



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

" Influência do Teor de Ta na RRR do Nióbio Metálico Utilizado na Produção de Cavidades Ressonantes Supercondutoras "



Autor: Lourenço de Moura

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo

Co-Orientador: Prof. Dr. André B. Cota



Abril de 2011



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Lourenço de Moura

"Influência do Teor de Ta na RRR do Nióbio Metálico Utilizado na Produção de Cavidades Ressonantes Supercondutoras"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processo de Fabricação
Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo
Co-Orientador: Prof. Dr. André B. Cota

Ouro Preto, abril de 2011

M929i Moura, Lourenço de.
Influência no teor de Ta na RRR do Nióbio Metálico utilizado na produção de cavidades ressonantes supercondutoras [manuscrito] / Lourenço de Moura. - 2011.
57f.
Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo.
Coorientador: Prof. Dr. André Barros Cota.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Processos de Fabricação.
1. Nióbio. 2. Supercondutividade. 3. Resistência de materiais. I. Araújo, Fernando Gabriel da Silva. II. Cota, André Barros. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 620.17

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO CURSO PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS DA REDEMAT

1 Aos vinte e nove dias do mês de abril do ano de dois mil e onze, às dezesseis horas e
2 quarenta minutos, nas dependências da REDEMAT / Escola de Minas – Praça
3 Tiradentes, 20 - Centro – Ouro Preto/MG, foi instalada a sessão pública para a defesa
4 de dissertação do mestrando **Lourenço de Moura**, sendo a banca examinadora
5 composta pelo Prof. (DSc) Fernando Gabriel da Silva Araújo (Presidente) –
6 UFOP/REDEMAT/DEFIS, Prof. (DSc) Paulo César de Matos Rodrigues (Membro) –
7 UFMG/DEMEC e pelo Prof. (DSc) André Barros Cota (Membro) –
8 UFOP/REDEMAT/DEFIS. Dando início aos trabalhos o presidente, com base no
9 regulamento do curso e nas normas que regem as sessões de defesa de dissertação,
10 concedeu ao mestrando **Lourenço de Moura**, 30 (trinta) minutos para apresentação do
11 seu trabalho intitulado “**Influência no Teor de Ta na RRR do Nióbio Metálico Utilizado**
12 **na Produção de Cavidades Ressonantes Supercondutoras**”, na área de
13 concentração: **Processos de Fabricação**. Terminada a exposição, o presidente da
14 banca examinadora concedeu, a cada membro, um tempo máximo de 30 (trinta)
15 minutos, para perguntas e respostas ao candidato sobre o conteúdo da dissertação, na
16 seguinte ordem: 1º Prof. Paulo César de Matos Rodrigues, 2º Prof. André Barros Cota,
17 tendo ele próprio realizado sua arguição em último lugar. Dando continuidade, ainda de
18 acordo com as normas que regem a sessão, o presidente solicitou aos presentes que se
19 retirassem do recinto para que a banca examinadora procedesse à análise e decisão,
20 anunciando, a seguir, publicamente, que o mestrando foi “**APROVADA**” por
21 unanimidade. Para constar foi lavrada a presente ata que, após aprovada, vai assinada
22 pelos membros da banca examinadora e pelo mestrando.

Ouro Preto, 29 de abril de 2011.

24 Presidente: *F. Gabriel Araújo*
25 Membro: *Paulo Rodrigues*
26 Membro: *André Barros Cota*
27 Mestrando: *Lourenço de Moura*





REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**"Influência no Teor de Ta na RRR do Nióbio Metálico Utilizado
na Produção de Cavidades Ressonantes Supercondutoras"**

Autor(a): Lourenço de Moura

Dissertação defendida e aprovada, em 29 de abril de 2011, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Fernando Gabriel da Silva Araújo (DSc) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEFIS

Prof. Paulo César de Matos Rodrigues (DSc)
Universidade Federal de Minas Gerais / DEMEC

Prof. André Barros Cota (Doutor) - Co-Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT/DEFIS



DECLARAÇÃO

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais-REDEMAT declara, para os devidos fins, que **Lourenço de Moura**, apresentou, e obteve aprovação, na defesa de sua dissertação intitulada **"Influência no Teor de Ta na RRR do Nióbio Metálico Utilizado na Produção de Cavidades Ressonantes Supercondutoras"**, no dia 29/04/2011, conforme ata em anexo, fazendo jus ao título de *Mestre em Engenharia de Materiais*.

Ouro Preto, 29 de abril de 2011.


Prof. PhD Carlos Antônio da Silva
Coordenador da REDEMAT

LISTA DE SIGLAS

RRR - Coeficiente de resistência residual

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

ATR - Redução aluminotérmica

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

RESUMO

Este projeto contempla a produção de 01 lingote de nióbio metálico com teor de tântalo menor que 1000 ppm e 01 lingote de nióbio metálico com teor de tântalo maior que 1000 ppm. Tais produções foram divididas em 8 etapas, sendo 02 aluminotermias e 06 refinamentos em fornos de feixe de elétrons, obtendo-se então dois lingotes de nióbio metálico com peso de 1500 kg, comprimento de 1900mm e diâmetro de 340mm cada lingote. Após sua produção, os lingotes foram amostrados, caracterizados e analisados quimicamente realizando em seguida um ensaio conhecido como performance de “RRR” (residual resistance ratio), onde é medida a resistência à condução de eletricidade no corpo de prova à temperatura ambiente e à temperatura de 4 k. Após medições destas resistências, dividiu-se o resultado da resistência à temperatura ambiente pela resistência à temperatura de 4 k e o resultado é uma medida adimensional que representa o grau de condução do nióbio metálico à temperatura de 4 k, temperatura na qual o nióbio metálico tem características supercondutoras. Os resultados obtidos demonstraram que as variáveis que mais interferem na performance da razão de resistividade residual são a pressão de trabalho da câmara de fusão e os teores residuais de gases. A interferência do teor de Ta, conforme citado na figura 9, não é representativa comprovando-se que a especificação para tântalo no nióbio utilizado nas cavidades supercondutoras pode ser elevada de 500 ppm para 800 ppm, sem interferir na performance da cavidade ou na razão de resistividade residual.

PALAVRAS-CHAVE: Nióbio, Supercondutividade, Razão de Resistividade Residual.

ABSTRACT

This project aims to produce 1 ingot of niobium metal with a tantalum content below 1000ppm and one ingot of niobium metal with a tantalum content above 1000 ppm. The production was divided in 8 steps, 2 aluminothermies and 6 electron beam furnace refinements. The final products were 2 ingots weighting 1500 kg each, 1900 mm long and a diameter of 340 mm. After produced, the ingots were sampled for chemical analysis and Residual Resistance Ratio (RRR) determination, in which the ration between the electrical resistance at room temperature and the resistance at 4 K represents the grade of niobium metal conduction at 4 K. In this temperature Niobium Metal is a superconductor.

Key Words: Niobium, Superconductivity, Residual Resistance Ratio.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	X
1. Introdução	3
2. Objetivo.....	5
2.1 Objetivos Específicos.....	5
3. Revisão da Bibliografia.....	5
3.1 Introdução	5
3.2 Aspectos Relacionados à Purificação do Nióbio	6
3.2.2 Etapa de Fusão	7
3.2.3 Destilação.....	10
3.2.4 Desgaseificação.....	12
3.3 Controle de Qualidade	12
3.3 Performance de Razão de Resistividade Residual	13
3.3.1 – Medições de RRR no Laboratório Niowave	13
3.3.2 – Medições de RRR no Laboratório da UNICAMP	14
3.3.3 – Medições de RRR no Laboratório do Jefferson Lab.....	15
3.4 Ensaio Mecânicos	16
3.5 Utilização de Titânio durante a etapa de fusão	17
3.6. Produção de Cavidades de Nióbio Metálico	18
4. Materiais e métodos:	21

4.1 Fusões em Forno de Feixe de Elétrons:	21
4.2 Amostragem	22
4.3 Análise Química.....	22
4.3.1 ICP-OES.....	22
4.3.2 Análise por Absorção Atômica	23
4.3.3 LECO CS	24
4.4 Ensaio Mecânicos:	25
4.5 Performance de RRR:	26
4.6 Revisão de conceitos e treinamento dos envolvidos	26
4.7 Otimização do Processo Normal de Produção de Nióbio Metálico Alta Pureza.....	27
5 Desenvolvimento dos testes	27
6 Resultados e Discussão:	30
6.1 Produção de Nióbio Metálico de Alta Pureza com Teores de Tântalo Abaixo de 1000 ppm.	34
6.2 Análises Químicas dos Lingotes Produzidos Nos Testes 3, 5, 10 e 11..	36
6.3 Espectrometria por Descarga de Massa (GDMS)	36
6.4 Razão de Resistividade Residual	37
6.5 Propriedades Mecânicas.....	1
7. Conclusões.	3
8 Referências Bibliográficas:	1

FIGURAS

Figura 1 – Produção de nióbio metálico por extração por solvente ^[1]	4
Figura 2 – Produção de nióbio metálico da CBMM.	5
Figura 3: Diagrama de 1ª fusão ^[8]	8
Figura 4: Ilustração de 1ª fusão com cold-hearth ^[8]	9
Figura 5: Configuração para fusão vertical ^[8]	10
Figura 6: Taxa de Evaporação Específica de alguns elementos puros	12
Figura 7: Cadinho Utilizado para Fazer Medidas de Razão de Resistividade Residual.....	16
Figura 8. Especificação do corpo de prova ^[15]	17
Figura 9 Forno de Feixe de Elétrons, instalado na CBMM.	22
Figura 10 ICP-OES ICP Perkin Elmer Optima.....	23
Figura 11. Equipamento de absorção atômica da marca Perkin Elmer.	24
Figura 12 Determinador Automático Simultâneo de Carbono e Enxofre - marca LECO	25
Figura 13 Analisador Simultâneo de Oxigênio, Nitrogênio e Hidrogênio marca LECO	25
Figura 14. Máquina Universal Para Ensaios de Tração e Compressão, marca Kratos	26

Figura 15. Planilha de Controle de Produção de Lingotes de Nióbio Metálico.	29
Figura 16. Aspecto do Topo do Lingote de 5ª Fusão do Teste 11 Com Grão de Tamanho Elevado.....	36
Figura 17. Valores RRR para os diversos lingotes de baixo e de alto Ta produzidos na CBMM, determinados por diferentes laboratórios (Jefferson Lab e Unicamp).....	37
Figura 18. Correlação entre a soma dos teores de O e N e os valores de RRR, para diferentes teores de Ta ^[30]	3
Figura 19. Correlação entre o número de fusões e os valores de RRR dos lingotes de alta pureza produzidos pela Tokyo Denkai e pela CBMM.....	4
Figura 20 – Corpo de Prova	1
Figura 21– Corpo de Prova Antes e Após o Ensaio.....	2

TABELAS

Tabela 1 Análise química da pandaita de Araxá ^[4]	11
Tabela 2 Especificações químicas para lingotes de nióbio, conforme norma ASTM B 3910311.....	13
Tabela 3: Coeficientes de resistividade de algumas impurezas em matriz de nióbio metálico. ^[16]	18
Tabela 4 Testes de Otimização e Estudo do Efeito de Variáveis no Processo Normal de Produção de Nióbio Metálico.	30
Tabela 5. Primeiros Testes e Resultados.....	32
Tabela 6. Segunda Etapa Testes e Resultados	33
Tabela 7 – Resumo de Resultados de Desenvolvimento de Nióbio Metálico Baixo Tântalo Alta Pureza.	34
Tabela 8. Análises químicas dos lingotes 3,5,10 e 11.....	36
Tabela 9. Análise de GDMS para N, O and Ta.....	37
Tabela 10. Propriedades mecânicas de lingotes com Ta > 1000 ppm e Ta < 1000 ppm.....	2

1. Introdução

A linha de pesquisa na área de desenvolvimento de lingotes de nióbio metálico com características especiais, visando a sua utilização na construção de cavidades supercondutoras, envolve diversas variáveis, dentre as quais está o elemento tântalo, cujo teor pode resultar em pontos que oferecem maior resistência à condução de energia elétrica, levando a perda de energia e instabilidade no processo. Dada esta informação, acredita-se que a utilização de nióbio metálico com baixo teor de tântalo pode ser uma melhor opção para sua performance em temperaturas na ordem de 4 K, onde o nióbio metálico tem características supercondutoras.

Paralelamente a esta teoria, existe o fato de que os processos para obtenção do nióbio metálico da CBMM são bastante diferentes de outros processos, que têm como base a extração por solvente para separar o nióbio do tântalo. No caso da CBMM, o nióbio já é extraído da mina com valores de tântalo dentro das especificações comerciais.

Diversos trabalhos vem sendo desenvolvidos por empresas e laboratórios como Heraeus (Alemanha), Plansee (Austria), K&K (Japão), Niowave e Jefferson Laboratory (EUA) visando otimizar a utilização do nióbio na produção de cavidades uma vez que o nióbio é o responsável por grande parte dos custos de um acelerador de partículas. Para o ILC (International Linear Collider) serão necessárias 500 toneladas de nióbio a serem consumidas ao longo de 3 anos e até o momento não existe uma especificação definida e acordada para o nióbio que será utilizado neste novo equipamento.

Levando em consideração os pontos citados, entende-se como viável o desenvolvimento de pesquisa para avaliação do comportamento do tântalo no nióbio metálico produzido pela empresa CBMM e sua influência na performance de “RRR”.

As cavidades supercondutoras utilizadas atualmente nos diversos experimentos com aceleradores de partículas em centros de desenvolvimentos de tecnologia como Jefferson Laboratory nos Estados Unidos, DESY na Alemanha e K&K no Japão são produzidas a partir de nióbio na forma metálica, devido às suas características de supercondução em temperaturas abaixo de 9K. No entanto, os altos níveis de pureza exigidos para o desenvolvimento das cavidades são um obstáculo à construção destes equipamentos.

Além de gases diatômicos como o nitrogênio, hidrogênio e o oxigênio, entende-se que o metal monoatômico tântalo em proporções acima de 500 ppm pode interferir significativamente nos resultados finais da performance dos aceleradores de partículas. Isto dificulta que a CBMM, maior produtor mundial de nióbio, participe do desenvolvimento de tais projetos, pois os teores

de tântalo do seu nióbio metálico estão acima de 500 ppm, restando para a produção de cavidades supercondutoras apenas a opção de se obter óxido de nióbio como subproduto da produção de tântalo através do processo de extração por solvente, fluxograma mostrado na Figura 1, convertendo este óxido em nióbio metálico através de redução aluminotérmica e posterior refino em fornos de feixes de elétrons, alternativa que resulta em um custo final muito alto.

Partindo da ideia de que o nióbio metálico produzido pela empresa CBMM, também oriundo de redução aluminotérmica com posterior refino em forno de feixe de elétrons, como mostrado na Figura 2, não precisa ser submetido ao processo de extração por solvente, surge a possibilidade de obtenção de resultados diferentes, uma vez que tratando-se de um diferente histórico de processo, o tântalo neste caso pode ser uma substância com menor interferência na supercondutividade do nióbio, em função de sua distribuição mais homogênea no material.

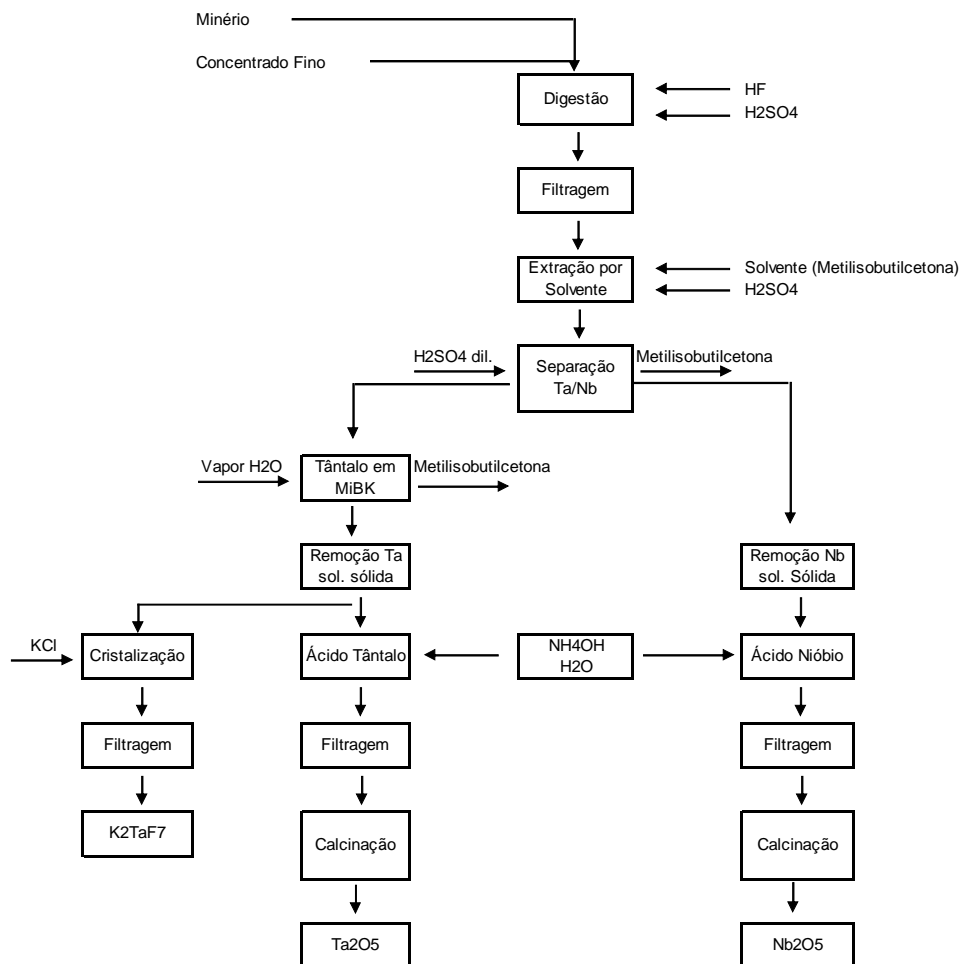


Figura 1 – Produção de nióbio metálico por extração por solvente^[1].

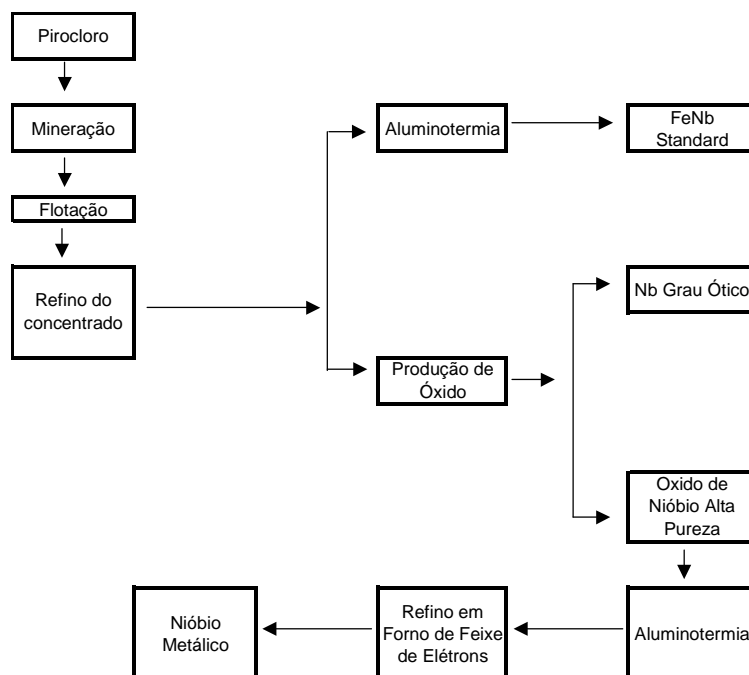


Figura 2 – Produção de nióbio metálico da CBMM.

2. Objetivo

Analisar a influência do tântalo na “RRR”(razão de resistividade residual) dos lingotes de nióbio metálico produzido pela CBMM.

2.1 Objetivos Específicos

1. Produzir 2 lingotes de nióbio metálico com Ta > 1000 ppm;
2. Produzir 2 lingotes de nióbio metálico com Ta < 1000 ppm;
3. Amostrar os 4 lingotes produzidos;
4. Analisar quimicamente os 4 lingotes produzidos;
5. Comparar mecanicamente 2 dos 4 lingotes produzidos, sendo 1 com Ta >1000 ppm e outro com Ta < 1000 ppm, com 2 lingotes produzidos no método convencional;
6. Efetuar a análise da razão de resistividade residual dos 4 lingotes produzidos;

3. Revisão da Bibliografia

3.1 Introdução

Desde que foi obtido como metal com 99, 98% de pureza, as propriedades do nióbio têm atraído o interesse de cientistas e engenheiros para várias aplicações em novas e avançadas tecnologias. Entre outras, sua alta temperatura de fusão (2468°C), sua baixa densidade em

comparação com outros materiais refratários, sua resistência à corrosão, suas propriedades supercondutoras e sua capacidade de formar camadas dielétricas de óxido, têm feito do nióbio o material escolhido em muitos campos diferentes.

Todas estas propriedades atrativas são fortemente relacionadas com sua pureza. Para se atingir a qualidade requerida para a maioria das aplicações de nióbio metálico, especialmente aquelas relacionadas à supercondutividade, esforços intensos têm sido feitos almejando a produção de nióbio metálico cada vez mais puro, resultando em um excelente nível de conhecimento, aliado a melhorias de processo.

O processo de fusão através de forno de feixe de elétrons tem se apresentado como o melhor processo para produção de nióbio metálico, com os menores teores residuais de impurezas^[2].

Ligas de nióbio foram produzidas primeiramente com materiais cuja temperatura de fusão são muito altas, como por exemplo, a liga Nb-10%Hf-1%Ti. Esta liga é utilizada em componentes de alta temperatura em turbinas de máquinas. Outra aplicação do nióbio metálico é na área de supercondutividade. A liga Nb-47%Ti tem sido largamente utilizada em magnetos supercondutores utilizados em equipamentos como Ressonância Magnética^[8].

Existe uma vasta literatura relacionada a processos de produção de nióbio metálico^[3,4,5,6,1,7,8]. Abaixo serão destacados alguns aspectos relacionados ao processo de produção de nióbio metálico desde a extração na mina ao nióbio metálico com 99,99% de pureza.

3.2 Aspectos Relacionados à Purificação do Nióbio

O nióbio metálico comercialmente puro é um material dúctil e facilmente trabalhado a frio. No entanto, apenas algumas dezenas de partes por milhão de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono podem transformar o nióbio metálico em um material duro e frágil³. Para produzir lingotes com alta pureza, o processo de fusão através de fornos de feixes de elétrons tem provado ser o processo mais eficiente. A densidade de potência a 600 KW do feixe de elétrons com diâmetro de 2 mm e a fusão a alto vácuo, aliadas ao controle de tempo do material na fase líquida, apresentam importantes fatores na etapa de purificação que dificilmente poderão ser obtidos por algum outro processo metalúrgico^[9].

O processo de purificação do nióbio metálico é obtido através dos processos de destilação e desgaseificação, como será detalhado nos próximos parágrafos.

3.2.1 Fornos de Feixes de Elétrons

A flexibilidade oferecida pelos modernos fornos de feixes de elétrons e pelo sistema eletrônico de controle dos feixes permite o refino de diversas matérias primas, como esponja de titânio, chapas e barras sólidas de tântalo, titânio e molibdênio, dentre outros.

Para o nióbio, a matéria prima mais importante é a barra sólida resultante de redução aluminotérmica (ATR - Aluminothermic Reduction) do óxido de nióbio. A redução aluminotérmica é a técnica mais utilizada para produzir a matéria prima necessária para alimentar os fornos de feixes de elétrons^[1].

A carga para redução aluminotérmica é uma mistura de óxido de nióbio com alumínio e mais um insumo nomeado como “booster”, cuja função é reagir com o excesso estequiométrico de alumínio liberando energia para que a reação entre as fases oxidadas e metálicas seja completa. A quantidade de alumínio na mistura é determinada, prevendo-se um teor de alumínio residual em torno de 3 a 5% na barra de Nb ATR. Experiências feitas no processo produtivo da CBMM demonstram que valores de alumínio mais altos tornam a barra de Nb ATR frágil, podendo quebrar e tornar o refino mais difícil, devido à dificuldade de se controlar os feixes de elétrons. Em contrapartida, baixos teores de alumínio resultam em altos teores de oxigênio na barra de Nb ATR, elevando o consumo específico para a produção do lingote de 1ª fusão.

3.2.2 Etapa de Fusão

Atualmente existem dois fornos de feixe de elétrons em operação na CBMM, os quais, para fins explicativos, chamaremos os fornos de forno I e forno II.

O forno I, que possui dois canhões, totalizando 500 kW de potência, é equipado com uma bomba difusora de 50.000 L/s e alcança taxas de fusão entre 40 e 50 kg/h. O forno II possui três canhões, com potência total de 1,8 MW, é equipado com 3 bombas difusoras de 50.000 L/s cada e alcança taxas de alimentação de 90 a 120 kg/h. Considerando-se que o processo de fusão de nióbio por feixe de elétrons ocorre a pressões muito baixas ($\sim 3 \times 10^{-5}$ mbar) e altas temperaturas (2470°C), elementos indesejáveis serão vaporizados e removidos através do sistema de vácuo^[8].

Na primeira etapa de produção de nióbio metálico (Figura 3), alimenta-se a barra de Nb ATR horizontalmente. As taxas de fusão variam conforme os valores de vácuo desejados na câmara de fusão, qualidade do Nb ATR e potência utilizada. Como alternativa para recuperação de cascas e cavacos de nióbio metálico e também para a realização de experiências no processo produtivo, pode-se utilizar na primeira etapa de produção de nióbio metálico o equipamento nomeado como cold-hearth (Figura 4), também alimentando-se a barra de Nb ATR horizontalmente. Para este sistema de alimentação, as taxas de fusão também variam conforme os valores de vácuo desejados na câmara de fusão, qualidade do Nb ATR e potência utilizada^[8].

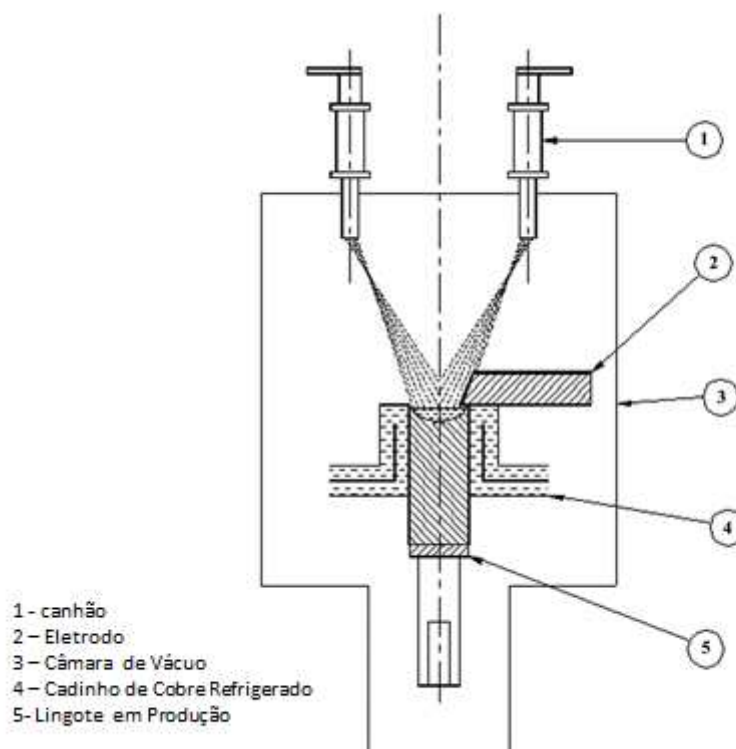


Figura 3: Diagrama de 1ª fusão^[8].



Figura 4: Ilustração de 1ª fusão com cold-hearth^[8].

As etapas de refino subseqüentes à primeira fusão são feitas através de fusão vertical (figura 5), partindo-se do preceito de que os lingotes a serem refinados verticalmente já estão com no mínimo 99,5% de nióbio metálico. A geração de gases e escória durante o refino torna-se bem inferior à etapa de primeira fusão, com isto é possível elevar as taxas de fusão a valores bem mais altos dos que são utilizados na etapa de primeira fusão^[4].

Normalmente, duas ou três etapas de refino são necessárias para que se atinjam as especificações da norma ASTM-B391-03^[10] (especificações químicas para lingotes de nióbio). A necessidade de duas ou três etapas está relacionada à configuração do forno, à capacidade de evacuação e à qualidade da matéria prima (a barra Nb ATR). Problemas no sistema de evacuação, vazamentos e limpeza de má qualidade da câmara de fusão também podem interferir na qualidade final do lingote de nióbio metálico produzido^[4].

A figura 5 apresenta a configuração para refino vertical que é comum para os fornos I e II.

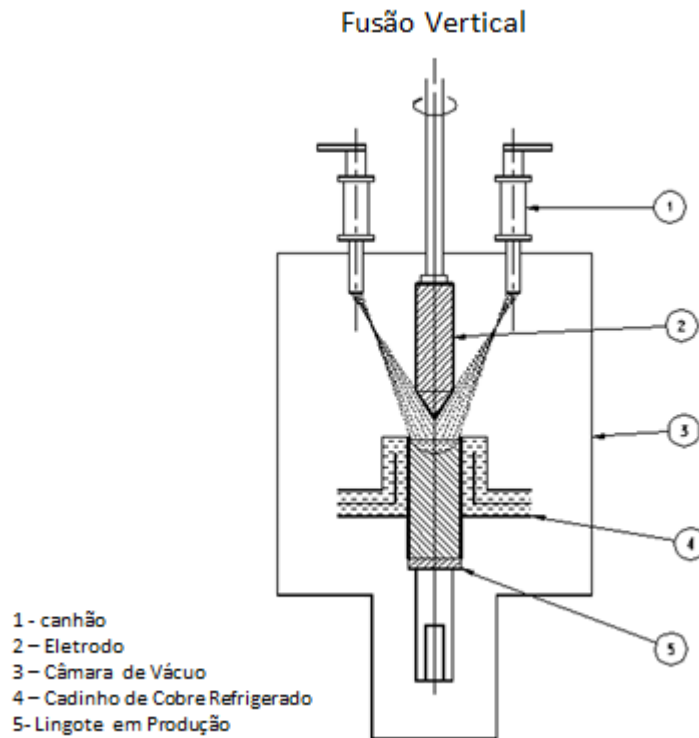


Figura 5: Configuração para fusão vertical^[8].

3.2.3 Destilação

Elementos com pressão de vapor superior à do nióbio são eliminados por volatilização. Pela regra de Thumb^[11], o efeito de purificação pode ser ativado apenas se a pressão de vapor do contaminante é, pelo menos, algumas centenas de vezes superior, à do elemento primário na sua temperatura de fusão.

A fórmula geral dos pirocloros é $A_{2-m}Z_2O_6(O, OH, F)_{1-n}pH_2O$ onde A é representado preliminarmente por sódio e cálcio e Z preliminarmente por nióbio, para recuperar a fórmula usualmente citada $NaCaNb_2O_6 \cdot xH_2O$ nome específico do mineral minério de Araxá é pandaita (bariopirocloro), onde Na^{+1} e Ca^{+2} são ausentes e substituídos por Ba^{+2} na posição A da estrutura cristalina. A composição química do mineral corrigida pelas impurezas é dada na tabela 1.

Tabela 1 Análise química da pandaita de Araxá^[4]

Nb ₂ O ₅	63,42%	MnO	0,16%
Ta ₂ O ₅	0,15%	FeO	2,37%
BaO	16,51%	TiO ₂	2,30%
CaO	0,44%	PbO	0,42%
(Re) ₂ O ₃	3,29%	SnO ₂	0,10%
ThO ₂	2,34%	H ₂ O	8,50%

A grande maioria das impurezas possivelmente presentes no nióbio metálico resultante do piroclore processado em Araxá, tais como alumínio, ferro, titânio, magnésio, bário, potássio e silício têm sua pressão de vapor consideravelmente superior à do nióbio. Na figura 6 é possível verificar que na temperatura de fusão do nióbio os elementos residuais são facilmente volatilizados e podem ser então coletados por placas de cobre refrigeradas, que ficam nas paredes internas da câmara de fusão^[11].

Por outro lado, materiais como tântalo, tungstênio e molibdênio não são facilmente removidos do nióbio durante o processo de fusão, mesmo por forno de feixes de elétrons.

Dentre os materiais constantes no piroclore da mina de Araxá, apenas o tântalo possui valores que devem ser monitorados. No entanto, tais valores se encontram dentro das especificações para a maioria das aplicações comerciais, salvo a aplicação em cavidades supercondutoras para aceleradores de partículas, cuja demanda é para nióbio metálico com teores de Ta < 500 ppm.

Um ponto relevante a ser citado é que, durante a fusão em forno de feixe de elétrons, também ocorre à evaporação do material com maior concentração, neste caso nióbio metálico, podendo alcançar de 1 a 3%.

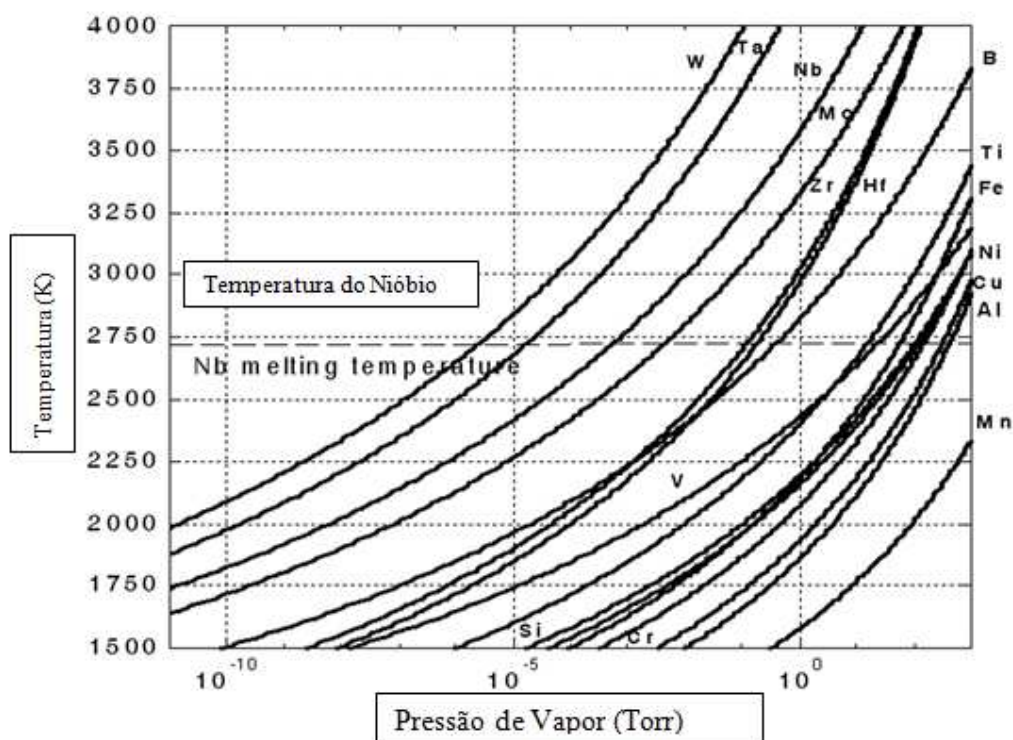


Figura 6: Taxa de Evaporação Específica de alguns elementos puros

3.2.4 Desgaseificação

Nitrogênio, hidrogênio e carbono gasosos, oriundos do nióbio na fase líquida, têm que ser removidos pelas bombas de vácuo. Oxigênio, por outro lado, tende a ser eliminado na etapa de fusão, na forma de subóxidos metálicos volatilizados (NbO e NbO_2), ou então combinados com carbono. Para concentrações de oxigênio abaixo de 1at.%, a desgaseificação via NbO é predominante. Os subóxidos metálicos volatilizados também solidificam em contato com placas de cobre refrigeradas, que revestem a câmara de fusão².

A descarbonização do nióbio é extremamente dependente do excesso de oxigênio no banho de fusão. No entanto se os teores de carbono não são reduzidos aos valores desejados durante a primeira etapa de fusão, ele não será efetivamente reduzido nas fusões posteriores sob alto vácuo^[2].

3.3 Controle de Qualidade

Para aprovação para venda dos lingotes de nióbio metálico, deve-se seguir as especificações citadas na norma ASTM B 391 -03^[10], conforme tabela 2.

Tabela 2 Especificações químicas para lingotes de nióbio, conforme norma ASTM B 3910311.



TABLE 1 Chemical Requirements

Element	Type 1 (Reactor Grade Unalloyed Niobium) R04200	Type 2 (Commercial Grade Unalloyed Niobium) R04210	Type 3 (Reactor Grade Niobium-1 % Zirconium) R04251	Type 4 (Commercial Grade Niobium-1 % Zirconium) R04261
Max Weight % (Except Where Otherwise Specified)				
Each Ingot:				
Carbon	0.01	0.01	0.01	0.01
Nitrogen	0.01	0.01	0.01	0.01
Oxygen	0.015	0.025	0.015	0.025
Hydrogen	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
Zirconium	0.02	0.02	0.8 to 1.2 (range)	0.8 to 1.2 (range)
Tantalum	0.1	0.3	0.1	0.5
Iron	0.005	0.01	0.005	0.01
Silicon	0.005	0.005	0.005	0.005
Tungsten	0.03	0.05	0.03	0.05
Nickel	0.005	0.005	0.005	0.005
Molybdenum	0.010	0.020	0.010	0.050
Hafnium	0.02	0.02	0.02	0.02
Titanium	0.02	0.03	0.02	0.03
When Specified:				
Boron	2 ppm	...	2 ppm	...
Aluminum	0.002	0.005	0.002	0.005
Beryllium	0.005	...	0.005	...
Chromium	0.002	...	0.002	...
Cobalt	0.002	...	0.002	...

3.3 Performance de Razão de Resistividade Residual

Não existe uma norma que estabeleça como deve ser feita a amostragem e a performance de “RRR” em lingotes de nióbio metálico, no entanto abaixo será explicado como é feita esta medição no Laboratório Niowave (USA), no Laboratório da UNICAMP e no Laboratório do Jefferson Lab (USA)-.

3.3.1 – Medições de RRR no Laboratório Niowave

O experimento para performance de RRR é conduzido utilizando-se uma configuração de 4 fios onde um par é usado para controlar a corrente e o outro par para a medição da tensão. Tensão é medida por um equipamento de aquisição de dados e estes dados são processados pelo software Labview. Amostras são resfriadas em uma vasilha sob vácuo utilizando-se hélio líquido. O RRR é calculado utilizando-se a equação abaixo:

$$RRR = \frac{\rho(295K)}{\rho(4,2K)} \quad (1)$$

$$RRR = \frac{\rho(295K)}{\rho(9,3K) - \rho(295K) * 2,1587 * 10^{-4}} \quad (2)$$

onde ρ é a resistividade e o valor 2.1587×10^{-4} é o fator de correção usado para determinar ρ a 4,2K, conforme Webb, Bertherl e Goodrich^[12,13,14].

3.3.2 – Medições de RRR no Laboratório da UNICAMP

Como o Nb puro torna-se supercondutor tipicamente em $T < 9,2 \text{ K}$, faz-se necessário aplicar um campo magnético de intensidade maior que o campo crítico superior (H_{c2}) em 4 K, para tornar possível a medida de 4K ρ . Também determina-se, com alta precisão, o valor da temperatura crítica supercondutora (T_c) abaixo da qual cada amostra torna-se supercondutora, com resistência elétrica nula.

Todas as medidas elétricas são realizadas em amostras na forma de pequenas barras, utilizando-se o equipamento PPMS (Physical Property Measurement System)

fabricado pela Quantum Design, San Diego, EE. UU. Para as medidas de resistividade utiliza-se o chamado método das quatro pontas, que consiste em fixar dois contatos nas extremidades da amostra, para aplicação da corrente elétrica (i), e outros dois contatos na parte central da amostra, separados pela distância dV , para a medida da diferença de voltagem (V). A resistência elétrica é então dada por $R = V / i$. Como $R = \rho / a$, onde ρ é a resistividade e a é a área da seção transversal da amostra, obtemos que:

Para materiais com baixos valores de ρ , como é o caso do Nb, e considerando os valores máximos de $i = 5 \text{ mA}$ e $dV \approx 5 \text{ mm}$, permitidos no PPMS, torna-se imprescindível o uso de amostras com pequenos valores de a , a fim de obter-se maior resolução nas medidas de V .

É também realizado um ataque químico de decapagem (etching), após os cortes das amostras, com o uso de uma solução de 1 parte de HNO_3 (65 %) + 1 parte de HF (35 %) + 1 parte de H_2O , por um tempo de 4 minutos, com a amostra em agitação. Desta forma elimina-se uma "capa" mais danificada e tensionada, de espessura de aproximadamente 0,01 mm. Todos estes cuidados objetivam interferir o mínimo possível na estrutura cristalina da amostra, o que poderia influenciar nos valores de resistividade medidos, já que estes são inversamente proporcionais ao caminho livre médio eletrônico. As medidas são coletadas em intervalos de ~

1 K, entre 300K e 15 K, enquanto a temperatura é abaixada numa taxa de ~ 1 K/min. Entre 15 K e 2 K esta taxa é reduzida para 0,1 K/min e as medidas coletadas em intervalos de ~ 0,05 K, visando uma maior resolução na região de baixas temperaturas. Também são coletadas medidas, com estes mesmos parâmetros, numa rampa de temperaturas crescentes entre 2 K e 15 K, para testar o grau de reversibilidade nesta importante e sensível região. Com estes procedimentos, determina-se os valores da temperatura crítica supercondutora (T_c) com um erro típico de 0,02 K, utilizando um critério bastante exigente de definir T_c no ponto em que a extrapolação de queda de resistividade cruza com o eixo horizontal.

Comumente, o fator RRR é calculado pela razão entre o valor da resistividade elétrica medida à temperatura ambiente (T) e o valor residual obtido em $T = 4$ K: $RRR = \rho(T)/\rho(4K)$. Em $T = 4$ K é praticamente desprezível toda a contribuição de vibrações da rede cristalina (fônons) para o espalhamento eletrônico, ou seja, para a resistividade elétrica.

3.3.3 – Medições de RRR no Laboratório do Jefferson Lab

A condutividade térmica é obtida em função da temperatura média da amostra utilizando-se a lei de Fourier, onde a energia fornecida para o aquecedor, P , a diferença de temperatura, ΔT , a distância d entre dois termopares e a área de seção transversal da amostra A são medidas:

$$k = \frac{P}{\Delta T} \frac{d}{A} \quad (3)$$

A energia do aquecedor e a temperatura da amostra são controladas através de um controlador de temperatura modelo LakeShore 332. A “RRR” da amostra é definida por $RRR = \alpha K_S(4,2K)$, onde α é o parâmetro da medida experimental e é definido por:

$$\alpha = \frac{\rho_{295K}}{R(y)L_0T} \quad (4)$$

onde $\rho_{295K} = 14.4 \times 10^{-7} \Omega \text{cm}$ é a resistividade a temperatura ambiente, $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{WK}^{-2}$ é a constante de Lorentz e $y = \Delta(T)/k_B T$, $\Delta(T)$ sendo BCS (Buffered Chemical Surface) o gap da energia para a temperatura T .

$$\frac{k_{es}}{k_{en}} = R(y) \quad R(y) \leq 1 \quad (5)$$

$R(y)$ pode ser calculado utilizando a teoria de BCS sendo igual a 0,311 a 4,2 K, utilizando-se $\Delta(T)/k_B T_c = 1.76$. O valor calculado de α é igual a 4,5 a 4,2 K. A figura 7 mostra o desenho do cadinho utilizado para se realizar os ensaios para medida de “RRR”.

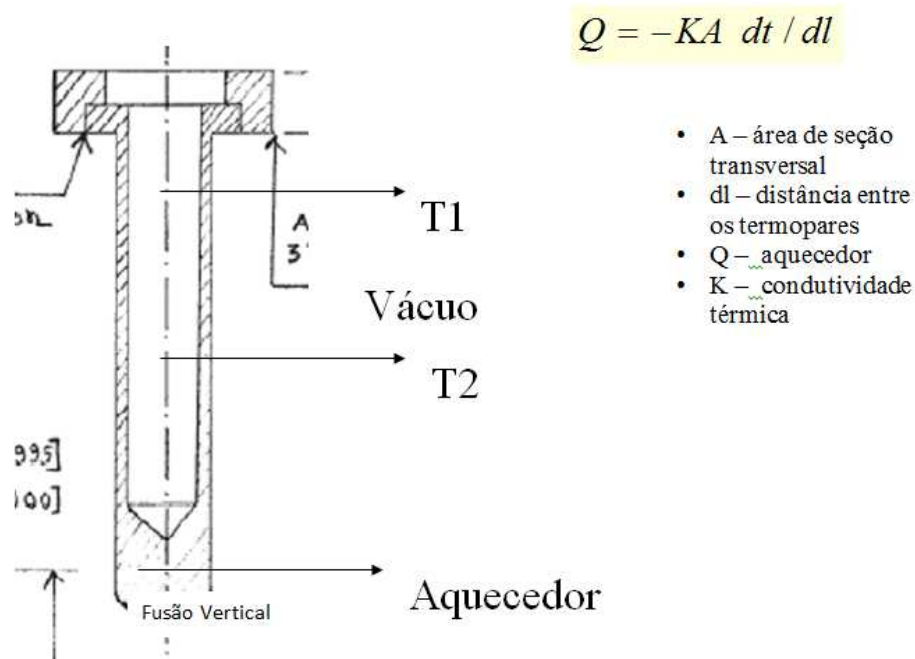


Figura 7: Cadinho Utilizado para Fazer Medidas de Razão de Resistividade Residual.

3.4 Ensaio Mecânicos

Corpos de prova para ensaios mecânicos devem ser confeccionados conforme norma ASTM A 370^[15] e os ensaios de tração de corpos de prova conforme norma NBR 6892/2002-50. A Figura 8 ilustra o formato dos corpos-de-prova para determinação das propriedades mecânicas de barras de nióbio em ensaios de tração.

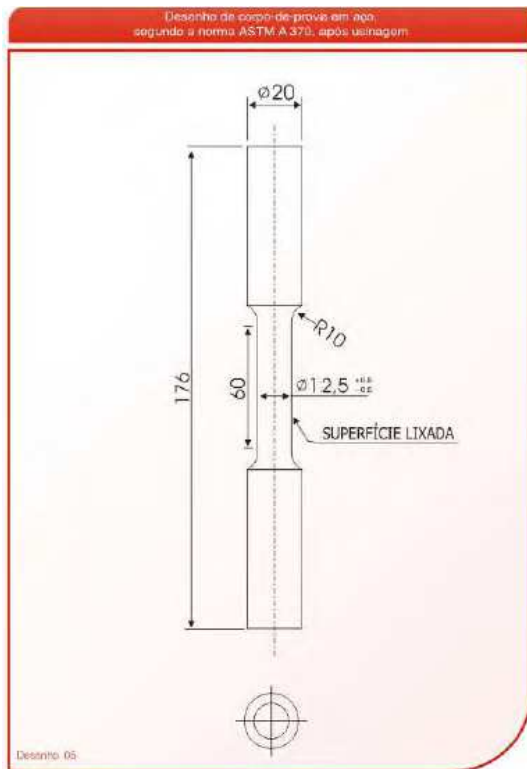


Figura 8. Especificação do corpo de prova^[15].

3.5 Utilização de Titânio durante a etapa de fusão

A susceptibilidade do titânio a ligar com nitrogênio, oxigênio e carbono durante a etapa de fusão, o torna um excelente “getter” podendo gerar dois efeitos sendo um benéfico e outro maléfico. A energia liberada durante a fusão com o uso de titânio pode formar carbeto de titânio, nitretos e óxidos, portanto retirando estas impurezas do nióbio. Por outro lado, o titânio pode difundir no nióbio resultando no aumento das impurezas. A resistividade de um metal em estado normal pode ser escrita como:

$$\rho = \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{disl}} + \rho_{\text{gb}} + \rho_{\text{phonon}}(T) \quad (6)$$

onde ρ_{imp} é a contribuição de impurezas, ρ_{disl} é a contribuição de discordâncias, ρ_{gb} é a contribuição dos contornos de grãos e ρ_{phonon} . Apenas a contribuição de fônons depende da temperatura. Neste trabalho serão estudadas as contribuições de impurezas. A tabela 3 apresenta o coeficiente de resistividade de algumas impurezas encontradas no nióbio metálico¹⁵.

Coeficiente de Resistividade de Algumas Impurezas em Nióbio Metálico	
Impurezas	$(\delta\rho/\delta c) * 10^{-12} \Omega \text{ m at.ppm}^{-1}$
N	5,2
O	4,5
C	4,3
Hf	1,4
Zr	1
Ti	0,96
W	0,4
Ta	0,25

Tabela 3: Coeficientes de resistividade de algumas impurezas em matriz de nióbio metálico.^[16]

3.6. Produção de Cavidades de Nióbio Metálico

As cavidades de nióbio metálico são utilizadas em aceleradores de partículas, visando acelerar o feixe gerado. A cada vez que o feixe passa pela cavidade mais energia é dada a ele e mais velocidade ele adquire. Este fato ocorre porque o nióbio metálico a temperaturas abaixo de 4 K conduz energia sem resistência, ou seja, a temperaturas abaixo de 4 K o nióbio metálico se torna um supercondutor.

Estudos, visando aprimorar as qualidades das cavidades supercondutoras utilizadas em aceleradores de partículas, têm sido conduzidos há várias décadas. Em 1984, H. Padamsee apresentou um trabalho intitulado ‘the Technology of Nb Production and Purification’ em um workshop ocorrido em Genebra, Suíça^[17]. Nesse trabalho ele menciona a utilização de chapas com RRR entre 20 e 30, citando ainda que já existiam chapas com RRR entre 80 a 120¹⁷.

Os anos se passaram e diversas linhas de pesquisa trazem resultados que não se resumem a uma linha de pensamento. Resumidamente, podem-se fazer várias perguntas, que com certeza os principais laboratórios do mundo vão trazer diferentes respostas, por exemplo:

- Deve-se produzir as cavidades diretamente do corte de discos de lingotes de nióbio metálico ou deve-se forjar, lixar, laminar, polir, cortar, recozer, fazer tratamento térmico e promover desgaseificação?
- Qual o melhor método de tratamento superficial, BCP (Buffered Chemical Polishing) ou EP (Eletro Polishing)?

- O bom resultado de RRR em um lingote representa bom resultado de RRR em uma cavidade, uma vez que o material ainda vai passar por diversos processos?
- Teor de tântalo é importante ou foi apenas uma variável fixada há várias décadas atrás para facilitar os estudos?
- Utilizar um lingote com grãos grandes ou um monocristal de nióbio?
- Como produzir um monocristal de nióbio?

Desde o século passado a produção de nióbio para cavidades supercondutoras é um desafio para o processo de fabricação: cita-se a necessidade de baixos teores de tântalo na matéria prima, excelentes condições de vácuo durante a fusão do lingote de nióbio metálico, um sistema limpo e com condições controladas durante forjamento, laminação, corte, estampagem e recristalização. Diferentes sistemas de decapagem têm sido testados nas superfícies das cavidades para se obter uma melhor performance^[18], no entanto, estudos recentes mostram que lingotes de nióbio com grãos largos e com monocristais mostram que BCP (Buffered Chemical Polishing) resultam na degradação das propriedades de supercondução DC do nióbio e que taltalo em torno de 1300 ppm não afeta significativamente as propriedades supercondutoras do nióbio^[19].

KEK, um laboratório nacional japonês, fez algumas tentativas de produzir lingotes monocristais através da utilização de partes de grãos soldados visando formar apenas um grão durante o aquecimento para início da fusão do lingote de nióbio metálico, mas não foi obtido sucesso.

Na CBMM foram produzidos e reproduzidos lingotes com grãos largos (figura 18) que atraíram a atenção de laboratórios de renome mundial como DESY(Alemanha), Jefferson Laboratory (USA) e KEK (Japão).

A fabricação de aceleradores como o ILC (International Linear Collider) pode trazer muitos benefícios tecnológicos para diversas áreas. Abaixo serão citados alguns exemplos e algumas das áreas onde se pode utilizar a tecnologia de aceleradores de partículas^[20].

Medicina – PET (Positron Emission Tomography) um produto para pesquisas físicas da antimatéria, tem se tornado uma ferramenta essencial para diagnósticos permitindo vistas anteriormente inatingíveis de processos químicos nos órgãos vivos. A terapia de prótons é um método de tratamento poderoso para tratamento de tumores, emitindo uma dose concentrada de prótons precisamente no tumor. Esses tratamentos, no entanto, atualmente necessitam de equipamento pesados e caros. A tecnologia de supercondução do ILC (International Linear Collider) torna possível reduzir o tamanho do equipamento e reduzir seu consumo de energia.

A terapia de radiação pode tornar-se mais focalizada e, portanto, menos prejudicial ao tecido saudável por sincronização ao ciclo de respiração do paciente. A tecnologia de supercondutor pode ser adaptada para produzir raios x monocromáticos para diagnósticos e tratamento, permitindo novos testes de processos biológicos e estrutura das proteínas do tecido e ajudar a desenvolver novos medicamentos.

Informática - As taxas de transferência de dados de experiências como as do ILC e do LHC (Large Hadron Collider) são enormes quando comparáveis as de telecomunicações do mundo. As mais recentes tecnologias de computação, comunicações e o software de gerenciamento de fluxo de dados, avançado desenvolvido pelos físicos são essenciais para lidar com as demandas, mas estas agora estendem mais amplamente. O banco de dados MammoGrid, desenvolvido nos laboratórios europeus, distribui informações de mamografia entre os participantes, médicos e hospitais. Um banco com 30000 mamografias agora está acessível, ajudando a salvar vidas.

Meio Ambiente - Tecnologia de supercondutores podem produzir raios gama intensos para caracterizar a composição dos resíduos nucleares. Com esse conhecimento, feixes de nêutrons de alta intensidade podem ser adaptados para transformar os resíduos em núcleos estáveis inofensivos. Uma colaboração asiática, trabalhando no Japão, está a desenvolver esse potencial. Sistemas de energia de radiofrequência do ILC podem permitir análises químicas de riscos ambientais. Tecnologias de monitoramento para controle preciso de feixes podem ser utilizadas como um novo sistema de alerta rápido para atividade sísmica.

Tecnologias para o futuro - Os desafios de um novo projeto de ciência podem aumentar, muito, diversos processos industriais, provocando o desenvolvimento tecnológico e a economia. Por exemplo, os menores feixes de partículas do ILC necessitam monitoramento constante e correções rápidas e precisas. Ferramentas desenvolvidas para esta finalidade produzindo-se circuitos integrados com novas metodologias serão um grande impulso para muitos processos industriais e produtos na escala nanométrica. Computadores poderão tornar-se mais compactos e leves graças as melhores tecnologias para litografia de feixe de elétrons. Técnicas originalmente usadas para dar às cavidades do acelerador de partículas seu toque requintado poderiam levar, a mais baratas e melhor compreendidas, tecnologias para a indústria de metais.

Ao longo das últimas quatro décadas, experimentos de física de partículas veem crescendo internacionalmente. Grandes grupos de cientistas de todo o mundo se reúnem para

compartilhar seus conhecimentos e seus dados. Uma importante vantagem dessas colaborações é o desenvolvimento de estreitas relações de cooperação e confiança mútua, o que pode influenciar nas relações entre as Nações, em longo prazo, quando os cientistas ocuparem posições importantes em seus países de origem. Um efeito muito mais imediato, no entanto, é a difusão de engenheiros e cientistas altamente qualificados e inovadores para os diversos setores da sociedade, trazendo novas ideias e talentos para uma ampla gama de problemas médicos, industriais e comerciais. Esta transferência tecnológica, de pessoas, geralmente tem um enorme impacto na sociedade. A física de partículas sempre desempenhou um papel importante em capturar o interesse dos jovens e incentivando-os a procurar carreiras na ciência e na tecnologia. A força de trabalho do futuro, equipada com a criatividade e a perseverança para abordar e resolver problemas exclusivos e desafiadores está a desenvolver novas técnicas de aceleração e protótipos de detectores como agora.

4. Materiais e métodos:

O desenvolvimento do presente projeto deu-se por meio das seguintes etapas experimentais.

- Produção de 01 lingote de nióbio metálico com teor de tântalo abaixo de 1000ppm e 01 lingote de nióbio metálico com tântalo acima de 1000ppm.
- Refino dos lingotes até a 6ª fusão;
- Retirada de amostras da base, meio e topo dos lingotes de 3ª, 4ª, 5ª e 6ª fusão para análises químicas com base na ASTM B 391-03^[10], tipo 1 e tipo 2;
- Retirada de amostras do topo dos lingotes de 4ª, 5ª e 6ª fusão para performance de “RRR”;
- Retirada e preparação de amostras do topo dos lingotes de 5ª e 6ª fusão para ensaios de tração;
- Análise por microscopia eletrônica das amostras submetidas à performance de “RRR” e das amostras submetidas a ensaios de tração.

Os itens abaixo descrevem os procedimentos e equipamentos de cada etapa.

4.1 Fusões em Forno de Feixe de Elétrons:

Foi utilizado um forno da marca ALD Vacuum Technologies construído em 2003 (figura 9) com capacidade de evacuação de 165.000 litros/s, potência total de 1,8 MW distribuída em 3 canhões de 600Kw cada.



Figura 9 Forno de Feixe de Elétrons, instalado na CBMM.

4.2 Amostragem

A partir da terceira fusão foram iniciadas as retiradas de amostras da base, meio e topo dos lingotes, através do uso de torno mecânico, para análises químicas e microscopia eletrônica de varredura.

Para performance de RRR (Residual Resistance Ratio) e para ensaios mecânicos foram retirados discos do topo dos lingotes produzidos, para posterior preparação das amostras.

4.3 Análise Química

As análises químicas foram feitas em equipamentos disponíveis no centro de tecnologia da CBMM conforme detalhamento abaixo.

4.3.1 ICP-OES

Determinação de Ta, Ti, Mo, Fe, Ca, Mg, Si, Cr, Mn, Ni, Zr, Hf e Be em amostras de Nióbio Metálico (figura 10).

Equipamentos Utilizados:

- ICP Perkin Elmer Optima 3000 (Perkin Elmer -Optima 3000);

- ICP Perkin Elmer Optima 4300 (Perkin Elmer - Optima 4300);
- ICP Perkin Elmer Optima 5300 (Perkin Elmer - Optima 5300).



Figura 10 ICP-OES ICP Perkin Elmer Optima

4.3.2 Análise por Absorção Atômica

Determinação de cobalto e cobre em amostras de Nióbio Metálico (figura 11).

Equipamentos Utilizados:

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Chama e Forno HGA (Heated Graphite Atomizer) – Perkin Elmer, com efeito Zeeman 5100(PE-Z5100).
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica – PerKin Elmer AANALYST 600.



Figura 11. Equipamento de absorção atômica da marca Perkin Elmer.

4.3.3 LECO CS

Determinação de carbono e enxofre em amostras de Níbio Metálico (figura 12).

Equipamentos Utilizados:

- Determinador Automático Simultâneo de Carbono e Enxofre - LECO CS-444LS.
- Determinador Automático Simultâneo de Carbono e Enxofre - LECO CS-600.



Figura 12 Determinador Automático Simultâneo de Carbono e Enxofre -marca LECO

4.3.4 LECO TC, EF, RH e TCH

Análise simultânea de Oxigênio, Nitrogênio e Hidrogênio em amostras de Nióbio Metálico (figura 13).

Equipamentos Utilizados:

- Analisador Simultâneo de Oxigênio e Nitrogênio LECO - TC-436DR, EF-400
- Analisador Simultâneo de Hidrogênio LECO – RH-404, EF-400
- Analisador Simultâneo de Oxigênio, Nitrogênio e Hidrogênio LECO – TCH-600



Figura 13 Analisador Simultâneo de Oxigênio, Nitrogênio e Hidrogênio marca LECO

4.4 Ensaios Mecânicos:

O disco de nióbio metálico cortado na serra foi novamente cortado transversalmente a fim de se obter uma peça em forma de paralelepípedo, que foi usinada em torno mecânico para se chegar às dimensões estabelecidas pela norma ASTM A 370^[15]. Após o término da preparação das amostras, estas foram encaminhadas para o Laboratório de Ensaios Mecânicos do SENAI de Itaúna, para a realização dos ensaios de tração. Nos testes de tração, foram avaliados os comportamentos do material quanto a:

- Limite de Resistência (kgf/mm^2)

- Limite de Escoamento (kgf/mm^2)
- Alongamento (%)

A preparação dos corpos de prova e os ensaios de tração foram feitos conforme as normas ASTM A370^[15] e NBR 6892/2002-50. Os ensaios foram feitos em uma máquina universal de ensaios de tração (figura 14) e compressão marca Kratos.



Figura 14. Máquina Universal Para Ensaios de Tração e Compressão, marca Kratos

4.5 Performance de RRR:

Após a preparação das amostras, estas foram enviadas para performance de RRR em dois laboratórios, um no Brasil “UNICAMP” e outro nos Estados Unidos “Jefferson Laboratory”

4.6 Revisão de conceitos e treinamento dos envolvidos

A primeira etapa dos testes contemplou diversas atividades, visando homogeneizar as informações passadas aos operadores do forno de feixe de elétrons, uma vez que o processo de produção de um lingote pode demorar até 18 horas, portanto tendo diferentes operadores durante o processo de produção de um lingote. Dentre as atividades desenvolvidas podemos citar:

- a) Treinamento interno de refino a vácuo de nióbio metálico para operadores do forno de feixe de elétrons.
- b) Otimização do processo normal de produção de nióbio metálico.
- c) Consolidação do processo de produção do nióbio metálico de alta pureza.

4.7 Otimização do Processo Normal de Produção de Nióbio Metálico Alta Pureza.

A otimização do processo normal de produção do nióbio metálico foi realizada no forno II de feixe de elétrons ALD 3/164/1800 em duas etapas, conforme descrito abaixo:

Etapa 1:

Nesta etapa foram realizados 9 testes de otimização do ciclo de produção do nióbio metálico de alta pureza de alto tântalo até 3ª fusão, avaliando o efeito das seguintes variáveis:

- a) taxa de alimentação,
- b) pureza do argônio,
- c) uso de getter de titânio

Etapa 2:

Nesta etapa, 2 testes adicionais de otimização do ciclo de produção do nióbio metálico de alto tântalo de 3ª para 4ª fusão foram realizados nas melhores condições operacionais determinadas na fase 1.

5 Desenvolvimento dos testes

As barras de Nb ATR (Aluminothermic Reduction) utilizadas foram barras produzidas na unidade de Ligas Especiais da CBMM. A matéria prima Nb ATR foi amostrada para se realizar análise de Ta e em seguida alimentada no forno de feixe de elétrons para refino.

Para a etapa de primeira fusão, foi utilizada a configuração de fusão horizontal sem o uso de cold-hearth, portanto utilizando-se apenas dois canhões de feixes de elétrons.

Após o término da fusão, o lingote foi recolhido à lingoteira e mantido em vácuo por 12 horas para resfriamento. O vácuo faz-se necessário devido ao fato do nióbio metálico ter alta susceptibilidade à oxidação em temperaturas superiores a 150°C. Em seguida, o lingote foi levado à serra fita para corte da base utilizada para sua produção. Nesta primeira etapa, não foram retiradas amostras dos lingotes produzidos, uma vez que o alto teor de gases residuais não permite a retirada de amostras que sejam representativas.

A próxima etapa foi o refino do lingote pelo sistema “Vertical Drip Melting”. Nessa etapa a fusão se deu alimentando-se o lingote de 1ª fusão verticalmente para seu refino.

Subsequentes fusões para 3^a, 4^a e 5^a fusão foram feitas pelo mesmo processo. O lingote também foi recolhido à lingoteira para resfriamento durante 12 horas. Após o resfriamento, os lingotes foram levados para a serra fita, para retirada da base utilizada para sua produção. Todos os dados referentes a parâmetros do forno, taxas de fusão e problemas ocorridos durante a etapa de fusão foram registrados em planilhas de fusão, conforme modelo da Figura 15.

A partir da terceira fusão, foram iniciadas as retiradas de amostras da base, meio e topo dos lingotes, através do uso de torno mecânico, para análises químicas e microscopia eletrônica de varredura.

Para performance de RRR (Residual Resistance Ratio) e para ensaios mecânicos foram retirados discos do topo dos lingotes produzidos para posterior preparação das amostras.

Todos os resultados obtidos foram analisados para posterior comparação aos resultados obtidos pelo Laboratório Alemão DESY^[16] e ao Laboratório japonês Tóquio Denky^[21].

6 Resultados e Discussão:

- 1) Na tabela 4 é apresentada a programação de testes de otimização do processo normal de produção de nióbio metálico.

Tabela 4 Testes de Otimização e Estudo do Efeito de Variáveis no Processo Normal de Produção de Nióbio Metálico.

TESTES DE OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DO EFEITO DE VARIÁVEIS NO PROCESSO NORMAL DE PRODUÇÃO DE NIÓBIO METÁLICO										
Variável	Unidade	Pureza do Argônio e da taxa de fusão					Getter de Ti			
		1º lingote	2º lingote	3º lingote	4º lingote	5º lingote	6º lingote	7º lingote	8º lingote	9º lingote
Peso médio do lingote	(kg)	1600					1600			
Limpeza		sim	não	não	sim	não	sim	não	sim	não
Guetter Ti		não	não	não	não	não	sim	sim	A definir	A definir
Teor de Ta		alto	alto	alto	alto	alto	alto	alto	alto	alto
Espectrometro de massa		sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Argônio Alta Pureza		não	não	sim	sim	sim	A definir	A definir	A definir	A definir
Argônio normal		sim	sim	não	não	não	A definir	A definir	A definir	A definir
Alimentação ^{2ª}	(mm/min)	2,8	2,8	2,8	2	2	A definir	A definir	A definir	A definir
Alimentação ^{3ª}	(mm/min)	2,5	2,5	2,5	1,2	1,2	A definir	A definir	A definir	A definir
Movimentação da Poça		autom.	autom.	autom.	autom.	autom.	automatico		automatico	
Pressão inicial 2ª	(mbar)	4*10-4	4*10-4	4*10-4	4*10-4	4*10-4	4*10-4	4*10-4	4*10-4	4*10-4
Pressão inicial 3ª	(mbar)	7*10-5	7*10-5	7*10-5	7*10-5	7*10-5	7*10-5	7*10-5	7*10-5	7*10-5
Corrente gun 1	(A)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Corrente gun 2	(A)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pressão inferior canhões	(mbar)	2*10-4	2*10-4	2*10-4	2*10-4	2*10-4	2*10-4	2*10-4	2*10-4	2*10-4
Dwel time gun1		8	8	8	8	8	8	8	8	8
Dwel time gun2		8	8	8	8	8	8	8	8	8
PARÂMETROS DE MONITORAMENTO DO PROCESSO E AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS										
Recuperação ^{2ª}	(%)	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Recuperação ^{3ª}	(%)	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Pressão média 2ª	(mbar)	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Pressão média 3ª	(mbar)	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Composição Química 2ª	(ppm)	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Composição Química 3ª	(ppm)	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
CRONOGRAMA										
		(horas)								
	Total	1º lingote	2º lingote	3º lingote	4º lingote	5º lingote	6º lingote	7º lingote	8º lingote	9º lingote
2o Fusão		14	14	14	18	18	18	18	18	18
Preparação/Retirada	150	6	3	3	6	3	6	3	6	3
Subtotal	39	20	17	17	24	21	24	21	24	21
	189									
3o Fusão	7,9	16	16	16	24	24	24	24	24	24
Preparação/Retirada	192	6	3	3	6	3	6	3	6	3
Subtotal	39	22	19	19	30	27	30	27	30	27
	231									
TOTAL (h)	9,6	42	36	36	54	48	54	48	54	48
	420									
TOTAL (dias)	17,5	1,8	1,5	1,5	2,3	2,0	2,3	2,0	2,3	2,0
	17,5					9,0		4,3		4,3

Os testes iniciais, 1 e 2, foram realizados em condições normais, como referência de comparação, com taxas de alimentação de 40 mm/min em 1ª fusão, 2,8 mm/min em 2ª e 2,5 mm/min em 3ª fusão. Em ambos os testes foi utilizado argônio de pureza comercial, não houve utilização de getter de Ti. No primeiro teste foi efetuada a limpeza da câmara do forno antes da 1ª fusão e no segundo, realizado logo na sequência, não foi realizada essa operação. Em ambos os testes a pressão média da câmara de fusão variou entre $2,7 \times 10^{-4}$ e $1,2 \times 10^{-5}$ mbar.

O teste 3 foi realizado em condições similares e na sequência do teste 2, sem limpeza prévia da câmara em 1ª fusão, mas com a utilização de argônio de alta pureza a partir da segunda fusão. A pressão média de fusão variou de entre $2,4 \times 10^{-4}$ mbar a $3,7 \times 10^{-5}$ mbar.

Os testes 4 e 5 foram realizados em condições semelhantes ao teste 3, com a utilização de argônio de alta pureza a partir da segunda fusão, mas com redução da taxa de alimentação de 2,8 mm/min para 2,0 mm/min em 2ª fusão e de 2,5 mm/min para 1,2 mm/min em 3ª fusão. No teste 4 foi efetuada a limpeza da câmara do forno antes da 1ª fusão e no teste 5, realizado logo na sequência, não foi realizada essa operação. Em ambos os testes a pressão média da câmara de fusão a vácuo variou entre $3,1 \times 10^{-4}$ mbar e $1,5 \times 10^{-5}$ mbar.

O teste 6 foi similar ao teste 3, mas neste caso realizou-se a limpeza prévia do forno em 1ª fusão e utilizou-se 2 kg de getter de titânio em 2ª e 3ª fusão.

O teste 7 foi similar ao teste 6, com getter de Ti e argônio de alta pureza, realizado em sequencia, sem limpeza prévia da câmara do forno.

O teste 8 foi realizado em condições semelhantes ao teste 3, com argônio de alta pureza e sem getter, mas com limpeza prévia da câmara do forno.

O teste 9 foi semelhante ao teste 8, mas sem a limpeza prévia da câmara do forno.

Os resultados experimentais apresentados na tabela 5, em termos da concentração de gases como O, H e N (dada pelos teores médios da base meio e topo dos lingotes obtidos) e do grau de remoção dos mesmos a partir de 2ª fusão, permitiram concluir que:

- a) A utilização de argônio ultra-puro ou de alta pureza a partir 2ª fusão favoreceu a redução de gases como O e N.
- b) A redução da taxa de alimentação em 2ª fusão em 3ª fusão não favoreceu de maneira significativa a redução de gases como O e N e, além disso, diminuiu a recuperação em massa conduzindo a valores tão baixos como 91,6% e 92,7% nos testes 4 e 5, frente a valores entre 95,9% e 98,2% nos demais.
- c) Os menores teores de gases como O, H e N e os maiores graus de remoção dessas impurezas foram obtidos nos testes 3 e 5 com utilização de argônio de alta pureza. Foram obtidos teores de 41 ppm de O e 13 ppm de N no teste 3 e 39 ppm de O e 12 ppm de N no teste 5. Em ambos os testes os teores de H foram inferiores a 10 ppm, limite de quantificação nessa fase.

Tendo em vista os resultados obtidos nessa etapa inicial de otimização, as seguintes condições experimentais de operação foram consideradas como sendo as mais adequadas para a obtenção dos maiores graus de purificação do nióbio metálico alta pureza com elevados valores de RRR e de recuperação:

- Utilização de atmosfera de argônio de alta pureza a partir de 2ª fusão;
- Taxas de alimentação de 2,8 mm/min de 1ª para 2ª fusão e de 2,5 a 2,8 mm/min a partir

de 2ª fusão;

- Utilização de getter de Ti a partir de 2ª fusão, mas com limpeza prévia da câmara do forno a fim de evitar a reversão de impurezas em corridas sequenciais.

Em função dos resultados obtidos na etapa 1, os testes adicionais de otimização do ciclo de produção do nióbio metálico de alto tântalo de 3ª para 4ª fusão da etapa 2 foram realizados através da refusão dos lingotes de 3ª fusão obtidos nos testes 3 e 5, com os menores teores de O, H e N, adotando as seguintes condições experimentais:

- Utilização de atmosfera de argônio de alta pureza;
- Taxa de alimentação de 2,5 mm/min;
- Sem utilização de getter de Ti no lingote do teste 3 e com uso de 9 kg de getter no lingote do teste 5; em ambos os casos com limpeza prévia da câmara do forno a fim de evitar a reversão de impurezas em corridas sequenciais.
- Limpeza prévia da câmara do forno antes de cada fusão.

Tabela 5. Primeiros Testes e Resultados

Teste	Nb metálico			Composição Química			Grau de Remoção		Recuperação
	Lingote fusão	Taxa Alimentação	Argônio especial	O	H	N	O	N	Em massa
		(mm/min)	Sim/Não	(ppm)			(%)	(%)	(%)
1	2ª	2,8	Não	318	<10	44	-	-	96,7
	3ª	2,5	Não	87	<10	22	73	50	95,9
2	2ª	2,8	Não	272	<10	41	-	-	96,7
	3ª	2,5	Não	65	<10	15	76	64	97,0
3	2ª	2,8	Sim	307	<10	43	-	-	97,1
	3ª	2,5	Sim	41	<10	13	87	70	96,2
4	2ª	2,0	Sim	492	<10	42	-	-	96,8
	3ª	1,2	Sim	89	<10	12	82	70	91,6
5	2ª	2,0	Sim	229	12	31	-	-	96,2
	3ª	1,2	Sim	39	<10	12	83	60	92,7
6	2ª	2,8	Sim	294	11	43	-	-	94,2
	3ª	2,5	Sim	90	12	31	69	29	97,3
7	2ª	2,5	Sim	222	<10	26	-	-	93,9
	3ª	2,5	Sim	55	<10	18	75	31	98,2
8	2ª	2,8	Sim	243	<11	73	-	-	96,4
	3ª	2,5	Sim	53	11	14	78	81	97,5
9	2ª	2,8	Sim	272	12	47	-	-	96,2
	3ª	2,5	Sim	57	<10	12	79	74	97,3

Como se observa na tabela 6, os principais resultados obtidos na etapa 2 foram os seguintes:

- Mais uma etapa de fusão (3ª para 4ª) no teste 3, sem a utilização de getter de Ti, conduziu a uma redução adicional de 49% no teor de O e de 22% no teor de N.
- Mais uma etapa de fusão (3ª para 4ª) no teste 4, com utilização conjunta de getter de Ti, conduziu a uma redução maior dos gases, de 77% no teor de O e de 76% no teor de N, mostrando o efeito favorável do getter de Ti quando utilizado em fusões não sequenciais.
- Teores de 21 ppm de O, 2 ppm de H e 10 ppm de N, foram obtidos em 4ª fusão no teste 3 realizado sem getter de Ti.
- Teores de 9 ppm de O, 2 ppm de H e 3 ppm de N, foram obtidos em 4ª fusão no teste 4 realizado com getter de Ti, demonstrando o efeito favorável do Ti quando utilizado em fusões não sequenciais.

Os lingotes obtidos em 4ª fusão nos testes 3 e 5 foram submetidos a 5ª fusão, em condições experimentais similares às da 4ª fusão, porém sem uso de getter de Ti (por falta do insumo), a fim de avaliar os resultados de RRR no nióbio metálico de alto Ta com maior número de refusões para purificação.

Como indicado na tabela 6, os resultados obtidos mostraram o seguinte:

- Em geral, a refusão dos lingotes de 4ª para 5ª fusão conduziu a uma maior redução de impurezas.
- No teste 3, o teor médio de O sofreu uma redução de 21 ppm para 6 ppm, o teor de N, reduziu de 10 ppm para 3 ppm, e o teor de H reduziu de 2,4 para 1 ppm.
- No teste 5, o teor médio de O sofreu uma redução de 9 ppm para <6 ppm, o teor de N, manteve-se em 3 ppm, e o teor de H aumentou de 2 ppm para 7 ppm.

Tabela 6. Segunda Etapa Testes e Resultados

Teste	Nb metálico				Análises Químicas				Redução de O e N	
	fusão	Alimentação	Argônio Ultra Puro	Getter Titânio Metálico	O	H	N	Ta	O	N
		(mm/min)	Sim/Não	(kg)	(ppm)				(%)	(%)
3	2ª	2,8	sim	não	307	<10	43	-	-	-
	3ª	2,5	sim	não	41	<10	13	1.235	86,6	69,8
	4ª	2,5	sim	não	21	2,4	10,2	1.296	48,8	21,5
	5ª	2,5	sim	não	<6	<1	<3	1286	61,9	51
5	2ª	2	sim	não	229	12	31	-	-	-
	3ª	1,2	sim	não	39	<10	12	1.273	82,9	60,3
	4ª	2,5	sim	sim	9	2	3	1.311	76,9	75,6
	5ª	2,5	sim	não	<6	7	3	1348	33,3	0

6.1 Produção de Nióbio Metálico de Alta Pureza com Teores de Tântalo Abaixo de 1000 ppm.

Nesta etapa, 2 testes de consolidação, números 10 e 11, do processo de produção do nióbio metálico de alta pureza de baixo tântalo até 6ª fusão foram realizados nas melhores condições operacionais, determinadas nos testes de otimização do processo normal de produção do nióbio, conforme descrito a seguir:

- Utilização de atmosfera de argônio de alta pureza a partir de 2ª fusão;
- Taxas de alimentação de 2,8 mm/min de 1ª para 2ª fusão e de 2,5 mm/min a partir de 2ª fusão;

No teste 10 utilizou-se getter de Ti em 4ª e 5ª fusão com limpeza prévia da câmara do forno a fim de evitar a reversão de impurezas em corridas sequencias. A pressão média de fusão variou entre $1,5 \times 10^{-4}$ mbar e $5,0 \times 10^{-5}$ mbar entre 1ª e 6ª fusão.

No teste 11 utilizou-se getter de Ti em 5ª e 6ª fusão; com prévia limpeza da câmara do forno para evitar a reversão de impurezas em corridas sequencias. A pressão média de fusão variou de entre $1,7 \times 10^{-4}$ mbar e $1,5 \times 10^{-5}$ mbar entre 1ª e 6ª fusão.

As principais condições experimentais e resultados obtidos são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Resumo de Resultados de Desenvolvimento de Nióbio Metálico Baixo Tântalo Alta Pureza.

Teste	Nb metálico				Análises Químicas				Redução de O e N	
	fusão	Alimentação	Argonio Ultra Puro	Getter Titânio Metálico	O	H	N	Ta	O	N
		(mm/min)	Sim/Não	(kg)	(ppm)				(%)	(%)
10	4ª	2,5	sim	sim	14	4,3	9	603	-	-
	5ª	1,2-2,5	sim	sim	7	3	7	644	50	27
	6ª	2,5	sim	não	<6	<1	<3	694	15	42
11	4ª	2,5	sim	não	13	1	11	639	-	-
	5ª	1,2	sim	sim	6	6	6	705	54	45
	6ª	2,5	sim	sim	<6	5,4	<3	726	0	50

Como observado na tabela 7, os principais resultados em termo de composição de gases como O, H e N foram os seguintes:

Teste 10

- Teores de O, N e H de 14, 9 e 4,3 ppm, respectivamente, foram obtidos no lingote de baixo Ta de 4ª fusão, similares aos obtidos no lingotes de alto Ta.

- Teores de O, N e H de 7, 7 e 3 ppm, respectivamente, foram obtidos no lingote de baixo Ta de 5ª fusão (inferiores aos obtidos no lingote de 4ª fusão).
- Teores de O, N e H de 6, 1 e 3 ppm, respectivamente, foram obtidos no lingote de baixo Ta de 6ª fusão.
- Considerando que o teste em 5ª fusão teve que ser interrompido em função do reposicionamento das placas defletoras do sistema de vácuo, com necessidade de abertura do forno, decidiu-se efetuar a sexta fusão do lingote de baixo Ta para redução adicional de gases.

A sexta fusão do lingote 10 foi realizada sem getter de Ti, por falta desse insumo naquele momento.

Teste 11

- Teores de O, N e H de 13, 11 e 1 ppm, respectivamente, foram obtidos no lingote de baixo Ta de 4ª fusão (similares aos obtidos no lingotes de alto Ta e no lingote de baixo Ta do teste anterior).
- Teores de O, N e H de 6, 6 e 6 ppm, respectivamente, foram obtidos no lingote de baixo Ta de 5ª fusão (similares aos obtidos no lingotes de alto Ta e no lingote de baixo Ta teste anterior, 10).
- Teores de O, N e H de 3, 5 e 6 ppm, respectivamente, foram obtidos no lingote de baixo Ta de 6ª fusão (similares aos obtidos no lingote de baixo Ta do teste anterior, 10, para O e N).
- No topo do lingote de quinta fusão do teste 11 foi obtido um grão de tamanho elevado, conforme observado na figura 16.

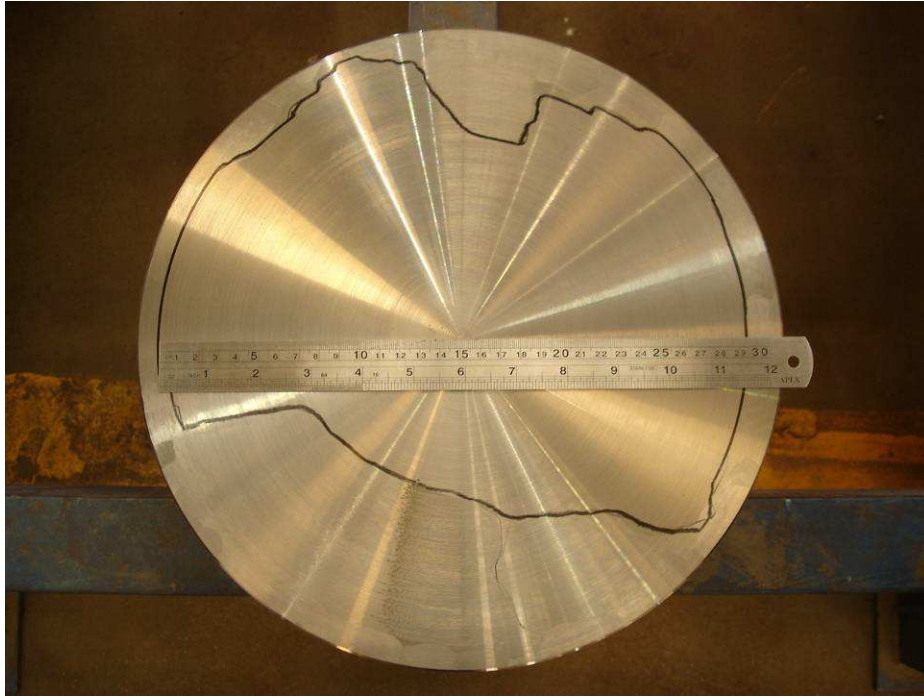


Figura 16. Aspecto do Topo do Lingote de 5ª Fusão do Teste 11 Com Grão de Tamanho Elevado.

6.2 Análises Químicas dos Lingotes Produzidos Nos Testes 3, 5, 10 e 11.

Os resultados de análises químicas, tabela 8, demonstram que foram produzidos lingotes com alto grau de pureza com ultra baixos teores de gases, muitas vezes menores do que a especificação comercial para venda de lingotes, citada na ASTM B 391-03. Todas as análises reportadas abaixo foram feitas no laboratório da CBMM.

Tabela 8. Análises químicas dos lingotes 3,5,10 e 11.

Teste	Ta	W	Mo	Hf	Be	Zr	Fe	Ni	Cr	Al	Ti	Si	H	O	N	C	S
	ppm																
3	1286	< 18	< 50	< 25	< 1	< 7	< 10	< 20	< 10	< 10	< 13	< 20	< 1	< 6	< 3	< 30	< 10
5	1348	< 18	< 50	< 25	< 1	< 7	< 10	< 20	< 10	< 10	< 13	< 20	7,1	< 6	3	< 30	< 10
10	694	< 18	< 50	< 25	2	< 7	< 10	< 20	< 10	< 10	< 13	< 20	< 1	< 6	< 3	< 30	< 10
11	726	< 18	< 50	< 25	< 1	< 7	< 10	< 20	< 10	< 10	< 13	< 20	5,4	< 6	< 3	< 30	< 11

6.3 Espectrometria por Descarga de Massa (GDMS)

Para se confirmar a existência de algum elemento residual nos lingotes produzidos nos testes descritos neste trabalho e que possa interferir nos resultados apresentados, análises de

GDMS foram feitas nos lingotes 3, 5, 10 e 11 após a última fusão. Setenta e sete elementos foram analisados em cada lingote através desta tecnologia e apenas 3 destes elementos (O, N e Ta) apresentaram resultados superiores a 2 ppm. A tabela 9 mostra os resultados destes 3 elementos:

Tabela 9. Análise de GDMS para N, O and Ta

Elemento	Lingote			
	3	5	10	11
	Concentração [ppm wt]			
N	~ 2.5	~ 2.5	~ 2.6	~ 1.9
O	~ 11	~ 11	~ 8.5	~ 4.7
Ta	910	1200	530	570

6.4 Razão de Resistividade Residual

Para melhor análise comparativa dos resultados obtidos, na figura 17 foram apresentados os valores da “RRR” do laboratório da Unicamp e Jefferson Lab, para os diversos lingotes de baixo e alto Ta produzidos neste trabalho.

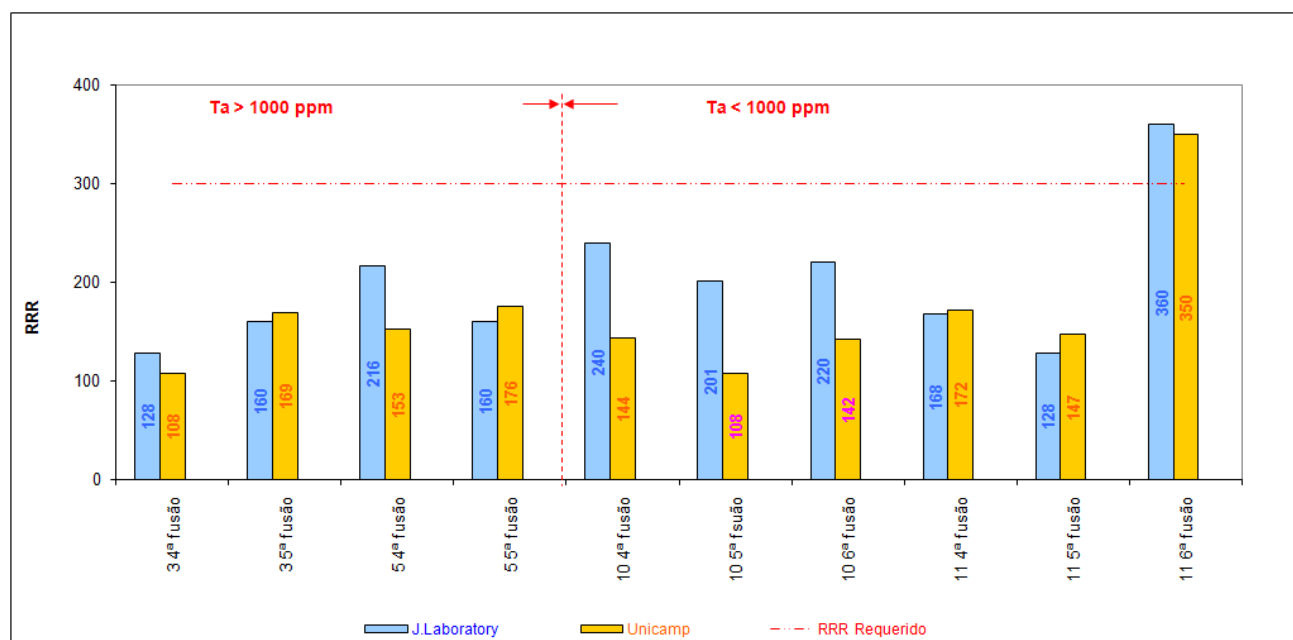


Figura 17. Valores RRR para os diversos lingotes de baixo e de alto Ta produzidos na CBMM, determinados por diferentes laboratórios (Jefferson Lab e Unicamp).

Com o propósito de comparar os resultados obtidos no desenvolvimento do processo

de produção do nióbio metálico de alta pureza da CBMM com alguns dos resultados descritos por outros grupos de pesquisa, na figura 18 foram representados alguns valores de RRR dos lingotes de baixo e alto Ta produzidos na CBMM nos gráficos do professor Singer (47th General Assembly of TIC, October 15th, 2006, Innsbruck, Austria) que correlacionam a soma dos teores de O e N com os valores de RRR, para diferentes teores de Ta.

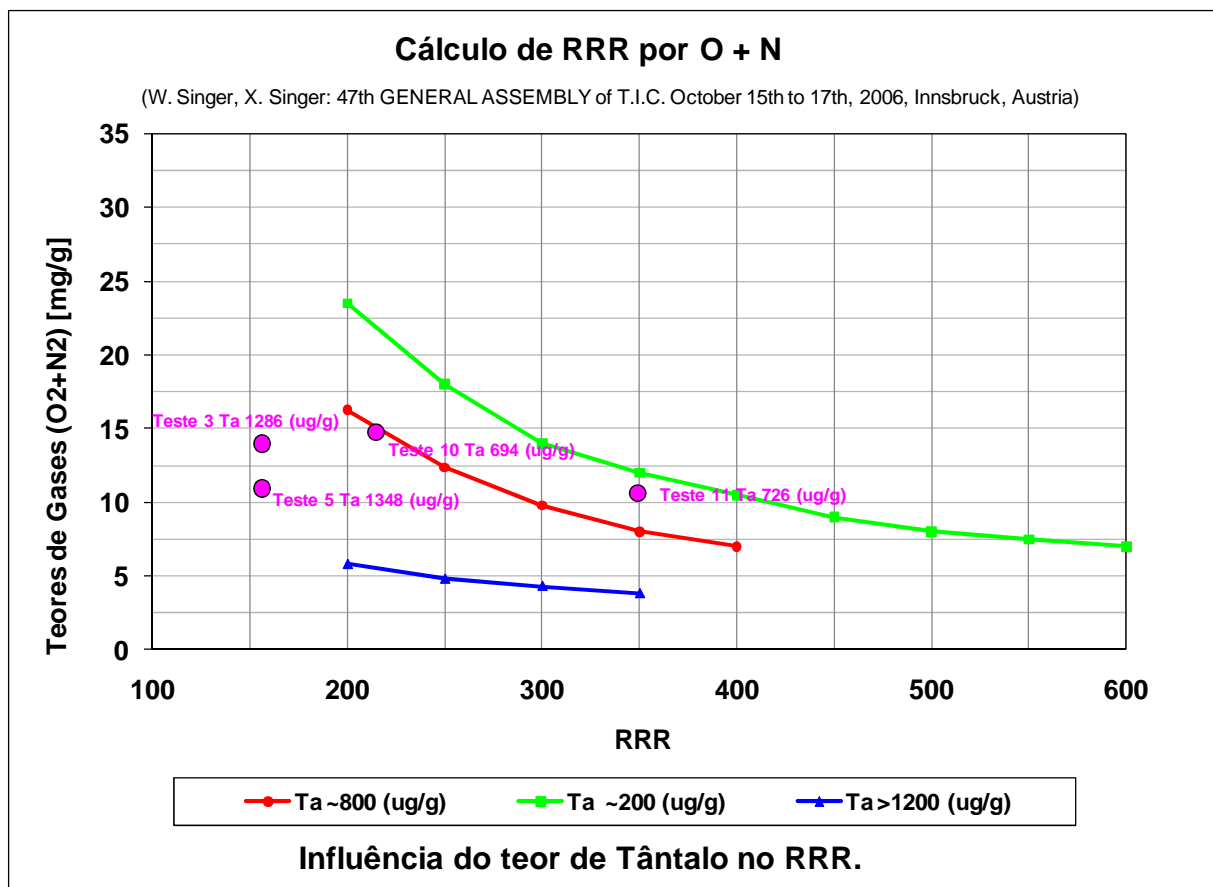


Figura 18. Correlação entre a soma dos teores de O e N e os valores de RRR, para diferentes teores de Ta^[30]

Como se observa na figura 18, os resultados obtidos pela CBMM não mostraram uma correlação direta entre a soma dos teores de O+N e os valores de RRR (analisados tanto pelo JLab como pela Unicamp) para diferentes teores de Ta contido.

Também com o objetivo de comparar os resultados na CBMM com aqueles reportados por outros grupos de pesquisa, na figura 18 foram representados todos os valores de RRR (analisados por UNICAMP e JLAB) dos lingotes de baixo e alto Ta produzidos na CBMM, nos

gráficos do professor Hiroaki Umezawa (Tokyo Denkai. Co., Ltd, “Current status and Future Plan for Niobium Production in Tokyo Denkai”, Single Crystal Niobium Technology Workshop, CBMM, ARAXA, Brazil, October 30 – November 1, 2006), que correlacionam o número de fusões de lingotes de nióbio metálico de alta pureza com os valores de RRR obtidos pela Tokyo Denkai, do Japão. Nesse trabalho não há menção do teor de Ta contido nos lingotes produzidos.

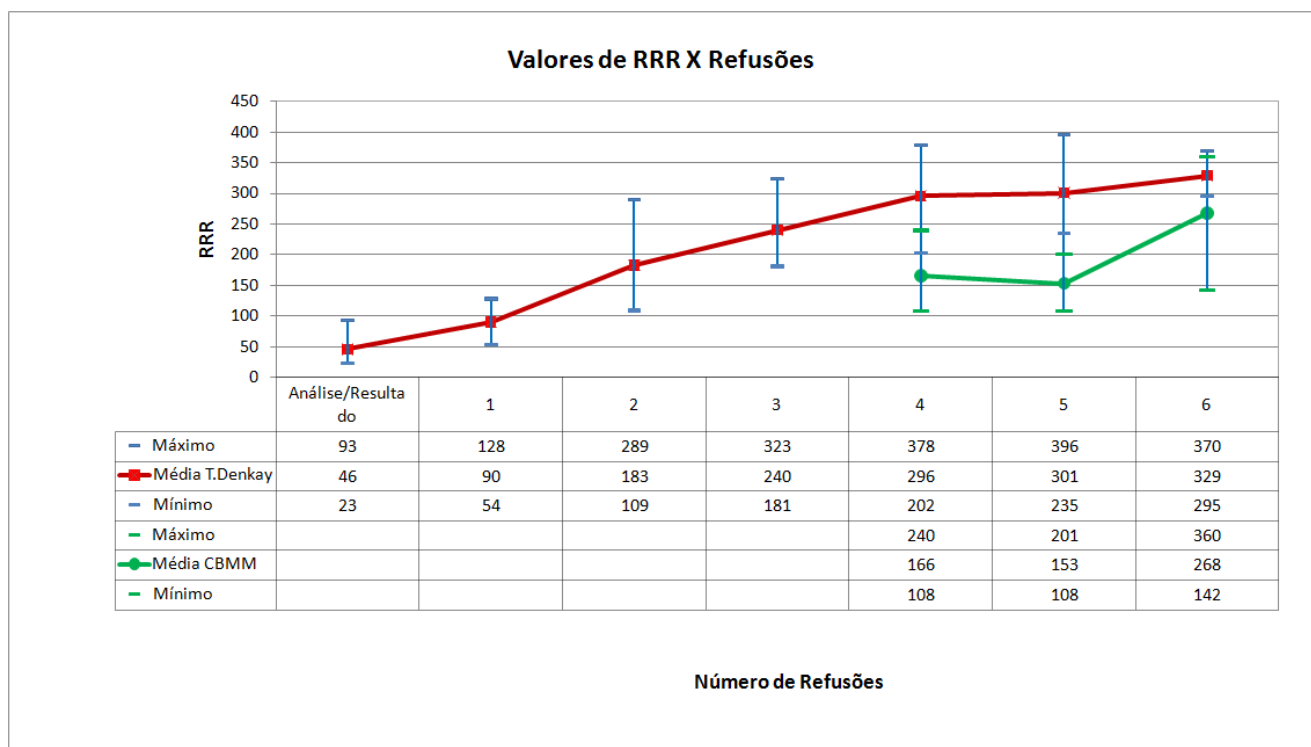


Figura 19. Correlação entre o número de fusões e os valores de RRR dos lingotes de alta pureza produzidos pela Tokyo Denkai e pela CBMM.

Através da análise dos resultados da figura 19, os seguintes fatos podem ser constatados:

- Os valores de RRR obtidos pela CBMM, avaliando-se 4 resultados por fusão, foram inferiores aos reportados pela Tokyo Denkai, para o mesmo número de fusões. O trabalho apresentado pela Tokyo Denkai não cita o número de lingotes avaliados para apresentação dos resultados.
- Valores de RRR maiores que 300 foram obtidos em apenas alguns lingotes produzidos pela CBMM a partir de 6ª fusão.
- Tanto os resultados obtidos pela CBMM como pela Tokyo Denkai mostram desvios relativamente elevados em relação à média, o que indica dificuldade de controle do

processo para reprodutibilidade de resultados de RRR.

Como descrito anteriormente, os valores de RRR dos lingotes de baixo Ta produzidos até 6ª fusão, determinados pela UNICAMP e pelo Jefferson Lab, foram inferiores ao valor mínimo especificado de 300 até o teste 10, mas atingiu um valor em torno de 350 no lingote do teste 11, processado em 6ª fusão. As principais diferenças que podem ter conduzido à obtenção de maiores valores de RRR no teste 11 foram a utilização de getter de Ti e a menor pressão média da câmara de fusão, de $1,5 \times 10^{-5}$, resultando em menores teores de O e N como foi demonstrado no GDMS feito.

6.5 Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados conforme NBR 6892/2002-50, utilizando-se uma célula de carga de 20.000 kgf, à temperatura de 25° C. Os corpos de prova foram preparados conforme ASTM A 370^[15]. A figura 20 apresenta os detalhes dimensionais dos corpos de prova.

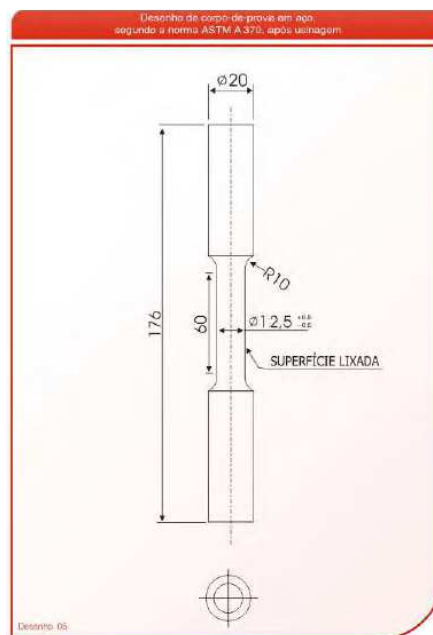


Figura 20 – Corpo de Prova

Os lingotes 3 e 11, com $Ta > 1000$ ppm e $Ta < 1000$ ppm, respectivamente, foram selecionados para avaliação das propriedades mecânicas. Para se comparar os resultados destes lingotes com os lingotes produzidos no processo normal, outros dois lingotes nomeados como lingotes 12 e 13 foram selecionados, sendo o lingote 12 um lingote com $Ta > 1000$ ppm de terceira fusão e o lingote 13 um lingote com $Ta < 1000$ ppm também de terceira fusão. Os lingotes 3 e 11 apresentaram baixa resistência mecânica e um excelente alongamento quando comparados aos lingotes 12 e 13 como pode ser observado na tabela 10.

Tabela 10. Propriedades mecânicas de lingotes com Ta > 1000 ppm e Ta < 1000 ppm.

Nº	Teor de Tântalo	Maior Resistência	Limite de Resistência	Limite de Elasticidade	Limite de carga	Alongamento	Alongamento
		(kgf)	(kgf/mm ²)	(kgf/mm ²)	(kgf)	(%)	(kgf/mm ²)
12	Lingote com Ta > 1000 ppm de 3ª fusão	1725	13,97	2,71	335	40,66	693,75
		1275	10,23	2,13	265	47,86	812,28
		1812	14,62	2,87	355	30,74	606,55
3	Lingote com Ta > 1000 ppm de 5ª fusão	1031	8,43	1,68	205	48,94	578,09
		1082	9,03	1,67	200	85,64	976,92
		1029	8,21	1,6	200	80,86	587,49
11	Lingote com Ta < 1000 ppm de 6ª fusão	1013	8,24	1,55	190	66,52	545,78
		1001	7,99	1,56	195	84,6	525,29
		965	7,85	1,63	200	65,9	603,51
13	Lingote com Ta < 1000 ppm de 3ª fusão	1237	11,03	2,18	245	35,32	547,14
		1624	13,40	2,6	315	33,8	789,38
		1802	14,61	2,92	360	45,92	561,56

A figura 21 apresenta um corpo de prova antes e depois do ensaio mecânico.



Figura 21– Corpo de Prova Antes e Após o Ensaio

7. Conclusões.

Considerando os resultados obtidos até o presente momento dentro do projeto de desenvolvimento do processo de produção do nióbio metálico de alta pureza, as seguintes conclusões e comentários podem ser relacionadas:

A utilização de argônio ultra-puro ou de alta pureza a partir 2ª fusão favoreceu a redução de gases como O e N na produção de nióbio metálico convencional e de alta pureza.

A redução da taxa de alimentação de 2,8 mm/min para 2,0 mm/min em 2ª fusão e de 2,5 mm/min a 1,2 mm/min em 3ª fusão não favoreceu de maneira significativa a redução de O e N no processo de produção de nióbio de alto Ta, além de diminuir a recuperação em massa, conduzindo a valores tão baixos como 91,6% e 92,7%, frente a valores entre 95,9% e 98,2%. A utilização do “getter” de Ti promoveu a redução de gases dissolvidos, mas não em fusões sequenciais em função do possível efeito de reversão.

As melhores condições de processamento para obtenção de lingotes de nióbio de alta pureza foram:

- a) utilização de atmosfera de argônio de alta pureza,
- b) taxa de alimentação de 2,5 mm/min a partir de 2ª fusão,
- c) utilização de getter de Ti a partir de 2ª fusão, com limpeza prévia da câmara do forno a fim de evitar a reversão de impurezas em corridas sequências.

Verificou-se que o grau de pureza, em termos de teores de O, N e H, aumenta com o número de refusões dos lingotes de nióbio metálico no forno de feixe de elétrons.

Teores de O, N, H e C inferiores a 10 ppm foram obtidos em todos os lingotes de alto e baixo Ta obtidos a partir de quinta fusão, o que demonstra a viabilidade técnica de produção de lingotes nióbio metálico de elevado grau de pureza.

Para um mesmo lingote, diferentes valores de “RRR” foram reportados pelos diferentes laboratórios envolvidos: UNICAMP e JLAB o que indica a necessidade de padronização do ensaio através de uma única metodologia de análise para consolidação do processo.

Valores de “RRR” entre 100 e 250 foram obtidos na maior parte dos lingotes de alto e baixo Ta. O valor especificado mínimo de 300 foi obtido no teste 11, com RRR de 350 (Unicamp) e 360 (Jefferson Lab).

Os resultados obtidos pela CBMM não mostraram uma correlação direta entre a soma dos teores de O+N e os valores de RRR (analisados tanto pelo JLab como pela Unicamp), para

diferentes teores de Ta contido, conforme mostrado pelo professor Singer (47th General Assembly of TIC, October 15th, 2006, Insbruck, Austria).

Os valores de RRR obtidos pela CBMM foram inferiores aos reportados pela Tokyo Denkai, para o mesmo número de fusões.

Tanto os resultados obtidos pela CBMM como pela Tokyo Denkai mostram desvios relativamente elevados em relação à média, o que indica dificuldade de controle do processo para reprodutibilidade de resultados de RRR.

RECOMENDAÇÕES.

Com base nas conclusões e comentários acima descritos, as seguintes recomendações podem ser propostas:

- Realizar mais um teste de reprodutibilidade de produção de lingote de nióbio metálico de baixo Ta até sexta fusão nas mesmas condições operacionais do teste 11, com utilização de getter de Ti e pressão média da câmara de fusão de $1,5 \times 10^{-5}$ mbar, cujo valor de RRR analisado pela Unicamp foi de 350, acima do valor especificado de 300 mínimo.
- Também realizar a 6ª fusão dos lingotes de alto Ta (~1250ppm) obtidos na 5ª fusão (na etapa 2) nas mesmas condições operacionais do teste 11.
- Realizar um teste de produção de lingote de nióbio metálico com menor teor de Ta (200 ppm máximo) até sexta fusão, nas mesmas condições operacionais do teste 11, com utilização de getter de Ti e pressão média da câmara de fusão de $1,5 \times 10^{-5}$ mbar.
- Definir e/ou padronizar metodologia única de avaliação de “RRR” em função da grande divergência de resultados obtidos em laboratórios como UNICAMP, JLAB.

8 Referências Bibliográficas:

- (1) Wilfried Rockenbauer, “Production of Niobium Metal and Compounds from Tantalite” in Niobium - Proceedings of the International Symposium, ed. by H. Stuart (Warrendale,PA, The Metallurgical Society of AIME, 1984), 133-152.
- (2) H.R. Salles Moura “Melting and Purification of Niobium” Niobium Science & Technology (2001) 147– 161.
- (3) William K. McDonald, “Fabrication of Niobium and Niobium Alloys” in Proceedings of the International Symposium, Niobium’81 (Warrendale,PA, The Metallurgical Society of AIME, 1984), 225-237.
- (4) K.Schulze et al., “Purification of Niobium” in Niobium - Proceedings of the International Symposium, ed. by H. Stuart (Warrendale,PA, The Metallurgical Society of AIME, 1984), 163-223; 113-132.
- (5) R.A.Bosch, “Production of High RRR Niobium Discs for SURA/CEBAF” (Proceedings of the Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1990, Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ, 18 October 1990),1-19.
- (6). Fathi Rabashi, Handbook of Extractive Metallurgy – Vol. III (Weinheim,Germany, Wiley-VCH, 1997), 1403-1416.
- (7) N.P. Lyakishev, N.A.Tulin and Yu.L.Pliner, Niobium in Steel and Alloys, (São Paulo, Brazil, CBMM, 1984)
- (8) Melting And Purification Of Niobium – American Institute of Physics
<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=APCPCS00092700001000165000001&idtype=cvips&gifs=yes>
- (9) <<http://www.ifi.unicamp.br/ccjdr/teses/apresentacao.php3?filename=IF552>> Link do Título http://acervus.bc.unicamp.br/index.php?codigo_sophia=46949
- (10) American Society for Testing and Materials, ASTM B-391-03 – Annual Book of ASTM Standards.
- (11) Hernane R. Salles Moura , “Melting and Purification of Niobium” - Niobium Science &Technology – Book of the International Symposium Niobium 2001 held in Orlando, Flórida, USA.
- (12) G.W. Webb, “Low Temperature Electrical Resistivity of Pure Niobium,” Phys. Rev. 181(3), pp1127-1135 (1969)
- (13) K.H. Berthel, “Beiträge zur Supraleitung, Elektronenstruktru und zum Elektrischen

Widerstand von Hochreinem Niob,” Dissertation, Technische Universität Dresden (1976)

(14) L.F. Goodrich, T.C. Stauffer, J.D. Splett, and D.F. Vecchia, “Measuring Residual Resistivity Ratio of High-Purity Nb,” National Institute of Standards and Technology, *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, Vol. 50A, pp 41-48 (2004)

(15) American Society for Testing and Materials, ASTM A 370 – Annual Book of ASTM Standards.

(16) W. Singer, X. Singer: 47th GENERAL ASSEMBLY of T.I.C. October 15th to 17th, 2006, Innsbruck, Austria)

(17) H. Safa, D. Moffat, B. Bonin, F. Koechlin, “Advances in the purification of niobium by solid state gettering with titanium” *Journal of Alloys and Compounds* 232 (1996) 281 – 288.

(18) H. Safa, D. Moffat, B. Bonin, F. Koechlin *Journal of Alloys and Compounds* 232 (1996) 281 – 288.

(19) H Padamsee:” The Technology of Nb Production and Purification” Proceedings of SRF Workshop 1984, Geneva, Switzerland.

(20) Dieter Proch, Peter Schmueser, Waldemar Singer and Lutz Lilije “Niobium in Superconducting RF Cavities” *Niobium Science & Technology* (2001) 187– 206.

(21) S. B. Roy, V. C. Sahni e G. R. Minery “Research & Development on Superconducting Niobium Materials via Magnetic Measurements”.

(22) <http://www.linearcollider.org/about/Why-do-we-need-the-ILC/Technology-benefits>.
Acessado em 05/04/2011.

(23) H. Uezawa: 1st International Niobium Workshop. October 30th to November 1st, 2006, Araxá, Brasil).

(24) Siegfried Schiller, Ullrich Heisig, and Siegfried Panzer, Electron Beam Technology (New York, NY, John Wiley & Sons, 1982), 151-288.

(25) A. Roth, Vacuum Technology (Amsterdam, Netherlands, North-Holland Publishing Company, 1982), 157-158

(26) E.W.Betz, and H.S.Moura, “New EB Production Furnace for High Purity Niobium in Brazil” (Proceedings of the Conference Electron Beam Melting and Refining , State of the Art 1989, Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ, 17 December 1989), 77.

(27) A. Mitchel, “Problems and Solutions in EB Melting” (Proceedings of the Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1990, Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ, 18 October 1990), 1-12.

(28) H. Padamsee, “High Purity Niobium for Particle Accelerators – A Success Story” (Proceedings of Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1989 – Part II, Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ, 17 December,1989), 121.

(29) American Society for Testing and Materials, ASTM B-391-03 – Annual Book of ASTM Standards.

(30) Matthias Blum, Ulrich Biebricher, “Market Perspective and Recent Developments in EB Refining Furnaces” - (Paper presented at *ebeam2004 Reno, Nevada, October 18-19, 2004*).

(31) W. Singer, D. Proch and A. Brinkmann, “ Diagnostic of Defects in high Purity Niobium” Proceedings of the Eighth Workshop on RF Superconductivity, Abano Terme, Italy 1997 pp 850 – 863.

(32) W. Singer, X. Singer: 47th GENERAL ASSEMBLY of T.I.C. October 15th to 17th, 2006, Innsbruck

(33) R. A. Bosch, “Production of High RRR Niobium Discs for SURA/CEBAF”, Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1990. Ed. R. Bakish, p.189-207.

(34) P. Kneisel, J. Mammoser, M. G. Rao. and K. Saito, “Superconducting Cavities from High Thermal Conductivity Niobium for CEBAF”, Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1990. Ed. R. Bakish, p.177-188.

(35) K. K. Schulze, “Preparation and Characterization of Ultra-High-Purity Niobium”, Journal of Metals, Vol.33, No.5, May 1981, p.33-41.

