

2.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1

PLANO DE TRABALHO

Para abranger os objetivos foi empregada a seguinte metodologia geral:

- 1- Produzir fita 1G com dopagem de PbO em excesso;
- 2- Selecionar fita 1G comercial p/ comparação;
- 3- Propor um perfil de processamento de ambas as fitas por fusão peritética;
- 4- Determinar, com DTA e TGA, as temperaturas de tratamento térmico;
- 5- Caracterizar as fitas 1G comercial e “caseira” antes do processamento, empregando: MEV/EDS, DRX, levantamento das curvas de R(T) para determinar T_c e V(I) para determinar I_c;
- 6- Caracterizar as fitas ao término de cada etapa do processamento usando as mesmas técnicas de análise;
- 7- Promover avaliação global dos resultados.

2.2

FITAS SUPERCONDUTORAS DE BI-2223

2.2.1

PRODUÇÃO DE FITAS DE BI-2223

As fitas investigadas no presente trabalho foram obtidas pelo processo OPIT, descrito anteriormente no capítulo 1. A fita comercial foi obtida pelo processo OPIT convencional, no qual um precursor consistindo em uma mistura multifásica com predomínio da fase Bi-2212 foi introduzido em tubos de prata e os quais foram então trefilados e laminados seguindo-se ciclos de tratamento termomecânico de modo a formar a fase Bi-2223 *in situ* por sinterização ($T=820-845\text{ }^{\circ}\text{C}$). É uma fita multifilamentar e a figura 13 mostra o processo acima descrito de forma simplificada. Esta fita foi cedida pelo fabricante (Bruker EAS GmbH, European Advanced Superconductors). Detalhes sobre o desenvolvimento e as propriedades destas fitas são descritos em (ARNDT ET AL, 2002; ARNDT ET AL., 2005) e (<http://www.bruker-est.com/hts-dir.html>, setembro de 2012). De acordo com o fabricante, empregou-se pó precursor comercial fornecido pela MERCK, com composição nominal 2223.

Já a fita caseira foi obtida por uma variação do processo OPIT original. A diferença está no fato de o precursor já conter predominantemente a fase Bi-2223. Esta foi obtida *ex situ* a partir de um precursor multifásico comercial, fabricado pela ALCATEL. Este pó precursor foi prensado e tratado termicamente até a formação de altas frações da fase Bi-2223 (~ 90%). As pastilhas de 2223 foram cominuídas e o pó obtido foi misturado com 6% em peso de óxido de chumbo (PbO). A mistura foi introduzida em tubo de prata fabricados pela Alfa Aesar (99,9 % de pureza). Este tubo foi selado nas pontas e enviado para o Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR - EEL-USP), onde foi trefilado e laminado a frio, de modo a obter-se uma fita monofilamentar. A produção desta fita por um

processo não convencional (formação da 2223 ex situ) visava a facilitar a obtenção de amostras para estudar a evolução de fases sem a necessidade de passar por todos os ciclos de processamento termomecânico empregados no processo in situ. O presente trabalho não visa à obtenção de fitas supercondutoras com alto desempenho e sim o estudo da evolução de fases e da cristalinidade no processamento por fusão peritética, dando continuidade a trabalhos anteriormente realizados com amostras na forma de bulk encapsuladas em cadinhos de prata (Bispo, 2008; Polasek, 2002 e Polasek, 2009).

A principal vantagem em se estudar o cerâmico supercondutor encapsulado em fitas de prata está na redução da perda de chumbo em comparação a amostras na forma de bulk.

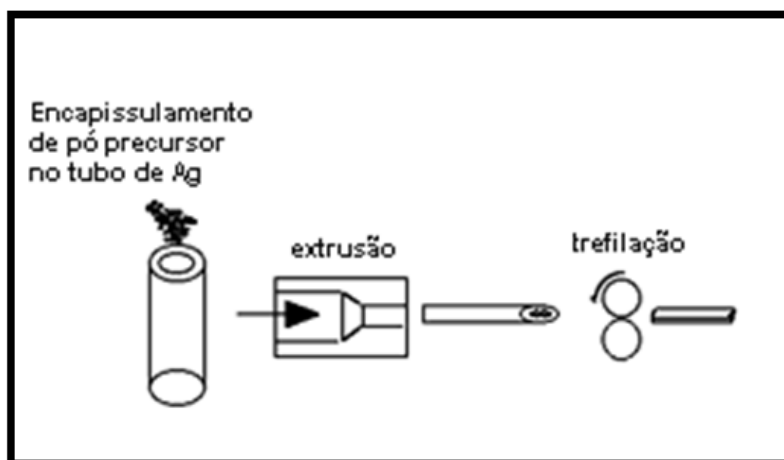


Figura 13. Esquema de formação da fita pelo método OPIT.

2.2.2

PRÉ-TRATAMENTO PARA RETIRADA DE UMIDADE E CARBONO RESIDUAIS.

Alguns procedimentos tiveram que ser adotados para eliminação de agentes voláteis que poderiam prejudicar o tratamento térmico e conseqüentemente algumas análises. Os seguintes passos foram tomados para inibir o surgimento de bolhas gerando o efeito “pastel” nas amostras da fita caseira. A fita comercial não apresentou este problema, não requerendo nenhum pré-tratamento para retirada de umidade e carbono residual do pó precursor. Este carbono residual origina-se dos carbonatos utilizados na preparação do pó precursor (BEILIN, 1996; ZHANG E HELLSTROM, 1994). Durante o tratamento térmico de fitas de Bi-2223, o carbono residual reage com oxigênio formando CO₂ dentro da fita, o que forma bolhas no material.

Sendo assim, foi realizado um pré-tratamento a 600°C durante 24h sob fluxo de nitrogênio sabendo que este gás inerte facilitaria a retirada de possíveis gases residuais. Após tratar amostras de 3 cm da fita de 2223 com 6% de PbO à 600°C por 24h em N₂, procedeu-se da seguinte maneira:

(1) Retirou-se uma das amostras para análise de DRX;

(2) Foi adicionado à navícula 1 amostra da fita comercial “Bruker”;

(3) Conseqüentemente efetuou-se o tratamento em dois patamares distintos. Assim sendo: de 25-600°C a uma taxa de 2°C/minuto e de 600-865°C a uma taxa de 1°C/minuto. O resultado foi bastante promissor,

ocorrendo apenas uma pequena fuga de material fundido nas extremidades da fita como apresentado na figura 14.



Figura 14: Fita caseira com 3 cm de comprimento com bolha- “efeito pastel”

Com o objetivo de identificar se o problema das bolhas advinha da presença de Carbono residual ou se era influência da taxa de aquecimento entre 600°C e 865°C, uma vez que havia sido identificado que as bolhas apareciam em temperaturas superiores a 600 °C, foi colocada uma amostra da fita de 2223 dopada com PbO, “**como recebida**”, para passar pelo mesmo tratamento (de 25-600°C a uma taxa de 2°C/minuto e de 600-865°C a uma taxa de 1°C/minuto), pois só havíamos feito o aquecimento dessa amostra a uma taxa de 2°C/minuto, quando foi observado o aparecimento das bolhas.

O resultado da amostra “**como recebida**” foi idêntico ao anterior, isto é, com presença de bolhas. Isso fortalece a premissa de que

a taxa de 1°C ou 2°C/minuto não interferiu significativamente para a ausência de bolhas na etapa ZERO como será apresentado na seção 3.3. Prevalecendo a ação de efetuar o pré-tratamento a 600°C em N₂ por um longo período para eliminação do carbono residual antes da sinterização como apresentado na figura 15.

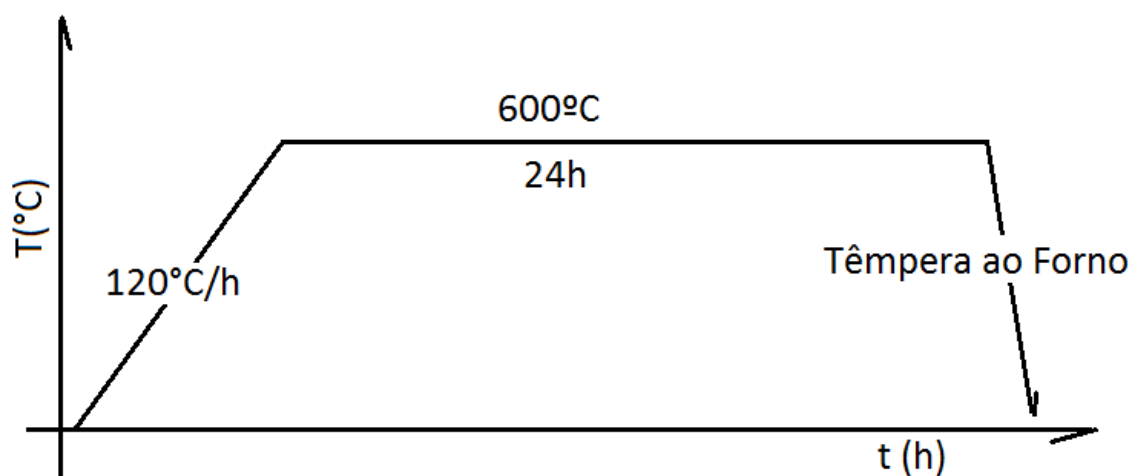


Figura 15: Pré-tratamento com fluxo contínuo de N₂ a taxa de 1l/min. Com função de eliminação de gases residuais na fita “caseira”.

2.2.3

TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico das fitas foi dividido em três etapas distintas:

ETAPA ZERO

Foi gerado material com 2223 a partir da sinterização de pastilhas de um pó precursor comercial da Alcatel a 820-845 °C ao ar, com etapas intermediárias de moagem manual em gral de ágata e novo pastilhamento. Ao final obteve-se um pó com alta fração da fase 2223 (~90% em massa), conforme resultados de DRX e refinamento por Rietveld. Este pó foi misturado com 6% de PbO em massa; a mistura foi introduzida em tubos de prata para posterior trefilação e laminação. Outra fita, porém comercial (Bruker EST), com altas frações de 2223 (>90%) foi também usada. A etapa Zero teve como finalidade estudar as fases presentes na fita produzida em laboratório e na fita comercial.

Um dos objetivos do trabalho é estudar o comportamento das fases presentes durante todo o processo de tratamento térmico e verificar a formação da fase 2223 tanto na fita comercial quanto da fita “caseira”. Para isso em paralelo ao estudo foi necessário utilizar um padrão interno que neste caso foi o uma amostra de Quartzo com 99,999% de pureza que auxiliou no estudo da formação da fase amorfa empregando-se refinamento pelo método de Rietveld.

Com base em trabalho de dissertação (BISPO, 2008) através de um intenso estudo do comportamento de decomposição e recristalização já se conhecia o comportamento da fase 2223 dopada com PbO em massa e é sabido através deste estudo que a melhor fração do dopante para promover a recristalização da 2223 é de 6% de PbO em massa. Estes estudos preliminares no intuito de se conhecer as

temperaturas de fusão peritética e patamar de formação (recristalização) e tempo de recozimento auxiliaram a minimização de perdas quando foi necessário encontrar o tratamento térmico mais adequado para o uso das fitas durante o estudo de seu tratamento térmico, pois a estimativa era de observar a relação prata e 2223+PbO durante uma rota térmica pré-estabelecida.

ETAPA 1

A etapa 1 consistiu em um aquecimento com taxas controladas (60-120C/min) conforme descrito anteriormente, até 865°C ao ar, buscando-se decompor a fase 2223 periteticamente, tanto na fita caseira quanto na fita comercial. As amostras foram temperadas ao ar após 0,6 h no patamar de 865°C.

ETAPA 2

Esta etapa consistiu no aquecimento a 865 °C ao ar, seguido de resfriamento lento e têmpera ao ar, conforme a figura 16 a seguir.

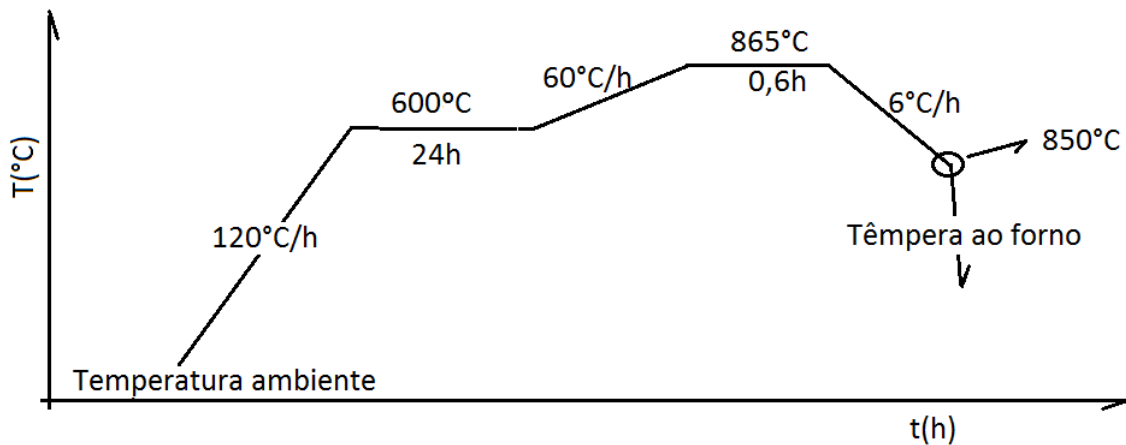


Figura 16: Tratamento térmico para recristalização com têmpera ao forno a 850°C.

ETAPA 3

Esta corresponde ao tratamento completo que é objeto de estudo deste trabalho. Após aquecimento (etapa 1) e resfriamento lento (etapa 2), realizou-se um recozimento a 850 °C por 40 h, seguindo-se têmpera ao ar, conforme ilustra na figura 17.

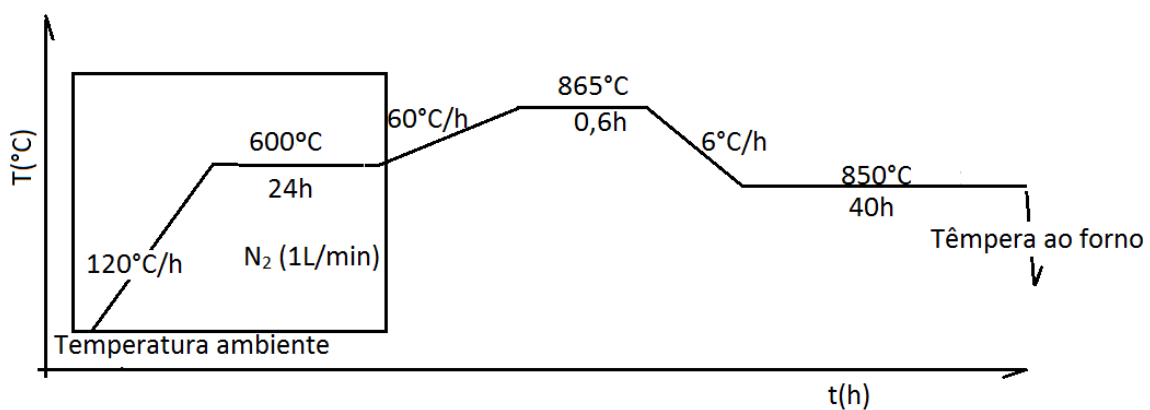


Figura 17: Última etapa do tratamento térmico. Recozimento á 850°C por 40h para aumento da fase cristalina 2223 tanto para a fita caseira quanto para a comercial.

Após a etapa 3, vários procedimentos e análise foram tomados para caracterização do produto final e comparação dos resultados entre a fita comercial e a caseira e o feito do comportamento das fases, microestrutura e a relação entre a fase amorfa e a fase 2223. Isso pode ser apresentado a partir dos seguintes pontos abaixo:

(A) DRX

Está análise veio priorizar o estudo do grau de cristalinidade e a formação de fase amorfa e outras fases secundárias, verificando através de uma análise quantitativa (análise de Rietveld) o comportamento das fases ao longo de cada passo do tratamento térmico. Além disso, verificar se estas estruturas cristalinas ou não cristalinas estão facilitando ou dificultando o crescimento da fase 2223 e se estas mantêm ou modificam de forma significativa as suas propriedades termodinâmicas e eletromagnéticas.

(B) MEV/EDS

Estudar a morfologia e a microestrutura, verificando qualitativamente a textura e orientação das lamelas, disponibilizando com isso, isolar os tratamentos térmicos mais eficazes para cada etapa das fitas estudadas e verificar a distribuição das fases secundárias.

(C) Tensão x Corrente - V(I)

Neste ponto do trabalho, o intuito logo após os resultados de DRX e MEV/EDS, foi isolar os melhores resultados quanto à distribuição granular e maior fração da fase 2223 após a recristalização, e estes foram submetidos a um estudo de tensão e corrente e verificado os seus valores de corrente crítica (I_c).

(D) Resistência x Temperatura - R(T)

Esta medição visa a observar a ocorrência de transição de fase supercondutora, bem como determinar a temperatura na qual ocorre a transição a fim de correlacionar com as possíveis fases supercondutoras presentes na amostra.

2.3

ANÁLISE DE MICROESTRUTURA E DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA LOCAL (MEV/EDS)

Empregou-se microscopia eletrônica de varredura com análise de composição química local (MEV/EDS) para verificar a microestrutura das amostras obtidas. Foi utilizado um MEV da ZEISS, modelo EVO 40, apresentado na Figura 18, instalado no CEPEL e operado por equipe técnica do local.



Figura 18: MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) ZEISS, modelo EVO 40. CEPEL

2.4

DRX (DIFRAÇÃO DE RAIOS X)

Esta análise permite identificar as estruturas cristalinas presentes nos materiais em estudo. Com isso, mostrou o “caminho” de decomposição da fase precursora (Bi-2223) e da formação das fases secundárias. Com a análise por DRX foi possível descobrir a temperatura e o tempo de patamar que a amostra deveria ser submetida para que ocorra a decomposição da fase (Bi, Pb)-2223. Também foi utilizado para verificar se ocorreu a recristalização desta fase, mostrando as fases que se formaram durante o resfriamento lento a partir das várias temperaturas.

Utilizou-se um Difratorômetro PANALYTICAL, modelo X'PERT-PRO, apresentado na Figura 19, instalado no CEPEL e operado por equipe técnica do local.



Figura 19: Difratorômetro PANALYTICAL, modelo X'PERT-PRO. CEPEL

Todas as medidas foram realizadas com as mesmas condições experimentais, utilizando-se radiação Cobre K-alfa, fenda de divergência variável, fenda de recepção de 0.3mm e detector sem monocromador. Foi usada uma varredura no intervalo de ângulo de 3° a 60° (2-teta), com passo igual a $0,02^\circ$ e utilizando-se um tempo de contagem de 1s em todas as amostras estudadas.

2.4.1

MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES (MÉTODO DE RIETVELD)

O método de Rietveld é amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais de materiais policristalinos (GOMES JR, 2010). Estudos da estrutura de supercondutores, materiais magnéticos, zeólitas, etc., são representativos das diversas aplicações importantes do método de Rietveld, tanto com dados de difração de raio-X quanto em difração de nêutrons. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta poderosa em análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizada nas áreas de ciência dos materiais e geologia. Outro campo em que a aplicação do método de Rietveld vem crescendo é o de análise de tamanho de cristalito e micro-deformação.

Este trabalho tomou como base programas de refinamento que se baseiam no Método de Rietveld. Vários programas gratuitos são usados para refinamento como o DBWS, GSAS, FullProf, PowderCell, GSAS Rietveld/Structure Analysis System MAUD, DDM dentre outros encontrados na literatura pertinente, e os mais conhecidos programas pagos são o TOPAS, BGMN Rietveld, BRASS, Bremen Rietveld, Analysis and Structure Suíte, Rietan Rietveld DEBVIN Rietveld, dentre outros (GOMES Jr, 2010).

No presente trabalho empregou-se os programas **FullProf®** e **TOPAS®**, devido às suas interfaces de fácil compreensão, principalmente para principiantes, e que estes se apresentam como uma ferramenta muito eficiente, possibilitando o seu uso para diversos tipos de estruturas

policristalinas, utilizando um espaço amostral considerável, quando comparados a outros programas, os quais se aplicam a mesma proposta.

Antes de iniciar este capítulo, é importante destacar que o comportamento da fase amorfa pode implicar decisivamente nas propriedades elétricas das amostras de propriedades supercondutoras. Até o presente momento não há relatos conclusivos quanto ao estudo da fase amorfa em fitas e em peças maciças. Ao se utilizar como padrão interno uma estrutura com alto teor de cristalinidade é possível através de técnicas de quantificação de fases, identificar e isolar a porcentagem da fase amorfa e verificar de forma incisiva o seu efeito no comportamento microestrutural e elétrico. O Padrão interno usado para quantificação da fase amorfa foi o Quartzo com alta pureza, por ter um elevado grau de cristalinidade. A figura 20 apresenta a quantificação da fase e apresenta uma relação de difração calculada com o experimental com um χ^2 igual a 1,2, onde o ideal para essa variável é um valor igual ou próximo de 1, tendo em vista com isso uma boa qualidade de resposta a quantificação.

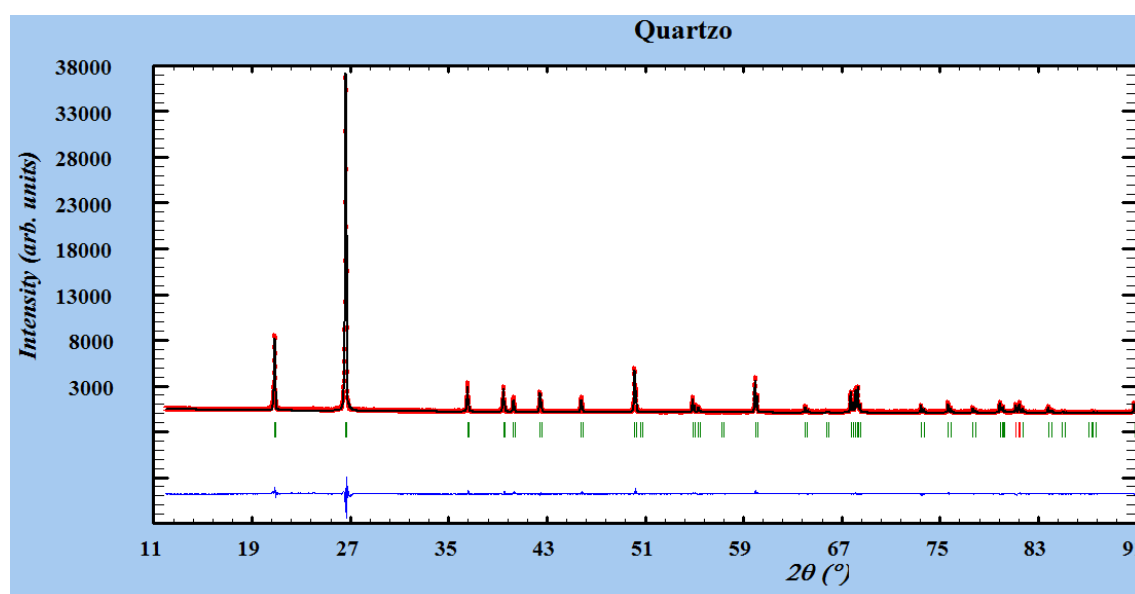


Figura 20: Difratograma do Refinamento de Rietveld do Quartzo através do FULLPROF.

De acordo com (SANTOS, 2009) pode-se fazer uso de um padrão interno para determinar a fração de amorfo em um material. Nesse caso o padrão interno deve ser refinado como se fosse mais uma fase cristalina. Como o padrão interno é introduzido em uma quantidade conhecida, os cálculos são realizados de forma a fornecer essa mesma quantidade no final de cada ciclo do refinamento. Ou seja, após cada ciclo a proporção é determinada e multiplicada por um fator de escala para fornecer a mesma quantidade adicionada. Todas as outras fases são corrigidas pelo mesmo fator de escala.

A soma de todas as fases refinadas, incluindo o padrão interno, deverá ser menor do que 100%. A diferença para 100% é a proporção de amorfo no material. Por exemplo, preparamos uma amostra com 25% em massa de padrão interno (fase A) e mais as fases B, C e D. Após o refinamento determina-se 30% da fase A, 20% para as fases B e C e 30% para a fase D. O fator de escala para corrigir a proporção do padrão interno é $25/30$ ($= 0,83$). A proporção de todas as outras será corrigida pelo mesmo fator, ou seja, $20\% * 0,83$ ($= 16,7\%$) para as fases B e C, e $30\% * 0,83$ ($= 25,0\%$) para a fase D. A soma da proporção em massa de todas as fases cristalinas é 83,3%. Portanto, $(100 - 83,3)\%$ é a proporção em massa de amorfo no material ($=16,7\%$). Com o GSAS, Fullprof dentre outros, os cálculos para se determinar a fração do amorfo devem ser feitos “à mão” após o refinamento. DBWS e TOPAS fornecem a fração de amorfo no final do refinamento.

2.5

MEDIÇÃO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA POR TEMPERATURA (R(T))

O sistema opera com os seguintes equipamentos que podem ser observados na figura 21:

- Bomba de vácuo [1];
- Dedo Frio [2];
- Compressor [3];
- Controlador de temperatura [4].

Como existe o interesse na medição RxT, acrescentamos ao sistema o nanovoltímetro/micro-ohmímetro HP34420A apresentado na figura 13 pelo número 5. Na figura 22 encontra-se o sistema de criogenia e vácuo para medição da resistência pela temperatura de uma amostra de fita de 3 cm.



Figura 21: Sistema de Refrigeração Criogênica (incluindo micro-Ohmímetro).

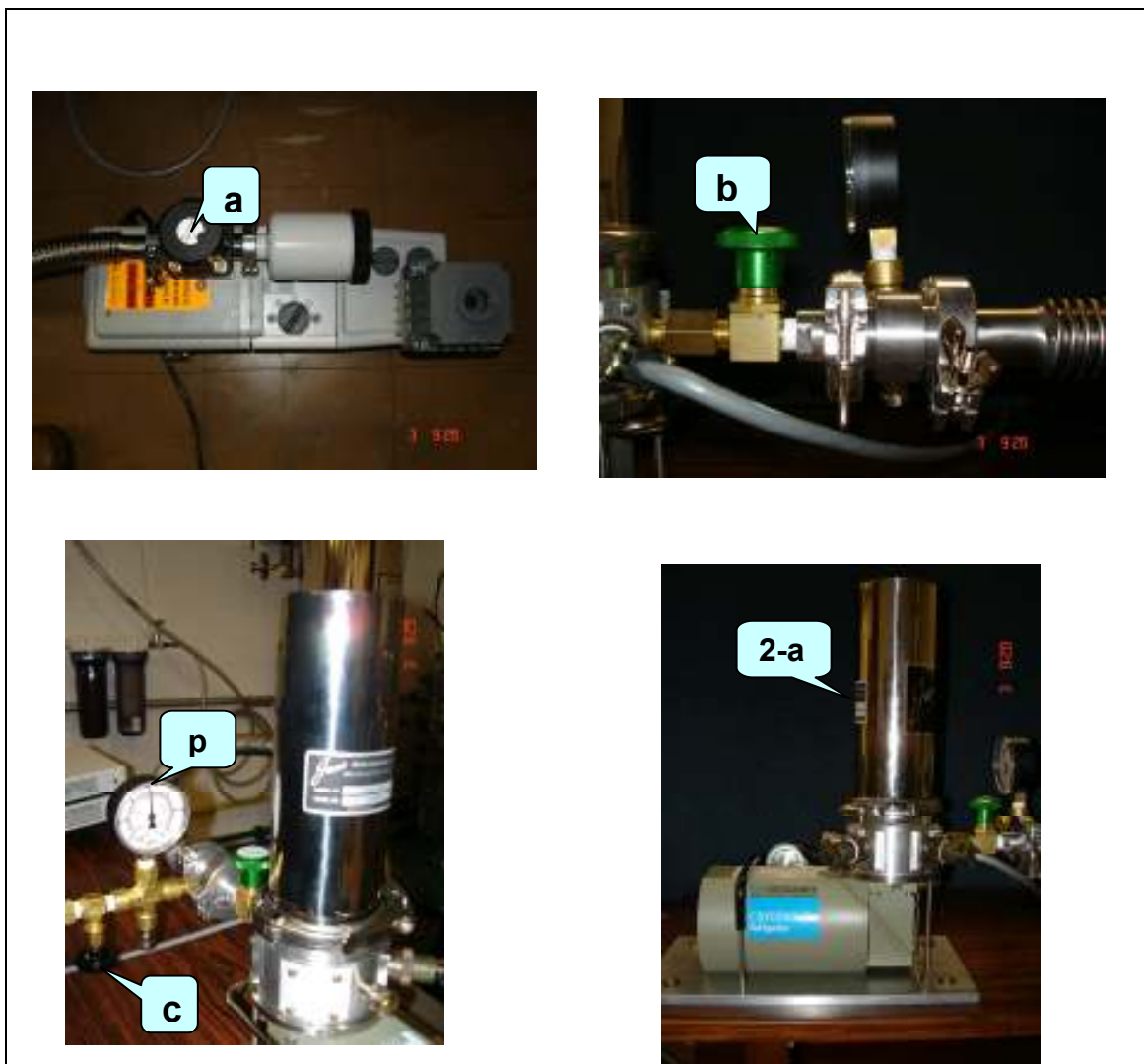


Figura 22 - válvula da bomba de vácuo (a); registro do Cold Head (b); pressão (p); válvula para liberar o vácuo (c); dedo frio (2-a)

2.5.1

FIO DE MANGANINA

A seguir algumas instruções válidas para operação do equipamento no caso em que a fiação de manganina precisa ser instalada (reinstalada) no dedo frio:

1. como é preciso de uma fiação que não troque calor com o ambiente externo mas que também possua características condutoras, adotamos a manganina para a conexão entre os

terminais da fiação do ohmímetro e os terminais da amostra a ser ensaiada;

2. o diâmetro do fio utilizado foi de $113\mu\text{m}$, considerado ideal para a passagem de corrente necessária à medição da resistência;
3. o fio possui uma camada isolante na superfície que deve ser retirada nas pontas, no local onde iremos soldar. Uma boa maneira é a de passar a ponta do fio por uma pinça e depois aquecê-la com a própria ponta do ferro de solda;
4. quando soldar os terminais utilizar o fluxo de solda para melhor aderência do contato;
5. ter cuidado ao passar os fios pelas dobras no interior do dedo frio, colocando estes dentro de um pequeno pedaço de uma capa protetora apresentada na figura 23;
6. a solda utilizada para o contato do fio de manganina e dos terminais do suporte de amostra poderá ser o usual de liga de Sn-Pb 60/40;
7. os terminais devem ser soldados com o fio de manganina enrolado em suas pontas para garantir a resistência mecânica do contato;
8. nunca esquecer que o fio de manganina é isolado, e que cada vez que for necessário um novo contato, retirar este isolamento como descrito acima (ou aquecer com fósforo ou isqueiro, tendo cuidado para não queimar também o fio e não só o isolante).

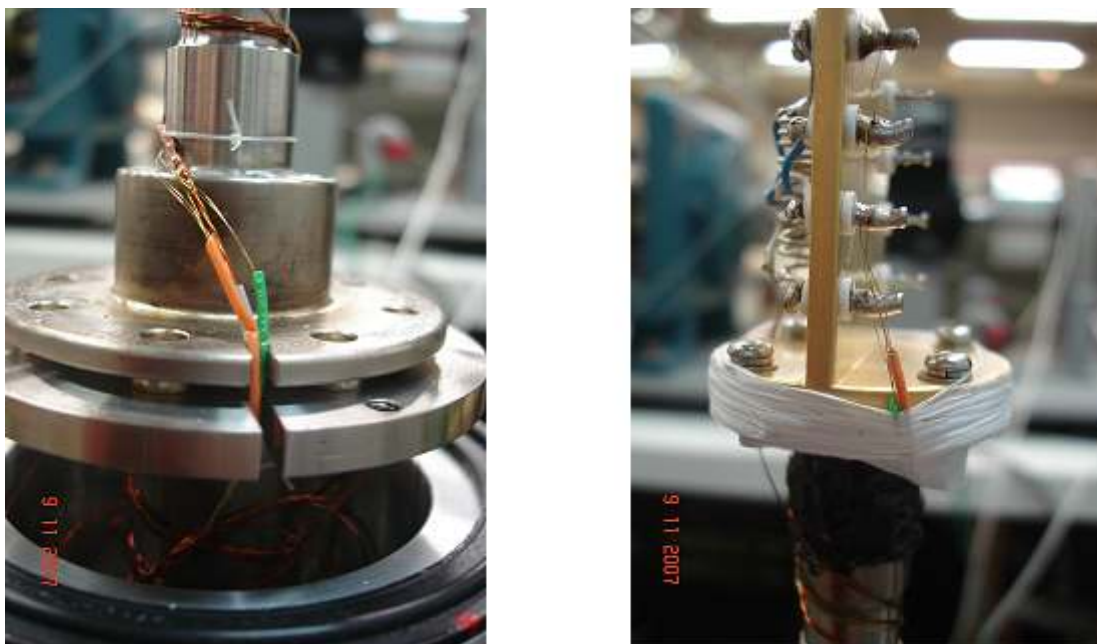


Figura 23: Detalhe da proteção do fio de manganina no dedo frio

2.5.2

MICRO OHMÍMETRO (MARCA HP, MODELO 34420A)

No que diz respeito à medição da resistência da amostra devemos ter o cuidado de fazê-lo com um equipamento confiável, mas que, além disto, esteja fazendo sua leitura com uma fiação blindada para que não seja afetada pelos ruídos externos. Se não dispusermos de um cabo desse tipo, poderemos empregar condutores de cobre comum que deverão ser isolados para podermos fazer os dois pares trançados (leitura de tensão e corrente). Usar tiras de teflon para melhorar a resistência mecânica nos terminais. Percebemos flutuações nos valores lidos ao movimentar o cabo, o que pode acontecer pelas interferências de ruídos ou por contatos mal feitos, por isso devemos dar preferência ao cabo blindado e fazer contatos bem feitos em cada terminal. Além disto, evitar a movimentação do cabo durante a leitura e mesmo quando não estivermos operando o sistema, para não forçar e desgastar os contatos.

2.5.3

POLARIDADE DOS CONTATOS DE TENSÃO E CORRENTE

Conforme a figura 24 e 25, os terminais dos fios utilizados para tensão e corrente ficaram com a seguinte disposição:



Figura 24: Conexão dos terminais para o “dedo frio”.

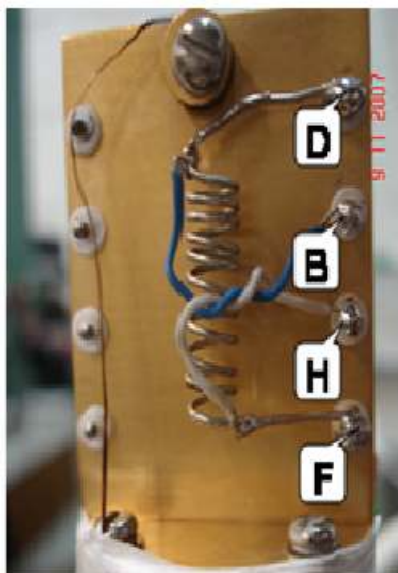


Figura 25: “Dedo Frio” - Conexão dos terminais onde D é polaridade positiva de corrente; B, polaridade positiva de tensão; H, polaridade negativa de tensão e F, polaridade negativa de corrente.

2.5.4

VERIFICANDO O SISTEMA

Para verificar o sistema, pode-se utilizar uma amostra com um valor de resistência conhecido. Como mostra a figura 17 na terceira imagem, utilizamos um fio de cobre estanhado no qual se pode verificar o valor de sua resistência com um equipamento de precisão (ohmímetro CHANCE). A resistência medida a 25°C foi de 6,155mΩ. Dois terminais foram acrescentados (fios de tensão conectados em B e H) para que pudéssemos fazer a leitura da resistência em quatro pontos. Com esta mesma amostra, levantamos uma curva R(T) empregando o sistema descrito no presente procedimento. A figura 26 apresenta esta curva, a qual, acima de 50 K, apresentou comportamento típico de material metálico e também confirma o valor de resistência na temperatura ambiente medido anteriormente no ohmímetro de precisão acima mencionado.

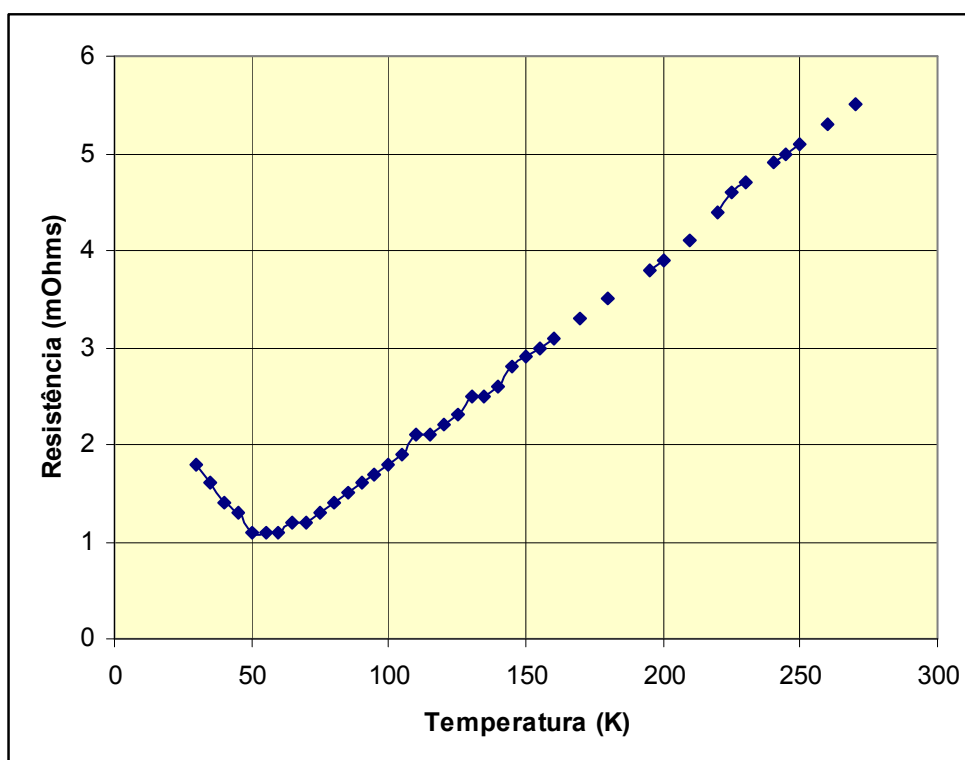


Figura 26: Gráfico usado como Modelo para teste do equipamento.

2.6

MEDIÇÃO DE TENSÃO POR CORRENTE (V(I))

2.6.1

DEFINIÇÕES

A corrente crítica (I_c) é a maior corrente que o material pode transportar sem deixar de ser supercondutor. O valor de I_c é função do material, da temperatura, do campo magnético aplicado e da área da seção transversal do supercondutor. Para a determinação de I_c é empregado o critério de $1\mu\text{V}/\text{cm}$ (POOLER, 1995), ou seja, quando a queda de tensão por comprimento ultrapassa este valor, considera-se que houve a transição do estado supercondutor para o estado normal.

2.6.2

PROCEDIMENTOS

A determinação de corrente crítica em materiais supercondutores pode ser realizada através do levantamento da curva característica da queda de tensão com a corrente elétrica.

No entanto, o sistema está apto a realizar medidas tanto na temperatura ambiente, quanto a baixas temperaturas, necessitando somente de um recipiente adequado (dewar) para a armazenagem do líquido criogênico no qual será feito o ensaio.

O sistema de medição é composto pelas seguintes partes, mostradas na figura 14.

- A) Microcomputador
- B) Fonte de corrente estabilizada, modelo HP 6260B, 0-10V, 0-100A ou HP6464C, de 1000A;
- C) Fonte de tensão e de corrente, modelo Keithley 228A;
- D) Nanovoltímetro, modelo HP34420A;
- E) Década de resistores, modelos General Radio 1433P e 1433U;

- F) Recipiente a vácuo (a) projetado pela equipe do laboratório para medição de fita para baixíssimas perdas de calor e maior estabilidade térmica para a armazenagem de nitrogênio Líquido (LN_2);
- G) Suporte de amostra, como mostrado na figura 16.

2.6.3

SUPORTE DE AMOSTRA

A fixação de pequenas amostras para o levantamento da curva característica de queda de tensão com a corrente elétrica pode ser realizada conforme apresentado na Figura 27. Os fios indicados com o número 1 indicam os pontos de ligação dos fios de corrente, enquanto os fios com o número 2 referem-se aos pontos de ligação dos fios de tensão.



Figura 27: porta amostra com contatos de 4 pontos.

2.6.4

FONTE DE CORRENTE CONTÍNUA ESTABILIZADA

A fonte de corrente contínua estabilizada, utilizada atualmente, é modelo Argantix 500 A / 30 V, e deve ser desligada a cada troca de amostra, por motivo de segurança. Esta fonte fornece a corrente de medição sobre a amostra, independente da resistência da mesma, até o limite de tensão da fonte, e poderá ser trocada por outra, de capacidade maior ou menor, dependendo da amostra a ser ensaiada.

2.6.6

NANOVOLTÍMETRO

Um Nanovoltímetro Keithley 2182 A foi utilizado para a medição da queda de tensão sobre a amostra, e deve ser ligado para estabilização com antecedência mínima de 30 minutos antes da medição, sendo ajustado e controlado pelo aplicativo, dispensando qualquer ajuste pelo operador.

2.7.7

RECIPIENTE (DEWAR) PARA ARMAZENAGEM DE N₂ LÍQUIDO

O recipiente como apresentado na figura 28 é vidro (Pirex) com duas camadas de proteção (parede dupla de isolamento) sendo entre as duas camadas mantidas a vácuo para minimização de perdas de calor. O volume disponível é de 40 litros.



Figura 28: Dewar para resfriamento em nitrogênio líquido.

2.6.9

MEDIÇÃO DA CARACTERÍSTICA $V(I)$

A medição, ou ensaio propriamente, é feita através de um aplicativo criado especificamente para esta proposta, que é a interface para o sistema de medição $V(I)$. Com este sistema é possível acompanhar através de mudanças pontuais (uso de dados obtidos pelo operador) a curva de tensão por corrente. Desta maneira o operador gera uma tabela tensão e corrente, onde esta é aplicada a um programa de gráficos Origin 8.0 onde são gerados os gráficos a partir dos dados da tabela.

2.7

TRATAMENTO TÉRMICO

Foi utilizado um forno tubular da marca LINDEBERG/BUE, de 1100 °C como apresentado na figura 29, que possui três controladores, o que aumentam a região de equilíbrio térmico dentro do forno. As amostras são colocadas no centro do forno. O equipamento é adaptado para o uso de fluxo de N₂ e O₂, quando necessário.



Figura 29: Forno tubular da marca LINDEBERG, modelo BLUEM. Temperatura máxima de trabalho é de 1100°C.

2.7.1

DTATGA

Essa análise possui dupla finalidade neste trabalho: (1) para a caracterização do comportamento térmico durante o processo e (2) para a caracterização de perda e ganho de massa, seja por perda de humidade ou perda e ganho de oxigênio dentre outros componentes voláteis.

Foi utilizado o módulo de DTA/TGA (Análise térmica e gravimétrica) como apresentado na figura 30- Fabricante TA Instruments, o modelo DTA100, operado pela equipe técnica do CEPEL. Este equipamento realiza DTA e TGA simultaneamente na mesma amostra.

Inicialmente as análises de termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial têm por objetivo indicar os pontos de decomposição e recristalização das fases cristalinas dos materiais estudados.



Figura 30: DTA/TGA (Análise térmica e gravimétrica)- Fabricante TA Instruments, modelo DTA100, instalado no CEPEL.

2.8

PESAGEM

As amostras foram pesadas para a preparação das análises de DR-X, em uma balança digital com uso de quatro casas decimais e erro de $\pm 0,1\text{mg}$ da marca Ohaus do fabricante Analytical Plus como apresentado na figura 20, onde estas foram usadas com 10% de Quartzo em peso como padrão interno para análise quantitativas de fases,

auxiliando o estudo do comportamento da fase amorfa e outras fases cristalinas com base em uma amostra com 6% de PbO em massa usado como dopante na fase 2223. O precursor usado para preparar a fase estudada foi do fabricante Alcatel como apresentado na figura 31, este sofreu um tratamento térmico para formação da fase dominante 2223.



Figura 31: Balança OHAUS usada para pesagem de pós.

Foi utilizado um pó precursor da Alcatel consistindo de 2212 e fases secundárias como apresentado na figura 32. Este precursor foi usado para a produção da fase 2223 para produção da fita 1G “caseira”. O pó sofreu um tratamento térmico de 48h a 850°C e resfriamento ao forno, depois de retirada do material no forno este foi pastilhado em

inúmeras pastilhas de 8mm de diâmetro e 0,1mm de espessura que eram novamente levados ao forno tubular por um período de 48h a 850°C e novamente resfriado ao forno. Após este processo uma pastilha é retirada, pulverizada e levada ao equipamento de DRX onde são analisadas as fases formadas com ênfase na 2223. Caso o processo não envolva um valor superior a 80% de fase 2223, as pastilhas são maceradas e levadas ao forno para repetição do processo. Isso se dará até ser considerada aceitável a porcentagem de 2223 gerada.



Figura 32: Pó precursor da Alcatel usado para a produção da fase 2223 para produção da fita 1G “caseira”.

2.9 Solda

Foi utilizado para solda das fitas nos componentes de aquisição de dados (medição de V_{xl} e de R_{xT}) o equipamento indicado na figura 33. O uso adequado da solda e o tipo de liga da solda foram definidos através de tentativas nas quais definiram como melhor contato para as amostras que estavam sendo estudadas a solda de liga Pb-Sn da proporção 60% de Pb e 40% de Sn.

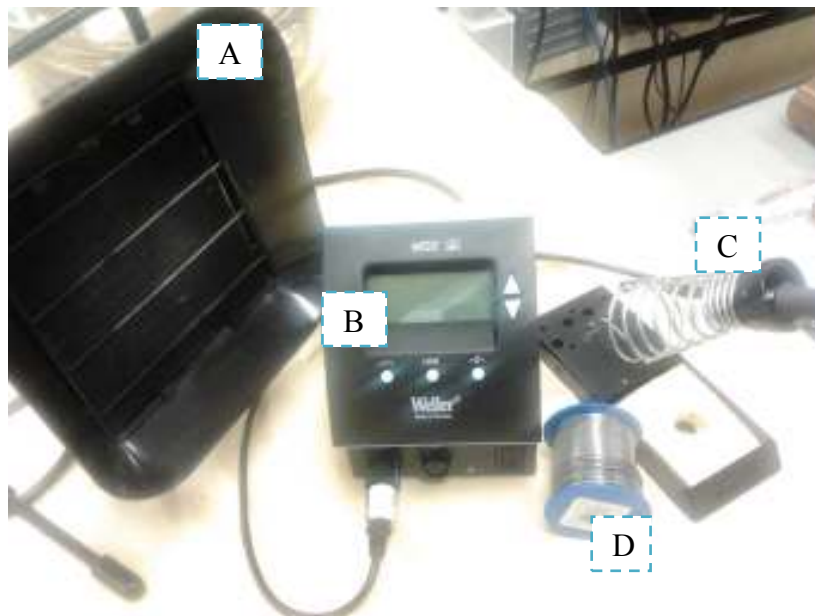


Figura 33: Equipamento de solda. (A) Filtro de ar, (B) Medidor e controlador de temperatura da solda do fabricante Weller (Estação de solda), (C) ponteira de solda em um suporte para solda, (D) rolo de fio de Pb/Sn (60/40%) usado para solda.