PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS NOS
SISTEMAS Y-Ba-Cu-O e Tm-Ba-Cu-O

Airton Abrahão Martin

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do título de Mestre
em Física Aplicada.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - 007
FÍSICA

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - Agosto de 1988

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Airton Abrahão Martin

APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI

DADE DE SÃO PAULO, EM 25 DE agosto DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. José Pedro Andreeta

Orientador

Dr. Heitor Cury Basso

Dr. Paulo Cesar de Camargo

À minha esposa

MARA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreeta pela orientação, apoio e dedicação ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Nelson J.H.Gallo pela co-orientação, apoio e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Paulo César Camargo pelo auxílio nas medidas de suscetibilidade magnética.

Ao Prof. Dr. Heitor Cury Basso pelas valiosas discussões.

Ao Sr. Trombella, Gê e Guto pelos difratogramas de pó.

Ao Prof. Dr. Dirceu pelas análises de microscopia eletrônica.

Aos técnicos João Frigo, Roberto Bueno, Geraldo, Cassio e Renilson pelo apoio técnico na preparação dos equipamentos e amostras.

Ao Samuel pelos desenhos.

Ao João Dotta e Paulinho pelo apoio durante este trabalho.

Ao Vitor Bertucci, Matteo, Cláudio e Fukuhara pelo apoio na parte eletrônica.

Ao Antônio Carlos Hernandez pelas valiosas discussões e amizade.

Ao Itamar, Valmor e José Renato pelas discussões e amizade.

A minha esposa e a meus pais pelo carinho e compreensão.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários.

A CAPES pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Lista de ilustrações.....	I
Lista de tabelas.....	VI
Resumo.....	VII
Abstract.....	VIII
Capítulo I	INTRODUÇÃO.....002
Capítulo II	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....007
2.1	Diagramas de Fase.....007
2.1.1	Introdução.....007
2.1.2	Termodinâmica dos Diagramas de Fase.....008
2.1.2.1	Estabilidade dos Sistemas Termodinâmicos...008
2.1.2.2	Regra de Fase de Gibbs.....012
2.1.3	Sistemas Monocomponentes.....013
2.1.4	Sistemas Binários.....018
2.1.4.1	Fusão Congruente e Incongruente.....024
2.1.5	Sistemas Ternários.....026
2.1.5.1	Diagrama de Equilíbrio de Fase no Sistema Y_2O_3 -BaO-CuO.....034
2.2	Reação no Estado Sólido e Sinterização.....042
2.2.1	Introdução.....042
2.2.2	Reação no Estado Sólido.....044
2.2.3	O Processo de Sinterização.....046
2.3	Estrutura Cristalina e Propriedades do Sistema Tr-Ba-Cu-O (Tr= Y ou Tm).....054
2.3.1	Introdução.....054
2.3.2	Estrutura Cristalina.....054
2.3.3	Efeito da Estequiometria e Ordenamento dos Oxigênios sobre a Supercondutividade.....060

2.3.3.1	Introdução.....	060
2.3.3.2	Influência na Temperatura Crítica e Resistividade.....	061
2.3.3.3	Influência na Transição de Fase Estrutural.	063
2.4	Supercondutividade.....	067
2.4.1	Introdução.....	067
2.4.2	O Estado Supercondutor.....	067
2.4.2.1	Temperatura Crítica (T_c).....	068
2.4.2.2	Densidade de Corrente Crítica.....	069
2.4.2.3	Campo Magnético Crítico	070
2.4.3	Características Magnéticas de um Superc. ..	071
2.4.3.1	Supercondutores do Tipo I	071
2.4.3.2	Supercondutores do Tipo II.....	072
2.4.3.3	Efeito Meissner.....	073
2.4.3.4	Permeabilidade e Suscetibilidade Magnética.	076
2.4.4	Propriedades Magnéticas de um Condutor Perfeito.....	077
Capítulo III	MATERIAIS E MÉTODOS.....	082
3.1	Introdução.....	082
3.2	Preparação das Amostras Supercondutoras....	083
3.2.1	Método I.....	083
3.2.2	Método II.....	084
3.3	Caracterização das Amostras.....	084
3.3.1	Difração de Raios-X.....	085
3.3.2	Medida de Resistividade.....	085
3.3.3	Suscetibilidade Magnética.....	086
3.3.4	Análise da Microestrutura.....	089
3.3.5	Densidade e Porosidade Aparente.....	090
3.3.6	Resumo do Procedimento Experimental.....	092
Capítulo IV	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	094

4.1	$\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 1 e 2A	094
4.1.1	Difração de Raios-X.....	094
4.1.2	Resistividade.....	094
4.1.3	Suscetibilidade Magnética.....	095
4.1.4	Microestruturas.....	095
4.2	$\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 3,4 e 5A.....	096
4.2.1	Difração de Raios-X.....	097
4.2.2	Resistividade.....	099
4.2.3	Suscetibilidade Magnética.....	101
4.2.4	Microestruturas.....	102
4.2.5	Porosidade e Densidade Aparente.....	103
4.3	$\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 6 e 7A.....	104
4.3.1	Difração de Raios-X.....	105
4.3.2	Resistividade.....	106
4.3.3	Suscetibilidade Magnética.....	107
4.3.4	Microestruturas.....	108
4.3.5	Densidade e Porosidade Aparente.....	109
4.3.6	Resumo dos Resultados Experimentais.....	125
Capítulo V	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	127
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	Evolução da temperatura crítica (T_c), desde a descoberta do fenómeno por Onnes até Agosto de 1988.....	005
Figura 02	O estado de equilíbrio A num ponto de mínima energia U para S constante.....	010
Figura 03	Superfície esquemática no espaço G-T-P.....	015
Figura 04	Esquema do diagrama G-T-P para um sistema monocomponente, mostrando a porção da superfície de energia livre da fase sólida, líquida e vapor, sob a qual é representada as condições de energia livre.....	015
Figura 05	Diagrama de equilíbrio de fase T-P derivado do diagrama G-T-P da figura (4).....	016
Figura 06	Diagrama esquemático da T-P-X para um sistema simples com dois componentes a baixa pressão....	018
Figura 07	Diagrama de fase binário para sólidos insolúveis.	20
Figura 08	Diagrama de fase com solubilidade completa.....	021
Figura 09	Diagrama de fase para solubilidade sólida parcial com eutético.....	023
Figura 10	Diagrama de fase, com fase intermediária.....	025
Figura 11	Composto com fusão congruente (composição X_m) em um diagrama binário com dois eutéticos.....	025
Figura 12	Fusão incongruente com fase intermediária num sistema binário.....	026
Figura 13	Diagramas de fase tridimensional de um hipotético sistema ternário A-B-C, com $T_{m(A)} > T_1 > T_{m(C)} > T_{m(B)}$	028
Figura 14	Secção isotérmica a temperatura T_1 do diagrama da	

	figura (13).....	029
Figura 15	Representação da composição em um sistema ternário por meio das coordenadas triangulares.....	029
Figura 16	Diagrama de estado de um sistema ternário com uma eutética ternária. Representação bidimensional.	031
Figura 17	Diagrama de estado de um sistema ternário com uma eutética ternária. Representação tridimensional.	32
Figura 18	Secção isotérmica horizontal do sistema ternário representado na figura (17).....	033
Figura 19	Secção vertical (paralela ao lado AB) do sistema ternário representado na figura (17).....	034
Figura 20	Diagrama de fase do sistema $\text{BaO}-1/2\text{Y}_2\text{O}_3$	035
Figura 21	Diagrama de fase preliminar do sistema $1/2\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}_x$	036
Figura 22	Diagrama de fase do sistema $\text{BaO}-\text{CuO}_x$ em ar.....	038
Figura 23	Diagrama de fase do sistema $1/2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$ a 950 C.....	040
Figura 24	Dados preliminares do sistema $\text{BaO}-1/2\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}_x$ com as temperaturas listadas.....	041
Figura 25	Processamento de cerâmica tradicional.....	042
Figura 26	Propriedades dos produtos cerâmicos.....	043
Figura 27	Mecanismos de difusão atômica: a) troca, b) rotação do anel, c) intersticial, d) vacâncias.....	045
Figura 28	Processo de difusão do ponto de vista macroscópico, para formar um novo composto AB.....	046
Figura 29	Mecanismos de transporte de matéria durante estágios iniciais de sinterização.....	048
Figura 30	Variação da pressão dentro de um material compactado em um molde cilíndrico.....	049

Figura 31	Mecanismo qualitativo do crescimento de grãos em um compactado poroso: a) partículas com pequenas diferenças na dimensão, em contato, b) crescimento do pescoço entre o contato das partículas, c) migração dos contornos de grãos fora do plano de contato, d) crescimento do grão.....	050
Figura 32	Diagrama ilustrando o crescimento de grãos num aglomerado de partículas por difusão superficial. As setas indicam a direção do movimento.....	051
Figura 33	Aglomeração de poros durante o crescimento de grãos.....	051
Figura 34	Efeito do número de grãos sobre a superfície de curvatura dos poros.....	052
Figura 35	Estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, os cátions não estão mostrados em escala.....	058
Figura 36	Dependência do conteúdo do oxigênio com T_c e resistividade no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ para $6,3 < x < 7,0$	062
Figura 37	Estruturas das fases do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: a) ortorrômbica (Pmmm) e b) tetragonal (P4/mmm).....	064
Figura 38	Detalhe do ordenamento dos átomos de oxigênios no plano $Z=0$: a) ortorrômbica e b) tetragonal.....	065
Figura 39	Variação do campo crítico com a temperatura.....	071
Figura 40	Magnetização Vs campo aplicado, nos supercondutores do tipo I.....	072
Figura 41	Magnetização Vs campo aplicado H em supercondutores do tipo II.....	073
Figura 42	Característica magnética de um supercondutor.....	075
Figura 43	Distribuição do fluxo magnético sobre um corpo diamagneticamente perfeito.....	078

Figura 44	Característica magnética de um condutor perfeito.....	079
Figura 45	Diagrama básico do sistema de medida da variação da resistividade pela temperatura - Técnica de Quatro Pontas.....	087
Figura 46	Esquema básico do sistema de ponte utilizado para as medidas da variação da suscetibilidade magnética pela temperatura.....	087
Figura 47a	Difratograma de pó das amostras de YBC-2A.....	110
Figura 47b	Difratograma de pó das amostras de YBC-3A.....	110
Figura 47c	Difratograma de pó das amostras de YBC-4A.....	110
Figura 47d	Difratograma de pó das amostras de YBC-5A.....	110
Figura 47e	Difratograma de pó das amostras de YBC-6A.....	110
Figura 47f	Difratograma de pó das amostras de YBC-7A.....	110
Figura 48a	Difratograma de pó das amostras de TBC-2A.....	111
Figura 48b	Difratograma de pó das amostras de TBC-3A.....	111
Figura 48c	Difratograma de pó das amostras de TBC-4A.....	111
Figura 48d	Difratograma de pó das amostras de TBC-5A.....	111
Figura 48e	Difratograma de pó das amostras de TBC-6A.....	111
Figura 48f	Difratograma de pó das amostras de TBC-7A.....	111
Figura 48g	Difratograma de pó das amostras de TBC-2:1:1....	111
Figura 49	Difratograma das amostras YBC-4N , TBC-4N e YBC-5N.....	112
Figura 50	Variação da resistividade pela temperatura nas amostras de YBC-3A e TBC-3A.....	113
Figura 51	Variação da resistividade pela temperatura nas amostras de YBC-4A e TBC-4A.....	114
Figura 52	Variação da resistividade pela temperatura nas amostras de YBC-5A e TBC-5A.....	115

Figura 53	Variação da resistividade pela temperatura na amostra YBC-4N.....	116
Figura 54	Variação da resistividade pela temperatura na amostra YBC-5N.....	117
Figura 55	Variação da suscetibilidade magnética pela temperatura em YBC-3,4,5,6,7A e TBC-6,7A.....	118
Figura 56	Microestruturas das amostras TBC-3,4,5A.....	119
Figura 57	Microestruturas das amostras YBC-3,4,5A.....	120
Figura 58	Variação da resistividade nas amostras YBC-6A e TBC-6A.....	121
Figura 59	Variação da resistividade nas amostras YBC-7A e TBC-7A.....	122
Figura 60	Microestrutura da amostra YBC-7A.....	123
Figura 61	Microestrutura da amostra TBC-7A.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Possíveis aplicações dos supercondutores cerâmicos juntamente com o tempo previsto para realizá-las.....	004
Tabela II	Caminhos alternativos para o transporte de matéria durante o estagio inicial de sinterização.....	048
Tabela III	Comparação dos parâmetros atômicos para o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	059
Tabela IV	Comparação das distâncias atômicas encontradas para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	060
Tabela V	Variação da resistividade do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ na temperatura ambiente.....	063
Tabela VI	Variações dos parâmetros celulares.....	066
Tabela VII	Temperaturas críticas de alguns compostos.....	068
Tabela VIII	Densidade e porosidade aparente das amostras YBC-2A e TBC-2A.....	095
Tabela IX	Porosidade e densidade aparente das amostras YBC e TBC-3,4,5A.....	104
Tabela X	Densidade e porosidade aparente das amostras YBC-6,7A e TBC-6,7A.....	109
Tabela XI	Resumo dos Resultados Experimentais.....	125

RESUMO

Neste trabalho estudamos a influência da temperatura e tempo de reação e sinterização na preparação de amostras cerâmicas supercondutoras pelo método de reação no estado sólido.

Os resultados indicam claramente que algumas propriedades destes supercondutores, tais como : temperatura crítica (T_c) , suscetibilidade magnética (χ), resistividade (ρ), microestruturas , densidade e porosidade aparente, sofrem forte influência das condições de tratamento térmico .

Foram preparadas várias amostras dos sistemas $YBa_2Cu_3O_{4.5+x}$ e $TmBa_2Cu_3O_{4.5+x}$, sendo que a temperatura e tempo ideal de reação encontrados foram de $950^\circ C$ por 6 horas e $925^\circ C$ por 48 horas, respectivamente; ambas tratadas em fluxo de oxigênio. A caracterização destas amostras foram feitas pelas técnicas de difração de raios-x, técnica de quatro-pontas (medida da variação da resistividade pela temperatura), ponte de Hartshorn (para a medida da variação da suscetibilidade magnética pela temperatura), microscopia eletrônica de varredura (para a análise das microestruturas) e método de imersão (para a medida da densidade e porosidade aparente). A maior temperatura crítica encontrada foi de aproximadamente 94 K para $YBa_2Cu_3O_{4.5+x}$ e de aproximadamente 91K para o $TmBa_2Cu_3O_{4.5+x}$.

ABSTRACT

The influence of the temperature and time in the reaction and sinterization of superconducting ceramics prepared by a solid state reaction was determined.

The results clearly showed that some of its properties, such as critical temperature (T_c), magnetic susceptibility (χ), resistivity (ρ), microstructure, apparent density, and porosity undergo a strong influence of the preparation conditions.

Some samples in the $YBa_2Cu_3O_{4.5+x}$ and $TmBa_2Cu_3O_{4.5+x}$ systems were prepared. The ideal reaction temperature and time were 950 C for 6 hours and 925 C for 48 hours, respectively. Both annealed in O_2 flow. The sample characterization was made by using X-ray diffraction, standard four probe (measures the variation of resistivity versus temperature), Bridge of Hartshorn (the variation of susceptibility versus temperature), scanning electron micrograph (microstructure analysis), and immersion method (measures the apparent density and porosity). The greatest critical temperature was approximately 94 K for $YBa_2Cu_3O_{4.5+x}$ and 91K for $TmBa_2Cu_3O_{4.5+x}$.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

A resistividade elétrica de muitos materiais vai a zero bruscamente quando estão abaixo de uma certa temperatura, chamada de temperatura crítica (T_c), onde passam por uma transição de fase do estado com resistência normal para o estado supercondutor. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Kamerling Onnes em 1911 para o mercúrio [1]. Desde então, procura-se materiais supercondutores com alta temperatura crítica e elevado campo crítico (H_c), bem como determinar um novo mecanismo supercondutor associado a eles. A figura (1), ilustra graficamente o progresso das temperaturas de transição supercondutora desde a descoberta por Onnes até Agosto de 1988. Como pode se notar, o aumento da T_c foi aproximadamente linear até o ano de 1986, levando-nos à expectativa de T_c próximo de 30 K em 1990. Entretanto, uma drástica alteração destas expectativas começou a ocorrer em meados de Abril de 1986 com a descoberta por Berdnorz e Muller [2] de uma nova classe de óxidos: $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, x=0,3 \text{ e } y>0$), os quais tornam-se supercondutores em aproximadamente 30-40 K, abrindo assim um novo caminho para as pesquisas em supercondutores. Imediatamente após esta descoberta, novos valores de T_c foram obtidos, chegando a 92 K em fevereiro de 1987 quando Chu e colaboradores [3] reportaram a descoberta de um novo sistema óxido Y-Ba-Cu-O. Em 1988 novos sistemas óxidos apresentaram supercondutividade a uma T_c de 110 K para o Bi-Ca-Sr-Cu-O [4] e 125 K para o Tl-Ca-Ba-Cu-O [5].

Basicamente, estas novas classes de óxidos supercondutores podem possuir um excepcional interesse por quatro motivos:

- Estes óxidos são facilmente fabricados, em contraste com as ligas de nióbios e assim podem ser investigados em pequenos laboratórios e universidades.
- Suas T_c 's são muito altas e os campos críticos (H_c) são estimado em megagauss [6].
- Eles requerem um novo modelo teórico e vários modelos estão sendo propostos.
- São de considerável importância tecnológica pelas suas possíveis aplicações.

A aplicação das técnicas clássicas para o processamento de cerâmicas tem fornecido estruturas mais densas e duráveis com melhorias do campo e corrente crítica, pré-requisito para muitas aplicações tecnológicas.

As possíveis aplicações destes supercondutores em algumas áreas, juntamente com o tempo previsto para realizá-las estão listadas na Tabela I.

Apesar da facilidade na fabricação destas cerâmicas supercondutoras, a produção de amostras de alta qualidade torna-se um problema devido à grande sensibilidade de suas propriedades elétricas e magnéticas ao método de preparação utilizado. Portanto, o conhecimento de diagramas de equilíbrio da mistura, bem como um estudo sobre reações no estado sólido e sinterização tornam-se essenciais para a realização deste trabalho como em qualquer outro que envolva a preparação de materiais.

Neste trabalho estudamos os efeitos do método de preparação nas propriedades elétricas, magnéticas, estruturais e microestruturais nas amostras supercondutoras com ênfase nos sistemas Y-Ba-Cu-O e Tm-Ba-Cu-O, produzidas pela técnica convencional de reação no estado sólido. Determinamos as situações críticas em ambas, numa tentativa de otimizar o

processo de preparação, verificando a influência da temperatura e tempo de reação-sinterização sobre suas propriedades.

A importância deste trabalho torna-se evidente pelos novos resultados alcançados nesta área de pesquisa e o acompanhamento, desenvolvimento e produção de novos materiais é essencial para nosso desenvolvimento científico e tecnológico, além de sua importância econômica.

Tabela I : Possíveis aplicações dos supercondutores cerâmicos, juntamente com o tempo previsto para realizá-las[7].

Aplicações	Ano previsto
Transporte por levitação magnética	1995-2000
Computação	1990-1995
Linhas de potência	1995-2000
Geradores de potência	1995-2000
Armazenamento de potência	1995-2000
Dispositivos Josephson	1990-1995
C.I. supercondutores	1990-1995
Sensores magnéticos	1995-2000
Sensores I.V.	1990-1995
NMR	1990-1995
Blindagem magnética	1990-1995
Magnetos supercondutores (fusão)	1990-2000

Figura (1) :Evolução da temperatura crítica (T_c), desde a descoberta do fenômeno por Onnes até Agosto de 1988.

CAPÍTULO II

()

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 - DIAGRAMAS DE FASE

2.1.1 - Introdução

Algumas substâncias sólidas podem existir em diferentes formas ou fases. Em sistemas que contêm mais que uma espécie química, o número de fases pode ser correspondentemente grande e as propriedades do material dependem significativamente da natureza, número e quantidade destas possíveis fases. Assim, é essencial no estudo de materiais, conhecer as condições sob as quais qualquer sistema existirá nas várias formas possíveis. Estas informações, sobre um dado sistema, podem ser mostradas relacionando o número e composição de fases em função da temperatura, pressão e composição total, em diagramas chamados de diagramas de fase ou diagramas de equilíbrio, (porque semelhantes diagramas mostram as fases mais estáveis que ocorrem sob condições de equilíbrio). Os diagramas de fase podem ser classificados em sistemas monocomponentes, binários e ternários, de acordo com a quantidade de componentes envolvidos. O objetivo deste tópico é de apresentar uma revisão sobre estes três tipos de diagramas. Os diagramas binários serão usados neste trabalho para a formação do precursor $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$ o qual antecede a formação do $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ no sistema ternário $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CuO-BaO}$.

A habilidade para o entendimento e interpretação destes sistemas, bem como, o conhecimento da sua termodinâmica básica são essenciais para um eficiente trabalho nesta área de pesquisa.

2.1.2 - Termodinâmica dos Diagramas de Fase

2.1.2.1 - Estabilidade dos Sistemas Termodinâmicos

A estabilidade dos sistemas termodinâmicos está baseada nos princípios de máxima entropia e mínima energia. Portanto, é necessário para um sistema estar em equilíbrio, que possua a máxima entropia compatível com sua energia total ou, em tratamento recíproco, a mínima energia para uma determinada entropia total.

As condições de estabilidade de um sistema com energia $E = E(S, V)$, podem ser determinadas pelo princípio de mínima energia, no qual devemos ter as seguintes condições:

$$a) \quad dE = \left[\frac{\partial E}{\partial S} \right]_V dS + \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_S dV = 0 \quad 2.1$$

$$b) \quad d^2 E = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right] (dS)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} dS dV + \left[\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right] (dV)^2 > 0 \quad 2.2$$

Introduzindo uma nova variável dT no local de dS , para eliminar os termos cruzados, teremos:

$$dT = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} dS + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} dV$$

$$d^2 E = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} (dT)^2 + \left[\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right] (dV)^2 > 0$$

ou $A(dT)^2 + B(dV)^2 > 0$, a condição para que tenhamos a mínima energia para todos os valores de dT e dV (exceto de $dT=dV=0$)

devemos ter $A > 0$ e $B > 0$. Como:

$$A = \frac{1}{\partial^2 E / \partial S^2} = \frac{1}{\partial_s \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial s} \right)} = \left[\frac{\partial s}{\partial T} \right]$$

$$e \quad B = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_T = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left[\frac{\frac{\partial^2 E}{\partial s \partial v}}{\frac{\partial^2 E}{\partial s^2}} \right]^2 = - \frac{\partial P}{\partial v} \cdot \left[\frac{\frac{\partial P}{\partial s}}{\frac{\partial T}{\partial s}} \right]^2$$

$$- \frac{\partial P}{\partial s} \bigg|_v = \frac{\partial T}{\partial v} \bigg|_s$$

como:

$$B = - \left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_T - \frac{\left[\frac{\partial T}{\partial v} \right]_s^2}{\left[\frac{\partial T}{\partial s} \right]_v} = - \left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_T - \frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial s}{\partial T}$$

$$B = - \left[\frac{\partial P}{\partial v} \right] - \frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial s}{\partial v} = - \left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_T$$

portanto, a equação será:

$$\left[\frac{\partial s}{\partial T} \right]_v (dT)^2 + \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right] (dv)^2 > 0$$

assim:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T} > 0 \quad 2.3 \quad - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{V_{KT}} > 0 \quad 2.4$$

As equações 2.3 e 2.4 são as condições de estabilidade que garantem o princípio de mínima energia. No espaço E, S, V

teremos a seguinte superfície, mostrada na figura (2). O primeiro critério de estabilidade é sempre obedecido, pois C_v e T são positivos em condições normais. O segundo critério requer que a compressibilidade isotérmica do sistema seja positiva. Estes dois critérios de estabilidade são conhecidos como o Princípio de Le Châtelier o qual, pode ser resumido como: "Pelo critério de estabilidade um sistema tende a restabelecer o equilíbrio quando, por um método qualquer, for desviado do mesmo".

Figura (2): O estado de equilíbrio A num ponto de mínima energia E para S constante [8].

Qualquer parte de um sistema homogêneo, estará em equilíbrio com o restante do sistema, somente se sua equação fundamental satisfizer as inequações do critério de estabilidade. Entretanto, se esta equação de estado não satisfizer estas inequações, o sistema não poderá permanecer homogêneo, pois a

homogeneidade neste ponto implicaria em uma energia maior que a mínima para o sistema. A tendência à mínima energia do sistema fará com que este se torne heterogêneo, dividindo-se em duas ou mais fases.

Podemos usar, um outro tratamento para demonstrar o princípio de mínima energia, visto que a mudança da quantidade dependente E , foi expressa em termos de duas variáveis independentes S e V na equação 2.1, as quais não são convenientes para a manipulação experimental. Podemos eliminar esta dificuldade pela introdução de uma nova quantidade G , chamada de energia livre de Gibbs, a qual é definida como:

$$G = E + PV - TS \quad 2.5$$

diferenciando a equação 2.5 e substituindo na Equação 2.1, teremos:

$$dG = VdP - SdT \quad 2.6$$

onde a quantidade dependente G , é expressa em termos de duas variáveis dependentes P e T , as quais são controláveis num laboratório. Para um processo com temperatura e pressão constantes, a equação 2.6 mostra que sob condições de equilíbrio,

$$dG = 0 , \quad 2.7$$

sabendo que num processo espontâneo irreversível, $dS > 0$, teremos pela equação 2.5 com temperatura e pressão constante

$$dG < 0 , \quad 2.8$$

ou seja, a energia livre decresce e alcança um mínimo no equilíbrio.

2.1.2.2 - Regra de Fase de Gibbs

Suponha um sistema formado por c componentes distribuídos entre p fases homogêneas. Por extrapolação, de n para $n+1$, pode-se facilmente escrever a condição de equilíbrio para este sistema como sendo :

$$\begin{array}{rcl}
 T^{(1)} & = & T^{(2)} = \dots\dots\dots T^{(p)} \\
 p^{(1)} & = & p^{(2)} = \dots\dots\dots p^{(p)} \\
 \mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} = \dots\dots\dots \mu_1^{(p)} \\
 . & . & . \\
 . & . & . \\
 \mu^{(1)} & = & \mu^{(2)} = \dots\dots\dots \mu^{(p)} \\
 . & . & . \\
 \mu_c^{(1)} & = & \mu_c^{(2)} = \dots\dots\dots \mu_c^{(p)}
 \end{array}
 \qquad 2.9$$

ou seja, quando não existir qualquer tipo de membrana ou parede separando estas fases, a temperatura, pressão e potencial químico serão iguais em todas as fases no equilíbrio.

A composição média do sistema acima será definida por $c-1$ termos de concentração, visto que a concentração do último componente é igual ao restante. Portanto, para definir a composição de todas as p fases, será necessário $p(c-1)$ termos, em outras palavras, o número total de variáveis de concentração é igual a $p(c-1)$. A temperatura e pressão do sistema, as quais, são as mesmas para todas as fases no equilíbrio, contribuirá com mais duas variáveis, que serão consideradas em adição com a

concentração de termos. Na ausência de outras variáveis externas, temos $[p(c-1)+2]$ parâmetros para caracterizar o sistema. No equilíbrio, entretanto, as condições 2.9 fixam automaticamente $(p-1)c$ variáveis, conduzindo $p(c-1)+2-(p-1)c=c-p+2$ =número total de variáveis. Consequentemente, podemos dizer que no equilíbrio existirá somente:

$$f = c - p + 2 \quad 2.10$$

variáveis, que definem o estado de um sistema; f é chamado de grau de liberdade, ou seja, o número de variáveis de estados intensivos que podem ser independentemente variados sem mudar o número de fases.

2.1.3 - Sistemas Monocomponentes

Uma substância pura representa por definição um sistema monocomponente, no qual somente duas variáveis, pressão (P) e temperatura (T) são consideradas, isto porque a composição é fixa. O estudo das relações de equilíbrio no sistema monocomponente pode ser iniciado, considerando diagramas de temperatura - pressão - energia livre, tendo em vista o critério de energia livre enunciado nas equações 2.6 e 2.8. A equação de estado para um sistema monocomponente é :

$$G = G (P, T) \quad 2.11$$

no equilíbrio, esta equação é dada por:

$$dG = V dP - S dT$$

Integrando para um ponto $G(P_0, T_0)$ arbitrário sobre uma superfície

$$G = G(P, T),$$

$$G(P, T) = G(P_0, T_0) + \int_{P_0}^{P_1} V(P, T_0) dP - \int_{T_0}^{T_1} S(P, T) dT \quad 2.12$$

Na primeira integral, o volume molar V pode ser medido em função da pressão, podendo assim ser avaliado graficamente. A segunda integral também pode ser avaliada graficamente, pela variação da temperatura T com a capacidade calorífica a pressão constante, C_p . A qual é definida como,

$$C_p = (Q / T) \quad 2.13$$

Sabendo que,

$$dS = dQ / T \quad 2.14$$

Substituindo na 2.13, temos,

$$dS = C_p dT / T \quad 2.16$$

assim,

$$\int S dT = \iint C_p dT dT / T$$

Graficamente, a solução da função G na equação 2.12 produz uma superfície no espaço $G - T - P$, como mostrado na figura (3).

Esta superfície de energia livre existirá para cada fase - vapor, líquida e sólida - no sistema monocomponente, e a intersecção destas dão origem a uma região abaixo das superfícies na qual num intervalo de $T - P$ a fase é estável. Um diagrama mostrando esta região, num sistema monocomponente, é mostrado esquematicamente na figura (4).

Figura (3): Superfície esquemática no espaço $G - T - P$ [9].

Figura (4) : Esquema do diagrama $G - T - P$ para um sistema monocomponente, mostrando a porção da superfície de energia livre da fase sólida, líquida e vapor, sob a qual são representadas as condições de energia livre [9].

A intersecção de duas linhas neste diagrama produz uma região na qual, duas fases possuem igual energia livre e portanto podem assim coexistirem em equilíbrio. A intersecção das três linhas produz uma região de estabilidade das três fases e é chamado de ponto tríplice. Projetando estas linhas (CD, DE e PD) e pontos no plano T - P , um digrama de equilíbrio de fase pressão - temperatura é produzido (C'D', D'E' e P'D') , o qual é mostrado na figura (5).

Figura (5) : Diagrama de equilíbrio de fase T - P derivado do diagrama G - T - P da figura (4) [9].

Este diagrama consiste de :

1 - Três áreas, no interior das quais o sistema existe em equilíbrio como monofásico - sólido, líquido ou vapor.

2 - Três linhas, ao longo das quais duas fases coexistem em equilíbrio : a linha CD para sólido - vapor , PD para líquido - vapor e DE para sólido - líquido.

3 - O ponto D no qual todas três fases, sólido, líquido e vapor

coexistem em equilíbrio.

Regiões no interior dos diagramas de fase, podem ser descritas como bivariantes se uma fase estiver presente, univariante se duas fases estiverem presentes e invariante se forem três fases. Portanto, o ponto triplice do sistema monocomponente produzirá uma situação invariante,teremos então,pela regra de fase, dada pela equação 2.10:

$$f = c - p + 2 = 1 - 3 + 2 = 0,$$

assim,o sistema representado pelo ponto D não tem graus de liberdade e é chamado de invariante. No ponto X da figura (5), existe somente uma fase em equilíbrio e,como existe neste sistema somente um componente, aplicando a regra de fase, teremos:

$$f = 1 - 1 + 2 = 2,$$

ou seja,precisamos de duas variáveis para definir completamente este sistema representado pelo ponto X, que são neste caso temperatura e pressão representando assim, um sistema bivariante. Em qualquer ponto das curvas CD, DP ou DE com excessão o ponto D, teremos duas fases coexistindo em equilíbrio, portanto:

$$f = 1 - 2 + 2 = 1$$

assim, neste sistema representado por pontos sobre as curvas de fases, são univariantes e somente uma variável, temperatura ou pressão é suficiente para defini-los completamente.

2.1.4 - Sistemas Binários

Em um sistema binário existem dois componentes e três variáveis termodinâmicas; temperatura, pressão e composição variável. Portanto, um completo diagrama de equilíbrio é uma figura tridimensional, com variáveis $T - P - X$ conforme figura (6).

Figura (6) : Diagrama esquemático da $T - P - X$ para um sistema simples com dois componentes a baixa pressão [9].

Entretanto, o uso de figuras tridimensionais é inconveniente para sistemas mais complexos devido a dificuldade em representá-los. O diagrama portanto, é usualmente tratado como bidimensional, deixando uma das variáveis constantes, mais frequentemente a pressão; os diagramas são apresentados em secções isobáricas que são projeções dos diagramas tridimensionais. Na figura (6), o ponto a e b tornam-se a linha ab ; a linha torna-se superfície, a linha ae e bf torna-se a superfície $abfe$; e a área torna-se volume, as áreas gae (região sólida para o componente A) e

hbf(região sólida para o componente B) tornam-se o volume sobre as duas superfícies abhg e abfe.

Podemos classificar os diagramas de fase dos sistemas binários em:

a) Insolubilidade total na fase sólida

Considerando o caso de duas substâncias puras, A e B, as quais são completamente solúveis entre si no estado líquido, mas são totalmente insolúveis uma na outra, no estado sólido. O diagrama de fase ou equilíbrio deste sistema binário A e B é dado pela figura (7).

Notamos que, para altas temperaturas existe uma solução líquida monofásica. Supondo que, temos uma mistura contendo X% de B, se iniciarmos o resfriamento deste líquido, no ponto S da curva AE começará a solidificação, aparecendo um cristal do sólido A puro, em equilíbrio com a solução líquida. Com o aparecimento do cristal, a solução líquida terá maior concentração do componente B. Isto significa que o crescimento contínuo do cristal A fará com que a composição do líquido continue seguindo a curva AE até o ponto E. O ponto E representa a menor temperatura que a solução líquida pode existir, e abaixo desta temperatura, a solução líquida se solidificará, formando uma mistura do sólido A e B, chamada de mistura eutética e, conseqüentemente o ponto E é conhecido como ponto eutético, originado da palavra "eutektos" significando "fácil fusão" ou seja, neste ponto teremos uma composição de menor ponto de fusão. Uma reação eutética consiste na separação de duas diferentes soluções sólidas de uma ou mais fase líquida:

Figura (7) : Diagrama de fase binário para sólidos insolúveis [10].

No final do processo, contendo X por cento de B, teremos um sólido de A puro mais mistura eutética de A e B. Para a concentração Y por cento de B, teremos analogamente a mistura eutética mais um sólido de B puro.

A linha do diagrama de fase AEB é chamada de "liquidus" e a linha CED é chamada de "solidus".

Aplicando a regra de fase para este sistema, teremos $f=2$, para qualquer ponto acima da linha "liquidus" (sistema univariante, a temperatura não pode ser alterada sem produzir mudanças na composição); $f=1$, entre a linha "liquidus" e "solidus" (sistema univariante), $f=0$, no ponto eutético E (sistema invariante, com valores fixos de temperatura e composição).

b) Solubilidade total nas fases sólida - líquida

Para um sistema binário, onde existe uma solubilidade total dos componentes, um diagrama de fase possível é mostrado na figura (8),

Figura (8) : Diagrama de fase com solubilidade completa [9].

Uma solução líquida contendo X por cento de B , começará a solidificar-se a uma temperatura T_1 . Nesta temperatura, o líquido de composição X^o estará em equilíbrio com a solução sólida de composição X_1^s , assim o sólido obtido nessas condições, possui primeiramente composição X_1^s . Abaixando a temperatura, o líquido altera sua composição ao longo da linha "liquidus", tornando-se cada vez mais rico em B . A cada novo aumento da forma sólida rica em A , a composição passa para um novo valor de equilíbrio. Na temperatura T_2 , todo líquido permanecerá com uma composição X_2^L e todo sólido formado com X_2^s . Este processo continua até a temperatura T_3 , onde a composição do sólido é X^o e a solidificação é completa. Subsequentemente, o abaixamento da temperatura não causará mudança de fase e o sólido permanecerá com composição X^o .

A quantidade de fase sólida ou líquida pode ser

determinada pelas seguintes equações :

$$\frac{W^s}{W^o} = \frac{X_2^L - X^o}{X_2^L - X_2^s} \quad \text{e} \quad \frac{W^L}{W^o} = \frac{X^o - X_2^s}{X_2^L - X_2^s} \quad 2.26$$

as quais são chamadas de Regra da Alavanca, porque são as condições de equilíbrio mecânico ; W^s e W^L são os pesos da fase sólida e líquida, respectivamente.

c) Solubilidade sólida parcial

É mais comum encontrar sólidos que são parcialmente solúveis um em outro, do que totalmente solúveis ou totalmente insolúveis. Um diagrama de fase para o sistema binário mostrando parcial solubilidade é mostrado na figura (9a). A linha "liquidus" é a AEB e a "solidus" a CEB. As linhas FC e GD são linhas "solvus" e denotam o limite máximo de solubilidade de B em A e de A em B respectivamente. Usamos as letras α e β para identificar as duas soluções sólidas formadas. Considerando a solidificação de três composições neste sistema, para a mistura (1) a solidificação começa na temperatura T_1 com uma formação da solução sólida β com composição O. Continuando a resfriar, a composição do líquido varia ao longo da curva "liquidus" BE, até o ponto E e a composição da solução sólida β varia de acordo com a linha "solidus" OD, até o ponto D. Quando o ponto eutético é alcançado, teremos uma solução sólida de composição β e uma mistura eutética de duas soluções sólidas saturadas, α de composição C e β de composição D. No ponto P teremos, com o abaixamento da temperatura, solução sólida α com composição q em equilíbrio com solução sólida β de composição r.

Figura (9a e 9b) : Diagrama de fase para solubilidade sólida parcial com eutético [11].

Na mistura (2), a solidificação de uma solução líquida se processará da mesma maneira que para o diagrama de solubilidade sólida total e quando a solidificação for completada, resultará em uma solução sólida α .

No caso da mistura (3), quando a solução líquida é resfriada dá origem a uma solução sólida α , a qual permanecerá inalterada até a temperatura T_2 . Nesta temperatura, a linha de composição encontra a "solvus" e a solução sólida está completamente saturada de B. Abaixo de T_2 , o limite de solubilidade é excedido e o excesso do componente B é rejeitado da solução A na forma de precipitado. Na temperatura T_3 a composição é de sólidos α com composição q e precipitados de partículas β de composição r. A segunda fase, β pode ter precipitado com cristais β em torno da fase α , conforme figura(9b).

2.1.4.1 - Fusão Congruente e Incongruente

Dois componentes de um sistema binário podem combinar-se para formarem um ou mais compostos. Os compostos podem possuir um definido ponto congruente de fusão. Na figura (10), temos um diagrama de fase para duas substâncias A e B. O abaixamento de temperatura do lado direito e esquerdo do ponto eutético, produzirá uma solução sólida pura B e A, respectivamente. A figura (11), indica duas possibilidades para se formar uma solução sólida pura γ :

1 - O fundente de composição X_m , conduz diretamente e quantitativamente ao sólido γ . Este processo, embora nos leva ao uso de altas temperaturas, T_m , tem a vantagem de que problemas de transporte por diferentes fundentes e composições são evitadas.

2- Qualquer fundente com uma composição entre as duas concentrações eutéticas podem ser parcialmente convertido para γ , mais especificamente quando $X_{e1} < X(l) < X_{e2}$. Quanto maior este desvio, menor a temperatura de solidificação.

O composto que se decompõe em componentes antes que seu ponto de fusão seja alcançado, é dito que funde-se incongruentemente. A figura (12), representa um sistema no qual um composto intermediário funde-se incongruentemente. A solução sólida γ inicia sua fusão separando-se numa solução líquida com X_p e num sólido B mais ou menos puro. Neste diagrama podemos obter γ puro de duas maneiras :

1- Solução líquida de composição entre X_p e B, conduz a uma reação peritética para γ , ou seja,

não sendo assim muito prático, pois δ forma-se na interfase entre α e L. Em princípio, sob condições aproximadamente estáticas o fundente de X pode ser convertido em δ .

Figura (10): Diagrama de fase com fase intermediária [11].

Figura (11): Composto com fusão congruente (composição X_m) em um diagrama binário com dois eutéticos [11].

dimensões e não pode ser representado graficamente, assim nós fixamos uma variável que geralmente é a pressão e assim, um sistema tridimensional representará um diagrama de fase ternário (isobárico), sendo usual representar a temperatura verticalmente (eixo-z) e as composições horizontalmente. Semelhantes diagramas tridimensionais, com completa solubilidade na fase líquida a uma temperatura T e uma completa solubilidade na fase sólida a baixa temperatura T é mostrado esquematicamente na figura (13). Convencionalmente, os diagramas de fase ternários bidimensionais são uma projeção da figura tridimensional abaixo do eixo T ou projeções de cortes isotérmicos. A figura (13), ilustra a intersecção do plano isotérmico T_1 com as superfícies "solidus" e "liquidus". As linhas resultantes sólidas e líquidas (para T_1) são então projetadas sobre a base, como mostra a figura (14).

Portanto, podemos representar um diagrama de fase ternário por um triângulo equilátero, com pressão e temperatura constantes, como ilustrado na figura (15), na qual temos que:

- 1- Cada vértice representa 100% do respectivo componente e o lado oposto 0%,
- 2- Os pontos sobre as linhas paralelas a um dos lados representam a composição com concentração constante de um componente no vértice oposto,
- 3- Os pontos sobre as linhas que dividem um vértice representam composições com razões fixas dos outros dois componentes,
- 4- Para encontrar a porcentagem de A, B e C no ponto X, traçamos uma reta paralela aos lados de A, B e C passando por X e obtemos a

composição.

Figura (13): Diagrama de fase tridimensional de um hipotético sistema ternário A-B-C, com $T_{m_A} > T_l > T_{m_C} > T_{m_B}$ [11].

O ponto X, por exemplo, representa uma composição de 45% A, 20% B e 35% C e Y representa 15% A, 15% B e 70% C.

Com uma apropriada construção, as coordenadas de um ponto no interior do diagrama de fase podem ser determinadas de qualquer um dos lados, por exemplo, na figura (15), as linhas XE e XF estão paralelas aos lados BC e AB, respectivamente. O comprimento CE representa a porcentagem de A(45%) na composição X, o comprimento AF a porcentagem de C(35%) e o comprimento FE a porcentagem de B(20%). A leitura pelos lados BC e AB é similar.

Figura (14): Secção isotérmica a temperatura T_1 do diagrama da figura (14) [11].

Figura (15): Representação da composição em um sistema ternário por meio das coordenadas triangulares [12].

Para se aplicar a regra das fases em relação aos sistemas ternários, consideramos $c=3$ e portanto, o número máximo de fases existentes simultaneamente num dado momento(sendo a pressão constante) nos sólidos ternários é igual a 4 (equilíbrio invariante):

$$f = c - p + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$$

Nos sólidos ternários pode haver também a cristalização de uma eutética ternária ,

que se desenvolve em uma temperatura constante. Se considerarmos que o sistema é constituído por três componentes A,B e C solúveis no estado líquido e insolúveis no sólido, o processo de cristalização no intervalo de temperaturas, começará pela separação de um dos componentes (por exemplo A) e depois de dois componentes, ou seja, uma eutética binária, a qual se dá também num intervalo de temperatura. À temperatura constante pode haver apenas a cristalização, em conjunto dos três componentes (sob a forma de uma eutética ternária).

Os sistemas ternários podem classificar-se segundo os mesmos critérios de solubilidade que se aplicam no caso dos sistemas binários, evidentemente o número de diagramas dos sistemas ternários de diferentes tipos é grande e sai fora do âmbito deste trabalho. Por esta razão, limitaremos apenas a uma análise geral dos processos de cristalização que se desenvolvem em sistemas ternários, sem e com soluções sólidas.

Para o primeiro caso, suponhamos que três componentes são insolúveis no estado sólido e não formam compostos químicos.

Cada um dos pares possíveis de se formarem pelos componentes A , B e C representa um sistema de eutética binária, enquanto que todos os componentes juntos formam um sistema de eutética ternária. A figura (16), representa o desenvolvimento de um diagrama deste tipo ao passo que a figura (17), é a sua representação esquemática tridimensional.

Figura(16) : Diagrama de estado de um sistema ternário com uma eutética ternária. Representação bidimensional [13].

Na figura (16), o segmento E_1A é a projeção da linha "liquidus" do sistema binário AB no momento em que, do líquido, ocorre a separação dos cristais do componente A . O segmento E_2A é a projeção da linha "liquidus" do sistema binário AC no momento em que fica separado o mesmo componente A.

Figura (17): Diagrama de estado de um sistema ternário com eutética ternária. Representação tridimensional [13].

O ponto E_1 , é a projeção do ponto eutético no sistema binário AB , correspondendo a linha E_1E à variação da posição do ponto de eutética binária $A+B$ em função da ação do terceiro componente, o mesmo ocorrendo com a linha E_2E , em relação à eutética $A+C$. Portanto, se for as linhas E_1A e E_2A , onde ficam separados o sólido A , a cristalização começará em todos compostos cuja concentração fique dentro dos limites da superfície E_1AE_3E na figura (17), a qual é chamada de superfície de "liquidus" da cristalização primária do sólido A . A superfície BE_1EE_2 é a projeção de "liquidus" da cristalização primária dos B e, a CE_2EE_3 se atribui à cristalização primária C .

No segundo caso, cujos componentes formam soluções sólidas, a representação gráfica é ainda mais complicada. Para simplificá-los, são utilizados secções horizontais e verticais dos modelos tridimensionais. Neste caso, o objeto de estudo é somente uma parte do sistema total onde todos compostos estão

numa determinada temperatura(secções horizontais, ou seja, isotérmicas) ou um certo número de compostos a diferentes temperaturas(secções verticais).

Suponhamos um corte no diagrama da figura (17), no plano horizontal que fica acima do vértice C e da eutética binária E_1 e abaixo dos vértices A e B, ou seja, um plano que corta a superfície "liquidus", onde ocorre a separação dos sólidos A e B. O diagrama horizontal resultante é mostrado na figura (18), o qual terá uma região da fase líquida L e duas regiões bifásicas: A+L e B+L. A secção isotérmica possibilita estabelecer as fases que existem à uma dada temperatura. Na região bifásica, a composição das duas fases é determinada pela regra da alavanca.

As secções verticais são secções paralelas ao lado do triângulo (com um dos componentes constantes) ou que passam através do vértice (relação constante dos dois componentes). A figura (19), é uma secção paralela ao lado AB da figura (17), com o componente C constante.

Figura (18) : Secção isotérmica horizontal do sistema ternário representado na figura (17) [13].

Figura (19) : Seção vertical (paralela ao lado AB) do sistema ternário representado na figura (17) [13].

2.1.5.1 - Diagrama de Equilíbrio de Fase no Sistema Y_2O_3 -BaO-CuO

O sistema Y_2O_3 - BaO - CuO, foi estudado a 950 C em ar [14] e a pressão parcial de oxigênio foi mantida constante.

Primeiramente, discutiremos os sistemas binários seguido por uma descrição da química do composto ternário.

a) O sistema BaO - Y_2O_3

O diagrama de fase do sistema BaO - Y_2O_3 acima de 1200 C foi discutido por Lobato e outros em 1972 [15], mostrando que o composto BaY_2O_4 é estável até 1400 C e o $Ba_3Y_4O_{13}$ funde-se congruentemente a 2160 C. Um estudo em temperaturas mais baixas, 900 a 1300 C, foi realizado por Kwestroo e outros em 1974 [16], mostrando a existência de um outro composto meta estável, com composição $Ba_2Y_2O_{11}$, o qual se transformava a aproximadamente 1000 C em outros compostos, $Ba_4Y_2O_7$ e $Ba_3Y_4O_{13}$. O composto monofásico $Ba_4Y_2O_7$ foi obtido a 1000 C partindo do $BaCO_3$ com um

tempo de reação de aproximadamente 10 horas, devido a estabilidade de BaCO_3 . A quantidade de carbono encontrado neste composto foi de aproximadamente 1% em peso. Isto implica que $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$ é um oxicarbonato, com composição de $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7 \cdot \text{CO}_2$ tendo uma célula unitária tetragonal, com $a = 4,36 \text{ \AA}$ e $c = 28,62 \text{ \AA}$. Apparently, o mesmo ocorre com o $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ que teria possivelmente a composição $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{ CO}_2$. A figura (20), mostra este diagrama de fase, após Jan-Olof Anderson [17].

Figura (20) : Diagrama de fase do sistema $\text{BaO} - 1/2 \text{Y}_2\text{O}_3$ [14].

b) O sistema $Y_2O_3 - CuO$

Um preliminar diagrama de fase do sistema $Y_2O_3 - CuO$, foi apresentado recentemente por Roth e outros [14], embora o composto $Y_2Cu_2O_5$, ortorrômbico, $Pna2_1$, $a = 10,799$, $b = 3,496$ e $c = 12,456$ Å, foi descrito por Arjomand em 1975 [18], o qual também descreveu a preparação de $YCuO_3$ a 800 C sob 400 Atm de oxigênio por 40 horas. O composto $YCuO_2$ foi preparado por Ishisuro e outros em 1983 [19], aquecendo $Y_2Cu_2O_5$ a 1100 C em fluxo de N_2 e ar, com uma pressão parcial de oxigênio de 10^{-4} Atm. Este composto aparentemente funde-se incongruientemente entre 1100 C e 1150 C. Um diagrama de fase preliminar deste sistema é mostrado na figura (21).

Figura (21) : Diagrama de fase preliminar do sistema $1/2Y_2O_3 - CuO_x$ [14].

c) O sistema BaO - CuO

A princípio, nenhum diagrama de fase completo deste sistema foi publicado, mas o composto BaCuO_2 é bem conhecido [18,20,21], sendo cúbico, $I432$, $a = 18,285 \text{ \AA}$. Arjomand e Machin [18], prepararam a fase rotulada como $\text{BaCuO}_{2,5}$ com algum excesso de BaCO_3 . O composto BaCu_2O_2 também foi sintetizado [22], mas aparentemente não é estável em atmosfera de ar. As fases Ba_2CuO_3 e Ba_3CuO_4 foram preparadas por Frase e outros [23], mas descritas como higroscópicas. O composto Ba_2CuO_3 decompõe-se acima de 850°C [23] e funde-se parcialmente a 950°C [14].

Um resultado preliminar do sistema $\text{BaO} - \text{CuO}_x$ em ar foi realizado por Roth [14], e resumido na figura (22). O BaCuO_2 funde-se entre 1000 e 1010°C , provavelmente incongruente. O eutético entre BaCuO_2 e CuO ocorre a aproximadamente 900°C com 60% de CuO .

É possível produzir $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3+x}$ monofásico, misturando BaO_2 e CuO em razões apropriadas a 900°C , preferencialmente em oxigênio. Temperaturas maiores não podem ser usadas devido a sua instabilidade acima de 950°C . Quando resfriado lentamente até a temperatura ambiente, a quantidade total de oxigênio é 3,3, cristalizando-se com célula unitária ortorrômbica, grupo espacial 71, Immm , com $a = 4,0969 \text{ \AA}$, $b = 3,9038 \text{ \AA}$ e $c = 12,9441 \text{ \AA}$. O composto $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_{8+x}$ com excesso de Cu pode ser produzido a partir de BaO_2 em temperaturas até 800°C em atmosfera de oxigênio, acima desta temperatura decompõe-se em BaCuO_2 e CuO . O composto $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_{8+x}$ é formado na preparação do composto ternário $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$.

Figura (22) : Diagrama de fase do sistema BaO - CuO_x em ar [14].

d) O sistema ternário Y₂O₃ - BaO - CuO

Muitas composições foram preparadas neste sistema ternário para estudar seu diagrama de fase.

O composto Y₂BaCuO₅ foi sintetizado por Michel [24], e posteriormente estudos de difração de Raios - X foi realizado por Andreeta e outros [25], no composto Tm₂BaCuO₅ isoestrutural com Y₂BaCuO₅. Este composto, "2:1:1", possui uma célula unitária ortorrômbica, grupo espacial 62, Pbnm, com $a = 7,079(8) \text{ \AA}$, $b = 12,09(1) \text{ \AA}$ e $c = 5,633(2) \text{ \AA}$. O composto 2:1:1 foi preparado partindo-se de Tm₂O₃ ou Y₂O₃, BaCO₃ e CuO, aquecendo de 900 a 1000°C. Em temperaturas acima de 1300 C, o Y₂BaCuO₅ decompõe-se em BaCu₂O₂, Cu₂O, Y₂O₃ e BaY₂O₄.

O composto YBa₂Cu₃O₇ foi identificado como

supercondutor, com uma T_c de aproximadamente 90 K por Cava [26]. O composto 1:2:3 possui à baixa temperatura, uma célula unitária ortorrômbica, grupo espacial 47, Pmmm, e uma modificação tetragonal a alta temperatura, grupo espacial 123, P4/mmm. Esta transição do tipo ordem-desordem, envolvendo oxigênios e vacâncias, ocorre em aproximadamente 750 °C. A estrutura tetragonal e ortorrômbica é o efeito da estequiometria de oxigênio foi estudado por Jorgensen e outros [27,28,29]. Quando iniciado por hidróxido, peróxido ou nitrato de bário, o composto monofásico 1:2:3 é obtido aquecendo a 900 °C por somente duas horas, mas quando se inicia por BaCO₃, oxalatos co-precipitados ou outros carbonatos, maior tempo de reação é necessário, devido a baixa reatividade do BaCO₃. Medidas de difração de Raios-X indicam que 1:2:3 decompõe-se parcialmente em Ba₃Cu₅O_{8+x} e Y₂O₃. Ba(NO₃)₂ ou BaO₂, CuO e Y₂O₃ ou com a mistura de 1:2:3 e BaO₂ em razões apropriadas, aquecendo a 950 °C em ar por poucas horas. Entretanto, iniciando com BaCO₃ não foi detectado sua formação [16]. O composto 1:4:3 não é supercondutor [16], possui uma célula unitária pseudo-cúbica com $a = 8,069 \text{ \AA}$ ou tetragonal, grupo espacial 123, P4/mmm, com $a = 8,069$, $b = 4,0345$ e $c = 4,0345 \text{ \AA}$ e $c/a = 0,5$.

O composto monofásico Y₃Ba₈Cu₅O_{17.5+x} foi obtido aquecendo a mistura de BaCO₃, CuO e Y₂O₃ entre 950 °C e 1050 °C por muitas horas. O uso de BaO₂ substituindo o carbonato, resultou em amostras contendo parte de 3:8:5, grande quantidade de 1:4:3 e Ba₃Y₄O₉ como fase secundária. O composto 3:8:5 possui uma célula unitária tetragonal, grupo espacial 123, P4/mmm, com $a = 5,7875$ e $c = 8,0141 \text{ \AA}$ [16].

O composto 1:5:2 foi preparado, iniciando a reação com BaO₂, Ba(NO₃)₂ ou BaCO₃ a 950 °C. O composto 1:5:2 possui uma

célula unitária ortorrômbica com $a = 4,030$, $b = 4,090$ e $c = 21,60$ Å , o grupo espacial possivelmente é Immm (71) [16].

Nas figuras (23) e (24) é apresentado o diagrama de fase preliminar deste sistema.

Figura (23) : Diagrama de fase do sistema $Y_2O_3 - BaO - CuO$ a $950^\circ C$ [30].

Figura (24) : Dados preliminares do sistema $\text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}_x$ com as temperaturas listadas [14].

2.2 - REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO E SINTERIZAÇÃO

2.2.1 - Introdução

O processo clássico de fabricação de cerâmicas pode ser visto na figura(25), consistindo de três estágios e duas operações de transformação, as quais levam o material de um estágio para o próximo [31].

Figura(25) : Processamento de cerâmica tradicional [32].

O material cerâmico inicia-se como um pó, para o qual é dada uma forma(conformação ou pastilhamento), tornando-se um compactado de partículas, usualmente conhecido como "corpo verde"

(denominado neste trabalho de corpo não sinterizado). O corpo não sinterizado é então conformado em um produto denso por aquecimento [31].

Os fatores mais críticos que afetam o pastilhamento(ou conformação) é o material inicial e sua preparação - dimensões e distribuição das partículas do material inicial [31].

Durante o processo de aquecimento, uma suficiente mobilidade atômica é desenvolvida no sólido para permitir reações químicas, crescimento de grãos e sinterização . A sinterização consiste em permitir o aparecimento de uma força de tensão superficial para consolidar o material e reduzir a porosidade [31].

As propriedades do produto final, o qual em muitos casos é um material policristalino, são dependentes de outros parâmetros, como indicado na figura (26).

Figura(26): Propriedades dos produtos cerâmicos [32].

As propriedades intrínsecas do produto final são definidas pela escolha do material inicial a ser usado. Subsequentemente, qualquer controle sobre as propriedades do produto final pode somente ser obtido pelo controle da microestrutura, regulado pelos diferentes estágios e operações de transformação no processamento da cerâmica [31].

2.2.2 - Reação no Estado Sólido

Uma reação química no estado sólido, do ponto de vista clássico, ocorre quando um transporte local de matéria é observado [33].

Se reagentes são colocados juntos em um sistema fechado, com pressão e temperatura constantes, a reação será espontânea se a energia livre de Gibbs do sistema diminuir.

O transporte de matéria no estado sólido, e a reatividade dos sólidos são dependentes da mobilidade de uma partícula individual na rede. Entretanto, este transporte de massa é diretamente dependente do desvio de um ordenamento cristalino ideal, ou seja, quanto maior o desordenamento atômico, maior será o coeficiente de transporte [33]. Existe grande número de variáveis que podem influenciar a taxa de reação no estado sólido, como por exemplo, dimensão e distribuição dos grãos, densidade de empacotamento, porosidade, área de contato entre os reagentes, pressão de vapor dos reagentes, etc [34].

Portanto, para ocorrer mudança na microestrutura ou reações químicas na fase condensada, é essencial a existência de mobilidade atômica. Existem vários mecanismos possíveis de difusão atômica, figura (27), pelos quais os átomos podem se mover de uma posição para outra, a saber:

1- Mecanismo de vacâncias : Alguns sítios da rede podem estar vacante e o átomo circundando a vacância, pode então deslocar-se para a vacância. Assim, com sucessivos movimentos atômicos a vacância migra através da rede. A mobilidade por meio deste mecanismo é provavelmente o processo mais comum de movimento atômico, figura (27.d)

2- Mecanismo intersticial : Alguns átomos podem ocupar posições intersticiais. Um átomo intersticial pode mover-se para completar uma outra posição intersticial(mecanismo direto) ou pelo "empurramento" de um átomo vizinho de seu sítio para uma posição intersticial, tomando assim seu lugar(mecanismo indireto ou "interstitialy"),figura (27.c).

3- Mecanismo de troca e anel : Um par de átomos vizinhos podem simplesmente trocar de lugar, ou anel de átomos vizinhos podem executar uma rotação na qual cada átomo gira e ocupa a posição do átomo vizinho. O mecanismo de troca não é energeticamente provável porque exige uma alta energia de ativação, já o mecanismo do anel é possível pois apresenta uma energia de ativação pequena, figuras (27.a e 27.b),respectivamente.

Figura (27) : Mecanismos de difusão atômica : a) troca, b) rotação do anel, c) intersticial, d) vacâncias [31].

Na escala microscópica,o efeito da mobilidade atômica e difusão é ilustrado na figura (28). Se dois componentes miscíveis são colocados juntos, existe uma mistura gradual até a estrutura de equilíbrio ser alcançada na qual, existirá uma distribuição

uniforme de A e B. A taxa de obtenção deste estado final dependerá da taxa de difusão dos átomos individuais. Igualmente, se um novo composto for formado entre A e B, o prosseguimento da reação requer que o material difunda-se através da camada intermediária. A taxa de reação é limitada pela velocidade do processo de difusão. Assim como a taxa na qual a uniformidade da composição foi obtida e a reação no estado sólido procedida, muitos outros processos são influenciados pelas propriedades de difusão.

Figura (28): Processo de difusão, do ponto de vista macroscópico, para formar um novo composto AB [31].

2.2.3 - O Processo de Sinterização

O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios, a saber:

a-Estágio inicial, onde ocorre o crescimento do "pescoço" entre as partículas.

b- Estágio intermediário, no qual é iniciado o crescimento dos grãos; a porosidade é uma rede de falsos canais

interconectados ao longo das bordas dos grãos . Praticamente todo processo de densificação ocorre durante este estágio.

c- Estágio final, os poros existem como entidades isoladas, localizadas nos cantos dos grãos ou totalmente cercado por grãos, como resultado do movimento dos contornos de grãos.

Sinterização, neste estudo é definido como o uso do calor para transformar o pó cerâmico em um denso sólido policristalino. Técnicas especializadas de densificação como pressão a quente, pressão isostática a quente e outras, não são objetivos deste estudo, portanto trataremos somente de sinterização no estado sólido, com um breve comentário sobre conformação a seco.

A força impulsora para sinterização origina-se de uma redução do excesso de energia livre da superfície e interface de um material compactado [32]. Em uma alta temperatura ,o material é transportado de regiões com alto potencial químico para aquelas de baixo potencial. Este transporte pode ser realizado por diferentes mecanismos (figura (29)), os quais podem agir simultaneamente [31]. Destes diferentes mecanismos, enumerados na figura (29) e tabela II, somente dois influem na densificação, a saber: difusão de contornos e de redes (indicado como 4,5 e 6 respectivamente) [31].

Os outros mecanismos resultam na redução da energia livre do sistema devido a redução da área superficial. Se um produto denso for desejado, temos que facilitar os mecanismos de densificação e inibir os outros [33]. Isto pode ser realizado escolhendo uma apropriada combinação de variáveis como temperatura, tempo, dimensões de partículas e composição química (incluindo o uso de aditivos e atmosfera controlada).

Figura(29) : Mecanismos de transporte de matéria durante estágios iniciais de sinterização [34].

Tabela II- Caminhos alternativos para o transporte de matéria durante o estágio inicial de sinterização [31].

Número	Mecanismo	Via transporte	Origem matéria	Depósito matéria
1		difusão superf	superfície	pescoço
2		difusão redes	superfície	pescoço
3		transp. vapor	superfície	pescoço
4		dif. contorno	contornos grãos	pescoço
5		difusão redes	contornos grãos	pescoço
6		difusão redes	deslocações	pescoço

Outro fator importante na sinterização do material

cerâmico é a conformação. Quando um material em forma de pó é colocado dentro de um molde e prensado, a pressão não é uniformemente transmitida ao longo do material (figura(30)), mas depende diretamente do molde empregado [35]. A principal causa desta variação na distribuição da tensão é o atrito com a parede do molde, o qual está relacionado com a característica do pó, do estado de compactação e da condição interfacial entre o pó e a parede [36]. O atrito com a parede restringe o fluxo da compactação e provoca um gradiente de pressão e consequentemente, um gradiente na densidade através do material compactado [35]. Este processo está ilustrado na figura (30).

Figura (30): Variação da pressão dentro de um material compactado em um molde cilíndrico [37].

Para minimizar estas variações, lubrificantes podem ser aplicados nas paredes antes do enchimento do molde [37].

Na escala atômica ou microscópica, a força impulsora para a sinterização combina-se com esta diferença de pressão produzindo movimentos nos contornos, que podem resultar em um crescimento de grãos ou eliminação dos poros. Os contornos de grãos entre duas partículas de diferentes raios tornam-se

curvados e tendem a movimentar-se em direção à partícula menor. Enquanto o pescoço for inferior ao diâmetro da partícula menor, o contorno não poderá se mover para fora do pescoço, porque isto necessitaria de um aumento líquido de sua área e assim, uma elevação de sua energia interfacial [38]. Uma vez que a dimensão crítica do pescoço é atingida, o contorno supera esta barreira, tornando-se móvel. Isto é ilustrado na figuras (31) e (32).

Figura (31): Mecanismo qualitativo do crescimento de grãos em um compactado poroso: a) partículas com pequenas diferenças na dimensão, em contato ; b) crescimento do pescoço entre o contato das partículas; c) migração dos contornos de grãos fora do plano de contato, d) crescimento do grão [39].

A taxa de crescimento do pescoço é dependente principalmente do raio da partícula menor, e a distribuição resultante da dimensão da partícula é diminuída em relação a inicial [32]. Como uma consequência do processo de movimento dos grãos, os poros podem também crescer em dimensão (sem necessariamente mudar o volume) por união, como ilustrado na figura (33).

Figura (32) : Diagrama ilustrando o crescimento de grãos num aglomerado de partículas por difusão superficial. As setas indicam a direção do movimento [39].

Figura (33): Aglomeração de poros durante o crescimento de grãos [38].

A curvatura da superfície de um poro circundado por grãos depende do valor do ângulo da interface do contorno de grão com o poro e do número de grãos circundados (figura (33)). A curvatura de uma superfície entre o poro e os grãos estabelecerá uma força impulsora para o movimento do contorno.

Figura (34): Efeito do número de grãos sobre a superfície de curvatura dos poros [40].

Kingery e Francois [41], usando um modelo geométrico para os poros e grãos, calcularam a relação entre a razão dimensão do poro/ dimensão do grão e do ângulo de um poro plano/interface do grão. Estabelecendo assim duas regiões, uma do crescimento dos poros e outra onde eles diminuíam. Assim como, para um material monofásico o ângulo é pré-determinado, a relevância da razão dimensão do poro/ dimensão do grão torna-se evidente se um produto final denso for obtido.

Outro aspecto muito importante de densificação é a interação dos poros com os contornos de grãos. Para a taxa de densificação ser razoável, os contornos e superfícies porosas tem que permanecerem próximas [32].

Em um tratamento analítico da sinterização, assume-se que o corpo não sinterizado é fisicamente uniforme na

distribuição de seus componentes, incluindo porosidades [32]. Entretanto, muitos produtos sinterizados são não homogêneos quando formados no corpo não sinterizado [42]. Como uma consequência desta variação local, um corpo obtido pelo processo descrito acima possui simultaneamente diferentes composições, em diferentes regiões. Isto gera um problema complexo, conduzindo-nos a duas possíveis soluções :

- a) produzir um corpo não sinterizado uniforme ou
- b) estabelecer limites de variações que podem ser toleradas [42].

2.3- ESTRUTURA CRISTALINA E PROPRIEDADES DO SISTEMA Tr-Ba-Cu-O

(Tr = Y ou Tm)

2.3.1- Introdução

A estrutura cristalina do sistema óxido Tr Ba₂ Cu₃ O_{7-x} é do tipo perovskite a qual, está diretamente relacionada com as propriedades de transporte destes materiais.

A propriedade mais importante destes materiais é a de se tornarem supercondutores em uma temperatura de aproximadamente 90 K. Esta propriedade, neste composto 1:2:3 em função da quantidade de oxigênio, tem sido extensivamente estudada [43,44].

Os supercondutores 1:2:3 possuem uma transição de fase estrutural reversível, a qual é ortorrômbica à baixa temperatura (supercondutora) com $x < 0,5$ e tetragonal em altas temperaturas, acima de 700 C (não supercondutora) com $x > 0,5$ [45]. Esta transição foi encontrada como sendo do tipo ordem - desordem [45,55] e é devido as vacâncias de oxigênios ordenadas ao longo de um dos eixos da célula unitária [46].

2.3.2 - Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina do sistema Tr - Ba - Cu - O foi identificada como sendo do tipo perovskite ABO₃, onde os átomos de Tr ou Ba ocupam as bordas do cubo (A), os "átomos de O o centro de cada face e os átomos de Cu o centro do cubo (B) [26,47,48].

A fase no sistema Tr - Ba - Cu - O responsável pela supercondutividade [49] no intervalo de 90 a 92 K foi identificada como tendo uma estequiometria YBa₂Cu₃O_{7-x} e sua

estrutura cristalina determinada por raios-X e difração de neutrons [47,50,51,52]. A fórmula estequiométrica ideal na qual, as propriedades supercondutoras são maximizadas com $x = 0$, sendo que sua estrutura perovskite básica é mantida para um intervalo de $7,0 \geq x \geq 6,0$. Entretanto, este sistema possui uma transição de fase estrutural de tetragonal para ortorrômbica a qual, está associada com o ordenamento das vacâncias de oxigênio no plano basal [53,54], podendo ser induzida por mudanças na temperatura (rápido resfriamento) ou pela estequiometria de oxigênio. As amostras que possuem uma estequiometria de oxigênio ligeiramente menor que 7, ou seja $x \leq 0$, exibem uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pmmm, $a = 3,8231$, $b = 3,8864$ e $c = 11,6807 \text{ \AA}$ [47], com as vacâncias de oxigênios ordenadas, dando origem a cadeias adjacentes de Cu - O (1D) [47,51] ligadas fracamente com as cadeias adjacentes de Cu - O (2D) e cations vizinhos [53]. Quando a estequiometria de oxigênio é menor que 6,5, ou seja, $x > 0,5$, a estrutura cristalina passa a ter uma simetria tetragonal, grupo espacial P4/mmm, $a = b = 3,8570 \text{ \AA}$ e $c = 11,8194 \text{ \AA}$ [54], com as cadeias Cu - O (1D) da fase ortorrômbica rompidas devido ao desordenamento dos átomos de oxigênio [55].

A principal diferença estrutural entre os supercondutores do tipo La_2CuO_4 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é a presença da rede Cu - O (1D) neste último a qual, aparentemente é responsável pelo aumento da temperatura crítica (T_c) neste sistema. Esta suposição é reforçada pela substancial evidência de que o rompimento destas redes, Cu - O (1D), diminui o valor de T_c ou elimina totalmente a supercondutividade [53,45,56,54]. Herman e outros [53], interpretaram este fato de duas maneiras : A primeira interpretação é que o aumento na T_c seja devido ao plano Cu - O (1D) ou da interação entre as planos Cu - O (1D) e (2D). A

outra interpretação é que as redes 1D são primariamente responsáveis pelo alto valor de T_c e as redes 2D possuem somente uma participação secundária na determinação da T_c . De acordo com estas suposições, podemos esperar que o rompimento destas redes unidimensionais nos compostos de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, conduziria a um declínio acentuado da T_c , de 90 para aproximadamente 30 K, como nos compostos de La_2CuO_4 , mesmo que as redes bidimensionais permanecessem intactas, já que estas possuem um papel secundário.

Os parâmetros e distâncias atômicas dos compostos $YBa_2Cu_3O_4$ (semicondutor) e $YBa_2Cu_3O_7$ (supercondutor) estão listados na tabela III e IV, onde fazemos uma comparação dos resultados obtidos por Santoro [54] e Roth [57] para a fase tetragonal e Beno [47] e Capponi [51], para a fase ortorrômbica.

A figura(35), mostra a estrutura do composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ a qual, consiste de uma perovskite tripla cúbica com um ordenamento dos cátions, no caso de ($Tr = Y$), $Y - Ba - Ba - Y$ ao longo do eixo - c. Os íons Cu estão localizados em duas posições não equivalentes na rede. O Cu (1) está localizado entre duas camadas de BaO, na extremidade do plano, dividindo coordenação com quatro íons de oxigênios - O (1) e O (4) - do plano c - a. O Cu (2) com $z = 0,35$ é também aproximadamente planar, coordenado com quatro íons de oxigênio paralelos ao plano a - b - O(2) e O(3) e um quinto oxigênio O(1) no plano a - c. A distância Cu(2)-O(1) de 2,3 Å é muito maior que a Cu(2)-O(2,3) que é de 1,94 Å. Esta última coordenação da posição Cu(2) é muito similar ao do CuO, levando a acreditar que o Cu(2) possui um estado de valência Cu^{2+} [58]. A distância entre Cu(1)-O(1) de somente 1,86 Å, sendo típico do $NaCuO_2$ [59], induzindo para o Cu(1) um estado de valência Cu^{3+} [58].

Os cátions de Ba e Y estão circundados por dez e oito

átomos de oxigênio respectivamente, e suas distâncias estão listadas na tabela IV.

Existem evidências [51] de que, quando uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ está a uma temperatura acima de 700 C e é rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, as principais posições de oxigênio O(4) tornam-se vacantes com este procedimento, com a conclusão de que os íons Cu(1) são sucessivamente reduzidos de Cu^{3+} para Cu^{2+} , ficando totalmente Cu^{2+} com $x = 0,5$ e igualmente para Cu^{1+} com $x > 0,5$. Nesta situação, o Cu(1) é duplamente coordenado com O(4), similar ao Cu^+ no Cu_2O [58], sugerindo que o composto poderia ser reescrito como $\text{YBa}_2\text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_6$ quando $x = 1,0$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_7$ para $x = 0$ [54].

Como a propriedade de um bom supercondutor (perda da resistência) diminui ou anula-se quando $x > 0,5$, isto nos leva a especular que a presença do Cu^{3+} é essencial para uma amostra com boas propriedades supercondutoras.

Figura(35):Estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mostrando as pirâmides quadradas de CuO_5 e CuO_4 . Os cátions não estão desenhados em escala [55].

Tabela III- Comparação dos parâmetros atômicos para o sistema
YBa₂Cu₃O₆ e YBa₂Cu₃O₇.

Átomo	Parâmetro	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
Y	x,y,z	0.5	0.5	0.5	0.5
	u ₁₁	0.0053			
	u ₂₂	0.0053	u = 0.0092	u = 0.0058	u = 0.0073
	u ₃₃	0.0086			
	O _{cc}	1	1	1	1
Ba	x,y	0.5	0.5	0.5	0.5
	z	0.1951	0.1952	0.1843	0.1841
	u ₁₁	0.0085			
	u ₂₂	0.0085	u = 0.0063	u = 0.0068	u = 0.0075
	u ₃₃	0.0100			
	O _{cc}	1	1	1	1
Cu(1)	x,y,z	0	0	0	0
	u ₁₁	0.0139			
	u ₂₂	0.0139	u = 0.0127	u = 0.0063	u = 0.0048
	u ₃₃	0.0113			
	O _{cc}	1	1	1	1
Cu(2)	x,y	0	0	0	0
	z	0.3609	0.3607	0.3556	0.3549
	u ₁₁	0.0043			
	u ₂₂	0.0043	u = 0.0062	u = 0.0037	u = 0.0065
	u ₃₃	0.0122			
	O _{cc}	1	1	1	1
O(1)	x	-	0	0	0
	y	-	0.5	0.5	0.5
	z	-	0	0	0
	u ₁₁	-		0.0406	0.040
	u ₂₂	-	u = 0.0114	0.0045	0.007
	u ₃₃	-		0.0026	0.044
	O _{cc}	-	0.028	0.92	1
O(2)	x	0.5	0.5	0.5	0.5
	y	0	0	0	0
	z	0.3793	0.3791	0.3773	0.3779
	u ₁₁	0.0040			
	u ₂₂	0.0078	u = 0.0092	u = 0.0071	u = 0.0014
	u ₃₃	0.0140			
	O _{cc}	1	1.009	0.95	1
O(3)	x	-	-	0	0
	y	-	-	0.5	0.5
	z	-	-	0.3789	0.3777
	u ₁₁	-	-		
	u ₂₂	-	-	u = 0.0047	u = 0.0039
	u ₃₃	-	-		
	O _{cc}	-	-	1	1
O(4)	x,y	0	0	0	0
	z	0.1521	0.1518	0.1584	0.1581
	u ₁₁	0.0166			
	u ₂₂	0.0166	u = 0.0158	u = 0.0085	u = 0.012
	u ₃₃	0.0136			
	O _{cc}	1	0.990	1	1

Tabela IV- Comparação das distâncias atômicas encontradas para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

	YBa Cu O	YBa Cu O	YBa Cu O	YBa Cu O
Cu(1)-O(1)	-	-	1.943	1.942
Cu(1)-O(4)	1.803	1.795	1.850	1.846
Cu(2)-O(2)	1.945	1.940	1.928	1.929
Cu(2)-O(3)	-	-	1.962	1.961
Cu(2)-O(4)	2.475	2.469	2.303	2.298
Y-O(2)	2.404	2.400	2.414	2.409
Y-O(3)	-	-	2.308	2.385
Ba-O(1)	-	-	2.879	2.876
Ba-O(2)	2.916	2.905	2.977	2.982
Ba-O(3)	-	-	2.970	2.959
Ba-O(4)	2.780	2.775	2.743	2.741

2.3.3 - Efeito da Estequiometria e Ordenamento dos Oxigênios sobre a Supercondutividade

2.3.3.1 - Introdução

Através de medidas de difração de neutrons determinou-se a estequiometria de oxigênio do composto 1:2:3 em função da temperatura, confirmando a existência de uma transição de fase estrutural de simetria tetragonal para ortorrômbica, a uma temperatura de aproximadamente 700 C [45]. Resultados sobre amostras resfriadas a diferentes temperaturas indicam que T_c decresce monotonicamente de 92 K para 0 K, quando a quantidade de oxigênio é variada aproximadamente de 7,0 a 6,0 [60]. Outros estudos mostram que amostras tratadas em temperaturas menores com

várias pressões parciais de oxigênio [50,59], possuem um platô em T_c versus Quantidade de oxigênio, em aproximadamente 60 K a qual, é uma forte evidência da existência de uma outra fase supercondutora neste sistema.

2.3.3.2 - Influência na temperatura crítica e resistividade

O valor da T_c obtida para os compostos $TrBa_2Cu_3O_{7-x}$ com ênfase em $Tr = Y$, depende sensivelmente do método de preparação [61] e em particular, da deficiência de oxigênio [62]. O maior valor da T_c obtido corresponde a $x = 0$, onde temos maior distorção ortorrômbica e menor intervalo de transição supercondutora [63]. Este valor de x pode ser elevado, dependendo das condições de processamento das amostras, como, atmosfera de oxigênio, rápido resfriamento e etc., resultando na remoção de átomos de oxigênio da célula unitária [54,45]. Quando $x = 1$, todos os átomos de oxigênio que estão nas cadeias dos $Cu(1D)$ são removidos, ficando isolados um do outro, ou seja, sem átomos de oxigênio intermediários na cadeia linear $O-Cu-O$, característica do Cu^{1+} [53,64].

Cava e outros [64], verificaram que a T_c é aproximadamente constante próximo de 90 K para $0 < x < 0,2$, então cai bruscamente para 60 K quando $0,3 < x < 0,4$ e finalmente diminui um pouco mais lentamente para 30 K com $x = 0,7$. Estas variações de T_c em função da estequiometria de oxigênios estão mostradas na figura(36), onde é observada o platô em 90 K e 60 K, sugerindo uma outra fase supercondutora que aparece quando a amostra é preparada em altas temperaturas com fluxo de gás ou técnicas de resfriamento rápido.

Figura(36): Dependência do conteúdo do oxigênio com T_c e resistividade no $YBa_2Cu_3O_x$ para $6,3 < x < 7,0$ [64].

Na figura (36), são mostrados também os valores de resistividade (ρ), na temperatura ambiente para $6,3 < x < 7,0$. Inicialmente, aumenta devido ao desordenamento das vacâncias, mas existe um mínimo na resistividade entre $x = 6,6$ e $x = 6,7$, provavelmente pelo ocorrência de um material melhor ordenado [64]. Para $x < 6,6$, a resistividade aumenta novamente devido a um novo desordenamento das vacâncias

Na tabela V, temos a influência da estequiometria de oxigênio na resistividade

Tabela V - Variação da resistividade do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ na temperatura ambiente [64].

x	$\rho(\text{m}\Omega\text{cm})$
7,0	1-1,5
6,28	5
6,76	4,9
6,72	3,8
6,60	3,5
6,53	4,7
6,51	5,4
6,30	9,2

2.3.3.3 - Influência na transição de fase estrutural

O sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, como já mencionado exibe uma transição de fase estrutural, a qual está associada com o ordenamento das vacâncias de oxigênios no plano basal que podem ser induzidas por mudanças na temperatura ou por estequiometria de oxigênio. A transição do tipo ordem-desordem é devido ao desordenamento dos átomos de oxigênios em uma posição que é normalmente vacante, provocando o rompimento das cadeias unidimensionais presentes na estrutura ortorrômbica [45,55].

A composição total de oxigênio nestes compostos depende da pressão parcial de oxigênio usado na preparação e decresce monotonicamente com o aumento da temperatura em ambas as fases. A transição ocorre quando $x = 0,5$, ou seja, com uma estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4,5}$, assim, uma baixa pressão parcial de oxigênio resulta numa baixa temperatura de transição estrutural [45].

Figura (37): Estruturas das fases do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: a) ortorrômbica (Pmmm) e b) tetragonal (P4/mmm) [44].

A transição ordem-desordem envolve os átomos de oxigênio do plano basal das sub-redes de CuO com $z = 0$, que são comparados na figura (38).

Portanto, na fase ortorrômbica (figura 37.a), os dois sítios de oxigênios sobre o plano $z = 0$ da célula unitária estão completamente vacantes e, de acordo com estudos de difração de neutros [47,65], as vacâncias de oxigênios ordenam-se ao longo do eixo-a em $z = 0$ e os íons de cobre (Cu(1)) formam uma cadeia unidimensional CuO_x plana quadrada estendendo-se ao longo do eixo-b, dividindo oxigênio O(1) com as outras [Cu(1), O(1) e O(4) nas figuras (37.a) e (38.a)] [47,53].

Figura (38): Detalhe do ordenamento dos átomos de oxigênios no plano $z=0$ a) ortorrômbica e b) tetragonal [55].

Na transição, a ocupação nos sítios $(0,1/2,0)$ e $(1/2,0,0)$ é aproximadamente 25% dando origem a um desordenamento que destrói as cadeias unidimensionais da fase ortorrômbica, resultando em camadas com estrutura bidimensional perpendiculares ao eixo- c [Cu(1) e O(1) nas figuras (37.b) e (38.b)] [47,44]. Na fase tetragonal com estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$, os sítios de oxigênios em $(0,1/2,0)$ e $(1/2,0,0)$ estão completamente vacantes, formando uma cadeia linear $\text{O}_4\text{-Cu-O}_4$ ao longo do eixo- c [66]. A distância entre Cu-O_3 na fase ortorrômbica é 1,85 Å [47], entretanto na fase tetragonal esta distância decresce para 1,81 Å [67]. O deslocamento, em sentido contrário, dos íons de Ba ao longo do eixo- c [47], aumentam suas distâncias de 4,31 Å na fase ortorrômbica para 4,53 Å na fase tetragonal. As distâncias entre

$\text{Cu}_2\text{-Y}$, $\text{Cu}_2\text{-Ba}$ e Cu-Ba na fase ortorrômbica são 3,21 Å, 3,38 Å e 3,47 Å, respectivamente [63,47,57]. Na fase tetragonal, devido ao deslocamento dos átomos de Ba, a distância entre $\text{Cu}_2\text{-Ba}$ diminui de 3,19 Å [67]. A distância entre Cu-Cu (3,86 Å) é a mesma nas duas fases, portanto, a distorção ortorrômbica modifica essencialmente a correlação entre Cu-Ba(Y) através do deslocamento dos átomos Ba(Y) ao longo do eixo-c. Assim, a diferença básica entre a fase tetragonal e ortorrômbica é o sítio O(1) vacante no plano Cu(1) ao longo do eixo-b, rompendo-se na fase tetragonal as cadeias Cu-O-Cu-O existentes na fase ortorrômbica.

Na tabela VI, temos as variações dos parâmetros celulares do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com $0 < x < 0,7$.

Tabela VI - Variações dos parâmetros celulares

Estequiometria	a_0 Å	b_0 Å	c_0 Å
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,822(1)	3,891(1)	11,677(2)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,78}$	3,827(2)	3,895(2)	11,722(7)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,76}$	3,830(2)	3,898(2)	11,728(6)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,72}$	3,835(4)	3,890(4)	11,716(1)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,60}$	3,831(2)	3,889(2)	11,736(6)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,53}$	3,838(2)	3,887(2)	11,747(6)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,51}$	3,845(3)	3,887(3)	11,768(8)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,30}$	3,851(5)	3,883(5)	11,789(1)

2.4 - SUPERCONDUTIVIDADE

2.4.1 - Introdução

A supercondutividade foi observada por H.Kamerlingh Onnes em 1911 no mercúrio. No estado supercondutor, a resistividade elétrica do material é nula e as correntes elétricas fluem sem atenuação.

Neste tópico apresentaremos brevemente alguns conceitos básicos usados na área da supercondutividade, como: temperatura crítica (T_c), campo crítico (H_c , H_{c1} , H_{c2}) e correntes críticas (I_c), as quais estão diretamente relacionadas com as propriedades intrínsecas do material. As diferenças básicas entre as duas classes de supercondutores (tipo-I e II) também são apresentadas. O conhecimento destas propriedades e do tipo do supercondutor é essencial para sua aplicação em dispositivos.

2.4.2 - O Estado Supercondutor

Supercondutividade é o nome dado para uma notável combinação de propriedades elétricas e magnéticas as quais, aparecem em certos materiais quando estão abaixo de uma certa temperatura, chamada de temperatura de transição supercondutora ou temperatura crítica. Nesta temperatura, conhecida como T_c , os materiais sofrem uma transição de fase do estado com resistência normal para o estado supercondutor. A fase supercondutora é caracterizada basicamente por duas propriedades:

- 1- A resistividade elétrica do material anula-se quando abaixo da temperatura crítica,
- 2- O material sofre uma transição do estado paramagnético para o

diamagnético perfeito - Efeito Meissner.

As propriedades mais importantes de um material supercondutor são : temperatura crítica (T_c), densidade de corrente crítica (J_c) e o campo crítico (H_c, H_{c1}, H_{c2}), as quais descrevemos a seguir,

2.4.2.1 - Temperatura crítica (T_c)

Como já mencionamos, a temperatura crítica ou temperatura de transição, é aquela na qual o material começa a perder resistividade bruscamente. Esta temperatura é característica de cada material. A tabela VII, mostra a temperatura de transição de alguns compostos. Em geral nos elementos metálicos, impurezas magnéticas tendem a abaixar o valor de T_c , o que já não ocorre com os novos supercondutores cerâmicos de altas T_c . O intervalo entre T_c e $T_{R=0}$ (temperatura de resistência nula) é pequeno se a amostra for monofásica .

Tabela VII - Temperaturas críticas de alguns compostos .

Amostras	$T_c(K)$
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	92
$BiBaCaSr_2O_x$	110
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	125
Nb_3Ge	23
Nb_3Sn	18
V_3Si	17

Os materiais supercondutores estão divididos atualmente em duas

classes, conhecidas como supercondutores do tipo-I e II. Descreveremos abaixo algumas características destas duas classes, considerando uma amostra cilíndrica com o campo magnético H , aplicado paralelo ao eixo do cilindro.

2.4.2.2 - Densidade de corrente crítica (J_c)

Nos primeiros trabalhos sobre supercondutividade foi descoberto que existe um limite superior para a quantidade de corrente que pode ser transportada ao longo de um material supercondutor para que ele permaneça sem resistência. Esta é chamada de corrente crítica (I_c). Se a corrente exceder este valor crítico, aparecerá alguma resistência no material. Por esta razão, existe um limite para a densidade de corrente que pode ser transportada para qualquer região do material, conhecida como densidade de corrente crítica (J_c). Esta densidade de corrente crítica é aplicada para a corrente que passa ao longo da amostra originada de uma fonte externa e para as correntes de blindagem as quais, protegem a amostra do campo magnético aplicado. As correntes de blindagem estão sobrepostas à corrente de transporte, e em qualquer ponto, a densidade de corrente, J , pode ser considerada como a soma da componente J_x , devido a corrente de transporte e a componente J_H , a qual, origina-se das correntes de blindagem, assim :

$$J = J_x + J_H$$

portanto, a supercondutividade desaparecerá se a magnitude da densidade total de corrente J , em qualquer ponto exceder a densidade de corrente crítica.

2.4.2.3 - Campo magnético crítico (H_c)

O perfeito diamagnetismo de um supercondutor é devido ao campo magnético aplicado, o qual dá origem na ausência de resistência, a correntes superficiais que circulam de tal modo a cancelar a densidade de fluxo interior. Se a densidade do campo magnético aplicado aumenta, consequentemente as correntes de blindagem precisam também aumentar, mantendo assim o perfeito diamagnetismo. Se o campo magnético aplicado é aumentado suficientemente, a densidade de corrente crítica, será alcançada devido as correntes de blindagem e o material perderá sua propriedade supercondutora. Existe, portanto, um limite na intensidade do campo magnético que pode ser aplicado em um material a fim de que ele permaneça supercondutor. Este limite no campo é denominado de intensidade do campo magnético crítico (H_c), onde

$$H_c = B_c / \mu_0 \quad 2.26$$

sendo, B_c = densidade crítica do fluxo magnético e a permeabilidade magnética no vácuo ($4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$). O campo magnético crítico de um supercondutor é dependente da temperatura pela seguinte equação,

$$H_c = H_0 [1 - (T/T_c)^2] \quad 2.27$$

onde, H_0 é o valor de $H_c(T)$ a 0 K e T_c a temperatura crítica. Na figura (39), temos a variação do campo pela temperatura.

Figura (39): Variação do campo crítico com a temperatura [68].

2.4.3 - Características Magnéticas de um Supercondutor

2.4.3.1 - Supercondutores do Tipo-I

Nos supercondutores do tipo-I, abaixo do campo crítico $H_c(T)$, existe somente correntes na superfície e o fluxo magnético não penetra no volume total da amostra, apresentando assim, um diamagnetismo perfeito ($\chi = -1/4 \pi$). Quando o campo aplicado excede H_c , o volume total da amostra torna-se não supercondutora e o campo magnético penetra completamente no interior da amostra. A magnetização anula-se e a resistência muda de zero para um valor típico encontrado em materiais a baixa temperatura. A

magnetização de uma amostra supercondutora do tipo-I é mostrada na figura (40).

Figura (40): Magnetização Vs campo aplicado , nos supercondutores do tipo-I [69].

2.4.3.2 - Supercondutores do Tipo-II

Por muitos anos, acreditou-se que todos supercondutores tinham a mesmas características, e que as anomalias encontradas especialmente no H_c de algumas ligas e metais impuros eram devidos ao efeito destas impurezas. Entretanto, em 1957, Abrikosov indicou que esta poderia ser uma outra classe de supercondutores com algumas propriedades diferentes. Esta outra classe de supercondutores ficou conhecida como tipo-II. Materiais deste novo tipo são mais complexos que o do tipo-I.

Nos materiais do tipo-II, abaixo do campo crítico

inferior, H_{c1} , não existe penetração de fluxo e as características são as mesmas do tipo-I, acima do campo crítico superior H_{c2} , existe uma completa penetração, e o material é totalmente normal. Entretanto, entre H_{c1} e H_{c2} o material está em um estado conhecido como "misturado" ou vórtice. Este estado é caracterizado por resistência zero, mas com uma parcial penetração de fluxo. A figura (41), mostra o efeito da magnetização em um supercondutor padrão do tipo-II com o campo aplicado. Nas amostras cerâmicas, as quais tornam-se supercondutoras em altas T_c (por exemplo o sistema Y-Ba-Cu-O), o H_{c1} e H_{c2} , como esperado diminuem com a temperatura mas em contraste com os supercondutores padrão do tipo-II, nas cerâmicas ocorre uma diminuição na magnetude da suscetibilidade magnética ($\chi < -1/4 \pi$), indicando um decrescimo no volume fracional supercondutor, isto provavelmente devido a presença de poros e um fraco contato inter-grãos.

Figura (41): Magnetização Vs Campo Aplicado H em supercondutores do tipo-II [69].

2.4.3.3 - Efeito Meissner

Em 1933 Meissner e Ochsenfeld mediram a distribuição do

fluxo exterior em amostras de estanho e chumbo, as quais foram resfriadas abaixo de suas respectivas temperaturas de transição na presença de um campo magnético. Foi observado que, abaixo da T_c , a amostra espontaneamente tornava-se diamagneticamente perfeita, cancelando todo fluxo em seu interior. Este experimento foi o primeiro a demonstrar que supercondutores possuem alguma coisa a mais que materiais perfeitamente condutores, ou seja, possuem uma adicional propriedade que um simples material sem resistência não possui : um material no estado supercondutor nunca permite a existência de densidade de fluxo magnético em seu interior. Portanto, dentro de um supercondutor sempre teremos, $B=0$. Quando um supercondutor é resfriado dentro de um fraco campo magnético, na temperatura de transição, correntes persistentes aparecem sobre a superfície e circulam a fim de cancelar a densidade de fluxo interior. O mesmo ocorre quando um campo magnético é aplicado com o material já na fase supercondutora, figura (42). Este efeito, de um supercondutor nunca permitir a existência de densidade de fluxo magnético em seu interior é chamado de Efeito Meissner.

Na figura(42), a amostra torna-se sem resistência na ausência do campo magnético (a e b), quando então o campo magnético é aplicado e impedido de penetrar no interior da amostra (c). Posteriormente o campo externo aplicado é removido (d). Resfriando agora a amostra na presença de um campo externo aplicado (e-f), notamos que novamente as linhas de campo são expulsas do interior quando o material torna-se supercondutor, na (g) o campo externo é removido.

Portanto, a magnetização de um supercondutor depende somente do atual valor do campo aplicado e da temperatura e não da maneira como ele foi aplicado.

Figura (42.a): Característica magnética de um supercondutor [68].

Figura (42.b) : Demonstração do Efeito Meissner utilizando uma amostra cerâmica do sistema Y-Ba-Cu-O : superior:imã e inferior:pastilha supercondutora

2.4.3.4 - Permeabilidade e Suscetibilidade Magnética

Suponha que um campo magnético com densidade de fluxo B_a seja aplicado em um material. Este campo magnético produzirá no material uma densidade de fluxo igual a $\mu_r B_a$, onde μ_r é a permeabilidade relativa do material. Metais e outros ferromagnéticos possuem uma permeabilidade relativa muito próxima de 1, ou seja $\mu_r = 1$, assim a densidade de fluxo que atua sobre estes materiais devido ao campo magnético aplicado é igual a B_a . Entretanto, em supercondutores a densidade de fluxo em seu interior, como já mencionado, é nula. Este perfeito diamagnetismo acontece devido ao aparecimento na superfície de correntes circulares de blindagem as quais produzem uma densidade de fluxo B_i o qual, cancela a densidade de fluxo devido ao campo aplicado; $B_i = -B_a$, ou seja, em um supercondutor temos que $\mu_r = 0$, assim a densidade de fluxo interior $B = \mu_r B_a$ é zero, portanto, se a intensidade H_a do campo magnético aplicado é dado por :

$$H_a = B_a / \mu_0, \quad 2.28$$

onde μ_0 é a permeabilidade do espaço livre ($4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$). Como a densidade de fluxo no material magnético esta relacionada com a intensidade do campo aplicado por,

$$B = \mu_0 (H_a + M), \quad 2.29$$

onde M é a magnetização (ou intensidade de magnetização) do material, portanto em um material supercondutor onde $B=0$, teremos

$$M = -H_a, \quad 2.30$$

e a susceptibilidade magnética, ou seja, a razão da magnetização pela intensidade do campo aplicado será,

$$X = M / H \quad \text{portanto,} \quad 2.31$$

$$X < 0 \quad 2.32$$

2.4.4 - Propriedades Magnéticas de um Condutor Perfeito

Considere uma amostra que, resfriada abaixo de uma certa temperatura, torna-se condutora perfeita. Como a resistência num circuito fechado imaginário, no interior do metal é zero, a quantidade de fluxo magnético será constante, pois o fluxo magnético total através de um circuito fechado sem resistência não pode ser alterado enquanto o circuito permanecer sem resistência. Isto é verdadeiro para qualquer circuito imaginário semelhante e pode ocorrer somente se a densidade de fluxo em todo ponto no interior do metal não variar com o tempo, ou seja, $\frac{dB}{dt} = 0$. Consequentemente, a distribuição de fluxo no metal permanecerá constante quando o metal tornar-se sem resistência.

Analisaremos agora as características de um condutor perfeito sob várias condições. Primeiramente, suponha que a amostra perde sua resistência na ausência de qualquer campo magnético e que um campo magnético é subsequentemente aplicado. Como a densidade de fluxo dentro do metal não pode ser alterada, ele permanecerá zero mesmo após a aplicação deste campo. Correntes superficiais circulares são induzidas de maneira a produzir uma densidade de fluxo magnético, exatamente igual e oposto a densidade de fluxo do campo magnético aplicado. Isto está ilustrado na figura (43.a): A corrente superficial i dá

origem a densidade de fluxo B_i que cancela a densidade de fluxo B_a do campo magnético aplicado. Estas correntes superficiais são chamadas frequentemente de correntes de blindagem.

A distribuição líquida do fluxo resultante da superposição do fluxo da amostra e do campo aplicado é mostrado na figura (43b). A amostra na qual não existe densidade líquida de fluxo em seu interior, quando um campo magnético é aplicado é conhecida como diamagnética perfeita. Se reduzirmos agora o campo magnético aplicado a zero a amostra retorna em sua condição original de desmagnetizada. Na figura (44a-d), temos a sequência deste evento.

Figura (43): Distribuição do fluxo magnético sobre um corpo diamagneticamente perfeito [68].

Consideremos agora uma outra sequência de eventos. Suponha que o campo magnético B_a é aplicado na amostra quando ela estiver acima de sua temperatura de transição, figura (44.e). Muitos metais possuem valores de permeabilidade magnética relativa muito próxima de 1, assim a densidade de fluxo em seu interior é virtualmente a mesma que a do campo aplicado. A amostra é agora resfriada até perder sua resistência elétrica. Esta perda de resistência não tem efeito sobre a magnetização e a distribuição de fluxo permanece inalterado, figura (44.f). Reduzindo agora o campo aplicado a zero, a densidade de fluxo no interior do metal perfeitamente condutor não se altera e correntes persistentes são induzidas sobre a amostra, mantendo o fluxo interior, e como resultado a amostra fica permanentemente magnetizada, figura (44.g).

Figura(44):Característica magnética de um condutor perfeito [68].

É importante observar que em (c) e (f) na figura (43), a amostra está sob a mesma condição de temperatura e campo aplicado e ainda assim, o estado de magnetização é muito diferente nos dois casos. Igualmente (d) e (g) mostram diferentes estados de magnetização sob idênticas condições externas. Portanto, concluimos que o estado de magnetização de um perfeito condutor não é unicamente determinado pelas condições externas mas, depende da sequência pela qual estas condições são aplicadas.

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Introdução

A descoberta no sistema óxido Tr-Ba-Cu (onde Tr são alguns terras-rara), de uma fase supercondutora com Tc acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77K), fez com que muitas pesquisas fossem realizadas neste sistema.

O problema atual é como obter amostras de alta qualidade e estudar os fatores que afetam suas propriedades (Ic, Hc, Tc e etc.). Como visto por alguns autores, as propriedades físicas destes compostos são muito sensíveis a condição de preparação. Estes óxidos supercondutores podem ser preparados por várias técnicas, tais como: reação no estado sólido, sol-gel, filmes finos e outras. No presente trabalho as amostras foram preparadas usando a convencional técnica de reação no estado sólido, com quantidades apropriadas de Y_2O_3 ou Tm_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO . A dependência da temperatura e tempo de tratamento com as características elétricas, magnéticas e estruturais foram examinadas.

3.2 - Preparação das Amostras Supercondutoras

O método de reação no estado sólido é iniciado com formas óxidas ou carbonatos e envolve vários ciclos de misturas e moagens. O período destes ciclos podem variar de acordo com experiências anteriores e o interesse na qualidade final das amostras. Possivelmente, o aspecto mais vantajoso do método de reação no estado sólido é sua rapidez quando comparado com os métodos mencionados anteriormente.

Utilizando-se deste método obtivemos várias amostras, as quais foram denominadas de YBC-1,2,...,7A para o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ e TBC-1,2,...,7A para o sistema $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$, basicamente seguindo dois procedimentos os quais denominaremos de Método I e II, descritos abaixo:

3.2.1- Método I

Iniciando a reação com BaCO_3 , CuO , Y_2O_3 ou Tm_2O_3 em forma de pó, com grau de pureza aproximadamente 99,99%, a mistura destes compostos foi realizada em quantidades apropriadas para a obtenção de um produto final com uma razão estequiométrica 1:2:3. O pó é colocado em um almofariz de ágata e misturado manualmente, até os compostos estarem visualmente homogeneizados (usualmente próximo de 15 minutos) e então, triturados neste mesmo almofariz por aproximadamente 10 minutos. A mistura resultante é colocada em um cadinho de platina ou alumina para o tratamento térmico inicial de aproximadamente 20 minutos e a uma temperatura de 650 °C, sendo então retirado e triturado. Imediatamente após é recolocado no cadinho e aquecido em fluxo de oxigênio por algumas horas, com moagens intermediárias. O pó de resultante é então

pastilhado com o auxílio de uma prensa da Carver Laboratory Press, em um molde de 12 mm de diâmetro, aplicando uma pressão de aproximadamente 05 toneladas/cm². As pastilhas, com espessuras aproximadas de 1 mm, resultantes da prensagem são sinterizadas em fluxo de oxigênio a uma temperatura de 650 C por um intervalo de tempo de 6 a 48 horas, quando então é resfriada lentamente até a temperatura ambiente.

Utilizando-se do procedimento descrito acima, obtivemos várias amostras, as quais foram denominadas de YBC-1 e 2A e TBC-1 e 2A.

3.2.2 - Método II

Utilizando-se basicamente do procedimento descrito na seção 3.2.1, com exceção de que as amostras foram aquecidas em um intervalo de tempo e temperatura de 6 a 48 horas e 900-950 C, respectivamente. Neste método, após a sinterização, algumas amostras foram resfriadas bruscamente até a temperatura de ebulição do nitrogênio líquido na tentativa de se obter a fase tetragonal, e outras resfriadas lentamente para aproximadamente 700 C permanecendo neste valor por 12 horas, pois próximo desta temperatura ocorre a transição de fase estrutural tetragonal - ortorrômbica, sendo posteriormente tratadas termicamente até a temperatura ambiente.

As amostras obtidas por este método foram denominadas de YBC-3,4,5,6 e 7A e TBC-3,4,5,6 e 7A.

3.3 - Caracterização das Amostras

Após a obtenção das amostras supercondutoras pelos dois

metodos descritos na secção 3.2.1 e 3.2.2, foi realizada a caracterização através das técnicas de : difração de raios-X , resistividade, suscetibilidade magnética, microestrutura, densidade e porosidade aparente.

3.3.1 - Difração de Raios-X

A fim de acompanhar, fundamentalmente, a qualidade das amostras obtidas e determinar uma possível formação de outras fases parasitas, as amostras foram analisadas por difração de raios-X utilizando-se de um equipamento Philips com a radiação de CuK α , Velocidade da carta de 30"/h, velocidade do goniômetro de 2/min, 40 KVolts, filtro de Ni e uma corrente de 20mA. O difratograma de pó foi útil também na confirmação da existência da transição de fase estrutural tetragonal-ortorrômbica facilmente detectada comparando os difratogramas obtidos das amostras resfriadas lentamente com os das resfriadas bruscamente.

Em todos os experimentos foram utilizadas amostras na forma de pó, evitando assim a possibilidade de orientações preferenciais.

3.3.2 - Medida de Resistividade

Utilizando-se de um sistema baseado na técnica de quatro-pontas, montado no decorrer deste trabalho, foi possível verificar a variação da resistividade com a temperatura nas amostras obtidas pelos métodos descritos anteriormente. Na figura (45), temos o diagrama básico do sistema de quatro-pontas.

Com esta técnica foi possível determinar se a amostra possuía propriedades elétricas supercondutoras, semicondutoras ou

isolantes. No caso de apresentarem supercondutividade, a temperatura crítica de transição (T_c) e temperatura de resistência zero ($T_{R=0}$) eram determinadas.

O sistema de medida consiste basicamente de um eletrometro 610 (Keithley Instruments), fonte de corrente d.c.(mA), multímetro MIC-2200A, registrador X-Y 7045B (Hewlett-Packard), resistor variável de 5K e termopar de cromel-allumel com uma precisão na temperatura de aproximadamente 1K. O suporte da amostra é de material isolante (baquelite), no qual foi feito quatro contatos, em relevo, com Índio (In) por ser este mais maleável. A distância aproximada entre os contatos internos (utilizados para a leitura da voltagem) é de 2,0 mm e entre os contatos externos (onde a corrente é aplicada) é de 4,0 mm. A otimização do contato da pastilha com o Índio é realizada com emulsão coloidal de prata. O suporte da amostra foi envolvido em um cilindro de cobre a fim de se obter uma maior homogeneização da temperatura.

Apesar de ser uma boa técnica para a determinação de T_c , $T_{R=0}$ e razoavelmente simples a sua montagem, ela se mostra incompleta pois, com seus resultados é impossível determinar a porcentagem de fase supercondutora existente na amostra.

3.3.3 - Suscetibilidade Magnética (χ)

As medidas de suscetibilidade magnética foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Física. Aproveitando-se de um sistema já existente neste laboratório, realizamos algumas mudanças em seu circuito na intenção de simplificá-lo. O sistema é basicamente uma ponte de indutância mútua conhecida como Ponte de Hartshorn [70], a qual

é usada para medidas de suscetibilidade a.c. a baixa frequência em vários materiais. A frequência utilizada neste trabalho foi de 50 Hz. Na figura (46), temos o esquema básico, já alterado, do sistema de ponte utilizado.

Figura (45): Diagrama básico do sistema de medição da variação da resistividade pela temperatura .

Figura (46): Esquema do sistema de ponte utilizado para as medidas da variação da suscetibilidade magnética pela temperatura [70].

O sistema consiste basicamente de uma bobina primária com uma indutância (L_p) de aproximadamente 21,4 mH, duas bobinas secundárias com $L_{1s} = 1,40$ H e $L_{2s} = 1,15$ H, ligadas antiparalelas e conectadas em uma década capacitiva e um resistor variável de 5K. Ambos, o resistor e a década capacitiva são utilizados no balanceamento da voltagem e capacitância entre as bobinas secundárias. O sistema é excitado, ligando a bobina primária no canal de referência de um Lock-In (125 PAR) utilizando uma voltagem de 1 a 2 Volts. A voltagem induzida V_{IND} no secundário é monitorada ligando o ponto A e B no pré-amplificador do Lock-In. A escala de sensibilidade utilizada foi de 10-20 V para uma frequência de 50 Hz. A saída do Lock-In foi ligada a um registrador X-Y (H-P). Para a medida de temperatura foi utilizado um termopar do tipo cobre-constantan com uma precisão de aproximadamente 1K, ligado em um multímetro com saída para o registrador.

A voltagem induzida V_{IND} neste sistema é proporcional à suscetibilidade magnética considerando que:

$$V_{IND} = - \frac{d\theta}{dt} = \frac{d}{dt} [N_s A_a (\mu_0 H + \mu_0 f M) - N_s A_a \mu_0 H] \quad 3.1$$

onde, o termo $N_s A_a (\mu_0 H + \mu_0 f M)$ representa o fluxo de B na primeira bobina secundária (1S) com a amostra em seu interior e o $N_s A_a \mu_0 H$ representa o fluxo de B na outra bobina secundária (2S) sem a amostra. N_s é o número de voltas da bobina secundária (1S), A_a é a área transversal da amostra, μ_0 é a permeabilidade no vácuo, H é a intensidade do campo magnético, f é o fator de preenchimento, ou seja, a razão entre a área transversal da amostra pela área transversal da bobina (1S) e M é a magnetização.

Portanto teremos;

$$V_{IND} = - \mu_0 N_s \rho A_a \frac{dM}{dt} = - \mu_0 N_s \rho A_a \frac{dM}{dH} \frac{dH}{dt} \quad 3.2$$

como: $H = H_0 e^{i\omega t}$, teremos

$$V_{IND} = - i \mu_0 \omega H N_s \rho A_a \frac{dM}{dH} \quad 3.3$$

sendo $X = \frac{dM}{dH}$ dada pela equação 2.3, então:

$$V_{IND} \sim X \quad 3.4$$

$$\text{ou, } X = - \frac{V_{IND}}{i \omega \mu_0 H N_s A_a} \quad 3.5$$

3.3.4 - Análise da Microestrutura

A microestrutura de um material cerâmico após a sinterização é dependente da matéria prima, tanto do ponto de vista de pureza quanto do estado de aglomeração [32].

As características da microestrutura que podem ser determinadas são: (1) tamanho dos grãos, (2) forma e distribuição dos grãos, (3) quantidade de fases, (4) orientação dos grãos e (5) porosidade [31].

No presente trabalho, foi analisado o tamanho dos grãos e porosidade com o objetivo de acompanhar o efeito da temperatura

na sinterização das amostras supercondutoras. A microestrutura foi analisada após a sinterização das amostras obtidas pelos métodos descritos na secção 3.2.1 e 3.2.2, através de microscopia eletrônica de varredura realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos.

3.3.5 - Densidade e Porosidade Aparente

A densidade e porosidade aparente de um material é um parâmetro importante a ser analisado visto que, fornece informações a respeito do grau de densificação da amostra, o qual exerce uma grande influência nas propriedades físicas dos materiais. O método utilizado neste trabalho para a determinação da densidade aparente, foi o de imersão em isobutanol. As amostras permaneciam durante 24 horas imersas em isobutanol, em um recipiente fechado. Após este período, era medido o peso destas amostras imersas (P_i) e imediatamente após, o seu peso úmido (P_u), isto é, o peso com os possíveis poros abertos preenchidos com isobutanol. O peso seco, chamado de (P_s) foi coletado após as amostras serem aquecidas à aproximadamente 200 C por algumas horas.

A densidade aparente (DA) está relacionada com P_i , P_u e P_s , pela seguinte expressão [71]:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \cdot \rho \quad 3.6$$

o ρ é a densidade do isobutanol que é de 0,783 g/cm³ a uma temperatura de 25°C.

A porosidade aparente ou porosidade aberta é a

quantidade de poros conectados com a superfície. Durante o aquecimento, o volume destes poros sofre uma redução e consequentemente, alguns poros abertos são eliminados. Os poros abertos são eliminados quando a porosidade é menor que 5% [31].

Podemos relacionar a porosidade aberta ou aparente com P_i , P_u e P_s , pela seguinte equação [71].

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \cdot 100 \quad 3.7$$

3.3.6 - Resumo do Procedimento Experimental

A obtenção destas amostras supercondutoras pode ser resumido através do seguinte diagrama de bloco:

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos para cada amostra sendo que, um resumo dos principais resultados estão apresentados em uma tabela na página 125.

4.1- $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 1 e 2A

As amostras foram preparadas segundo o método I descrito na secção 3.2.1, utilizando um tempo de reação e sinterização de 6 e 48 horas, para $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ -1A e $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ -2A, respectivamente. A caracterização destas amostras foram realizadas pelas técnicas descritas a seguir:

4.1.1- Difração de Raios-X

O difratograma de pó destas amostras foram realizados como descrito na secção 3.3.1. As figuras (47.a e 48.a), mostram os resultados obtidos para as amostras YBC-2A e TBC-2A, na temperatura ambiente, os quais são semelhantes aos dos YBC-1A e TBC-1A. Analisando os difratogramas do YBC e TBC-2A, notamos o aparecimento de picos em posições tabeladas pela ASTM como sendo característicos dos compostos Tm_2O_3 ou Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO . Levando-nos assim, a supor a não ocorrência de reação entre os compostos e consequentemente a não formação da fase supercondutora 1:2:3.

4.1.2- Resistividade

Utilizando-se da técnica de quatro-pontas descrita anteriormente, foi possível medir o valor da resistividade nestas amostras. Obtivemos um alto valor de resistividade próximo a temperatura ambiente e quando resfriadas apresentaram um grande aumento deste valor, tendo assim uma característica semicondutora. Possivelmente devido a presença de CuO não reagido existente nestas amostras.

4.1.3- Suscetibilidade Magnética

Pelo fato de não apresentarem em sua composição a fase 1:2:3, correspondente a fase supercondutora, não foi realizado esta tipo de medida.

4.1.4- Microestruturas

A medida de densidade e porosidade aparente foi realizado através do método de imersão como descrito anteriormente na secção 3.3.5. Os resultados estão mostrados na tabela VIII com um provavel erro embutido, nestes valores de 15%.

Tabela VIII- Densidade e porosidade aparente das amostras YBC-2A e TBC-2A.

Amostras	Densidade Aparente(g/cm ³)	Porosidade Aparente(%)
YBC-2A	3.836	24,23
TBC-2A	3.658	24,59

As amostras de YBC-2A e TBC-2A apresentaram uma alta taxa de porosidade e um baixo valor de densidade aparente, se comparado com seus respectivos valores teóricos : 6.3 g/cm^3 e 7.1 g/cm^3 ,respectivamente. Esta grande diferença entre os valores experimentais e teóricos, provavelmente seja devido a baixa temperatura a que foram submetidas, não permitindo assim a ação total dos mecanismos de sinterização, mencionados no capítulo II.

Estas amostras não foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura, por não apresentarem a fase supercondutora e portanto não nos interessava, no momento fazer um estudo mais aprofundado de suas microestruturas.

4.2- $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 3,4 e 5A

As amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 3,4 e 5A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 3,4 e 5A , foram preparadas utilizando-se o método II descrito na seção 3.2.2 . O tempo e temperatura de reação e sinterização usado em cada amostra está relacionado a seguir :

- YBC-3A e TBC-3A : 6 horas a 950°C
- YBC-4A e TBC-4A : 48 horas a 950°C
- YBC-5A e TBC-5A : $3 \frac{1}{2}$ horas a 950°C

Nestas amostras dois procedimentos foram utilizados após o término da sinterização: no primeiro, as amostras eram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente; no segundo, eram resfriadas bruscamente até a temperatura de ebulição do nitrogênio líquido , as quais foram denominadas de YBC-4N , TBC-4N e YBC-5N .Utilizando-se as técnicas de caracterização obtivemos os seguintes resultados:

4.2.1- Difração de Raios-X

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 3A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 3A

Comparando os dados extraídos do difratograma de pó (2θ , d e hkl) das amostras YBC-3A e TBC-3A (figura 47.b e 48.b), respectivamente), observamos que para o YBC-3A estão de acordo com os existentes na literatura [58], levando-nos a supor a ocorrência da formação da fase supercondutora 1:2:3, aparentemente monofásica. Para a amostra TBC-3A, obtivemos totalmente o oposto do encontrado para o YBC-3A. Os dados do difratograma mostraram a formação em grande quantidade de uma fase identificada por nós posteriormente como sendo $\text{Tm}_2\text{BaCuO}_5$ (figura 48.g)) [25], e uma pequena parte da fase supercondutora $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ [25].

Visualmente este resultado foi confirmado pela existência, quase em sua totalidade, de uma coloração verde que esta associada a fase 2:1:1 (semicondutora) e pequenas regiões de coloração preta, associada a fase 1:2:3 (supercondutora).

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 4A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 4A

Os difratogramas de pó das amostras YBC-4A e TBC-4A estão mostrados nas figuras (47.c e 48.c), respectivamente.

Observamos que, os valores de 2θ , d e hkl , para a amostra YBC-4A estão também de acordo com os da literatura, confirmando a formação da fase supercondutora 1:2:3, mas ao contrário do YBC-3A, que apresentou-se monofásico, neste ocorreu a formação em pequena quantidade da fase identificada como Y_2BaCuO_5 [72], com seus picos mais intensos localizados aproximadamente entre $2\theta = 29$ e 33° . Notamos também a ausência de reflexão no plano (112), localizado em $2\theta = 35,45^\circ$.

Para as amostras de TBC-4A, os dados obtidos pelo seu difratograma mostram que não ocorreu somente a formação da fase supercondutora 1:2:3, mas também em sua grande maioria a fase 2:1:1, com os picos apresentando variações maiores em suas intensidades relativas, levando-nos a especular a existência de uma maior quantidade de fase 2:1:1 se comparada com TBC-3A.

Na amostra YBC-4N, resfriada bruscamente, ocorreu uma inversão na intensidade de seus picos principais (planos de reflexão : (003)+(100), (013) e (110), (005) e (104), (006) e (200) e (123) e (213), mostrado na figura (49.a)), característica da fase tetragonal existente neste sistema numa temperatura acima de 700 C. Comparando os dados das amostras TBC-4A (resfriadas lentamente) e das TBC-4N (resfriadas bruscamente), não notamos, à princípio nenhuma diferença entre seus picos principais (figura (49.b)).

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 5A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 5A

O difratograma da amostra YBC-5A (figura (47.d)), também está de acordo com os da literatura, mas em contraste com YBC-4A, aparentemente apresentou uma menor quantidade de fase 2:1:1.

A amostra TBC-5A, apresentou novamente grande quantidade de fase 2:1:1 (figura (48.d)), porém em menor proporção se comparada com a TBC-3A e TBC-4A.

Fazendo uma comparação com os difratogramas obtidos para as amostras YBC-4N e YBC-5N, podemos notar que a YBC-4N possui maior quantidade de fase tetragonal que no YBC-5N, provavelmente devido a existência de variações no tempo de resfriamento, resultando assim na formação, em pequena quantidade da fase ortorrômbica.

4.2.2- Resistividade

Nas figuras (50,51 e 52), mostramos a variação da resistividade pela temperatura entre as amostras de YBC e TBC-3A, YBC e TBC-4A e YBC e TBC-4A, respectivamente.

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 3A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 3A

Comparando os valores de resistividade entre YBC-3A e TBC-3A (figura (50)), notamos que em ambas seu valor cai a zero, confirmando portanto a existência da fase supercondutora detectada nos difratogramas de pó. Notamos também a existência de uma grande diferença em seus valores ou seja, o valor da resistividade no TBC-3A é aproximadamente 30 vezes maior que a do YBC-3A na mesma região de temperatura. Isto provavelmente seja devido a grande quantidade de fase 2:1:1 detectada nesta amostra.

Uma outra informação importante que podemos extrair desta curva é seus respectivos valores de temperatura crítica e temperatura de resistência "zero". Para estas amostras encontramos que o YBC-3A possui uma $T_c=94\text{K}$ e $T_{R=0} = 89\text{K}$ e o TBC-3A uma $T_c= 92\text{K}$ e $T_{R=0} = 88\text{K}$.

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 4A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 4A

As curvas de resistividade da figura (51) entre os compostos YBC-4A e TBC-4A confirmam a existência da fase supercondutora no YBC-4A, possuindo um valor de resistividade de aproximadamente $2,4 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ a uma temperatura de 297K . Esta amostra apresentou uma $T_c= 93\text{K}$ e $T_{R=0} = 90\text{K}$.

A amostra TBC-4A, possui um alto valor em sua resistividade próximo a temperatura ambiente ($140 \text{ m}\Omega \text{ cm}$), apresentando uma variação ascendente deste valor quando resfriada

, mostrando assim uma característica semicondutora. Possivelmente, este efeito seja devido a existência, agora em maior quantidade da fase 2:1:1

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 5A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 5A

Na figura (52), o valor da resistividade vai a zero para ambas as amostras. A diferença no valor da resistividade entre o YBC-5A e TBC-5A é de aproximadamente 10 vezes a uma temperatura de 177K ou seja, o TBC-5A continua sendo mais resistivo ($= 1\text{m cm}$), se comparada com YBC-5A ($= 0.7\text{m cm}$). O que era previsto devido a grande quantidade de fase 2:1:1 encontrada neste material. O valor da temperatura crítica (T_c), no TBC-5A é de aproximadamente 90K e $T_{R=0} = 88\text{K}$.

A amostra de YBC-5A apresentou uma pequena elevação no valor da resistividade ($= 1\text{m cm}$), se comparada com YBC-3A ($= 0,7\text{m cm}$), provavelmente devido a pequena quantidade de fase 2:1:1 encontrada neste sistema... A temperatura crítica é de aproximadamente 93K e $T_{R=0} = 90\text{K}$.

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 4N e 5N

A variação da resistividade pela temperatura nestas amostras estão mostradas na figura (53 e 54) para o YBC-4N e YBC-5N, respectivamente. A amostra de YBC-4N possui em sua grande maioria, uma característica semicondutora predominante até a uma temperatura de aproximadamente 82K, após a qual inicia-se uma redução brusca no valor de sua resistividade, sugerindo a existência de uma fase supercondutora com T_c em aproximadamente 82K e $T_{R=0}$ abaixo da temperatura de nitrogênio líquido (77K).

A amostra TBC-4N mostrou-se como sendo isolante após o rápido resfriamento.

Na figura (54), correspondente a YBC-5N, observamos também a predominância de uma grande fase semicondutora até aproximadamente 85K, a partir da qual os valores de resistividade decrescem bruscamente.

Comparando os resultados obtidos nas figuras (53 e 54), notamos que a amostra YBC-5 possui um valor de resistividade menor a do YBC-4N, além de apresentar uma maior temperatura crítica, provavelmente devido a existência de menor quantidade de fase tetragonal, estando assim de acordo com os resultados observados nos difratogramas de pó.

4.2.3 - Suscetibilidade Magnética

As medidas de suscetibilidade magnética foram realizadas pelo método descrito na secção 3.3.3, com um campo $H = 1.035$ Oe. Seus resultados estão apresentados na figura (55).

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 3A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 3A

Observamos que a curva correspondente a amostra YBC-3A permanece constante até uma temperatura crítica de 94,5 K, mostrando a seguir uma drástica diminuição até a uma temperatura de 90K, resultando em um forte sinal diamagnético. A análise desta curva leva-nos a supor a existência de uma grande quantidade de fase supercondutora por volume nesta amostra.

A amostra TBC-3A, apesar de apresentar sinal da fase supercondutora (medida de resistividade), não foi possível obtermos seu sinal diamagnético, provavelmente por estar abaixo da sensibilidade de operação ideal do equipamento.

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 4A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 4A

A amostra YBC-4A, aquecida por 48 horas, apresentou-se com uma curva constante até a uma temperatura de aproximadamente 92 K, sofrendo posteriormente uma drástica redução até 89.4 K onde torna-se constante por um intervalo de temperatura de 2.4 K (87 K). Após esta temperatura a curva do sinal diamagnético sofre uma lenta redução até a uma temperatura de 79.5 K, permanecendo então neste valor .

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 5A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 5A

A curva de suscetibilidade magnética da amostra YBC-5A, apresenta-se constante até uma temperatura crítica de aproximadamente 91K, sofrendo posteriormente uma queda brusca até uma temperatura de aproximadamente 88K, tornando-se novamente constante. Observando a figura(55), notamos que a curva de YBC-5A apresentou-se menor que a de YBC-3A, levando-nos a supor a existência de menor quantidade de fase supercondutora por volume, estando assim coerente com os resultados do difratograma de pó e medida de resistividade.

Na amostra TBC-5A, apesar de sua resistividade ter "zerado" em torno de 88K, como mostrado na figura (52), não conseguimos detectar também nenhum sinal diamagnético, como na TBC-3A. Possivelmente , devido a pequena quantidade de fase supercondutora existente em seu volume total, ficou assim também fora da região de sensibilidade do equipamento utilizado.

4.2.4- Microestruturas

Como descrito na secção 3.3.4, as amostras YBC-3,4 e 5A e TBC-3,4 e 5A após a sinterização, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

Na figura (56), apresentamos as microestruturas para as amostras TBC-3,4 e 5A, com um aumento de 2000 vezes. Notamos que, a amostra TBC-3A aquecida por 6 horas apresenta grãos alongados, em tamanhos maiores do que os encontrados na amostra TBC-5A aquecidas por 3 1/2 horas. A amostra TBC-4A, aquecida por 48 horas não apresenta grãos alongados porém, possui grãos de tamanhos maiores que nas anteriores. Estes resultados mostram claramente a influência do tempo no crescimento dos grãos durante a sinterização contribuindo para um aumento na densificação da amostra. Na figura (57), mostramos as microestruturas das amostras YBC-3,4 e 5A (X 2000). Aparentemente o tamanho dos grãos são aproximadamente o mesmo para as três amostras, ao contrario do encontrado para as amostras de TBC-3,4 e 5A. Isto possivelmente pelas amostras de YBC serem aquecidas a uma temperatura proxima a da ideal para a sua sinterização.

4.2.5- Porosidade e Densidade Aparente

A porosidade e densidade aparente das amostras apresentadas na figura(56), foram medidas através do método de imersão como descrito na secção 3.3.5 e os resultados são apresentados na tabela IX.

As amostras de YBC-3A e YBC-5A, aquecidas a 950°C por 6 e 3 1/2 horas, respectivamente, não apresentaram diferenças substanciais em seus valores de DA e PA. A amostra YBC-4A apresentou uma redução na porosidade aparente de aproximadamente 5%, resultando assim em um valor maior de DA se comparada com YBC-3 e 4A. Provavelmente, devido a utilização de um tempo maior de sinterização, contribuindo assim para a ação dos mecanismos de sinterização. As amostras de TBC-3 e 5A, apresentaram pouca

diferença em seus valores de DA e PA. Na TBC-4A, aquecida por 48 horas, notou-se uma redução em seu valor de DA e consequentemente, uma elevação no valor da PA quando comparada com TBC-3 e 5A. Possivelmente isto ocorreu devido ao aparecimento de um efeito conhecido como superqueima.

Tabela IX : Porosidade e Densidade Aparente nas amostras de YBC e TBC-3,4 e 5A.

Amostras	Densidade Aparente(g/cm ³)	Porosidade Aparente(%)
YBC-3A	4.91	21.40
YBC-4A	5.39	15.11
YBC-5A	5.02	20.63
TBC-3A	6.97	10.63
TBC-4A	6.48	16.92
TBC-5A	6.78	12.83

4.3 - $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 6 e 7A

As amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 6 e 7A foram preparadas utilizando-se o Método II. O tempo e temperatura de reação e sinterização utilizado em cada amostra está relacionado abaixo:

- Amostras YBC-6A e TBC-6A : 48 horas a 900°C
- Amostras YBC-7A e TBC-7A : 48 horas a 925°C

Após a sinterização, foram caracterizadas pelas técnicas já descritas:

4.3.1- Difração de Raios-X

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 6A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 6A

A figura (47.f), mostra o resultado do difratograma de pó da amostra YBC-6A, obtido na temperatura ambiente. Os dados extraídos deste difratograma mostra claramente a formação da fase supercondutora neste composto, bem como a presença da fase "parasita" Y_2BaCuO_5 .

A amostra TBC-6A apresentou-se totalmente diferenciada dos obtidas para as amostras TBC-3,4 e 5A, como está mostrado na figura (48.f). Notamos aqui, novamente a presença, agora em pequena quantidade, da fase $\text{Tm}_2\text{BaCuO}_5$. Os dados restantes estão de acordo com os encontrados para a fase supercondutora 1:2:3.

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 7A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 7A .

Os dados obtidos da amostra YBC-7A (figura 47.g) mostram a presença um pouco maior da fase 2:1:1, quando comparado com as amostras YBC-3,5 e 6A. Entretanto, em menor quantidade se comparada com a amostra YBC-4A. Isto provavelmente ocorreu por dois motivos:

- A amostra YBC-7A sofreu um tempo de reação e sinterização muito maior se comparado com as amostras YBC-3A e YBC-5A, formando-se assim possivelmente as condições necessárias para a formação da fase 2:1:1.

- Apesar do tempo de reação e sinterização utilizado ser idêntico aos das amostras YBC-6A e YBC-4A, a amostra YBC-7A foi aquecida em uma temperatura menor, a qual possivelmente evitou-se em parte, a formação de grande quantidade da fase 2:1:1.

Na amostra TBC-7A (figura 48.g), observamos a obtenção dos picos característicos da fase supercondutora 1:2:3, com a

existência agora em mínima quantidade da fase 2:1:1, isto se comparado com as TBC-3,4,5 e 6A.

4.3.2 - Resistividade

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 6A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 6A

Na figura(58), temos a variação da resistividade pela temperatura nas amostras de YBC-6A e TBC-6A. Analisando a curva do composto YBC-6A, notamos em aproximadamente 200 K, um valor na resistividade de $1,064 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, sendo portanto, maior que o encontrado para a amostra YBC-3A, mas semelhante ao da YBC-5A e menor que o encontrado em YBC-4A. Este resultado é justificável, levando em consideração a quantidade de fase impura 2:1:1 nestes sistemas: menor em YBC-3A, maior em YBC-4A próxima da quantidade existente em YBC-5A. O composto YBC-6A possui uma temperatura crítica em torno de 93K e uma temperatura de resistência zero próxima a 89K. A amostra de TBC-6A como podemos notar, possui um valor razoavelmente baixo de resistividade a 200K, aproximadamente de $1,4012 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, se comparada com TBC-3A,4A e 5A,mas muito maior quando comparado com os compostos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$. A temperatura crítica da amostra TBC-6A é de aproximadamente de 90K e de resistência "zero" próximo a 88K.

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 7A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ - 7A

Os valores da variação da resistividade pela temperatura para ambas as amostras estão apresentados na figura (59). Notamos que a amostra YBC-7A possui um valor de resistividade maior do que os encontrados em YBC-3,5 e 6A, porém menor do que em YBC-4A. Isto provavelmente devido aos dois motivos já discutidos no item 4.3.1, tendo como consequência o

primeiro a elevação de seu valor da resistividade, quando comparada com YBC-3,5 e 6A e pelo segundo, a diminuição deste valor se comparada com YBC-4A. O valor da temperatura crítica encontrada nesta amostra foi de aproximadamente 93K e o de $T_{R=0}$ = 90K.

A curva da amostra TBC-7A mostra um valor de resistividade menor do que os obtidos para as amostras TBC-3,4,5 e 6A. Isto provavelmente devido a existência da grande quantidade da fase parasita, observado nos difratogramas para estas amostras em contraste com a quantidade formada na TBC-7A, provocando assim uma elevação em seus valores de resistividade e uma diminuição no valor da YBC-7A. O valor da sua temperatura crítica é de 91K e $T_{R=0}$ = 88K como observado na figura (59).

4.3.3 - Suscetibilidade Magnética

- $YBa_2Cu_3O_{4,5+x}$ - 6A e $TmBa_2Cu_3O_{4,5+x}$ - 6A

As curvas de suscetibilidade magnética para ambas as amostras estão apresentadas na figura (55).

O YBC-6A, possui um valor constante na suscetibilidade magnética até uma temperatura próxima a 91,5K quando então, decresce até a 78K tornando-se posteriormente constante. Se compararmos estes resultados com os já obtidos para as amostras YBC-3,4 e 5A, podemos observar que o sinal neste caso foi menor que os anteriores, isto provavelmente devido a existência de pouca quantidade da fase supercondutora neste sistema.

A amostra TBC-6A possui um valor constante da suscetibilidade magnética até a uma temperatura de aproximadamente 90,5 K quando então, sofre uma pequena diminuição até 81,5 K, tornando-se posteriormente constante. O valor muito

pequeno na intensidade da suscetibilidade magnética neste sistema, quando comparado com YBC-3,4,5 e 6A leva-nos a supor que a quantidade de fase supercondutora existente nesta amostra é mínima, mas razoavelmente maior se comparado com as amostras de TBC-3,4 e 5A.

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 7A e $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5+x}$ - 7A

Novamente o sinal obtido para a amostra YBC-7A, possui menor intensidade que os anteriores. O decaimento da curva inicia-se em aproximadamente 91,5K, como no YBC-6A, mas agora formando um pequeno platô entre aproximadamente 85,5 e 86,5K. Posteriormente, torna a cair até a uma temperatura de 77K. Suspeitamos que este platô seja devido a uma maior não homogeneidade da fase supercondutora nesta amostra.

A amostra TBC-7A, apresentou-se com um sinal de suscetibilidade magnética maior que os encontrados anteriormente para TBC-3,4,5 e 6A, porém ainda menor que o encontrado nas amostras de YBC. Provavelmente seja devido a fase 2:1:1 que parece ser mais estável para o sistema TBC do que para o YBC. A curva TBC-7A é constante até aproximadamente 90,5K decaindo até 86,5K tornando-se novamente constante até 85,5K. Quando então apresenta uma nova diminuição até aproximadamente 79,5K. Este platô existente entre 86,5K e 85,5K, possivelmente seja devido ao mesmo motivo apresentado para a amostra YBC.

4.3.4 - Microestruturas

As microestruturas das amostras YBC-6 e 7A e TBC-6 e 7A são mostradas na figura (60 e 61), respectivamente, as quais foram obtidas utilizando-se uma aumento de 2000 vezes.

Podemos notar que o tamanho relativo dos grãos entre as amostras YBC-6A e YBC-7A é um pouco maior na amostra aquecida a 925 C, mas muito menor do que na YBC-4A aquecida num tempo semelhante, mas a uma temperatura de 950 C. O mesmo ocorrendo entre as amostras de TBC-6,7 e 4A.

4.3.5 - Densidade e Porosidade Aparente

A densidade e porosidade aparente obtidos para as amostras YBC-6 e 7A e TBC-6 e 7A estão listados a seguir na tabela X.

Tabela X - Densidade e Porosidade Aparente nas amostras de YBC-6 e 7A e TBC-6 e 7A.

Amostra	Densidade Aparente(g/cm ³)	Porosidade Aparente(%)
YBC-6A	5.28	16.01
YBC-7A	5.26	15.95
TBC-6A	5.33	22.82
TBC-7A	5.89	15.51

A amostra YBC-6A apresenta uma densidade e porosidade aparente um pouco menor que a YBC-7A, confirmada pela figura (60). Provavelmente devido a utilização de uma menor temperatura para a sinterização.

A diferença entre TBC-6A e TBC-7A é maior se comparada com YBC-6A e YBC-7A. Isto deve-se provavelmente a existência de uma maior ação dos mecanismos de sinterização no sistema TBC a uma temperatura de 925 C.

Figura(47): Difratoograma de Pó das amostras: a)YBC-2A b)YBC-3A

c)YBC-4A d)YBC-5A e)YBC-6A e f)YBC-7A

Figura (48): Difratoograma de pó das amostras a)TBC-2A b)TBC-3A

c)TBC-3A d)TBC-5A e)TBC-6A f)TBC-7A e g)TBC-2:1:1.

Figura (49) : Difratoograma das amostras a) YBC-4N e
c) YBC-5N

Figura (50) : Variação da resistividade pela temperatura nas amostras TBC-3A e YBC-3A.

Figura (51): Variação da resistividade pela temperatura nas amostras de YBC-4A e TBC-4A.

figura (52): Variação da resistividade pela temperatura em YBC-5A e TBC-5A.

Figura (53): Variação da resistividade pela temperatura em YBC-4N

Figura (54): Variação da resistividade pela temperatura em YBC-5N

Figura(55):Variação da suscetibilidade magnética pela temperatura nas amostras YBC-3,4,5,6e7A e TBC-6e7A.

TBC-5A

TBC-4A

TBC-3A

Figura (56) : Microestruturas das amostras TBC-3,4 e 5A.

YBC-5A

YBC-4A

YBC-3A

Figura (57): Microestruturas das amostras de YBC-3,4 e 5A.

Figura (58): Variação da resistividade pela temperatura em YBC-6A e TBC-6A

Figura (59): Variação da resistividade pela temperatura YBC-7A e TBC-7A.

YBC-7A

YBC-6A

Figura (60): Microestrutura das amostras a)YBC-6A e YBC-7A.

TBC-7A

TBC-6A

Figura (61) : Microestruturas das amostras a)TBC-6A e b)TBC-7A.

4.3.6 - RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tabela XI - Resumo dos resultados experimentais

Amostra	Tr/s	Taq.	Tc(K)	Tr=0(K)	Fases	DA	PA
YBC-2A	650	48	SEMICONDUTOR		N.R.	3.83	24.2
TBC-2A	650	48	SEMICONDUTOR		N.R.	3.49	24.5
YBC-3A	950	06	94	89	A	4.91	21.4
TBC-3A	950	06	92	88	A-B	6.94	10.6
YBC-4A	950	48	93	90	A-B	5.39	15.1
TBC-4A	950	48	SEMICONDUTOR		B-?	6.48	16.9
YBC-5A	950	3,5	93	90	A-B	5.02	20.6
TBC-5A	950	3,5	90	88	A-B	6.78	12.8
YBC-6A	900	48	93	89	A-B	5.28	16.0
TBC-6A	900	48	90	88	A-B	5.33	22.8
YBC-7A	925	48	93	90	A-B	5.26	15.9
TBC-7A	925	48	91	88	A-RB	5.89	15.5
YBC-4N	950	48	82	<77	A-T	-	-
TBC-4N	950	48	ISOLANTE		?	-	-
YBC-5N	950	3,5	85	<77	A-T	-	-

Tr/s = Temperatura de reação e sinterização

Taq. = Tempo de aquecimento

N.R. = Não reagiu

A = fase 1:2:3

B = fase 2:1:1

RB = Resíduo de 2:1:1

? = Fase não identificada

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

O objetivo principal do presente estudo foi a análise da influência dos métodos de preparação nas propriedades elétricas, magnéticas e microestruturais dos supercondutores cerâmicos de alta T_c , com ênfase nos sistemas $YBa_2Cu_3O_{4-x}$ e $TmBa_2Cu_3O_{4-x}$. Os resultados obtidos durante este trabalho permitem concluir que:

- Utilizando-se o método de reação no estado sólido a uma temperatura de $650^\circ C$ e um tempo de reação e sinterização de 6 a 48 horas, não foi observado a formação da fase supercondutora. Permanecendo os compostos utilizados com suas respectivas características iniciais. A alta taxa de porosidade aparente e o baixo valor da densidade confirmam a necessidade de se elevar a temperatura.

- As amostras de $YBa_2Cu_3O_{4-x}$ - 3A obtidas a uma temperatura de $950^\circ C$ utilizando-se um tempo para a reação e sinterização de 6 horas mostraram-se como aparentemente monofásicas ou seja, isentas de fases parasitas o que contribuiu para o baixo valor encontrado em sua resistividade bem como para o alto valor de seu sinal diamagnético. O valor de sua densidade aparente elevou-se razoavelmente ficando em torno de 70% do valor teórico e a porosidade aparente reduziu para aproximadamente 21% mostrando a influência do tempo e temperatura de preparação. Nas amostras de $TmBa_2Cu_3O_{4-x}$ - 3A ocorreu a formação de grande quantidade de uma fase parasita identificada por nós como sendo Tm_2BaCuO_5 . O aparecimento desta fase foi devido a uma pequena fusão que ocorreu neste composto a ser aquecido nesta temperatura,

acarrentando assim, perda de material e consequentemente prejudicando sua estequiometria inicial. Em termos de densidade aparente este material ficou em torno de 95% do seu valor teórico ou seja, nesta temperatura e tempo obtivemos um material melhor densificado, mas suas propriedades elétricas e magnéticas foram prejudicadas pelo aparecimento em grande quantidade da fase parasita.

- O aquecimento a 950°C por 48 horas revelou-se prejudicial para ambos os compostos dando origem ao aparecimento, em quantidade razoável, da fase 2:1:1 no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-x}$ e em maior quantidade no $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-x}$. Como consequência detectamos um aumento no valor da resistividade de aproximadamente 3 vezes para o caso do YBC-4A comparado com YBC-3A, e a perda total das propriedades supercondutoras para o TBC. O aparecimento da fase parasita provocou também uma razoável diminuição do sinal de suscetibilidade magnética da amostra YBC-4A.

A densidade aparente foi de aproximadamente 85% do valor teórico para a amostra de YBC-4A. Na amostra de TBC-4A o tempo de reação de 48 horas a 950 C provocou um efeito conhecido como superqueima, o qual ocorre quando a amostra é aquecida acima do tempo e temperatura ideal de sinterização, fazendo com que a amostra sofra uma fusão parcial e em sua superfície apareça pequenas bolhas, resultando assim numa diminuição na Densidade Aparente de 6.94 e 6.78 (TBC-3A e TBC-5A, respectivamente) para aproximadamente 6.48.

- Com a temperatura de 950 C e um tempo de reação e sinterização de 31/2 horas ficou confirmado a formação da fase supercondutora 1:2:3 nos compostos de YBC, mas não obtivemos bons resultados com

estas amostras, pois apresentaram-se com um sinal diamagnético menor que em YBC-3A. As amostras de TBC-5A apresentou-se com um valor de resistividade um pouco menor que as anteriores TBC-2,3 e 4A, o seu difratograma de pó mostrou-se com um pequeno sinal da formação da fase supercondutora 1:2:3.

As amostras de YBC-5A e TBC-5A apresentaram um valor na DA de 80% e 90%, respectivamente, de seus valores teóricos.

- O aquecimento a 925 C por 48 horas mostrou-se muito eficiente para a obtenção da fase supercondutora no composto de $TmBa_2Cu_3O_{4.5+x}$ -7A, o qual possuiu menor quantidade da fase 2:1:1 em sua composição, mostrando que para o caso do sistema TBC a temperatura ideal para a obtenção deste composto monofásico esta em torno deste valor. A obtenção das amostras YBC-7A por este procedimento resultou numa diminuição em seu sinal diamagnético mostrando assim a sua inconveniência para o sistema YBC.

As amostras TBC-7A e YBC-7A apresentaram-se com uma Densidade Aparente de aproximadamente 80% de seus respectivos valores teóricos.

- O aquecimento a 900°C por 48 horas, resulta na formação da fase supercondutora mas , também , na formação da fase 2:1:1 para ambas as amostras (YBC e TBC-6A).

As amostras de TBC-6A, possui um sinal diamagnético de menor intensidade que a TBC-7A, comprovando-se assim a eficiência relativa do procedimento anterior.

O sinal diamagnético da amostra YBC-7A é menor que o encontrado na YBC-6A, isto devido a maior quantidade de fase 2:1:1 na amostra 7A

A Densidade Aparente é de 80% do valor teórico para o

YBC-6A e 75% para o TBC-6A.

Portanto, podemos concluir que o melhor resultado obtido neste estudo para a obtenção de um material supercondutor no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-x}$ é o procedimento descrito para a amostra YBC-3A, ou seja, utilizar uma temperatura de 950 C e um tempo de 6 horas para a reação e sinterização, evitando assim a formação da fase parasita 2:1:1.

A obtenção de amostras no sistema $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-x}$ isenta da fase 2:1:1 não foi possível, utilizando-se dos métodos I e II talvez, por ser esta fase mais estável que a 1:2:3 neste composto. O melhor resultado foi obtido quando esta amostra foi aquecida a 925°C por 48 horas.

Sugestões para futuros trabalhos :

1- A utilização da técnica de crescimento de cristais por fluxo para a obtenção de monocristais, nos quais poderiam ser feitos estudos comparativos de suas propriedades supercondutoras com as das amostras cerâmicas.

2- Conformação destes materiais para o desenvolvimento de algum dispositivo tecnológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 ONNES, H.K. - Commun. Kamerling Onnes Lab. Univ. Leiden
Suppl., 34b, 55 (1913).
- 02 BEDNORZ, J.G. and MULLER, K.A. - Z. Phys. B, 64, 189 (1986).
- 03 Wu, M.K., ASHUBURN, J.R., TORNG, C.J., HOR, P.H., et al - Phys.
Review Letters, 58, 908 (1987).
- 04 MAEDA, H., TANAKA, Y., FUKUTOMI, M. et al - Jpn. J. Appl. Phys.
Letters 27 (1988)
- 05 SHENG, Z.Z. and HERMAN, A.M., Nature 332, 138-139 (1988).
- 06 ORLANDO, T.P. et al - Phys. Rev. B 35, 5347 (1987).
- 07 BOWEN, H.K. - Cer. Bull., 66, N 8 (1987).
- 08 CALLEN, A.B. - In Thermodynamics, Ed by John Wiley and Sons
(1960).
- 09 GORDON, P. - In Principles of Phase Diagrams in
Materials Systems, Ed by Mc Graw - Hill Book Company
(1968).
- 10 JOHN, V.B. - In Understanding Phase Diagrams, Ed by
Macmillan (1974).
- 11 ROSENBERG, E.F. - Fundamentals of Crystal Growth.
- 12 LEVIN, M.E., RUBBINS, C.R. and McMURDIE, F.H. - Ed. by Margie
K. Reser., "Phase Diagrams for Ceramists" (1964).
- 13 GULHÁEV, A.P. - Metais e suas Ligas, tomo 1, Ed Mir Moscovo
(1981).
- 14 ROTH, R.S.; DAVIS, K.L.; DENNIS, J.R. - Advanced Ceramic Mate-
rials, vol. 2, 3B, special issve (1987).
- 15 LOPATO, L.M.; MAISTER, T.M. and SHECHENKO, A.V. - Izv. Akad.
Nauk. Sssr. Neorg. Mater, 8, 861 (1972).

- 16 KWESTROO, W.; VAN HAL, H.A.M. and LAN GEREIS, C. - Mater. Res. Bull., 9, 1631 (1974).
- 17 ANDERSON, JAN-OLOF - Personal Communication
- 18 ARJOMAND, M. and MACHIN, D.J. - Chem. Soc. Dalton, 106 (1975)
- 19 ISHIGURO, T.; ISHIZAWA, N.; MIZUTANI, M. and KATO, M. - J. Solid State Chem., 49, 232 (1983).
- 20 MIGEON, H.N.; JEANNOT, F.; ZANNE, M. and AUBRY, J. - Rev. Chim. Miner., 13, 440 (1976).
- 21 KIPKA, R. and MULLER, H. - Buschbaum Z. Naturforsch., 32B, 121 (1977).
- 22 TESKE, C.L. and MULLER, H. - Buschbaum Z. Naturforsch., 27B, 296 (1972).
- 23 FRASE, K.G.; LINIGER, E.G. and CLARKE, D.R. - Personal Commun. (1987).
- 24 MICHEL, C. and RAVEAU, B. - J. Solid State Chem., 43, 73 (1982).
- 25 ANDREETA, J.P.; BASSO, H.C.; CASTELLANO, E.E.; GALLO, J.N.H.; MARTIN, A.A. and PIRO, O.E. - Physical Review B, 36, 10 (1987).
- 26 CAVA, R.J.; BATLOGG, B.; MURPHY, D.W.; SUNSHINE, S. et al - Phys. Rev. Lett., 58, 1676 (1987).
- 27 JORGENSEN, J.D.; VEAL, B.W.; KWOK, W.K. et al - Phys. Rev. Lett., Submitted.
- 28 JORGENSEN, J.D.; BENO, M.A.; HINKS, D.G. et al - Phys. Rev. B, 36, 3608 (1987).
- 29 CAPPONI, J.J.; CHAILLOUT, C.; HEWAT, A.W.; LEJAY, P. et al - Europhys. Lett., 3, 1301 (1987).
- 30 DE LEEUW, D.M.; MUTSAERS, C.A.H.A.; LANGEREIS, G. et al - Physica C, 152, 39-49 (1988).

- 31 KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K. and UHLMANN D.R. - Introduction to Ceramics, Wiley, New York (1976).
- 32 BOSCHI, A.O. - Thesis for Degree of Doctor of Philosophy in the University of Leeds - Department of Ceramics - September 1986 "Effects of Different Forming Processes on the Sinterability of Rutile".
- 33 BROOK, R.J. - Proc. Brit. Ceram. Soc., n 32, Ed by Davidge, R.W. (1982).
- 34 ASHBY, M.F. - Acta Met., 22, p.275 (1974).
- 35 STUIJTS, A.L. and OUDEMANS, G.J. - In the Proc. of the British Ceramic Society, n 3, p.81 (1965).
- 36 STANLEY-WOOD, N.G. (ED.) - "Enlargement and Compaction of Particulate Solids", Butterworths, London (1983).
- 37 REED, J.S. and RUNK, R.B. - In Treatise on Materials Science and Technology, vol.9, Ed by F.F.Y. Wang (1976).
- 38 KINGERY, W.D. and FRANCOIS - J. Am. Ceramic Soc., 48, p.546 (1965).
- 39 GRESKOVICH, C. and LAY, K.M. - J. Am. Ceramics Soc., 55, p.142 (1972).
- 40 LANGE, F.F. - J. Am. Ceram. Soc., 67, p.83 (1984).
- 41 KINGERY, W.D. and FRANCOIS - In "Sintering and Related Phenomena", Ed by Kuczynski, G.C., Hooton, N.A. and Gibbon, C.F., p.471 (1967).
- 42 EVANS, A.G. - J. Am. Ceram. Soc., 65, p.497 (1982).
- 43 TARASCON, J.M.; MCKINNON, W.R.; GREEN, L.H.; HULL, G.W.; BOGLEY B.G.; VOGEL, E.M. and PAGE, Y.L. - Proceedings of the 1987 Spring Mrs. Meeting, Gubser D.V. and Schluter M., Eds, in press.
- 44 JORGENSEN, J.D.; VEAL, B.W. et al - Phys. Rev. B, 36(10),

5731 (1987).

- 45 JORGENSEN, J.D.; BENO, M.A.; HINKS, D.G. et al - Phys. Rev. B, 36, 3608 (1987).
- 46 JORGENSEN, J.D. - Jpn. J. Appl. Phys., vol.3 (1987).
- 47 BENO, M.A.; SODERHOLM, L.; CAPONE II, D.W.; HINKS, D.G. et al - Appl. Phys. Lett., 51, 57 (1987).
- 48 GRANT, P.M.; BEYERS, R.B.; ENGAER, E.M.; LIM, G.; PARKIN, S.S.P. RAMIREZ, M.L.; LEE, V.Y.; NASSAD, A.; VASQUEZ, J.E. and SAVOY, R.J. - Phys. Rev. B, 35, 7242 (1987).
- 49 WU, M.K.; ASHBURN, J.R.; TORNG, C.J.; HOR, P.H.; MENG, R.L.; GAO, L.; HUANG, Z.J.; WANG, Y.Q. and CHU, W. - Phys. Rev. Lett., 58, 908 (1987).
- 50 GREEDAN, J.E.; O REILLY, A. and STAGER, C.V. - Phys. Rev. B, 35, 8770 (1987).
- 51 CAPPONI, J.J.; CHAILLOUT, C.; HEWAT, A.W.; LEJAY, P. et al - Europhys. Lett., 3, 1301 (1987).
- 52 BEECH, F.; MARAGLIA, S.; SANTORO, A. and ROTH, R.S. - Phys. Rev. B, 35, 8778 (1987).
- 53 HERMAN, F.; KASOWSKI, R.V.; HSU, W.Y. - Physical Review B, 36, 13 (1987).
- 54 SANTORO, A.; MIRAGLIA, S.; BEECH, F.; SUNSHINE, S.A.; MURPHY, D. W. et al - Mater. Rev. Bull., 22, 1007 (1987).
- 55 RONAY, M. - Physical Review B, 36, 16, 8860-8862 (1987).
- 56 GALLAGHER, P.K.; O BRYAN, H.M.; SUNSHINE, S.A.; MURPHY, D.W. - Mat. Res. Bull, vol.22, 995-1006 (1987).
- 57 ROTH, G.; RENKER, B.; HEGER, G. et al - Z. Phys. B - Condensed Matter, 69, 53-59 (1987).
- 58 STEINER, P.; HUFNER, S.; KISINGER, V. et al - Z. Phys. B - Condensed Matter, 69, 449-458 (1988).

- 59 HERSTERMANN,K.; HOPPE,R. - Z. Anorg. Allg. Chem., 367, 261
(1969).
- 60 KWORK,W.K.; GRABTREE,G.W.; UMEZAWA,A. et al - Phys. Rev. B,
37 (1988).
- 61 ENGLER,E.M.; LEE,V.Y.; NAZZAL,A.I. et al - J. Am. Chem. Soc
109, 2848 (1987).
- 62 SCHULLER,I.K.; HINKS,D.G.; BENO,M.A. et al - Solid State
Comm., 63, 385 (1987).
- 63 BEYERS,R.; LIM,G.; ENGLER,E.M. et al - Appl. Phys. Lett.,
51, 614 (1987).
- 64 CAVA,R.J.; BATLOGG,B.; CHEN,C.H. et al - Physical Review B,
36, 10 (1987).
- 65 IZUMI,F.; ASSANO,H.; ISHIGAKI,T. et al - Jpn. J. Appl.
Phys. 26, L649 (1987).
- 66 OYANAGI,H.; IHARA,H.; MATSUBARA,T. et al - Jpn. J. of Appl.
Physics, 26, 7, L1233-1236 (1987).
- 67 NAKAI,I.; SUENO,S.; OKAMURA,F.P. et al - Jpn. J. Appl. Phys
26, L788 (1987).
- 68 ROSE,A.C. and RHODERICK, E.H. in "Introduction to
Superconductivity", vol. 6, Pergamon Press (1978).
- 69 BURNS,G. in "Solid State Physics", Academic Press, Inc.
(1985).
- 70 PHILLINGER,W.L.,JASTRAN,P.S., and DAUNT, J.G.- Rev. Sci.
Instr.29,159 (1958).
- 71 SOUZA,D.M.P.F.- Preparação e Caracterização de Cerâmica
Condutora Iônica- Alumina ", tese apresentada para a
obtenção do título de Doutor em Ciências (1987)-DFCM.
- 72 HAZEN,R.M.,FINGER,L.W.,ANGEL,R.S. et al - Phys. Rev.
B,35,7238 (1987).