais ao aumento da temperatura. Assim o movimento eletrônico fica restringido em função de uma desordem ocorrente no condutor [41,42].

Quando uma corrente atravessa um material ela ocasiona uma diferença de potencial, que é proporcional à corrente, através da Lei de Ohm [42]:

$$U= Ri \tag{63}$$

onde: U é a diferença de potencial, i é a corrente e R é a resistência.

A resistência R é uma característica do objeto, que envolve tamanho, forma e propriedades da matéria que compõe o material. Desta forma podemos definir a resistência a partir de outras variáveis como vemos abaixo [42]:

$$R = \rho \frac{\ell}{A} = \frac{\ell}{\sigma A} \tag{64}$$

onde: R é a resistência, ℓ é comprimento da amostra, A é a área de seção transversal e σ é a condutividade elétrica do material.

A maioria das propriedades físicas varia com a temperatura e a resistividade não é uma exceção. A relação entre temperatura e a resistividade é praticamente linear para uma faixa bem ampla de temperaturas. Quando a temperatura se eleva, as vibrações da rede tornam-se relevantes e estas também são perturbações da ordem periódica perfeita. O efeito resistivo das vibrações da rede é tratado com a interação elétron-fônon. Isto significa que os fenômenos de transporte eletrônico em temperaturas finitas somente podem ser descritos se levarmos em consideração os efeitos desprezados na aproximação adiabática. Quando um elétron se choca com a rede cristalina do material, esta colisão pode ser de natureza perfeitamente elástica. No entanto, considerando o processo elétron-fônon, ocorrem interações entre os elétrons e a rede, via absorção e emissão de fônons [7,41].

Para tais relações lineares pode-se escrever uma aproximação empírica que é suficientemente boa para os propósitos necessários [41,42]:

$$\rho - \rho_0 = \alpha \rho_0 (T - T_0) \quad (65)$$

onde: ρ_0 é a resistividade medida à temperatura T_0 e α é o coeficiente de temperatura da resistividade.

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas usando o equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) pertencente ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar com corrente de 1mA. O método usado para as medidas foi o método dos dois terminais, em função do tamanho reduzido da amostra e das limitações técnicas locais. Este método consiste em fixar duas agulhas de uma liga de ouro e paládio na amostra de tal forma que os contatos não provoquem nenhuma deformação nos terminais. A figura 20 mostra o equipamento PPMS usado para efetuar as medidas de resistividade elétrica no MgB_2 .

4.2.5. Magnetização

É conhecido que a magnetização M e a susceptibilidade estão relacionadas da seguinte forma [43,44]:

$$B_{in} = \mu_0(H_{in} + M) \quad (66)$$

$$B_{in} = \mu_0 H_{in}(1 + \chi) \quad (67)$$

$$\chi = M/H_{in} \quad (68)$$

onde: B_{in} é a indução magnética do sistema; H_{in} é a intensidade do campo magnético interno ou externo; μ_0 é a permeabilidade do vácuo e χ é a susceptibilidade magnética do material (uma característica intrínseca da amostra).



Figura 20 – Fotografia do *Physical Property Magnetic System* (PPMS); equipamento utilizado nas medidas de resistividade elétrica.

A magnetização M é o momento magnético por unidade de volume. Isto significa que a intensidade do momento magnético μ de uma amostra é a integral de M através de todo o volume da amostra. Desta forma tem-se:

$$\mu = \int M dV \quad (68)$$

Uma amostra no estado misto de um supercondutor do tipo II, ou seja um material onde o estado supercondutor coexiste com o estado normal, contém fluxos magnéticos em vórtices que estão inseridos em uma matriz supercondutora com $\chi=-1$. De uma perspectiva microscópica as medidas são realizadas considerando o material homogêneo, com susceptibilidade uniforme na faixa $-1 < \chi < 1$ e volume constante do começo ao fim do experimento.

Muitos estudos magnéticos de supercondutores são executados usando amostras com formas que podem ser aproximadas por elipsóides. Quando o campo magnético $B_{app} = \mu_0 H_{app}$ é aplicado ao longo ou perpendicularmente ao eixo de simetria, as quantidades de indução interna (B_{in}), campo interno (H_{in}) e magnetização (M), são uniformes e paralelas ao campo aplicado, com M dado por [44]:

$$M = \mu / V \quad (69)$$

onde: V é o volume da amostra.

Para um supercondutor ideal a propriedade do diamagnetismo perfeito acarreta $\chi=-1$, assim tem-se:

$$B_{in} = 0 \quad (70)$$

$$H_{in} = B_{app} / \mu_0 \quad (71)$$

$$M = -B_{app} / \mu_0 \quad (72)$$

$$\mu = -V B_{app} / \mu_0 \quad (73)$$

Pode-se observar que o campo interno na amostra é nulo. Este fato pode ser explicado em termos de blindagem de correntes que fluem na superfície do material, e atuam como um solenóide que produz um B_{inn} que anula B_{app} .

Existem dois aspectos em supercondutores levando-se em conta o diamagnetismo perfeito. O primeiro é a exclusão de fluxo, se um material no seu estado normal é resfriado sem aplicação de campo (*Zero Field Cooling, ZFC*), isto é, resfriado até abaixo de T_c sem qualquer aplicação de campo, e então exposto a um campo magnético externo; este campo será excluído do supercondutor. O segundo aspecto é a expulsão do fluxo, ou seja, se o mesmo material em seu estado normal é resfriado na presença de um campo magnético, o campo irá penetrar na amostra e terá quase o mesmo valor interno e externo, em função da permeabilidade μ ser muito próxima da permeabilidade do vácuo μ_0 . Este fenômeno é denominado efeito Meisner. Se este material é resfriado com a presença de um campo (*Field Cooling, FC*), o campo será repellido do material [44].

Experimentalmente, a susceptibilidade é determinada pela medida do momento magnético da amostra, através da expressão:

$$\chi = \mu_0 \mu / V B_{app} \quad (74)$$

Para uma amostra pequena o volume total pode ser estimado através de técnicas de microscopia. Este valor é às vezes chamado de volume de susceptibilidade. Muitos pesquisadores determinam o tamanho das amostras através de medidas de massa, chamada de massa de susceptibilidade χ_{massa} , definida como:

$$\chi_{massa} = \chi / \rho = \mu_0 \mu / (\rho V) B_{app} \quad (75)$$

onde: ρV é a massa da amostra.

As medidas de magnetização no PPMS se baseiam em um magnetômetro por extração. Este método consiste em deslocar um material magnético através de bobinas de detecção e integrar o fluxo induzido. Usualmente a configuração das bobinas é a de simetria axial, com duas bobinas enroladas em série e em oposição, com o objetivo de anular efeitos externos ao da amostra. As medidas de magnetização foram realizadas no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar com campo de 10 Oe.

4.3. Espectroscopia Mecânica

As medidas de Espectroscopia Mecânica foram realizadas no Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP-Bauru. A técnica utilizada foi a de baixa frequência, por meio de um Pêndulo de Torção, que é dividido em duas partes:

- 1) Sistema de Torção – é a principal parte do sistema de medida de atrito interno, sendo constituído pelo suporte que prende a amostra (mandris), barra de conexão, barra de inércia e contrapeso;
- 2) Sistema Criogênico – consiste num criostato construído de aço inoxidável, contendo em seu interior um reservatório para nitrogênio líquido.

A amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, dentro do sistema criogênico, presa por dois mandris. Na parte superior do pêndulo, dois eletroímãs localizados na barra de inércia, presa à haste central do pêndulo, são acionados por uma fonte externa, tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a oscilar. A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo. Para variar a temperatura da amostra, foi utilizado um forno de resistência cuja potência é ajustável. As temperaturas usadas estavam na faixa compreendida entre 100 e 500 K.

A coleta de dados é acionada pelos dois eletroímãs, um de cada lado da barra de inércia, que vão ser responsáveis pelo torque inicial no pêndulo e são controlados por uma fonte externa. Os dados são enviados para o computador por meio de uma interface especialmente construída para este fim. A interface está ligada a dois fotosensores que são acionados por um feixe de laser que é refletido por um espelho localizado próximo ao ponto médio de uma haste ligada ao eletroímã [45].

Para evitar a contaminação da amostra, as medidas são efetuadas em vácuo da ordem de 10^{-5} Torr, obtido por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

A Figura 21 mostra um diagrama esquemático do Pêndulo de Torção e a Figura 22 uma fotografia do sistema de medidas.

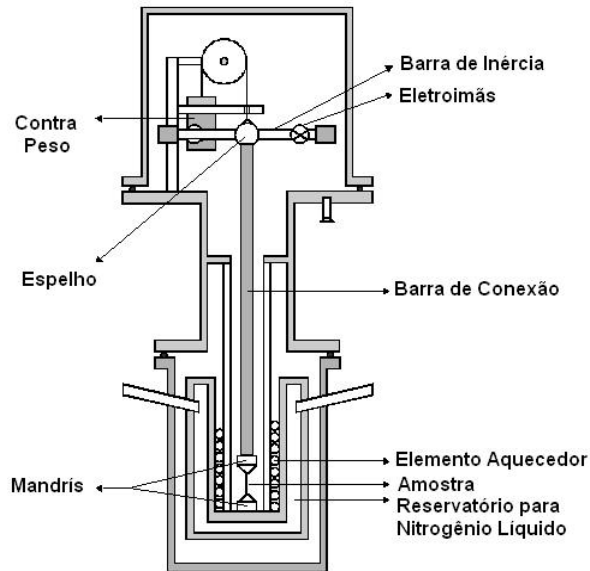


Figura 21 – Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção [45].

Para se medir o decremento logarítmico foi usado o método das velocidades. Sabe-se que o movimento do sistema é o de um oscilador harmônico com amortecimento e seu movimento é descrito pela equação [46]:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2K \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (76)$$

onde: K representa o amortecimento; $\omega_0 = 2\pi f$ e f é a frequência natural sem o amortecimento.

Quando $x=0$ em $t=0$, a equação (76) pode ser escrita como:

$$x = Ae^{-kt} \sin \omega t \quad (77)$$



Figura 22 – Fotografia do equipamento usado nas medidas de atrito interno.

onde:

$$\omega = \omega_o \left(1 - \frac{k^2}{\omega_o^2} \right)^{1/2} \quad (78)$$

O decremento logarítmico é dado por:

$$\delta = K\Gamma = \pi Q^{-1} \quad (79)$$

onde: Γ é o período do evento.

O atrito interno (Q^{-1}) pode ser escrito através do número de oscilações (n) para a amplitude decair de um valor X_1 até um valor X_2 . Desta forma tem-se:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{X_1}{X_2} \right) \quad (80)$$

Em $x=0$, $v = \dot{X} = \omega A e^{-kt}$. Então, medindo v_0 em $t=0$ e $t=n\tau$ tem-se:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{v_0}{v_n} \right) \quad (81)$$

Considerando que os tempos para atravessar de 0 até S_1 são t_0 e t_n , onde S_1 é a distância de um fotodiodo a outro, a equação (81) torna-se:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{t_n}{t_0} \right) \quad (82)$$

Considerando δ suficientemente pequeno a equação (82) fica da seguinte forma:

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{t_n - t_0}{\frac{1}{2}(t_n + t_0)} \equiv \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \quad (83)$$

onde: Δt é o intervalo de tempo entre t_n e t_0 .

\bar{t} é o tempo médio entre t_n e t_0 .

Uma condição usada para verificar a eficácia deste método é que os valores de t_n/t_0 estejam acima de 1,5. Esta condição é sempre satisfeita na prática.

Na prática, ao invés da velocidade instantânea, usa-se a média da velocidade entre $x=0$ e $x=S_1$. Assim:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\text{sen } \omega t}{\text{sen } \omega t_0} \right) \quad (84)$$

Expandindo em termos de Δt e \bar{t} tem-se :

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \left(1 - \frac{\omega^2}{3} \frac{1}{\bar{t}^2} + \dots \right) \quad (85)$$

As medidas foram executadas com taxa de aquecimento de 1 K por minuto, no intervalo de temperatura compreendido entre 100 e 500 K e vácuo da ordem de 10^{-5} Torr.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos no acompanhamento do tratamento térmico, na caracterização das amostras e nas medidas de espectroscopia mecânica.

5.1 Tratamento Térmico

Como foi mencionado na página 33, uma das amostras foi submetida a um recozimento em ultra-alto-vácuo, com taxa de aquecimento de 10°C/min, até o patamar de 450°C, mantida nesta temperatura por 30 minutos e resfriada lentamente. A Figura 23 mostra os elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo quando se iniciou o recozimento, e a Figura 24 mostra a evolução com tempo destes elementos durante o recozimento.

Por intermédio de uma análise da Figura 24 observa-se que durante o recozimento da amostra a 450°C, os elementos eliminados foram H₂O (em grande quantidade, certamente na forma de vapor), CO₂, H₂, N₂ e, em pequena quantidade, oxigênio. Estes elementos podem estar sendo eliminados pelo próprio tubo de quartzo. É importante ressaltar que não houve perda de Mg ou B durante o tratamento.

5.2. Densidade

As amostras foram pesadas diversas vezes em uma balança analítica (mostrada na figura 16) no ar e em seguida imersa em acetona, com intuito de minimizar os possíveis erros. A densidade da acetona fornecida pelo fabricante é 0,7899g/cm³. Por intermédio da equação (61) foram obtidos os seguintes valores de densidade para as amostras MB#1 e MB#2:

$$\rho_{MB\#1} = (1,60 \pm 0,02) \text{ g/cm}^3$$
$$\rho_{MB\#2} = (1,546 \pm 0,003) \text{ g/cm}^3$$

Como a densidade teórica do MgB₂ é 2,62 g/cm³[14], com o auxílio da equação (62) temos que a porosidade das amostras MB#1 é de aproximadamente 39,20% e da amostra MB#2 é de aproximadamente 41,22 %.

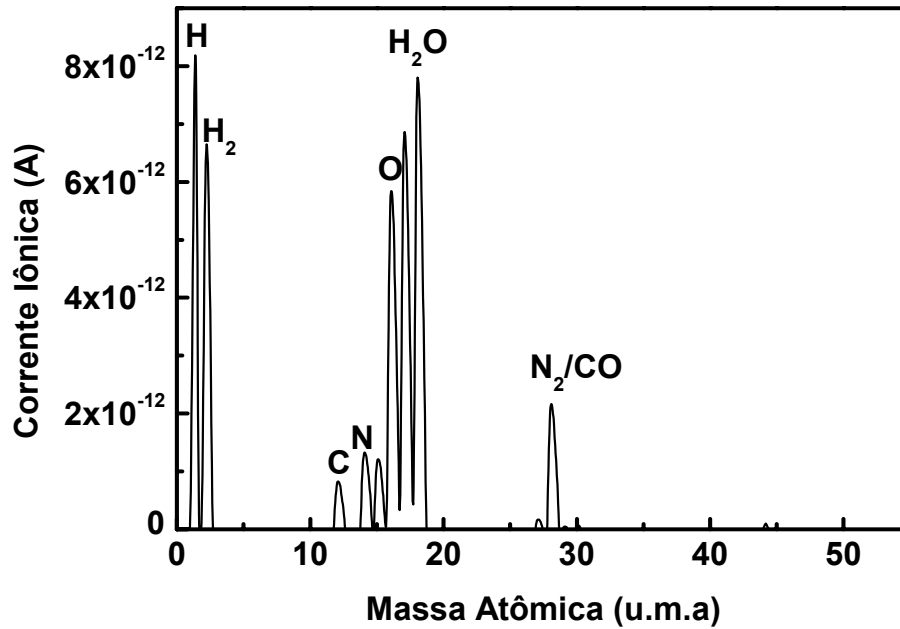


Figura 23 – Elementos presentes na atmosfera do tubo antes do recozimento.

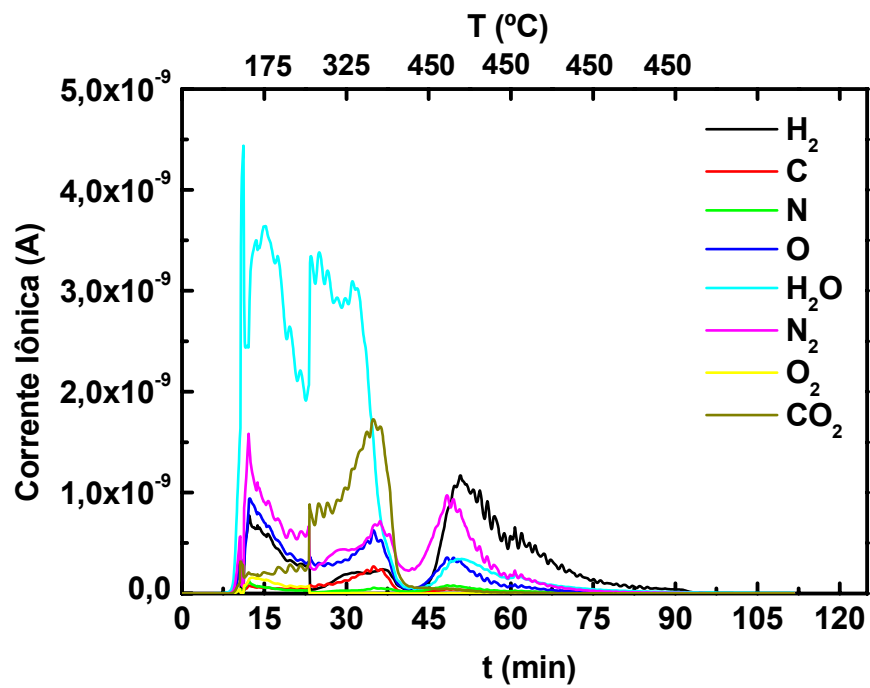


Figura 24 – Elementos que foram eliminados durante o recozimento.

5.3. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 25 mostra os difratogramas obtidos para as amostras nas condições como recebida (MB#1) e após recozimento (MB#2).

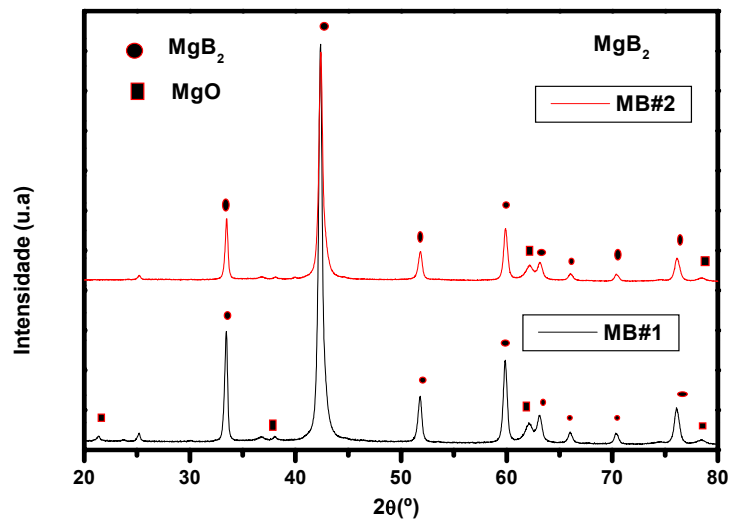


Figura 25 – Difratogramas de raios X das amostras tratada termicamente (MB#2) e como recebida (MB#1).

Comparando os difratogramas de raios X resultantes com fichas cristalográficas do MgB₂ [47], foi observado que todos os picos característicos da estrutura “honeycomb” do composto foram observados, tendo ambas as amostras estruturas hexagonais. Foram observados picos característicos de MgO, porém a presença desta fase não alterou as características supercondutoras da amostra, como veremos posteriormente nas medidas de resistividade elétrica e magnetização. Os picos observados estão em ótima concordância com os resultados encontrados na literatura, como por exemplo, no difratograma apresentado na Figura 4 [12].

A figura 26 mostra o refinamento do difratograma de raios X para a amostra MB#1 segundo o método de Rietveld [38].

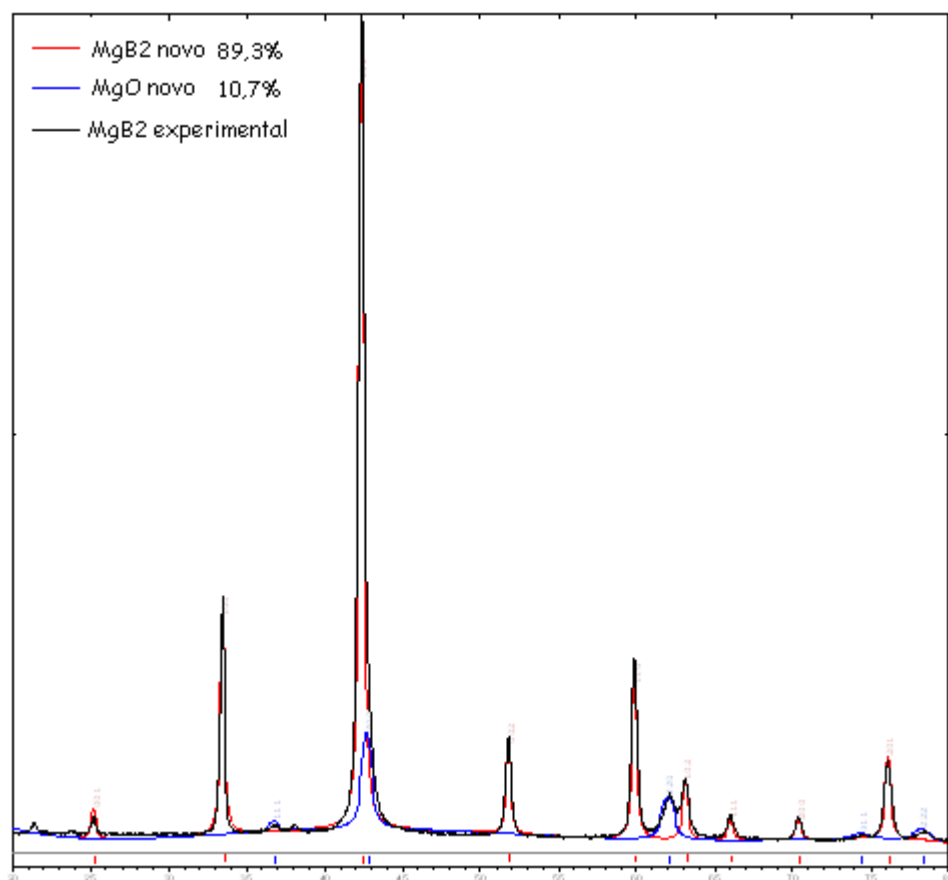


Figura 26 – Refinamento do difratograma de raios X da amostra MB#1.

Foi identificada a fase MgO no difratograma (curva azul). A soma das curvas vermelhas e azul resulta na curva experimental. A quantificação de cada fase para este difratograma se encontra na Tabela 2, e os dados para os parâmetros de rede se encontram na Tabela 3. Os dados obtidos para a fase MgO se encontram na tabela 4.

A Figura 27 mostra o refinamento do difratograma de raios X da amostra MB#2, segundo o método de Rietveld [38].

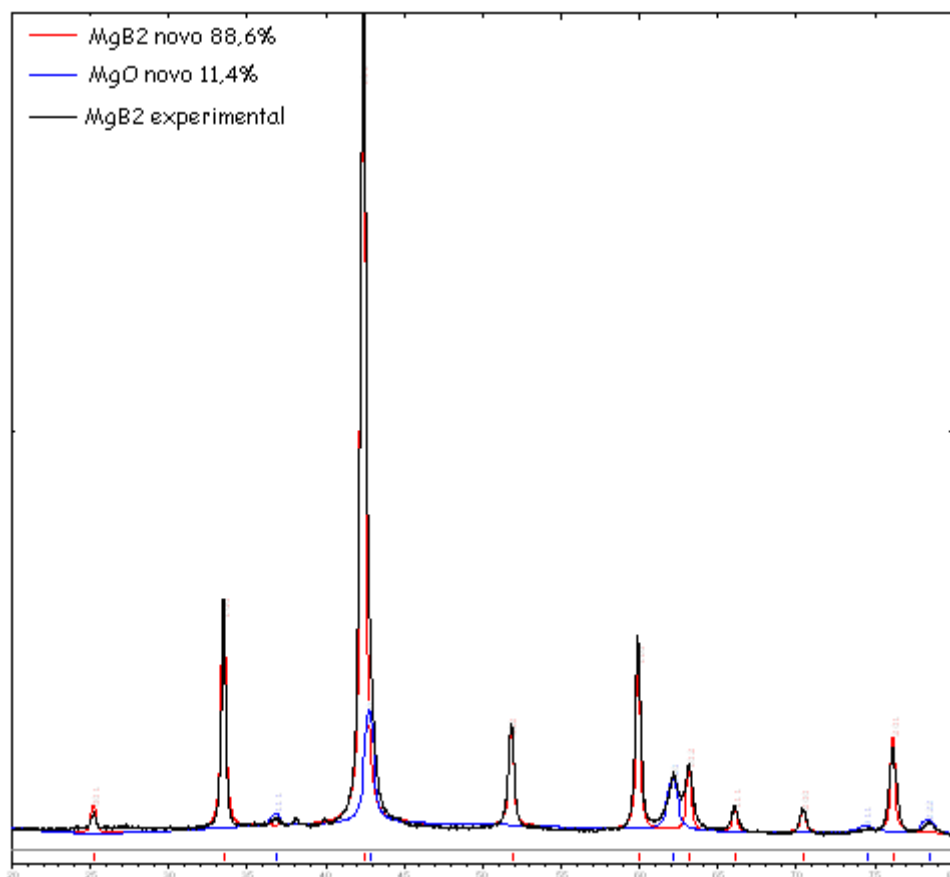


Figura 27 – Refinamento do difratograma de raios X da amostra MB#2.

Tabela 2 – Quantificação das fases para as amostras de MgB₂ utilizadas neste trabalho.

Fase	Como recebida (MB#1)	Tratada Termicamente (MB#2)
MgB ₂ (%)	89,3	88,6
MgO (%)	10,7	11,4

Tabela 3 – Parâmetros de rede da fase MgB₂ para as amostras de MgB₂ utilizadas neste trabalho.

Parâmetro	Como Recebida (MB#1)		Tratada Termicamente (MB#2)	
	Sugestão Inicial	Após refinamento	Sugestão Inicial	Após refinamento
a (Å)	3,0864	3,0824	3,0864	3,0825
c (Å)	3,5215	3,5207	3,5215	3,5213

Tabela 4 – Parâmetros de rede obtidos da fase MgO para as amostras de MgB₂ utilizadas neste trabalho.

Parâmetros	Como Recebida (MB#1)		Tratada Termicamente (MB#2)	
	Sugestão Inicial	Após refinamento	Sugestão Inicial	Após refinamento
a (Å)	4,211	4,223	4,211	4,219

Por intermédio das análises dos dados apresentados acima pode-se concluir que ambas as amostras possuem em sua grande maioria a fase MgB₂. Foi encontrada a fase MgO tanto para a amostra MB#1 quanto para a amostra MB#2, porém em pequena quantidade, quando comparadas com a fase MgB₂. A amostra MB#2 apresenta uma quantidade maior da fase MgO do que a amostra MB#1. Este fato pode ser explicado por uma possível reação do oxigênio com o magnésio durante o tratamento térmico da amostra. Os parâmetros de rede para as amostras foram os mesmos, e estão em boa concordância com valores encontrados na literatura, mostrando que os tratamentos térmicos impostos na síntese do material foram adequados para formar o MgB₂ com boa homogeneidade. Outros picos não foram caracterizados, em função de não possuir intensidade suficiente para a análise. Isto indica uma baixa concentração volumétrica de fases residuais, além disso, não foram encontrados Mg e B residuais.

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

A Figura 28 mostra as micrografias para a amostra como recebida. As diferentes micrografias se diferenciam por diferentes ampliações.

Por intermédio da análise qualitativa das micrografias acima, pode-se observar um material com uma quantidade muito grande de poros, além da coexistência de poros abertos e fechados. Esta grande quantidade de poros justifica a baixa resistência mecânica do composto, tornando-o muito frágil. A grande quantidade de poros é originária do processamento do

MgB₂. Como o ponto de fusão do magnésio é 650°C, um valor muito mais baixo do que o do boro, 2030 °C, as interfaces líquido-sólido resultam numa estrutura final com alta porosidade.

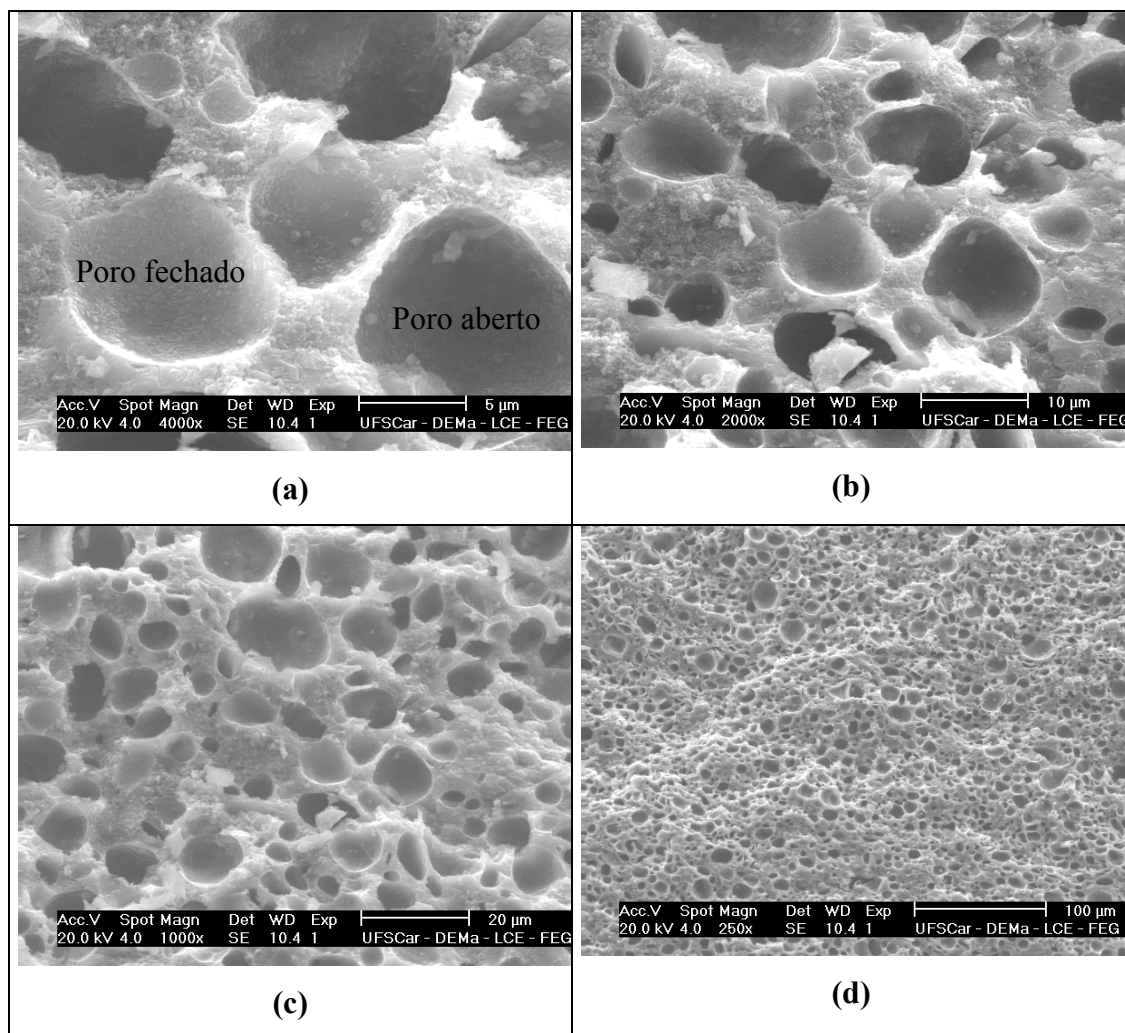


Figura 28 – MEV para a amostra MB#1. (a) aumento de 4000x; (b) aumento de 2000x; (c) aumento de 1000x e (d) aumento de 250x.

A Figura 29 mostra as micrografias para a amostra tratada termicamente com diferentes ampliações.

Para a amostra tratada termicamente pode-se observar por intermédio da Figura 29, que o tratamento térmico propiciou um aumento significativo na quantidade de poros, além de um aparente crescimento dos grãos. Este fato era esperado já que nos cálculos de porosidade através de medidas de densidade, foi verificado que a amostra MB#2 apresenta um nível maior de porosidade em comparação com a amostra MB#1.

Para verificar qualitativamente o nível de impurezas do material foi realizada uma análise por EDS, cujo resultado é apresentado na Figura 30. A Tabela 5 mostra os elementos encontrados no material e sua quantificação, para a amostra MB#1. Pode-se observar que todos os elementos do material estão presentes. Além disso, a estequiometria de um átomo de Mg para dois átomos de B em massa é alcançada com precisão considerável. Os elementos Si e Fe estão presentes no material em pequena quantidade. Estes elementos provavelmente apareceram em função da amostra ser moldada em um tubo de aço, podendo estes elementos ter se desprendido do tubo e se difundido para a amostra.

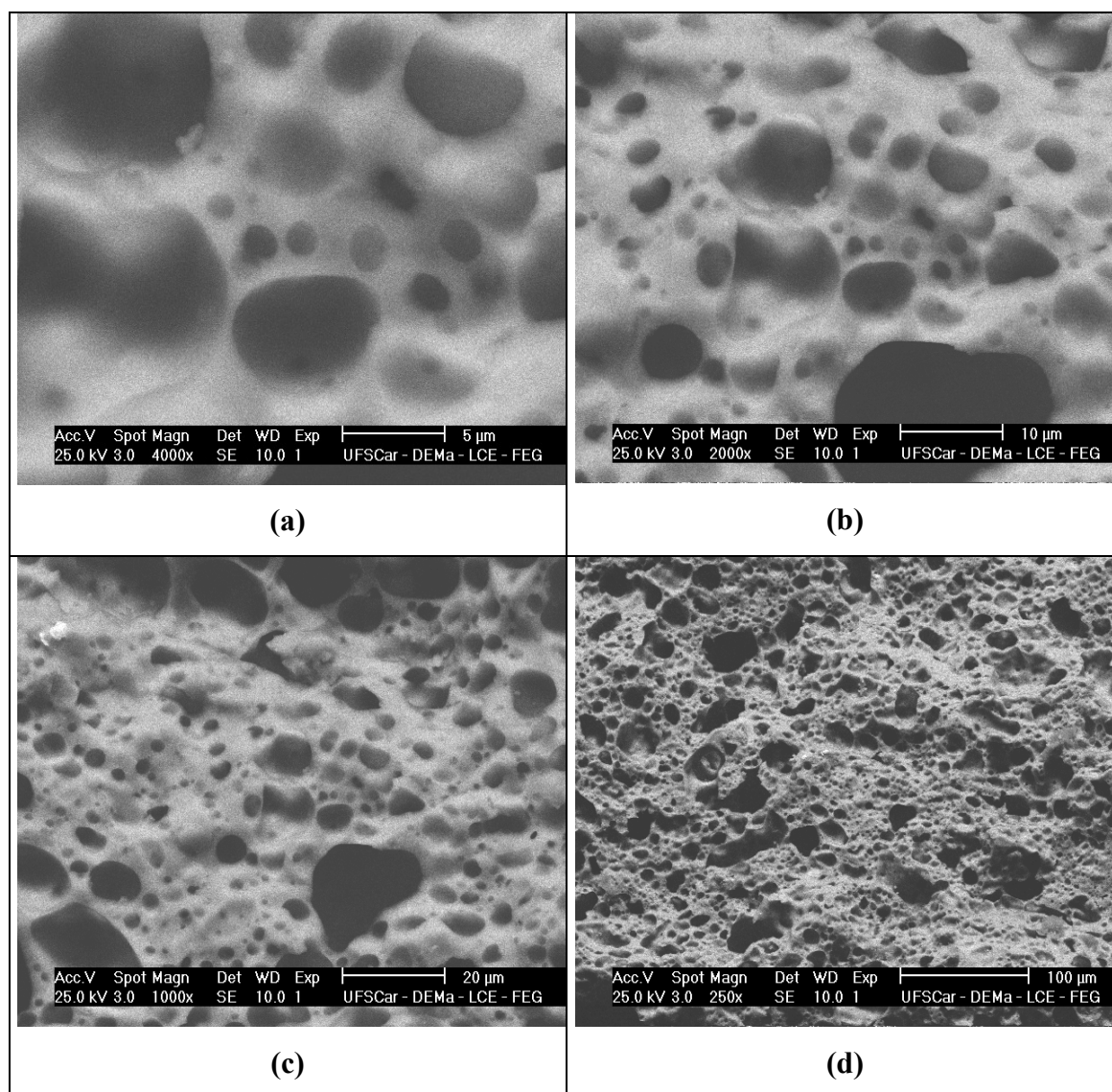


Figura 29 – MEV para a amostra MB#2. **(a)** aumento de 4000x; **(b)** aumento de 2000x; **(c)** aumento de 1000x e **(d)** aumento de 250x.

Tabela 5 - Análise quantitativa de elementos químicos por EDS da amostra MB#1.

Elemento Químico	Intensidade	% Atômica
Mg	1,425	34,48
Si	0,739	0,10
Fe	0,866	0,03
B	0.983	65,39
Total		100,00

Para a amostra MB#2, foi encontrado na análise por EDS que os elementos boro e magnésio estão presentes, porém a estequiometria do composto ultrapassou o valor previsto. Este resultado indica que possíveis elementos resultantes de fases espúrias, tais como o oxigênio, silício e ferro não foram quantificados na análise por EDS. Esta análise foi de difícil execução, pois o boro é um elemento muito difícil de ser quantificado em função de seu baixo número atômico.

5.5. Resistividade Elétrica

A Figura 30 mostra a resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras MgB₂ como recebida e recozida. O valor da corrente utilizada foi de 1 mA.

Por intermédio do gráfico da resistividade elétrica como função da temperatura foi obtida um valor de aproximadamente 37 K de temperatura crítica para as amostras MB#1 e MB#2. Podem ser observadas pequenas saliências no estado normal da amostra MB#1 e um “ombro” nas proximidades de T_c onde se podem destacar duas pequenas transições, a primeira em 37 e uma segunda em 34 K. Na amostra MB#2 observa-se que as “pequenas saliências” no estado normal da curva foram suavizadas, além de exibir uma transição supercondutora mais estreita em relação à amostra MB#1 em torno de 34 K, mostrando que o recozimento proporcionou uma homogeneização da amostra. Os resultados estão em boa concordância

com os resultados obtidos por Nagamatsu e colaboradores [17] como é verificado na curva de resistividade em função da temperatura mostrada na Figura 5.

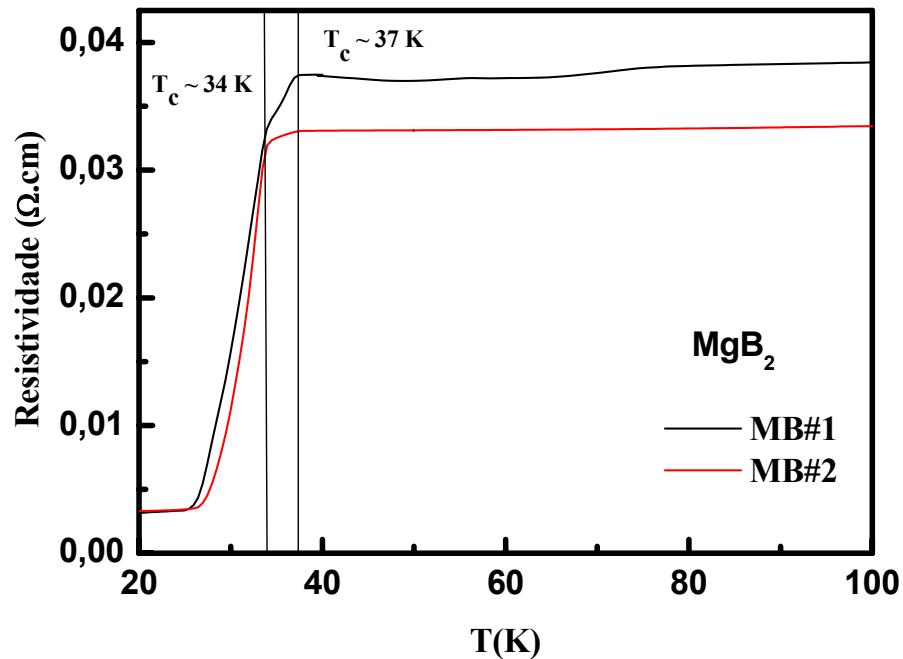


Figura 30 – Resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras de MgB₂ como recebida (MB#1) e recozida (MB#2).

5.6. Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCAR com campo de 10 Oe. A figura 31 mostra as curvas de magnetização para as amostras MB#1 e MB#2.

Por intermédio da curva de magnetização como função da temperatura, foi obtida uma temperatura crítica de aproximadamente 39 K para a amostra MB#1 e de aproximadamente 38 K para a amostra MB#2, mostrando que o tratamento térmico não alterou significativamente as propriedades supercondutoras do composto, apresentando temperaturas críticas próximas. Porém, pode-se observar que a fração supercondutora

volumétrica da amostra MB#2 aumentou significativamente, fazendo com que a o diamagnetismo da amostra aumentasse, mostrando que o recozimento pode ter proporcionado uma amostra de melhor qualidade fazendo com que a estequiometria do composto nas amostras se aproximasse do ideal, justificando o comportamento observado na Figura 31.

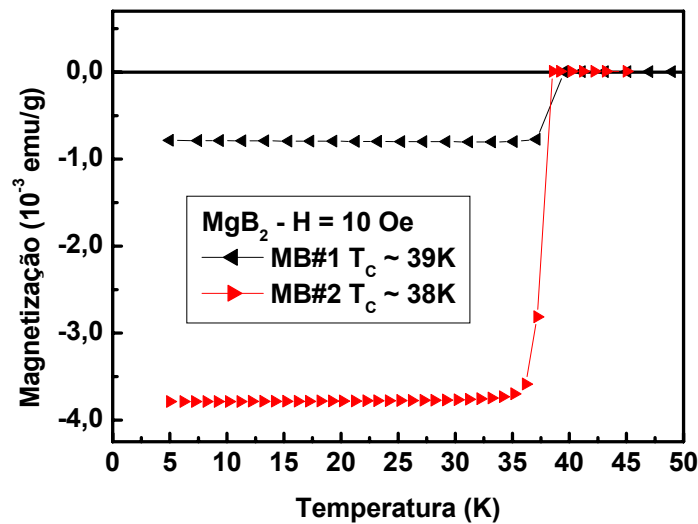


Figura 31 – Curvas de magnetização para as amostras como recebida (MB#1) e tratada termicamente (MB#2).

A aparente discrepância nas temperaturas críticas obtidas por resistividade elétrica e magnetização se justifica pelo fato das técnicas serem diferentes e estarem analisando a mesma propriedade por meio de diferentes pontos de vista. A resistividade elétrica avalia o menor caminho de percolação supercondutora oferecida pela microestrutura da amostra. Já a magnetização mede a fração volumétrica da amostra que é supercondutora. Além disso, outro fator que pode influenciar tal discrepância nos resultados é não homogeneidade dos grãos, assim como fatores relacionados à medida tais como possíveis aquecimentos locais devido à intensidade de corrente elétrica, ou a amplitude campo aplicado nas medidas de magnetização. Um comportamento similar à resistividade elétrica é observado nestas medidas, já que a amostra MB#2 exibe uma transição supercondutora mais aguda em relação à amostra MB#1. Esta pequena redução na temperatura crítica muito provavelmente está relacionado ao pequeno aumento da fase MgO como foi

verificado nas análises de Rietveld [38]. Como o MgO geralmente se encontra na região entre os contornos de grão na forma de precipitados, que funcionam como uma fração isolante no material, a T_c é reduzida com o acréscimo desta fase no material. Outro fator de grande importância a ser considerada, é que o MgO pode atuar como centro de “pinning” de vórtices, e este é um fato de grande importância para as propriedades de transporte de corrente no material [48]. Muito provavelmente a densidade de corrente J_c do material foi melhorada com o tratamento térmico, em função de aumentar os centros de “pinning” e proporcionar uma melhor conectividade entre os grãos da amostra policristalina de MgB_2 .

5.7 Espectroscopia Mecânica

A Figura 32 mostra o espectro anelástico (atrito interno e frequência) para a amostra como recebida (MB#1), medido com frequência de 2,5 Hz.

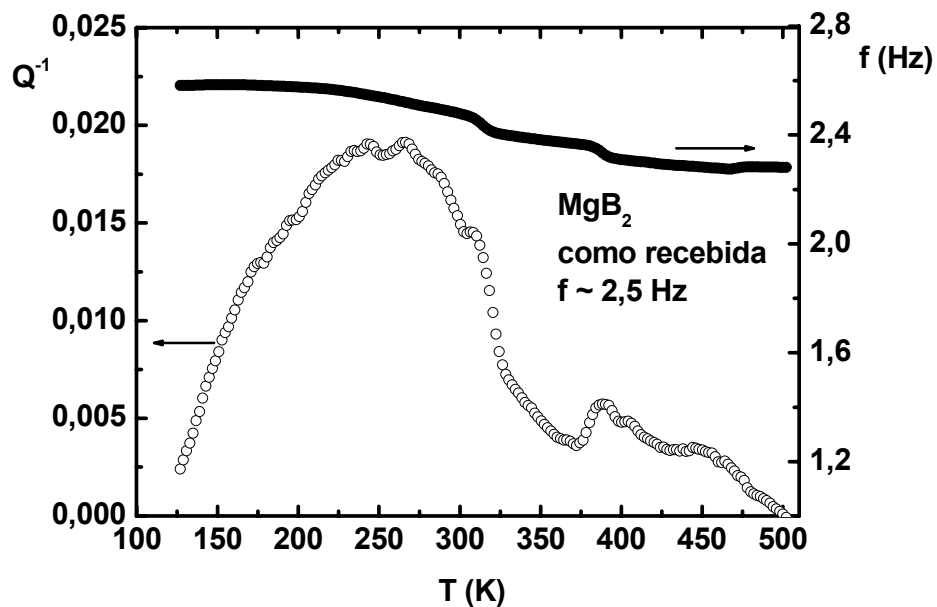


Figura 32 – Espectro anelástico da amostra MgB_2 como recebida (MB#1), medido com frequência de 2,5 Hz.

Analisando a Figura 32 observa-se um pico largo na faixa de temperatura compreendida entre 100 e 300 K e mais dois menores, acima de 300 K. Este pico largo aparentemente é composto por pelo menos três processos de relaxação anelástica. Outros dois picos menores completam o espectro. Pode ser observado um “degrau”, na curva de frequência, nas temperaturas correspondentes a cada pico, reforçando o caráter de relaxação de cada pico.

Para verificar se os processos de relaxação em questão são termicamente ativados, a amostra foi submetida a medidas de espectroscopia mecânica com outras duas frequências, 4 e 16 Hz. A Figura 33 apresenta o espectro anelástico para a amostra MB#1 de forma comparativa, mostrando o deslocamento dos picos localizados na região de baixa e média temperatura para temperaturas mais altas, com o aumento da frequência, característica principal de um processo de relaxação termicamente ativado. Já os picos na região de alta temperatura possuem a mesma temperatura independente da frequência, caracterizando picos de caráter não termicamente ativados. As frequências em que a amostra foi medida foram 2,5; 4 e 16 Hz.

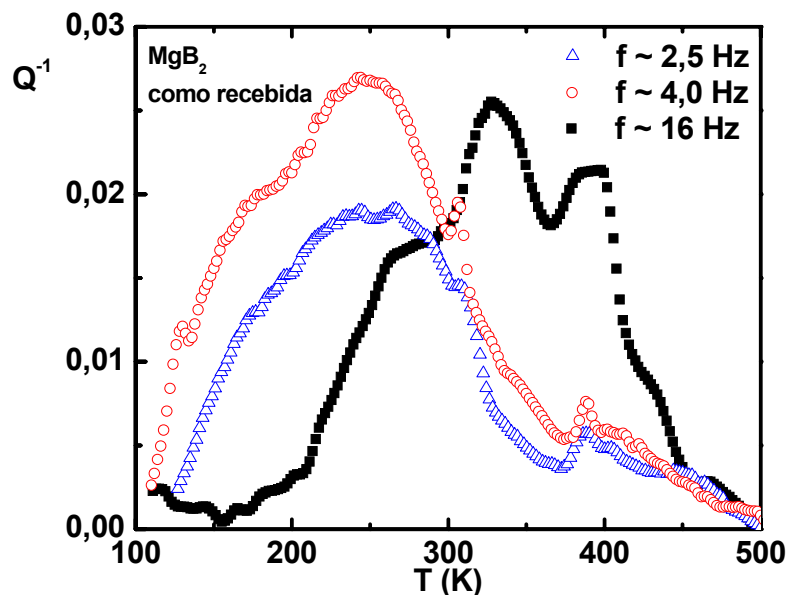


Figura 33 - Espectros anelásticos da amostra MgB_2 como recebida (MB#1) para as três frequências utilizadas neste estudo.

Para verificar o efeito de um tratamento térmico sobre os processos de relaxação anelástica, a amostra MB#1 foi submetida a um recozimento em ultra-alto-vácuo (amostra MB#2). A Figura 34 mostra o espectro anelástico para a amostra MB#2, medido com frequência de 16 Hz. Pode se observar aparentemente, a presença dos mesmos processos de relaxação observados anteriormente, porém, agora com uma intensidade menor. A Figura 35 mostra uma análise comparativa entre os espectros anelásticos das amostras MB#1 e MB#2, medidas com frequência de 16 Hz, onde a diferença nas intensidades dos dois espectros fica bem evidente.

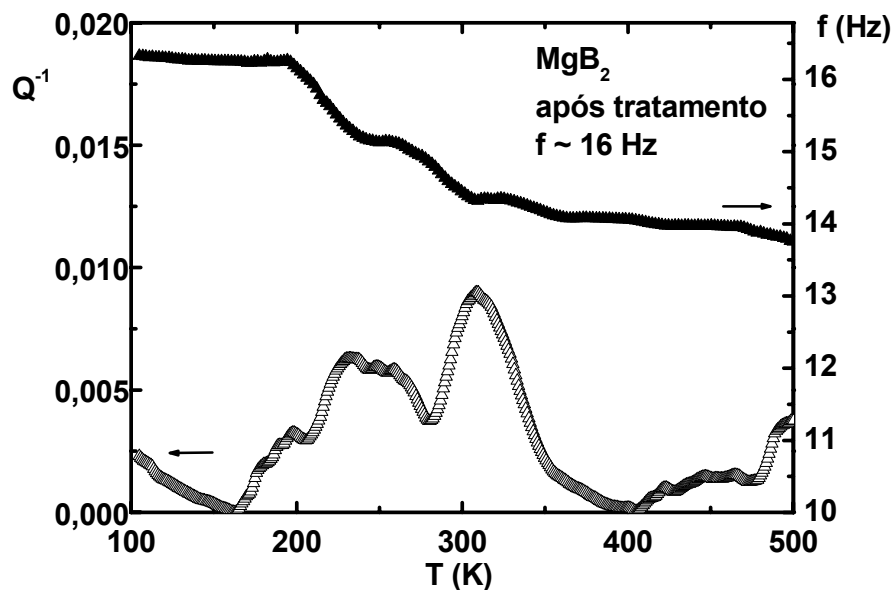


Figura 34 – Espectro anelástico da amostra MgB_2 após o tratamento térmico, medido com frequência de 16 Hz.

Pode ser observado que aparentemente não houve alteração significativa na intensidade da estrutura (pico) situada por volta de 200 K. Já nas estruturas localizadas nas proximidades de 250 K e 300 K houve uma grande diminuição na intensidade. Aparentemente, a estrutura localizada em torno de 400 K desapareceu com o recozimento da amostra, enquanto que a estrutura localizada em torno de 450 K passou por um alargamento.

Além disso, nas proximidades de 500 K pode-se observar um aumento do atrito interno após tratamento térmico, podendo existir outros processos na região acima desta temperatura.

Vários tipos de defeitos introduzem distorções na rede. Tais distorções podem ser muito complicadas, envolvendo a formação de diferentes ligações. Entretanto, o que é importante para a anelasticidade é somente o estado macroscópico da amostra (comprimento, ângulo de torção, etc) os quais são a soma das componentes de longo alcance das distorções para todos os defeitos, supostamente uniformemente distribuídos. A componente de longo alcance da deformação devido ao defeito é denominada dipolo elástico, por analogia com os dipolos elétricos e magnéticos nas relaxações dielétricas e magnéticas [8].

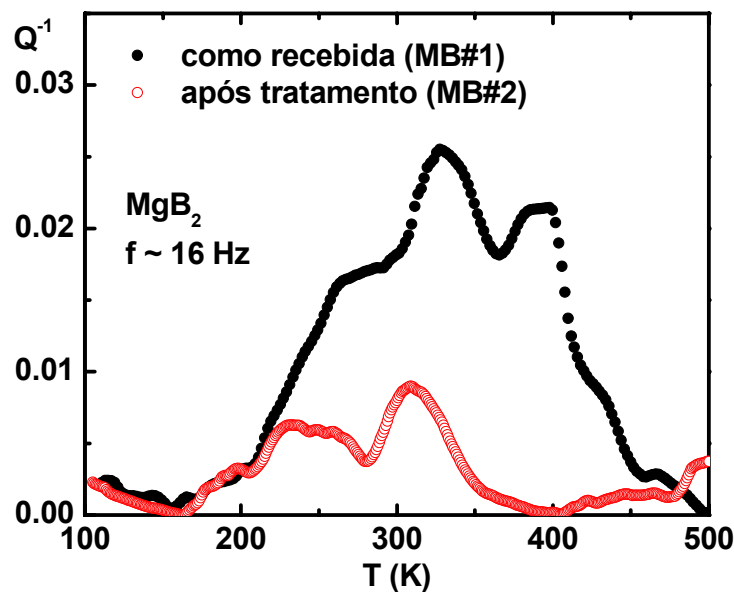


Figura 35 – Comparação entre os espectros anelásticos das amostras de MgB₂ antes (MB#1) e após o tratamento térmico (MB#2), medidos com frequência de 16 Hz.

Por exemplo, um átomo intersticial pode difundir-se com um tempo médio de saltos τ entre sítios de dois tipos, onde cada salto causa uma reorientação de 90° em relação aos átomos dos vizinhos mais próximos. Esta reorientação causa uma distorção de longo alcance, a qual é chamada de dipolo elástico λ . Em um processo de relaxação elementar, tal como o

salto de átomos de elementos intersticiais, por exemplo, com taxa τ^{-1} , as entidades relaxantes contribuem para a intensidade de relaxação de acordo com a expressão (44). A contribuição de um processo de relaxação para o espectro anelástico pode ser obtida através da expressão (53) [8]. Estas expressões são bastante gerais e valem para outros tipos de processos de relaxação como a movimentação de contornos de grãos em materiais particulados [9].

Com intuito de desvendar os processos de relaxação encontrados nos espectros anelásticos encontrados neste trabalho, foram feitas varias decomposições dos picos para todas as curvas obtidas. Com intuito de verificar o efeito do recozimento na amostra de MgB_2 , do ponto de vista da anelasticidade, escolheu-se apresentar neste trabalho os resultados referentes à frequência de 16 Hz para a decomposição dos picos em ambas as amostras. Seria muito mais efetivo se a decomposição dos picos fosse feita para todas as frequências de trabalho neste estudo, sendo comparadas com espectros anelásticos de amostras tratadas termicamente, desta forma teriam-se três curvas comparativas como às da Figura 35 totalizando seis decomposições de espectros anelásticos. Porém devido a problemas experimentais não foi possível concluir esta etapa.

As Figuras 36 e 37 mostram os espectros anelásticos obtidos para as amostras MB#1 e MB#2 respectivamente, (mostrados nas Figuras 35), decompostos em termos de seus processos de relaxação constituintes, utilizando a equação (53), com o auxílio do Módulo PeakFitting do software Microcal Origin[®]. Este procedimento foi realizado nas curvas de atrito interno, com o objetivo de desvendar se os picos são constituídos de um único processo ou de multiprocessos, além desta análise fornecer os parâmetros de relaxação necessários para caracterizar cada processo de relaxação observado na amostra. Foram identificados oito processos de relaxação na amostra MB#1 e cinco na amostra MB#2, que serão discutidos a seguir. Para facilitar a análise, tais picos serão denominados P1 a P8, sendo P1 o de mais baixa temperatura e P8 o de mais alta temperatura. Pode-se observar que as curvas teóricas foram traçadas com grande precisão, já que a curva teórica reproduz a curva experimental fielmente. Este fato justifica a quantidade de processos usado na decomposição de cada pico. Ao traçar estes picos além da reprodutibilidade da curva teórica é importante ficar atento ao significado físico de cada parâmetro de relaxação que o software fornece. Para picos mais largos é importante começar a simulação com parâmetro de Fuoss-Kirkwood (α) menores que

a unidade. Lembrando que este parâmetro é obtido pela largura do pico na metade do amortecimento máximo. Já os valores das energias de ativação devem ter significado físico para a interpretação dos dados gerados pelo programa. Os valores destas energias devem ser positivos, e estar compreendidos em uma faixa de energia que sigam os valores de prováveis processos que possam ocorrer no material, além disso, estes valores devem sempre reproduzir a curva experimental com grande precisão. As Tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros de relaxação para os processos identificados nas amostras MB#1 e MB#2, respectivamente.

Os resultados de espectroscopia mecânica em MgB_2 são bastante escassos na literatura. O único trabalho envolvendo esta técnica que é de nosso conhecimento foi desenvolvido por Cordero e colaboradores [49], que mediram o espectro anelástico deste material no intervalo de temperatura compreendido entre 1 e 620 K, com frequência da ordem de 5 kHz. Neste trabalho, os autores observaram dois processos de relaxação bastante largos, o primeiro, com temperatura da ordem de 100 K, foi atribuído a efeitos dos modos de vibração de átomos de boro, e o segundo, com temperatura da ordem de 475 K, energia de ativação de 0,89 eV e parâmetro de Fuoss-Kirkwood 0,65, foi atribuído à migração de átomos de Mg no material. Os autores citam ainda, traços de outro processo de relaxação em altas temperaturas, provavelmente devido ao movimento de contornos de grãos, porém, não foi possível sua observação em função das limitações experimentais.

Medidas de espectroscopia mecânica em magnésio puro revelaram a ocorrência de diversos outros processos de relaxação termicamente ativados ou não. Seyed Reihani e colaboradores [50] estudaram magnésio puro policristalino, utilizando a técnica do pêndulo de torção (frequência entre 1 e 2 Hz) e encontraram cinco picos situados em temperaturas entre 40 e 350 K. Os dois primeiros, situados em torno de 40 e 80 K, se mostraram estáveis durante o recozimento e foram atribuídos a processos de relaxação do tipo Bordoni [51], encontrados em alguns metais com estrutura cúbica de face centrada, associados a movimento de discordâncias, sendo atribuídos à processos de relaxação termicamente ativados de formação de “double-kinks”, um tipo de anomalia associada à discordâncias. Outros dois picos, situados em torno de 105 e 220 K, com comportamento semelhante ao observado por Hasiguti e colaboradores [52], foram associados à interação de intersticiais e vacâncias. O pico a 350 K, bastante estável, foi também associado ao movimento de discordâncias.

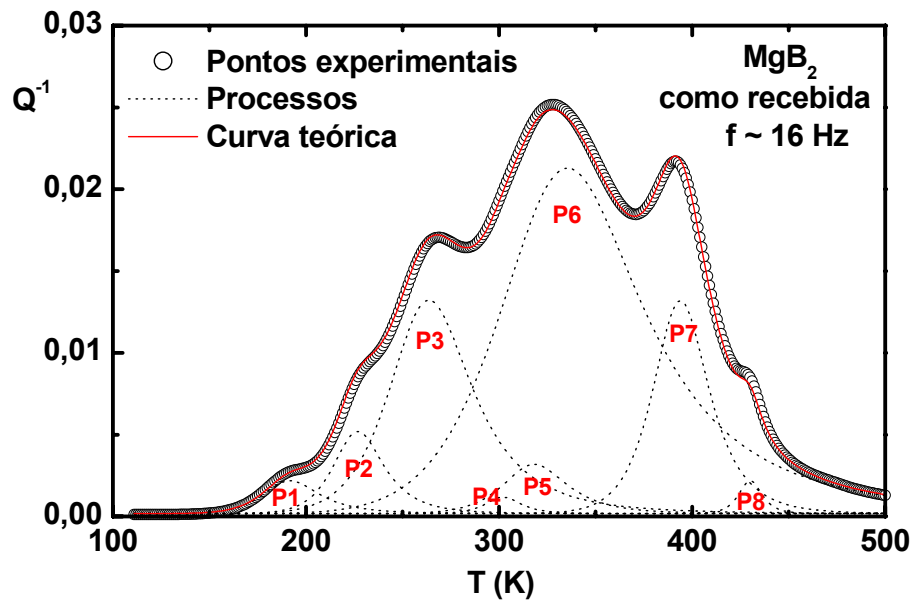


Figura 36 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o espectro de atrito interno da amostra MB#1, medido com frequência de 16 Hz.

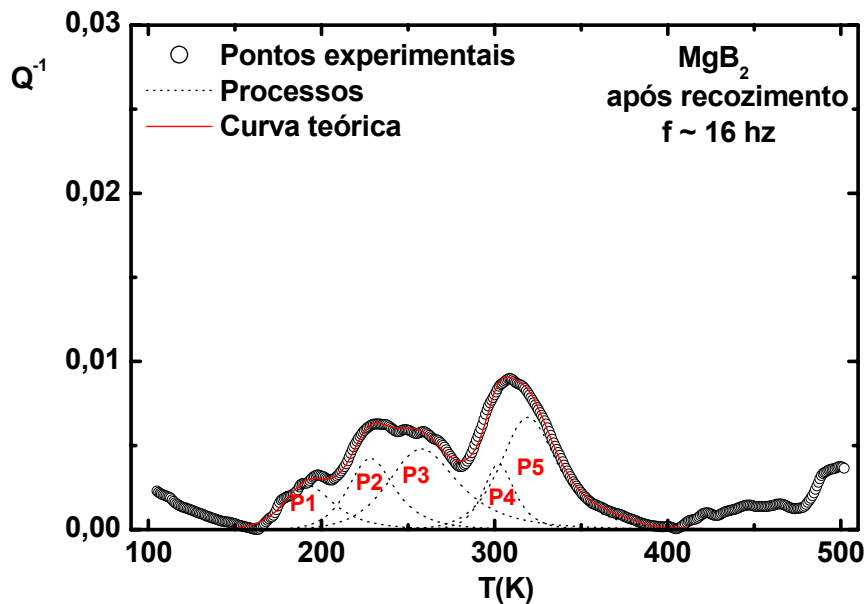


Figura 37 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o espectro de atrito interno da amostra MB#2, medido com frequência de 16 Hz.

Por intermédio da análise qualitativa das figuras 36 e 37 fica claro que os picos P6, P7 e P8 não aparecem para amostra MB#2. Isto indica que o tratamento térmico ocasionou a expulsão de alguns elementos que podem ser responsáveis por tais processos de relaxação, além de uma possível homogeneização da amostra no contexto de contornos de grãos e discordâncias. Estes picos serão explicados em termos de interação entre defeitos (pontuais e lineares) com a rede cristalina do material de acordo com a literatura e a teoria de anelasticidade.

Fantozzi e colaboradores [53] também estudaram magnésio puro utilizando a técnica do pêndulo de torção ($f \sim 1$ Hz) e observaram basicamente os mesmos picos obtidos por Seyed Reihani [50]. Em medidas realizadas no intervalo de temperatura entre 10 e 500 K, foram encontrados seis picos localizados em temperaturas de aproximadamente 15, 40, 80, 105, 220 e 420 K. O pico localizado em 15 K, denominado de π_1 foi atribuído à interação entre “kinks” geométricos e vacâncias. Os picos localizados em temperaturas de 40 e 80 K, denominados B_1 e B_2 , são do tipo Bordoni [51]. Estes picos possuem como características uma largura bem maior do que um pico de Debye e energia de ativação 0,07 e 0,15 eV, respectivamente. Os mecanismos deste tipo de relaxação são muito bem conhecidos e explicados e são atribuídos à nucleação de “kinks” duplos em discordâncias. Segundo Thompson [54], o pico B_1 ocorre devido à interação entre discordâncias em cunha e mistas e o pico P_2 ocorre devido à interação entre discordâncias em hélice e mistas. Os picos localizados em temperaturas de 110 e 220 K foram atribuídos a processos de relaxação similares aos propostos por Hasiguti [52], isto é, são processos de relaxação devido à interação entre defeitos pontuais e discordâncias. O pico com temperatura de 105 K foi associado à interação de discordâncias com a migração de intersticiais, controlado pela difusão de elementos intersticiais, e o pico com temperatura de 220 K foi atribuído à interação de “clusters” de intersticiais. O pico localizado na temperatura de 420 K, com energia de ativação de aproximadamente 1 eV foi atribuído à difusão de vacâncias ao longo de discordâncias.

Tabela 6 – Parâmetros de relaxação encontrados para a amostra MgB₂ como recebida. (MB#1).

Processo	Temperatura (K)	Q ⁻¹	α	H(eV)
1	192	0,002	0,7	0,35
2	227	0,005	0,7	0,55
3	265	0,013	0,7	0,45
4	302	0,001	0,7	0,85
5	319	0,002	0,7	1,38
6	339	0,022	0,24	1,2
7	394	0,013	1	1,01
8	430	0,002	1	1,03

Tabela 7 – Parâmetros de relaxação encontrados para a amostra MgB₂ recozida (MB#2).

Processo	Temperatura (K)	Q ⁻¹	α	H(eV)
1	193	0,003	0,7	0,35
2	228	0,004	0,7	0,54
3	259	0,005	0,7	0,45
4	302	0,004	0,7	0,85
5	319	0,006	0,7	1,38

Nó e colaboradores [55,56] estudaram magnésio de alta pureza usando um pêndulo de torção ($f \sim 1$ Hz) e encontraram três processos de relaxação, o primeiro localizado em torno de 260 K, foi atribuído ao aprisionamento de hidrogênio em linhas de discordâncias; o segundo, localizado a 340 K com energia de ativação de 1.16 eV, foi atribuído a efeitos de difusão de vacâncias ao longo da linha de discordância e o terceiro, com temperatura em torno de 420 K, com energia de 1,2 eV foi atribuído ao escorregamento de discordâncias controlado pelas instabilidades das linhas de discordância (“jogs”).

Hu e colaboradores [11], estudaram magnésio puro policristalino utilizando um sistema de análise dinâmico-mecânica (DMA), para frequências em torno de 1 Hz e observaram dois processos de relaxação termicamente ativados. O primeiro, localizado em temperaturas da ordem de 350 K, foi atribuído ao movimento de discordâncias nos planos

basais. Impurezas como silício, alumínio e manganês presentes no material, têm a tendência de se concentrar nos contornos de grãos durante o processo de solidificação e isto irá fazer com que as discordâncias possam mover-se com facilidade. Quando as amostras de magnésio são aquecidas em temperaturas acima de 600 K, os átomos destas impurezas migram para a região intra-grão, concentrando-se especificamente nas discordâncias, impedindo seu movimento. Isto faz com que haja uma redução significativa na intensidade dos picos. O segundo pico, localizado em torno de 500 K, foi atribuído ao escorregamento de contornos de grãos. Os mesmos picos foram observados em ligas Mg-Ni.

Processos de relaxação similares foram observados por Trojanová e colaboradores [57] em amostras de magnésio nanoestruturadas. Estes autores encontraram dois processos de relaxação termicamente ativados: o primeiro, localizado em temperaturas próximas de 375 K (com frequência da ordem de 1 Hz) e energia de ativação de 1,16 eV, que foi atribuído ao movimento de discordâncias provocado pelo escorregamento de contornos de grãos, e o segundo, localizado em temperaturas da ordem de 630 K (com frequência da ordem de 1 Hz) e energia de ativação de 1,77 eV, causado provavelmente pela existência de partículas pequenas de MgO nos contornos de grãos.

Em ligas especiais de magnésio, como as ligas AZ31 (Mg-3,0Al-1,0Zn) e AZ91 (Mg-9,0Al-1,0 Zn), picos de relaxação anelástica foram observados com frequência em torno de 1 Hz. Ivleva e colaboradores [58] encontraram um pico de relaxação anelástica com temperatura em torno de 340 K e energia de ativação de 1,25 eV, que foi atribuído à relaxação de contornos de grãos. Lambri e colaboradores [59] encontraram um pico de relaxação com temperatura em torno de 425 K (para frequência da ordem de 1 Hz) e energia de ativação de 1,14 eV, que desaparece após a amostra ser aquecida em vácuo. Este pico foi atribuído ao movimento de contornos de grãos de magnésio. O mesmo pico foi observado neste tipo de material por Hao e colaboradores [60] em temperatura da ordem de 420 K (para frequência da ordem de 1 Hz) e energia de ativação de 1,31 eV.

Com base nas informações obtidas na literatura, o pico P1 encontrado nas análises das amostras de MgB₂ medidas no presente trabalho possui a mesma natureza dos picos atribuídos a processos de relaxação do tipo Hasiguti, como aqueles observados por Seyed

Reihani e colaboradores [50] e Fantozzi e colaboradores [53] em magnésio policristalino de alta pureza. A diferença na temperatura em que o pico ocorre, justifica-se pela frequência em que as medidas foram realizadas, pois como é um processo de relaxação termicamente ativado, o pico desloca-se para a região de mais alta temperatura quando a frequência é aumentada. Este pico está sendo atribuído à interação de discordâncias com a migração de defeitos intersticiais pesados. O mecanismo responsável por este tipo de processo de relaxação é a difusão. A mobilidade de elementos intersticiais é facilitada quando se encontra uma discordância. Apesar de o processo ter sido observado anteriormente, sua energia de ativação não foi calculada. Porém, há o relato da observação de um pico do tipo Hasiguti em cobre policristalino, com energia de ativação de 0,32 eV [8]. Para o trabalho em questão, a energia de ativação para este processo de relaxação foi obtida, cujo valor é 0,35 eV. O tratamento térmico não ocasionou alteração significativa na intensidade do processo de relaxação, mostrando que a quantidade de defeitos envolvidos neste mecanismo não sofreu alteração significativa.

O pico P2 localizado na temperatura de 228 K envolve uma energia de interação bem mais alta que a do pico P1 (a intensidade do pico P2 é aproximadamente o dobro da intensidade do pico P1). Este pico possui a mesma natureza do pico P1 (Hasiguti) e se assemelha ao pico encontrado anteriormente por Seyed Reihani e colaboradores [50] e Fantozzi e colaboradores [53] em magnésio policristalino de alta pureza, ou seja, o processo de relaxação responsável por este pico é devido à interação de “clusters” de intersticiais pesados com discordâncias. A energia de ativação obtida neste trabalho para este processo foi 0,54 eV, reforçando tal explicação, pois a difusão de pares (ou agregados) de elementos intersticiais pesados exige uma energia maior para sua ocorrência. Também neste caso, o tratamento térmico não ocasionou alteração significativa na intensidade do processo de relaxação, reforçando a tese de que a quantidade de defeitos envolvidos neste mecanismo não sofreu alteração significativa.

O pico P3 localizado numa temperatura de 265 K, teve sua energia de ativação calculada, cujo valor obtido foi de 0,45 eV. Este valor se aproxima muito da energia de ativação para processos de relaxação envolvendo a mobilidade de elementos intersticiais leves em metais. Este pico está sendo atribuído à mobilidade de hidrogênio em linhas de

discordâncias, semelhante ao observado por Nó e colaboradores [56] em magnésio policristalino de alta pureza. O aumento de sua intensidade após o tratamento térmico pode ser explicado pela migração de átomos de hidrogênio presentes na região inter-grão para a região intra-grão.

O processo de relaxação encontrado com temperatura de 300 K (pico P4), energia de ativação 0,85 eV e parâmetro $\alpha=0,7$ é certamente o processo de relaxação devido à migração de Mg, anteriormente observado por Cordero e colaboradores [49]. Como este processo de relaxação é termicamente ativado, a diferença de frequência entre nossas medidas (da ordem de Hz), para kHz, faz com que aconteça esta diminuição na temperatura de ocorrência do processo em questão. O aumento de sua intensidade após o tratamento térmico pode ser explicado pela migração de átomos de magnésio presentes na região inter-grão para a região intra-grão.

O pico P5 possui uma temperatura de pico de 319 K e sua energia de ativação calculada neste trabalho possui valor de 1,38 eV. Até o presente momento, não foram encontradas informações na literatura a respeito de processo de relaxação associado a este pico. Uma possível explicação para a ocorrência deste pico é a mobilidade (difusão) de “clusters” (agregados) de átomos de magnésio na rede do composto. A intensidade deste pico é aproximadamente o dobro da intensidade do pico referente à difusão de átomos isolados de magnésio e a energia de ativação obtida neste trabalho para este processo é da ordem de duas vezes e meia a energia de ativação para o processo de relaxação devido a átomos isolados, reforçando tal suposição, pois a difusão de pares (ou agregados) de átomos de magnésio certamente exige uma energia bem maior para sua ocorrência. Assim, este pico (P5) está sendo associado à migração (difusão) induzida por tensão de pares de átomos de magnésio, por intermédio de vacâncias da rede.

O pico observado na temperatura de aproximadamente 339 K (pico P6), com energia de ativação obtida de 1,2 eV desaparece quando é efetuado um tratamento térmico. Analisando os resultados obtidos em magnésio puro e ligas especiais a base de magnésio descritos anteriormente, pode-se relacionar este pico, com aquele observado por Hu e colaboradores [11], Trojanová e colaboradores [57] e Ivleva e colaboradores [58], já que os

valores para a temperatura de pico e da energia de ativação estão bastante próximos, associado à relaxação devido ao movimento dos contornos de grão em amostras policristalinas. Além disso, seu desaparecimento após o tratamento térmico induz ao pensamento de que muito provavelmente os grãos aumentaram de tamanho fazendo com que este tipo de relaxação não ocorresse na amostra após recozimento, reforçando as descrições feitas anteriormente sobre o aumento do tamanho de grão nas medidas de MEV. O crescimento do tamanho médio dos grãos funciona com uma barreira para o movimento destes contornos na rede cristalina do material, justificando o desaparecimento deste processo após a amostra ser recozida. Assim, este pico (P6) está sendo associado ao processo de relaxação devido ao movimento dos contornos de grãos da amostra policristalina de MgB_2 .

O pico P7 localizado na temperatura de 394 K, com energia de ativação de 1,01 eV está sendo associado com o processo de relaxação devido a interação de vacâncias com linhas de discordância. Teoricamente, a energia necessária para a criação de uma vacância numa linha de discordância, possui valores em torno de 1,0 eV [54], valor muito próximo do encontrado neste trabalho. Este pico é o mesmo encontrado por Hu e colaboradores [11] e Nó e colaboradores [55,56], em medidas realizadas em magnésio policristalino. Além disso, outro fato que confirma esta hipótese é que este pico desaparece após o recozimento, tanto em magnésio puro como no MgB_2 .

O pico P8, localizado em temperatura de 430 K e energia de ativação 1,03 eV, certamente é o pico observado por Fantozzi e colaboradores [53] e Nó e colaboradores [55,56] em magnésio puro e por Lambri e colaboradores [59] e Hao e colaboradores [60], em ligas especiais contendo magnésio. Este pico está sendo atribuído ao processo de relaxação devido ao movimento de discordâncias no plano basal provocado por instabilidades destas discordâncias (“jogs”). Tal processo ocorre em função das discordâncias se moverem como consequência da absorção ou criação de um defeito pontual. Este movimento é caracterizado por um deslocamento que não ocorre no plano de escorregamento das discordâncias. O pico foi observado no plano ba

Assim o tratamento térmico proporcionou o aumento no tamanho médio dos grãos, além de proporcionar uma microestrutura onde as discordâncias foram reduzidas e ancoradas, fazendo com que tais processos (P6,P7 e P8) não aparecessem nos resultados de espectroscopia mecânica para a amostra MB#2.

Na região de baixa temperatura, pode-se observar ainda traços de um pico, porém, devido à limitação experimental, não se pôde medi-lo.

6. CONCLUSÕES

Amostras de MgB_2 foram fabricadas utilizando o método PIT e foram caracterizadas por meio de medidas de densidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura com EDS, resistividade elétrica, magnetização e espectroscopia mecânica.

As medidas de densidade mostraram uma amostra com alto grau de porosidade, sendo que o recozimento proporcionou um decréscimo na densidade da amostra, fazendo com que a porosidade da amostra aumentasse. As medidas de difração de raios X mostraram que a amostra possui a fase hexagonal do tipo “honeycomb” típica deste material, além de picos característicos de MgO tanto para a amostra como recebida quanto para a amostra recozida. A amostra recozida apresenta a fase MgO em maior quantidade do que a amostra como recebida. Este fato pode ser explicado por possíveis contaminações com o oxigênio durante o recozimento da amostra. As micrografias geradas por MEV mostraram uma microestrutura porosa, existindo poros fechados e abertos (interconectados). O recozimento da amostra proporcionou um aumento na porosidade, além do crescimento médio dos grãos, que conseqüentemente diminuiu o tamanho médio dos poros. A grande quantidade de poros resulta numa baixa resistência mecânica, sendo isto um grande fator de dificuldade para as medidas de espectroscopia mecânica. As medidas de EDS mostraram que todos os elementos da amostra estão presentes, porém como o boro é de difícil identificação nas medidas, as microanálises obtidas por EDS não se mostraram uma boa ferramenta para analisar a estequiometria da amostra, porém, se mostra eficiente na identificação de possíveis contaminações. As medidas de resistividade elétrica e magnetização mostraram que a amostra como recebida possui uma transição supercondutora em torno de 39 K, e a amostra recozida, uma transição supercondutora em torno de 38 K. A transição supercondutora da amostra recozida é mais aguda do que a amostra como recebida, mostrando que o tratamento térmico proporcionou uma maior homogeneidade da fase supercondutora, porém em função da fase MgO ter aumentado em quantidade no volume da amostra, sua temperatura crítica foi reduzida em uma unidade aproximadamente.

As medidas de espectroscopia mecânica mostraram estruturas de relaxação bastante complexas, que foram resolvidas em seus processos de relaxação constituintes. Para a amostra como recebida, o espectro foi decomposto em oito processos de relaxação. No caso da amostra recozida, este tratamento térmico provocou o desaparecimento de três processos de relaxação, que apareciam em altas temperaturas.

O pico P1, localizado na temperatura de 193 K, com energia de 0,35 eV, foi atribuído à interação de discordâncias com a migração de defeitos intersticiais pesados. O pico P2, localizado na temperatura de 228 K, com energia de 0,55 eV, foi atribuído à interação de “clusters” de intersticiais pesados com discordâncias. O pico P3 localizado na temperatura de 265 K, com energia de 0,45 eV, foi atribuído à mobilidade de hidrogênio em linhas de discordâncias. O pico P4 localizado na temperatura de 300 K, com energia de ativação de 0,85 eV, foi atribuído à mobilidade (difusão) de átomos de Mg no material. O pico P5 possui uma temperatura de 319 K e sua energia de ativação calculada neste trabalho foi de 1,38 eV, até então inédito, foi atribuído à difusão de agregados de átomos de magnésio na rede. O pico P6, localizado na temperatura de aproximadamente 339 K, com energia de ativação de 1,2 eV, foi associado ao processo de relaxação devido ao movimento dos contornos de grãos da amostra policristalina de MgB_2 . O pico P7, localizado na temperatura de 394 K, com energia de ativação de 1,01 eV, está sendo associado com o processo de relaxação devido a interação de vacâncias com linhas de discordância. O pico P8, localizado em temperatura de 430 K, com energia de ativação 1,03 eV, foi atribuído ao processo de relaxação devido ao movimento de discordâncias no plano basal provocado por instabilidades destas discordâncias (“jogs”). Os picos P6, P7 e P8 desaparecem após a amostra ser tratada termicamente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como prosseguimento deste trabalho poderia ser feitos um maior número de tratamentos térmicos nas amostras de MgB_2 , com o intuito de um estudo mais aprofundado de diferentes tratamentos térmicos nas propriedades anelásticas do diboreto de magnésio. Além disso, poderiam ser feitas dopagens com gases leves, para verificar a mobilidade de tais elementos na rede cristalina do material. Ensaios de dureza poderiam ser realizados, para se obter um estudo comparativo desta propriedade com as propriedades microestruturais da amostra.

Para um estudo complementar á este trabalho, poderiam ser feitas amostras em vácuo, utilizando o método PIT, de tal forma que as amostras resultantes apresentem uma resistência mecânica considerável para as medidas de espectroscopia mecânica. Após preparadas poderiam ser feitas dopagens com compostos à base de carbono, com diferentes concentrações em peso. Através do estudo detalhado das amostras dopadas poderia ser realizado um estudo com maior aprofundamento das propriedades anelásticas do MgB_2 .

Outro trabalho que poderia ser realizado seria o estudo das propriedades anelásticas de MgB_2 com diferentes níveis de porosidade. Através deste trabalho poderia ser estudada a dependência da porosidade nos espectros anelásticos do MgB_2 . Se tais processos existirem poderia ser feito um estudo teórico inédito sobre tal estudo, pois não há evidências na literatura sobre efeitos de porosidade de materiais no contexto da espectroscopia mecânica.

8. REFERÊNCIAS

- [1] OSTERMAN, F.; PUREUR, P. **Supercondutividade**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [2] OWENS, F. J.; **The New Superconductors**. New York: Plenum Press, 1996.
- [3] CARNEIRO, A.A.O. et al. Biomagnetismo: Aspectos Instrumentais e Aplicações, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p.324-338, 2000.
- [4] Banco de Imagens do Google, **Disponível em** <<http://images.google.com.br/>> **Acesso em 05/01/2009**
- [5] BRANÍCIO, P.S. Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB_2 : Uma Abordagem Didática, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 23, p. 381-390, 2001.
- [6] FRANK, J.P. **Physical Properties of High Temperature Superconductors IV**. Singapura: World Scientific, 1994.
- [7] PUREUR, P. **Estado Sólido** Porto Alegre: Instituto de Física UFRGS, 2001.
- [8] NOWICK, A.S.; BERRY, B.S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. New York: Academic Press, 1972.
- [9] BLANTER, M.S. et al. **Internal Friction in Metallic Materials a Handbook**. Berlim: Springer, 2007.
- [10] SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. **Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001 with Applications to Materials Science**. Totton: Trans Tech Publications, 2001.
- [11] HU, X.S. et al. A study of damping capacities in pure Mg and Mg-Ni alloys. **Scripta Materialia**, v.52, p. 1141-1145, 2005.
- [12] HU, X.S. et al. Low frequency capacities and mechanical properties of Mg-Si alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 453, p. 374-379, 2006.
- [13] LIAO, L. et al. The characteristic of damping peak in Mg-9Al-Si Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v 429, p.163-166, 2007.
- [14] VINOD, K.; VARGHESE, N.; SYAMAPRASAD, U. Superconductivity of MgB_2 in the BCS framework with emphasis on extrinsic effects on critical temperature. **Superconductor Science and Technology**, v. 20, p. R31-R43, 2007.
- [15] VINOD, K et al. Influence of Mg particle size on the reactivity and superconducting properties of in situ MgB_2 . **Journal of Alloys and Compounds**, v 464, p. 33-37, 2007.

- [16] GRINENKO, V. et al. Superconductivity in porous MgB_2 . **Solid State Communications**, v.138, p. 461-465, 2006.
- [17] NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. **Nature** v.410, p. 63-64, 2001.
- [18] BUD'KO, S.L. et al. Boron isotope effect in superconducting MgB_2 . **Physical Review Letters**, v. 86, p.1877-1880, 2001
- [19] HINKS, D.G.; CLAUS, H.; JORGENSEN, J.G. The complex nature of superconductivity in MgB_2 revealed by reduced total isotope effect. **Nature**, v. 411, p.457-460, 2001.
- [20] LIU, A.Y.; MAZIN, I.I.; KORTUS, J., Beyond eliashberg superconductivity in MgB_2 : anharmonicity, two-phonon scattering, and multiple gaps. **Physical Review Letters**, v.87, p. 087005-4, 2001.
- [21] DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**. New York: North Holland Publishing Company, 1972.
- [22] HANZECOK, G.; WELLER, M. Analysis of Internal friction spectra caused by snoek type relaxation. **Journal of Less Common Metals**, v.159, p. 269-276, 1990.
- [23] ZENER, C. **Elasticity and Anelasticity of Materials**. New York: Academic Press, 1941.
- [24] BENOIT, W. High-temperature relaxation. **Materials Science and Engineering A**, v.370, p. 12-20, 2002.
- [25] KÊ, T.S. Experimental Evidence of the Viscous Behavior of Grain Boundaries in Metals. **Physical Review**, v.71, p. 533-541, 1947.
- [26] WILLIAMS, T.M; LEAK, G.M. High temperature relaxation peaks in cooper and aluminium. **Acta Metallurgica** v.15, p. 1111-1118, 1967.
- [27] CAO, B.; BENOIT, W.; SCHALLER, R. **Mechanics and Mechanisms of Material Damping**. Conshohoecken: ASTM STP, 1997.
- [28] LAKI, A et al. High temperature anelastic and viscoplastic deformation of fine-grained MgO -doped Al_2O_3 . **Acta Materialia**, v. 46, 689-700, 1998.
- [29] MCDONALD, J.R. Restriction on the form of relaxation-time distribution functions for thermally activated process. **The Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 345-349, 1962.

- [30] DOU, S.X. Effect of carbon nanotube doping on critical current density of MgB₂ superconductor. **Applied Physics Letters**, v. 83, 4996-4998, 2003.
- [31] MATSUMOTO, A. et al. Effect of SiO₂ and SiC doping on the powder-in-tube processed MgB₂ tapes. **Superconductor Science and Technology**, v.16, p. 926-930, 2003.
- [32] GIMENEZ, J.M.A. **Estudo da Mobilidade de Oxigênio Intersticial em Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} através de Espectroscopia Mecânica**. São Carlos: USP, 2004. 105p. Dissertação - Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [33] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Física vol 2**. Rio de Janeiro: LTC, 1997.
- [34] Density Determination Kit, Operation Instructions, Oahu's Corporation (1997).
- [35] CULLITI, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Amsterdam: Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978
- [36] FANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. São Paulo: USP, 1999. 172p. Dissertação - Programa de Pós Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Aplicações, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- [37] SNYDER, R.L. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. New York: VCH, 1992.
- [38] RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, **Journal of Applied Crystallography**, v.22, p.65-71, 1967
- [39] KESTENBACH H.J. et al. **Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura**. Curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Carlos, 1994.
- [40] HOLT, D.B.; JOY.; D.C. **SEM Microcharacterization of Semiconductors**. London: Academic Press, 1989.
- [41] CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [42] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.; **Fundamentos de Física 3**. Rio de Janeiro: LTC, 1992.
- [43] POOLE JR., C.P.; FARACH, H.A.; CRESWICK, R.J. **Superconductivity**. San Diego: Academic Press, 1995.

- [44] OWENS, F.J.; POOLE JR, C.P. **The New Superconductors**. New York-London: Plenum Press, 1996.
- [45] GRANDINI, C.R. A low cost automatic system for anelastic relaxations measurements. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.21, p.13-16, 2002
- [46] MORTON, M.; LOTT, S.A.; STAINSBY, D.F. Measurement of internal friction by velocity observations of torsional oscillations. **Journal of Scientific Instruments**, v.40, p. 441-443, 1963.
- [47] Data collection of the Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright© 2001, MgB₂, card 740982.
- [48] GAO, Z et al. Influence of oxygen contents of carbohydrate dopants on connectivity and critical current density in MgB₂ tapes. **Applied Physics Letters**, v. 91. p.1625204-1,1625294-3, 2007.
- [49] CORDERO, F. Search for incipient lattice instabilities in MgB₂ by anelastic spectroscopy. **Physical Review B**, v. 64, 132503-1-132503-4, 2001.
- [50] REYHANI SEYED, S.M et al. Behaviour of the Bordoni Relaxation in a High Purity magnesium Plastic Deformation. **Scripta Metallurgica**, v.13, p. 1011-1015, 1979.
- [51] BORDONI, P.G. et al. **Nuovo Cimento**, vol. 16, p. 1397-, 1960.
- [52] HASIGUTI, R.R. **Physica Status Solidi**, vol. 9, p. 157-66, 1965.
- [53] FANTOZZI, G. et al. Anelastic behavior of plastically deformed high purity magnesium between 10 and 500 K. **Acta Metallurgica**, v. 32, p. 2175-2183, 1985.
- [54] THOMPSON, D.O.; HOLMES, D.K. Dislocation contribution to the temperature dependence of the internal friction and Young's modulus of copper. **Journal of Applied Physics**, vol. 30 p. 525-541, 1959.
- [55] NÓ, M.L. et al. Internal friction at medium temperatures in high purity magnesium. **Physica Statu Solidi (a)**, v. 120, p. 419-427, 1990.
- [56] NÓ, M.L. et al. The influence of hydrogen on the anelastic properties of high purity magnesium. **Materials Science Forum**, vol. 119–121, p. 449–454, 1993
- [57] TROJANOVA, Z. et al. Mechanical damping in magnesium prepared by ball milling in medium temperature region. **Kovove Materialy**, v. 46, p. 243-248, 2008.
- [58] IVLEVA, T.V et al. Damping in AZ31 ECAP-processed alloy. **Solid State Phenomena**, v.137, p. 181-188, 2008.

- [59] LAMBRI, O.A.; RIEHEMANN, W.; TROJANOVA, Z. Mechanical spectroscopy of commercial AZ91 magnesium alloy. **Scripta Materialia**, v.45, p. 1365-1371, 2001.
- [60] HAO, G.L. et al. Internal friction peaks associated with precipitation in AZ91 magnesium alloy. **Physica B**, v. 391, p. 186-192, 2006.