UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FELIPE ANTUNES SANTOS

Verificação da eficiência de moagem de alta energia na incorporação do dopante ZrB_2 na fase MgB_2

Lorena – SP
2008

FELIPE ANTUNES SANTOS

Verificação da eficiência de moagem de alta energia na incorporação do dopante ZrB_2 na fase MgB_2

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Supercondutividade aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr.

Lorena – SP

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Santos, Felipe Antunes
Verificação da eficiência de moagem de alta energia na incorporação do dopante ZrB_2 na fase MgB_2. / Felipe Antunes Santos ; orientador Durval Rodrigues Júnior. --Lorena, 2008.
122 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. MgB_2 2. Moagem de alta energia 3. Caracterização microestrutural 4. Refinamento de estrutura cristalina 5. Dopagem 6. Supercondutividade I. Título.

CDU 538.945

Dedico esse trabalho aos meus pais, Ademir dos Santos e Marisa de Moraes Antunes Santos, que muito me apoiaram, dando-me liberdade nas escolhas, e suporte até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao meu irmão Renato Antunes Santos e esposa, Daniela Engelender Abreu pela confiança em mim depositada.

A minha namorada, Melina Emi Koketsu pela paciência, confiança, companheirismo e compreensão nesses anos todos.

Ao Prof. Claudinei dos Santos cuja colaboração foi de suma importância ao longo do tempo de mestrado, com dedicação ao trabalho e colaborações diretas na dissertação.

Ao Prof. Durval Rodrigues Jr. pela grande contribuição profissional e orientação durante este trabalho.

Ao Prof. Alfeu Saraiva Ramos por autorizar meu manuseio nos equipamentos, e também realizar parte das medidas de moagem de alta energia em seu laboratório na UNIVAP.

Ao Prof. Paulo Atsushi Suzuki pelas valiosas instruções e colaboração em medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Ao Prof. Carlos Ângelo Nunes por se empenhar, sempre que necessário e possível, em colaborar tecnicamente e funcionalmente ao meu trabalho.

Ao Prof. Olivério Moreira Macedo e Silva, Janaína e João Bernardes do CTA – IAE – AMR, pela utilização da prensa isostática utilizada neste trabalho.

Aos Profs. Hugo Sandim, Carlos Alberto Moreira dos Santos, Carlos Alberto Baldan, Daltro Garcia Pinatti, Antonio Jefferson, Carlos Shigue, Miguel Justino, Gilberto Coelho, Kurt Strecker, Rosa Conte e Carlos Baptista por discussões, cobranças e aprendizados ao longo de toda minha formação profissional.

Aos amigos de pós-graduação Renato Baldan, Ulisses Roma, Francisco Carvalho, Vinícius Nascimento, Alex Matos, Rodrigo Siqueira, Ausdinir D. Bortolozo, Tales Villela, Juliana Daguano, Cláudio Teodoro dos Santos, Lucas B. S. da Silva e Luiz Bicalho pela amizade, colaborações em medições e compartilhamento de idéias.

Aos amigos que participaram de minha formação pessoal, Caio Augusto Funk de Lima, Renato Garcia dos Santos, Luis Ricardo Martins, Mateus Mendes de Oliveira, Ademir Campos Jr., Jovadir Jr. Acedo, Leandro Mori Acedo, Rogério Yamada, Juninho Martorano, Otávio Carvalho, Leandro Beraldo, Marcos Alma e etc.

A toda minha família, avós, tios, tias, primos e primas pelo apoio ao longo de toda minha vida.

Aos funcionários e técnicos, Otavio, Dainesi, Geraldo Prado, Vandir, Bento Ferreira, Chico Paiva, Leandro, Ailton, Jorge Rosa, Rosinei, Brás e todos os demais, que sempre foram prestativos em todas as necessidades ao longo do trabalho.

As secretárias Maria Alice e Tavânia por toda a qualidade dos serviços prestados.

A dona Vitória e a Beth pelos serviços indispensáveis prestados no departamento.

A CAPES pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho de mestrado.

“Pensamos demasiadamente, sentimos muito pouco. Necessitamos mais de humildade que de máquinas. Mais de bondade e ternura que de inteligência. Sem isso, a vida se tornará violenta e tudo se perderá.”

Charles Chaplin

RESUMO

SANTOS, F.A., **Verificação da eficiência de moagem de alta energia na incorporação do dopante ZrB_2 na fase MgB_2.** 2008. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

O presente estudo sugere a utilização da moagem de alta energia para promover a dopagem de diboreto de magnésio, MgB_2, com composto de estrutura cristalina do tipo AlB_2, o ZrB_2, de mesma estrutura hexagonal C32 que o MgB_2, possibilitando a manutenção das estruturas cristalinas das fases praticamente inalteradas e a mistura eficiente com o dopante. A análise das transformações e formações de fases foi realizada por difratometria de raios X (DRX), aplicando-se o método de Rietveld para refinamento dos parâmetros de estrutura cristalina, e microscopia eletrônica de varredura com análise composicional por EDS. Como a moagem de alta energia reduziu a cristalinidade dos compostos moídos, também reduzindo os tamanhos de partículas, as análises por DRX foram influenciadas sendo, com isso, utilizadas como método comparativo e de controle da moagem. Visando recuperação de cristalinidade, homogeneização e formação final de fases, foram realizados tratamentos térmicos, possibilitando que fases cristalinas, alteradas durante a moagem, fossem novamente obtidas no produto final.

A moagem de alta energia foi realizada em moinho tipo Fritsch Pulverisette P-5 em diferentes relações em massa esferas-pó de moagem, possibilitando verificar a diferença na eficiência dessas relações na redução dos tamanhos de cristalitos das amostras. Também foram realizadas dopagens em diferentes porcentagens atômicas de ZrB_2 na fase MgB_2, para verificar se o dopante influencia na estrutura cristalina final do material, no que diz respeito aos tamanhos médios de cristalitos finais estimados por refinamento estrutural, e com relação à distribuição das partículas do dopante na matriz MgB_2. As possibilidades tecnológicas são extremamente promissoras e diretamente aplicáveis.

Palavras-chave: MgB_2, moagem de alta energia. Caracterização microestrutural. Refinamento de estrutura cristalina. Dopagem. Supercondutividade.

ABSTRACT

SANTOS, F.A., **Efficiency verification of high energy ball milling in the incorporation of the dopant ZrB_2 in the MgB_2 phase**. 2008. 122 f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

The present study suggests the use of high energy ball milling to mix (to dope) the phase MgB_2 with compounds of AlB_2 crystalline structure, the ZrB_2, with the same C32 hexagonal structure than MgB_2, enabling the maintenance of the phase crystalline structures practically unaffected and the efficient mixture with the dopant. The analysis of the transformation and formation of phases was accomplished by X-ray diffractometry (XRD), using the Rietveld method, and scanning electron microscopy with EDS. As the high energy ball milling reduced the crystallinity of the milled compounds, also reducing the size of the particles, the XRD analysis were influenced, and they could be used as comparative and control method of the milling. Aiming the recovery of crystallinity, homogenization and final phase formation, heat treatments were performed, enabling that crystalline phases, changed during milling, could be obtained again in the final product.

The high energy ball milling was performed using a Fritsch Pulverisette P-5 mill and different ball to powder ratios, enabling the verification of the efficiency of these ratios in the reduction of the crystallite sizes in the samples. Doping was also performed with different ZrB_2 atomic concentrations in the MgB_2 phase, to verify if the dopant could influence the final crystalline structure of the material, mainly concerning to the final crystallite average size estimated by the structural refinement, and to the dopant particle distribution in the MgB_2 matrix. The technological possibilities are extremely promising and directly applicable.

Keywords: MgB_2, high energy ball milling. Microstructural characterization. Refinement of crystalline structure. Doping. Superconductivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – a) Moinho de bolas planetário Fritsch, b) Movimento das bolas dentro do moinho planetário, c) moinho SPEX. 25
Figura 3.2 – Formação da fase Nb_3Sn, por moagem de alta energia, através da mistura pura dos pós de Nb e Sn. 29
Figura 3.3 – Formas de visualização da estrutura cristalina do MgB2..... 36
Figura 4.1. – Fluxograma de atividades realizadas nesse trabalho..... 46
Figura 4.2. - Difratômetro de raios-X , XRD-6000 Lab X, Shimadzu. 48
Figura 4.3 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV) – modelo LEO 1450VP com WDS e EDS acoplados. 50
Figura 4.4 – Aparato utilizado para realização da moagem de alta energia: 52
Figura 4.5 - a) e b) Conjunto (balão de borracha + tubo de borracha + pó moído) ainda dentro da *glove-box* sob atmosfera de argônio. 55
Figura 4.6 - Prensa isostática a frio utilizada no presente trabalho. 55
Figura 4.7- a) Exemplo de amostra após prensagem isostática a frio pronta para encapsulamento final. b) Amostras encapsuladas em tubos de aço inox sob vácuo após prensagem a frio 56
Figura 4.8 - Forno de resistência elétrica utilizado nos tratamentos térmicos. 56
Figura 5.1. – Difratogramas de raios X dos pós-de-partida. a) MgB_2 e b) ZrB_2. 58
Figura 5.2 – Refinamento estrutural obtido pelo método de Rietveld dos pós de partida. a) MgB_2 e b) ZrB_2.. 60
Figura 5.3 – Micrografias do MgB_2 puro com 1500 e 3000 vezes de aumento obtidas em MEV. 61
Figura 5.4 – Micrografias do ZrB_2 puro com 1500 e 3000 vezes de aumento obtidas em MEV.. 62
Figura 5.5 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 moído com relação esferas-pó de moagem de 3:1. a) 1 h de moagem; b) 30 h de moagem. 64
Figura 5.6 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 moído com relação esferas-pó de moagem de 5:1. a) 20 minutos; b) 8 h de moagem..... 66
Figura 5.7 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 moído com relação esferas-pó de moagem de 10:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução..... 68

Figura 5.8 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moído com relação esferas-pó de moagem de 5:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução. 71
Figura 5.9 - Difratograma de raios X representativos do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moído com relação esferas-pó de moagem de 10:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução..... 74
Figura 5.10 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moído com relação esferas-pó de moagem de 10:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução..... 76
Figura 5.11 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2, moídas por 20 minutos, com BPR = 10:1.Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.. 79
Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2, moídas por 10 horas, com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X..... 80
Figura 5.13 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2, moídas por 30 horas, com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X..... 81
Figura 5.14 - Partículas de MgB_2 após processo de moagem com BPR = 10:1 em diferentes tempos de a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas micrografias foram obtidas usando ampliação de 5000X. 82
Figura 5.15 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 20 minutos com BPR = 5:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 83
Figura 5.16 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 10 horas com BPR = 5:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 84
Figura 5.17 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 30 horas com BPR = 5:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 85
Figura 5.18 - Micrografias dos pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 5:1. a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas as micrografias foram obtidas usando ampliações de 500X. 86
Figura 5.19 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 20 minutos com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 87

Figura 5.20 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 moídas por 10 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 88
Figura 5.21 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 30 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 89
Figura 5.22 - Micrografias dos pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10;1. a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas as micrografias foram obtidas com ampliações de 500X. 90
Figura 5.23 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moídas por 20 minutos com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 92
Figura 5.24 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moídas por 10 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 93
Figura 5.25 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moídas por 30 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X. 94
Figura 5.26 - Micrografias dos pós de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10:1. a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas micrografias foram obtidas usando amplificação de 5000X..... 95
Figura 5.27 – Efeito do tempo de moagem no tamanho de cristalito dos pós de MgB_2 puro. 96
Figura 5.28 – Efeito da adição de ZrB_2 no tamanho de cristalito da matriz MgB_2. 97
Figura 5.29 – Efeito do tempo de moagem nos tamanhos de cristalito do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 em diferentes relações esferas-pó de moagem. 98
Figura 5.30 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 puro (BPR = 10:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas. 100
Figura 5.31 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 (BPR = 5:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas. 100
Figura 5.32 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 (BPR = 10:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas. 101

Figura 5.33 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 com 10%at. de ZrB_2 (BPR = 10:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas..... 101
Figura 5.34 – Diagrama de fases do sistema B – Mg..... 102
Figura 5.35 – Estimativas dos tamanhos médios de cristalitos finais do MgB2 para as amostras tratadas termicamente escolhidas em diferentes condições de dopagem e moagem. 104
Figura 5.36 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X. 105
Figura 5.37 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 5:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X. 106
Figura 5.38 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X 106
Figura 5.39 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 + 10%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X. 107

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 – Principais características dos pós utilizados nesse trabalho (dados do fornecedor). 47
Tabela IV.2 – Parâmetros cristalográficos utilizados no refinamento das fases obtidas nos difratogramas. 49
Tabela IV.3 – Frações em massa e volumétricas de cada constituinte relativas às composições estudadas nesse trabalho. 50
Tabela V.1 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados BPR = 3:1. 65
Tabela V.2 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 5:1. 67
Tabela V.3 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 10:1. 69
Tabela V.4 – Comparação de tamanhos médios de cristalitos para MgB_2 calculados manualmente e através do programa PowderCell, e o percentual de redução em relação ao tamanho de cristalito inicial de 33,7 nm. 70
Tabela V.5 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 5:1. 72
Tabela V.6 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 10:1. 75
Tabela V.7 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 + 10%at.ZrB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 10:1. 77
Tabela V.8 – Análise composicional elemental obtida por EDS dos pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 5:1 86
Tabela V.9 – Análise composicional elemental obtida por EDS dos pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10:1 90
Tabela V.10 – Análise composicional elemental obtida por EDS dos pós de MgB_2 + 10%at.ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10:1 95
Tabela V.11 - Resumo dos parâmetros cristalográficos após refinamento, para os pós nos diferentes tempos de moagem investigados e após tratamento térmico a 1000/C / 24 h. . 102

LISTA DE SÍMBOLOS

%at.	Percentual atômico
T_c	Temperatura crítica para que o material atinja o estado supercondutor
σ	Banda sigma de energia
π	Banda pi de energia
H_{c1}	Campo magnético crítico inferior
H_{c2}	Campo magnético crítico superior
$H_{c2}^{\perp}(0)$	Campo magnético crítico superior aplicado perpendicularmente a T = 0 K
J_c	Densidade de corrente crítica
$\mu_0 H$	Campo magnético externo aplicado
$\vec{F}_p$	Força de aprisionamento volumétrica
ξ	Comprimento de coerência do supercondutor
H_{irr}	Campo de irreversibilidade

LISTA DE SIGLAS

BCS	Modelo Teórico da Supercondutividade (*Bardeen – Cooper – Schrieffer*)
BPR	Relação de massa das esferas com o pó moído (*Ball to Powder Ratio)*
CAA	Centros de Aprisionamento Artificiais, mesmo que APC
CTA	Centro Técnico Aeroespacial
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectrômetro de Energia Dispersiva ou *Energy Dispersive Spectrometer*
EEL USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
HIP	*Hot Isostatic Pressing*
ITER	*International Thermonuclear Experimental Reactor*
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MA	Moagem de Alta Energia ou *High Energy Ball Milling*
MM	Moagem Mecânica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão, mesmo que TEM
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura, mesmo que SEM
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS 21
2 OBJETIVOS 22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23
3.1 O PROCESSO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA 23
3.1.1 O Material Inicial 23
3.1.2 Moinho de Bolas Planetário 24
3.1.3 Variáveis do Processo 26
3.1.3.1 Tipo de moinho 26
3.1.3.2 Formato e material do recipiente de moagem 27
3.1.3.3 Velocidade de moagem 27
3.1.3.4 Tempo de moagem 28
3.1.3.5 Ambiente de moagem 29
3.1.3.6 Relação de massa esferas-pó de moagem 31
3.1.3.7 Vazios entre a esfera e o pó 32
3.1.3.8 Atmosfera de moagem 32
3.1.3.9 Temperatura de moagem 33
3.1.4 Mecanismos de amorfização 34
3.2 O MgB_2 35
3.2.1 Características estruturais 35
3.2.2 Supercondutividade tipo II e aplicações 37
3.2.3 Características elétricas e magnéticas 38
3.2.4 A contribuição do dopante 38
3.2.5 Microestrutura e dopantes 40
3.2.6 A moagem de alta energia na dopagem 44
3.2.7 Perspectivas futuras 45
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 46
4.1 MATERIAIS 46
4.2 MÉTODOS 47
4.2.1 Caracterização das matérias primas 47
4.2.1.1 Análise por difratometria de Raios X (XRD) 47
4.2.1.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) 49

4.2.2 Preparação e caracterização da mistura antes da moagem 50
4.2.3 Moagem de alta energia 51
4.2.4 Caracterizações após a moagem 53
4.2.4.1 Análise por difratometria de Raios X (XRD) 53
4.2.4.2 Análise por difratometria de raios X de alta resolução (HRXRD) 53
4.2.4.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) 54
4.2.5 Preparação e tratamento térmico das amostras 54
4.2.5.1 Prensagem isostática a frio dos pós moídos 54
4.2.5.2 Tratamentos térmicos de reação e formação de fases 55
4.2.6 Caracterização das amostras obtidas após o tratamento térmico 57
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 58
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS INICIAIS 58
5.1.1 Difratometria de raios X 58
5.1.1.1 Análise dos pós iniciais por Rietveld 59
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura 60
5.2 CARACTERIZAÇÃO APÓS MOAGEM DE ALTA ENERGIA - REFINAMENTOS 63
5.2.1 MgB_2 puro 63
5.2.1.1 Relação de massa de esferas para massa de pó de moagem de 3:1 63
5.2.1.2 Relação de massa de esferas para massa do pó de moagem de 5:1 65
5.2.1.3 Relação de massa de esferas para massa do pó de moagem de 10:1. 67
5.2.2 MgB_2 com adição de 5%at. do dopante ZrB_2 70
5.2.2.1 Relação esferas-pó de moagem de 5:1 70
5.2.2.2 Relação esferas-pó de moagem de 10:1 73
5.2.3 MgB_2 com adição de 10%at. do dopante ZrB_2 75
5.2.3.1 Relação esferas-pó de moagem de 10:1 75
5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL 78
5.3.1 Pós de MgB_2 78
5.3.1.1 Relação esfera-pó de moagem de 10:1 78
5.3.2 Pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 82
5.3.2.1 Relação esfera-pó de moagem de 5:1 82
5.3.2.2 Relação esferas-pó de moagem de 10:1 86
5.3.3 Pós de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2 91

5.3.3.1 Relação esferas-pó de moagem de 10:1 91
5.3.4 Análise comparativa das análises microestruturais 95
5.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE AS CONDIÇÕES DE MOAGEM E MISTURAS ESTUDADAS 96
5.5 CARACTERIZAÇÕES DAS MISTURAS DE PÓS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO 98
5.5.1 Caracterização estrutural por difratometria de raios X de alta resolução 99
5.5.2 Análise microestrutural das amostras tratadas termicamente 104
6 CONCLUSÕES 108
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS 109
REFERÊNCIAS 111
APÊNDICE A – Produção Científica do Aluno 120

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O diboreto de magnésio (MgB_2) é um material que tem encontrado um campo de aplicação bastante interessante na área de supercondutividade, com temperatura crítica ao redor de 39K e campo crítico acima de 40T. Esta temperatura traz a possibilidade de operação deste supercondutor utilizando-se refrigerador criogênico a 20K, diminuindo-se o custo de refrigeração e eliminando-se a necessidade de banho de hélio líquido.

Para estas aplicações tem sido demonstrado que a dopagem com alguns materiais de estrutura cristalina do tipo AlB_2 em muitos casos geram efeitos benéficos, alterando-se as propriedades e características físicas, químicas e estruturais do composto. Em muitos casos também é de interesse o aumento de densificação e a melhoria da conectividade entre os grãos. O maior problema com este composto MgB_2 é a grande reatividade com oxigênio, formando camadas de MgO e B_2O_3 na superfície dos volumes sólidos ou de cada partícula, quando na forma de pó. Estes óxidos, em muitos casos, são prejudiciais para as utilizações desejadas, pois afetam as propriedades de uma forma geral.

Uma metodologia bastante adequada para a mistura homogênea de compostos que pode ser utilizada na dopagem do MgB_2, que também permitiria a sua produção em escala comercial, é a moagem de alta energia (*high-energy ball milling*). Esta metodologia pode ser empregada na preparação de materiais em atmosferas controladas, permitindo a formação e alteração de fases, algumas vezes até de fases de baixa estabilidade. Pode ser utilizada para a mistura de fases estáveis, formando novos compostos, o que aumenta a atratividade e interesse de estudos na área do presente trabalho, devido a possíveis alterações que podem ser induzidas no MgB_2.

O presente projeto sugere a utilização deste método para misturar (dopar) o MgB_2 com ZrB_2, um composto de estrutura cristalina do tipo AlB_2, de mesma estrutura hexagonal C32 que o MgB_2, o qual possivelmente permitirá a manutenção das estruturas das fases praticamente inalteradas e a mistura eficiente com o dopante. Sugere-se que esta mistura mecânica influenciará positivamente na estrutura cristalina final do compósito, provavelmente mantendo a estrutura hexagonal do tipo AlB_2.

Grande parte das etapas de preparação de amostras por moagem de alta energia, prensagem e tratamentos térmicos é inovadora para este tipo de material. O composto MgB_2 tem características supercondutoras, sendo amplamente utilizado para esta finalidade nos últimos anos, mas também apresenta propriedades mecânicas interessantes para

aplicações estruturais. O entendimento dos fenômenos estruturais deste tipo de material, e a definição e influência de dopagens no mesmo, visa possibilitar a extensão de suas aplicações.

Este trabalho foi realizado em colaboração com centros de pesquisa internacionais como o Centro Atòmico Bariloche, Argentina, via processo CAPES/SECYT n. 011/06 (Profª. Drª. Adriana C. Serquis), e com a University of Wisconsin, Madison, EUA, e a University of Florida, Applied Superconductivity Center, Tallahassee, EUA (Prof. Dr. David C. Larbalestier). A etapa de moagem de alta energia foi realizada na UNIVAP, São José dos Campos, em colaboração com o Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos.

2 OBJETIVOS

- O objetivo central desse trabalho foi o aprimoramento dos conhecimentos sobre moagem de alta energia (*high-energy ball milling*). Aprimoramento dos conhecimentos sobre novas metodologias de preparação de amostras utilizando *glove-box* e manipulação do composto ZrB_2, na dopagem do MgB_2, ambos de mesma estrutura cristalina, por moagem de alta energia.
- Devido à importância estratégica do MgB_2, esse material foi escolhido para o estudo, sendo avaliado o efeito do tempo de moagem, do teor de dopante (ZrB_2) e da relação esferas-pó de moagem sobre as características estruturais dos pós obtidos e sobre as fases cristalinas obtidas após tratamento térmico.
- Definição de metodologias para caracterização dos materiais dopados. Estudo e entendimento da influência da dopagem nestes compósitos criados por moagem de alta energia;
- Análise das propriedades e características físicas, químicas e estruturais destes compósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O PROCESSO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O processo de ”moagem de alta energia”, ou *high energy ball milling* (MA) consiste inicialmente em misturar os pós nas proporções corretas pretendidas, e em seguida carregar o pó misturado no meio de moagem (geralmente esferas de aço, metais duros ou materiais cerâmicos). Esta mistura então é moída, fragmentada, ao longo de um tempo desejado até que atinja um “estado constante”, ou seja, até quando a composição de cada partícula do pó atinja aquela usada quando os elementos estavam “cruamente” misturados nas proporções corretas no início da moagem. O pó moído é, então, consolidado na geometria desejada e tratado termicamente para que se obtenha uma microestrutura de interesse e propriedades adequadas. Assim sendo, basicamente os componentes mais importantes em um processo de MA são: os materiais iniciais, o moinho utilizado, e as variáveis do processo (SURYANARAYANA, 2001).

3.1.1 O Material Inicial

Os materiais iniciais utilizados para a MA são, na maioria, pós de alta pureza comercialmente disponíveis, que têm tamanhos de partícula amplos, na escala de 1-200μm. Esses pós podem ser chamados também de “pós de partida”. O tamanho inicial de partícula do pó de partida não é muito crítico, sendo considerada exigência elementar que esse pó seja menor do que o tamanho das esferas de moagem. Isto porque o tamanho de partícula do pó diminui exponencialmente com o tempo e alcança um tamanho de poucos micrometros, logo nos primeiros minutos de moagem.

Atualmente na MA, a carga dos pós metálicos, constitui ao menos 15 %volume de um pó compressível, deformável e dúctil do metal que agirá como um “anfitrião” ou uma “pasta” (SURYANARAYANA, 2001). Entretanto, nos últimos anos, misturas de materiais inteiramente frágeis vêm sendo estudadas e os materiais obtiveram sucesso, tendo como resultado a formação de diversas ligas de interesse (KOCH, 1991). Assim, a exigência de ter um pó metálico dúctil durante a moagem não é mais necessária. Misturas dos pós, dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil podem ser moídas para produzir novas ligas. Além

disso a moagem de alta energia utilizando meio líquido já apresentou prósperos resultados em trabalhos anteriores (IVANOV, 1992; YAMAZAKI et al., 1997).

Ocasionalmente a moagem de pós metálicos, quando moídos em um meio líquido, é denominada “moagem a úmido” (OKADA et al., 1992; BELLOSI et al., 1997). Caso nenhum líquido seja envolvido no processo, então se denomina “moagem a seco”. Relatou-se que a moagem úmida é um método mais apropriado do que a moagem seca para obter produtos de moagem mais finos porque as moléculas solventes são adsorvidas nas novas superfícies das partículas, abaixando assim sua energia de superfície. A condição menos aglomerada apresentada pelas partículas do pó na moagem úmida é também um fator útil. Relatou-se que a taxa de amorfização é mais rápida durante a moagem úmida do que durante a moagem seca (DOLGIN et al., 1986). Uma desvantagem de se moer a úmido, entretanto, é que aumenta a contaminação do pó. Assim, a maioria das operações de MA/MM (moagem mecânica) vem sendo, ainda, realizadas a seco.

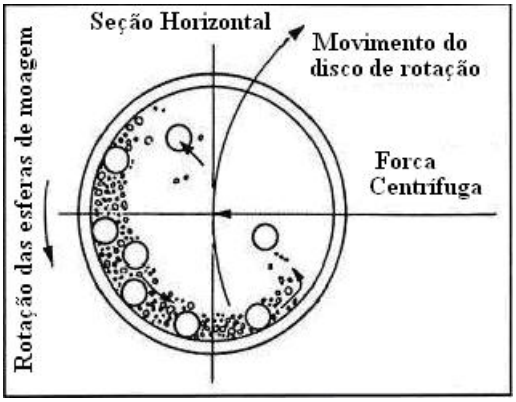
A formação de uma fase amorfa por moagem mecânica (MM) ocorre por um mecanismo diferente do que durante a MA. O aumento da energia livre da fase cristalina pela introdução de defeitos, tais como a desordem química aleatória ou o aumento da área do contorno de grão que leva à formação de uma estrutura nanocristalina, são consideradas responsáveis pela amorfização durante a MM. O que ocorre é que a MM é utilizada para a redução dos tamanhos de partículas ou para outras transformações que envolvam o mesmo material, sem mistura. Já na MA o objetivo é que aconteça a transferência de massa de pós misturados até que se atinja uma certa homogeneidade.

3.1.2 Moinho de Bolas Planetário

O moinho de bolas planetário deve seu nome ao movimento de seus jarros que se assemelha ao movimento de um planeta. Estes jarros são acomodados em um disco de sustentação giratório e um mecanismo de movimentação especial faz com que girem em torno de seus próprios eixos. A força centrífuga produzidas pelos jarros que giram em torno de seus próprios eixos e a produzida pelo disco que gira os jarros no moinho, fazem com que a moagem seja de alta eficiência. A Figura 3.1a apresenta alguns aspectos desse tipo de moinho.

(a)

(b)



(c)

Figura 3.1 – a) Moinho de bolas planetário Fritsch, b) Movimento das bolas dentro do moinho planetário, c) moinho SPEX.

Os jarros e o disco de suporte girando em sentidos opostos, provocam a ação das forças centrífugas de forma alternada. Isto faz com que as esferas desçam pelas paredes internas dos jarros, gerando o efeito da fricção seguidas pelo material sendo moído e pelas esferas viajando livremente através da câmara interna do jarro, e colidindo de encontro à

parede interna oposta, gerando o efeito de impacto (Fig. 3.1b). O disco e as velocidades de rotação do jarro não podem ser controlados de maneira independente nas atuais versões. Isso é possível nas versões mais modernas. Mesmo sendo a velocidade linear das esferas neste tipo de moinho mais elevada do que nos moinhos SPEX (Fig. 3.1c), a freqüência dos impactos é muito maior nos moinhos SPEX. Portanto, na comparação com moinhos SPEX, o Fritsch Pulverisette pode ser considerado um moinho com energia mais baixa. A vantagem adicional do moinho Fritsch é o volume útil dentro de cada jarro de moagem.

3.1.3 Variáveis do Processo

A moagem de alta energia é um processo complexo e envolve a otimização de um número de variáveis para conseguir a fase e/ou a microestrutura desejadas do produto. Alguns dos parâmetros importantes que têm efeito na constituição final do pó são:

. formato de material do tipo de moinho
. recipiente de moagem
. velocidade de moagem
. tempo de moagem
. tipo, tamanho, e distribuição dos tamanhos de partículas no meio de moagem
. relação em massa entre as esferas e o pó
. vazios entre as esferas e o pó
. atmosfera de moagem.
. temperatura de moagem.

Todas estas variáveis de processo não são completamente independentes. Por exemplo, o melhor tempo de moagem depende do tipo de moinho, do tamanho do meio de moagem, da temperatura de moagem, da relação esfera-pó, etc. Mesmo assim, serão apresentadas nas próximas seções cada variável do processo que são consideradas importantes para o entendimento do fenômeno da moagem.

3.1.3.1 Tipo de moinho

Existem diferentes tipos de moinhos para a realização da MA. Os moinhos diferem em sua capacidade, velocidade de operação, habilidade de controlar a operação, habilidade

em controlar a temperatura de moagem, e no que diz respeito à minimização da contaminação dos pós. Um moinho apropriado pode ser escolhido dependendo do tipo e da quantidade do pó, e da constituição final requerida. Os moinhos de bola planetários Fritsch Pulverisette são utilizados para produzir grandes quantidades do pó moído.

3.1.3.2 Formato e material do recipiente de moagem

O material utilizado para o recipiente de moagem é importante porque, devido ao impacto do meio de moagem com as paredes internas do recipiente, um pouco de material será desagregado e incorporado ao pó. Isto pode contaminá-lo ou alterá-lo quimicamente. Se o material do jarro de moagem for diferente, ou de menor dureza, do que o material do pó estudado, este pode ser contaminado pelo jarro de moagem. Por outro lado, se os dois materiais forem os mesmos, o material pode ser alterado quimicamente, a menos que precauções apropriadas sejam tomadas para compensar a quantidade adicional dos elementos químicos incorporados ao pó. A forma do recipiente também se mostra importante, especialmente o seu projeto interno (SURYANARAYANA, 2001).

3.1.3.3 Velocidade de moagem

Seria fácil pensar que quanto mais rapidamente o moinho gira, mais elevada fica a energia no pó. Mas, dependendo do projeto do moinho, existem determinadas limitações à velocidade máxima que poderia ser empregada. Por exemplo, em um moinho de bolas convencional o aumento da velocidade da rotação aumenta a velocidade com que as esferas se movem. Acima de uma velocidade crítica, as esferas serão fixadas às paredes internas do recipiente de moagem, impedindo as necessárias “quedas livres” e, portanto, não exercerão nenhuma força de impacto. Conseqüentemente, a velocidade máxima deve ser exatamente abaixo deste valor crítico, de modo que as esferas se desprendam, podendo gerar o impacto necessário e energia máxima de colisão.

Uma outra limitação à velocidade máxima é que, em velocidades elevadas (ou em determinada intensidade de moagem), a temperatura do jarro pode alcançar um valor muito alto. Isto pode ser vantajoso em alguns casos onde é necessária a ocorrência de difusão para homogeneizar e/ou promover a liga nos pós (SURYANARAYANA, 2001). Mas, em alguns casos, este aumento na temperatura pode ser uma desvantagem porque acelera o

processo de transformação e resulta na decomposição das soluções sólidas supersaturadas ou de outras fases metaestáveis durante a moagem (KALOSHKIN et al., 1997).

Relatou-se (CALKA; NIKOLOV; NINHAM, 1993) que quando pós de vanádio e de carbono foram moídos juntos em diferentes níveis de energia, a constituição final do pó foi diferente. Por exemplo, em baixa energia de moagem (ou velocidade), o pó resultou em grãos de tamanho nanométrico de vanádio e carbono amorfo e que, após tratamento térmico, houve a formação, ou do V_2C, ou de uma mistura V + VC. No nível intermediário de energia, o pó moído gerou uma nanoestrutura, que após tratamento térmico formou a fase VC. No nível mais elevado de energia, a fase VC foi formada diretamente na moagem. Similarmente, uma fase inteiramente amorfa foi formada da mistura do pó de Ni+Zr em alta energia de moagem, sendo que uma mistura de fases cristalinas e amorfas se formou em baixas e médias energias de moagem (CALKA; RADLINSKI, 1991).

3.1.3.4 Tempo de moagem

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante dentro do processo de moagem. Normalmente o tempo é determinado em função da necessidade de se atingir um estado constante entre fraturar as partículas e soldá-las a frio, nas paredes do recipiente. Os tempos requeridos variam dependendo do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da relação entre esfera e pó, e da temperatura de moagem. Estes tempos têm que ser decididos para cada combinação dos parâmetros anteriormente citados e de acordo com a particularidade do seu sistema de pós. Um exemplo adequado de tempo para a mistura de nióbio (Nb) com estanho (Sn), puros, na proporção Nb-25%at.Sn, utilizando a moagem de alta energia, pode ser notado na Figura 3.2 (SANTOS; RAMOS; RODRIGUES JR, 2007). Deve-se considerar que o nível de contaminação e de fases indesejáveis formadas aumenta demasiadamente, se o pó for moído por tempos muito maiores do que o requerido para o sistema (SURYANARAYANA, 1995). Conseqüentemente, é desejável que o pó seja moído apenas pelo tempo requerido e não mais do que isso.

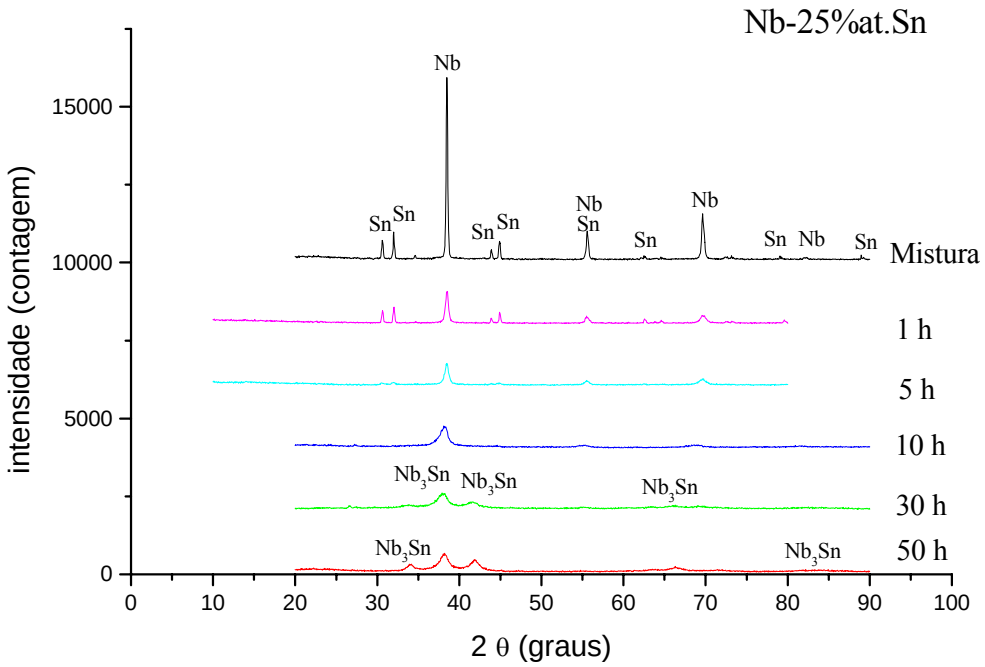


Figura 3.2 – Formação da fase Nb_3Sn, por moagem de alta energia, através da mistura pura dos pós de Nb e Sn.

3.1.3.5 Ambiente de moagem

Aço ferramenta, aço endurecido com cromo, aço inoxidável, WC-Co e nitreto de silício (Si_3N_4) são alguns dos tipos mais comuns de materiais usados no meio de moagem. A densidade do meio de moagem deve ser alta o bastante de modo que as esferas tenham bastante força de impacto no pó. Entretanto, alguns materiais especiais são usados no meio de moagem, e estes incluem o cobre (SURYANARAYANA et al., 1999), o titânio (CHU; CHEN; PERNG, 1992), o nióbio (LARSON.; LUHMAN; MERRICK, 1977), a zirconia (ZrO_2) (BISWAS et al., 1996; KATAMURA et al., 1996), a ágata (OHTANI; MARUYAMA; OHSHIMA, 1997; EL-ESKANDARANY, 1996), entre outros. É desejável, sempre que possível, ter o jarro de moagem e o meio de moagem feitos do mesmo material que o pó que está sendo moído para evitar uma possível contaminação, mesmo que altere a composição química do pó.

O "tamanho" e a geometria do meio de moagem também proporciona uma grande influência na eficiência da moagem. Geralmente, um tamanho grande (e a densidade elevada) do meio de moagem é útil, pois o peso maior das esferas transferirá uma maior energia no impacto contra as partículas do pó. Também foi relatado que a constituição final

do pó depende do tamanho do meio de moagem utilizado. Por exemplo, quando foram utilizadas esferas de 15 milímetros de diâmetro para moer a mistura do pó de Ti-Al, encontrou-se uma solução sólida de alumínio em titânio. Por outro lado, o uso de esferas de 20 e 25 milímetros de diâmetro resultou somente em misturas das fases de titânio e de alumínio, mesmo após uma longa duração de moagem (LAI; LU, 1998,).

Em um outro trabalho (WATANABE; HASHIMOTO; PARK, 1991; PARK; HASHIMOTO; WATANABE, 1992) relatou que uma fase amorfa pôde ser produzida mais rapidamente, em ligas de Ti-Al, quando se utilizou esferas de aço de 3/16" de diâmetro, comparado com quando se utilizou esferas de 3/4" de diâmetro. De fato, em alguns casos, a fase amorfa não foi produzida e somente o composto cristalino estável se formou quando a moagem foi realizada com as esferas de aço grandes (WATANABE; HASHIMOTO; PARK, 1991). Em estudos relacionados ao composto Ti-Al, foi verificado que uma fase amorfa se formou somente quando a mistura dos pós de Ti-Al foi moída utilizando esferas de 5 ou 8 milímetros de diâmetro; a fase amorfa não se formou quando foram utilizadas esferas de 12 milímetros de diâmetro (PARK; HASHIMOTO; WATANABE, 1992; GUO et al., 1994). Uma situação similar foi relatada também no sistema Pd-Si onde se observou que um tamanho menor de esferas favoreceu a formação da fase amorfa (PADELLA et al., 1991). Uma explicação coerente para as ocorrências citadas anteriormente é o fato de que as esferas menores produziriam uma ação de fricção intensa, que promoveria a formação da fase amorfa. Em resumo, há indícios que as condições de moagem "suaves" (tamanhos pequenos de esferas, energias mais baixas, e relações mais baixas entre esfera e pó) favorecem a amorfização ou a formação de fases metaestáveis (SURYANARAYANA et al., 1999; GUO et al., 1994; GERASIMOV et al., 1991; LIU et al., 1997).

Nos estágios iniciais de moagem, o pó que está sendo moído começa a revestir a superfície do meio de moagem e chega a ser soldado a frio. Isto se torna uma vantagem por impedir o desgaste excessivo do meio de moagem evitando assim a contaminação do pó devido ao desgaste do meio de moagem. Entretanto, a espessura desta camada deve ter um limite para evitar a formação de um produto final heterogêneo (GILMAN; BENJAMIN, 1983). A desvantagem do revestimento do pó é a sua dificuldade no destaque, e assim o rendimento do pó fica reduzido.

Mesmo que a maioria dos pesquisadores use, em geral, uma só dimensão para o meio de moagem, existem alguns exemplos de quando as esferas feitas sob medidas

diferentes foram utilizadas em um mesmo trabalho (ATZMON, 1990). Supõe-se que é possível atingir uma maior energia de colisão se as esferas tiverem diferentes diâmetros (GAVRILOV; VINOGRADOV; SHAW, 1995). Relatou-se também que uma combinação de esferas grandes e pequenas durante a moagem minimiza a quantidade de soldagem a frio e a quantidade de pó que reveste a superfície das esferas (TAKACS; PARDAVI-HORVATH, 1994). Embora nenhuma explicação específica seja dada para o melhor rendimento sob estas circunstâncias, é possível que as esferas feitas sob medidas diferentes produzam forças cisalhantes que possam ajudar a destacar o pó da superfície das esferas. O uso de moagem com esferas do mesmo tamanho traça um caminho para as esferas. Conseqüentemente, as esferas rolam ao longo de uma trajetória bem definida ao invés de colidir de maneira aleatória. Por isso alguns autores sugerem a necessidade de se utilizar diferentes esferas, geralmente uma combinação entre esferas maiores e menores, de maneira que o movimento possa ser randomizado (TAKACS, 1996).

3.1.3.6 Relação de massa esferas-pó de moagem

A relação de massa das esferas com o pó (BPR), muitas vezes denominado como a relação de carga (CR), é uma variável importante no processo de moagem. Isto foi testado por diferentes pesquisadores, de um valor tão baixo quanto 1:1 (CHIN; PERNG, 1997) a tão alto quanto 220:1 (KIS-VARGA; BEKE, 1996). Em geral, é utilizada a relação 10:1 ao moer pós em um moinho de capacidade pequena, tal como um moinho SPEX ou Pulverisette. Mas quando a moagem é realizada em um moinho de capacidade grande, uma BPR mais elevada de 50:1 ou até 100:1 pode ser utilizada.

A BPR tem um efeito significativo no tempo requerido para conseguir-se uma fase desejada no pó que está sendo moído. Quanto mais elevado a BPR, mais curto é o tempo necessário para sua obtenção. Por exemplo, a formação de uma fase amorfa em uma mistura de pó com a composição Ti-33%at.Al foi obtida nas moagens, utilizando as seguintes configurações: moinho SPEX em 7 h com uma BPR de 10:1, em 2 h com uma BPR de 50:1 e em 1 h com uma BPR de 100:1 (SURYANARAYANA; CHEN; FROES, 1992). Em uma BPR elevada, por causa do aumento na proporção entre o peso das esferas e do pó, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e, conseqüentemente, a energia é transferida mais rapidamente às partículas do pó e, assim, a liga se forma mais rapidamente. Também é possível que, devido à energia mais elevada, mais calor seja

gerado e isto possa mudar a constituição do pó. A fase amorfa formada pode chegar a cristalizar-se, caso a ascensão da temperatura seja substancial.

Como já mencionado, condições “suaves” (por exemplo, valores baixos de BPR, velocidades baixas de rotação, etc.) na MA formam fases metaestáveis do produto, e condições “severas” do processo geram fases em equilíbrio. Isto foi primeiramente demonstrado, muito claramente, no sistema Zr-Co, quando uma fase amorfa foi obtida sob condições “suaves” de moagem, enquanto que uma mistura das fases cristalinas em equilíbrio foi obtida sob condições “severas” de moagem (GERASIMOV et al., 1991). Resultados similares foram relatados também para outros sistemas de liga (SURYANARAYANA et al., 1999; GUO et al., 1994; LIU et al., 1997).

3.1.3.7 Vazios entre a esfera e o pó

Para que ocorra a promoção das ligas à partir dos pós é necessário que ocorram os impactos dentro do jarro de moagem. Para isso, é importante que se tenha espaço suficiente para a livre movimentação entre as esferas e o pó no interior do compartimento (jarro). Conseqüentemente, a extensão dos vazios entre o pó e as esferas é importante. Se a quantidade de esferas e de pó for muito pequena, o que se segue é que a taxa de produção se torna muito baixa. Por outro lado, se a quantidade for grande, não haverá espaço suficiente para que as esferas se movam livremente, e a energia de impacto se torna menor. Assim, deve se ter cuidado tanto com a obstrução do movimento das bolas, quanto com o excesso de vazios no recipiente. Em geral, aproximadamente 50% do espaço no jarro fica vazio (SURYANARAYANA, 2001).

3.1.3.8 Atmosfera de moagem

O principal efeito da atmosfera de moagem está na contaminação do pó. Em função disso, os pós devem ser moídos em recipientes que foram evacuados ou cheios com um gás inerte, tal como o argônio ou o hélio. Descobriu-se que o nitrogênio reage com os pós metálicos e, conseqüentemente não pode ser usado para impedir a contaminação durante a moagem, a menos que o interesse sejam nitretos (SURYANARAYANA, 2001), porém é uma atmosfera que minimiza significativamente o efeito da oxidação. O argônio de

elevada pureza é o ambiente mais comum na prevenção da oxidação e/ou contaminação do pó.

Normalmente, a carga e descarga dos pós no jarro são realizadas dentro das chamadas *glove boxes*, que são ambientes de atmosfera controlada e operadas com luvas. A *glove box* geralmente é evacuada repetidas vezes com purga de gás argônio. Alguns pesquisadores realizaram a operação utilizando moinhos localizados dentro das *glove boxes*. Diferentes atmosferas são utilizadas durante a moagem para determinada finalidade específica. As atmosferas de nitrogênio (N_2) ou de amônia (NH_3) foram utilizadas para produzir nitretos (MIKI; YAMASAKI; OGINO, 1992; CALKA; WILLIAMS, 1992). Uma atmosfera de hidrogênio foi utilizada para produzir hidretos (CHEN; WILLIAMS, 1996). A presença de ar nos jarros tem mostrado a formação de produtos como óxidos e nitretos dos pós, principalmente se o pó apresenta reatividade por natureza. Por isso, deve-se ter extremo cuidado quando não se pretende formar outras fases, como óxidos e nitretos, utilizando-se uma atmosfera inerte adequada no jarro durante a moagem.

O tipo de atmosfera parece também afetar a natureza final da fase. Por exemplo, mostrou-se que, quando as misturas do pó de Cr-Fe foram moídas em tipos diferentes de atmosferas, a constituição final do pó também foi diferente (OGINO et al. 1990,). Quando o pó foi moído em uma atmosfera de argônio, nenhuma fase amorfa foi formada e picos do Cr remanescentes foram encontrados no difratograma de raios X. Por outro lado, quando o pó foi moído em ar, contendo argônio ou uma atmosfera de nitrogênio, o pó tornou-se completamente amorfo. Similarmente, mostrou-se que o oxigênio realça a cinética de amorfização no sistema de Ni-Nb (LEE; KOCH, 1987).

3.1.3.9 Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é um outro parâmetro importante e decisivo na constituição do pó moído. Estando o processo de difusão envolvido na formação de fases e sendo o produto final, soluções sólidas, estruturas intermetálicas, partículas de tamanhos diferentes, amorfizações e etc., espera-se que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo em toda formação de liga. Existem somente algumas pesquisas relatando a variação de temperatura de moagem intencional. Isto foi feito pelo gotejamento de nitrogênio líquido no recipiente de moagem para abaixar a temperatura, ou utilizando eletricidade para aquecer o jarro de moagem. Este estudo foi feito para verificar a

influência de diferentes temperaturas de moagem nas formações de fases, amorfizações, tamanhos de partículas, etc.

Os relatos da formação de uma fase amorfa em função da temperatura de moagem são um tanto conflitantes. Espera-se que temperaturas mais altas de moagem devam colaborar na cinética de amorfização. Isto foi observado nos sistemas Ni-Ti (KIMURA; KIMURA, 1990) e Ni-Zr (LEE et al., 1990). Durante a moagem de uma mistura do pó Ni-50%at.Zr em um moinho vibratório, a formação da fase amorfa não foi observada quando o pó foi moído na temperatura de nitrogênio líquido (~ -196°C) por 15 h. Por outro lado, moendo pelo mesmo período de tempo foi produzida uma fase inteiramente amorfa a 200ºC, e uma fase parcialmente amorfa a um quarto desta temperatura.

O esperado é que maiores temperaturas de moagem favoreçam a MA já que deve contribuir na cinética de difusão do processo, enquanto que na MM altas temperaturas de moagem podem dificultar, por exemplo, a manutenção de tamanhos de grãos pequenos, diminuindo a extensão dos contornos, e consequentemente reduzindo a energia livre do sistema, o que dificulta a amorfização para este caso. Entretanto, aumentos e diminuições das cinéticas foram relatadas para diferentes materiais em diferentes trabalhos, o que faz a suposição teórica acima não ser definitiva (SURYANARAYANA, 2001).

3.1.4 Mecanismos de amorfização

Os mecanismos de amorfização por MA e/ou por MM não estão totalmente estabelecidos e claramente compreendidos. Alguns trabalhos (ERMAKOV; YURCHIKOV; BARINOV, 1981; ERMAKOV; BARINOV; YURCHIKOV, 1982) propuseram que as partículas do pó fundem por causa das altas taxas de deformação plástica, que conseqüentemente aumentam a temperatura do pó. A extinção do líquido pela condução de calor da região menos deformada, e conseqüentemente mais fria, do interior da partícula, resulta na formação da fase amorfa. Entretanto, os cálculos de entrada de energia e as medidas de temperatura sugerem que a ascensão da temperatura não é grande o bastante para que as partículas do pó cheguem a fundir. Durante a MM, uma desestabilização da fase cristalina está prevista para acontecer, pelo acúmulo de defeitos estruturais tais como vacâncias, discordâncias, contornos de grão, etc. Em um sistema intermetálico, por exemplo, estes defeitos elevam a energia livre do sistema para um nível mais alto do que a da fase amorfa e, conseqüentemente, torna possível a sua formação.

Muitas tentativas e modelos para que se entenda o funcionamento da amorfização na MA são sugeridas por pesquisadores. Porém, mesmo isso colaborando com algumas previsões, o entendimento ainda não é suficientemente claro. Algumas condições, por exemplo, como níveis de energia do sistema, temperaturas esperadas no interior dos jarros, estruturas cristalinas, e etc., foram propostas para a amorfização em intermetálicos (SURYANARAYANA, 2001).

Recentes estudos referentes à moagem de alta energia de materiais supercondutores mostraram que a amorfização parece começar a aparecer nas amostras de intermetálicos já em tempos curtos de moagem (SANTOS; RAMOS; RODRIGUES JR., 2007). Esses curtos tempos de moagem poderiam representar níveis energéticos insuficientes para uma amorfização. Porém essa colocação contradiz os resultados obtidos nesses trabalhos, o que vem mais uma vez mostrar, que as teorias relacionadas à amorfização ainda são bastante incertas devido à dificuldade de previsão dos níveis energéticos atingidos no interior dos recipientes de moagem e no interior de cada partícula.

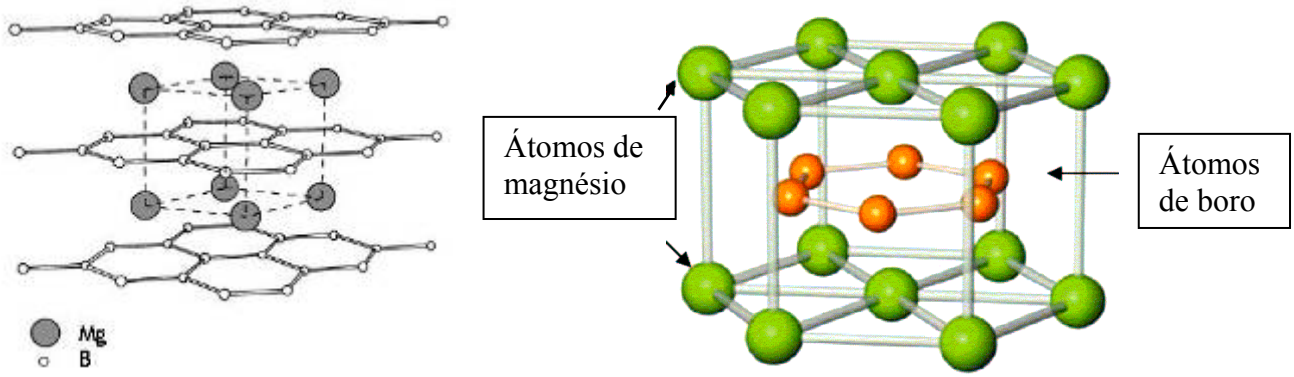
3.2 O MgB_2

3.2.1 Características estruturais

Em 2001, um supercondutor totalmente novo foi apresentado por Nagamatsu et al. (NAGAMATSU et al., 2001), o diboreto de magnésio ou MgB_2, com uma temperatura crítica (T_c) de 39 K, surpreendentemente alta para metais. Esta descoberta estimulou um grande número de trabalhos a nível mundial, tanto no sentido de entender o fenômeno que rege o estado supercondutor neste material quanto na procura de outros supercondutores com características físicas, químicas e estruturais similares ao MgB_2. Um excelente *Topical Review* das propriedades supercondutoras do MgB_2, para a data, foi preparado por C. Buzea and T. Yamashita (BUZEA; YAMASHITA, 2001).

Este supercondutor tem estrutura cristalina hexagonal C32, com protótipo isoestrutural ao AlB_2, com a=3,084 nm e c=3,522 nm (Figura 3.3). É constituído de planos hexagonais de átomos de boro separados por planos de átomos de magnésio, com o magnésio centralizado acima e abaixo dos hexágonos de boro. Acredita-se que os planos de boro têm importante função nas propriedades supercondutoras deste material, assim como os planos de óxido de cobre nos supercondutores cerâmicos de alta temperatura

crítica. No entanto, o grande efeito isotópico detectado neste material (BUD´KO et al., 2001; MENG et al., 2002) demonstra que a interação elétron-fônon deve desempenhar um papel importante no aparecimento de supercondutividade nestes altos valores de T_c do MgB_2 e a teoria BCS (modelo teórico da supercondutividade apresentado em 1957, por Bardeen, Cooper e Schrieffer, origem da sigla BCS) convencional tem sido sugerida como adequada para explicar a supercondutividade neste material (LARBALESTIER et al., 2001).



(a) (b)

Figura 3.3 – Formas de visualização da estrutura cristalina do MgB_2 (LARBALESTIER et al., 2001).

A estrutura cristalina apresentada na Figura 3.3 é muito similar àquela encontrada na grafita onde cada átomo de carbono, que tem quatro elétrons de valência, está ligado a outros três e ocupa todos os estados de ligação planares (bandas σ). Os elétrons remanescentes se movem em orbitais acima e abaixo do plano para formar as bandas π. Os átomos de boro têm menos elétrons de valência que o carbono e nem todas as bandas σ estão ocupadas. Isto significa que as vibrações da rede cristalina nos planos são muito maiores, resultando na formação de pares de Cooper fortemente ligados (BUZEA; YAMASHITA, 2002). Foi confirmado recentemente que o MgB_2 tem dois *gaps* de energia supercondutores, um para as bandas σ (6-7 meV) e outro para a banda π (1-2 meV). Estes dois *gaps*, ao invés de somente um, são vistos como os responsáveis pela temperatura de transição supercondutora T_c relativamente alta observada neste material (SOUMA et al., 2003). A existência destes dois *gaps* leva à possibilidade de acoplamento dos mesmos e a novas propriedades que podem ser geradas quando as linhas de fluxo se movem através de

contornos de grãos, ou ainda pela competição entre flutuações térmicas e aprisionamento de fluxo magnético.

3.2.2 Supercondutividade tipo II e aplicações

Supercondutores tipo II, tais como o Nb_3Sn, o NbTi, o MgB_2 e as cerâmicas supercondutoras, são caracterizados por dois campos magnéticos críticos, H_{c1} e H_{c2}. O campo crítico inferior H_{c1} define o estado meissner perfeito, onde o campo magnético é completamente expulso do interior do supercondutor. O campo magnético crítico superior H_{c2} define o campo que destrói completamente o estado supercondutor, à partir do qual o campo magnético penetra continuamente no material. Entre esses dois campos críticos existe o chamado "Estado Misto" onde, ao aplicar um campo magnético externo, o supercondutor é preenchido por um arranjo triangular de linhas de fluxo magnéticas, também chamadas de vórtices.

Quando uma corrente elétrica passa em um supercondutor no estado misto, as linhas de fluxo magnético sentem uma Força de Lorentz. Se estas linhas de fluxo se movimentarem sob a ação desta força, uma f.e.m. (tensão) será gerada e haverá dissipação de calor, podendo o supercondutor passar para o estado normal. O aprisionamento eficiente destas linhas de fluxo é realizado por defeitos estruturais e/ou composicionais, otimizando as propriedades de transporte dos supercondutores.

Dentre os supercondutores metálicos, somente os de NbTi e de Nb_3Sn estão sendo produzidos em escala comercial na forma de fios e cabos. O NbTi é basicamente utilizado em aplicações com campo magnético até 10 T, enquanto que o Nb_3Sn pode ser utilizado para gerar campos tão altos quanto 20 T. O Nb_3Sn foi definido como o supercondutor a ser utilizado no projeto *International Thermonuclear Experimental* Reactor (ITER) para fusão nuclear, que está sendo construído em Cadarache, França, e no *Large Hadron Collyder* (LHC) para aceleração de partículas, que iniciou suas atividades em abril de 2008, em Genebra, Suíça.

Atualmente, o MgB_2 é considerado o condutor de alto campo do futuro. O significativo potencial deste supercondutor continua a atrair interesse. É claramente aceito que os valores excepcionalmente altos de H_{c2} ($H_{c2}^{\perp}(0) \approx 40T$ para $T_c \approx 35\text{-}40K$) mostram que o MgB_2 é capaz de substituir o Nb_3Sn ($H_{c2}(0) \approx 30T$ para $T_c \approx 18K$) como a escolha para aplicações de altos campos, inclusive devido ao baixo custo. Possíveis aplicações de

MgB_2 em altos campos vêm de fontes necessitando tanto de supercondutores mais baratos, como por exemplo o projeto ITER, que usará cerca de US$ 600 milhões de fios de Nb_3Sn, quanto de condutores para altos campos, como por exemplo a comunidade de NMR (*Nuclear Magnetic Ressonance*), que concorda que magnetos acima de 1 GHz não serão possíveis com a tecnologia de Nb_3Sn.

3.2.3 Características elétricas e magnéticas

O que define a densidade de corrente crítica J_c máxima que o material pode suportar sob um certo campo magnético aplicado $\mu_0 H$ é a intensidade com que as linhas de fluxo magnético são aprisionadas no material. O aprisionamento é realizado por defeitos no material supercondutor que podem ser: precipitados de materiais normais ou com composição distinta da fase supercondutora, contornos de grãos, discordâncias ou outras heterogeneidades da matriz supercondutora. A densidade de corrente crítica depende das dimensões dos centros de aprisionamento (comprimento, espessura e espaçamento entre os mesmos). A intensidade de aprisionamento, dita como a força de aprisionamento $\vec{F}_p = \vec{J}_c \times \vec{B}$, tem fontes distintas se comparados os materiais supercondutores. Por exemplo, no NbTi o aprisionamento é feito basicamente pelas fases normais (Ti-α) criadas durante as sequências de tratamento térmico e deformação mecânica. No Nb_3Sn o aprisionamento é feito basicamente pelos contornos dos grãos gerados durante os tratamentos térmicos de formação da fase supercondutora e pela variação composicional das fases próximas aos contornos dos grãos (RODRIGUES JR., 1997 ; RODRIGUES JR; RODRIGUES, 2007). Esses dois mecanismos de aprisionamento são distintos tanto estruturalmente quanto eletrodinamicamente, gerando formas das curvas de $\vec{F}_p = \vec{J}_c \times \vec{B}$ distintas. Esta situação é similar à que acontece no MgB_2 e em cerâmicas supercondutoras granulares (LARBALESTIER et al., 2001a).

3.2.4 A contribuição do dopante

Um outro modo de aumentar-se o aprisionamento de fluxo magnético é a introdução, na matriz supercondutora, de fases normais ou com propriedades supercondutoras distintas, em adição à microestrutura e ao comportamento supercondutor

já existente, numa tentativa de unir, ou misturar, os tipos de aprisionamento encontrados em vários materiais. Essa técnica é muito similar à chamada introdução de Centros de Aprisionamento Artificiais (CAA), ou *Artificial Pinning Centers (APC*). A obtenção de materiais CAA possibilita o projeto e controle das dimensões dos centros de aprisionamento, principalmente seus espaçamentos e espessuras, o que leva a uma metodologia bastante poderosa de entendimento dos mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético nos supercondutores e de otimização das correntes críticas de transporte destes materiais (RODRIGUES JR. et al., 2005; RODRIGUES; RODRIGUES JR, 2004).

A introdução intragranular de fases normais ou com propriedades distintas (ou até mesmo a introdução intergranular) na fase supercondutora possibilita a geração de estruturas que podem ser comparadas ao comprimento de coerência supercondutor ξ do material. Quando a espessura e/ou espaçamento das fases distintas forem da ordem de ξ, o efeito de proximidade induzirá supercondutividade nestas regiões e elas se transformarão em defeitos internos às fases supercondutoras. Isto gerará aprisionamentos de fluxo magnético altamente eficientes e aumento das densidades de corrente crítica. No caso do Nb_3Sn, as estruturas com propriedades distintas devem ter dimensões comparáveis a $\xi_{Nb3Sn} \approx 3{,}5$ nm. No caso do MgB_2 deve ser levada em consideração a anisotropia intrínseca das propriedades supercondutoras devido à sua estrutura cristalina. Para amostras *bulk* (volumes sólidos) existe um comportamento médio do material que leva a $\xi_{MgB2} \approx 4{,}0$ nm (HANDSTEIN et al., 2001). No caso de fios e fitas de MgB_2, pode-se determinar que o campo crítico superior H_{c2}^{ab} e a densidade de corrente critica J_c^{ab} paralelos aos planos ab são cerca de 1,7 vezes superiores aos valores na direção do eixo c (DE LIMA; CARDOSO, 2003), explicando os valores de $\xi_{MgB2}^{ab} \approx 6{,}5$ nm e $\xi_{MgB2}^{c} \approx 4{,}0$ nm encontrados para amostras altamente texturizadas. Este valor de $\gamma \approx 1{,}7$ é entendido como sendo o fator de anisotropia das propriedades supercondutores deste tipo de material.

Trabalhos recentes de nosso Grupo de Pesquisa apresentaram resultados interessantes de alteração de propriedades supercondutoras em Nb_3Sn pela introdução de defeitos de dimensões nanométricas na fase supercondutora via embutimentos sucessivos de tubos e barras de Nb, Cu e Sn, seguidos de deformação mecânica que chegou à razão total de deformação em área da ordem de 10^8 (RODRIGUES; RODRIGUES JR., 2004 e 2006; RODRIGUES JR. et al., 2005; RODRIGUES JR.; RODRIGUES, 2007). Nestes trabalhos foram demonstradas as influências da introdução intragranular e intergranular de

defeitos e/ou fases com propriedades distintas da matriz supercondutora. Foram atingidas densidades de corrente crítica J_c tão altas quanto $2,4x10^5$ A/cm^2 a 4,2K e 10T, valores não usualmente obtidos para estes compósitos neste campos magnéticos intermediários, com inéditos comportamentos de aprisionamento de fluxo que misturam o aprisionamento devido à microestrutura granular com aquele gerado pela existência de fases com propriedades supercondutoras distintas.

O MgB_2 parece obedecer modelos convencionais de supercondutividade, e esta visão mais simples (quando comparada à complexidade de compreensão da supercondutividade em cerâmicas supercondutoras) abre um amplo leque de oportunidades práticas. Perspectivas industriais para o MgB_2 parecem mais claras e encorajadoras após a demonstração por (FENG et al., 2002) e (SENKOWICZ et al., 2005), dentre outros, de que a introdução de defeitos estruturais no supercondutor pode efetivamente melhorar seu desempenho para aplicações práticas.

3.2.5 Microestrutura e dopantes

Outra questão importante a ser avaliada é se pequenas variações composicionais nas amostras, na sua preparação ou na microestrutura produzirão diferenças nas propriedades básicas que possam ser importantes para suas utilizações práticas. No caso do MgB_2, além da necessidade de controle do tamanho médio de grãos através de perfis eficientes de tratamentos térmicos para permitir aprisionamento de fluxo otimizado pelos contornos, o processamento deve levar à densificação acentuada das amostras, aproximando-se da densidade teórica de 2,6 g/cm^3 (HANDSTEIN et al., 2001), e também permitir aumento da conectividade entre os grãos, auxiliando na obtenção de altas densidades de correntes de transporte. Estes fatores devem ser analisados em conjunto com os mecanismos de aprisionamento de fluxo presentes no material supercondutor. Como o MgB_2 pode ser formado pela mistura e compactação de pós precursores que serão deformados mecanicamente até as dimensões finais de amostras sólidas (*bulk*) ou de fios e fitas, o processamento deve incluir etapas que permitam que o pó atinja alto grau de compactação no material final a verde, antes da sinterização. A sinterização em altas temperaturas melhorará as propriedades do material, mas sempre estará limitada pela qualidade e características do compacto a verde.

As propriedades de transporte do supercondutor dependem intrinsecamente da manutenção de passos de condução de corrente em seu volume. A conectividade dos grãos através de seus contornos é de extrema importância no transporte de corrente, diminuindo as dimensões dos defeitos estruturais que espalharão os elétrons de condução. A conectividade dos grãos de MgB_2 influencia fortemente sua densidade de corrente crítica (FENG et al., 2002) sendo que processamentos e tratamentos térmicos adequados devem ser escolhidos para permitir a manutenção da conectividade entre os grãos. A qualidade dos contornos de grãos (conectividade), assim como a granularidade intrínseca da fase MgB_2, têm sido extensivamente estudados (ROWELL, 2003; ROWELL et al., 2003; WOLFF FABRIS et al., 2006, dentre outros).

A utilização de prensagem isostática à quente, *Hot Isostatic Pressing* (HIP), que são fornos e sistemas de tratamentos térmicos que permitem a aplicação de altas pressões durante os perfis de tratamento, tem-se mostrado eficiente para a melhoria da conectividade granular em MgB_2. Valores de J_c tão altos quanto 10^6 A/cm^2 em *self-field* e 4,2K foram obtidos em MgB_2 *ex-situ* processados por *HiPping* (SERQUIS et al., 2003). Tratamentos térmicos de amostras *bulk* em pressões atmosféricas não têm apresentado resultados satisfatórios (SENKOWICZ et al., 2005). No caso de fios e fitas de MgB_2, pós precursores deste supercondutor são introduzidos em tubos de materiais como ferro e metais refratários, que são utilizados como matriz de deformação mecânica. Neste caso, a matriz mantém o pó a uma pressão elevada durante os tratamentos térmicos devido à formação de gases e à expansão térmica diferencial.

A introdução de fases intragranulares ou intergranulares na matriz supercondutora deve alterar a eficiência de aprisionamento de fluxo magnético, além de contribuir para alteração da conectividade dos grãos supercondutores, sendo um ponto de extrema importância no desenvolvimento de materiais granulares para aplicações práticas (LARBALESTIER et al., 2001).

No caso do MgB_2, que também apresenta comportamento granular, o estudo das propriedades e características supercondutoras deste material, e principalmente de seu comportamento de aprisionamento de fluxo, tem utilizado principalmente a metodologia de dopagem da fase supercondutora com elementos ou compostos que alterem as propriedades físicas e supercondutoras da matriz de MgB_2. Estas metodologias tentam melhorar a reduzida capacidade de aprisionamento de fluxo intrínseca do MgB_2, aumentando os valores de J_c sem influenciar negativamente na T_c do material e procurando

influenciar positivamente na conectividade entre os grãos. Vários elementos puros foram usados para dopagem da fase MgB_2, com trabalhos apresentados na literatura: carbono, alumínio, lítio, zinco, cobre, berílio, magnésio, nióbio, titânio, ferro, cobalto, níquel. Para vários elementos, o valor de T_c diminuiu, sendo que os elementos Mn e Co foram os elementos que provocaram maior redução no valor de T_c. Os elementos que tiveram menor influência no valor de T_c foram Si e Li, sendo que o Zr tem a influência de aumentar levemente o valor de T_c.

Alguns grupos têm usado a dopagem química como uma alternativa para melhorar o campo de irreversibilidade H_{irr} e os valores de J_c em altos campos. Observou-se (ZHAO et al., 2001 e FENG et al., 2002) um aumento de J_c sem campo aplicado através da dopagem com Ti e Zr, respectivamente. Os autores sugerem que houve a formação de nanodefeitos, formados pela reação de boro com Ti ou Zr. Estas partículas seriam distribuídas nos contornos de grãos da fase MgB_2. Amostras de MgB_2 dopadas com Y_2O_3 foram preparadas com dimensões nanométricas (WANG et al., 2002). Nestas amostras os valores de J_c aumentaram consideravelmente para valores de temperatura menores que 20K. Para o MgB_2, o ideal seria otimizar J_c para temperaturas acima de 20K, possibilitando a operação com refrigerador criogênico ou hidrogênio líquido, barateando sistemas que utilizem o MgB_2 como supercondutor (WANG et al., 2002).

Foram preparadas amostras de MgB_2 dopadas com SiC (DOU et al., 2002). Partículas de SiC com dimensões nanométricas (10 a 100 nm) foram misturadas com B e Mg (MgB_2/Fe + 10% em volume de SiC). As amostras foram tratadas termicamente a 700-900ºC por 1 hora. O valor de J_c encontrado para estas amostras a 20K e 2T foi de $2{,}4 \times 10^5$ A/cm^2, valor este comparado ao das fitas de Ag/Bi2223. A 20K e 4T, o J_c foi tão alto quanto o obtido para os melhores filmes finos e maior que para fitas usando tubo de ferro. Para estas amostras, as análises por MET/EDS mostraram a presença de Mg, B, C e Si distribuídos uniformemente dentro dos grãos. Os resultados de MET e DRX sugerem que as inclusões nanométricas dentro dos grãos são fases do sistema Mg-B ou partículas de SiC, que agem como centros de aprisionamento. Fios de MgB_2 dopados com $ZrSi_2$ alcançaram valores de J_c tão altos quanto 5×10^4 A/cm^2 a 4,2K e 5T (MA et al., 2003).

Seguindo os trabalhos com dopagem de SiC, o grupo da University of Wollongong, Austrália, utilizou nanotubos de carbono como dopante no MgB_2 com o intuito de criar centros de aprisionamento de fluxo efetivos que ao mesmo tempo influenciassem as

propriedades do supercondutor, similar ao dopante SiC e ao carbono (YEOH et al., 2006). A intenção foi de manter os nanotubos de carbono em sua morfologia inicial e aumentar a resistividade e o campo crítico superior Hc_2 do composto. Com isso, esperava-se melhorar simultaneamente J_c e Hc_2. Notou-se uma melhoria acentuada na dependência de campo da densidade de corrente crítica, sendo que as amostras também mostraram aumentos nos valores de Hc_2. Estas melhorias foram atribuídas à manutenção da morfologia dos nanotubos de carbono, sua distribuição homogênea na matriz e aumento da conectividade dos grãos de MgB_2. Trabalho similar publicado recentemente comprovou parte das explicações, também mostrando aumentos correlacionados de Hc_2 e J_c com dopagem utilizando nanotubos de carbono com paredes duplas na faixa de 2.5 a 10%at. Foram encontrados valores de $Hc_2(0)$ extrapolados de até 44,4T (SERQUIS et al., 2007).

Trabalhos recentes têm apresentado estudos de dopagem de MgB_2 com zirconia (ZrO_2), ou por mistura manual ou por moagem de alta energia, seguida de tratamentos térmicos. Longos tempos de moagem introduzem desordens excessivas na fase supercondutora, destruindo a supercondutividade (CHEN et al., 2004). A rede cristalina é expandida, com aumentos dos parâmetros *a* e *c*, provavelmente devido à substituição de Mg ou B por Zr. No Grupo de Pesquisa do DEMAR/EEL-USP Lorena foram preparadas amostras com dopagem utilizando ZrO_2 micrométrica (5-15 μm de tamanho de partícula). O material desenvolvido apresentou interessantes características, com a zircônia desempenhando importante papel nas propriedades de transporte. Após tratamento térmico a 850ºC/1h as amostras apresentaram valores de densidade de corrente crítica J_c tão altos quanto $1{,}7x10^5 A/cm^2$ a 4,2K e campo 0T (*self-field*) (RODRIGUES et al., 2005).

No entanto, as dopagens utilizando-se elementos puros ou fases estáveis como a ZrO_2 e o SiC mostram-se limitadas devido às metodologias empregadas. Além disso, a utilização de fases e elementos de dopagem de estruturas cristalinas e propriedades distintas do diboreto de magnésio (do tipo AlB_2) faz com a dopagem e as alterações das propriedades e características supercondutoras sejam, de modo geral, empíricas. Deve ser notado que muitas das dopagens já utilizadas tiveram grande êxito no aumento do campo magnético crítico superior H_{c2} e na melhoria do aprisionamento de fluxo, levando a aumentos sensíveis nos valores das densidades de corrente crítica J_c em altos campos magnéticos aplicados, apesar de muitas das metodologias de dopagem serem intrinsecamente laboratoriais.

3.2.6 A moagem de alta energia na dopagem

Qualquer metodologia de dopagem e/ou de introdução de centros de aprisionamento que leve a alterações eficientes dos mecanismos de aprisionamento de fluxo e das propriedades e características supercondutoras dos materiais, deve ser adequada para utilização na produção de longos comprimentos de fios, devido às necessidades das aplicações. A simples mistura de pós precursores com pós dopantes, seguida de algum tipo de homogeneização utilizando-se moinhos de atrito, como é normalmente feito para pós de MgB_2 e cerâmicas supercondutoras, não garante as propriedades necessárias e adequadas para levar os resultados laboratoriais para os supercondutores a serem utilizados em aplicações reais, seja na forma de fios e fitas seja na forma de amostras sólidas tipo *bulk*.

Uma metodologia bastante adequada para a mistura homogênea de compostos que pode ser utilizada na análise de dopagem de materiais supercondutores é a moagem de alta energia (*high-energy ball milling*). O processamento de pós por moagem de alta energia tem sido utilizado para a obtenção de materiais nanocristalinos e estruturas metaestáveis, tais como soluções sólidas supersaturadas e fases amorfas (SURYANARAYANA, 2001; LAI; LU, 1998; MURTY; RANGANATHAN, 1998). Inicialmente usada para o desenvolvimento de superligas a base de níquel e ferro do tipo ODS (*oxide-dispersion-strengthened*/ endurecimento por óxido disperso), técnicas de moagem de alta energia têm sido utilizadas para a preparação de diversos compostos intermetálicos e supercondutores (SURYANARAYANA, 2001; FLÜKIGER et al., 2003; SENKOWICZ et al., 2005, SENKOWICZ et al., 2006, RODRIGUES JR., 2008, dentre outros). O interessante é que esta técnica permite a manutenção parcialmente inalterada das características físicas e químicas dos componentes misturados até a obtenção da mistura final. Uma reação final de sinterização e formação no estado sólido (ou sólido-líquido) faz com que as fases de interesse sejam obtidas. O ponto de interesse principal é que, desde que sejam escolhidas as condições adequadas de moagem e materiais ou compostos que sejam inertes entre si durante a moagem, podem ser obtidos compósitos formados pela mistura metaestável destes componentes. De outra forma, por exemplo, pela mistura, reação e tratamentos térmicos de componentes, seriam obtidas novas fases reagidas. Estas misturas simples são interessantes para obtenção de controle estrutural, como é o caso de supercondutores.

3.2.7 Perspectivas futuras

Considerando que o magnésio e o boro possuam baixo custo e sejam abundantemente encontrados, condutores multifilamentares práticos de MgB_2 de longos comprimentos poderão, no futuro, ser mais baratos que os supercondutores de baixo T_c baseados em Nb ou que os de alto T_c que utilizam matriz de prata. Os condutores de MgB_2 podem ocupar um nicho de baixos a médios campos magnéticos, operando em hélio líquido ou em hidrogênio líquido, que é mais vantajoso economicamente, apesar dos problemas relacionados à segurança operacional. Podem ainda operar com refrigeradores criogênicos de ciclo fechado, que são equipamentos extremamente eficientes e econômicos operando na faixa de 20 K. A densidade do MgB_2 é comparável à do alumínio, talvez levando também a novas aplicações de baixo peso.

Linhas importantes e atuais de pesquisa e desenvolvimento em supercondutividade estão na compreensão e exploração do potencial de utilização do MgB_2. Diferente do que acontece com supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica, foi determinado que os contornos de grãos não interferem na intensidade de transporte de corrente (SENKOWICS et al., 2005). Isto significa que amostras na forma policristalina, tal como fios redondos, podem transportar substanciais densidades de corrente crítica, tão altas quanto 10^4 A/cm^2 em 6,5T e 4,2K, ou em 2,25T e 25K, ou em 1T e 30K (FLÜKIGER et al., 2003). Isto não significa que não existem obstáculos e problemas na condução pelos contornos de grãos. Por exemplo, regiões amorfas e outras contendo MgO são encontradas quando amostras densas de MgB_2 são analisadas utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estas regiões alteram a conectividade entre os grãos supercondutores e geram maior dissipação de energia, alterando o estado supercondutor. O desenvolvimento de metodologias que evitem o aparecimento destas fases indesejáveis em excesso continua sendo um ponto central na obtenção de fios, fitas e outras formas policristalinas com altas capacidades de transporte de corrente, nesse material.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A Figura 4.1 mostra o fluxograma de atividades que apresenta as principais etapas experimentais realizadas nesse trabalho.

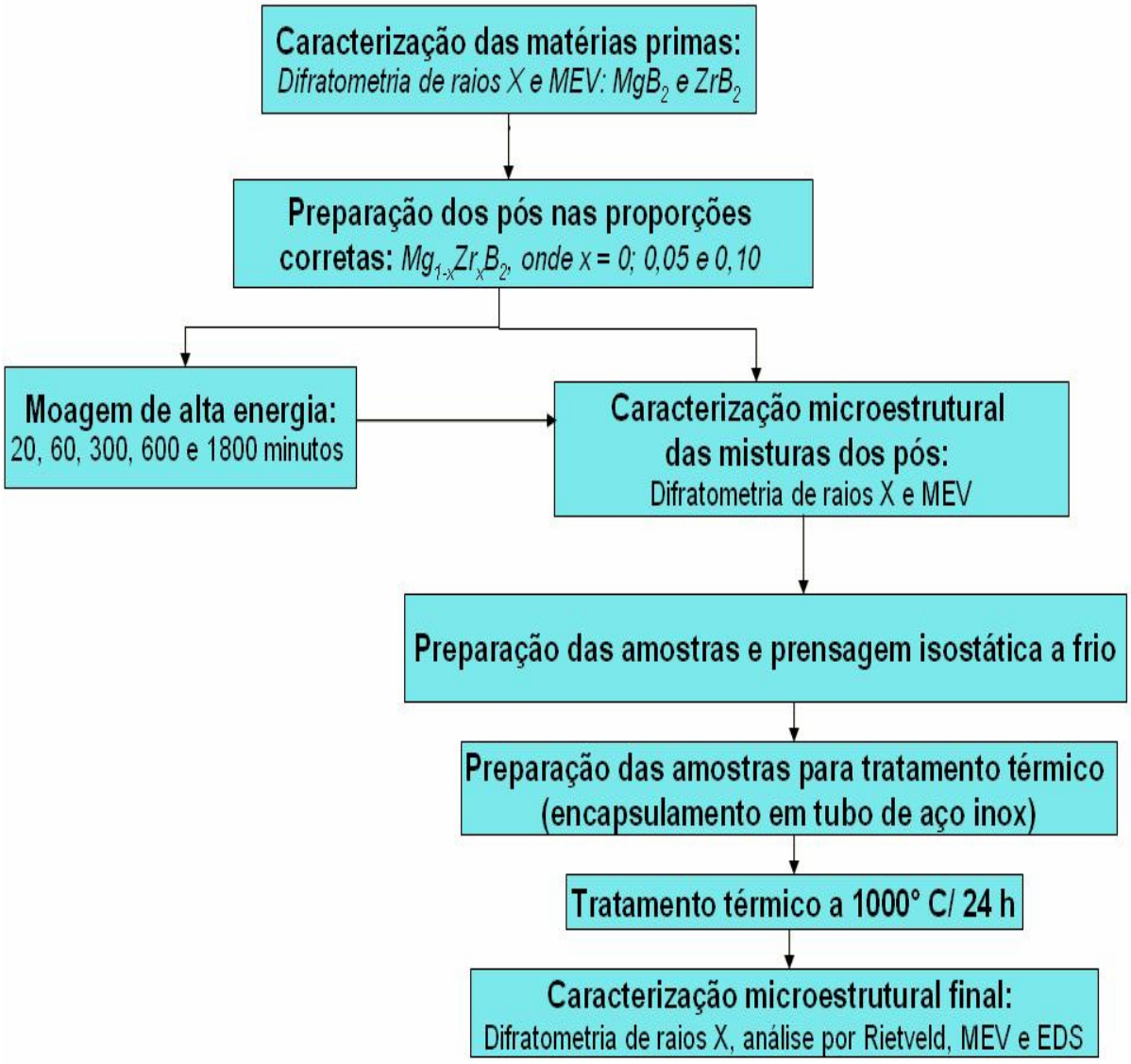


Figura 4.1 – Fluxograma de atividades realizadas nesse trabalho.

4.1 MATERIAIS

Foram utilizados nesse trabalho pós comerciais de alta-pureza de MgB_2 e ZrB_2, produzidos pela Alfa-Aesar-EUA, com tamanho médio de partícula da ordem de 44

μm (- 325 mesh). A Tabela 4.1. apresenta as principais características das matérias-primas utilizadas nesse trabalho.

Durante a etapa de moagem de alta energia, foi utilizada atmosfera inerte de Argônio de alta pureza (99,99%), do fabricante White Martins.

Tabela IV.1 – Principais características dos pós utilizados nesse trabalho (dados do fornecedor).

Material	Ponto de fusão	Inflamável	Perigo de explosão	Solubilidade em água	Densidade
MgB_2	800 °C	Não	Não	Insolúvel	2,60 g/cm^3
ZrB_2	3000 °C	Sim	Não	Insolúvel	6,08 g/cm^3

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização das matérias primas

Inicialmente foram realizadas as caracterizações cristalográficas por difratometria de raios X (DRX), e microestrutural, utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos pós de MgB_2 e de ZrB_2 puros, como recebidos do fornecedor.

4.2.1.1 Análise por difratometria de raios X (DRX)

Os pós de partida tiveram seus difratogramas obtidos, utilizando raios X de radiação Cu-Kα, com filtro de Ni, tensão de 40kV, corrente de 30 mA, varredura entre 20° e 85°, e aplicando-se passo angular de 0,05^o com 2s de contagem por ponto. As medidas foram realizadas no laboratório de difratometria de raios X do DEMAR-EEL-USP. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS (JCPDS, 1979). A Figura 4.2. ilustra o difratômetro de raios X utilizado.

Figura 4.2. - Difratômetro de raios-X , XRD-6000 Lab X, Shimadzu.

A partir das análises obtidas por difratometria de raios X foi possível extrair os tamanhos de cristalitos, os parâmetros de rede e os níveis de deformação referentes aos pós de partida. Essas informações puderam ser determinadas utilizando o programa PowderCell (W. KRAUS et al., 1996) usando as informações cristalográficas compiladas por Pearson e Calvert (1991) (presentes na Tabela IV.2), pelo método de refinamento de estruturas cristalinas de Rietveld (RIETVELD, 1969).

Foram realizados cálculos de tamanhos de cristalitos do MgB_2 puro na relação esfera-pó de moagem 10:1 nos tempos: 20 minutos, 10 , 30 horas e 30 horas por raios X de alta resolução, extraindo dados pelo programa Microcal Origin, através da equação de Scherrer, que é a mesma equação utilizada pelo programa PowderCell (KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$G = \frac{0.9\lambda}{B(2\theta)\cos(\theta)} \qquad (4.1)$$

onde G = tamanho de cristalito (Å);

λ = comprimento de onda do raios X utilizado pelo difratômetro (Å);

$B(2\theta)$ = largura à meia altura extraída do pico no difratograma (radianos);

$\cos(\theta)$ = cosseno do ângulo do pico calculado.

Foi levado também em consideração a contribuição instrumental do equipamento através da equação:

$$[B(2\theta)_{Total}]^2 = [B(2\theta)_{amostra}]^2 + [B(2\theta)_{intrumental}]^2 \quad (4.2)$$

onde $[B(2\theta)_{Total}]$ = largura à meia altura encontrada no difratograma (radianos); $[B(2\theta)_{amostra}]$ = largura à meia altura real da amostra a ser utilizada na equação de Scherrer (radianos); $[B(2\theta)_{intrumental}]$ = largura à meia altura provida da interferência do instrumento (no caso: 0,0026 radianos).

Os cálculos foram utilizados como comparativo para verificação da eficiência do programa PowderCell quanto ao refinamento das estruturas, já que o programa não leva em consideração a contribuição instrumental. Também foi possível extrair do programa PowderCell valores de s*train*, que são uma estimativa de valores de tensão que se concentra no material. Esse valor torna-se importante para verificar a eficiência do procedimento nas diferentes relações e tempos de moagem.

Tabela IV.2 – Parâmetros cristalográficos utilizados no refinamento das fases obtidas nos difratogramas (PEARSON, CALVERT, 1991).

Fase	**Elemento**	**Z**	**Grupo Espacial**	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	**Posição atômica**	**x**	**y**	**z**
MgB_2	Mg	12	191	3,0864	3,0864	3,5215	1a	0	0	0
	B	5					2d	0,3333	0,6667	0,5000
MgO	Mg	12	225	4,2110	4,2110	4,2110	4a	0	0	0
	O	8					4b	0,5000	0,5000	0,5000
MgB_4	Mg	12	62	5,4643	4,4283	7,4723	4c	0,5510	0,2500	0,6360
	B1	5					4c	0,2250	0,2500	0,1570
	B2	5					4c	0,0590	0,2500	0,3540
	B3	5					8d	0,1300	0,4420	0,5660
ZrB_2	Zr	40	191	3,1687	3,1687	3,5300	1a	0	0	0
	B	5					2d	0,3333	0,6667	0,5000

4.2.1.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os pós de partida foram observados quanto à morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia do DEMAR-EEL-USP, utilizando feixe de elétrons retroespalhados, que permite verificar, por diferença

de contraste, as fases e as formas das partículas. A Figura 4.3 ilustra o Microscópio utilizado nesse trabalho.

Figura 4.3 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV) – modelo LEO 1450VP com WDS e EDS acoplados.

4.2.2 Preparação e caracterização da mistura antes da moagem

O pó de MgB_2 foi misturado ao pó de ZrB_2 seguindo-se as proporções para levar à composição $Mg_{1-x}Zr_xB_2$, onde x = 0; 0,05 e 0,10 correspondem às concentrações atômicas de dopante. Os valores correspondentes ao percentual em massa e em volume são apresentados na Tabela IV.3

Tabela IV.3 – Frações em massa e volumétricas de cada constituinte relativas às composições estudadas nesse trabalho.

Material	**% atômico**	**% massa**	**Volume em cm^3 (p/ 100g de mistura)**	**% volume**
MgB_2	95 / 90	88,55 / 78,55	33,71 / 29,90	94,80 / 89,60
ZrB_2	5 / 10	11,45 / 21,45	1,85 / 3,47	5,20 / 10,40

As misturas físicas com diferentes composições foram preparadas utilizando balança analítica de precisão (precisão de 0,001g) e, em seguida, submetidas à moagem de alta energia em diferentes condições de processamento.

4.2.3 Moagem de alta energia

As misturas de pós de MgB_2+ZrB_2 foram moídas em moinho/misturador de alta energia, modelo Fritsch Pulverisette P-5 utilizando os seguintes parâmetros de processo:

- Vasos de nitreto de silício, Si_3N_4, (225mL) e esferas também de Si_3N_4, com 10 mm de diâmetro.
- Velocidade de rotação de 200rpm
- Relação de massas de esferas para massa de pó de 3:1 (MgB_2 puro), 5:1 (MgB_2 puro e com 5%at.ZrB_2) e 10:1 (MgB_2 puro, com 5 e 10%at.ZrB_2).

Jarros e esferas de moagem de Si_3N_4 foram utilizados devido à alta dureza e resistência ao desgaste desses materiais. Essas propriedades reduzem a possibilidade de contaminação dos pós estudados, a qual poderia alterar as propriedades pretendidas para esses materiais.

O uso de diferentes relações em massa esferas-pó de moagem (*balls to powder ratio*, ou BPR) visou o estudo dessa relação na eficiência do processo de moagem.

As amostras foram coletadas após diferentes tempos de moagem: 20, 60, 300, 600 e 1800 minutos. Por conveniência operacional, em algumas composições, foram coletados pós em tempos um pouco diferentes dos apresentados. O uso de diferentes tempos de moagem visou verificar a eficiência de mistura/dopagem e influência das relações em massa esferas-pó de moagem (5:1 e 10:1) na fase MgB_2.

Os pós pré-misturados em diferentes relações mássicas, foram inseridos no recipiente de moagem (jarro e bolas de Si_3N_4), e devidamente acondicionado em uma *glove-box* sob a presença de atmosfera inerte de argônio. O manuseio desse material dentro da *glove-Box* permitiu a preparação dos pós moídos com reduzida quantidade de impurezas superficiais. Para este trabalho foi utilizado o procedimento de curtos descansos a cada 20 minutos de moagem com subseqüente inversão no sentido da rotação do moinho, para descanso do motor do equipamento. Este procedimento visa ainda uma melhor homogeneização das amostras, dificultando a possibilidade da criação de "rotas" para as esferas, o que localizaria os choques apenas em algumas regiões do material. A Figura 4.4 mostra o moinho de alta energia Pulverisette P-5, a *glove-Box,* e uma etapa de retirada de amostra durante o procedimento de moagem de alta energia utilizado no presente trabalho.

O equipamento utilizado foi adquirido no Projeto FAPESP Jovem Pesquisador nº 2001/07025-1, coordenado pelo Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos, da UNIVAP, colaborador do presente trabalho de Mestrado.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.4 – Aparato utilizado para realização da moagem de alta energia:
a) e b) Moinho Fritsch Pulverisette P-5, c) *Glove-box*, d) retirada de amostra.

4.2.4 Caracterizações após a moagem

4.2.4.1 Análise por difratometria de Raios X (DRX)

As amostras moídas em diferentes composições e diferentes relações esferas-pó de moagem, foram submetidas à análise por difratometria de raios x conforme procedimento descrito no item 4.2.1.1.

Os percentuais de fases cristalinas e os parâmetros estruturais (tamanho de cristalito e parâmetros de rede), foram avaliados e analisados em função do tempo de moagem, do percentual de ZrB_2 adicionado e da relação esferas-pó de moagem utilizados.

A partir dos difratogramas foi possível verificar o grau de amorfização e/ou diminuição dos tamanhos de partículas das amostras em comparação aos pós de partida. Para tanto, foram realizados os mesmos procedimentos descritos no item 4.2.1.1 quanto ao refinamento de estruturas cristalinas.

4.2.4.2 Análise por difratometria de raios X de alta resolução (HRXRD)

As amostras de pós, moídos no tempo elevado de 30 horas, foram submetidas à difratometria de raios X de alta resolução com fonte de luz síncrotron. As medidas de difratometria de alta resolução foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas-SP, na linha de luz XRD1 – D12A, em um difratômetro de múltiplos eixos de marca Hubber. As medidas foram feitas em uma configuração de dois círculos concêntricos acoplados (ω-2θ), com incidência de um feixe monocromatizado de 10 keV (λ = 1,24004 Å). Os pós foram pulverizados em um suporte cilíndrico (10 mm de diâmetro e 2 mm de profundidade) e mantidos em rotação para promover a aleatoriedade dos planos cristalinos. O feixe difratado foi coletado por um cristal analisador de germânio (200) e detector de cintilação.

O programa PowderCell foi utilizado para as simulações das estruturas cristalinas. Os refinamentos dos parâmetros de estrutura cristalina foram realizados pelo método de Rietveld usando o próprio programa PowderCells conforme descrição no item 4.2.1.1.

4.2.4.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das micrografias providas da varredura por MEV foi possível observar a distribuição dos grãos nas amostras após os diferentes tempos de moagem. Da composição química de regiões pré-estabelecidas extraídas do mapeamento por EDS das amostras e das análises dos contrastes em micrografias obtidas utilizando elétrons retroespalhados, foi possível definir uma proposição para verificação de solubilidade do ZrB_2 no MgB_2, que será discutida posteriormente.

4.2.5 Preparação e tratamento térmico das amostras

4.2.5.1 Prensagem isostática a frio dos pós moídos

Os pós moídos nas seguintes situações: MgB_2 puro e MgB_2 com 5 e 10%at. de ZrB_2 na relação esferas-pó de moagem de 10:1 moídos por 30 horas; e MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 na relação esferas-pó de moagem de 5:1 também moído por 30 horas; foram colocados em quantidades adequadas dentro de tubos de borracha, que foram selados manualmente com *plugs* de borracha. Este conjunto foi colocado em balão também de borracha, e posteriormente fechado com um nó. Todo este procedimento foi realizado dentro da *glove-box*, visando evitar contaminação das amostras nos posteriores passos.

O conjunto (balão de borracha + tubo de borracha + pó moído), Figura 4.5, foi levado para prensagem isostática a frio para formação de amostras cilíndricas (*pellets*). A prensagem foi realizada sob pressão de 200 MPa. A Figura 4.6 apresenta a prensa isostática a frio utilizada no presente trabalho, localizada no AMR-CTA, São José dos Campos.

(a) (b)

Figura 4.5 - a) e b) Conjunto (balão de borracha + tubo de borracha + pó moído) ainda dentro da *glove-box* sob atmosfera de argônio.

Figura 4.6 - Prensa isostática a frio utilizada no presente trabalho.

4.2.5.2 Tratamentos térmicos de reação e formação de fases

As amostras prensadas a frio foram removidas dos balões de borracha e foram colocadas em tubos de aço inox, com uma das saídas devidamente selada com maçarico TIG. Após inserção da amostra no tubo de aço, o mesmo foi fechado com uma válvula e conduzido para a realização de vácuo, seguido de amassamento, corte e fechamento da outra extremidade do tubo com TIG. A amostra encapsulada mais uma vez foi levada à prensagem a frio na mesma prensa da etapa anterior, porém com uma pressão de ~300 MPa. Essa prensagem final à vácuo teve o objetivo de reduzir a contaminação das amostras e o volume interno dos tubos para limitar a evaporação de Mg durante o tratamento térmico. A Figura 4.7 apresenta algumas das etapas deste encapsulamento.

(a) (b)

Figura 4.7- a) Exemplo de amostra após prensagem isostática a frio pronta para encapsulamento final. b) Amostras encapsuladas em tubos de aço inox sob vácuo após prensagem a frio.

Estas amostras encapsuladas foram tratadas termicamente em um forno MAITEC 1300 na temperatura de 1000ºC por 24 horas. A Figura 4.8 apresenta o forno utilizado para a etapa de sinterização.

Figura 4.8 - Forno de resistência elétrica utilizado nos tratamentos térmicos.

O tratamento térmico teve rampa de aquecimento de 6°C por minuto até atingir a temperatura de 1000°C, a qual exigiu um tempo de aproximadamente 3 horas. O resfriamento durou aproximadamente 4 horas devido à inércia térmica de descida do forno. Na temperatura de 1000ºC, as amostras foram mantidas por 24 horas. Esta alta temperatura e longo tempo têm permitido a obtenção de amostras altamente homogêneas e compactas, aumentando a conectividade granular e otimizando as propriedades e características supercondutoras (RODRIGUES JR. et al., 2008).

O objetivo do tratamento térmico é permitir a reação e formação da fase supercondutora de MgB_2 com segregação intergranular e/ou intragranular do ZrB_2, mantendo-se a alta densificação das amostras e garantindo as mais favoráveis condições de aumento de conectividade entre os grãos da fase supercondutora.

4.2.6 Caracterização das amostras obtidas após o tratamento térmico

As amostras prensadas e tratadas termicamente foram retiradas dos tubos de aço inox e, em seguida, cortadas em fatias com espessuras de um a dois milímetros para caracterização microestrutural e composicional.

Destas fatias cortadas foram preparadas amostras para difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

A difratometria de raios X de alta resolução (especificada no item 4.2.4.2) foi realizada também nas amostras tratadas termicamente e permitiu avaliar, através de comparação com a simulação das fases no programa PowderCell, se os picos resultantes advém dos matérias primas iniciais, ou se há o aparecimento de uma nova fase.

Também foi possível, através do refinamento de estrutura cristalina pelo método de Rietveld, também utilizando o programa PowderCell, retirar informações sobre os parâmetro de rede finais e tamanhos de cristalitos das amostras. Isso possibilitou verificar se houve uma distorção significativa na rede cristalina do MgB_2 pela dopagem com o ZrB_2, o que poderia alterar o comportamento das propriedades supercondutoras, pois além do ZrB_2 atuar como centro de aprisionamento de fluxo magnético poderia interferir com um maior espalhamento dos elétrons na condução, o que prejudicaria a aplicação supercondutora do material.

As amostras tratadas termicamente foram fragmentadas, moídas e em seguida, peneiradas, passando o pó em uma peneira de 20 μm. Estes pós foram submetidos à difratometria de raios X de alta resolução com fonte de luz síncrotron (especificado no item 4.2.4).

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (especificado no item 4.2.1.2) contribuíram para a análise da homogeneidade das amostras após os tratamentos térmicos, e auxiliou na verificação de possíveis fases intra ou intergranulares formadas nas amostras. Essas micrografias permitiram a comparação dos materiais nas diferentes etapas do processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS INICIAIS

5.1.1 Difratometria de raios X

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X dos pós iniciais puros de MgB_2 e ZrB_2.

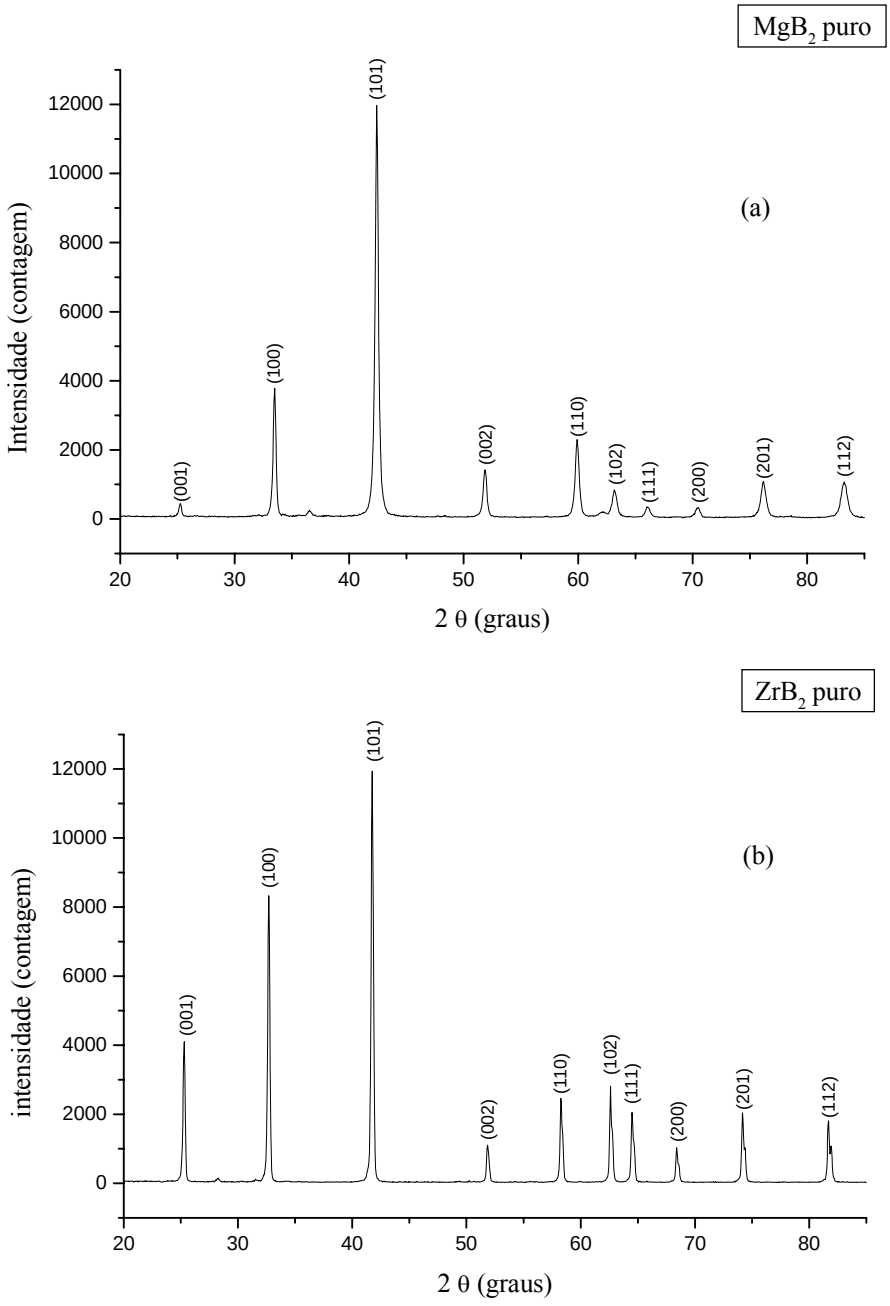


Figura 5.1. – Difratogramas de raios X dos pós-de-partida. a) MgB_2 e b) ZrB_2.

Baseado nos difratogramas apresentados é possível identificar os planos cristalográficos de cada um dos picos comparando-os com os arquivos compilados da base de dados JCPDS (JCPDS, 1979).

Em ambos os pós, foram identificados apenas as fases majoritárias MgB_2 e ZrB_2, respectivamente.

Pode ser notada a similaridade das posições relativas dos planos cristalográficos nos dois materiais, sugerindo uma relação entre as posições relativas e uma possível formação de solução sólida.

5.1.1.1 Análise dos pós iniciais pelo método de Rietveld

Os difratogramas de raios X foram submetidos a refinamentos dos parâmetros cristalográficos utilizando método de Rietveld (RIETVELD, 1969).

A Figura 5.2. mostra os refinamentos cristalográficos realizados à partir dos difratogramas das matérias-primas.

Pelo refinamento da estrutura cristalina foi possível obter os parâmetros de rede aproximados do pó de MgB_2 como sendo: a = 3,0840 nm; c = 3,5205 nm. Também foi possível extrair o tamanho médio aproximado de cristalito sendo em 33,7 nm. Outra importante constatação percebida foi a contaminação por oxigênio na forma de MgO que está presente no material, em torno de 2,1% em peso. Esse dado torna-se importante em futuras análises de contaminações através do nitreto de silício (Si_3N_4), material correspondente ao jarro e às esferas de moagem.

Também por análise realizada pelo método de refinamento de Rietveld foi possível obter os valores aproximados dos parâmetros de rede da amostra do pó puro de ZrB_2, que ficaram em: a = 3,1664nm; c = 3,5283nm. Também se extraiu da amostra o tamanho médio aproximado de cristalito em 47,1nm. Não aparece a formação de óxidos neste material, o que indica ser um material mais estável do que o MgB_2, em respeito à oxidação em ambientes oxidantes.

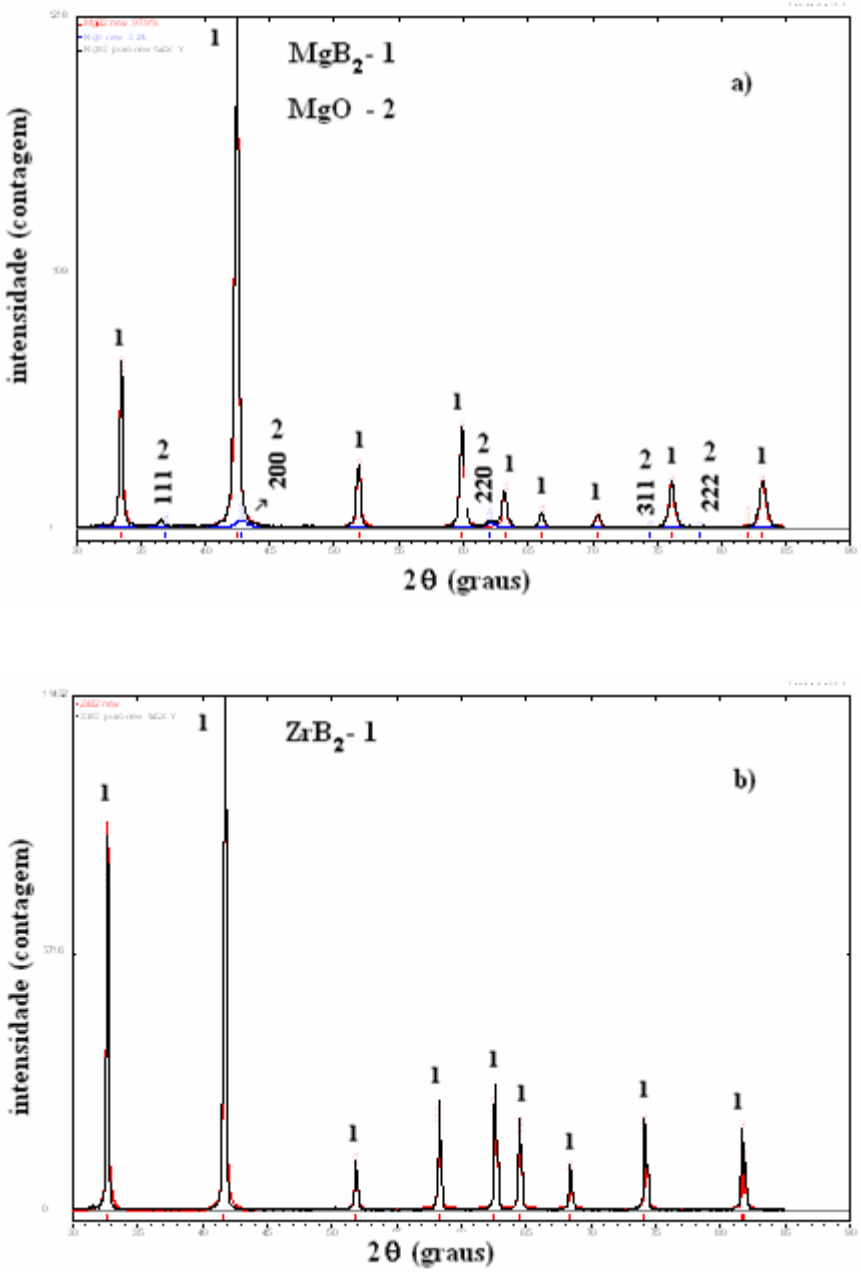


Figura 5.2 – Refinamento estrutural obtido pelo método de Rietveld dos pós de partida. a) MgB_2 e b) ZrB_2.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam as micrografias dos pós de partida antes do processo de moagem/mistura em duas ampliações significativas.

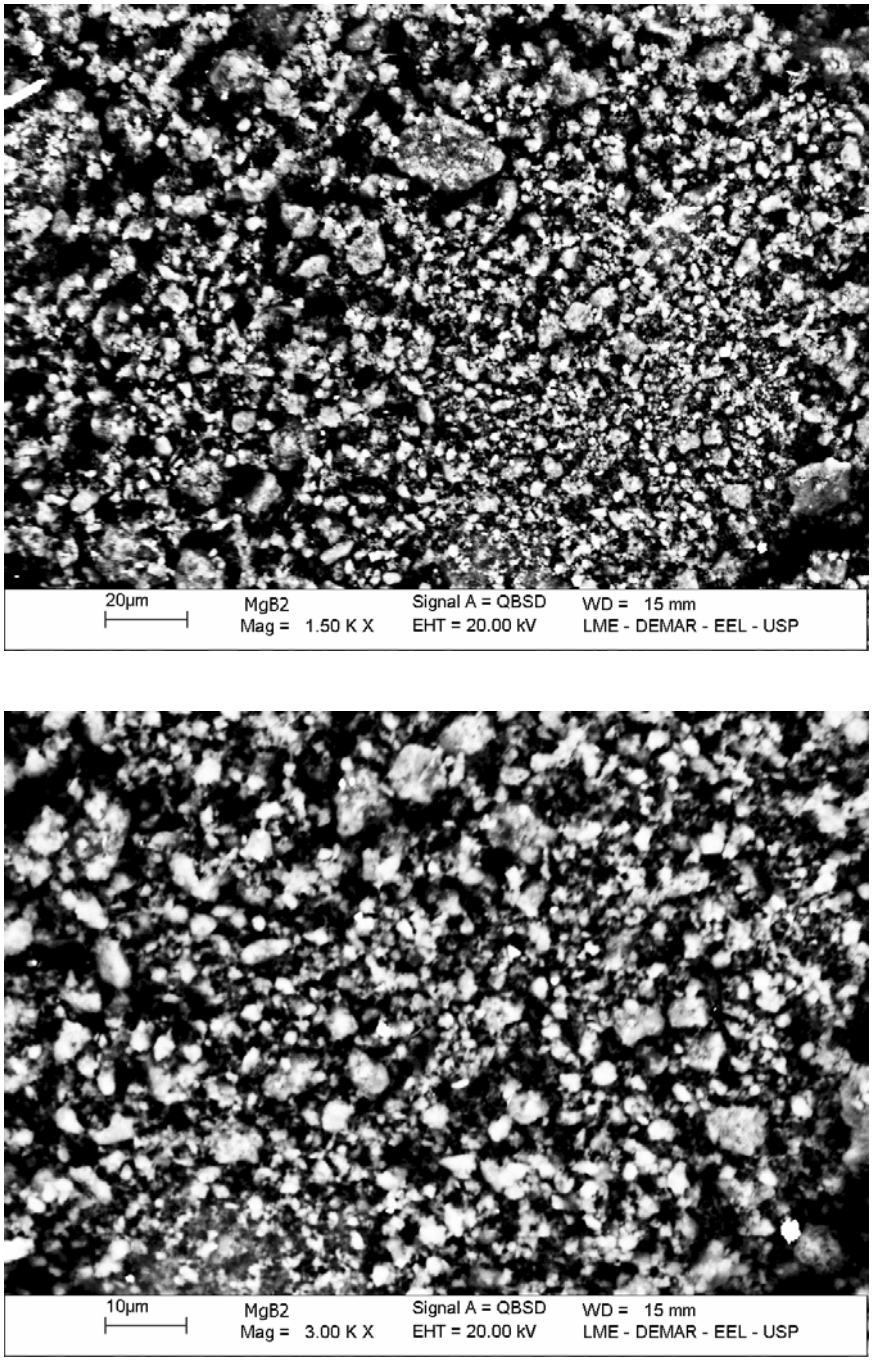


Figura 5.3 – Micrografias do MgB_2 puro com 1500 e 3000 vezes de aumento obtidas em MEV.

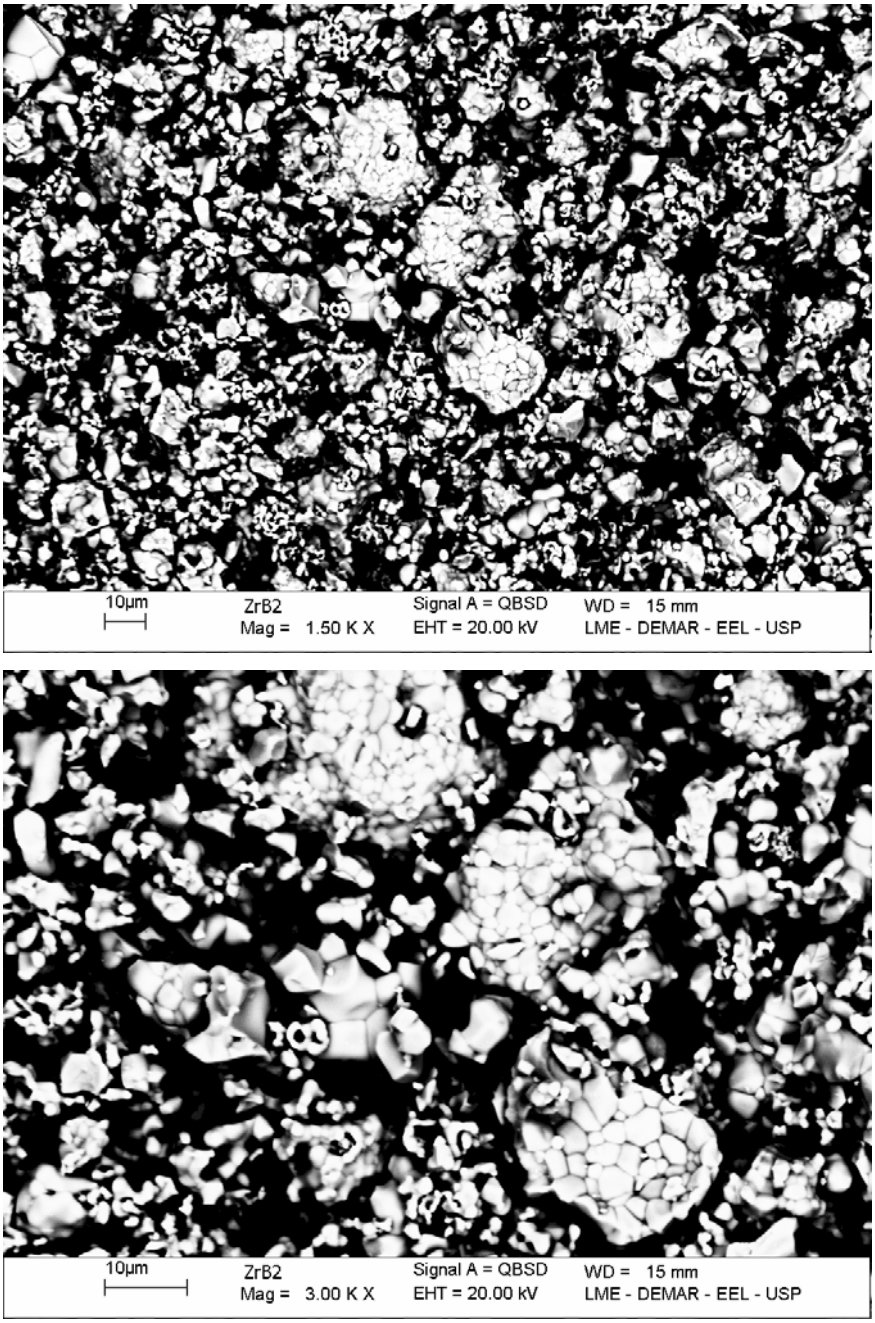


Figura 5.4 – Micrografias do ZrB_2 puro com 1500 e 3000 vezes de aumento obtidas em MEV.

É possível notar, à partir das micrografias dos pós como recebidos do fabricante, que a amostra de MgB_2 apresentou menos aglomerados do que a amostra de ZrB_2. Além disso pode-se verificar também que as partículas aglomeradas das duas amostras estão em faixas menores do que 10 μm.

A associação dessas análises microestruturais com os resultados do refinamento cristalográfico, que indica que os tamanhos médios de cristalito do MgB_2 foi de 33,7 nm e

do ZrB_2 foi de 47,1 nm, permite indicar que os pós de ZrB_2, apesar de maior tamanho de cristalito, e possível menor área específica, possuem maior tendência à aglomeração espontânea em ambientes atmosféricos. Uma análise atenta das partículas de ZrB_2 com maior ampliação (3000X), permite a discreta observação de diversas micropartículas em um único aglomerado.

5.2 CARACTERIZAÇÃO APÓS MOAGEM DE ALTA ENERGIA - REFINAMENTOS

5.2.1 MgB_2 puro

Nesse item, os materiais são apresentados e caracterizados em respeito à relação de massas de esferas para massa do pó de moagem (BPR).

5.2.1.1 Relação de massa de esferas para massa do pó de moagem de 3:1

A Figura 5.5 apresenta difratogramas de raios X e seus respectivos refinamentos de Rietveld de pós de MgB_2 moídos em tempos de moagem extremos para relação BPR = 3:1. Na Tabela V.1, são apresentados os resultados referentes à todos os dados refinados.

Através dos difratogramas é possível notar que existe uma tendência de diminuição de tamanho de cristalito com o tempo de moagem, os parâmetros de rede não tiveram uma alteração significativa, e os valores de s*train* foram crescentes no sentido do aumento do tempo de moagem. Em baixas relações esfera-pó de moagem, como no caso da 3:1, existe um problema na precisão das medidas que vem da porção de amostra colhida nos diferentes tempos de moagem. A quantidade de material colocado nos jarros é grande, e isso faz com que uma parcela significativa de material se aglomere nas paredes dos jarros, fazendo com que os choques com as esferas sejam mais efetivos na parte que fica em contato com a atmosfera de moagem, dificultando o acesso às partículas mais próximas as paredes dos jarros. Para diminuir esse problema pode-se misturar manualmente e periodicamente as amostras, porém ainda assim a hogeneização pode não ser atingida para posteriores caracterizações.

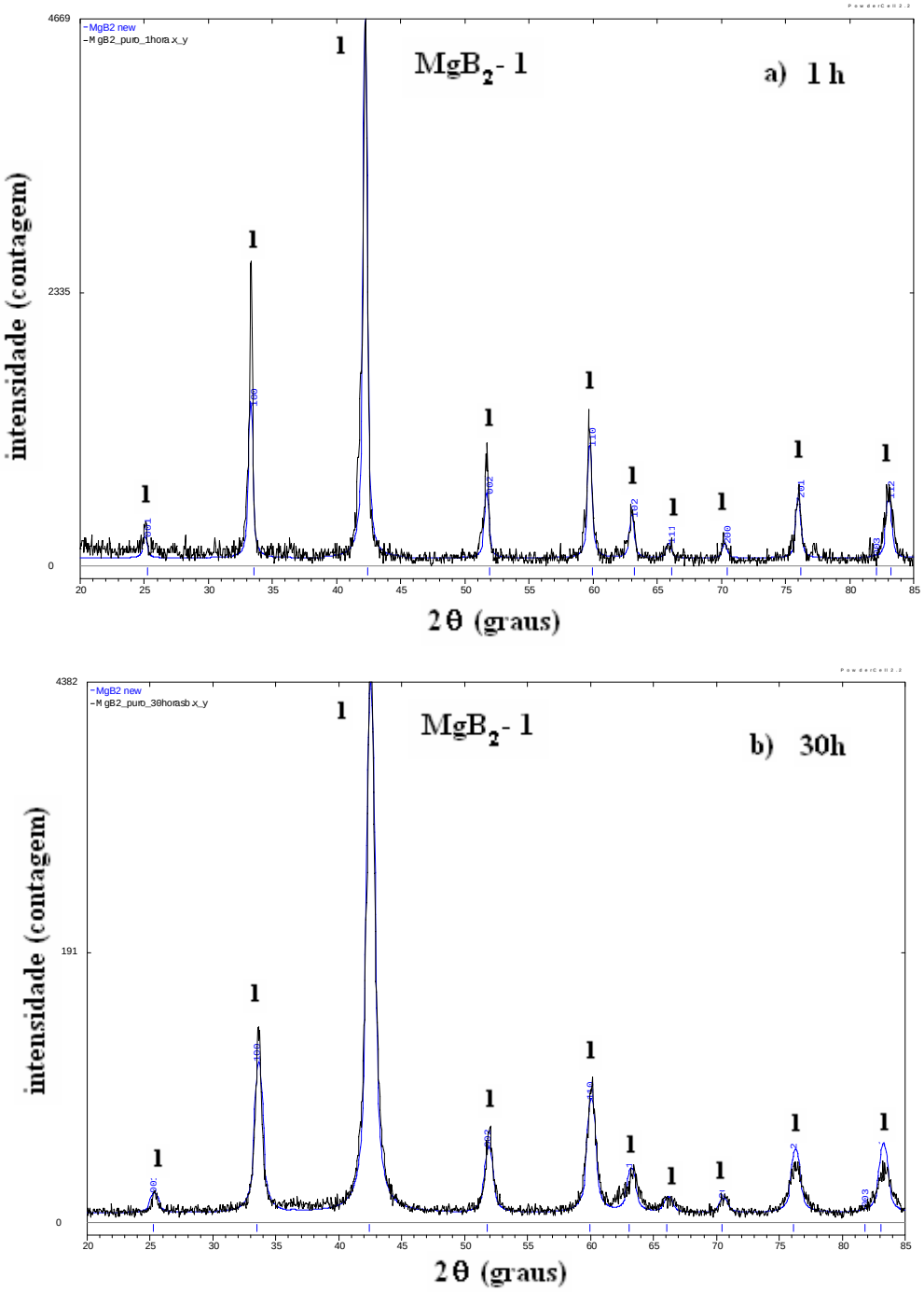


Figura 5.5 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 moído com relação esferas-pó de moagem de 3:1. a) 1 h de moagem; b) 30 h de moagem.

Tabela V.1 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados BPR = 3:1.

Tempo	**Fase**	**%da fase (volume)**	**Tamanho médio de cristalito (nm)**	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	**Strain**
1 hora	MgB_2	100	~23	3,0844	-	3,5203	~0,001324
5 horas	MgB_2	100	~18	3,0803	-	3,5182	~0,001616
10 horas	MgB_2	100	~16	3,0881	-	3,5310	~0,001802
20 horas	MgB_2	100	~12	3,0859	-	3,5349	~0,002571
30 horas	MgB_2	100	~11	3,0850	-	3,5280	~0,002631

Em relação ao pó de partida, o uso da moagem de alta energia permitiu uma redução do tamanho médio de cristalito da ordem de 32% em relação ao pó inicial, para um período de moagem de apenas 1 hora. Tempos superiores promoveram reduções de até 70%, com partículas de tamanho médio de cristalito em torno de 11 nm.

5.2.1.2 Relação de massa de esferas para massa do pó de moagem de 5:1.

A Figura 5.6 apresenta difratogramas de raios X e seus respectivos refinamentos de Rietveld de pós de MgB_2 moídos em tempos de moagem extremos para relação BPR = 5:1. Os resultados do refinamento estão sumarizados na Tabela V.2.

Apesar dos diferentes tempos de moagem estudados, relacionados ao pó com relação 3:1 esferas-pó de 3:1, fica evidente que o aumento da relação BPR de esferas de moagem proporciona uma evolução da eficiência de moagem. Amostras com 8 horas de moagem para relações de esferas 5:1 apresentam tamanho de cristalito praticamente similar às amostras com relação 3:1, para tempos muito superiores de 20 horas (Tabela V.1), da ordem de 12 a 13 nm.

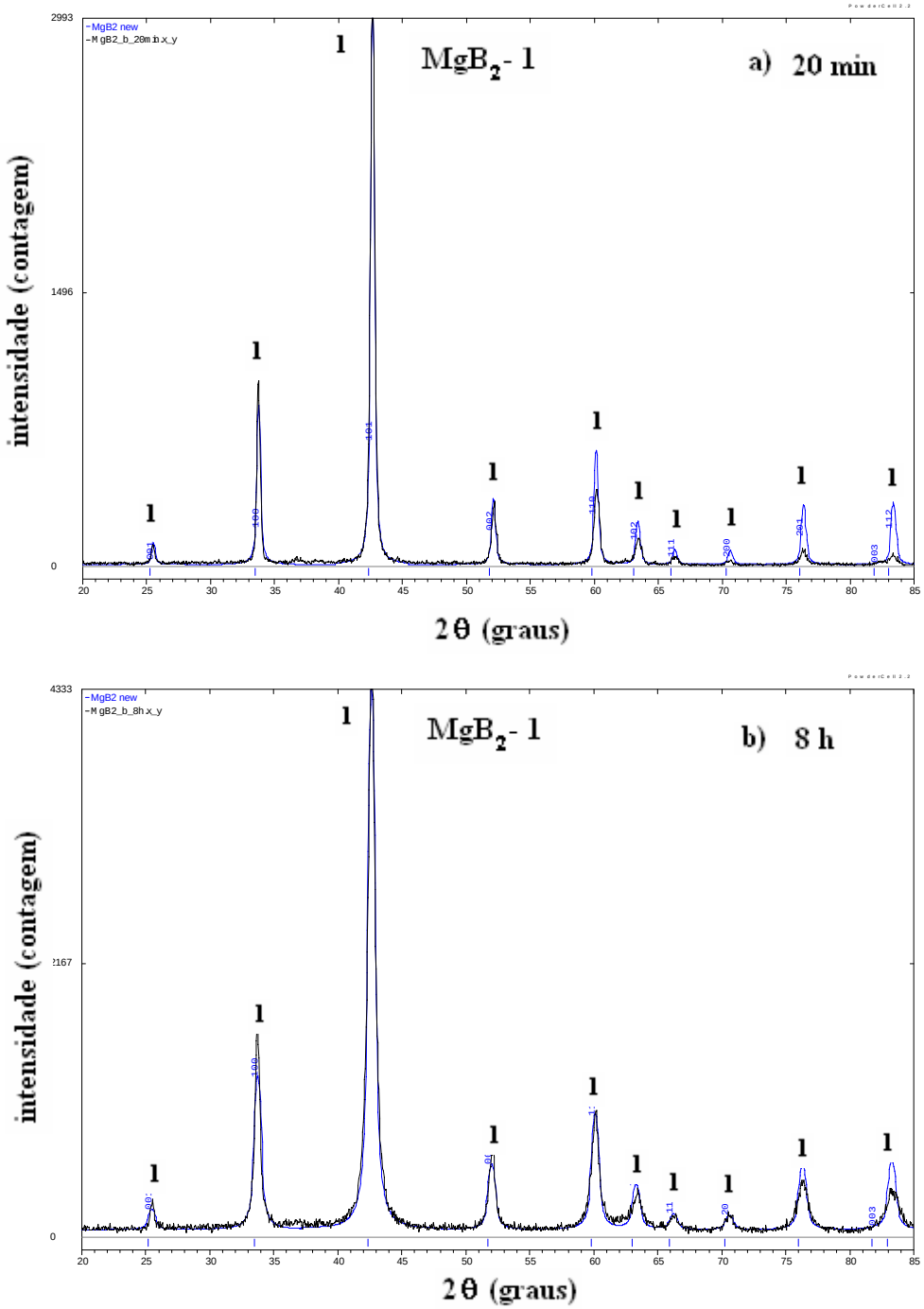


Figura 5.6 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 moído com relação esferas-pó de moagem de 5:1. a) 20 minutos de moagem; b) 8 h de moagem.

Tabela V.2 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 5:1.

Tempo	**Fase**	**%da fase (volume)**	**Tamanho médio de cristalito (nm)**	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	**Strain**
20 min.	MgB_2	100	~25	3,0894	-	3,5274	~0,001184
40 min.	MgB_2	100	~24	3,0853	-	3,5226	~0,001203
80 min.	MgB_2	100	~18	3,0865	-	3,5239	~0,001610
100 min.	MgB_2	100	~19	3,0839	-	3,5191	~0,001548
3 horas	MgB_2	100	~16	3,0887	-	3,5275	~0,001874
5 horas	MgB_2	100	~14	3,0872	-	3,5247	~0,002054
7 horas	MgB_2	100	~14	3,0861	-	3,5234	~0,002054
8 horas	MgB_2	100	~13	3,0910	-	3,5330	~0,002265

Pode-se perceber na relação 5:1 uma maior eficiência na moagem em comparação à relação 3:1, confirmada pelas estimativas de tamanhos médios de cristalitos extraídas do programa PowderCell, os quais mostram uma diminuição dos tamanhos de cristalitos em função do aumento no tempo de moagem. Nos tempos de 80 e 100 minutos, uma leve diferença na tendência dos resultados pode estar relacionada à possível imprecisão comentada anteriormente. Porém na seqüência seguinte de tempos nota-se o retorno à normalidade em relação à evolução esperada dos tamanhos de cristalitos.

5.2.1.3 Relação de massa de esferas para massa do pó de moagem de 10:1.

A Figura 5.7 apresenta difratogramas, com radiação CuKα, de pós moídos com relação esfera-pó de moagem de 10:1, e ainda o difratograma do pó moído por 30 horas e analisado por difratometria de alta resolução (λ = 1,24004 Å). Os resultados dos refinamentos estruturais são apresentados na Tabela V.3, que traz ainda resultados da análise cristalográfica realizada por difratometria de alta resolução.

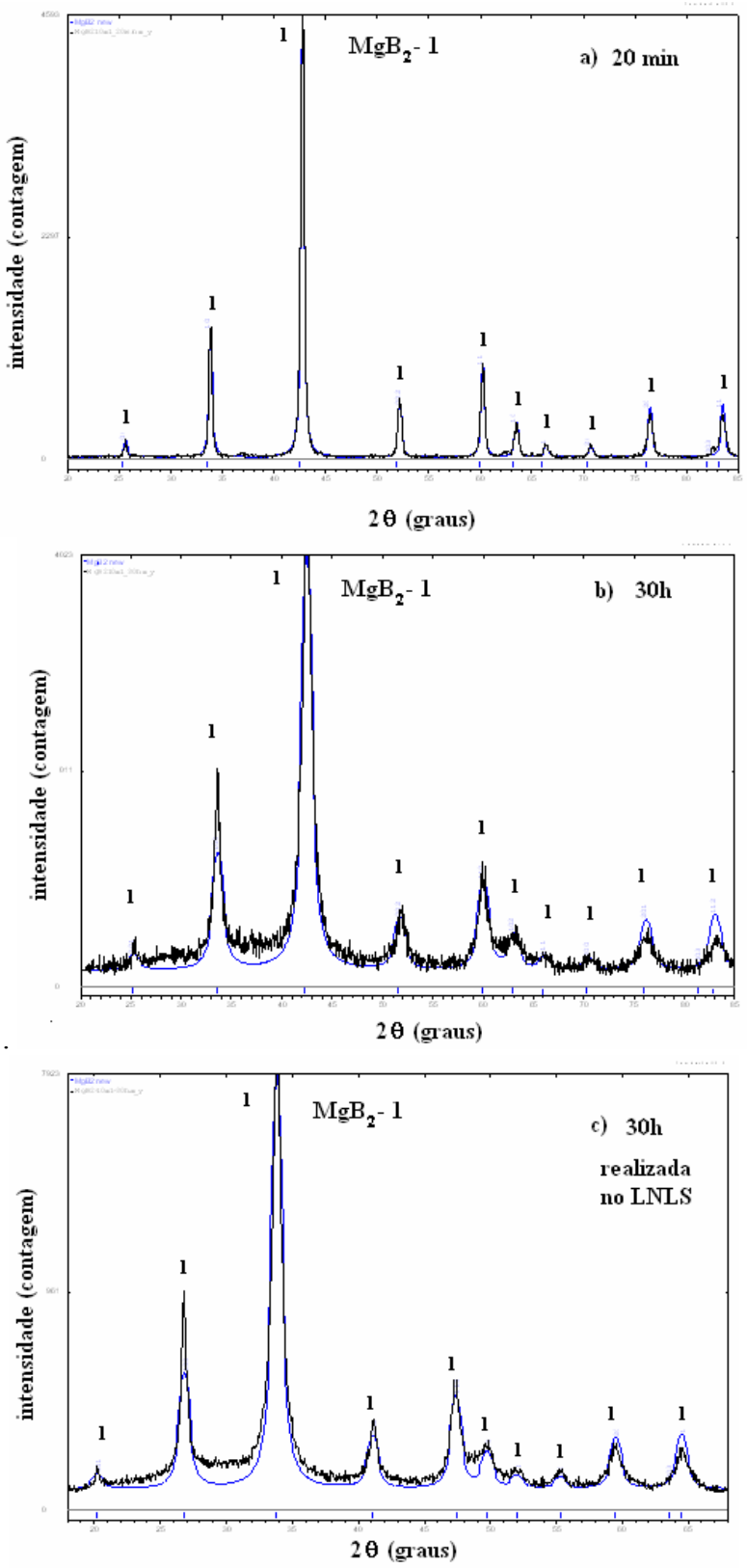


Figura 5.7 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 moído com relação esferas-pó de moagem de 10:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução.

Tabela V.3 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 10:1.

Tempo	**Fase**	**%da fase (volume)**	**Tamanho médio de cristalito (nm)**	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	**Strain**
20 min.	MgB_2	100	~22	3,0882	-	3,5252	~0,001360
1 hora	MgB_2	100	~21	3,0861	-	3,5227	~0,001387
2 horas	MgB_2	100	~17	3,0892	-	3,5273	~0,001711
3 horas	MgB_2	100	~13	3,0814	-	3,5201	~0,002230
5 horas	MgB_2	100	~12	3,0889	-	3,5329	~0,002494
8 horas	MgB_2	100	~11	3,0930	-	3,5391	~0,002793
10 horas	MgB_2	100	~10	3,0913	-	3,5383	~0,002854
30 horas	MgB_2	100	~7	3,0883	-	3,5434	~0,004471
30 horas (LNLS)	MgB_2	100	~7	3,0852	-	3,5323	~0,003443

Na relação esferas-pó de moagem de 10:1 fica evidenciada uma maior eficiência na moagem de alta energia do que nas duas relações inferiores citadas no trabalho. Essa evidência é facilmente confirmada pelas diferenças entre as tendências estimadas extraídas do programa PowderCell nas diferentes relações. O fato de esta relação ser mais severa do que as outras estudadas leva a prever que os resultados terão uma maior precisão, já que diminuem as chances de aglomerações nas paredes dos jarros, o que dificultaria uma boa amostragem nas análises por difratometria de raios X. Em relação ao efeito do tempo máximo de moagem utilizado, 30 horas, verifica-se uma redução de tamanho médio de cristalitos próximo de 80% em relação ao pó de partida.

Para esta relação de 10:1 foram feitos cálculos manuais de tamanhos médios de cristalitos para os tempos de 20 minutos, 10 e 30 horas de moagem utilizando a equação de Scherrer e o pico (101), além do resultado obtido com o LNLS para 30 horas de moagem, a fim de compará-los aos valores extraídos do programa PowderCell, de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.1.1. A Tabela V.4 mostra a comparação entre estes valores.

Tabela V.4 – Comparação de tamanhos médios de cristalitos para MgB_2 moído calculados manualmente e através do programa PowderCell, e o percentual de redução em relação ao tamanho de cristalito inicial de 33,7 nm.

Cálculos / Tempos	**20 minutos**		**10 horas**		**30 horas**		**30 horas (LNLS)**	
	Tamanho de cristalito	**% de redução**	**Tamanho de cristalito**	**% de redução**	**Tamanho de cristalito**	**% de redução**	**Tamanho de cristalito**	**% de redução**
Manual	22 nm	34,7	13 nm	61,4	10 nm	70,3	8 nm	76,2
PowderCell	22 nm	34,7	10 nm	70,3	7 nm	79,2	7 nm	79,2

Pode-se notar que existe uma diferença nos tamanhos calculados que vai sempre no sentido de valores maiores para os cálculos manuais, isso se deve ao fato destes cálculos levarem em conta a contribuição instrumental de acordo com as equações descritas no item 4.2.1.1. Porém pode-se notar que essa não é uma diferença significativa ao ponto de dificultar as estimativas do programa PowderCell. Portanto o programa nos gera ótimas tendências nas análises dos difratogramas, que possibilitou corroborar a confiabilidade dos resultados. Além disso, deve ser lembrado que o cálculo manual foi realizado somente para o pico (101) e o programa faz o refinamento utilizando todo o difratograma.

Os dados extraídos do refinamento do difratograma da amostra realizada no LNLS, indicam que não houve diferença, para este caso, entre os resultados obtidos no difratômetro convencional com radiação CuKα presente em nosso departamento de pesquisa e o difratograma obtido no LNLS, mesmo sendo possível notar a diferença entre as resoluções dos difratogramas. O mesmo comportamento similar foi encontrado ao determinar-se os parâmetros de rede (Tabela V.3).

5.2.2 MgB_2 com adição de 5%at. do dopante ZrB_2

5.2.2.1 Relação esferas-pó de moagem de 5:1

A Figura 5.8 apresenta os difratogramas de raios X para pós MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídos em diferentes tempos. A Tabela V.5 apresenta um resumo dos parâmetros cristalográficos calculados.

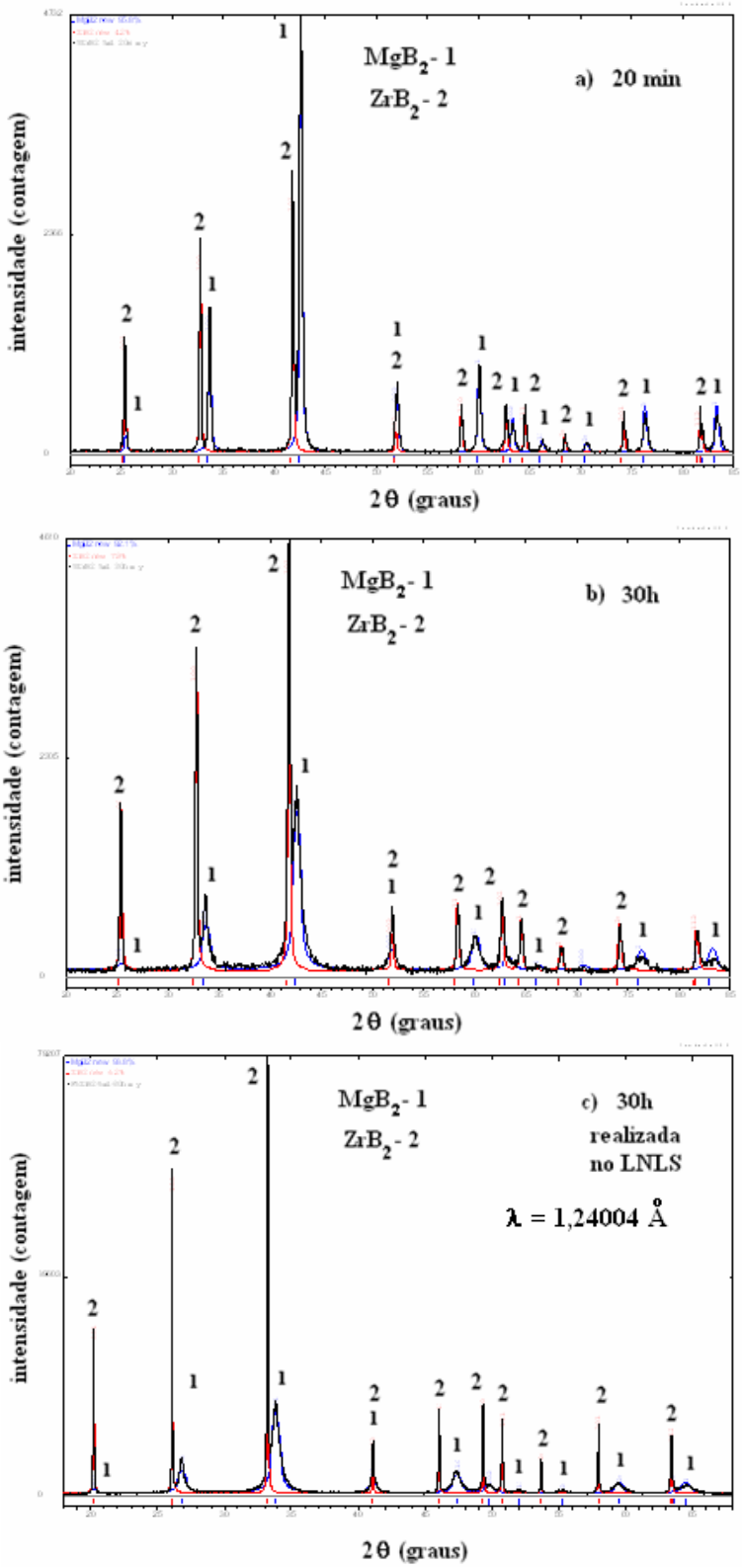


Figura 5.8 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moído com relação esferas-pó de moagem de 5:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução.

Tabela V.5 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 5:1.

Tempo	**Fase**	**%da fase (volume)**	**Tamanho médio de cristalito (nm)**	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	**Strain**
20 min.	***MgB₂***	~95,8	~30	3,0894	-	3,5264	~0,000992
	ZrB₂	~4,2	~48	3,1740	-	3,5341	~0,000611
1 hora	***MgB₂***	~95,1	~21	3,0869	-	3,5245	~0,001431
	ZrB₂	~4,9	~39	3,1699	-	3,5308	~0,000767
5 horas	***MgB₂***	~94,7	~19	3,0878	-	3,5258	~0,001580
	ZrB₂	~5,3	~46	3,1714	-	3,5326	~0,000652
10 horas	***MgB₂***	~94,1	~14	3,0897	-	3,5322	~0,002159
	ZrB₂	~5,9	~45	3,1741	-	3,5359	~0,000665
30 horas	***MgB₂***	~92,1	~10	3,0891	-	3,5366	~0,002884
	ZrB₂	~7,9	~39	3,1764	-	3,5371	~0,000757
30 horas	***MgB₂***	~93,8	~10	3,0858	-	3,5316	~0,002427
(LNLS)	***ZrB₂***	~6,2	~95	3,1707	-	3,5323	~0,000264

Utilizando a relação esfera-pó de moagem de 5:1, porém com adição de 5%at. do dopante ZrB_2, pode-se notar que a tendência de diminuição do tamanho de cristalito para a fase MgB_2 permanece sendo coerente com o aumento do tempo de moagem. Porém, quando comparamos o tempo em comum de 5 horas de moagem do MgB_2 com e sem adição do dopante, percebe-se que o tamanho de cristalito do primeiro foi menor do que o do segundo caso. Também pode-se notar que as estimativas de tamanho médio de cristalito para o ZrB_2 são imprecisas para a moagem realizada no moinho Pulverisette P-5 nos tempos utilizados. Isso porque a fase se mantém com a cristalinidade inalterada, como mostram os picos intensos e bem definidos, tendo uma largura à meia altura bem parecida com a da contribuição instrumental, dificultando os cálculos, e assim permitindo a imprecisão. Outra suposição seria da heterogeneidade em que a fase ZrB_2 se mantém, tendo tamanhos de cristalitos variados de acordo com a amostra retirada em cada tempo, não caracterizando um comportamento de diminuição de tamanho de cristalito com o aumento do tempo de moagem como acontece com o MgB_2.

A fase ZrB_2, por apresentar mais dificuldade na diminuição do tamanho de partícula (e consequentemente no tamanho de cristalito), provavelmente forma menos aglomerados nas paredes dos jarros, com o aumento nos tempos de moagem. Como uma grande quantidade de massa é adicionada devida à baixa relação 5:1, uma proposição para a diferença no tamanho médio de cristalitos nas diferentes situações pode ser o fato da fase ZrB_2 estar concentrada na parte interna do jarro, em maior contato com a atmosfera de moagem, e com isso estar dificultando os sucessivos choques com o MgB_2, em relação à mesma fase sem à adição do dopante. Outro ponto importante é a maior dureza relativa do ZrB_2 em relação ao MgB_2, o que dificulta a diminuição dos tamanhos dos cristalitos de ZrB_2 durante a moagem de alta energia.

Mais uma vez a medida realizada no LNLS não mostrou alteração em relação à medição realizada em difratômetro de raios X convencional com radiação CuKα de acordo com os cálculos de tamanho médio de cristalitos da fase MgB_2. O aumento nos tempos de moagem também levou ao aumento do *Strain,* como esperado, e não alteraram significativamente os parâmetros de rede das fases.

5.2.2.2 Relação esferas-pó de moagem de 10:1

A Figura 5.9 apresenta os difratogramas de raios X para pós MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídos em diferentes tempos. A Tabela V.6 apresenta um resumo dos parâmetros cristalográficos calculados.

Nota-se que o comportamento desenvolvido pelo MgB_2 nas amostras moídas nos diferentes tempos está dentro do esperado, com a diminuição dos tamanhos médios de cristalito com o aumento do tempo de moagem.

Também é possível verificar que a adição da fase ZrB_2 na mistura não alterou o comportamento do MgB_2 quando se compara com os resultados anteriormente discutidos no que diz respeito à sua redução de tamanho de cristalito ao longo do tempo de moagem.

A princípio, o que se espera é que o ZrB_2 reduza em tamanho médio de cristalitos ao longo do tempo de moagem, como acontece com o MgB_2. Porém a Tabela V.6 nos mostra que isso não acontece, confirmando o que foi discutido anteriormente.

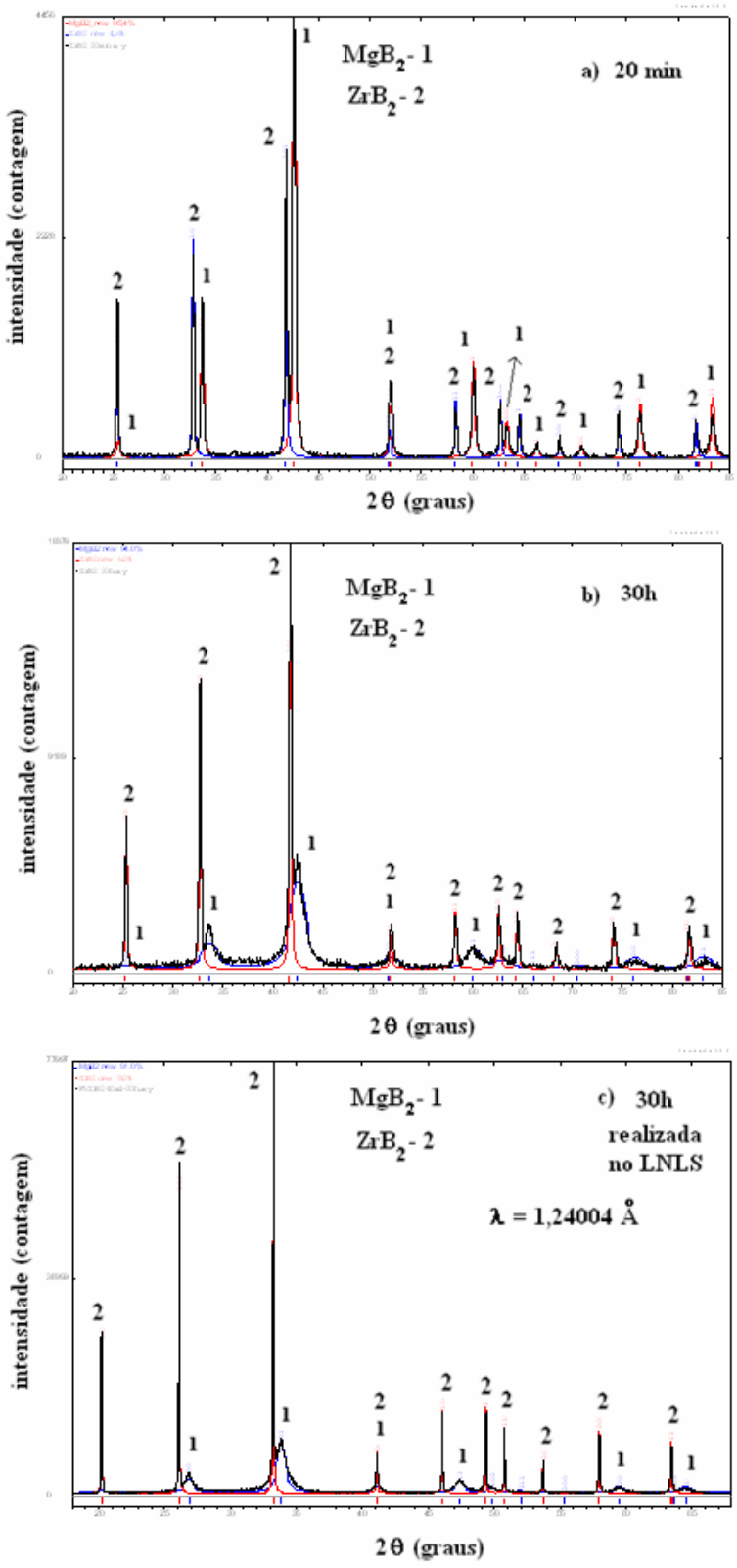


Figura 5.9 - Difratograma de raios X representativos do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moído com relação esferas-pó de moagem de 10:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução.

Tabela V.6 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 10:1.

Tempo	Fase	%da fase (volume)	Tamanho médio de cristalito (nm)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Strain
20 min.	MgB_2	~95,4	~26	3,0834	-	3,5193	~0,001158
	ZrB_2	~4,6	~42	3,1670	-	3,5269	~0,000714
1 hora	MgB_2	~95,0	~22	3,0837	-	3,5192	~0,001336
	ZrB_2	~5,0	~41	3,1664	-	3,5284	~0,000732
2 horas	MgB_2	~94,5	~18	3,0864	-	3,5240	~0,001690
	ZrB_2	~5,5	~34	3,1700	-	3,5290	~0,000867
3 horas	MgB_2	~94,6	~15	3,0844	-	3,5225	~0,001946
	ZrB_2	~5,4	~40	3,1666	-	3,5289	~0,000739
5 horas	MgB_2	~94,0	~14	3,0858	-	3,5257	~0,002054
	ZrB_2	~6,0	~37	3,1698	-	3,5310	~0,000808
8 horas	MgB_2	~92,7	~14	3,0800	-	3,5198	~0,002053
	ZrB_2	~7,3	~37	3,1644	-	3,5258	~0,000792
10 horas	MgB_2	~93,4	~11	3,0879	-	3,5359	~0,002681
	ZrB_2	~6,6	~42	3,1754	-	3,5363	~0,000706
30 horas	MgB_2	~94	~5	3,0839	-	3,5405	~0,006095
	ZrB_2	~6	~42	3,1725	-	3,5345	~0,000706
30 horas (LNLS)	MgB_2	~91,0	~9	3,0868	-	3,5278	~0,002721
	ZrB_2	~9,0	~95	3,1704	-	3,5320	~0,000262

5.2.3 MgB_2 com adição de 10%at. do dopante ZrB_2

5.2.3.1 Relação esferas-pó de moagem de 10:1

A Figura 5.10 apresenta os difratogramas de raios X para pós MgB_2 + 10%at.ZrB_2 moídos em diferentes tempos. A Tabela V.7 apresenta um resumo dos parâmetros cristalográficos calculados.

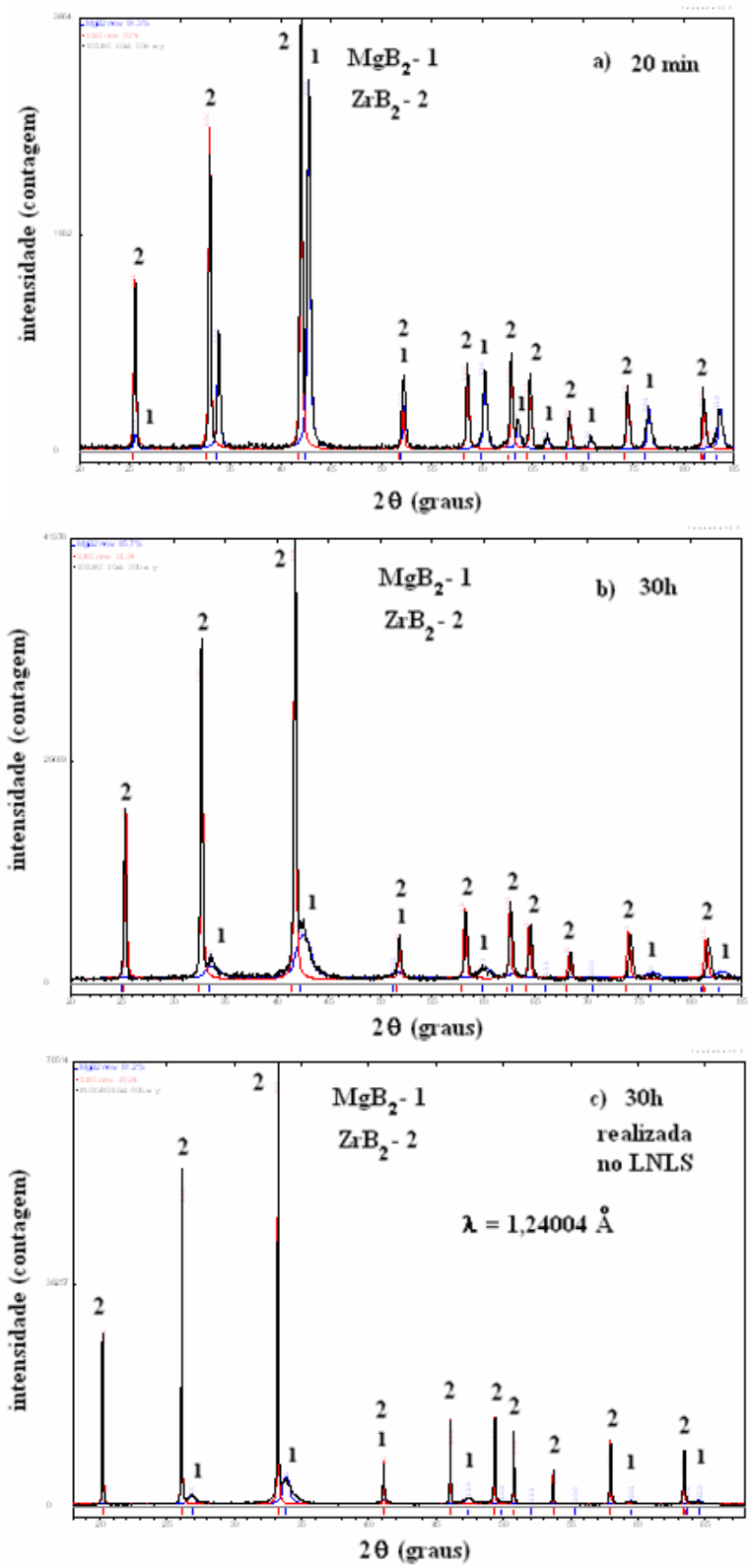


Figura 5.10 - Difratogramas de raios X representativos do MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moído com relação esferas-pó de moagem de 10:1. a) 20 minutos de moagem; b) 30 h de moagem; c) 30 h de moagem, análise com difratometria de alta resolução.

Tabela V.7 - Resumo dos parâmetros cristalográficos refinados, para os pós de MgB_2 + 10%at.ZrB_2 nos diferentes tempos de moagem investigados usando BPR = 10:1.

Tempo	**Fase**	**%da fase (volume)**	**Tamanho médio de cristalito (nm)**	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	**Strain**
20 min.	MgB_2	~91,3	~26	3,0834	-	3,5191	~0,001131
	ZrB_2	~8,7	~39	3,1658	-	3,5276	~0,000762
1 hora	MgB_2	~90,2	~22	3,0880	-	3,5246	~0,001314
	ZrB_2	~9,8	~46	3,1717	-	3,5326	~0,000653
5 horas	MgB_2	~87,4	~14	3,0897	-	3,5366	~0,002113
	ZrB_2	~12,6	~46	3,1765	-	3,5388	~0,000650
10 horas	MgB_2	~85,6	~12	3,0855	-	3,5328	~0,002445
	ZrB_2	~14,4	~44	3,1724	-	3,5343	~0,000673
30 horas	MgB_2	~85,7	~6	3,0852	-	3,5576	~0,005198
	ZrB_2	~14,3	~41	3,1829	-	3,5545	~0,000723
30 horas	MgB_2	~81,2	~11	3,0866	-	3,5283	~0,002214
(LNLS)	ZrB_2	~18,8	~92	3,1718	-	3,5331	~0,000272

A Tabela V.7 mostra que o tamanho médio de cristalitos da fase de MgB_2 reduz de acordo com o aumento no tempo de moagem, da maneira esperada para o processo de moagem de alta energia.

Também pode-se notar que o aumento da porcentagem de ZrB_2 na mistura com o MgB_2 em nada influencia na seqüência da moagem de alta energia no que diz respeito à redução de tamanho médio de cristalito do MgB_2.

O mesmo comportamento impreciso verificado anteriormente pode ser notado para o ZrB_2, também na Tabela V.7, com relação ao tamanho médio de cristalito ao longo do aumento do tempo de moagem.

A porcentagem em volume das fases na mistura em alguns momentos se afasta um pouco da porcentagem inicial introduzida na mistura, que neste caso foi de 10%at. (10,4% em volume) de ZrB_2 e 90%at. (89,6% em volume) de MgB_2. Possivelmente essa diferença venha de erros experimentais ou da influência imprecisa dos picos de ZrB_2.

5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Esta etapa do processo de caracterização dos pós obtidos por moagem visa possibilitar a efetiva comparação entre os materiais desenvolvidos em diferentes condições de moagem.

5.3.1 Pós de MgB_2

5.3.1.1 Relação esfera-pó de moagem de 10:1

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam micrografias representativas de pós puros de MgB_2, moídos com relação BPR = 10:1 por diferentes tempos, de 20 minutos, 10 e 30 horas, respectivamente, utilizando diferentes ampliações.

Uma comparação entre os tempos extremos de moagem utilizados de 20 minutos e 30 horas, com BPR 10:1, Figura 5.14, permite identificar que em maiores tempos há maior fragmentação dos aglomerados formados nos tempos menores e a redução dos tamanhos médios de partículas individuais, este fenômeno foi possível pela utilização de moagem de alta energia.

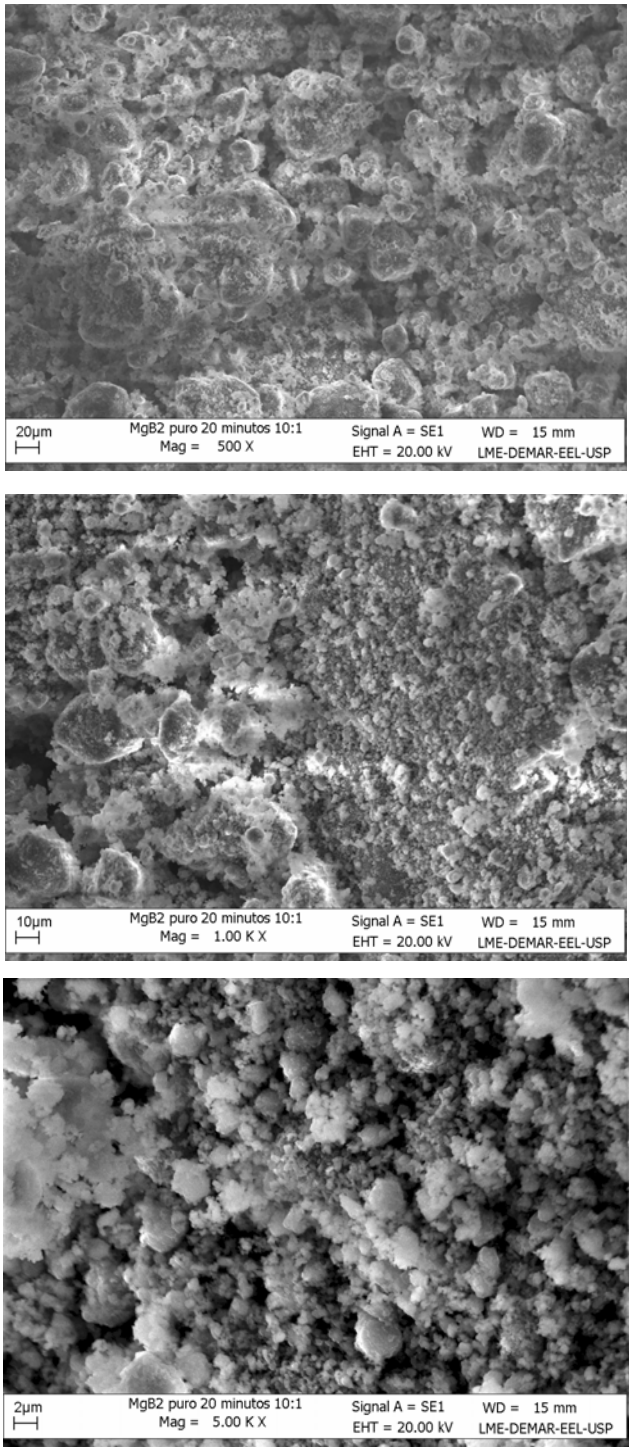


Figura 5.11 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2, moídas por 20 minutos, com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

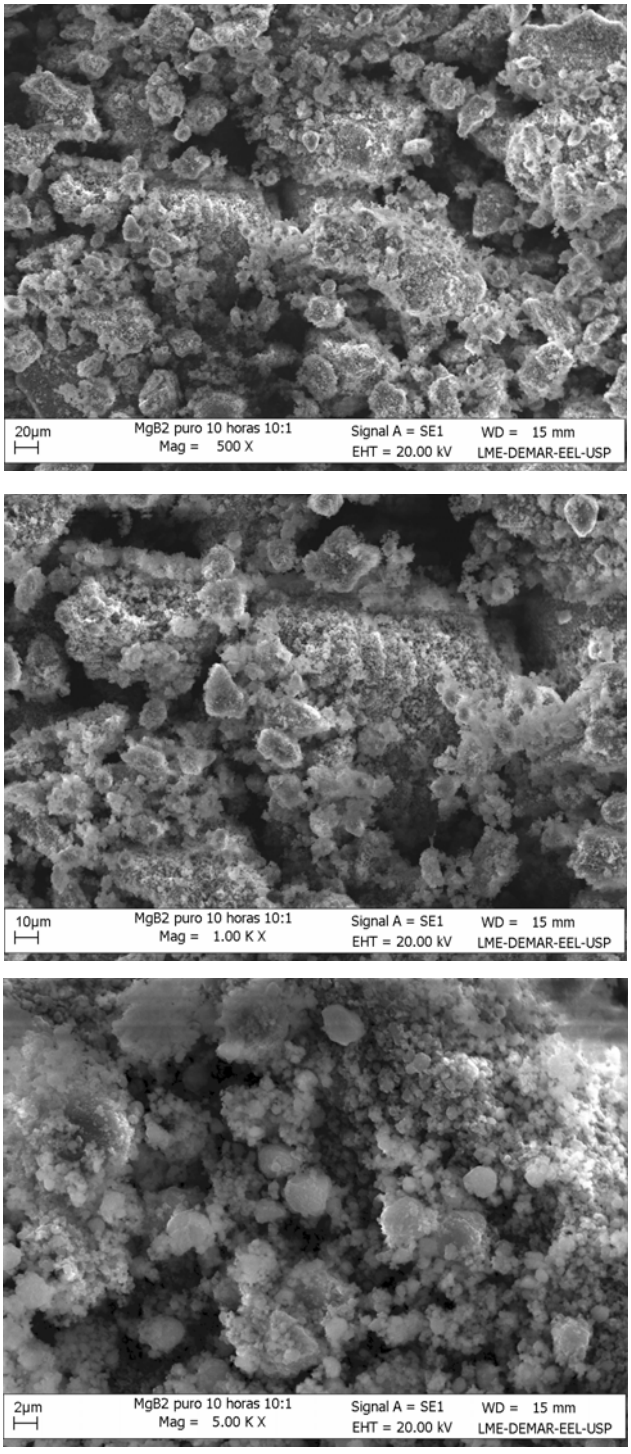


Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2, moídas por 10 horas, com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

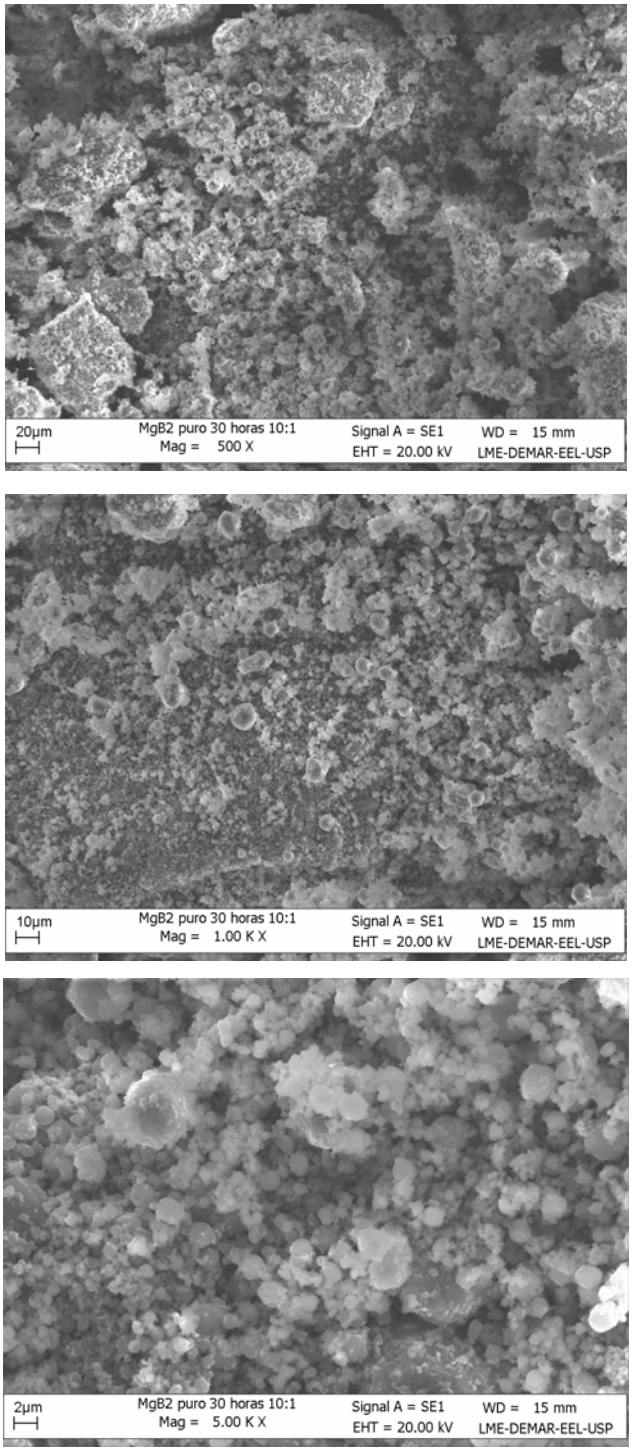
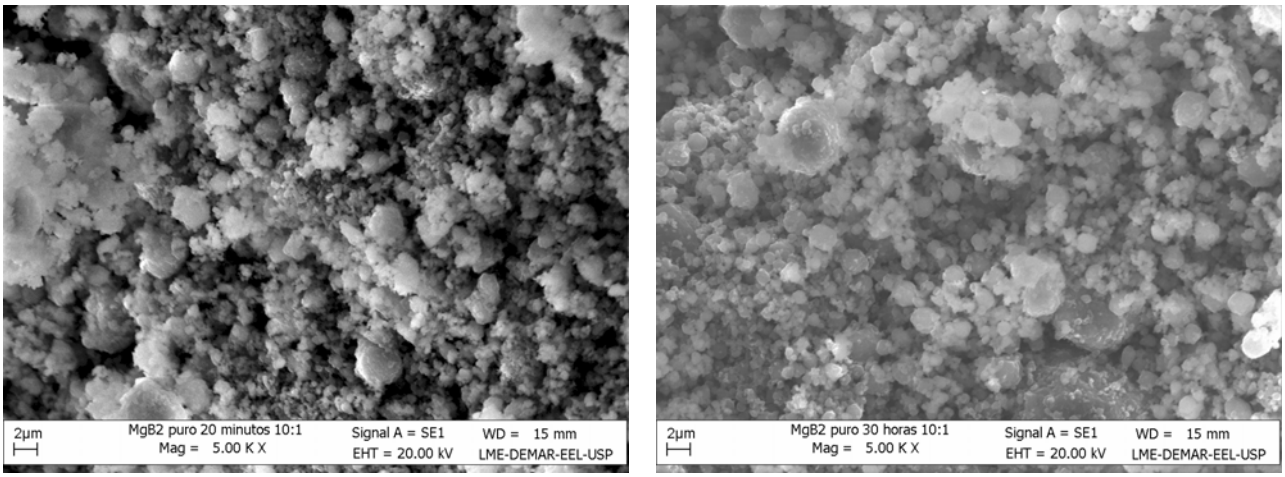


Figura 5.13 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2, moídas por 30 horas, com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.



(a) (b)

Figura 5.14 - Partículas de MgB_2 após processo de moagem com BPR = 10:1 em diferentes tempos de a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas micrografias foram obtidas usando ampliação de 5000X.

5.3.2 Pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2

5.3.2.1 Relação esfera-pó de moagem de 5:1

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 apresentam micrografias de partículas de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídas em diferentes tempos de moagem com BPR = 5:1. A Tabela V.8 sumariza as análises composicionais realizadas por EDS dessas partículas.

A análise química realizada por EDS confirma que os valores de Mg e Zr estão dentro da faixa esperada em relação à quantidade de pós, adicionada inicialmente ao sistema. O elemento oxigênio (O) foi retirado das análises para que se observasse e comparasse (com a mistura inicial) a distribuição apenas de Mg (ou MgB_2) e Zr (ou ZrB_2) no material.

Neste caso, devido à mais baixa relação esferas-pó de moagem de 5:1, a aglomeração inicial dos pós e subseqüente fragmentação das mesmas não ficam tão evidenciadas quanto na relação esferas-pó de moagem (10:1),. O que se nota é que em 30 horas de moagem ainda há uma quantidade razoável de aglomerados não fragmentados, colaborando na afirmação de que há uma maior eficiência de moagem com uma relação esferas-pó de moagem maior.

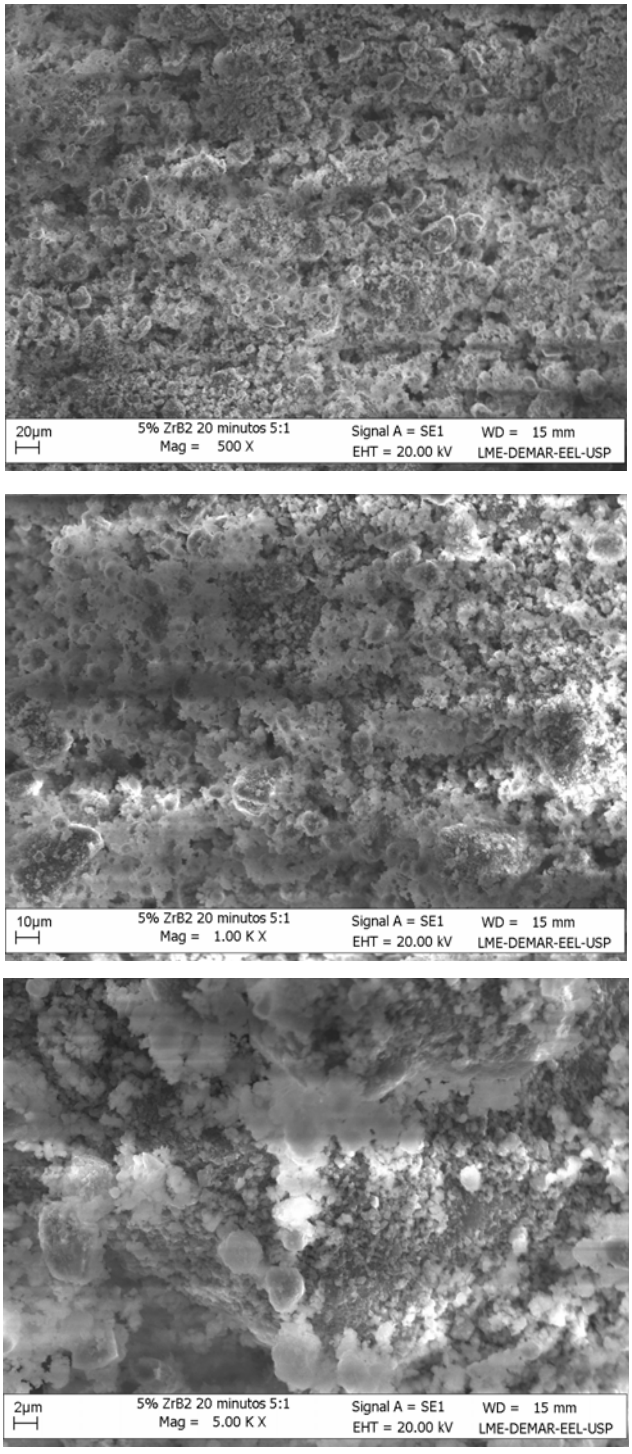


Figura 5.15 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 20 minutos com BPR = 5:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

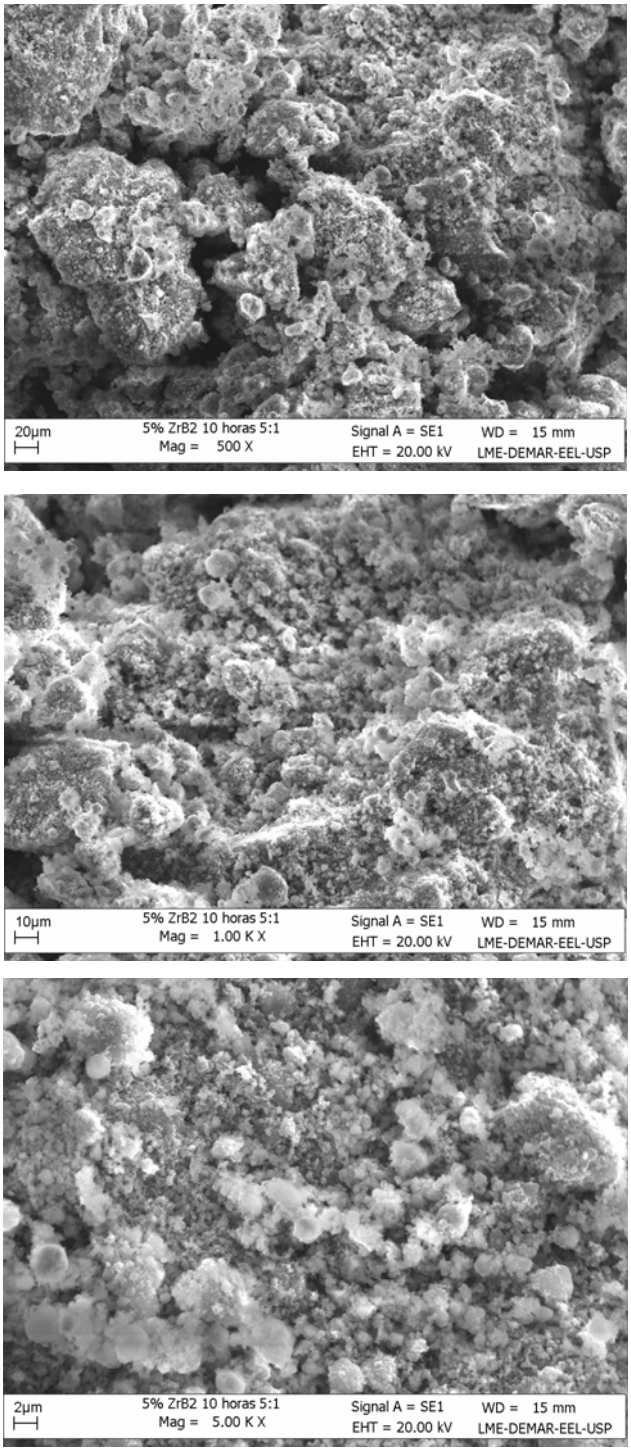


Figura 5.16 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 10 horas com BPR = 5:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

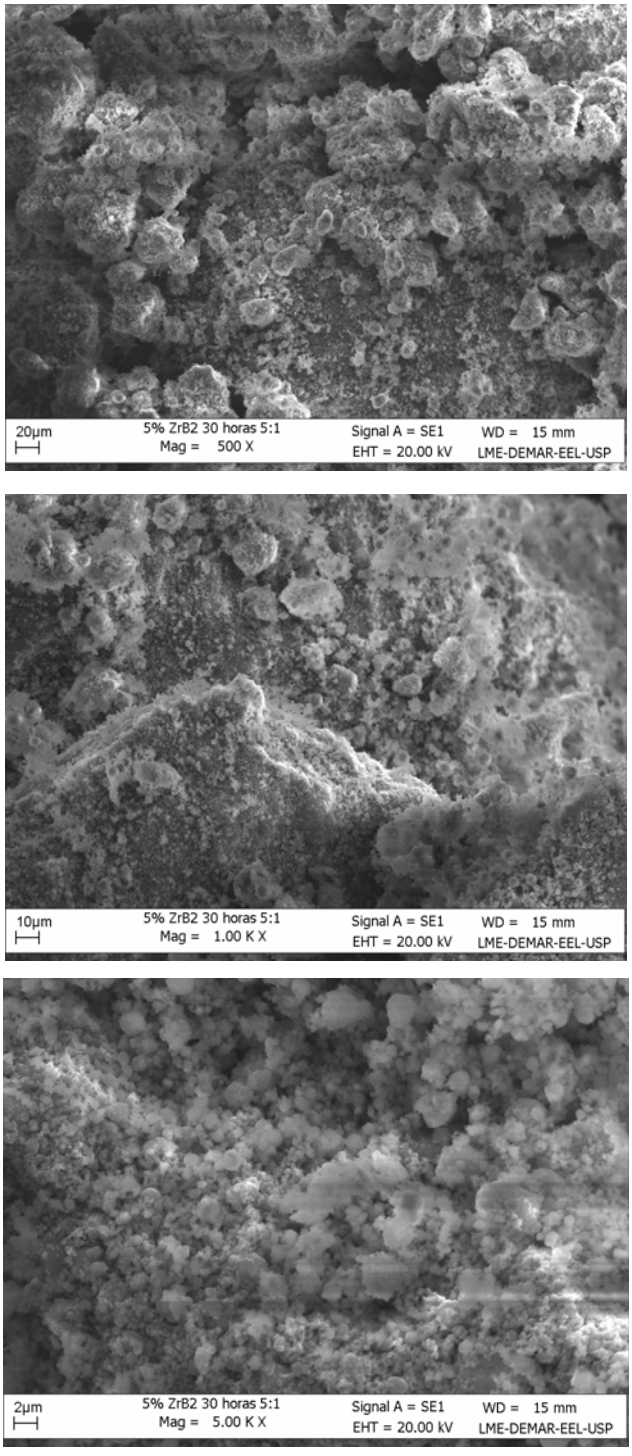
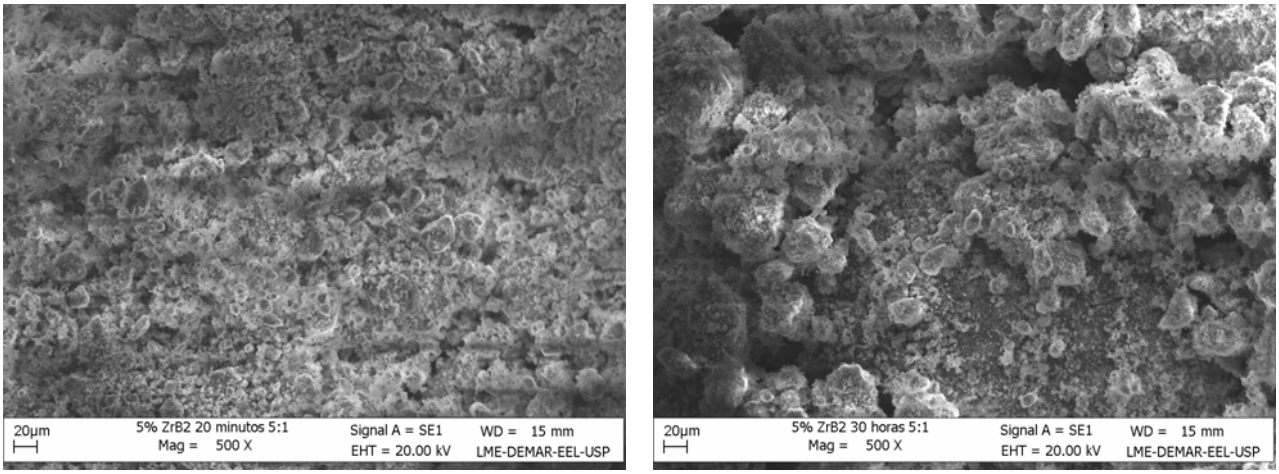


Figura 5.17 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 30 horas com BPR = 5:1. diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

Tabela V.8 – Análise composicional elemental obtida por EDS dos pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 5:1.

Tempo de moagem	**Composição**			
	Mg (ou MgB_2)		**Zr (ou ZrB_2)**	
	% peso	**% atômica**	**% peso**	**% atômica**
20 minutos	78,88	93,34	21,12	6,66
30 horas	84,40	95,44	15,20	4,56

A percepção sobre a intensidade de aglomeração pode ser verificada, a partir da comparação das micrografias de tempos distintos (Figura 5.18).



(a) (b)

Figura 5.18 - Micrografias dos pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 5:1. a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas as micrografias foram obtidas usando ampliações de 500X.

5.3.2.2 Relação esferas-pó de moagem de 10:1

As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 apresentam micrografias realizadas em pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 moídos em diferentes tempos, com relação esferas-pó de moagem de 10:1. A Tabela V.9 sumariza as análises composicionais realizadas por EDS dessas partículas.

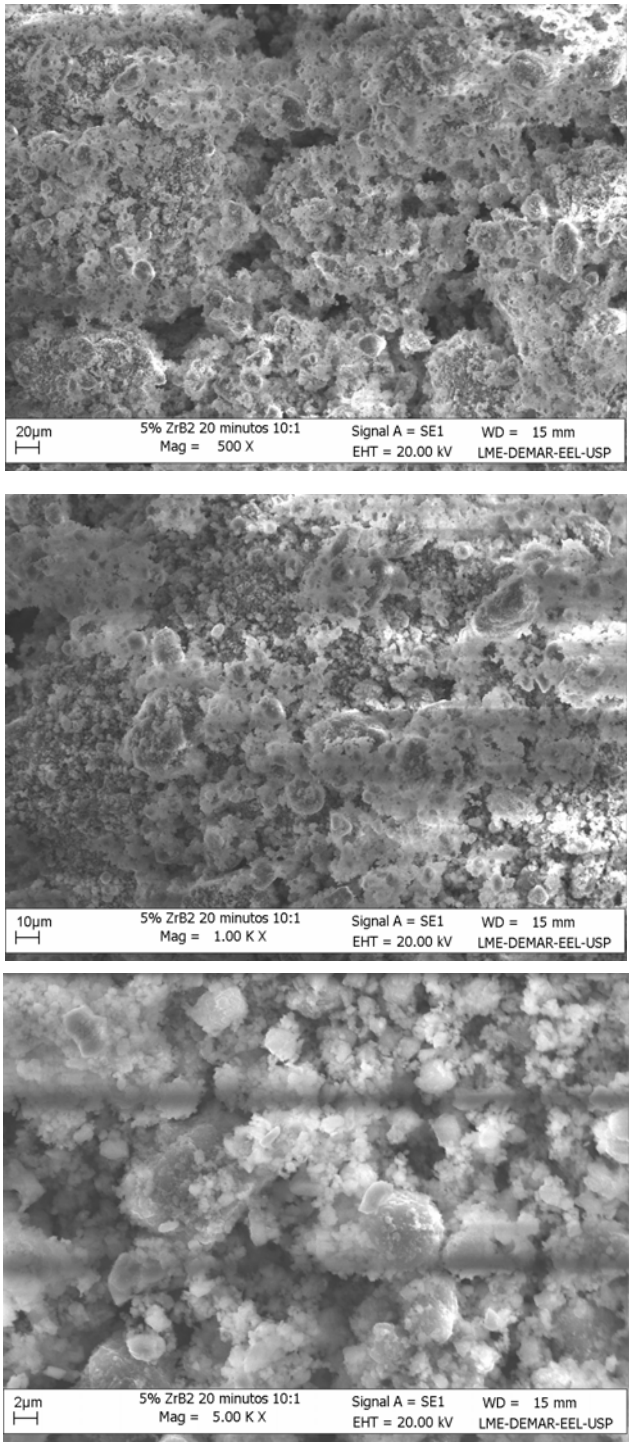


Figura 5.19 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 20 minutos com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X

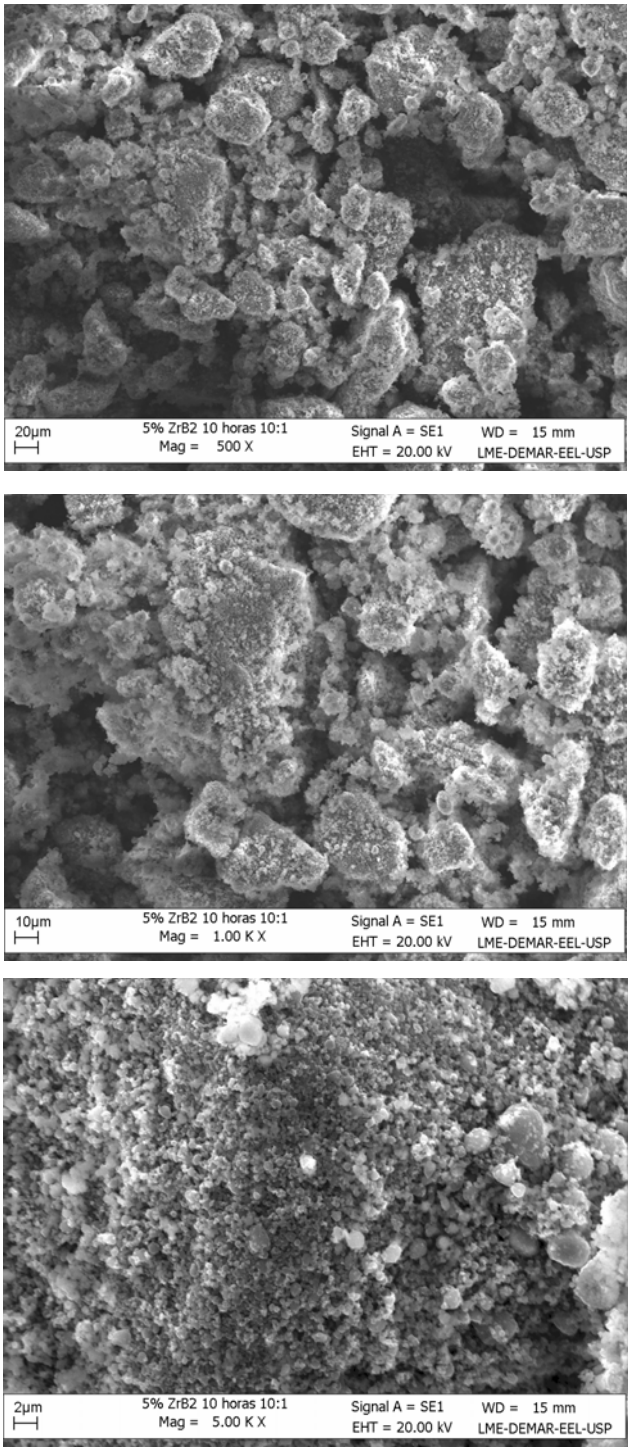


Figura 5.20 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 10 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

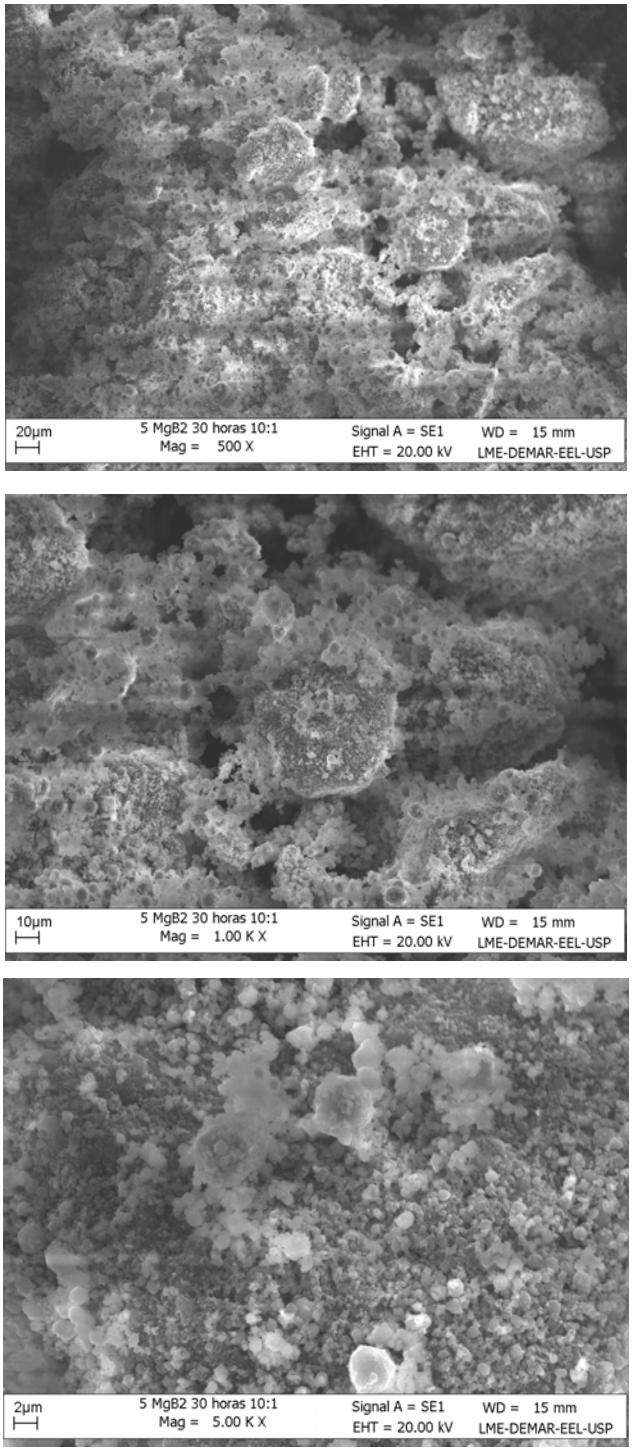


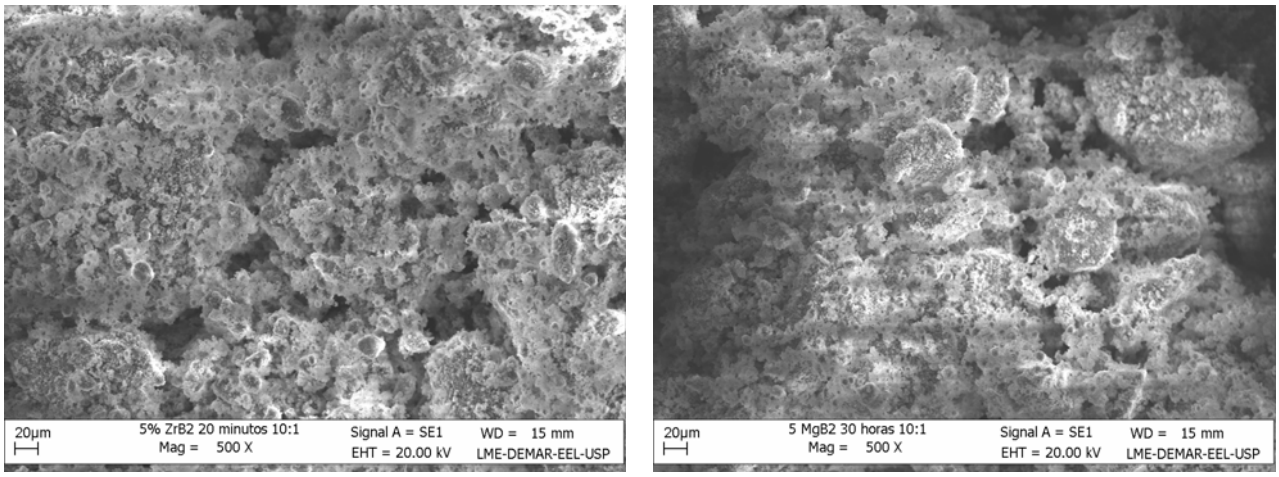
Figura 5.21 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2, moídas por 30 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

Tabela V.9 – Análise composicional elemental obtida por EDS dos pós de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10:1.

Tempo de moagem	**Composição**			
	Mg (ou MgB_2)		**Zr (ou ZrB_2)**	
	% peso	**% atômica**	**% peso**	**% atômica**
20 minutos	74,41	91,60	25,59	8,40
30 horas	83,31	94,93	16,69	5,07

A análise da Figura 5.22 evidencia que tempos relativamente curtos com BPR = 10:1 permitem redução das partículas com subseqüente aumento do estado aglomerado das mesmas.

O uso de tempos relativamente longos (30 horas) e da relação esferas-pó de moagem maior de 10:1, contribuíram com a redução das partículas, como ficou demonstrado no item 5.2.2.1. À partir dos refinamentos estruturais, foi possível estimar os tamanhos de cristalito da ordem de 11 nm (10 horas), 5 nm (30 horas) e 9 nm (30 horas no LNLS).



(a) (b)

Figura 5.22 - Micrografias dos pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10;1. a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas as micrografias foram obtidas com ampliações de 500X.

5.3.3 Pós de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2

5.3.3.1 Relação esferas-pó de moagem de 10:1

As Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam micrografias realizadas em pós de MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 moídos em diferentes tempos, com relação esferas-pó de moagem de 10:1. A Tabela V.10 sumariza as análises composicionais realizadas por EDS dessas partículas.

Pode-se notar, de acordo com as micrografias da Figura 5.23, que no tempo de 20 minutos de moagem as partículas não estão homogeneamente distribuídas no que diz respeito aos seus tamanhos. Já no tempo de 30 horas (Figura 5.25) as partículas se apresentam com tamanhos bastante reduzidos e formando alguns aglomerados, comportamento característico do aumento da energia superficial da amostra.

No tempo de 30 horas também é possível verificar, através das micrografias da Figura 5.25, que a amostra apresenta morfologia muito mais arredondada do que no tempo de 20 minutos, comportamento freqüente na moagem de alta energia de intermetálicos, como relatado por Alfeu et al. (2006). No tempo de 30 horas as partículas ficaram abaixo de 2 μm de tamanho médio.

A Figura 5.26 apresenta uma comparação entre os tempos de moagem extremos (20 minutos e 30 horas) para o MgB_2 com 10%at.ZrB_2, e BPR = 10:1, onde podem-se analisar diretamente as alterações morfológicas das amostras, usando ampliação de 5000X.

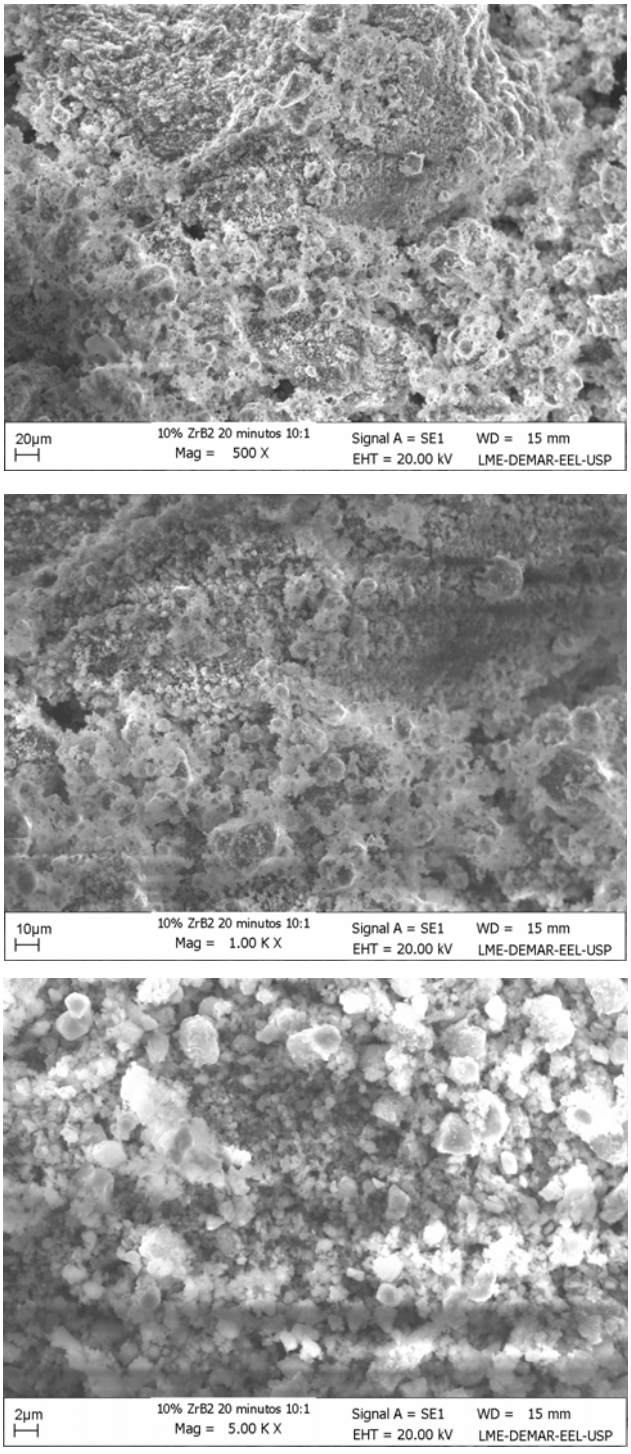


Figura 5.23 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moídas por 20 minutos com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

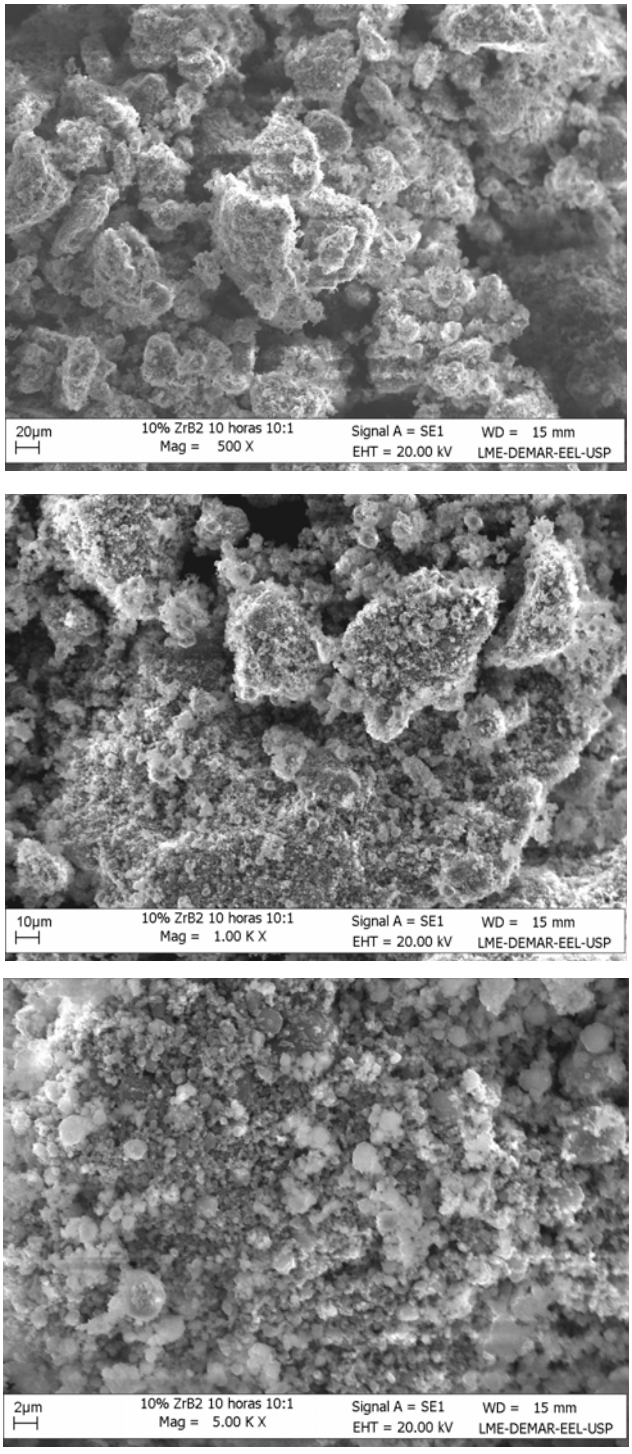


Figura 5.24 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moídas por 10 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

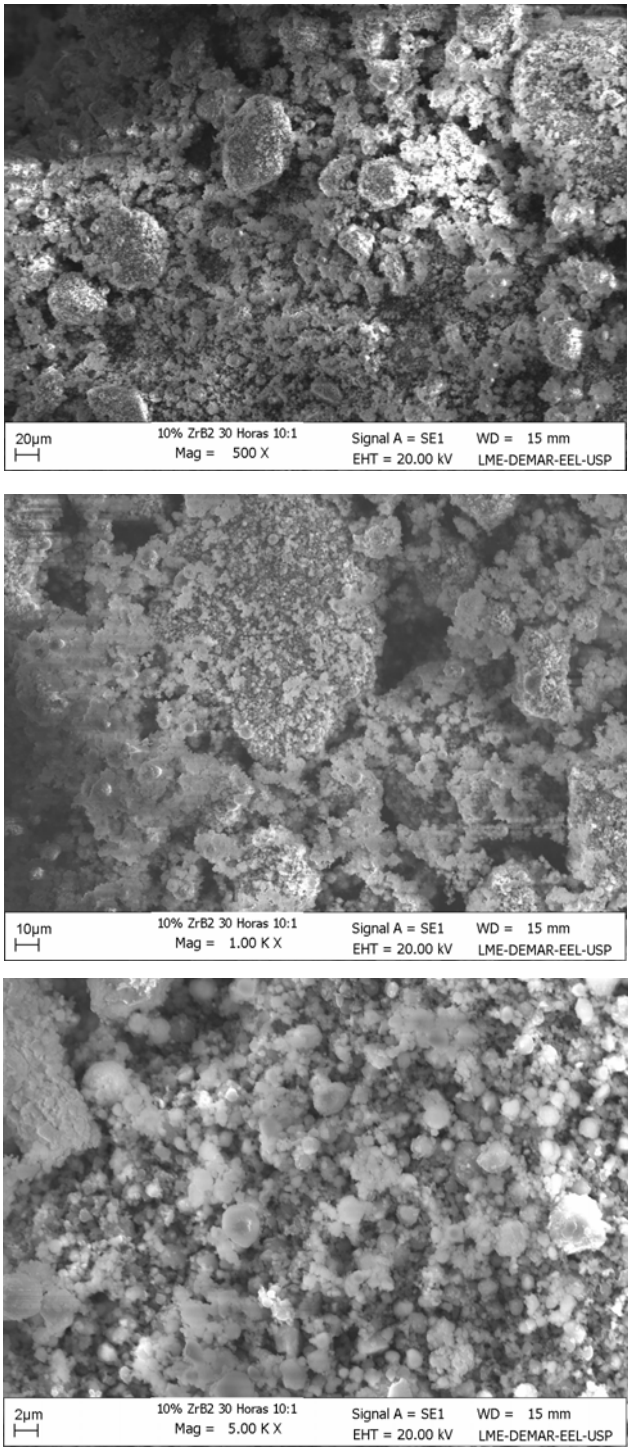
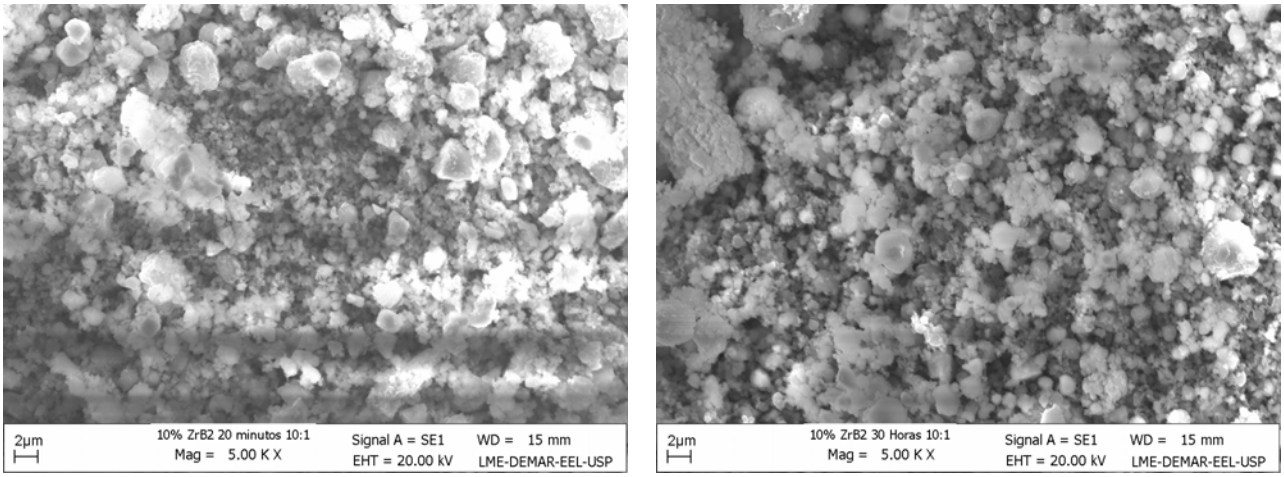


Figura 5.25 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2, moídas por 30 horas com BPR = 10:1. Diferentes ampliações de 500X, 1000X e 5000X.

Tabela V.10 – Análise composicional elemental obtida por EDS dos pós de MgB_2 + 10%at.ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10:1.

Tempo de moagem	**Composição**			
	Mg (ou MgB_2)		**Zr (ou ZrB_2)**	
	% peso	**% atômica**	**% peso**	**% atômica**
20 minutos	70,10	89,79	29,90	10,21
30 horas	69,42	89,49	30,58	10,51



(a) (b)

Figura 5.26 - Micrografias dos pós de MgB_2 com 10%at. de ZrB_2 em diferentes tempos de moagem com BPR = 10:1. a) 20 minutos e b) 30 horas. Ambas micrografias foram obtidas usando amplificação de 5000X.

5.3.4 Análise comparativa das análises microestruturais

De acordo com as análises microestruturais apresentadas para as diferentes relações esferas-pó de moagem, porcentagens de ZrB_2 e tempos de moagem, pode-se notar, de maneira geral, que em 20 minutos de moagem a mistura ainda é bastante heterogênea, praticamente com os tamanhos de partículas como recebidos do fabricante. Em seguida, ao utilizar 10 horas de moagem, pode-se perceber que as partículas formaram aglomerados, que ainda estão começando a ser fraturados pelas esferas de moagem. O que condiz com o esperado para um procedimento de moagem de alta energia. Já com 30 horas de moagem o que se percebe é uma maior homogeneidade dos tamanhos médios de partículas e,

provavelmente, da mistura das fases. Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se concluir que os tamanhos médios de partículas são inferiores a 2μm em 30 horas de moagem.

5.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE AS CONDIÇÕES DE MOAGEM E MISTURAS ESTUDADAS

A Figura 5.27 apresenta o efeito da relação esferas-pó de moagem na redução dos tamanhos médios de cristalitos dos pós de MgB_2 puro.

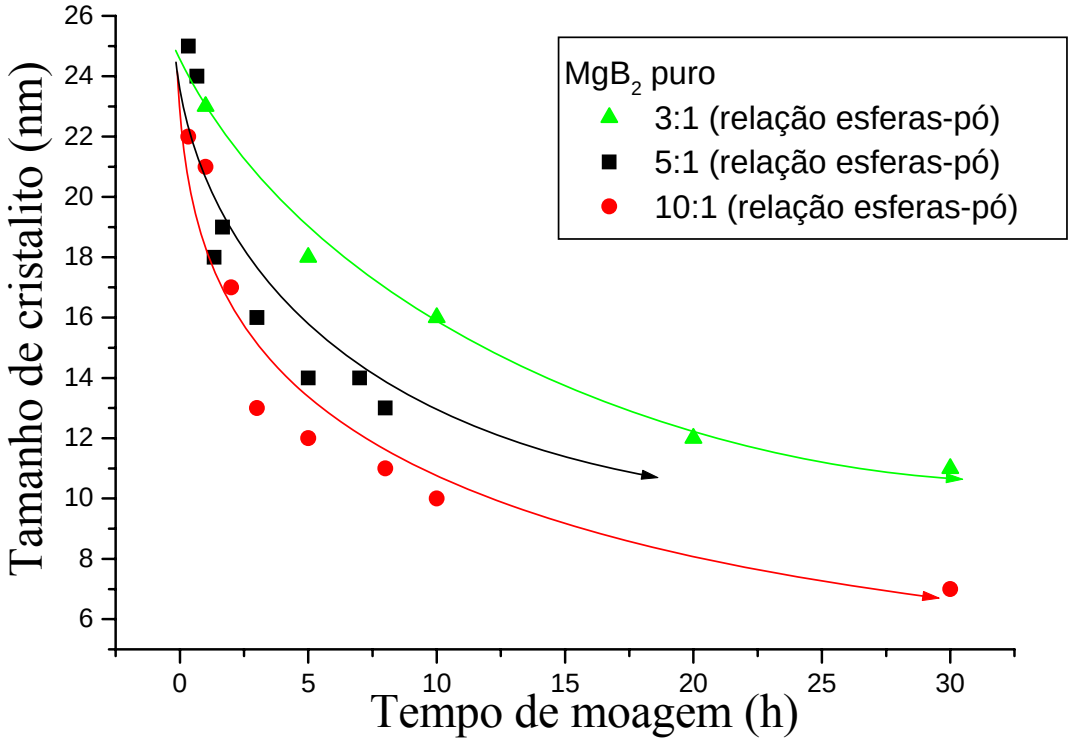


Figura 5.27 – Efeito do tempo de moagem no tamanho de cristalito dos pós de MgB_2 puro.

É possível notar na Figura 5.27 que, independente da relação esferas-pó de moagem utilizada, o comportamento sempre caminha no sentido da redução dos tamanhos médios de cristalitos com o aumento do tempo de moagem.

Porém pode-se perceber que, conforme a relação esferas-pó de moagem aumenta, a eficiência na redução de tamanho de cristalito também cresce e, com isso, é menor o

tamanho de cristalito final e é maior a porcentagem de redução de tamanho de cristalito em relação à estimativa do tamanho inicial, que foi de 33,7 nm.

Para tempos mais longos (30 horas) a estimativa de tamanho de cristalito para a relação esferas-pó de moagem de 3:1 é de 11 nm. Já na relação 10:1 é de 7 nm. Ou seja, o tamanho de cristalito após 30 horas de moagem na relação 10:1 é quase 40% menor do que o pó na relação 3:1. Portanto pode-se concluir que a relação esferas-pó de moagem mais eficiente, e com isso interessante para se trabalhar dentre as estudadas, é a de 10:1.

A Figura 5.28 apresenta o efeito da adição de ZrB_2 no tamanho médio de cristalito da matriz de MgB_2.

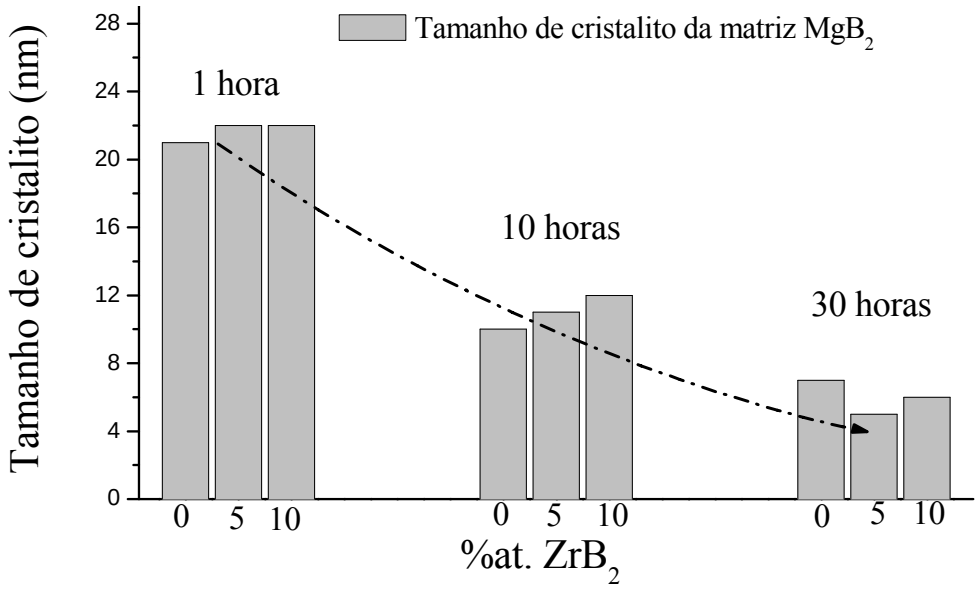


Figura 5.28 – Efeito da adição de ZrB_2 no tamanho de cristalito da matriz MgB_2.

A Figura 5.28 mostra que para maiores tempos de moagem, são obtidos menores tamanhos de cristalito na fase MgB_2. Também é possível extrair que não é conclusivo o efeito de diferentes adições de ZrB_2 no comportamento dos tamanhos de cristalitos do MgB_2 em relação a possíveis alterações na fase ao longo dos tempos de moagem. É possível verificar que, nas três proporções adicionadas (0, 5 e 10%at. de ZrB_2), as tendências foram parecidas. Porém os tamanhos médios de cristalitos estimados não se alteraram de acordo com as diferentes adições do dopante.

A Figura 5.29 apresenta o efeito do tempo de moagem e da relação esferas-pó de moagem na redução do tamanho de cristalito para uma mesma porcentagem (5%at.) de adição de ZrB_2 na fase MgB_2.

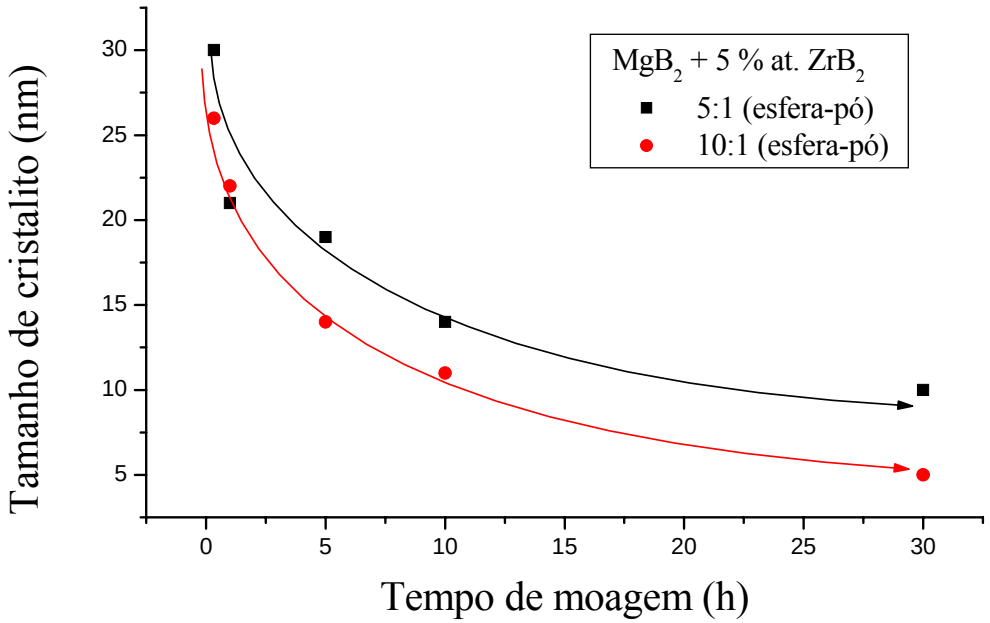


Figura 5.29 – Efeito do tempo de moagem nos tamanhos de cristalito do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 em diferentes relações esferas-pó de moagem.

A Figura 5.29 mostra que quanto maior o tempo de moagem, menor o tamanho de cristalito estimado de MgB_2 na amostra. Porém as diferentes relações esferas-pó de moagem (5:1 e 10:1) apresentam uma diferença bastante significativa em relação à eficiência na redução de tamanho de cristalito. Conforme o tempo de moagem é aumentado, as diferenças percentuais entre os tamanhos de cristalitos estimados para o MgB_2 também crescem. Para 20 minutos nota-se que o tamanho de cristalito estimado da amostra moída na relação 10:1 é 13,33% menor do que na amostra moída com a relação 5:1. Em 10 horas essa diferença aumenta para 21,43% e em 30 horas para 50%.

5.5 CARACTERIZAÇÕES DAS MISTURAS DE PÓS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Após a moagem, os pós com os menores tamanhos de partículas, devidamente caracterizados por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, foram selecionados e submetidos ao tratamento térmico com procedimentos descritos anteriormente, no item 4.2.5.

Nessa seção são apresentados os resultados de caracterização por difratometria de raios X de alta resolução e microscopia eletrônica de varredura com EDS das amostras obtidas após os tratamentos térmicos.

5.5.1 Caracterização estrutural por difratometria de raios X de alta resolução

As Figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33, apresentam difratogramas de raios X de alta resolução para diferentes composições submetidas ao tratamento térmico, quais sejam, MgB_2 (10:1), MgB_2 + 5%at.ZrB_2 (5:1 e 10:1), e MgB_2 + 10%at.ZrB_2 (10:1).

Os difratogramas foram simulados utilizando método de Rietveld e os parâmetros estruturais são sumarizados na Tabela V.11.

Nota-se através dos difratogramas de alta resolução obtidos das amostras tratadas termicamente, principalmente no caso da fase MgB_2, o retorno das características cristalinas do material, indicadas pelo estreitamento e aumento da intensidade dos picos contidos nos difratogramas.

Também é possível perceber nos difratogramas de alta resolução o aparecimento de duas novas fases até então não encontradas na mistura, o MgO e o MgB_4. Apesar de todo o controle realizado e cuidados no manuseio das amostras, como descritos na seção 4.2, uma quantidade de oxigênio pode ter entrado nas amostras encapsuladas, além da presença de MgO na superfície das partículas do pó de partida de MgB_2 comercial, como discutido na seção 5.1.1.1. Como o magnésio volatiliza com certa facilidade, provavelmente o que aconteceu foi a reação desse magnésio volatilizado com o oxigênio do sistema, formando a fase MgO. A partir disso, o que se tem é um excesso de boro no sistema, que de acordo com o diagrama de fases binário B-Mg, ilustrado na Figura 5.34, foi suficiente para a formação da fase MgB_4.

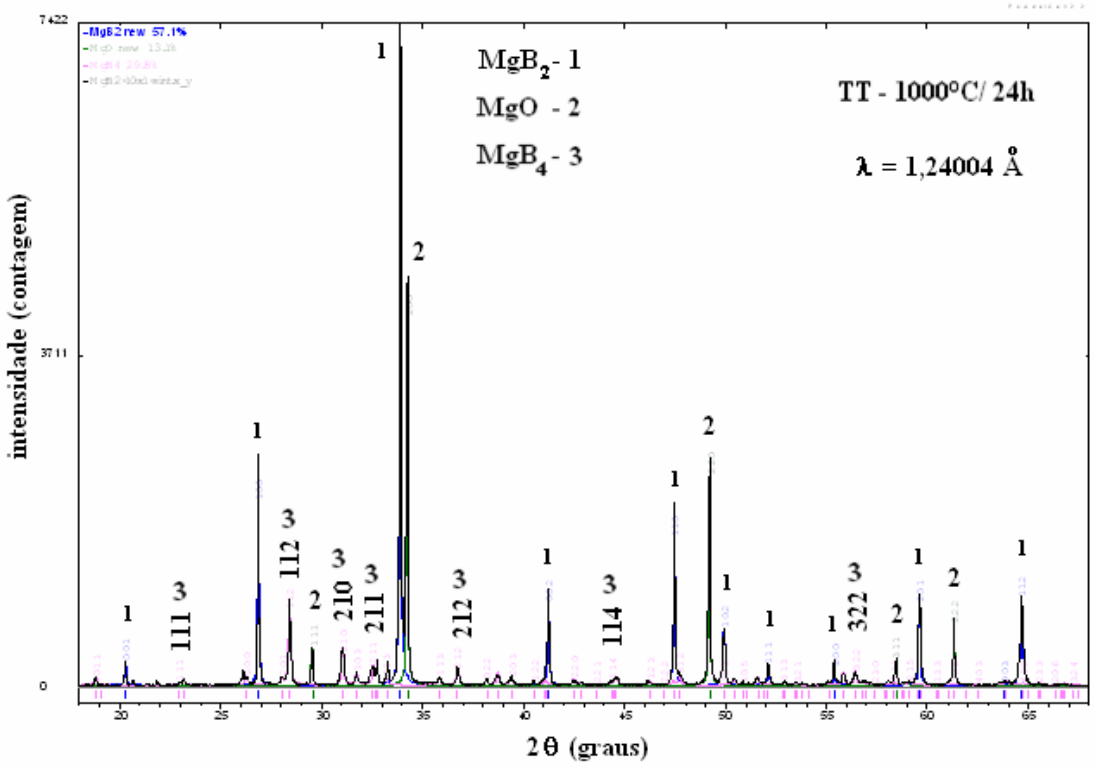


Figura 5.30 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 puro (BPR = 10:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas.

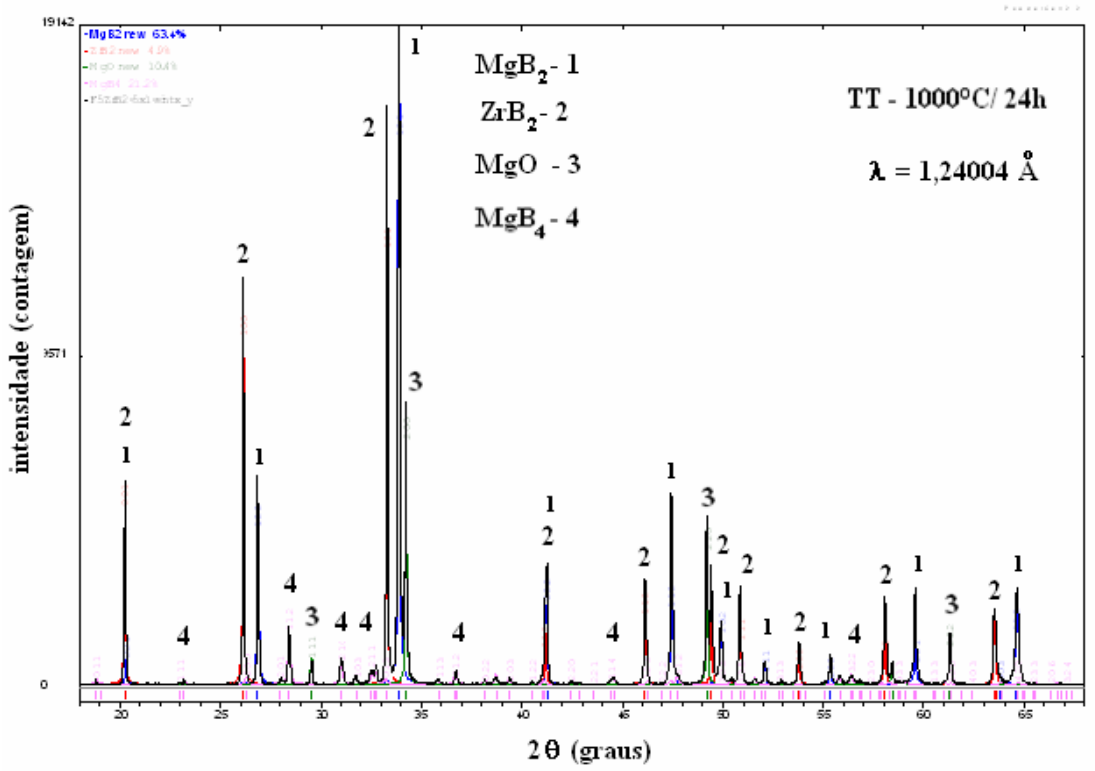


Figura 5.31 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 (BPR = 5:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas.

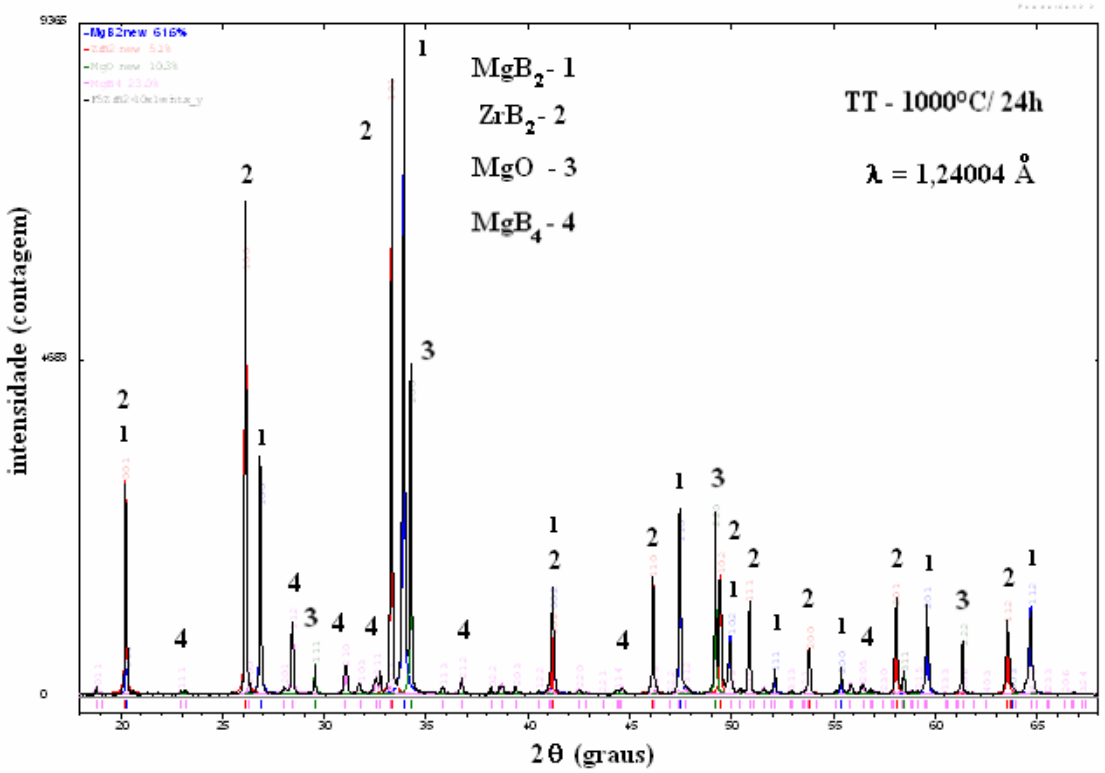


Figura 5.32 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 com 5%at. de ZrB_2 (BPR = 10:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas.

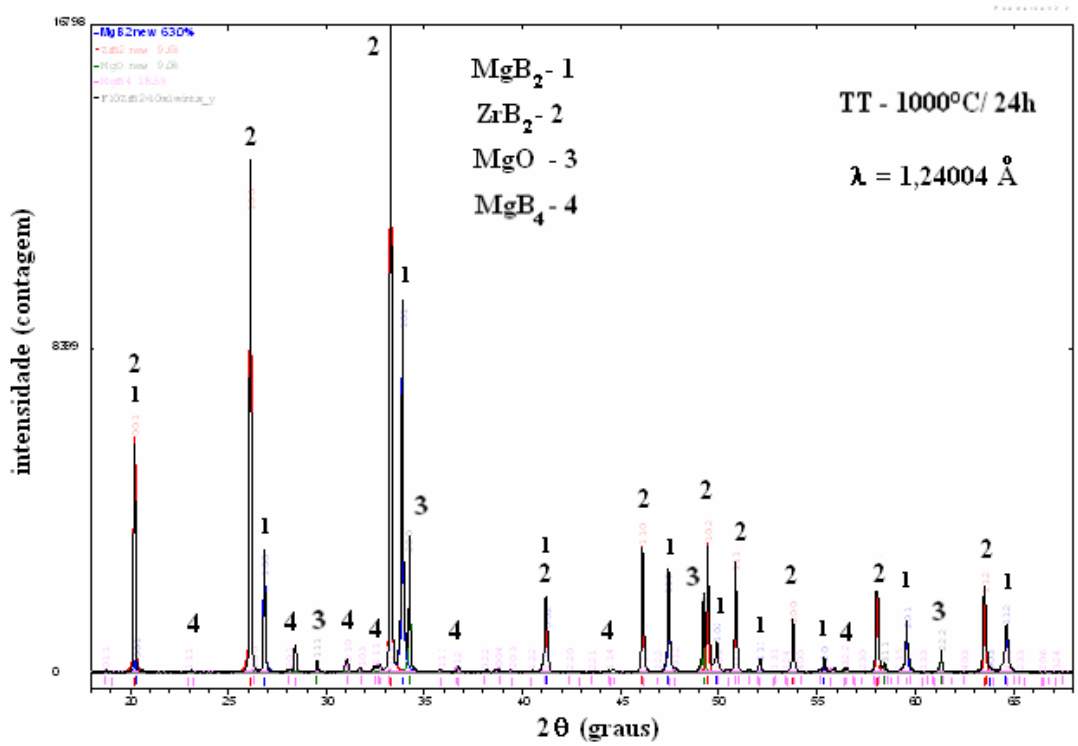


Figura 5.33 – Difratograma de alta resolução e refinamento do MgB_2 com 10%at. de ZrB_2 (BPR = 10:1) após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas.

Tabela V.11 - Resumo dos parâmetros cristalográficos após refinamento, para os pós nos diferentes tempos de moagem investigados e após tratamento térmico a 1000°C / 24 h.

Tempo	Fase	%da fase (volume)	Tamanho médio de cristalito (nm)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Strain
MgB_2 puro	***MgB_2***	~57,1	~71	3,0804	-	3,5199	~0,000347
(10:1)	***MgO***	~13,1	~86	4,2115	-	-	~0,000287
	MgB_4	~29,8	~48	5,4500	4,3981	7,4805	~0,000511
MgB_2 com	***MgB_2***	~63,4	~67	3,0826	-	3,5209	~0,000367
5%at.ZrB_2	***ZrB_2***	~4,9	~84	3,1658	-	3,5272	~0,000297
(5:1)	***MgO***	~10,4	~77	4,2127	-	-	~0,000319
	MgB_4	~21,2	~51	5,4537	4,4007	7,4794	~0,000479
MgB_2 com	***MgB_2***	~61,6	~73	3,0813	-	3,5202	~0,000339
5%at.ZrB_2	***ZrB_2***	~5,1	~91	3,1650	-	3,5261	~0,000275
(10:1)	***MgO***	~10,3	~94	4,2115	-	-	~0,000265
	MgB_4	~23,0	~57	5,4480	4,3981	7,4835	~0,000428
MgB_2 com	***MgB_2***	~63,0	~63	3,0833	-	3,5213	~0,000388
10%at.ZrB_2	***ZrB_2***	~9,6	~93	3,1665	-	3,5272	~0,000269
(10:1)	***MgO***	~9,0	~76	4,2126	-	-	~0,000324
	MgB_4	~18,5	~46	5,4482	4,4138	7,4707	~0,000536

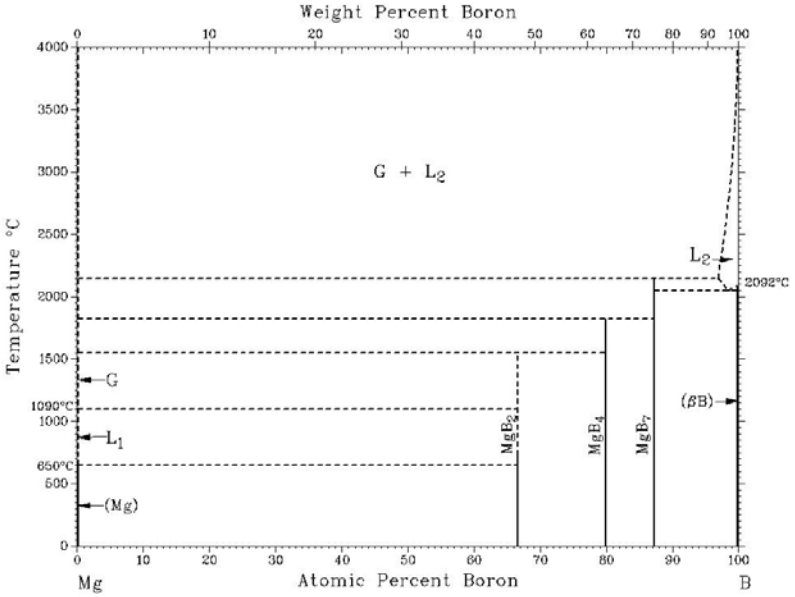


Figura 5.34 – Diagrama de fases do sistema B – Mg. (MASSALSKI, 1996).

Também é possível perceber que não houve a formação de solução sólida em qualquer das situações de moagem e dopagem realizadas. Um forte indício é o fato de não ter ocorrido distorção significativa dos parâmetros de rede das fases estudadas, além de ter-se encontrado sempre as fases MgB_2 e ZrB_2 cristalinas nas caracterizações por difratometria de raios X.

Um fator importante na análise da Tabela V.11 é a alta coerência em que encontra-se as porcentagens em volume da fase ZrB_2 obtidas após o tratamento térmico em comparação às dopagens adicionadas antes da realização da moagem de alta energia.

Não houve alterações conclusivas com relação à dependência da concentração atômica de ZrB_2 adicionada ao MgB_2 e o tamanho de cristalito final obtido após os tratamentos térmicos.

É esperado que o MgO estivesse concentrado nas superfícies das partículas do pó de partida de MgB_2. Ao serem moídas, estas camadas superficiais seriam misturadas ao volume do pó e também perderiam parte de sua cristalinidade, não aparecendo claramente nas análises por difratometria de raios X. Após tratamento térmico, esta fase de MgO seria novamente observada pela recuperação de cristalinidade e pelo aumento de sua fração volumétrica devido à reação de oxigênio contaminante com o magnésio do MgB_2, deixando boro elementar livre. A reação desse boro com o MgB_2 formaria o MgB_4 observado.

Do ponto de vista supercondutor, frações de MgO e de MgB4 poderiam atuar como centros de aprisionamento de fluxo magnético, otimizando as propriedades de trasporte de corrente do supercondutor. Por outro lado, frações relativamente grandes destas fases poderiam segregar em contornos de grãos, formando acoplamentos fracos entre os grãos, o que influenciaria negativamente as propriedades de transporte do supercondutor.

Para cada condição de dopagem e moagem de alta energia deve ser encontrada as concentrações ótimas de MgO e MgB4 formadas, assim como sua distribuição volumétrica, visando otimização das propriedades da fase supercondutora. Este, no entanto, não é um objetivo do presente trabalho e ficará como sugestão para trabalho futuro.

A Figura 5.35 apresenta os tamanhos médios de cristalitos estimados para as amostras tratadas termicamente de MgB_2 nas diferentes situações escolhidas, como já citado anteriormente.

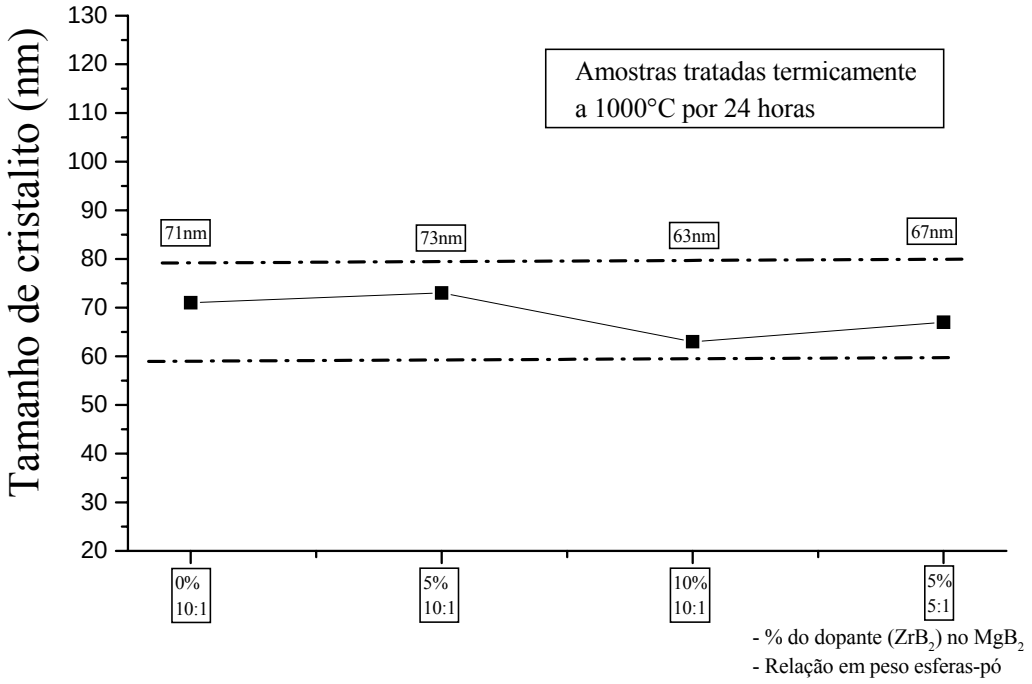


Figura 5.35 – Estimativas dos tamanhos médios de cristalitos finais do MgB_2 para as amostras tratadas termicamente escolhidas em diferentes condições de dopagem e moagem.

É possível perceber na Figura 5.35 que os tamanhos médios de cristalitos estimados de MgB_2 após os tratamentos térmicos se encontram dentro de uma faixa de tamanhos que não excede uma largura de 20 nm, que por sua vez é determinada pelas condições de tratamento térmico utilizadas (1000°C por 24 horas).

5.5.2 Análise microestrutural das amostras tratadas termicamente

A Figura 5.36 apresenta a microestrutura da amostra de MgB_2 moída por 30 horas com BPR = 10:1 e tratada termicamente a 1000°C por 24 horas.

A micrografia de MgB_2 tratada termicamente mostra uma distribuição relativamente homogênea nos tamanhos de partículas do sistema, com tamanhos inferiores a 20 μm.

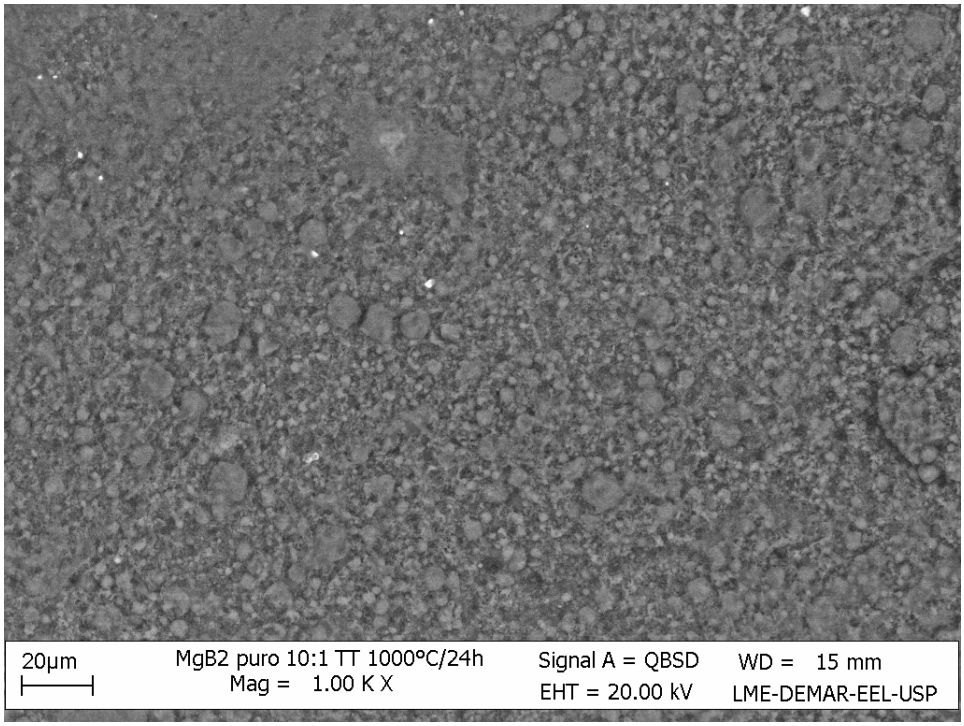


Figura 5.36 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X.

A Figura 5.37 apresenta a microestrutura da amostra MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 5:1 e tratada termicamente a 1000°C por 24 horas.

A fase ZrB_2 apresenta densidade bastante superior à fase MgB_2, portanto é caracterizada pelas partículas mais claras na micrografia da Figura 5.37, pois espalham os elétrons vindos do feixe do microscópio de maneira mais intensa, gerando maior número de elétrons retroespalhados. Com essa informação é possível perceber que as partículas de ZrB_2 estão distribuídas de maneira bastante homogênea no MgB_2, porém apresentam distribuição de tamanho de partículas relativamente heterogêneas. A fase ZrB_2 se mostrou bastante cristalina ao longo de todas as fases do projeto, não sendo afetada de maneira significativa pela moagem de alta energia no que diz respeito a alterações mensuráveis em tamanhos de cristalito. As partículas se mostraram com tamanhos inferiores a 20 µm.

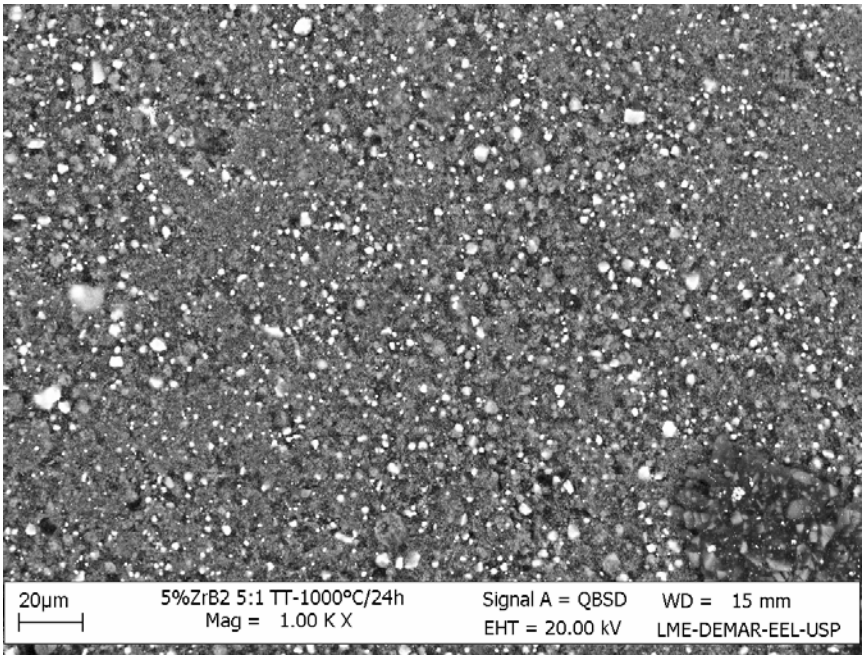


Figura 5.37 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 5:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X.

A Figura 5.38 apresenta a microestrutura da amostra MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1 e tratada termicamente a 1000°C por 24 horas.

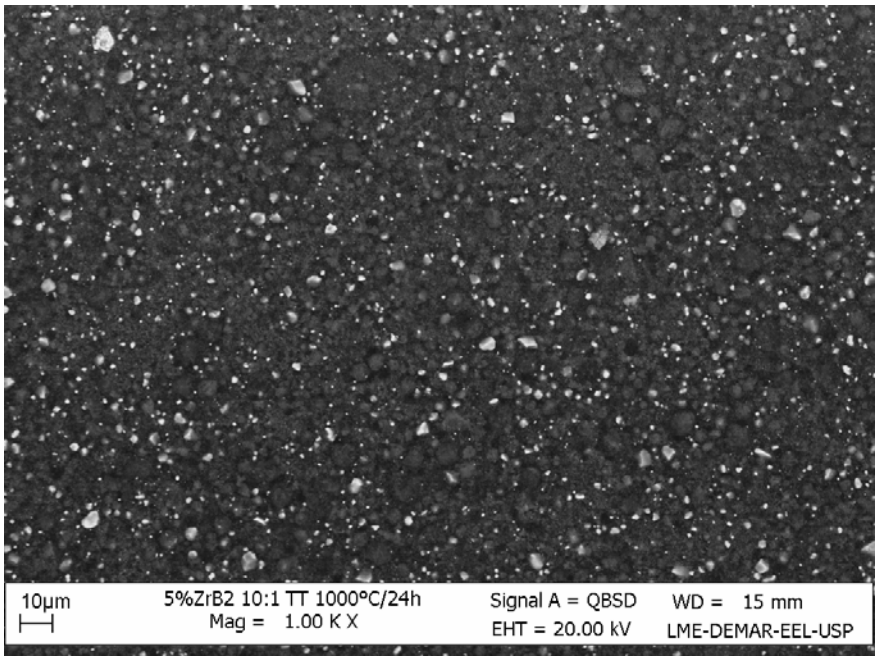


Figura 5.38 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 + 5%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X

A micrografia da Figura 5.38 apresenta características bastante parecidas com a do MgB_2 com mesma porcentagem de ZrB_2 com relação esfera-pó de moagem 5:1 (Figura 5.37), com boa distribuição das partículas de ZrB_2 pelo MgB_2 e tamanhos de partículas de ZrB_2 bastante distintos na distribuição. As partículas aparecem com tamanhos inferiores a 10 μm.

A Figura 5.39 apresenta a microestrutura da amostra MgB_2 + 10%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1 e tratada termicamente a 1000°C por 24 horas.

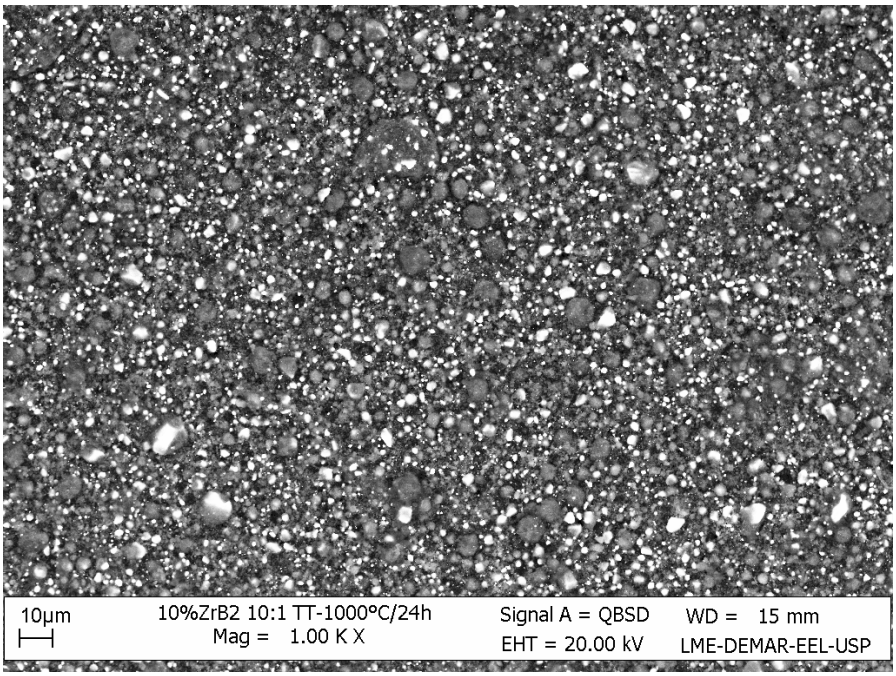


Figura 5.39 - Microscopia eletrônica de varredura de partículas de MgB_2 + 10%at.ZrB_2 moídas por 30 horas com BPR = 10:1, tratada termicamente a 1000°C / 24 h, na ampliação de 1000X.

Na micrografia da Figura 5.39 pode-se verificar a presença das fases claras (ZrB_2) em maior proporção, porém no que diz respeito à distribuição pela fase MgB_2 e ao tamanho médio de partículas, não há grandes alterações em relação ao discutido nas outras relações. O que se pode notar é uma morfologia esférica para as partículas de ZrB_2 de menores tamanhos, e que as partículas se encontram com tamanhos inferiores a 10 μm.

Uma análise detalhada da distribuição e tamanhos de partículas verificadas com a caracterização em MEV (modo de elétrons retroespalhados) mostra uma excelente correlação com os valores encontrados por difratometria de raios X e refinamento pelo método de Rietveld. Na verdade, a análise por DRX resulta nos menores tamanhos de

partículas (cristalitos) que mantém a cristalinidade e geram picos nos difratogramas, enquanto que a análise em MEV mostraria os aglomerados de partículas. As caracterizações devem ser usadas como complementares.

6 CONCLUSÕES

Como se pôde notar através do refinamento pelo método de Rietveld dos pós de partida de MgB_2 e ZrB_2, os parâmetros de rede dos compostos são bastante próximos, o que favoreceria uma melhor adequação do ZrB_2 como dopante na rede cristalina do MgB_2, minimizando a distorção da rede de maneira significativa

O que se observa é que os parâmetros de rede ficam praticamente inalterados ao longo de todos os processos, de moagem de alta energia e de tratamentos térmicos. Também é possível perceber que a fase ZrB_2 não sofre nenhuma alteração cristalina significativa. A eficiência na redução de tamanho de cristalito de acordo com o aumento do tempo de moagem é extremamente baixa, e com isso os difratogramas mostram uma separação bastante definida entre as fases de MgB_2 e ZrB_2, principalmente nos difratogramas de alta resolução, que permitem notar claramente a separação. Isso mostra que, provavelmente, nenhuma nova fase tenha sido formada entre os dois compostos, a menos que apareçam em baixas proporções, gerando dificuldades na detecção.

Foi possível perceber que a relação esferas-pó de moagem de 10:1 é a mais eficiente na redução de tamanho de cristalito comparada às relações 3:1 e 5:1 para o moinho Fritsch Pulverisette P-5 utilizado neste trabalho. Para moinhos com energias mais elevadas, como o SPEX por exemplo, não são recomendadas as altas relações esferas-pó de moagem, como a 10:1. Isso porque as altas energias alcançadas pelo moinho podem chegar a fraturar as esferas de moagem.

Porém, o comportamento mais efetivo da relação 10:1 utilizada neste trabalho não levou a uma estrutura com partículas mais refinadas após o tratamento térmico final. Na comparação das amostras, notou-se, através dos refinamentos das estruturas cristalinas, que os tamanhos médios estimados de cristalitos estão dentro de uma mesma faixa. Bem como a partir das micrografias das amostras pôde-se notar uma boa homogeneidade na distribuição das partículas de ZrB_2 na fase MgB_2 para ambos os casos. Então, é possível afirmar, comparando-se as amostras com 5%at.ZrB_2 nas relações 5:1 e 10:1, tratadas termicamente, que a relação 5:1 é mais vantajosa para a proposição de estudo do presente

trabalho. Isso porque leva a uma possível comparação com outros moinhos de energias mais elevadas com reduzidas relações BPR, e porque produz uma carga maior do pó moído.

Apesar dos esforços para diminuição de contaminação no manuseio das amostras, uma quantidade de oxigênio foi notada na forma de MgO após os tratamentos térmicos e, simultaneamente, também o aparecimento da fase MgB_4. Conclui-se que o procedimento utilizado não evita totalmente as possíveis contaminações atmosféricas e, na temperatura atingida, o Mg, que volatiliza com facilidade, encontra o oxigênio, formando o MgO. Já o excesso de boro que resta é suficiente para formar a fase MgB_4. Parte do MgO encontrado tem origem nas superfícies dos pós de partida de MgB_2, que são difíceis de evitar e emilinar.

Foi possível verificar que, em nenhum dos casos estudados neste trabalho, a adição de ZrB_2 influenciou no comportamento cristalográfico no que diz respeito à eficiência na redução de tamanho de cristalito do MgB_2.

Pôde-se notar que a moagem de alta energia foi bastante importante na distribuição homogênea das partículas do dopante ZrB_2 ao longo da matriz de MgB_2. Esta distribuição deve contribuir positivamente no comportamento supercondutor da amostra final, atuando como centros de aprisionamento de fluxo magnético do material. A redução dos tamanhos finais de partículas após moagem e após tratamentos térmicos também devem ser benéficos ao comportamento supercondutor do material, aumentando a densidade de defeitos na fase supercondutora.

Utilizando jarros de nitreto de silício (Si_3N_4) notou-se que não houve o aparecimentos de nenhum contaminante nas amostras, o que sugere que o material dos vasos foi adequado para esta moagem de alta energia.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados e conclusões apresentados, é possível sugerir novas etapas para proceder em seqüência deste trabalho. Pontos importantes a se verificar são as propriedades supercondutoras deste material, como de transporte e magnéticas, por exemplo, que possibilitarão mostrar a real eficiência dos procedimentos realizados na dopagem do MgB_2 por ZrB_2.

Outra importante seqüência seria a realização de tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas, para que se possa verificar se a moagem de alta energia foi eficiente o suficiente para baixarmos essas temperaturas dos tratamentos.

Alternativamente, a utilização de temperaturas mais altas de tratamento térmico permitiria verificar uma possível solubilização do dopante ZrB_2 na fase MgB_2, alterando os efeitos de dopagem.

Maiores tempos de moagem também podem ser estudados para que se verifique se a eficiência de moagem encontrada após 30 horas permanecerá em ascensão, ou se há uma estabilização na redução dos tamanhos médios de cristalitos.

Tempos mais longos de tratamentos térmicos podem ser utilizados para verificar se há algum limitador no crescimento de grãos do material, como a atuação do próprio dopante, ou se os grãos continuam crescendo ao longo do tempo. O refinamento dos tamanhos de grãos do MgB_2 é interessante devido ao aumento da densidade deste tipo de defeito, o que agirá positivamente no aprisionamento de fluxo magnético e nas propriedades de transporte do supercondutor de MgB_2.

REFERÊNCIAS

ATZMON, M. In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. **Phys. Rev. Lett.**, v. 64, p. 487-90, ago. 1990.

BELLOSI, A. et al. Development and characterization of nanophase Si 3 N 4-based ceramics. **Mater. Sci. Forum**, v. 235-238, p. 255-60, 1997.

BISWAS et al. A study of solid-state amorphization in Zr–30 at% Al by mechanical attrition. **J. Mater. Res.**, v. 11, p. 599-607, 1996.

BUD´KO et al. Boron isotope effect in superconducting MgB_2. **Phys. Rev. Lett**., v. 86, p. 1877, jan. 2001.

BUZEA, C.; YAMASHITA, T. Review of superconducting properties of MgB_2. **Supercond. Sci. Technol**., v. 14, p. R115-R146, ago. 2001.

CALKA, A.; RADLINSKI, A. P. Universal high performance ball milling device and its application for mechanical alloying. **Mater. Sci. and Eng.**, v. A134, p. 1350-1353, 1991.

CALKA, A.; WILLIAMS, J. S. Synthesis of nitrides by mechanical alloying. **Mater. Sci. Forum**, v. 88-90, p. 787-94, 1992.

CALKA A.; NIKOLOV, J. I.; NINHAM, B. W. **Mechanical alloying for structural applications.** In: deBarbadillo JJ, et al., editors. Materials Park, OH: ASM International, 1993. p. 189-195.

CHEN, S. K. et al. Influence of in situ and ex situ ZrO_2 addition on the properties of MgB_2. **Supercond. Sci. Technol**., v. 17, p. 243-248, 2004

CHEN, Y.; WILLIAMS, J. S. Mechanically alloyed and nanocrystalline materials. In: Proceedings of the International Conference on Metastable. **Mater. Sci. Forum**, jul. 1996, v. 225-227, p. 881-888.

CHIN, Z-H.; PERNG, T-P. Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying. **Mater. Sci. Forum**, v. 235-238, p. 121-126, 1997.

CHU, B-L.; CHEN. C-C.; PERNG, T-P. Amorphization of $Ti_{1-x}Mn_x$. **Metall and Mat. Trans A**, v. 23, n. 8, p. 2105-2110, ago. 1992.

DE LA MORA, P.; CASTRO, M.; TAVIZON, G**.** Comparative study of the electronic structure of alkaline-earth borides (MeB_2; Me=Mg, Al, Zr, Nb, and Ta) and their normal-state conductivity**. J. Solid State Chemistry**, v. 169, n. 2, p. 168-175, dez. 2002.

DE LIMA, O. F.; CARDOSO, C. A. Critical current density anisotropy of aligned MgB_2 crystallites. **Physica C: Superconductivity**, v. 386, p. 575-577, abr. 2003.

DOLGIN, B. P. et al. Mechanical alloying of Ni, CO, and Fe with Ti. Formation of an amorphous phase. **J Non-Cryst. Solids**, v. 87, p. 281-289, mar. 1986.

DOU, S. X. et al. Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB_2 superconductor by nanoparticle SiC doping. **Appl. Phys. Lett.**, v. 81, n. 18, p. 3419, out. 2002.

EL-ESKANDARANY, M. S. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid state reaction. **Metall Mater. Trans.**, v. A27, n. 8, p. 2374-2382, ago.1996.

ERMAKOV, A. E.; BARINOV, V. A.; YURCHIKOV, E. E. **Phys. Met. Metallogr.**, v. 54, n. 5, p. 90-96, 1982.

ERMAKOV, A. E.; YURCHIKOV, E. E.; BARINOV, V. A. Amorphous transition in intermetallic compounds induced by high ball milling. **Phys. Met. Metallogr.**, v.52, n. 6, p. 50-58, 1981.

FENG, Y. et al. Enhanced flux pinning in Zr-doped MgB_2 bulk superconductors prepared at ambient pressure. **J. Appl. Phys**., v. 92, n. 5, p. 2614, set. 2002.

FLÜKIGER, R. et al. Superconducting properties of MgB_2 tapes and wires. **Physica C: Superconductivity**, v. 385, p. 286-305, mar. 2003.

GAVRILOV, D.; VINOGRADOV, O.; SHAW W. J. D. In: Poursartip A, Street K, editors. **Proc. Inter. Conf. on Composite Materials**, ICCM-10, Woodhead Publishing, 1995, v. 3, p. 11.

GERASIMOV, K. B. et al. Tribochemical equilibrium in mechanical alloying of metals. **J. Mater Sci**, v. 26, n. 9, p. 2495-500, 1991.

GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 13, p. 279-300, ago. 1983.

GUO, W. et al. Synthesis of amorphous and metastable Ti40Al60 alloys by mechanical alloying of elemental powders. **J. Mater. Sci.**, v. 29, n. 9, p. 2436-44, jan. 1994.

HANDSTEIN, A. et al. Fully dense MgB_2 superconductor textured by hot deformation. **J. Alloys and Compounds**, v. 329, p. 285-289, nov. 2001.

IVANOV, E. **Mater. Sci. Forum**, v.88-90, p. 475-80, 1992.

JCPDS Powder Diffraction File, **Inorganic materials**. Pensilvânia: Swarthmore, International Centre for Diffraction Data., 1979.

KALOSHKIN, S. D. Phase transformations and hyperfine interactions in mechanically alloyed Fe-Cu solid solutions. **Mater. Sci. Forum**, v. 235-238, p. 565-570, 1997.

KATAMURA, J.; YAMAMOTO, T.; QIN, X.; SAKUMA ,T. Mechanical alloying in the system ZrO_2-ZrN. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 15, n. 1, p. 36-37, jan. 1996.

KIMURA, H.; KIMURA, M. Amorphization by mechanical alloying and solid-state reaction: similarities and differences. In: Clauer AH, deBarbadillo JJ, editors. **Solid state powder processing.** Warrendale, PA: TMS, 1990. p. 365-377.

KIS-VARGA, M.; BEKE, D. L. **Mater. Sci. Forum**, v. 225-227, p. 465-70, 1996.

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

KOCH, C. C. Processing of metals and alloys a comprehensive treatment. In: Cahn RW, editor. **Materials Science and Technology Đ.** Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, GmbH, 1991, v. 15, p. 193-245.

LAI, M. O.; LU, L. **Mechanical alloying**. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.

LARBALESTIER, D. et al. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2. **Nature**, v. 410, p. 186-189, mar. 2001.

LARBALESTIER, D. et al. High-T_c superconducting materials for electric power applications. **Nature,** v. 414, p. 368-377, 2001.

LARSON, J. M.; LUHMAN, T. S.; MERRICK, H. F. Mechanically alloyed superconducting compounds. In: Meyerho€ RW, editor. **Manufacture of superconducting materials**. Materials Park, OH: ASM International, 1977. p. 155-163.

LEE, C. H. et al. Effect of ambient temperature on the MA and MG processes in Ni–Zr alloy system. **J. Appl. Phys.**, v. 29, p. 540-544, Japan, 1990.

LEE, P. Y.; KOCH, C. C. The formation and thermal stability of amorphous Ni-Nb alloy powder synthesized by mechanical alloying. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 94, p. 88-100, 1987.

LIU, L. et al. Solid state reactions of V75Si25 driven by mechanical alloying. **Mater Sci. Forum**, v. 235-238, p. 163-168, 1997.

MA, Y. et al. Microstructure and high critical current density of *in situ* processed MgB_2 tapes made by WSi_2 and $ZrSi_2$ doping. **App. Phys. Lett**., v. 83, p. 1181, 2003.

MASSALSKI, T. B. (Editor), H. **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1996.v1.

MENG, R. L. et al. Study of binary and pseudo-binary intermetallic compounds with AlB_2 structure. **Physica C: Superconductivity**, v. 382, p. 113-116, 2002.

MIKI, M.; YAMASAKI, T.; OGINO, Y. Preparation of nanocrystalline NbN and (Nb, Al) N powders by mechanical alloying under nitrogen atmosphere. **Mater. Trans. Japan Inst. Metals**, v.33, n. 9, p. 839-844, 1992.

MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Review**, v. 43, n. 3, p. 101-141, 1998.

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

OGINO, Y. et al. Non-equilibrium phases formed by mechanical alloying of Cr-Cu alloys. **Non-Cryst. Solids**, v. 117/118, p. 737-740, 1990.

OHTANI, T.; MARUYAMA, K.; OHSHIMA, K. Synthesis of copper, silver, and samarium chalcogenides, by mechanical alloying. **Mater. Res. Bull.**, v. 32, p. 343-350, 1997.

OKADA, K. et al. Difference of mechanochemical factors for Al_2O_3 powders upon dry and wet grinding. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 11, n. 12, p. 862-864, jan. 1992.

PADELLA, F.; PARADISO, E.; BURGIO, N.; MAGINI, M.; MARTELLI, S.; GUO, W.; IASONNA, A. Mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energy transfer. **J. Less-Common Metals**, v. 175, p. 79-90, 1991.

PARK, Y-H.; HASHIMOTO, H.; WATANABE, R. **Mater Sci. Forum**, v. 88-90, p. 59-66, 1992.

PEARSON, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991.

RAMOS, A. S. et al. High-energy ball milling of powder B-C mixtures. **Materials Science and Engineering A**, v. 422, p. 184-188, Jan. 2006

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. J. Appl. Cryst,** v. 2, p. 65-71, 1969.

RODRIGUES JR., D. Estudo da composição de fases nos contornos de grãos supercondutores A-15 e sua influência nas propriedades de transporte. 1997. Tese (Doutorado). Instituto de Física Gleb Wataghin - **UNICAMP**, Campinas, 1997.

RODRIGUES JR., D. et al. Preparation and characterization of MgB_2 bulk samples using high-energy ball milling and hot isostatic pressing. **Advances in cryogenic engineering**, v. 54, p. 359-366, 2008.

RODRIGUES JR., D.; RODRIGUES, C. A. Flux Pinning Behavior of Nb_3Sn Superconductors with nanostructured pinning centers. **IEEE Transactions on applied superconductivity**, v. 17, p. 2627-2630, 2007.

RODRIGUES, C. A.; RODRIGUES JR., D. Development and characterization of Nb_3Sn superconductor wire with Cu(Sn) nanometric-scale pinning centers. **Journal of physics: conference series**, v. 43, p. 43-46, 2006.

RODRIGUES JR., D. et al. Properties and flux pinning of Cu-Nb superconductors with nanometric-scale pinning centers. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 15, n. 2, p. 3389-3392, 2005.

RODRIGUES, C. A.; RODRIGUES JR., D. Development and analysis of superconductors with projected nanostructured pinning centers. **Physica C: Superconductivity**, v. 408-410, p. 921-922, 2004.

ROWELL, J. M**.** The widely variable resistivity of MgB_2 samples **Supercond. Sci. Technol.,** v. 16, p. R17-R27, 2003.

ROWELL, J. M. et al. Critical current density and resistivity of MgB_2 films. **Appl. Phys. Lett**., v. 83, n. 1, p. 102-104, 2003.

SANTOS, F. A.; RAMOS, A. S.; RODRIGUES JR., D. Verificação de obtenção e estabilidade de fases supercondutoras dos sistemas Nb-Al e Nb-Sn por moagem de alta energia. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 30°, 2007, São Lourenço, MG, **Anais do 30° Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.**

SCHWARZ, R. B.; JOHNSON, W. L. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 51, n. 5, p. 415-418, 1983.

SENKOWICZ, B. J et al. Improved upper critical field in bulk-form magnesium diboride by mechanical alloying with carbon. **Appl. Phys. Lett**., v. 86, p. 202502-1 – 202502-3, mai. 2005.

SENKOWICZ et al. Atmospheric conditions and their effect on ball-milled magnesium diboride**. Supercond. Sci. Technol**., v. 19, p. 1173-1177, 2006.

SERQUIS, A. et al. Hot isostatic pressing of powder in tube MgB_2 wires. **Appl. Phys. Lett**., v. 82, p. 2847, 2003.

SERQUIS, A. et al. Correlated enhancement of H_{c2} and J_c in carbon nanotube doped MgB_2. **Supercond. Sci. Technol**., v. 20, n. 4, p. L12-L15, abr. 2007.

SOUMA, S. et al. The origin of multiple superconducting gaps in MgB_2**. Nature**, v. 423, p. 65-67, 2003.

SURYANARAYANA, C. Does a disordered γ-TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders? **Intermetallics**, v.3, p. 153-160, 1995.

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

SURYANARAYANA, C.; CHEN, G. H.; FROES, F. H. Milling maps for phase identification during mechanical alloying. **Scripta Metall Mater.**, v. 26, p. 1727-1732, 1992.

SURYANARAYANA, C. et al. Phase selection in a mechanically alloyed Cu–In–Ga–Se powder mixture. **J. Mater. Res.**, v. 14, p. 377-383, 1999.

TAKACS, L. Nanocrystalline materials by mechanical alloying and their magnetic properties. In: Suryanarayana et al., editors, **Processing and properties of nanocrystalline materials.** Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society TMS, 1996. p. 453-464.

TAKACS, L.; PARDAVI-HORVATH, M. Nanocomposite formation in the Fe_3O_4-Zn system by reaction milling. **J. Appl. Phys.**, v. 75, p. 5864-6, 1994.

KRAUS, W.; NOLZE, G. PowderCell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **J. Appl. Cryst**. v. 29, p. 301-303, jun. 1996.

WANG, J. et al. High critical current density and improved irreversibility field in bulk MgB_2 made by a scaleable, nanoparticle. **Appl. Phys. Lett**., v. 81, p. 2026, 2002.

WATANABE, R.; HASHIMOTO, H.; PARK,Y-H. Production of amorphous powder of Ti-Al intermetallic compound by vibratory ball milling. **Advanced powder metallurgy**, v. 6, p. 119-130, 1991.

WOLFF FABRIS, F. et al. Splitting of the resistive transition in MgB_2. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 19, p. 405-409, 2006.

YAMAZAKI, T. et al. Mechanical alloying between Ni powder and liquid Ga. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 16, n. 16, p. 1357-1359, 1997.

YEOH, W. K. et al. Improving flux pinning of MgB_2 by carbon nanotube doping and ultrasonication. **Supercond. Sci. Technol.,** v. 19, n. 2, p. L5-L8, 2006.

ZHAO, Y. et al. High critical current density of MgB_2 bulk superconductor doped with Ti and sintered at ambient pressure. **Appl. Phys. Lett.**, v. 79, p. 1154, 2001.

APÊNDICE A – Produção Científica do Aluno

- PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

BIGANSOLLI, A. R.; CURSINO, E.; SANTOS, F. A.; RODRIGUES JR., D. Influence of the Heat Treatment Profiles on the Development of Highly Textured Ag/Bi2212 Monofilamentary Tapes. **Journal of Physics**, EUA, v. 43, p. 67-70, 2006.

- PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

BIGANSOLLI, A. R.; CURSINO, E.; SANTOS, F. A.; RODRIGUES JR., D. Influence of the Heat Treatment Profiles on the Development of Highly Textured Ag/Bi2212 Monofilamentary Tapes. In: **7th EUROPEAN CONFERENCE ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY (EUCAS2005)**, Viena, Áustria. 2005.

SANTOS, F.A.; RAMOS, A. S.; SANTOS, C.; RODRIGUES JR., D. MgB_2 doped with ZrB_2 through high energy ball milling, In: **Slafes**, Puerto Iguaçu, Argentina, 2008.

- PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS E CONGRESSOS NACIONAIS

DAGUANO, J. K. M. F.; SANTOS, C.; OLIVEIRA, M. R; SANTOS, E. M. B.; SANTOS, F. A. Influência da carga de indentação nos resultados de dureza de vidros e vitrocerâmicos do sitema $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO. In: **52° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 1., p. 01-11, Florianópolis, SC, 2008.

SANTOS, F. A. ; RAMOS, A. S. ; SANTOS, C. ; RODRIGUES JR., D. ; Verification of high energy ball milling efficiency in doping ZrB_2 incorporation in a superconducting phase MgB_2 (aceito). In: **Anais do VII Encontro da SBPMat**, Guarujá, SP, 2008.

SANTOS, F. A. ; RAMOS, A. S. ; RODRIGUES JR., D. ; Verificação de eficiência da moagem de alta energia na incorporação do dopante ZrB_2 na fase supercondutora MgB_2. In: **Anais do 31º Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia, SP, 2008.

SANTOS, C. ; KOIZUMI, M. H. ; SANTOS, F. A. ; RODRIGUES JR., D. ; DAGUANO, J. K. M. F. ; RAMOS, A. S. . Sintering of mechanical alloyed ZrO_2-Al_2O_3 ceramic powders. In: **Anais do VI Encontro da SBPMat**, Natal, RN, 2007

SANTOS, F. A. ; RAMOS, A. S. ; SANTOS, C. ; RODRIGUES JR., D. ; Synthesis of Nb_3Al superconductors using high energy ball milling and low temperature heat treatments. In: **Anais do VI Encontro da SBPMat**, Natal, RN, 2007.

SANTOS, F. A. ; RAMOS, A. S. ; RODRIGUES JR., D. ; Verificação de obtenção e estabilidade de fases supercondutoras dos sistemas Nb-Al e Nb-Sn por moagem de alta energia. In: **Anais do 30º Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, São Lourenço, MG, 2007.

SANTOS, F. A. ; SANTOS, C. ; RAMOS, A. S. ; RODRIGUES JR., D.; Obtaining and Phase Stability of Nb_3Al Superconductors using Mechanical Alloying. In: **Anais do International Simposium on Advanced Materials and Nanostructures**, São Carlos, SP, 2007.

SANTOS, F. A.; RAMOS, A. S.; RODRIGUES JR., D. Verificação de obtenção e estabilidade de fases supercondutoras dos sistemas Nb-Al e Nb-Sn por moagem de alta energia. In: **Anais do 29º Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, São Lourenço, MG. 2006.

SANTOS, F. A.; RODRIGUES JR., D. Verificação de obtenção e estabilidade de fases supercondutoras dos sistemas Nb-Al e Nb-Sn por moagem de alta energia. In: **Anais do 3º Seminário de Iniciação Científica dos Bolsistas CNPQ-PIBIC**, 2006, Lorena, SP, 2006.

SANTOS, F. A.; RODRIGUES JR., D. Caracterização de supercondutores utilizando suportes de amostras especiais para medidas de altas correntes críticas e variação angular de aplicação do campo magnético externo. In: **Anais do 2º Seminário de Iniciação Científica dos Bolsistas CNPQ-PIBIC**, 2005, Lorena, SP, 2005.

SANTOS, F. A.; ROMÃO, E. G. M.; BIGANSOLLI, A. R.; CURSINO, E.; RODRIGUES, C. A.; RODRIGUES JR., D. Caracterização de supercondutores LTSC e HTSC utilizando suporte de amostras desenvolvido para variação angular da aplicação de campo magnético externo. In: **Anais do 28º Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Santos, SP, 2005.

-ARTIGOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS CIENTÍFICOS

SANTOS, C.; KOIZUMI, M. H.; DAGUANO, J. K. M. F.; SANTOS, F. A.; ELIAS, C. N.; RAMOS, A. S. Properties of Y-TZP/Al_2O_3 ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling. **Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing**, 2008

SANTOS, F. A.; RAMOS, A. S.; SANTOS, C.; RODRIGUES JUNIOR, D. Obtaining and stability verification of superconducting phases of the Nb-Al and Nb-Sn systems by mechanical alloying and low temperature heat treatments. **Powder Technology**, 2008.