CARACTERIZAÇÃO E PRODUÇÃO DA LIGA NbTi E DE CABOS MULTIFILAMENTARES SUPERCONDUTORES

25/77

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA NbTi E CABOS MULTIFILAMENTARES SUPERCONDUTORES

José Carlos Petoilho

10/77

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE, EM ENGENHARIA MECÂNICA, NA MODALIDADE "MATERIAIS E PROCESSOS".

ORIENTADOR DE TESE: PROF. DALTRO GARCIA PINATTI
ORIENTADOR DE PROGRAMA: PROF. MAURÍCIO PRATES CAMPOS Fº

BIBLIOTECA

D E D I C A T Ó R I A

À Célia

PREFÁCIO

Através dos tempos tem-se constituido diferentes formas de sociedade, dentro destas ficam estabelecidos padrões de valores como uma contingência das próprias circunstâncias que lhes motivam a origem. Devido sua origem circunstancial, têm em comum as diferentes formações, os ciclos que caracterizam a ascensão e a queda, como se constata pela história universal, devido ao desenvolvimento das contradições internas iniciais.

Dentro desta textura histórica se desenvolvem as ações e o comportamento humano, bem como sua forma de pensamento, que guardam uma relação estrita com o momento, que em última análise se constitui na própria razão histórica. Desta forma a experimentação marca a própria presença histórica do homem no universo, e o entendimento das categorias universais recebe a conceituação de ciência . Assim a prática científica se faz, primeiramente por uma contigência da situação histórica da Sociedade, e tem um caráter de uso, e portanto seu exercício deve considerar suas necessidades estritas .

Assim dentro desta conotação, o desenvolvimento científico e tecnológico tem uma relação, definida com o processo evolutivo da civilização. Se insere também neste contexto o estudo da Supecondutividade, onde por 70 anos a civilização tem mostrado progressos contínuos. Ao se aproximar a um século de pesquisa, já se divisa a sua aplicação em vários ramos da tecnologia como: Reatores nucleares de fusão, geradores de energia MHD, transporte por levitação magnética, linhas de transmissão elétrica, telecomunicações, separações magnéticas de partículas (minérios), memórias de computadores e aplicações em laboratórios de pesquisas.

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção da liga NbTi que é um supercondutor do tipo II, à temperatura do hélio líquido (4.2K), é utilizado na forma de cabos multifilamentares para produção de magnetos supercondutores. A sistemática adotada para a consecução do trabalho permitiu uma análise do desenvolvimento da tecnologia dos

metais envolvidos, Nb,Ti, metais estes que o Brasil é uma das maio - res reservas de seus minérios.

A apresentação do trabalho se divide nos seguintes tópicos:

I - Tecnologia da fusão a vácuo por EBM

II - Tecnologia do Nb,Ti e da liga NbTi

III - Influência das variáveis metalurgicas nas propriedades supercondutores

IV - Resultados obtidos e comentários gerais.

A estrategia adotada parte dos materiais envolvidos, (Nb,Ti), em seu estágio primário de elaboração, ou seja, do pentóxido de nióbio(Nb_2O_5) e da esponja de titânio.

O Nb_2O_5 foi fornecido pela CBMM, obtido diretamente do concentrado de pirocloro lixiviado, enquanto a esponja de titânio provêm do PMR-CTA, obtido por redução do $TiCl_4$, pelo processo Kroll.

A fusão e a purificação dos metais foram efetuadas pelo Grupo de Metais do Departamento de Física do Estado Sólido, do Instituto de Física "Gleb Wataghin", por fusão com feixe de eletrons.

Devido a ausência de informação, no assunto, na literatura nacional, os três primeiros capítulos apresentam uma indicação para o entendimento da tecnologia dos metais envolvidos, e como os parâmetros metalúrgicos, afetam as propriedades supercondutoras da liga.

No quarto capítulo será relatada a sistemática adotada na obtenção da liga NbTi a partir do Nb, Ti, e a produção dos cabos multifilamentares com 81 filamentos, do material obtido. Será feita ainda indicação da faixa de temperatura mais favorável para tratamento térmico, que maximiza as propriedades supercondu-

toras, e confere ao material as melhores propriedades mecânicas. A verificação destes parâmetros é efetuada por microscopia eletrônica, ensaios de tração e pelas medidas das propriedades supercondutoras a baixas temperaturas(4.2K). Por fim são colocadas as conclusões e proposições para novos trabalhos a serem efetuados como decorrência lógica.

Naturalmente tal trabalho, nos colocou no decorrer do período, em contato com diversas pessoas das mais diferentes áreas que interferiram e levaram a forma final que é alcançada e que devemos aqui expressar nosso apreço.

Primeiramente aos Profs. Daltro Garcia Pinatti e Mauricio Prates Campos Fº, pela orientação e espírito de coleguismo que mantiveram.

Aos colegas A.S.Brito, C.A. Baldan pelas medidas à baixa temperatura, J. Bosco, H.A. Pacheco, C.A.Dainesi, pelas discussões.

Ao J.M.B.Lôsz, V.Baranauskas, pelas discussões e subsídios econômicos.

A Sonoko, Clenio, May pelas discussões e elevado espírito de colaboração.

Ao A.F.Padilha, J.O.Paschoal, A.C.Guastaldi, e ao Nocalira pela colaboração.

Ao J.Rodrigo, Cícero, Daniel, Xampu, e a todos cuja menção iria enriquecer demais a listagem.

A Celina Negro na datilografia desta Tese.

Em especial agradeco a FAPESP pela concessão da bolsa que me permitiu o custeio durante o período, apesar de tal sistema praticamente alijar o contemplado de quase todas as vantagens sociais já conseguidas pela maioria dos trabalhadores mais comuns.

ÍNDICE

PAG.

CAPÍTULO I - CONSIDERAÇÕES SOBRE A FUSÃO POR FEIXE DE ELETRONS (EBM)

I.1- Introdução Histórica 1
I.2- Esquema e uso do Equipamento 4
I.3- Alguns aspectos da desgaseificação na fusão a vácuo 6
I.4- Cinética do Processo 7
I.5- Desgaseificação em relação ao tempo e dos parâmetros do sistema 11
I.6- Influência do EBM nas características metalúrgicas dos metais processados ... 13
I.7- Conclusão 18
I.8- Referências 19

CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES SOBRE O Nb, Ti E DA LIGA NbTi

II.1- Nióbio 20
II.2- Formas de ocorrência 21
II.3- Reservas Brasileira 21
II.4- Obtenção do Nb metálico 22
II.5- Usos do Nb 24
II.6- Titânio 25
II.7- Produção do Titânio no Brasil 27
II.8- A liga NbTi 28
II.9- Conclusão 30
II.10- Referências 31

CAPÍTULO III - INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS METALÚRGICAS SOBRE AS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS

III.1- Introdução 33
III.2- Efeito dos tratamentos metalúrgicos.. 34
III.3- Estabilização 37
III.4- Conclusão 38
III.5- Referências 39

PAG

CAPÍTULO IV - TRABALHO EXPERIMENTAL REALIZADO

IV.1- Os metais envolvidos 41

IV.2- Obtenção da liga NbTi 53

IV.3- Produção de cabos multifilamentares .. 58

IV.4- Análise ao microscópio eletrônico 61

IV.5- Propriedades supercondutoras da liga obtida 64

IV.6- Propriedades supercondutoras dos filamentos 65

IV.7- Conclusões 66

IV.8- Proposições para novos trabalhos 67

IV.9- Referências 68

CAPÍTULO I

I - FUSÃO POR FEIXE DE ELETRONS (EBM)

Neste capítulo descrevemos de forma resumida, os principais aspectos da tecnologia empregada, começamos por uma descrição da fusão a vácuo com feixe de eletrons, posteriormente fazemos algumas considerações a respeito da desgaseificação e purificação em vácuo, e finalmente atentamos para a influência do processo nas variáveis metalúrgicas.

I.1 - INTRODUÇÃO HISTÓRICA

A prática de fusão com feixe de eletrons, remonta ao ano de 1905 [1,2] , quando, Pirani Siemens e Halske, usaram em Berlim uma planta de feixe de eletrons para fundir Tantalo. A conveniência do processo ficou estabelecida, pelas propriedades mecânicas que este conferiu ao material.

Durante os cinquenta anos que se seguiram a técnica permaneceu usada somente em escala de laboratório, devido principalmente ao relativo atraso da tecnologia do vácuo. Quando por volta de 1955 se tornaram disponíveis, bombas mecânicas e de difusão de alta velocidade capazes de produzir altos vácuos, High.R.Smith, C.A.Hunt, C.W.Hanks iniciaram trabalhos visando a produção de lingotes de Nb, Ta já em escala piloto, em 1957 conseguem lingotes de aproximadamente 35 kg. com sistema de catodo em forma de anel [1].

Em 1959 WAH CHANG LTDA, De ALBANY, OREGON começa a produção de Nb, Ta com tres fornos EBM de 260 KW desenvolvido pela Temescal, Richmond Califórnia. Ao mesmo tempo H.Gruber da W.C.Heraeus desenvolve um modelo para laboratório de 20 KW, com canhão tipo Pierce [1] . Logo em seguida M.V.ARDENEE em DRESDEN coloca em operação o primeiro forno de 60 KW com uma multicâmara de canhões.

Estes três grupos desenvolveram os projetos dos fornos de feixe de eletrons nos anos seguintes.

A Alcatel, Annecy, França e Jeol, Japão produziram à partir de 1965 fornos de multicâmara e multicanhão.

A situação em 1971 [2] é mostrada na Tabela (I), no que se refere a potência instalada:

TABELA - I

FABRICANTE	TIPO DE CANHÃO	POTÊNCIA MAX-INSTALADA (KW)	POTÊNCIA MAX. PLANEJADA (KW)
AIRCO TEMESCAL	TRANSVERSAL	1.400	3.600
N.R.C.	AXIAL	200	-
HERAEUS	AXIAL	200	600
ALCATEL	AXIAL	200	600
PATON INST.	AQUECEDOR RADIAL	200	-
MOSCOW POWDER INST.	AXIAL	-	-
VON ARDENE-LEW	AXIAL	1.700	3.000
JAPAN ELECTRO OPTICAL	AXIAL	200	-

Atualmente há informações de que a Heraeus já dispõe em sua linha de produção de fornos com 1200KW [13].

As principais características, dos fornos e do produto processado pelos fornos (Temescal) e Heraeus são listadas na Tabela II [2].

TABELA II NA PÁGINA SEGUINTE

TABELA - II

MATERIAL	CÂMARA DE VÁCUO - (CM)	DIMENSÃO DO LINGOTE ATÉ (CM)	TAXA DE BOMBEAMENTO (ℓ/S)	POTÊNCIA KW	TIPO DO SISTEMA
SUPER LIGAS E METAIS REFRATÁRIOS	300x180x180	ϕ 20x180	50.000	600	ESCALA PILOTO
PRODUÇÃO DE SUPER LIGAS E METAIS REFRATÁRIOS	75x360x180	ϕ 48x210	150.000	1.400	ESCALA COMERCIAL

FORNO DE FUSÃO POR FEIXE DE ELETRONS (TEMESCAL).

TABELA - III

MATERIAL	DIMENSÃO DO LINGOTE (CM) (ϕ MÁX./MIN)	TAXA DE BOMBEAMENTO (ℓ/S)	POTÊNCIA (KW)
W, Ta, Mo/Mb Zr/Ti, ligas à base de Ni, Co	40/10 x 225	96.000	500
	50/15 x 225	144.000	750

FORNO DE FUSÃO POR FEIXE DE ELETRONS (HERAEUS)

A estimativa da distribuição do custo operacional para uma família típica de um sistema de (EBM), pequeno, médio e grande, está colocada na Tab. IV.

TABELA IV NA PÁGINA SEGUINTE

TABELA IV

POTÊNCIA	2.000 KW	10.000 KW	20.000 KW
MATERIAL	ESPECIALMENTE AÇO LINGOTES	AÇO INOX LINGOTE BAIXO CARBONO	SUPER DESGASEIFICAÇÃO DE AÇO LÍQUIDO
PRODUÇÃO	15.000 ton./ano	100.000 ton/ano	1.000.000 ton/ano
TRABALHO	350.000	500.000	600.000
UTILIDADES	200.000	850.000	1.000.000
MANUTENÇÃO	150.000	450.000	700.000
TOTAL	700.000	1.800.000	2.300.000

CUSTO DE OPERAÇÃO EM $ / ANO.

TABELA - V

Na mesma condição anterior $/ton

TRABALHO	23,3	5,00	0,60
UTILIDADE	13,33	8,50	1,00
MANUTENÇÃO	10,00	4,50	0,70
TOTAL	46,67	18,00	2,30

Da tabela IV se observa que o aumento da capacidade, das instalações, implicam em uma sensível diminuição do custo operacional. A análise continua ainda favorável quando se considera, o capital investido [2].

I - 2 ESQUEMA E USO DO EQUIPAMENTO

O diagrama da Fig.(1) representa esquematicamente um sistema de fusão por feixe de eletrons.

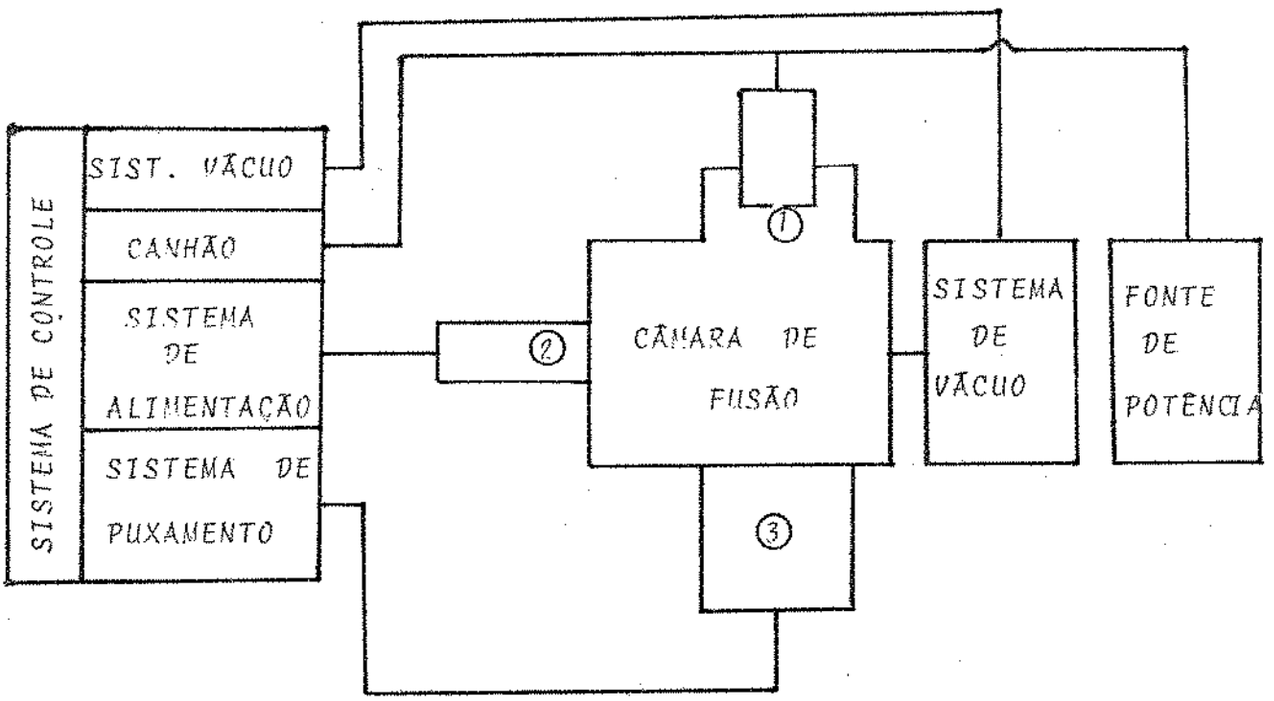


FIG. (1)

(1) CANHÃO DE ELETRONS

(2) MATERIAL À FUNDIR

(3) LINGOTEIRA

O forno de fusão por feixe de eletrons é constituído básicamente pelas unidades:

1. Fonte de potência
2. Sistema de vácuo
3. Sistema de refrigeração
4. Sistema de supervisão e controle
5. Câmara de fusão

A operação do forno é completamente dependente do sistema de alto vácuo que deve ter uma capacidade suficiente para manter uma pressão de 10^{-4} mmHg na câmara, durante a fusão, e de uma fonte de potência de alta voltagem estável [3].

Os eletrons necessários à condução de energia até o material a fundir são gerados por emissão termo iônica, e acelerados pelo potencial de alta voltagem; ao atingir o material são freados, nas primeiras camadas atômicas transferindo-lhe toda sua energia cinética; é prevista uma pequena perda pela geração de raio X, e eletrons secundários.

Devido as propriedades dos eletrons livres em movimento ,

estes podem ser focalizados, por uma lente eletromagnética, colocada em seu caminho, isto torna possível o controle da distribuição de energia e o controle do aquecimento do filamento permite o ajuste fino da densidade desta sobre o banho.

O processo de alimentação é bastante diversificado e dependente do projeto da câmara, podendo o material a fundir ter a forma de barras, pó, grãos, etc. Os produtos finais são também variados, como lingotes com estrutura de solidificação contínua, barras e até mesmo produtos semiacabados.

Devido ao fato de se efetuar em alto vácuo bem como, as características peculiares de cada técnica de fusão, que pode ser empregada, há possibilidade de uma remoção extensiva das impurezas de alta pressão de vapor.

Todavia também se submete a regra os elementos de liga, o que torna necessário um prévio estudo para se obter as composições desejadas.

I. 3 - ALGUNS ASPECTOS DA DESGASEIFICAÇÃO NA FUSÃO A VÁCUO

A fusão a vácuo, se faz necessária quando, os aspectos qualitativos do material se impõe sobre aqueles econômicos do mesmo, ou como no caso dos metais reativos e refratários onde a presença de impurezas intersticiais atuam de maneira restritiva sobre as propriedades mecânicas do material, de tal forma que virtualmente impedemseu posterior tratamento.

As leis da termodinâmica, constituem a primeira instância para a verificação da viabilidade do processo de desgaseificação e evaporação. Em [2,4] se estabelece $\ln Pe = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ (1) onde:

Pe = pressão de vapor do metal

ΔH^0 = Variação da entalpia, padrão

ΔS^0 = Variação da entropia padrão

R = Constante dos gases

T = Temperatura absoluta

O que representa uma equação da forma: $\log Pe = -\frac{A}{T} + B$ se ΔH^0 , ΔS^0 são aproximadamente constantes. Esta equação representa aproximadamente a dependência da pressão de vapor com a temperatura.

Se a substância a ser evaporada está dissolvida em um metal M, podemos escrever [2,4] :

$$\Delta G^0 = - RT \ln \frac{Pin}{(ai)^n} = (3)$$

$$= \Delta G^0 = - RT \ln Ki$$

onde: n = nº de mol formado

i = substância

a_i = atividade da substância i na solução.

P_{in} = Pressão de vapor da substância i.

K_i = Constante de equilíbrio

em muitos casos n = 1 ou seja $Ki = \frac{Pi}{ai}$ onde $ai = \frac{Pi}{P^0 i}$ [2]

o que significa que a proporção de moléculas na fase gasosa é desprezível.

A relação acima é uma primeira aproximação da fração molar do metal evaporado na fase vapor e na solução o que representa uma verificação, da possibilidade de purificação pelo processo .

I. 4 - CINÉTICA DO PROCESSO

a) Evaporação de impurezas metálicas e desgaseificação.

As relações termodinâmicas acima, indicam a possibilidade de purificação do material, mas por outro lado não trazem informações a respeito da cinética de reação, que importa para a determinação da viabilidade econômica do processo.

Na desgaseificação ou evaporação, deve-se distinguir tres fases, sendo a primeira o transporte de impurezas até próximo a super

fície e finalmente o seu transporte para a câmara de vácuo.

Temos ainda que distinguir entre os seguintes casos:

1- Desgaseificação via composto metais -gas . Ex: subóxidos

2- Desgaseificação molecular de gases diatômicos

3- Evaporação de impurezas ou elementos de liga na forma elementar.

Para o primeiro caso [2] estabelece:

$$xg = \frac{xm}{2xm + K_1/K_2} \qquad (4)$$

e no segundo caso

$$xg = \frac{xm^2}{xm^2 + (1-xm)K_1/K_3} \qquad (5)$$

onde xg e xm são as frações molares dos elementos a serem removidos , deixando a superfície e no metal respectivamente . K_1 , K_2 , K_3 , são as constantes de velocidade de desgaseificação definidos pelas relações:

$dn_{g1} / dt = K_1 (1- x_m)$ (6) para evaporação do metal base

$dn_{g2} / dt = K_2 xm$ (7) para desgaseificação no primeiro caso.

$dn_{g3} / dt = K_3 xm^2$ (8) para desgaseificação no segund caso.

Para encontrar a faixa onde é possível a desgaseificação pela formação de composto gas-metal HÖRZ estabelece:

$$xm \text{ crítica} = \frac{1- K_1/ K_2}{2} \qquad (9)$$

a qual se mostrou válida para $K_1 / K_2 < 1$ e $x_m < 0,1$, a relação estabelece a concentração crítica acima da qual não ocorre redução na concentração do gas , devido a perda simultânea do metal. Como mostra a equação (4), a concentração é maior para pequenos valores de K_1 / K_2.

A variação da concentração do gas no metal com o tempo obtemos de:

$$\ln \frac{xm}{xm^0} = \left(\frac{K_2}{K_1} - 1\right) \ln (1-AK_1 \, t/n_1) \qquad (10)$$

xm_o = fração molar do elemento a ser removido do metal no ínicio do processo.

e $AK_1t < n_1$ é a quantidade em atomo-grama do metal base evaporando no tempo t da superfície A e n_1 quantidade total no começo $AK_1\ t/\ n_1$ representa a perda relativa do metal.

para $K_1 << K_2$.

$$xm/xm^0 = \left(1 - \frac{AK_1T}{n_1}\right)^{K_2/K_1} \qquad (11)$$

se $AK_1t << n_1$

$$xm\ /\ xm^0 = \exp\left(-\frac{AK_2T}{n_1}\right) \qquad (12)$$

Com esta equação é possível se estimar aproximadamente o curso da desgaseificação no primeiro caso.

No segundo caso quando a desgaseificação é molecular da equação (5) para $K_i\ /\ K_3 < 1$ temos uma analogia com (9) dando uma relação da concentração crítica e $K_1\ /\ K_3$:

$$xm\ \text{crítica} = K_i\ /\ K_3 \qquad (13)$$

aqui temos um enriquecimento no metal se a concentração no começo é menor que este valor crítico para uma certa razão $K_1\ /\ K_3$.

A diminuição da concentração ocorre somente para altas concentrações e é restrita ao limite de equação (13).

Assim a equação (9) estabelece a concentração máxima , na qual o processo de desgaseificação atua economicamente, e a equação (13) estabelece o mínimo.

A analogia com a equação (12) descrevendo a variação da concentração no metal com o tempo se a perda é desprezível e a concentração no começo é maior comparada com a concentração limite é :

$$\frac{xm_0}{xm} = \frac{AK_3xm_0T}{n} + 1 \qquad (14)$$

o terceiro estágio com evaporação simultânea do metal base e elemento de liga foi estudado por Ollette, [7] , Fisher [8] , Fisher e Derenbach [9] . Ollette define um coeficiente de evaporação para ligas

binárias como segue:

$$\alpha = \frac{\gamma B}{\gamma A} \quad \frac{P^0 B}{P^0 A}\sqrt{\frac{MA}{MB}} \quad (15) \quad \text{onde:}$$

Os índices A e B representa o soluto e solvente.

γ = coeficiente de atividade

P^0 = pressão de vapor

M = Peso atômico

As porcentagens X,Y de A e B, que são evaporadas pode ser avaliada pela relação [2] :

$$Y = 100 - 100\ (1 - x/100)^{\alpha} \qquad (16)$$

Se $\alpha > 1$ a concentração de B no banho diminui

Se $\alpha < 1$ a concentração de B no banho aumenta.

Fazendo-se a conversão de X,Y em termos das concentrações :

C_0 , Ct, chega-se a $\log \frac{Ct}{C_0} = (\alpha-1) \log \frac{mt}{m_0}$ (17)

Onde: m_0 = peso inicial do banho

mt = peso do banho após o tempo t.

A equação (17) é definida como a razão da fração molar de impurezas no banho e na fase vapor.

Definindo a relação da fração molar das impurezas no banho e na fase vapor temos:

$$K = \frac{[xB]}{(xB)} \qquad (18)$$ para $xB \ll 1$ FISHER E DERENBACH assumem

$$K = 1/\alpha \qquad (19)$$

Foi verificado [2] pela equação (17) onde se utilizou K ao invés de α , que para $K > 0{,}1$, não há interesse porque mais de 20% do metal pode ser evaporado afim de se abaixar o nível das impurezas de 1/10 da concentração inicial.

FISHER e DERENBACH, derivaram também a relação entre o coeficiente de partição e a concentração molar das impurezas que é válido também para altas concentrações e coeficientes de atividade

variáveis:

$$K'B = \frac{\gamma A \; xA \; P^0A}{\gamma B \; P^0B} \sqrt{\frac{MB}{MA}} + xB = \frac{xA}{\alpha} + xB = CB(1-xB)+xB \qquad (20)$$

C_B é uma constante se for obedecida a lei de Henry

isto é: α = constante

O cálculo do processo de evaporação considerada a dependência do coeficiente de partição, com a quantidade do elemento de liga torna possível a previsão de variações na concentração em relação a perda de peso de banhos, mesmo para os elementos mais voláteis.

I.5 - DESGASEIFICAÇÃO EM RELAÇÃO AO TEMPO E PARAMETROS DO SISTEMA

O cálculo da variação da concentração com o tempo é dado por : [10] :

$$dn/dt = - \beta \; (Cm - Cms) \qquad \text{onde:} \quad (21)$$

n = número de mol.

Cm = concentração do banho mol/cm^3

Cms = concentração do banho na superfície mol/cm^3.

β - Coeficiente de transferência de massa.

dn/dt = dCm/dt no volume líquido.

A quantidade total de material liberado no tempo dt pela superfície A é :

$$Adn = VmdCm = - \beta A \; (Cm-Cms) \; dt \qquad (22)$$

$$VmdCm \simeq - \beta A \; (Cm - LCg) \; dt \qquad (23)$$

onde L = coeficiente de solubilidade de OSTWALD.

Para se resolver esta equação a concentração do gas Cg na câmara deve ser conhecida. A concentração depende também da velocidade de bombeamento do sistema e do volume Vq da câmara.

A quantidade de gas transportada é igual ao produto Sp . Cg . A quantidade de gas retirada pela bomba no tempo dt é Vg . dCg.

Temos então:

$$VmdCm = - SpCgdt - VgdCg \quad (24)$$

O curso da desgaseificação pode ser calculado pela solução das duas equações diferenciais simultâneas. Pode-se assumir algumas simplificações como:

L = constante o que está em acordo na formação de CO em aços [2]

SP = constante, somente é satisfeito em bombas difusoras

β = Constante.

Em [2] há resultados do cálculo do curso da desgaseificação, por computadores partindo das concentrações iniciais Cm_0 e Cg_0 , no banho e na câmara. Tais resultados, permitem o dimensionamento dos sistemas, bem como a estimativa dos limites alcançados.

A tabela VI mostra as formulações para o processo de evaporação e desgaseificação.

TABELA - VI

FORMA DE DESGASEIFICAÇÃO	FORMULAÇÃO PROPOSTA P/ CINÉTICA	CONCENTRAÇÃO CRÍTICA	REF.
COMPOSTO METAL-GAS	$xm/xm_0 = \exp \frac{-AK_2\ T}{n_1}$	$xm\,crit \underset{x<xm}{\frac{1-K_1/K_2}{2}}$	(12)
MOLÉCULA DIATÔMICA	$xm/xm = \frac{AK_3 xm_0 T}{n_1} + 1$	$xm\,crit = K_1/K_3$ $x>xm$	(13)
COMPOSTOS NÃO METÁLICOS- GAS (Co)	$^{*}xg_0 = \frac{K_4 xm_0 - xmC}{K_1 . 2xm\ xmC + (1 - x - xmC}$	$xm_0 crit = K_1/K_4$ $x>xm$	(12)
ELEMENTOS DE LIGA	$\log \frac{Ct}{C_0} = (\alpha - 1) \log mT/m_0$	$\alpha = \frac{\gamma BPB^0 \sqrt{MA}}{\gamma APA^0 \sqrt{MB}}$	(7,8,9)
EM RELAÇÃO AOS PARÂMETROS DO SISTEMA	$VmdCm = -\beta A(Cm - LCg)dT$ $VmdCm = - SpCgdT - VgdCg$	—	—

* DEFINIÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE K_4 :
$dngC_0/dT = K_4\ xm_0\ .xmC$ para desgaseificação.

$dngC_0/dt = K_4\ Xm_0\ .XmC$(25) Para desgaseificação via compostos não metálicos.

Ainda no que se refere aos processos de purificação, há que se considerar as técnicas de "Zone Melting" em vácuo que pode ser aplicado para elementos de baixas pressões de vapor. Nestas circunstâncias as perdas por evaporação vem dada por: [2]

$$i = 0{,}0583\ .\ PM_0 \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \qquad (26)$$

i é dado em $g\ Cm^{-2}\ S^{-1}$, para um peso atômico médio de 80 e 1 cm^2 de superfície de evaporação e temperatura média de fusão de 2.400 K.

A purificação pela técnica pode ser entendida pelas considerações de Pfann [11].

I. 6 - INFLUÊNCIA DO EBM NAS CARACTERÍSTICAS METALÚRGICAS DOS METAIS PROCESSADOS

A fusão com feixe de eletrons, pode ser comparada com a fusão a arco em vácuo, se bem que o primeiro representa uma maior determinação e controle do processo de fusão. Nos dois casos, a fusão e a solidificação se processa em cadinho de cobre refrigerado com água, de onde já se pode antever ausência de contaminação pelo material refratário, e um elevado gradiente térmico entre o banho e o cadinho.

O EBM é usado essencialmente onde a objetivação se constitue na obtenção de metais e ligas com um máximo de pureza, com respeito a gases e outros, e é também preferível a outros métodos para fusão de metais com ponto de fusão muito alto.

As características gerais dos lingotes obtidos por EBM são como segue:

- A superfície dos lingotes, particularmente daqueles metais com alto ponto de fusão é mutto boa, sendo necessário um das -

baste de apenas alguns milímetros.

- Os lingotes têm uma estrutura de fusão contínua.

- O tamanho de grão aumenta a medida que diminui a velocidade de fusão.

- Inclusões não metálicas em aços e ligas à base de Ni e C_o são reduzidas e finamente dispersas [5] .

- A redução na concentração de gases e a purificação resulta de forma geral numa melhoria das propriedades mecânicas.

- Na confecção de ligas, deve-se atentar para a homogeinização da mistura mecânica, a fim de se evitar pesadas diferenças de concentrações ao longo do lingote, uma vez que a fusão tem características mais ou menos localizadas.

- As trincas são originadas por tensões decorrentes dos altos gradientes térmico, no caso do Nb estas surgem somente nos estágios iniciais do processo de purificação, no titanio elas ocorrem , mais frequentemente mesmo nas etapas finais do processo.

Há conjecturas [5] , que os gases dissolvidos nos metais refratários são segregados para os contornos de grão, o que vem diminuir a coesão entre eles, o que faz com que as tensões internas sejam suficientes para provocar a fratura. A proposição parece bem fundamentada, quando se observa que o Nb nos primeiros estágios de purificação ainda tem alta concentração de gases, e que no caso do Ti, gases como O e N não são removidos.

- A granulometria apresentada pelos materiais é grosseira, sendo essencialmente constituida por grãos colunares, orientados na direção axial do lingote, que é onde se estabelece omaior gradiente de temperatura esta orientação do crescimento, já observada por NORTHCOTT tem relevância prática, pois esta variação da quantidade de energia oferecida a superfície do banho, pode-se interferir nas condições de crescimento.

No caso do Nb se observa, grãos com largura de alguns centímetros por algumas dezenas destes de comprimento. Tal fato [6] denuncia o alto nível de pureza alcançada pela ausência de nucleantes bem como decorre das condições específicas como a determinação do gra-

diente térmico que atua no decorrer da solidificação, ausência de movimento específico do líquido, alto superaquecimento e temperatura de cristalização do material.

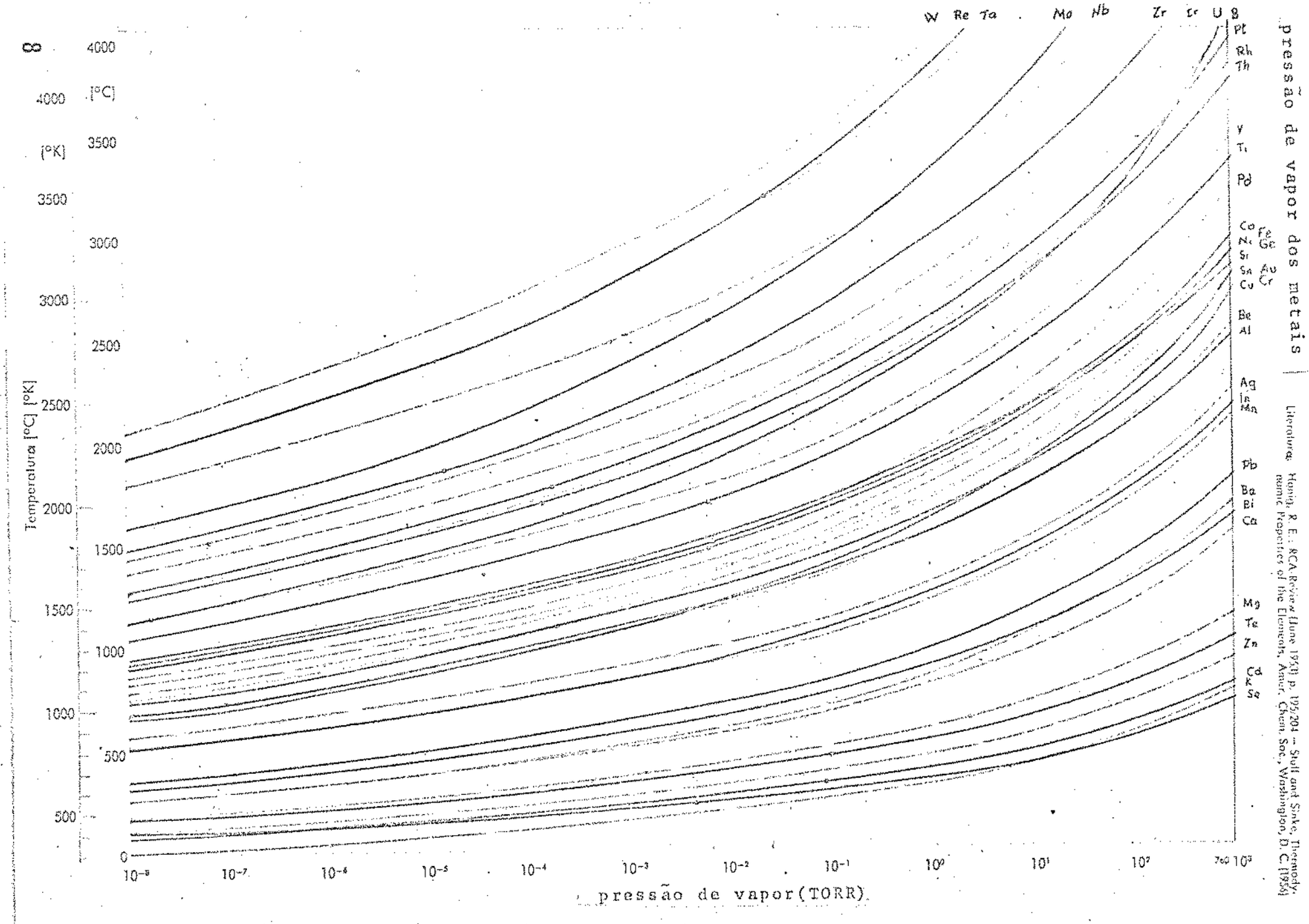
Tal fato é particularmente pernicioso para materiais sensíveis a granulometria como é o caso do W.Mo .

Quando se analisa a purificação de metais por evaporação seletiva de impurezas metálicas, há que se considerar, primeiramente, a pressão de vapor do metal base; E.M. SAVITSKII [6] estabelece como regra prática, para a remoção efetiva e economicamente viável uma diferença de 10 vezes na pressão de vapor das impurezas em relação do metal base. Para impurezas voláteis o entendimento da cinética do processo pode ser conseguido pelas formulações de Fisher, et al. desde que se disponha dos coeficientes de atividade do sistema e das pressões parciais de vapor.

Para o caso do Nb, impurezas metálicas como: W,Ta, Mo , não podem ser removidas por fusão a vácuo, uma vez que possuem uma pressão de vapor mais baixa que o Nb, como se observa na Fig.(2) . Estes metais devem ser evitados na fase de preparação do óxido de Nb. A tendência no caso é um enriquecimento ; do metal base, nestes elementos após sucessivas fusões em vácuo, e a cinética do processo também pode ser prevista pela formulação de Fisher.

ANEXO

FIG. (2) - MOSTRA A PRESSÃO DE VAPOR DOS METAIS COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.


pressão de vapor dos metais
W Re Ta Mo Nb Zr Ir U B
Pt
Rh
Th
Y
Ti
Pd
Co Fe
Zr Ge
Si Au
Sn Cr
Cu
Be
Al
Ag
In
Mn
Pb
Ba
Bi
Cd
Mg
Te
Zn
Cd
Se
Temperatura [°C] [°K]
[°C]
[°K]
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10^{-9} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{0} 10^{1} 10^{2} 10^{3}
pressão de vapor (TORR)
Literatura: Honig, R. E.: RCA Review (June 1957) p. 195-204 -- Stull and Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. (1956)

Em casos onde, as propriedades finais justificam o custo, devido as aplicações, pode-se efetuar a purificação por fusão zonal em vácuo, desta forma pode-se conseguir purezas bastante elevadas com relação a impurezas de baixa pressão de vapor, sem incorrer em grandes perdas do metal base.

Um terceiro aspecto que se deve ponderar é a desgaseificação de gases na forma intersticial como O,H,N, e também C.

O oxigênio conforme é observado por [2,6] é eliminado na forma de subóxidos, a tabela (VII) mostra os metais para os quais este mecanismo é efetivo, [6] indica como aconselhável a relação entre pressões de vapores do subóxido do metal maiores ou igual a 10.

TABELA - VII

PODE SER DESOXIDADO	NÃO PODE SER DESOXIDADO
$\frac{MoO}{Mo} = 10^{0,5}$	$\frac{TiO}{Ti} = 1$
$\frac{CbO}{Cb} = 10$	$\frac{VO}{V} = 10^{-?}$
$\frac{BO}{B} = 10^{?}$	$\frac{BeO}{Be} = 10^{-3}$
$\frac{WO}{W} = 10^{2}$	$\frac{CrO}{Cr} = 10^{-4}$
$\frac{ZrO}{Zr} = 10^{2}$	$\frac{MnO}{Mn} = 10^{-3}$
$\frac{ThO}{Th} = 10^{3}$	$\frac{FeO}{Fe} = 10^{-6}$
$\frac{HfO}{Hf} = 10^{4}$	$\frac{NiO}{Ni} = 10^{-7}$
$\frac{TaO}{Ta} = 10^{4}$	———
$\frac{YO}{Y} = 10^{5}$	———

Em sistemas onde o carbono, ocorre simultaneamente com o oxigênio há a possibilidade de desgaseificação pela formação de monoxido de carbono. Todavia as informações a este respeito são fragmentárias, e há indicações de que o Zr,Ti,Hf não podem ser desoxidados pelo carbono.

O nitrogênio é evolvido do Nb na forma molecular N_2 , a taxa correspondente a 1/4 daquela do oxigênio no Nb [3] , para se obter uma redução mais efetiva do N_2 no banho é necessário baixa velocidade de fusão [6] .

O hidrogênio é evolvido na forma molecular H_2 , ou como vapor de água, ou ainda como carboidretos [6] .

A tabela (VIII) mostra a composição do Nb após submetido ao EBM e compara com a fusão a arco [6] .

TABELA - VIII

METAL	IMPUREZAS - 10^{-4} %		ARCO-ELETRODO CONSUMÍVEL		EBM
	IMPUREZAS	MATERIAL INICIAL	ARGÔNIO	VÁCUO	
Nb	OXIGENIO	500	500	500	150
	CARBONO	200	190	200	70
	NITROGÊNIO	210	200	20	60
	HIDROGÊNIO	20	10	210	210

A TAB. VIII mostra a composição do Nb após submetido ao EBM e compara com a fusão a arco [6]

No caso do titânio a concentração do oxigênio nitrogênio e carbono é comparável a concentração do Ti obtido em VAR - o Ti obtido por EBM tem uma resistência ao impacto duas vezes superior ao Ti obtido porVAR, isto devido a redução da concentração de hidrogenio [6] .

I.7 - CONCLUSÃO

- Do que fica acentuado observa-se que se consegue uma purificação bastante efetiva pelo processo EBM do Nb e metais de baixa pressão de vapor como [6] evidencia, no caso do Ti não se consegue a eliminação de elementos como oxigênio, carbono e N , todavia a eliminação de H é significativa. Em ambos casos, há o inconveniente de um excessivo crescimento de grão, devido as condições específicas de transferência de calor do banho na solidificação , esta problemática, ainda consiste em objeto de investigação ; já existe algumas soluções alternativas, como adições de inoculantes, introdução de alta frequência no banho, utilização de um dedo frio na superfície do banho, para aumentar a intensidade de nucleação ou ainda purificação por EBM seguido de refino por fusão em VAR.

Entretanto todas estas práticas são bastante restritivas e sua aplicação depende das peculiaridade da situação envolvida.

Na preparação de ligas, a problemática geralmente persiste e se acresce, da inevitável perda do metal mais volátil, devendo portanto, se prever as compensações na mistura inicial, a fim de se atingir uma composição pré-determinada no final do processo.

I.8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) H.STEPHAN - 2n Electron Beam Processing Seminar, Frank Furt am Main, Germany Universal Tecnology Corporation Dayton , Ohio, U.S.A. - June ,1972.

(2) O.WINKLER and R. BAKISH - Vacuum Metallurgy - Elsevier Publi - shing Co. - 1971.

(3) HUGH R. SMITH D'A HUNT, CHARLES HANKS - Journal of Metals , February (11) 112-1959.

(4) FAST - Interation of Metals and Gases -Academic Press - 1 :1965.

(5) A.LEYT - Los Processos de Fusion por Arco de Metales - Reativos e Refratários -Sociedad Argentina de Metales Cordoba - Noviembre de 1970.

(6) E.M.SAVITSKII, G.S. BURKHANOV - Physical Metallurgy of Refrac- tory Metals and Alloys - Plenum Publishing Corp. 1970 .

(7) M.OLETTE., MEM.SCI. REV. MET. 67 (1960)-467.

(8) W.A.FISHER ,ARCH. EISENHÜTTENW. 31 (1960) 1.

(9) W.A.FISHER DERENBACH EISENHÜTTENW 35 (1964) 307-391

(10) T.KRAUSS and O. WINKLER - Spec. Rept.Iron Steel Inst.(London) nº 92 (1965) 45.

(11) W.G.PFANN - Zone Melting, WILEY, N.Y. - 2º edn.1966.

(12) G.HORZ, Z.METALK.- 60 (1969) 115-121.

(13) K.B.I. News Winter, 1976 - Ed. Robert E. Kerper Jr.

CAPÍTULO II

II. TECNOLOGIA DO Nb,Ti,DA LIGA NbTi

Neste tôpico faremos um breve apanhado da tecnologia dos metais Nb,Ti começando por sua extração, até a obtenção dos metais.

II.1 - NIÓBIO

A descoberta do elemento Nb remonta aos meados do Século XIX, os trabalhos sobre a redução do pentóxido começaram tomar vulto com as publicações de GODSCHIMID, VON BOLTON, MONDOLFO [1] os quais tentaram a redução do pentóxido pelo processo alumíno térmico, nenhum dos autores relataram a obtenção de pureza no material provavelmente devido a deficiência dos métodos de refino, que possibilitassem a eliminação do oxigênio, nitrogênio, alumínio e outras impurezas.

Em 1904 Weiss e Aichel produzem Nb por redução de seus pentóxidos por "Mish-Metals" [2] , a partir deste, foram publicados um grande número de tratados sobre a redução do óxido de Nb, entre eles se conta, os trabalhos realizados por Balke em 1935 quando pela primeira vez consegue obter lâminas do material, utilizando- se de eletrólise em banho de sal fundido de fluoreto de potássio e Nb , e metalurgia do pó [3] .

Balke em 1944 desenvolve também o processo de redução carbotermica, baseado na mistura de carbeto de Nb, e óxido de Nb, aquecido em vácuo [4,5] , o que se constituiu num dos principais métodos de redução do metal. Atualmente tem ganho crescente interesse a redução aluminotérmica [1,3] , devido principalmente a emergência da sinterização em alto vácuo, e fusão com feixe de eletrons.

II. 2 - FORMAS DE OCORRÊNCIA

O nióbio ocorre na natureza na forma de sais complexos , os minérios são em número de aproximadamente 100 [6] .

Os minérios de maior interesse são:

a) Columbita, que é um sal onde ocorre o Nb e o tântalo, com a formula geral:

$[(fe,Mn)\ (Nb,Ta)_2\ O_6$ [6,11] , 40-75% Nb_2O_5 e 1-42% de $Ta_2\ O_5]$. O peso específico desta série varia entre 5,3 - 8,0, sendo denominado tantalita misturas com pêsos específicos maiores que 6,6 [11] .

b) Pirocloro, o pirocloro tem a seguinte fórmula geral:

$[(Na,Ca)_2\ (Nb,Ti)_2\ (O,F)_7$ 47-70% $Nb_2\ O_5$ 0,2-2%$TaO_5]$

Estes são os minérios de maior interesse comercial, entre outros pode ainda ser citado, a SAMARSKITA que é um composto Niobio - Tantalato de terras raras contendo urânio, a microlita, tantalato de cálcio e sódio; a djalmita, variedade da microlita, encontrada na área estanífera de São João Del Rei, Fergunsonita-Niobio-Tantalato de terras raras e outros [11] .

II.3 - RESERVAS BRASILEIRAS

TABELA - I

COLUMBITA-TANTALITA (t) [1]			
ESTADO	MEDIDAS	INDICADA	INFERIDA
PARAIBA	16	___	___
MINAS GERAIS	43.388	72.620	76
TOTAL	43.404	72.620	76

TABELA - II

ESTADO		MEDIDAS	INDICADAS	INFERIDAS	TEOR Nb_2O_5
M.G.	MINÉRIO	9.415.000	30.000.000	270.000.000	MEDIDAS 4,2 %
	Nb_2O_5	395.795	900.000	8.100.000	INDICADAS 3% INFERIDAS 3%

RESERVAS BRASILEIRAS DE PIROCLORO (t)

TABELA - III

MINÉRIO	EXP. em 1971 (t)	VALOR (10^6 $)
PIROCLORO	1.460	1,96
COLUMBITA	63	0,17
TANTALITA	290	1,84
CONCENTRADO Nb_2O_5	6.100	—

FONTE: I ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO 1972.

II. 4 - OBTENCÃO DO Nb METÁLICO

Os processos de obtenção do Nb metálico variam conforme a origem do minério.

De uma forma geral, a sistemática seguida pode ser resumida conforme o fluxograma abaixo. Fato que deve ser mencionado, no entanto, é que, devido a semelhança das propriedades químicas do Nb e do Ta, dependendo da concentração destes no minério, torna-se necessária a separação por cristalização fracionada ou extração por solvente orgânico, de seus sais (K_2NbF_7 , K_2TaF_7), . [6] . A Referência [12] menciona a extração de óxido , de uma solução de fluoretos em um solvente orgânico, (extração líquido-líquido) para obtenção de óxido de alta pureza destinada a produção de super liga.

FLUXOGRAMA NA PÁGINA SEGUINTE

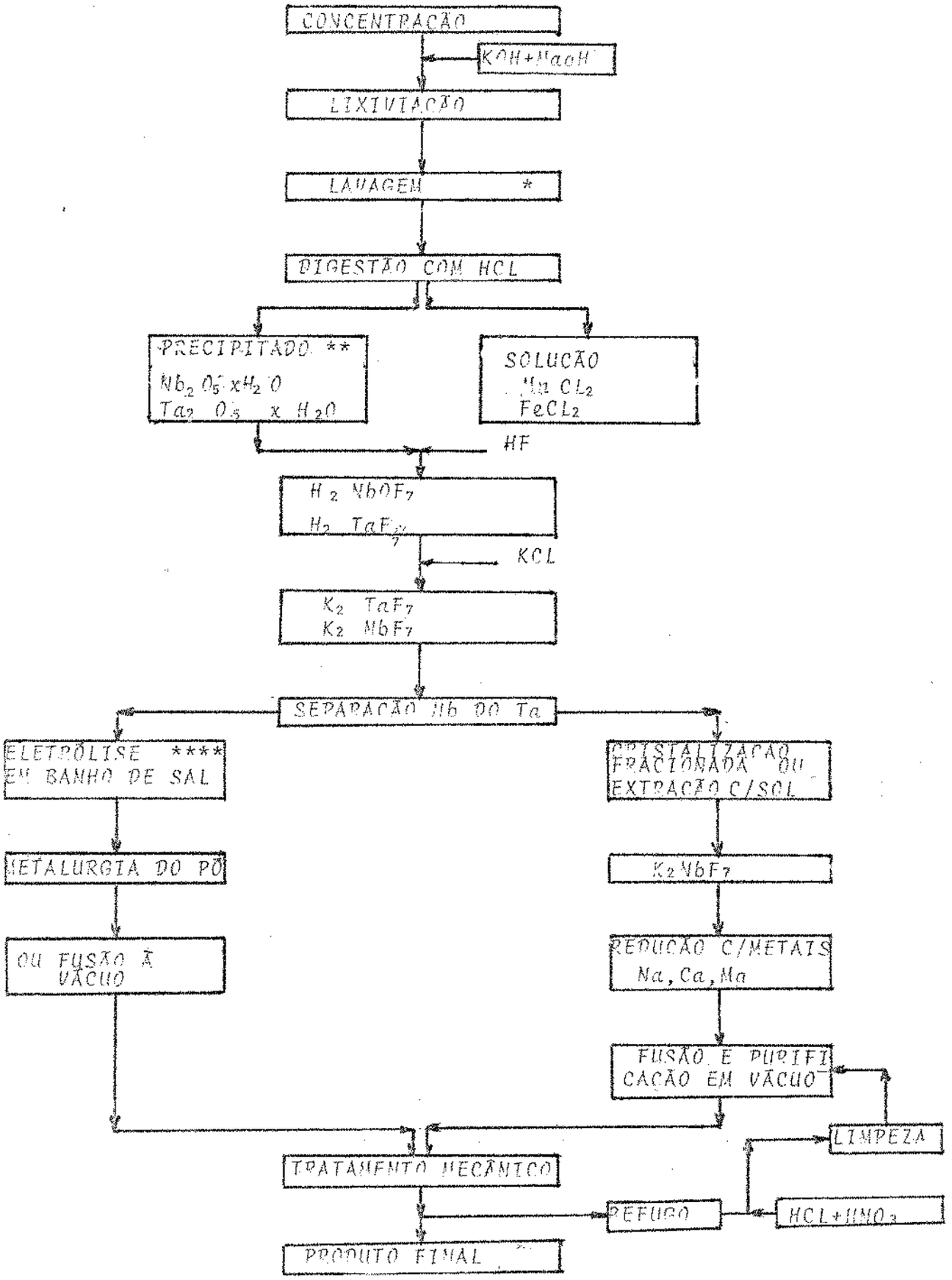


Fig. (1) - Mostra esquemáticamente a sequência seguida no processamento do Nb.

* no tratamento aquoso já são eliminadas a maioria das impurezas $Na_2 SiO_3$, $Na_2 WO_4$, $Na ALO_2$. Resta ainda no precipitado constituído por $Na_2 O . 3TaO_5$ e $Na_2 O . 6Nb_2 O_5$, elementos como o ferro, manganes e titanio.

O ferro e o manganês são eliminados na fase subsequente ou seja na digestão com Hcl e o titanio somente é removido parcialmente permanecendo até a redução em proporções de 0,5 a 1% [6] . O tantalo pode ser eliminado por cristalização fracionada, ou eletrólise ou extração com solvente orgânico.

** a continuidade do processo a partir deste ponto esta dependente, da porcentagem de tantalo presente, bem como da tolerância desejada, na composição do produto final.

Quando aqui se justifica a interrupção do processo, segue-se a redução do pentóxido de niobio, por um dos métodos, cálcio térmico, alumínio térmico, carbotérmico, seguido por fusão em vácuo (ou sinterização) para purificação.

*** a cristalização fracionada está baseada no fato de que a solubilidade do fluoreto de niobio é 15 a 20 vezes maior que a do fluoreto de Ta, em solução com 1% de HF na temperatura de 20 a 70 C.

**** a eletrólise segundo [5] ainda era objeto de estudo.

O principal fator restritivo na produção deste material é a sua afinidade por impurezas intersticiais como, C , O , H quando presentesdificultam o tratamento mecânico do material.

Devido a este fator, a fusão do material deve ser efetuada em vácuo, e a eliminação destes elementos não apresentarmaiores deficuldades.

II. 5 - USOS DO Nb

Dentre os usos mais correntes pode-se citar:

a) Energia atômica- revestimento da câmara de combustível , ligas de uranio, onde o Nb entra na porcentagem de até

7% afim de aumentar o tempo útil dos combustíveis.

b) Siderurgia - Na forma de ferro nióbio com diferentes graus de pureza, é adicionado em uma ampla faixa de aços de alta resistência em composições que variam de no mínimo 0,05 a 0,005%. É usado na produção de super ligas à base de niquel, onde participa em até 6% em peso da composição nominal. Encontra ainda utilização em ligas de metais refratários, onde participa numa ampla faixa de concentração, juntamente com o W, Ta, Hf, Zr, Mo, etc [22]. O carbeto de Nb, juntamente com o de tungstênio, são utilizados na produção de metais duros para ferramentas.

c) Entre outros - pode-se citar, produção de ligas e compostos supercondutores, placas de condensadores eletrolíticos, elementos aquecedores, getter, elementos para emissão termoiônica, etc.

II. 6 - TITÂNIO

a) Formas de ocorrência:

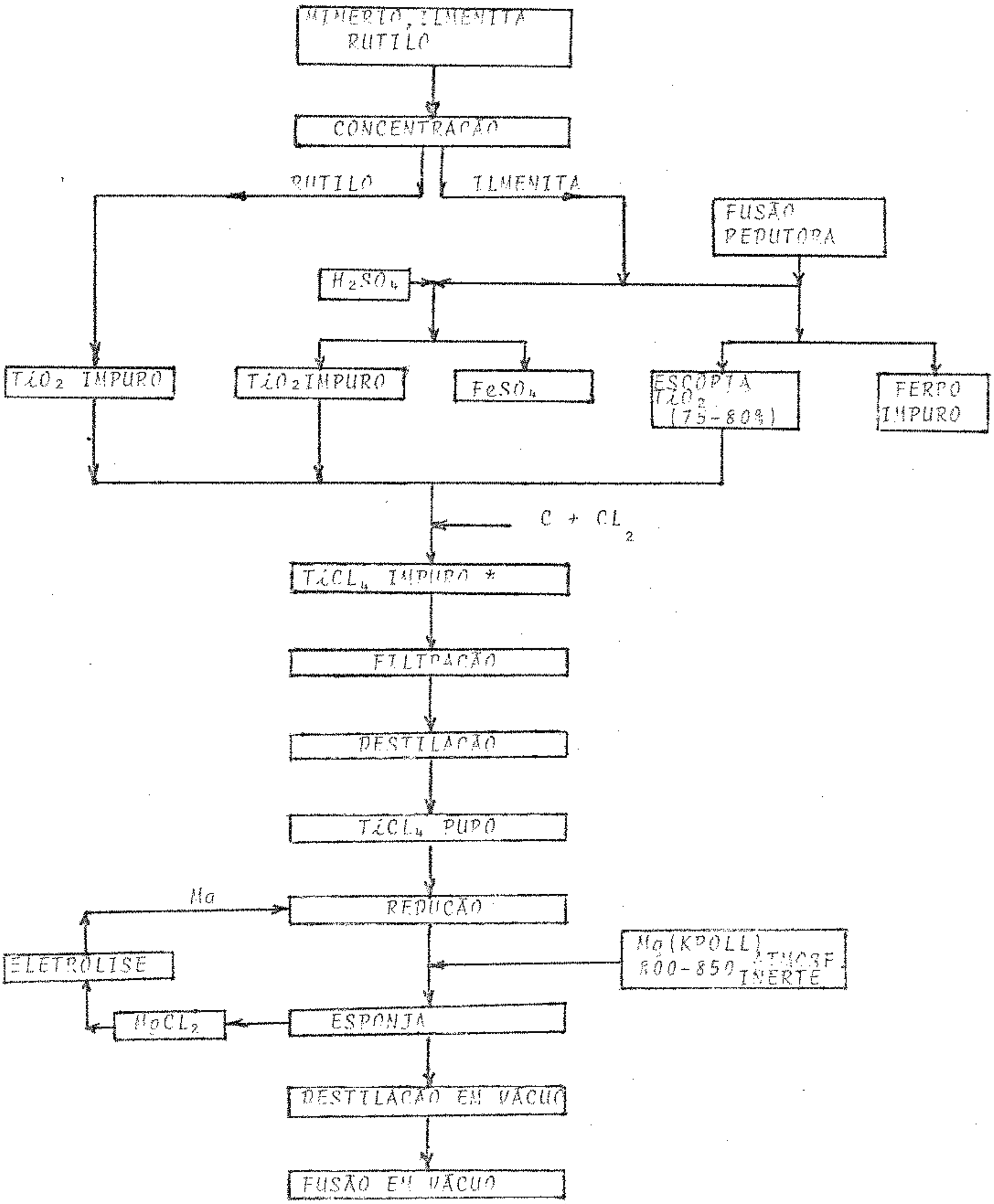
Os minérios de maior interesse comercial são: ilmenita ($FeTiO_3$ 30% Ti), rutilo - Ti O_2 (60% Ti) [11], a ilmenita pode também conter $MgTiO_3$ e $MnTiO_3$, que são isomorfos com $FeTiO_3$; outras formas de ocorrência da ilmenita: Titanomagnetita, Hematitoilmenita, os quais constituem uma mistura de ilmenita com magnetita Fe_2O_3, e hematita FeO.

Os minérios vêm acompanhados, de impurezas em forma de óxidos de elementos como, Ferro, Manganês, Cálcio, Magnésio, Alumínio, Silício, Vanádio, Sn, Nb, Ta, Cr e outros.

b) Obtenção do titânio metálico:

O processamento do minério é dependente do uso a que será destinado o produto, bem como da origem mineralógica do material. O diagrama abaixo mostra os diferentes estágios até a obtenção do Ti metálico [6,7,8,9,10].

FLUXOGRAMA NA PÁGINA SEGUINTE


MINERIO, ILMENITA RUTILO
CONCENTRAÇÃO
RUTILO
ILMENITA
FUSÃO REDUTORA
H_2SO_4
TiO_2 IMPURO
TiO_2 IMPURO
$FeSO_4$
ESCORIA TiO_2 (75-80%)
FERRO IMPURO
C + CL_2
$TiCL_4$ IMPURO *
FILTRAÇÃO
DESTILAÇÃO
$TiCL_4$ PURO
Mg
REDUÇÃO
ELETROLISE
Mg (KROLL) 800-850 ATMOSF. INERTE
$MgCL_2$
ESPONJA
DESTILAÇÃO EM VÁCUO
FUSÃO EM VÁCUO

* Deve-se ressalvar que tem ganho interesse o processo de cloração do concentrado de ilmenita para a obtenção de $TiCl_4$ seguido pela separação do cloreto férrico, como consta em [14,15,16] .

O processo Kroll para redução do $TiCl_4$ é o mais empregado comercialmente, constitui-se em objeto de investigação como se constanta em [10] a redução por eletrólise a alta temperatura, a partir do óxido TiO_2 puro, bem como redução por plasma.

A dificuldade na preparação deste material é fundada em sua alta reatividade, onde no estado líquido, funciona como um solvente universal, reagindo ativamente com quase todos os refratários cerâmicos conhecidos.

Com os gases este forma compostos bastante estáveis de alto ponto de fusão e elevada dureza, o que impede sua obtenção em céu aberto.

c) Usos do Ti - O titanio devido as suas propriedades, como baixa densidade resistência a corrosão, alta resistência, encontra aplicações na indústria aeronáutica, naval, e química.

Na Siderurgia é utilizado na produção de ferro titanio . O óxido de titanio com pureza de 98% a 99% é utilizado a muito tempo como pigmento.

d) A situação mundial do titânio sofreu um declinio nos últimos anos [12] a produção mundial de rutilo em 1975 foi de 343.000 t. e de ilmenita 2.750.000 t. O preço dos vários minérios no começo de 1975 era alto mas devido ao enfraquecimento do mercado, houve uma queda.

O preço do rutilo em Janeiro era de Cr$ 710 por tonelada curta caindo para cr$ 460 a 560.

Ilmenita manteve um preço constante de Cr$ 55 por tonelada longa. Em 76 o mercado continua com a mesma tendência, passando por uma ligeira recuperação, o preço do rutilo fica entre 230 à 235 $ por tonelada curta, e o da ilmenita se mantêm . [13]

II.7 - PRODUÇÃO DO TITÂNIO NO BRASIL

O titanio começou a ser produzido no Brasil a partir de

1965 pelo IME , na praia vermelha Guanabara

Ã partir de 1966 o CTA iniciou estudos visando a montagem de uma Usina piloto.

No Ínicio de funcionamento da planta projetada utilizava-se como matéria-prima o $TiCl_4$ impuro. Sendo então processado a partir daí visando o processo Kroll.

Em 1969 o processo estava praticamente ratificado [7] .

O CTA desenvolve ainda um projeto para produção do Titanio à partir da Ilmenita, uma vez que nossas reservas em Rutilo são pequenas. Os estudos de cloração foram iniciados em 1971, a capacidade da planta projetada era de 70 ton./ano de Titanio metálico [14] , utilizando o processo Kroll.

II.8 - A LIGA NbTi

O Nb forma com o Titanio, a altas temperaturas uma solução sólida, em todas as faixas de concentração possível, a temperaturas abaixo de 885 ^{0}C, há a possibilidade para certas faixas de concentração de se precipitar uma fase α , pela saturação da fase β.

O diagrama de fase da liga é como mostra Fig. (3) [17,18] .

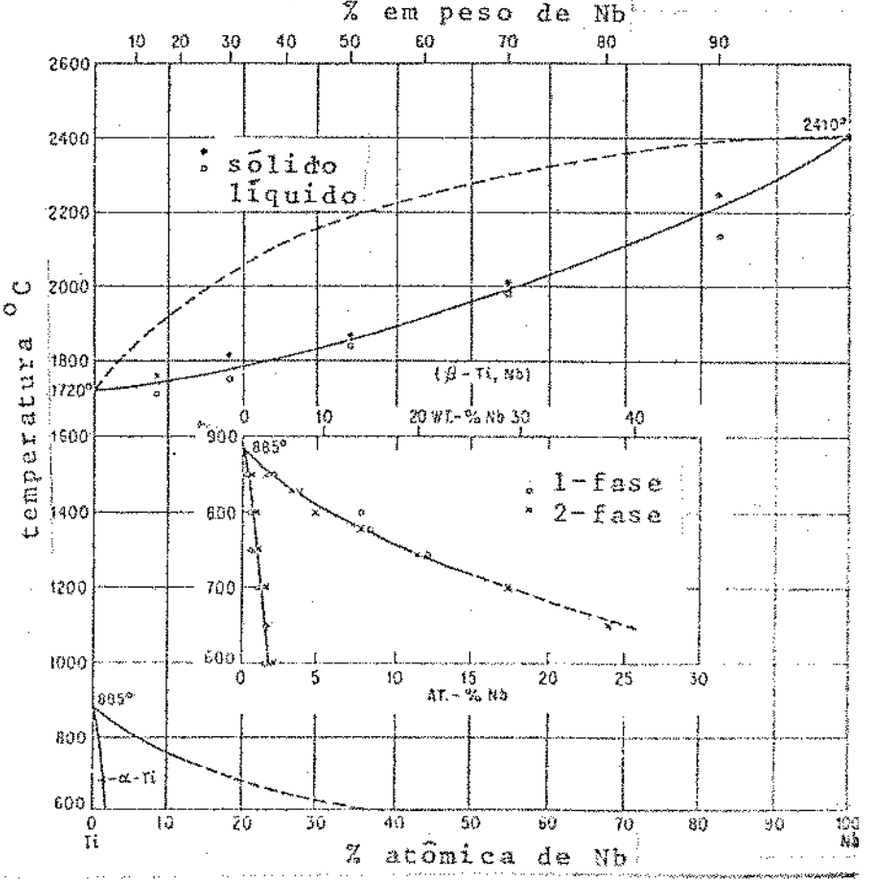


FIG. 3 - DIAGRAMA DE FASE DA LIGA NbTi.

O principal uso da liga NbTi, é em supercondutividade onde esta entra na forma de filamentos na produção de magnetos supercondutores, capazes de produzir campos de até 160KGAUSS, e outros dispositivos que possuam até este campo como limite.

A escolha da composição apropriada, (maximiza as propriedades supercondutoras), pode ser estimada aproximadamente, por uma regra empírica, estabelecida por MATTHIAS [9] .

No caso do NbTi, os trabalhos de O. BETHOUX [10] mostram dependência da temperatura crítica e do campo crítico como função da concentração como se observa nas Fig. (4,5), nesta figura fica também comparada os outros sistemas binários NbZr,NbHf que precederam NbTi.

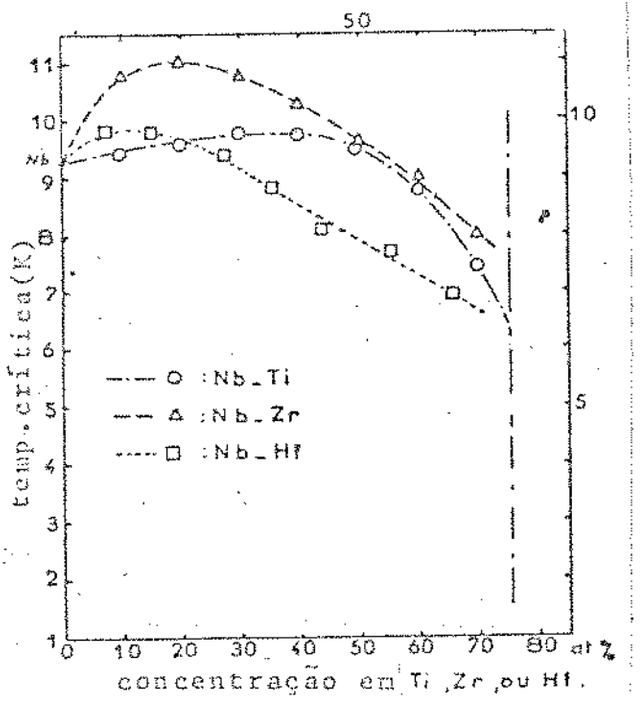


FIG. 4 - Temperatura crítica como função da concentração no domínio monofásico ß dos sistemas NbZr, NbTi,NbHf [20] .

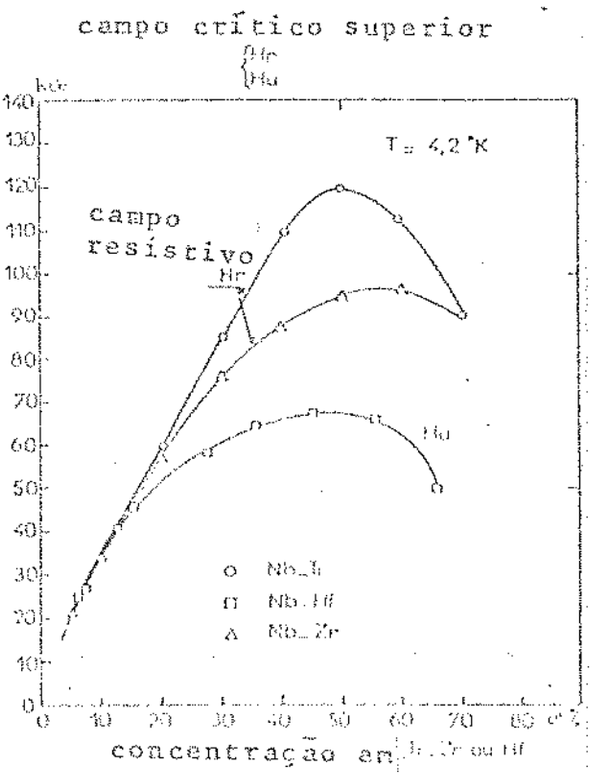


FIG. 5 - Campo crítico a 4,2K função da concentração no domínio monofásico ß do sistema binário NbTi, NbZr, NbHf. [20].

Através destas figuras se observa que as propriedades supercondutoras são maximizadas na faixa de composição de 40 a 60% em peso atômico de Ti.

O sistema NbTi é dutil [20] , e fácilmente trabalhável a frio. É obtida tanto por fusão a arco como, por EBM, não há dados comparativos entre um e outro método mas há razões para se supor, que por EBM, se consegue uma improvisação maior quanto as proprieda - des mecânicas.

II.9 - CONCLUSÃO

1- O Brasil é uma das maiores reservas do minério de Nb. As formas comerciais de redução do metal, é alumínio térmico, seguida de fusão e purificação em vácuo. E a carbotérmico, seguida de sinterização e purificação em vácuo. O material tem grandes potencialidades de uso devido as suas propriedades físicas e mecânicas.

2- O titânio, se encontra em baixa no mercado mundial, apresentando uma ligeira recuperação no final de 1976. O método comercial de redução é ainda o processo Kroll, e tem despertado grandes interes ses, a partir de 1973, a viabilidade de obtenção por eletrólise. Devi do ao esgotamento iminente das reservas de Rutilo, a partir de 1970 , muitas investigações se voltam para a Ilmenita, visando a obtenção de $TiCl_4$.

3- A liga NbTi é essencialmente destinada a dispositivos supercondutores, e a faixa de concentração onde apresentas a melhores propriedades é relativamente ampla [21] e compreende as concentra - ções de 40 a 60% de Ti em peso atômico [20] .

II.10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V.2- CAPÍTULO II

(1) G.R.KMAT and C.K.GUPTA - Metallurgical Transactions - 2 : (9) - 1971-2817.

(2) C.K.GUPTA and P.K.JENA - Transactions of Metallurgical Society of Aime - 230: (9) - 1964 - 1433.

(3) H.A. WILHELM, F.A.SCHIMIDT, and T.G.ELLIS - Journal of Metals - (12) - 1966 - 1303.

(4) CLARENCE W. BALKE - Paper Presented at Eight-Fifth general meeting held at MILWAAKEE, WIS - April, 14, 1944, J.T.Mackenzie Presiding.

(5) M.S.THESIS by ERNEST ROGER STEVENS - February - 1961 - Iowa - State University, Ames-Iowa.

(6) A.N.ZELIKMAN, O.E.KREIN and G.V.SANSONOV - Metallurgy of Rare Metals Moskva - 1964.

(7) CARLOS FIRMO SCHMIDT ROVER, MAURIZIO FERRANTE, PAULO REMI GUIMARÃES SANTOS - Ita Engenharia - Out. 1970 - Pag. 32.

(8) ROBERT I. JAFEE - Journal of Metals February - 1955-247.

(9) CHARLES A. SCARLOTT - O Engenheiro Westinghouse -Fevereiro - 1953 - 1 : pag. 1.

(10) M. HOCH - Titanium Science and Tecnology - 1 : pag.205 - Plenum Press 1973.

(11) SILVIO FROES ABREU - Recursos Minerais do Brasil - II -E.U.S.P. - 1973.

(12) JOM. MARCH-1976-Annual Review of Extrative & Process Metallurgy.

(13) Journal of Metals - March - 1971 - Annual Review Extrative & Process Metallurgy.

(14) NELSON NOVAES DE ALMEIDA, E.GAMA CAMARA - Ita Engenharia Nov. 1971, pag. 25.

(15) JOM - MARCH - 1975 - G.J.DOOLEY - J.27, nº 3.

(16) INTERNATIONAL METAL REVIEWS - Sept. 1976- 21.

(17) HANSEN - Constitution of Bimarya Alloy .

(18) SMITELLS.- Metals Reference Book - 2

(19) PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE - 12 : nº 3 - 1964-Ed.Bruce Chalmers - Perqamon Press.

(20) O.BETHOUX - Revue de Physique Appliquée - Tome 5, Juin 1970 - Page 495.

(21) E.W.COLLINGS - J.of the Less - Common Metals -41: (1975) 157.

(22) Metal Progress - MID-JUNE ISSUE - Data book 1974

CAPÍTULO III

III - INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS METALURGICAS SOBRE AS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DA LIGA NbTi

Neste tópico será revisada, a influência dos tratamentos metalúrgicos,como deformação, precipitação, impurezas, tratamentos térmicos, sobre as propriedades supercondutoras da liga NbTi.

III.1 - INTRODUÇÃO

A liga NbTi é um material supercondutor do tipo II, e a característica que lhe empresta esta classificação, é o seu comportamento, quando a baixa temperatura é submetido a um campo magnético. Nestas circunstâncias a medida que o campo é aumentado, a transição para o estado normal se faz gradativamente, pela formação de regiões normais separadas por regiões supercondutoras no interior do material caracterizando um estado misto, enquanto que os supercondutores do tipo I a transição se faz de maneira abrupta [1,2,3] .

No estado de elevada pureza, somente o Nb, apresenta este comportamento. Atualmente se conhece várias ligas e compostos deste tipo [3] .

Os interesses das investigações científicas, no mundo estiveram primeiramente voltados para o uso da liga NbZr. A partir de 1967 U.S.A. Europa Ocidental se voltaram à liga NbTi, mais dutil e o oriente, U.R.S.S.,Japão, para a liga ternária, NbTiZr [4] .

Devido as propriedades particulares dos supercondutores, torna-se difícil no presente momento se prever todas as suas possibilidades de uso.

Três principais propriedades dos supercondutores são usados em instrumentação: ausência de resistência elétrica a baixa frequência , e ausência de dissipação de energia (efeito Meissner), e uma transição controlável de supercondutor para o estado normal.

Dentre os usos que se considera para o presente e num futuro bem próximo, consta como se observa em [2] :

Transformador Supercondutor, linhas de transmissão

elétrica, geradores, motores, aceleradores, computadores, dispositivos de medida, controladores de reação termonuclear, geradores magneto hidro dinâmico, etc.

Um dos primeiros usos dos fios supercondutores foi na elaboração de magnetos, para produção de campos extremamente altos [2] .

Naturalmente o uso de tal material e suas propriedades, se constituem ainda atualmente em objeto de altos estudos, e encontrará sua colocação como contingência da evolução histórica e econômica da sociedade.

III.2 - EFEITO DO TRATAMENTO METALÚRGICO SOBRE AS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS

O entendimento de como pode interferir , os parâmetros metalúrgicos, que se aplica sobre a liga, pode ser conseguida pelo comportamento do material, quando a baixa temperatura e submetido a um campo magnético.

Quando um material supercondutor do segundo tipo é mantido a uma temperatura abaixo da temperatura crítica ($T < Tc$ e é submetido a um campo magnêtico abaixo do campo crítico ($H < Hc_2$), todas as linhas de campo são excluídas do interior do material.

A medida que se começa a aumentar o campo H, ao atingir o valor Hc_1 , as linhas de campo gradativamente começam a penetrar no interior do material, formando regiões normais no seio do material supercondutor. A transição de uma região normal para uma região totalmente supercondutora é gradativa, e a distância que esta demanda é chamada de (ξ) comprimento de coerência. De acordo com a teoria de eletromagnetismo, a variação do campo magnético aplicado, induzirá, uma corrente em torno das linhas de campo, num plano perpendicular a linha de campo do interior da amostra, o que se convencionou chamar como linha de vortice [3] .

As linhas de vórtices podem se mover pela introdução de uma corrente perpendicular as linhas de campo aplicado, e o movimento se faz lateralmente como se observa na Fig.(1) [3] .

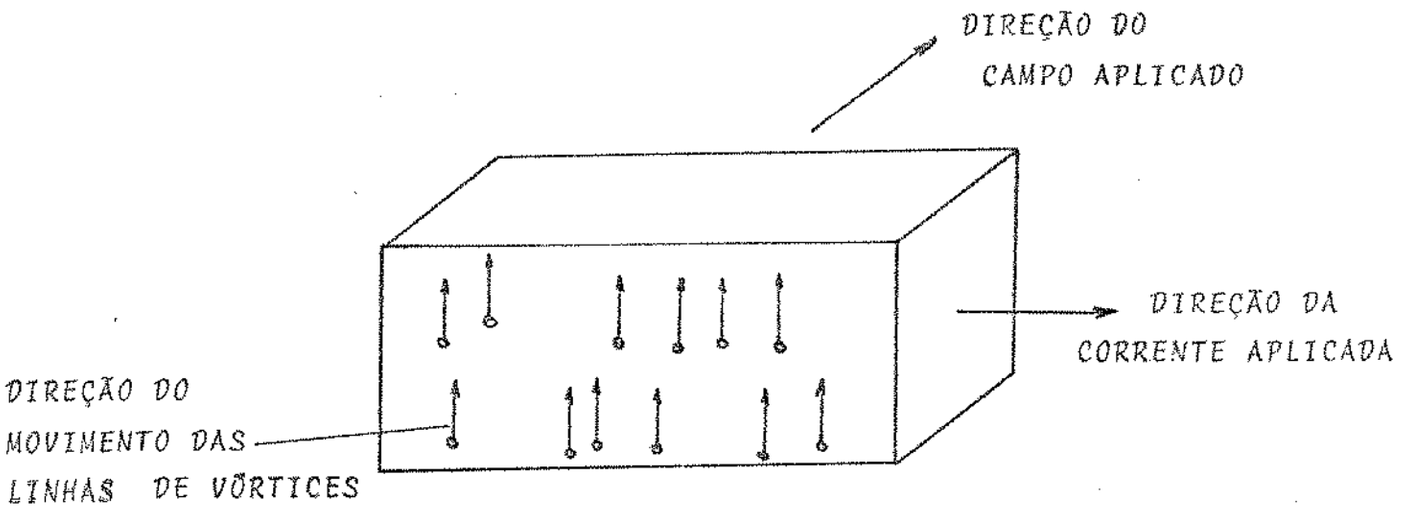


FIG. (1) .

O movimento é provocado pela interação do fluxo de cada linha de vórtice e pelo campo magnético da corrente de condução , dando origem a força de LORENTZ que atua sobre o vórtice provocando o movimento.

Este movimento representa dissipação de energia, e induzirá um campo elétrico na direção da corrente. A existência do campo elétrico, implica no surgimento de uma resistência, que será igual ao campo dividido pela corrente [3] .

Se o movimento dos vórtices é impedido, a corrente de condução fica confinada a região supercondutora e a resistência seria Zero, no estado misto.

Há razões bem fundamentadas, com comprovações experimentais, que os defeitos do material, (como: estrutura de deslocação, segregação, precipitação, intersticiais, contornos de grão, etc), podem atuar como centros de aprisionamento das linhas de vórtices.

Isto estabelece uma dependência das propriedades supercondutoras no estado misto, com os tratamentos mecânicos e térmicos da amostra.

Em [5,6] se coloca respectivamente, a influência dos defeitos no aprisionamento das linhas de vórtices, e a formulação matemática para a interação entre as linhas de vórtices e deslocações.

As impurezas, na forma de intersticiais, como foi constado em [2] aumentam Tc a medida que aumentam o parâmetro da rede e diminuem Tc a medida que diminuem o parâmetro da rede.

As deformações no material, aumentam a densidade de deslocações no interior dos grãos, nos planos para os quais, é menor a energia necessária para o escorregamento, que nos materiais BCC, coincide com os planos (110), (1,2,3) (112) na direção <111> como esclarece [2,7] . A medida que se aumenta a deformação , gradativamente se desenvolve uma textura orientada na direção da deformação. As deslocações no material supercondutor no estado misto, atuam no sentido de aprisionar as linhas de vórtices, e para que tal efeito tenha maior eficiência as deslocações devem-se organizar de tal forma a vir constituir uma estrutura celular como menciona [8,9,10,13] .

Tal estrutura pode ser formada, desde que se submeta o material deformado a um tratamento térmico apropriado, uma vez que como deduz [14] o arranjo de deslocações que corresponde a menor energia, é aquele onde aquelas de sinais iguais, e diferentes planos cristalográficos vêm a se colocar a um ângulo de 0 ou 45° uma em relação a outra, tal forma permite a formação de sub grãos, onde cada um deles está li - geiramente inclinado em relação ao outro,(para deslocações em cunha),ou sofre uma pequena rotação,(para deslocações em hélice),de um ângulo pequeno (até 1°) [14,15] .

Esta reorganização das deslocações pode ser ativada por tratamento térmico a temperaturas moderadas 300 a 400° C após o encroamento como menciona [2,8,10,11,12] onde o efeito de ancoramento das substruturas se torna máximo, possibilitando uma maior corrente crítica.

Outras formas de se produzir centros de ancoramento, é a precipitação, no caso da liga NbTi para certas concentrações e regime de esfriamento há a possibilidade do aparecimento de uma fase α [16] as quais ocorrem preferencialmente nas regiões com altas deformações como observa [8] , e as dimensões mais favoráveis são aquelas compreendidas entre 300-500 μ, nestas circunstâncias a corrente crítica é aumentada por um fator de 10.

A contingência inevitável da existência de segregação, atua microscópicamente como se o material fôsse uma mistura de várias microregiões, com diferentes propriedades supercondutores, portanto no estado misto, algumas regiões naquelas condições (Tc,Hc) já se tornaram normais, e atuam como centro de ancoramento.

III. 3 - ESTABILIZAÇÃO

As providências adotadas com a finalidade de se evitar um estado instável no supercondutor, como movimento de vórtices , ou transição de estado, se entende como estabilização. Existem básicamente três tipos de estabilização:

1- Estabilização Criostática - onde o aumento de temperatura, pela pertubação do estado supercondutor, é diminuida pela presença de um substrato de cobre , que tem uma condutividade térmica alta. O supercondutor deve ficar inserido neste substrato.

2- Estabilização adiabática - neste processo, o calor produzido pelo movimento das linhas de fluxo, diminui a medida que se diminui a secção do material supercondutor.

3- Estabilização dinâmica - Neste processo utiliza-se o fato de que um substrato de alta condutividade, causa um amortecimento da penetração das linhas de fluxo, e quando os filamentos são suficientemente finos há tempo para que o calor produzido seja retirado.

As formulações para os diferentes processos pode ser encontrado em [4,17] .

Quando o material se destina a utilização em condições pulsadas, o torcimento "Twisting" dos filamentos, pode melhorar a performance do material diminuindo as perdas e os resultados destas investigações se encontram em [18,19,20] .

A estabilidade dos materiais supercondutores se constituem em regras para escolha de um magneto, que deve trabalhar em certas condições.

Esta ainda é uma das razões pelas quais não se pode prescindir da fabricação da liga NbTi, (além do custo de produção da liga), pois apesar das propriedades supercondutoras bem superiores dos compostos de Nb, como Nb_3Sn, Nb_3Ga, estes são bastante instáveis.

A solução alternativa, para tais situações a fim de se aproveitar em certas aplicações, (como em controladores de reação termonucleares) as propriedades superiores do Nb_3Sn de Nb_3Ga é a fabricação de magnetos Híbridos, constituídos de NbTi e a bobina interior do composto como descreve [20,21] .

III.4 - CONCLUSÃO

As variações locais das propriedades do material, tanto de natureza química como Física, desde de que devidamente controladas permitem uma melhoria das propriedades supercondutoras, como Jc, Hc_2, do material.

III.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) J.D.LIVINGTON and H.W. SHADELER -12: nº3,1964 Perganon Press

(2) SAVITSKII, BARON, EFIMOV, BICHCOVA, MYZENKOVA- Superconducting Materials -Plenum Press - 1973.

(3) A.W.B.TAYLOR - Superconducting - The Wykeham Science Series-1970.

(4) Z.J.J.STEKY - Journal of Applied Phys. - 42 :(1)1-1971-65.

(5) C.P.HERRING - J.Phys.F: Metal Phys.-6 : (1) - 1976 - 99.

(6) E.SCHNEIDER and H.KRONMULLER - Phys. Stat. Sol. -(b), 74,261(1976

(7) DIETER MECHANICAL METALLURGY MC GRAW HILL - 1961-93.

(8) O.BETHOUX - Revue de Physique Appliquée - 5 : Juin,1970 - 495.

(9) A.V.MARLIKAR,D.DEW-HUGHES - Journal of Materials Science - 1 : 1966-317 - 315.

(10) D.F.A.C.BABER,A.WOOL COCK and J.A.F.GIDLEY- Acta Metallurgical- 19: 2,1971.

(11) M.BIDAULT, J.DOSDAT - Problemes Lies Ala Production des Alliages Supraconduteurs a Base de NbTi.

(12) C.BAKER - Journal of Materials Sciences (1970),40,52.

(13) D.DEW-HUGHES and M.J.WIT - Comb.Philosophical Mag. - 26:(1972) (1) 73.

(14) WERTMAMN, WEERTMAMN - Pag. 45 e 185.

(15) COTRELL - Disolocation and Plastic Flow in Crystal Oxford at the Claredom Press - 1965 - Pag. 90.

(16) HANSEN - Constitution of Binary Alloy - Pag.1019.

(17) Z.J.J.STEKLY, R.THOME and B.STRAUSS- J.Appl. Phys.-40 : 2238(1969

(18) P.F.DAHI,G.H.MORGAN,W.B.SAMPSON - J.Appl.Phys. - 40: 1,April,1969 2083.

(19) J.HORUATH - J.Appl.Phys. - 47 : nº11, Nov. 1976.

(20) Y.TANAKA,Y.FURUTO,M.IKEDA, I.INOUE,T.SUZUKI,S.MEGURO - Cryogenies April, 1977 - Pag.233.

(21) D.L.COFFEY ,W.F.GAUSTER and M.S.LUBELL - J.Appl. Phys.- 42: nº1, 1,1971-59.

CAPÍTULO IV

IV - TRABALHO EXPERIMENTAL

Neste tópico serão colocados, os trabalhos, realizados, na obtenção da liga (NbTi) e as conclusões que estes nos permitiram chégar.

IV.1- OS METAIS ENVOLVIDOS

A finalidade do trabalho é a obtenção da liga supercondutora NbTi, com propriedades mecânicas próprias para produção de cabos mutifilamentares.

O niobio foi recebido pelo laboratório na forma de óxido, e aqui foi reduzido à metal por aluminotermia posteriormente o metal bruto foi submetido a fusão por feixe de eletrons, (modelo ES/ /60 fabricado pela Leybold Heraeus, com uma potência que pode ser ajustada de 0-60KW), em vácuo de $5x10^{-4}$ a 10^{-5} Torr. sendo lingotado em cadinho vertical de cobre refrigerado com água, que permite a obtenção de lingote com até 5 Kg por corrida, de forma cilíndrica e 5 cm de diâmetro.

A fusão foi efetuada gota a gota " Drip melting" e a estrutura do lingote tem a característica daquela típica de lingotamento contínuo.

As propriedades mecânicas deste material são determinadas pelo nível de pureza alcançado, principalmente no que diz respeito as impurezas intersticiais, pois, devido a sua baixa solubilidade durante a solidificação são segregados para os contornos de grão onde formam compostos intermetálicos o que, diminui a coesão entre os grãos, contribuindo para a fragilização, e virtualmente impedindo o trabalho mecânico do material [1,2] .

Após sucessivas fusões em vácuo se observa um gradativo aumento da granulometria, sendo o lingote constituído completamente por grãos colunares, orientados, parábolicamente da superfície até ao seu eixo. Vide a figura(A.1) em anexo.

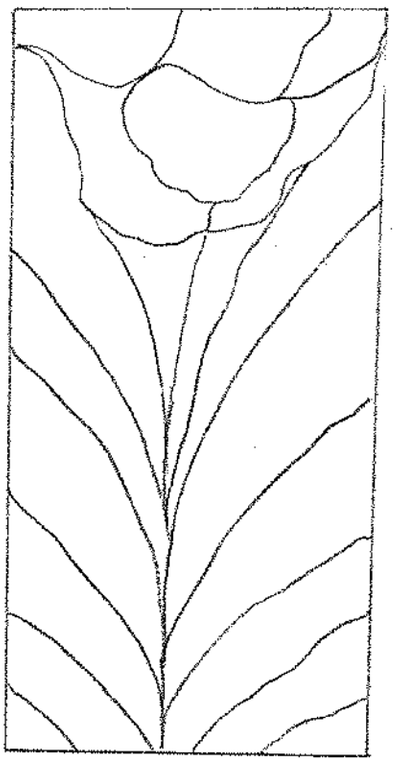


Fig. A1 - Mostra a macroestrutura do Lingote

O material após 5 a 6 fusões em EBM apresenta dureza entre 40 a 80 Hv e suporta reduções de área de até 99% podendo ser laminado até 50 μ sem tratamento térmico intermediário.

As características mecânicas deste tipo de material oferece uma primeira indicação do nível de pureza alcançada. A análise qualitativa efetuadas, (fluorescência de R-x), indicam a presença de Ta e W, que têm suas origens ligadas a sua presença no minério, e devido a baixa pressão de vapor destes metais não são eliminados por fusão à vácuo.

Todavia após 6 fusões temos indicações de que a concentração de Ta está em torno de 1.000 PPm e a do W se encontra em nível de traços.

As boas propriedades mecânicas, indicando a efetividade do processo de purificação do Nb, está ligado a sua baixa pressão de vapor quando comparado com a maioria dos outros metais, bem como do seu alto ponto de fusão (2464^{0} C) ;

O titânio foi recebido pelo laboratório na forma de esponja metálica obtida por uma variação do processo Kroll, cuja composição típica é dada a menos dos gases por [4] como:

TABELA - I [4]

CARBONO	0,05%
CLORETO	0,11%
FERRO	0,08%
MAGNESIO	0,05%
MANGANÊS	0,02%
SILÍCIO	0,01%

TABELA - I - COMPOSIÇÃO TÍPICA DA ESPONJA BRASILEIRA

A esponja foi então submetida a fusão por EBM como descrito acima, permitindo a obtenção de lingotes de aproximadamente 2,5 Kg, observou-se logo uma dureza bastante elevada (acima de 400 Hv) que não era diminuida nem mesmo após várias fusões em vácuo, acrescenta-se ainda uma excessiva fragilidade que impedia o tratamento mecânico como usinagem e laminação a frio. Foi também constatado que ocorria um gradativo endurecimento quando se efetuava medidas de dureza num mesmo grão, do centro para sua periferia onde atingia até (700 Hv). Isto vem denunciar a excessiva fragilidade do material e a pouca coesão entre os grãos.

Estas observações nos levaram inicialmente a supor a existência de impurezas na forma intersticiais e destes o elemento mais provável é o oxigênio, uma vez que a pressão de vapor de seu subóxido (TiO) é aproximadamente igual a pressão de vapor do Ti, próximo do seu ponto de fusão como se observa em [1,5,6].

Vários trabalhos foram realizados analizando o efeito de endurecimento do titanio por soluções intersticiais, [24,25]. O entendimento do mecanismo de endurecimento, até então, era desenvolvido a partir da idéia de interação entre as deslocações em mo-

vimento e as impurezas intersticiais distribuídas ao acaso. Há atualmente a proposição [26,27] de que, o oxigênio estaria ligado quimicamente ao titanio através da formação de ligações covalentes.

As ligas de Nb obtidas com o material nestas condições, não apresentaram as propriedades mecânicas que lhes são características, sendo excessivamente duras e frágeis.

As micrografias são como se observa na Fig.(2).

FIG.(2a)

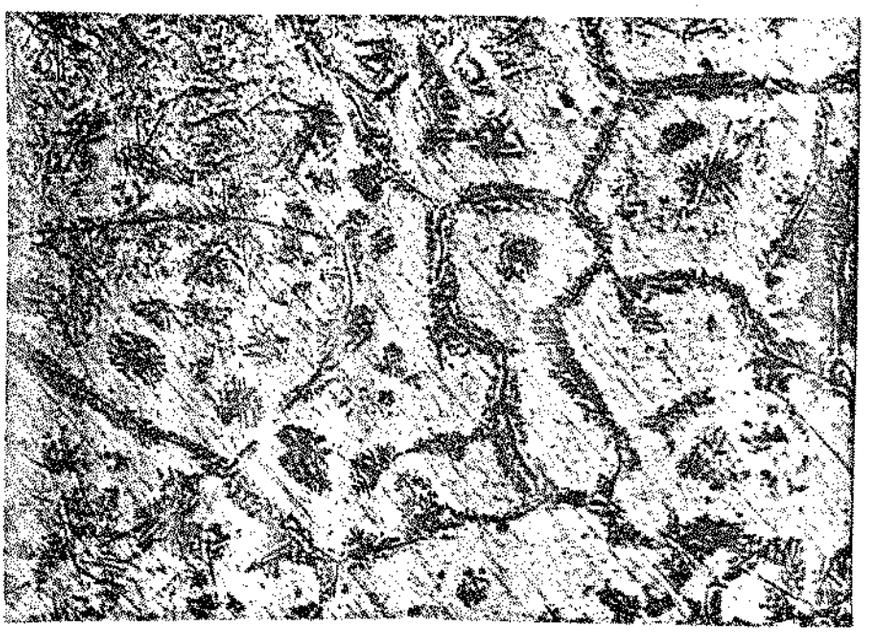


FIG.(2b)

(a) Mostra a presença de uma 2a fase provavelmente a fase α, ocupando principalmente os contornos de grão(x 100)

(b) Após 6 horas de tratamento têrmico a segunda fase torna-se dispersa no interior dos grãos. (X 100).

Quando se considera, o titanio, juntamente com a tecnologia de fusão com feixe de elétrons, nota-se, que o intersticial com maior probabilidade de ocorrência, é o oxigênio.

Em [7] , se encontra algumas considerações sobre as reações:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad (1)$$

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO_2 \qquad (2)$$

$$2M + O_2 \longrightarrow 2MO \qquad (3)$$

De onde se conclui por consideração da variação da entropia do sistema, que todo óxido metálico pode ser reduzido pelo carbono desde que se atinja temperaturas suficientemente altas. Tal fato nos induziu a visar a melhoria das propriedades do Ti pela adição de pequenas quantidades de carbono.

Os resultados apresentados mostraram uma diminuição na dureza do material nas amostras onde se adicionava 0,3 a 0,5% de carbono, tornando possível a usinagem e a operação com serra manual, todavia as amostras ainda se mostravam frágeis impossibilitando a deformação, ou a flexão do material. Os resultados são como mostra a Tabela II e as micrografias abaixo. Deve-se ressaltar que nem todo o carbono adicionado foi absorvido.

VIDE FIGURA (3) NA PÁGINA SEGUINTE

FIG.(3) - SEM ATAQUE QUÍMICO

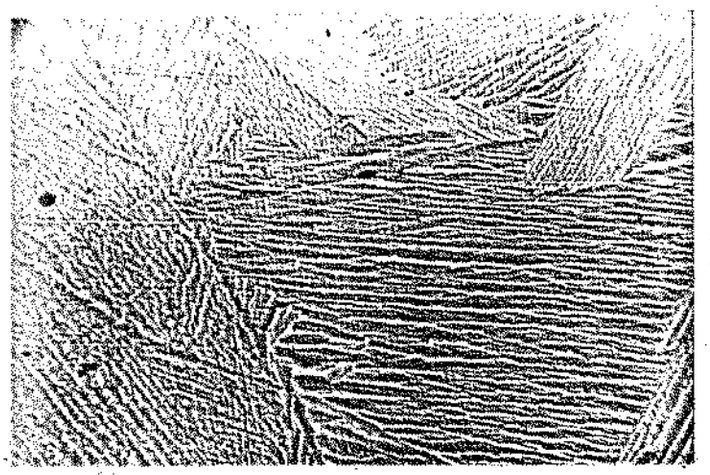


FIG.(3a) - AMOSTRA SEM ADIÇÕES 25X.

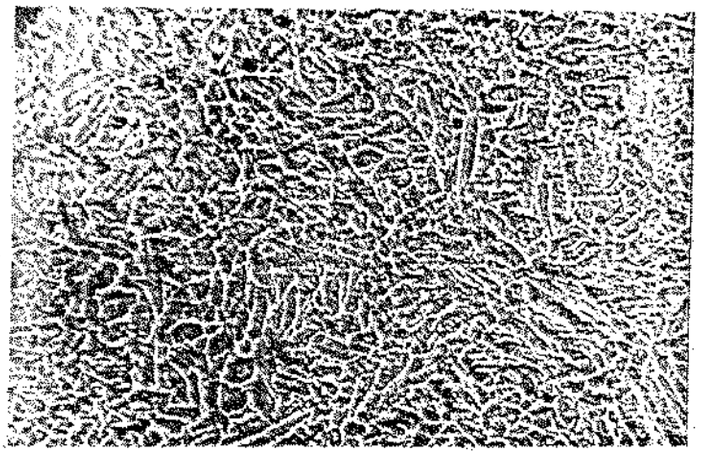


FIG.(3b) - AMOSTRA 0,3% DE CARBONO 25X.

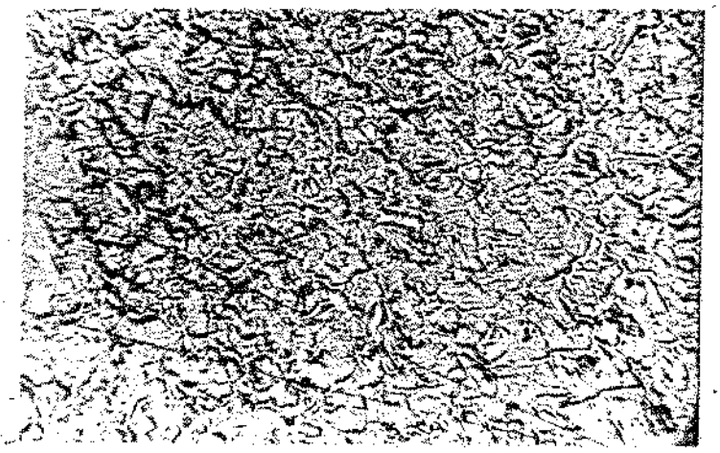


FIG.(3c) - AMOSTRA COM 0,5% DE CARBONO 25X.

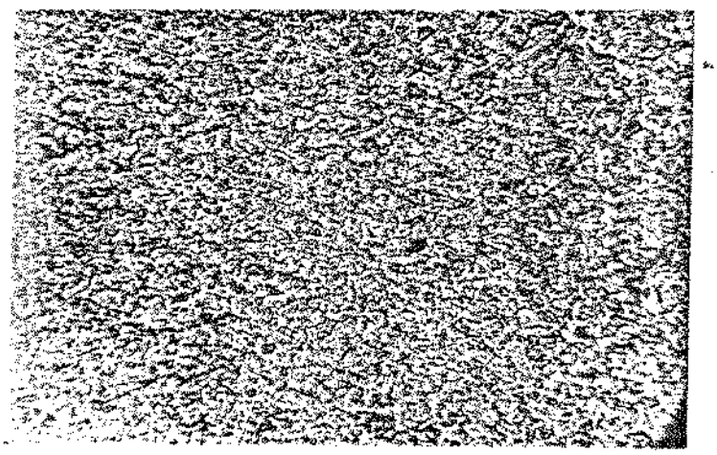


FIG.(3d) - AMOSTRA COM 1% DE CARBONO 25X.

AS AMOSTRAS (a),(b),(c),(d) NÃO SOFRERAM ATAQUE QUÍMICO.

CONTINUAÇÃO

FIG. (3) - ATAQUE QUÍMICO

SOLUÇÃO 15 ml HNO_3 , 5 ml HF, 10 ml H_2O
AUMENTO 25 X.

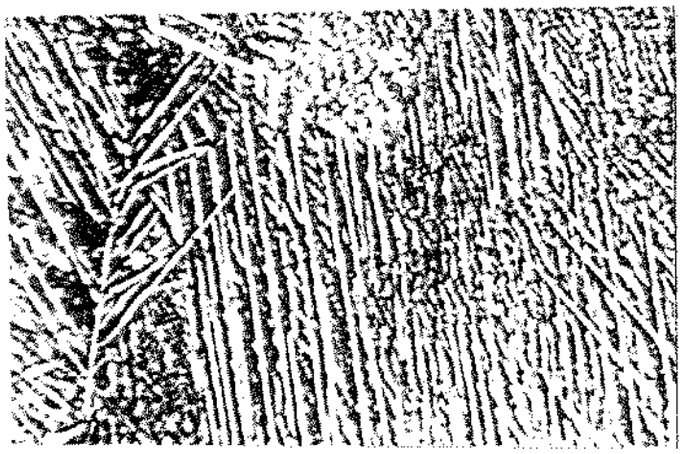


FIG.(3e)

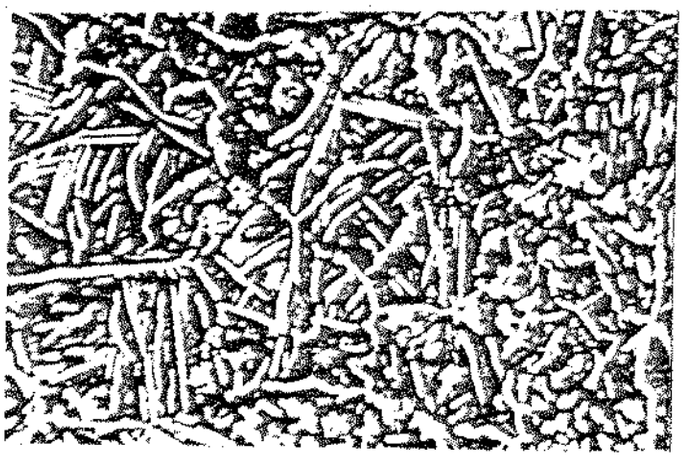


FIG.(3f)

AS FIG.3(e,f,g,h)- SOFREM ATAQUE COM 15 ml HNO_3 ,5 ml HF, 10 ml H_2O E ESTÃO NAS MESMAS CONDIÇÕES QUE a,b,c,d RESPECTIVAMENTE.

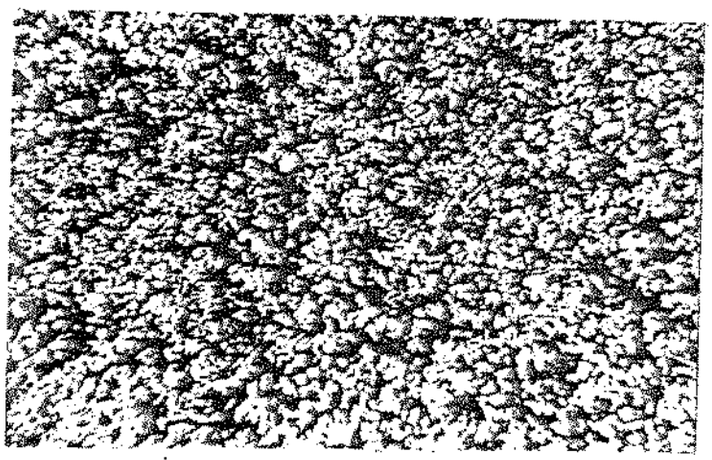


FIG.(3g)

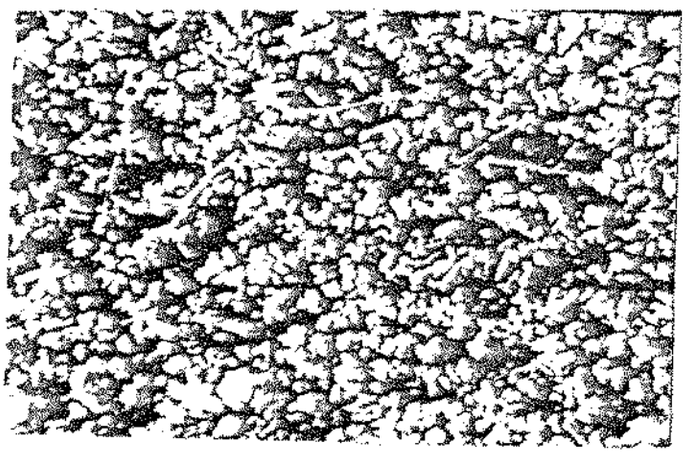


FIG.(3h)

TABELA - II

AMOSTRA	TITÂNIO(g)	ADIÇÕES DE CARBONO(g)	DUREZA Hv
A1	102,5	———	485
A2	92,6	0,3	372,5
A3	100,9	0,5	321
A4	97,5	1,0	412
A5	90,4	1,2	417
A6	96,5	1,8	447
A7	92,5	2,3	471,8
A8	91,8	2,8	488,4

TABELA II - MOSTRANDO A VARIAÇÃO DA DUREZA DO TITÂNIO PELA ADIÇÃO DE CARBONO.

A comparação das amostras com diferentes adições mostra uma qradativa alteração da microestrutura do material. O carbono adicionado de uma forma geral atuou no sentido de eliminar a estrutura estriada que se apresenta no Ti sem adições. O carbono pode ter influenciado o sistema por uma das três formas:

1- Removendo efetivamente as impurezas .

2- Pela alteração provocada na microestrutura, permitindo uma redistribuição das impurezas

3- O carbono atua na transformação polimórfica do titanio (BCC ⟶ HCP, β ⟶ α), uma vez que tem a propriedade de elevar a temperatura de transição do Ti [8,9]. Pelo que se constata nas micrografias, houve uma alteração do mecanismo de transformação, uma vez que a estrutura estriada inicial, decorria do fato de a transformação se processar por escorregamento dos planos cristalográficos, se constituindo num efeito que se as

semelha a memória do material na fase β [10] . Os resultados apresentados, levam a suposição de que tal mecanismo fica alterado após as experiências.

Caso a melhoria das propriedades do Ti se vinculasse a primeira das alternativas, não haveria consequências práticas, pois quando se compara os resultados da Tab. II com o material de alta pureza , (343x100 Hv), observa-se que os melhores resultados ficam muito aquém , das características do material, mesmo comercialmente puro, e ainda as propriedades mecânicas, adquiridas não permitem deformação a frio.

A terceira hipótese também não levaria a conclusões otimistas, pelas mesmas razões.

Da segunda alternativa há ainda a possibilidade de se alterar o regime de esfriamento, bem como diminuir o sobreaquecimento do banho, implicando desta forma numa solidificação mais rápida, o que traz implícito uma nucleação mais eficiente, e, como consequência, uma granulometria mais refinada no produto final. Assim se verificou que quando se fundia o titanio em pequenas quantidades, em cadinhos horizontais, atentando para baixo superaquecimento, conseguia-se conferir ao material boas propriedades mecânicas, suportando grandes reduções de área e podendo fácilmente ser usinado e reduzido a lâminas finas por laminação a frio. Todavia não deixaram de apresentar trincas, o que pode ser evidência de tensões internas decorrentes da solidificação, que pode ser eliminado por tratamento térmico.

Deve-se colocar como observação os trabalhos realizados por [11 - 14] além de [8,9] os quais relatam para ligas de titanio com metais de transição a sucetibilidade de formacão de uma fase intermediária e transitória que Frost denominou fase ω, que é caracterizada por elevada dureza e frágilidade, e é invísivel ao microscópio optico, devido sua coerência com a fase β formada.

As micrografias das amostras de Ti obtidas, agora atentando-se para o controle da quantidade de energia oferecida ao banho, são mostradas na Fig.(4).

FIG.(4) NA PÁGINA SEGUINTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

OBS: 1 - As amostras foram fundidas em cadinhos de cobre refrigerado a água, e permite a fusão de aproximadamente 100 g do material por corrida.

OBS: 2 - A fusão por EBM pode atingir altos sobreaquecimentos no banho, fato que não ocorre com a fusão a arco [1].

FIG.(4) - SEM ATAQUE QUÍMICO AUMENTO 25 X.

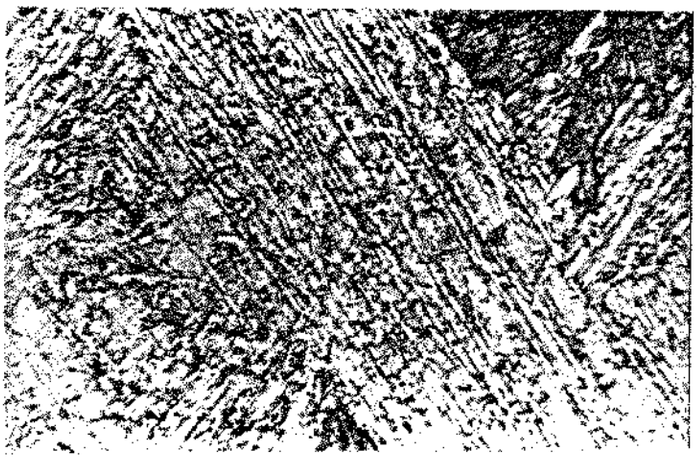


FIG.(4a) - AMOSTRA DE Ti OBTIDA ATENTANDO-SE PARA UM BAIXO SUPERAQUECIMENTO.

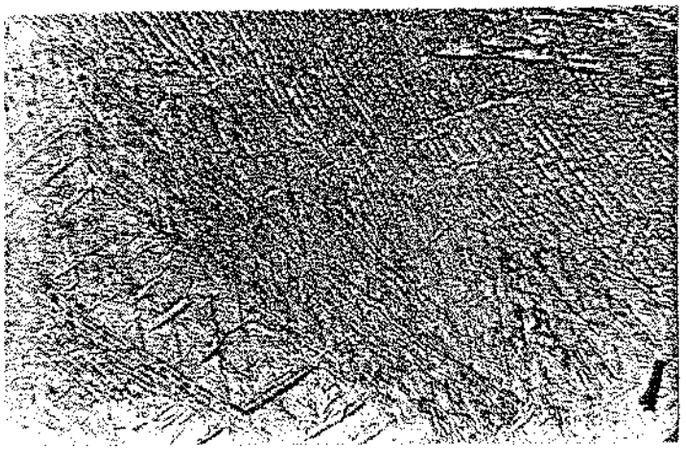


FIG.(4b) - AMOSTRA DE Ti LAMINADA A FRIO .

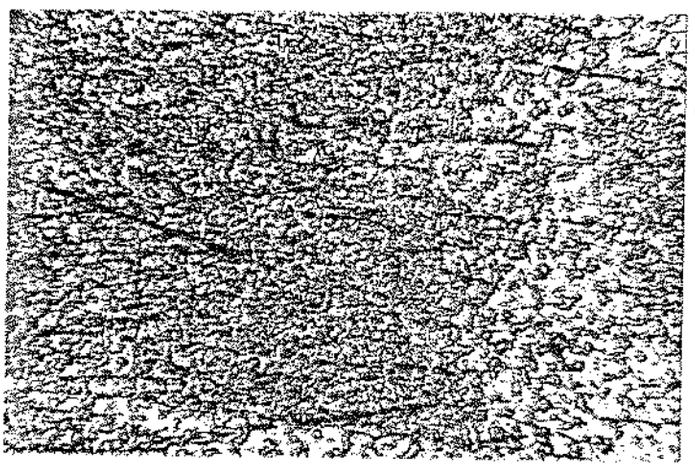


FIG.(4c) - AMOSTRA DE Ti AQUECIDA AO AR E TEMPERADA EM ÁGUA

FIG.4(a,b,c) SEM ATAQUE QUÍMICO AUMENTO 25 X.

FIG.(4) - COM ATAQUE QUÍMICO

CONTINUAÇÃO

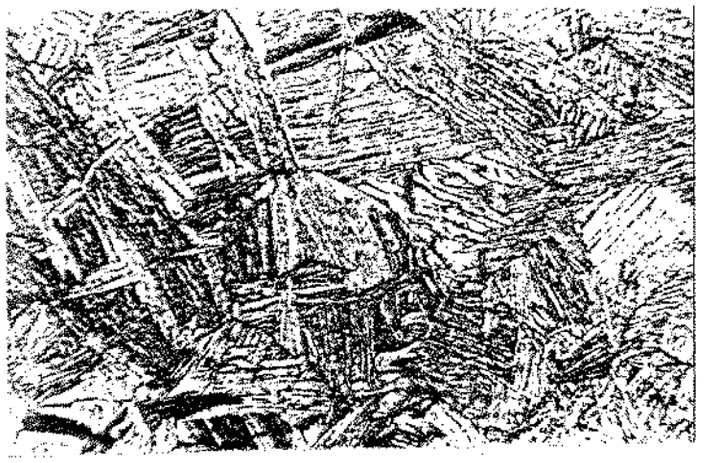


FIG.(4d)

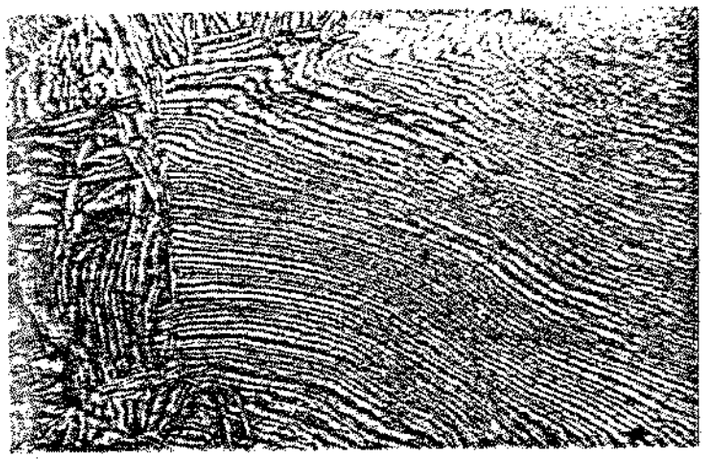


FIG.(4e)

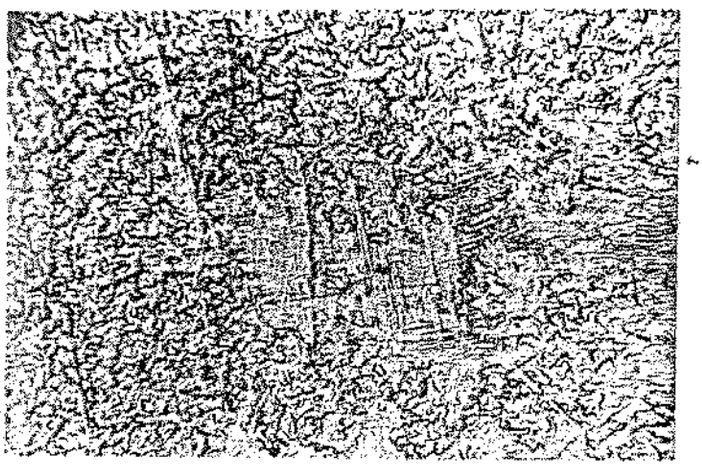


FIG.(4f)

FIG.4(d,e,f) - MESMAS CONDIÇÕES QUE (a,b,c) COM ATAQUE QUÍMICO .

(a) Amostra de Ti obtida atentando-se para um baixo sobreaquecimento .

(b) Amostra de Ti laminada a frio.

(c) Amostra de Ti aquecida ao ar temperada em água Fig.a,b,c. sem ataque químico aumento 25 vezes.

Fig. (d,e,f) mesmas condições que (a,b,c) com ataque químico.

IV.2 - OBTENÇÃO DA LIGA NbTi

Tendo em conta os estudos realizados sobre o titanio, e os resultados a que chegamos permitiram a obtenção de aproximadamente 2 Kg desse material com boas propriedades mecânicas.

Na obtenção da liga adotamos a seguinte sistemática: temática:

(a) Os estudos realizados por O.BETHOUX, [15] permitiram o estabelecimento das composições para os quais a liga apresenta as melhores propriedades, tais como temperatura crítica(Tc) e campo crítico (Hc) na faixa compreendida entre 50 a 70% em peso de Nb.

(b) Como a fusão deverá ser realizada em vácuo, atentou-se para a contingência inevitável da evaporação do elemento de liga mais volátil. Para tanto foi elaborada uma mistura mecânica, com a composição de 50%, e foram efetuadas várias fusões e a composição era a cada estágio avaliada pela densidade da liga. Os resultados a que se chegou são como mostra à Tab. III.

TABELA - III

PORCENTAGEM DE PERDA ACUMULADA DAS DUAS FUSÕES 8,49 % .

NÚMERO DE FUSÕES	(ρ) DENSIDADE	COMPOSIÇÃO		PERDA DE Ti %
		Ti %	Nb %	
1	6,039	47,2	52,8	2,81
2	6,262	41,5	58,5	5,68

TABELA - III - COMPOSICÃO DA MISTURA MECÂNICA Nb 50% Ti EM PESO.

Tal resultado permite se estabelecer aproximadamente o excesso de Ti que deve ser adicionado inicialmente, a fim de se obter uma determinada composição ao final de duas fusões.

(c) Na preparação da mistura mecânica, deve-se atentar para a distribuição mais ou menos uniforme de massa dos dois elementos, pois a fusão por EBM tem um carater local, e este cuidado tem a finalidade de se evitar altos gradientes de concentração ao longo da amostra.

Assim as amostras de titanio, de aproximadamente 12 cm de comprimento 9 cm^2 de secção, foram plainadas a 12x1,5x1,5 cm, enquanto que as chapas de Nióbio, serradas do lingote, foram laminadas, em lâminas de 0,2 mm, em um laminador adaptado de um modelo para ourives especialmente construído para o laboratório; As amostras de titânio foram embrulhadas pelas lâminas de nióbio; aqui se atentou, para um excesso de aproximadamente 5% em peso do titanio, ou seja, o titanio inicialmente representava 55% do peso total. Posteriormente a mistura assim constituída foi fundida por feixe de eletrons em cadinho de cobre refrigerado, horizontal, permitindo a obtenção de amostras de até 100 g.

Tal fato permite um esfriamento rápido quando se evita um excessivo superaquecimento. Foram efetuados ao todo duas fusões visando conseguir uma maior homogenização da amostra. A granulometria apresentada era grosseira, constituida fundamente por grãos equiaxiais, tendo em seu interior uma fase dispersa.

Contagens efetuados com microssonda utilizando, comprimento de onda Kα do titanio, oferece a indicação de que a fase dispersa é mais rica em titânio, devendo sua ocorrência provâlvemente a regeição de soluto durante a solidificação ou precipitação devido a saturação da fase β durante o esfriamento, dando origem a precipitados da fase α , como é previsto no diagrama constitucional da liga [16] .

A Fig.(5) mostra a micrografia típica da liga.

FIG.(5) NA PÁGINA SEGUINTE

FIG. (5)

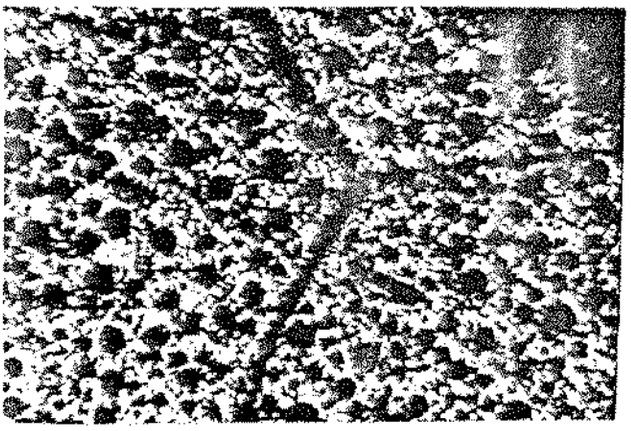


FIG.(a)

(a) Micrografia da liga NbTi , 48% de Ti atacada com 15 ml HNO_3, 5 ml HF, 10 ml H_2O 25X.

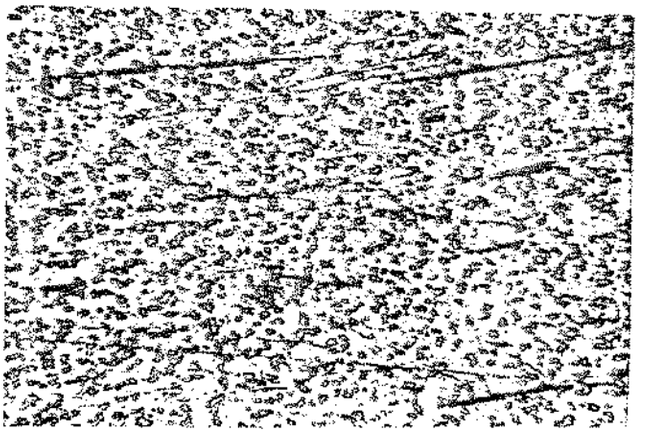


FIG. (b)

(b) Sem ataque químico 25X.

Varreduras efetuadas, em direção perpendicular ao contorno de grão, e em seu interior não revelaram, variações significativas na concentração de Ti.

O tamanho de grão, como Tiller [17] estabelece, é diretamente proporcional ao superesfriamento e ao coeficiente de partição e inversamente proporcional a declividade da linha "Liquidus"; desde que todo o calor latente é totalmente retirado do sistema, tais considerações levam ao mínimo tamanho de grão possível.

No caso, estes parâmetros devem justificar a granulometria grosseiras encontrada, uma vez que, no decorrer da solidificação estão presentes altos gradientes térmicos e, como consequência, altas velocidades de solidificação.

Com os procedimentos que acima se descreve, foram obtidos, aproximadamente 2 Kg de amostras; as quais apresentaram boas propriedades mecânicas, e a composição em torno de 48% de Ti e 52% de Nb, (composição determinada pela densidade da liga). A liga passou a ser laminada, suportando grandes reduções de área (até 99%), sem tratamento térmico intermediário.

Tais resultados evidenciam a natureza dúctil da liga e

as boas propriedades alcançadas.

As amostras laminadas sofrendo uma redução de área de 97% a frio quando analisadas ao Raio X, pelo método do pó, mostram reflexões nos planos (200), (211),(130),(222),(321),(400), após o tratamento de recristalização efetuado apresentam reflexões nos planos (200),(211),(310),(220),(321),(400), não sendo detectado o plano (222), devido a extinção de grãos com essa direção, em detrimento do crescimento de grãos com orientação favorecida pela deformação e pelo tratamento térmico.

O sistema de planos onde ocorrem as reflexões encontradas, é típico do sistema cúbico de corpo centrado, onde a intensidade das reflexões não é nula quando a soma dos índices de Muller é par (h+K+L = 2n, onde n = 1,2,3). O parâmetro de rede encontrado é de $3,29\ \mathring{A} \pm 0,05$. Nos dois casos não foram identificadas as reflexões ocorridas em $20,1^{o}$ para amostra sem tratamento e $19,7^{o}$ para a amostra recristalizada, correspondendo respectivamente as distâncias interplanares $d = 2,241\ \mathring{A}$, e $d = 2,288\ \mathring{A}$.

Os ensaios de tração efetuados por máquina Instron, em amostras com diferentes tratamentos térmicos, apresentaram resultados como os da Tabela IV.

TABELA - IV

AMOSTRA	LIMITE DE RESISTÊNCIA Kg/mm^2 ($\pm 0,5$)	ALONGAMENTO mm (ΔL) $\pm$ 0,05
A	104,32	0,301
A1	97,52	0,312
A2	75,56	0,26
A3	87,79	0,255
A4	81,44	0,255

TABELA IV - VELOCIDADE DE DEFORMAÇÃO 0,1 cm/min.

OBS: Na preparação dos corpos de prova o material foi trefilado em fios, sendo reduzidos de sua área inicial em 96%.

Os tratamentos térmicos foram então efetuados em vácuo de 10^{-6} Torr. em condições como mostra a Tabela V.

TABELA - V

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (HORAS)
A	———	———
A1	300	1/2
A2	1.200	1/2
A3	350	2
A4	1.000	1

TABELA V - MOSTRA AS CONDIÇÕES EM QUE FORAM EFETUADOS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS.

Observa-se em A_2 , A_3 , A_4 uma diminuição do limite de resistência, que não é acompanhado pelo correspondente aumento no alongamento total (Δl) em relação as amostras encruadas; Tal fato pode estar relacionado com a precipitação da segunda fase α prevista pelo diagrama constitucional. Uma vez que estas atuariam como, centros de ancoramento de deslocações, podendo evidentemente se constituir, a medida que evolui o processo de deformação, em núcleos de microtrincas [18,19] pelo acúmulo de tensão.

IV.3 - PRODUÇÃO DE CABOS MULTIFILAMENTARES

Os filamentos supercondutores, destinados a produção de bobinas, devido as suas características peculiares, e as condições em que opera , deve ter uma secção bastante fina, a fim de facilitar a remoção de calor pela movimentação dos vórtices, bem como ser envolvido por uma matriz de material, normal, bom condutor elétrico e térmico, com a finalidade de proteger o supercondutor contra eventuais danos, a que ficará sujeito quando em operação. Assim o processo de preparação dos filamentos, deve considerar a estabilização destes.

O cobre é geralmente empregado para estabilizar ligas, enquanto que a prata e o cobre juntos constituem a matriz normal para compostos do tipo Nb_3Sn [21] . As considerações teóricas e experimentais a respeito da estabilização são encontrados em [22] .

Do que fica estabelecido, deve-se ter em conta a contingência da laminação heterogenea.

A prática adotada foi desenvolvida por Levi [20] e tem a seguinte caracterização:

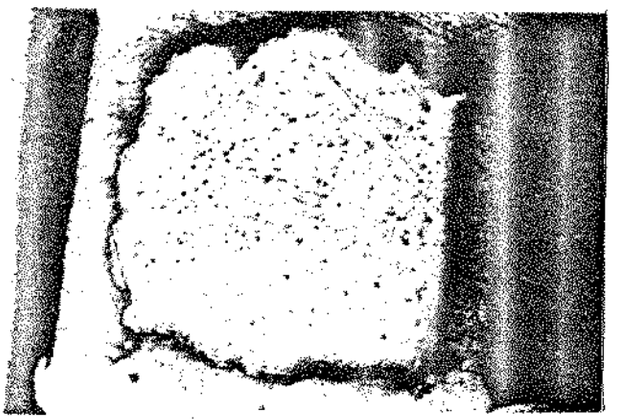
1- As amostras de NbTi foram plainadas até ⌀ 8 mm x 60 mm, e a partir daí foram trefiladas até 4 mm, onde sofreram tratamento térmico (" Recovery ") a 400^0 C por duas horas, em vácuo de 10^{-6} Torr.

2- As amostras obtidas em (1) são embutidas em cano de cobre , com 0,3 mm de parede ϕ5,6 mm . O conjunto é trefilado até ⌀ 1 mm. Onde sofre tratamento térmico em vácuo de 10^{-3} Torr., a temperatura de 350 a 400^0 C por 1 hora, a fim de se eliminar o encruamento do cobre.

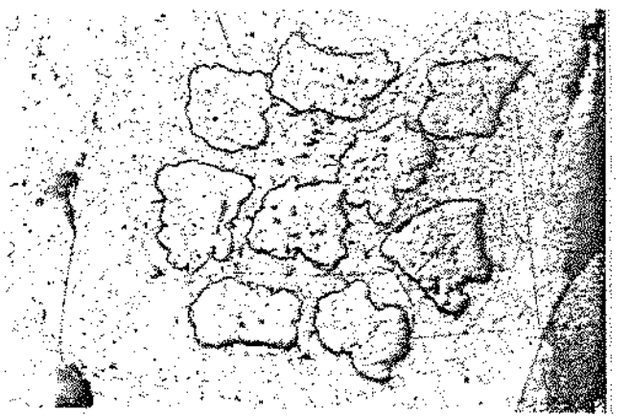
3- Das amostras obtidas em (2) foram separados nove pedaços e novamente embutidos em cano de cobre,(como em(2)). O conjunto é então trefilado até ⌀ 4 mm onde sofre novo tratamento térmico,(como em (2)). Daí é trefilada até 1 mm.

4- Novamente se repete o ciclo acima descrito e o resultado final é um fio com ⌀ 1 mm contendo em seu interior 81 filamentos de NbTi. Os resultados são mostrados pela figura abaixo:

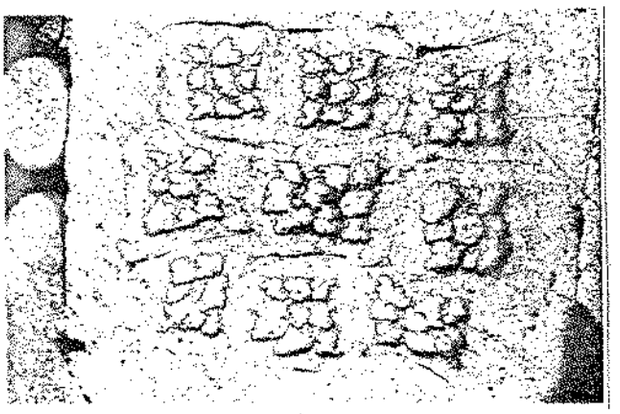
Fig. 6 - aumento 50 x ataque com ácido nítrico



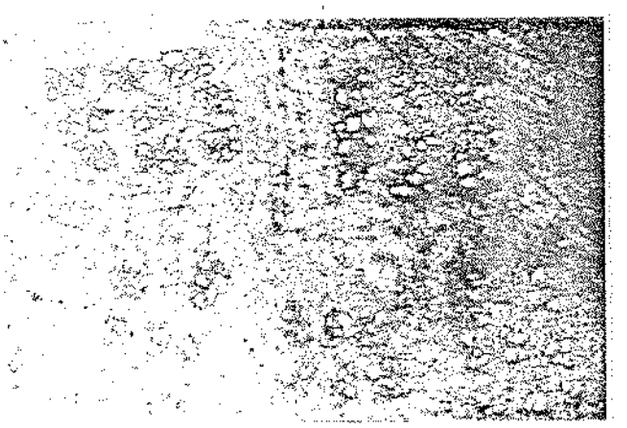
6(a) - fio com 1 filamento de NbTi



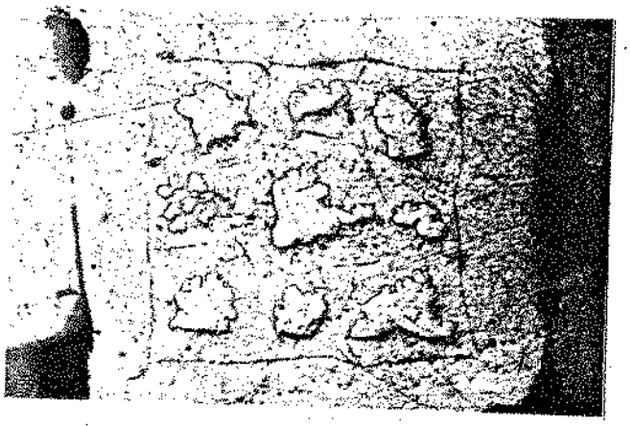
6(b) - fio com 9 filamentos



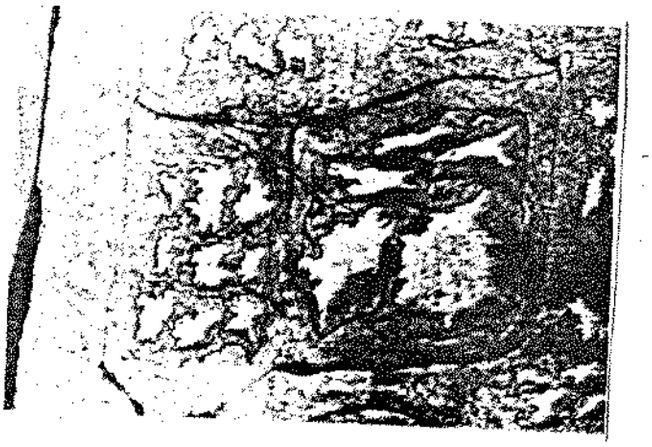
6(c) - fio com 81 filamentos



6(d) - agrupamento de um cabo com 729 filamentos



6 (e)



6 (f)

6 (g)

As fig.(e),(f),(g) mostram a influência de uma distribuição ao acaso dos filamentos de NbTi sobre a matriz.

IV.4 - ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO

As amostras para observação em microscópio eletrôni co de transmissão devem ter uma espessura de 2 a 3μ; A liga destinada a esta análise foi laminada a frio, sem tratamento térmico intermediá rio, até o limite mínimo do laminador, que é de aproximadamente 0,05mm; A amostra com esta espessura, foi ajustada entre duas lâminadas de aço inox, sendo o conjunto laminado até, a folha no interior atingir 0,005mm aproximadamente, sendo então cortada e colada em fita durex, e submetida a corrosão com uma solução diluida de HF, H_2SO_4, HNO_3, a fim de se conseguir, a espessura necessária à transparência de 10^{-6} Torr. nas amostras às temperaturas de 250-300°C, e 900-1.000°C, por duas horas, após o que foram observadas ao microscópio. Os resultados são mostrados na Fig.(7).

FIG.(7)

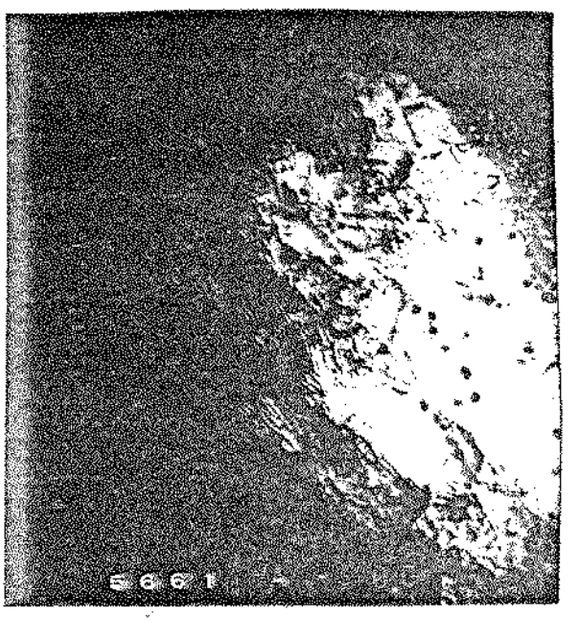


FIG.(6.a) - AMOSTRA TRATADA A TEMPERATURA ENTRE 250-300° C.

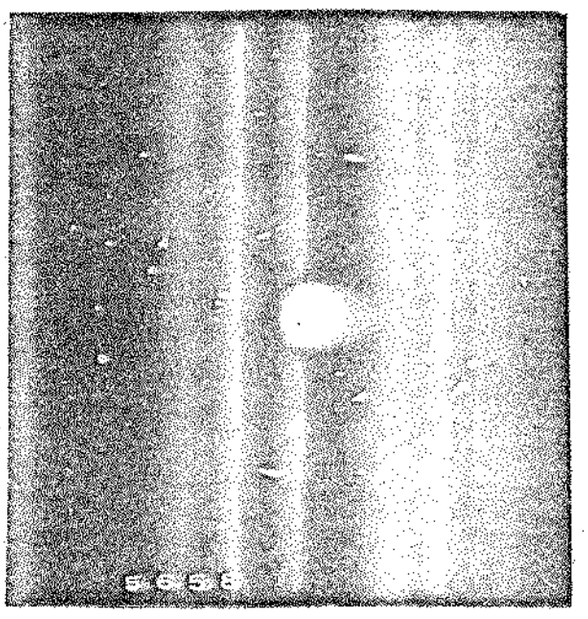


FIG.(6.b) - DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DA AMOSTRA INDICANDO O ESTADO DE DEFORMAÇÃO.

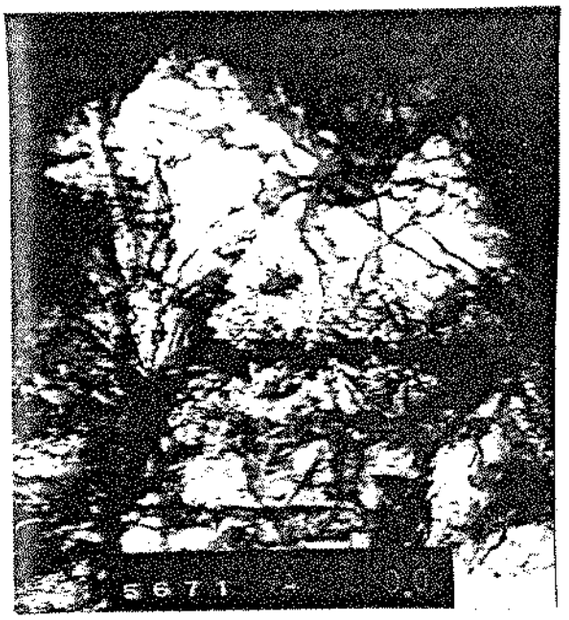


FIG.(7.c)- AMOSTRA TRATADA A 900-1000 C .

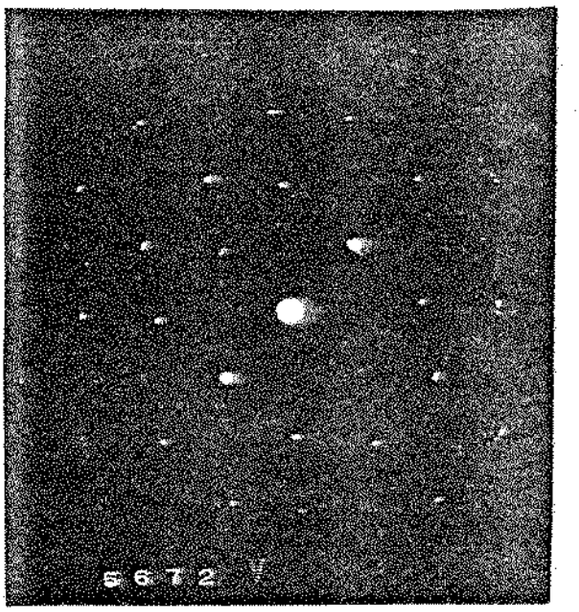


FIG.(7.d) - DIFRAÇÃO DA AMOSTRA C.

No caso importa a observação do efeito dos tratamentos térmicos, sobre a estrutura de deformação, precipitação, poligonização, formação de estrutura celular, uma vez que como se acentua no capítulo II estas têm efeito benéfico, sobre as propriedades supercondutoras, quando podem atuar como centro de aprisionamento das linas de vórtices.

Pela observação das fotografias nota-se que nos tratamentos em temperaturas moderadas, há o desenvolvimento de estrutura fibrosa, e a difração de eletrons, Fig.(7) denuncia que é preservada a estrutura de deformação e que a amostra se encontra policristalina em dimensões de 5µquadrados.

Na amostra tratada a temperatura elevada, observa-se a eliminação da estrutura de deformação(fibras), e a difração de eletrons indica o crescimento de grão bem como uma diminuição dos efeitos da deformação sobre a estrutura.

OBS.-4: Os efeitos da deformação, na difração de eletrons são evidenciados, pela alteração dos pontos de reflexão, e em amostras muito deformadas ou de granulometria muito fina, começa a se formar círculos concêntricos, nos ângulos de reflexão do sistema considerado.

Do que fica acentado no Cap. III, e das observações efetuadas se induz que a temperatura mais favorável para o tratamento térmico da liga em questão é a temperatura de 250 °C a 300 °C por um tempo compreendido entre 1 a 2 horas.Nestas condições as propriedades supercondutoras serão maximizadas como acentua [15] .

Fato curioso que se constatou nos tratamentos a 900° C a 1000° C,é a formação de regiões monocristalinas e extremamente organizadas como se mostra na Fig. (8), podendo se constituir em formações de WHISKERS.

FIG.(7)

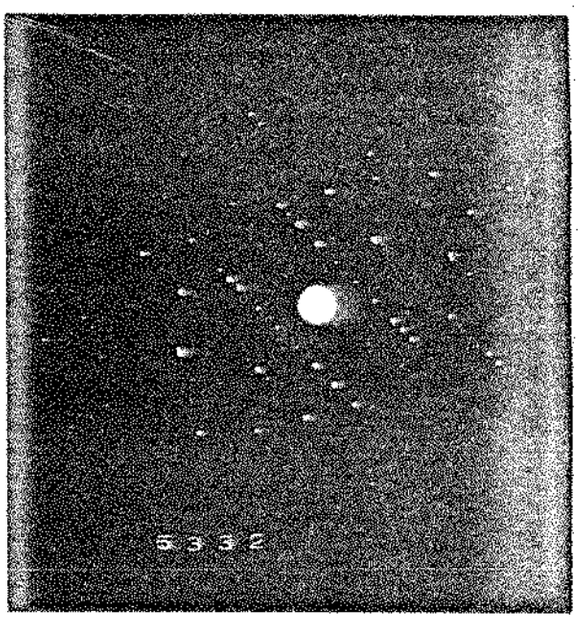


FIG.(8.a)- DIFRAÇÃO DE ELETRONS,

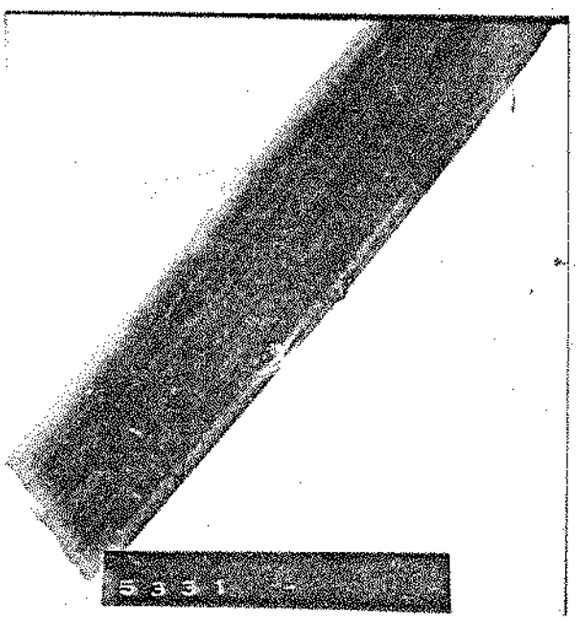


FIG.(8.b) - IMAGEM OBTIDA.

IV.5 - PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DA LIGA OBTIDA

O interesse na produção deste tipo de material está relacionado, a sua capacidade de suportar altos campos magnéticos o que os habilita para a produção de magnetos supercondutores,os cor - pos de prova para a verificação das propriedades supercondutoras foram obtidos conforme a seguinte sistemática:

O material com o diâmetro inicial de ϕ 6 mm foi trefilada a frio até 5 mm onde sofreu um tratamento de recristalização para eliminação da estrutura bruta de fusão, e a partir de então foi trefilada até o diâmetro de 3 mm; este estágio foi separada amostra , de ϕ 3 mm x 50 mm, a qual foi lixada com lixa 400, e as extremidades foram abauladas, a fim de se aproximar a amostra da forma de um elipsóide; A superfície foi então decapada com uma solução 5 ml HF , 15 ml HNO_3 , 5 ml H_2SO_4, posteriormente lavada com álcool .

A partir de então foram efetuadas medidas de magnetização contra o campo aplicado ($-4\pi MXH$); As curvas são mostradas na Fig.(8), onde a curva da liga NbTi é confrontada com uma amostra de Nb monocristalino, sem deformação. As medidas foram efetuadas com uma bobina capaz de produzir campos magnéticos de até 5 KGAUSS,e próximo da tempertura de transição não foi ainda determinado o último campo crítico(Hc_2)da liga, pela extrapolação da curva(linha pontilhada)observa-se que irá muito além de 5K GAUSS.

Pela reversão do campo, nota-se no final uma remanência muito maior que a do Nb puro. Submetido as mesmas condições, isto decorre do aprisionamento das linhas de campo. Devido a fatores metalurgicos como seqregação, deslocação, precipitados, heterogeneidade microscópica de concentração, precipitados, contornos de grão etc.

A temperatura de transição encontrada para a liga foi de 8,1K $\pm$ 0,2K a qual difere do valor encontrado por Bethoux [15] para liga com a mesma composição (52%Nb 48%Ti). Isto decorre da presença de impurezas, provavelmente de natureza ferro magnéticas,que têm e-

feitos marcantes na temperatura crítica.

Tal efeito,aqui no caso,ainda não é drástico, pois permite se trabalhar à temperatura de ebulição do Helio a pressão atmosférica que é de 4,2 K com boa margem de segurança.

FIG.(9) EM ANEXO.

IV . 6 - PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DOS FILAMENTOS

As propriedades supercondutoras, dos filamentos produzidos como se descreve na seção anterior , foram medidas por magnetização com uma bobina normal, capaz de produzir campos de até 5K GAUSS. Dos resultados obtidos se estima que o campo crítico (Hc_2) está acima de 80K GAUSS. Ainda se observa uma oscilação na temperatura de transição (Tc), conforme a amostra se encontra deformada (8,5 K) e quando se procede o tratamento térmico como se descreve anteriormente (9,05K). Isto se deve provavelmente a reorganização das deslocações, precipitação da fase α , e desenvolvimento da estrutura de deformação.

Os fios com 81 filamentos têm uma área de $1mm^2$ e, os filamentos têm um diâmetro médio de 0,08mm, com uma área de aprozimadamente $0,0064mm^2$. A 4,2K suportam uma corrente maior que 50A, o que implica numa densidade de corrente maior que $96,4\ A/mm^2$.

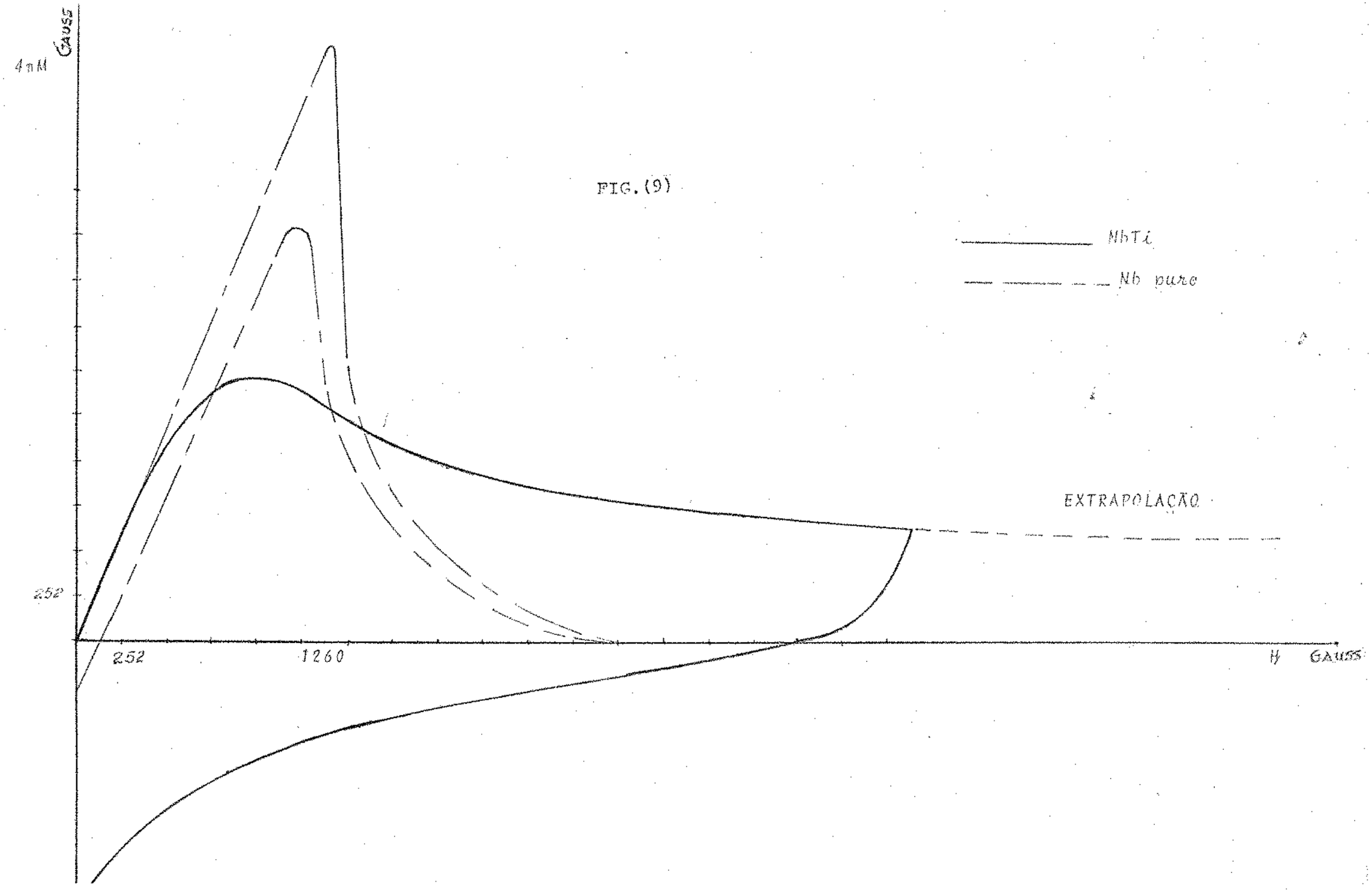


FIG. (9)

IV .8 - CONCLUSÕES

1) O titanio quando fundido em cadinhos de cobre horizontal, em pequenas quantidades e baixo superaquecimento, apresenta boas propriedades mecânicas.

2) As adições de carbono no titanio, diminui a sua dureza provâl - mente devido a possibilidade de redistribuição das impurezas no material.

3) Carbono aparentemente atua e altera o mecanismo de transformação de fase B.C.C. → HCP do Ti.

4) A liga NbTi obtida apresenta uma composição em torno de 52% Nb , 48% Ti, possui um parâmetro de rede igual a 3,29 Aº , limite de resistência de 79.1 Kg por mm^2 , temperatura de transição crítica 8.1± 0,5K .

5) As temperaturas de tratamentos térmicos mais favoráveis, estão compreendidas entre 300 - 400^0 C .

6) O processo para obtenção de cabos multifilamentares foi caracterizado para até 81 filamentos, observa-se uma ligeira variação de Tc com a amostra deformada e com tratamento térmico. Campo crítico estimado (Hc_2) é superior 80K GAUSS.

7) Deve-seatentar, quando na trefilação dos filamentos, para distribuição geométrica dos filamentos na matriz, e esta determina o número de filamentos possíveis em cada estágio.

8)O controle das propriedades mecânicas da matriz, importa na definição da geometria dos filamentos no final do processo.

IV.7 - PROPOSIÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

1) Estudo da viabilidade da redução da proporção de cobre na matriz dos cabos multifilamentares.
2) Estudo da viabilidade de produção e cabos com comprimento de 1.000m dentro das condições nacionais, para fabricação de magnetos supercondutores.
3) Verificação da possibilidade de estabilização da fase ω na liga NbTi, através de tratamentos térmicos ou adição de novos elementos de liga. Há indícios de que as propriedades da liga seriam bastante alteradas [28].
4) Detalhamento do estudo das possibilidades do carbono atuar na purificação do Ti e, do mecanismo que este atua na transformação do Ti.

IV.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) E.M. SAVISTSKII - G.S. BURNAKOV - Physical Metallurgy of Refractory Metals- Plenum Publish. Corp. 1970.

(2) E.M. SAVITSKII - The Influence of Temperature on the Mechanical Properties of Metals and Alloys - Stanford University Press. 1961.

(3) A.LEYT - Los Pocesos de Fusion por Arco de Metales Reativos e Refratários - Comision de Energia. Buenos Aires - Argentina-1970.

(4) CARLOS FIRMO, SCHIMIDT ROVER, MAURICIO FERRANTE, PAULO REMI GUIMARÃES SANTOS - Ita Engenharia - 1970.

(5) HUGH R. SMITH, CHARLES D'A HUNT, CHARLES W. HANKS - Journal of Metals, 2:1959 , 112.

(6) O. WINKLER, R. BAKISH - Vacuum Metallurgy Elsevier Publishing Co . 1971 - Pag.581.

(7) FAST - Interaction of Metals and Gases Academic Pres - 1 : 1965 , pag. 21.

(8) SERAPHIN - Memoires Sientifiques - Rev. Métallurg. LXII, nº 4 , 1965, 291.

(9) ODEMAR SIMÕES PIRES - M.P.CAMPOS Fº- Ita Engenharia- Set. 1971-28

(10) W.D. BENNETT - Transactions aime -Journal of Metals, February - 1955 - 322.

(11) L.E. TANNER - Transactions of Metallurgy Society of Aime - 221 : 2 , 1961-74.

(12) L.E. TANNER, J.E.BOYDE, J.E.COYNE JR.- TRANS. of Metallurg. Soc . Aime - 22 : 4 pag. 8, 1962.

(13) S.E. FEDOTOV - TITANIUM SCIENCE AND TECNOLOGY- 2 : Plenum Press - 1973 - 871.

(14) I.N. BOGATCHEV AND M.A. DYAKOVA - Titanium Science and Tecnology - Plenum Press - 2: 1973 - 119.

(15)O. BETHOUX - Revue de Physique Aplliqueé Tome 5 , Juin,1970 - 495

(16)HANSEN - Constitution of Bimary Aloys - Pag. 1019.

(17)A.W. TILLER - Jounal of Metals - August - 1959 - 512

(18)DIETER - Mechanical Metallurgy - M.C.GRAW-HILL - Pag. 204.

(19)Ed. R.H. -HOUWINK and H.K. DE BECKER - Ehsticity Plasticity and Structure of Matter - Cambridge Unives Pres.- 1971 - 384

(20)F.P. LEVI- J.Appl. Phys.- 31: 8, Aug. 1960 (1469).

(21)Z.J.J.STEKLY - J.Appl.Phys. - 42 : 1 (1) 1971- 65.

(22)Z.J.J.STEKLY,R.T.PTOME, B.STRAUSS - J. Appl.Phys.-40: 5,(4)1969--2238.

(23)SAVITSKII,BAROM,EFIMOV,BYCHKOVA,MYZENKOVA - Superconducting Materials - 1971.

(24)J.KRATOCHIL and H.CONRAD- Scripta Met.- 4 : 815,1970.

(25)H.CONRAD - Acta Met. - 14:1631- 1966.

(26)GORDON A.SARGENT and H.CONRAD - Scripta Met.- 6 : 1099-1972.

(27)E.A.METZBOWER - Met. Trans. A- 8A: 2, 1977-279.

(28)E.W.COLLINGS - J.of the Less- Common Metals - 41 : nº1, June, 1975.