

INTERAÇÕES METAL-GÁS NO REFINO
DE NIÓBIO

ROSA ANA CONTI

ORIENTADOR: DR. DALTRO GARCIA PINATTI

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Parecer do Presidente da Banca: Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pela aluna Rosa Ana Conti e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 26 de Junho de 1.984...



Prof. Dr. Daltra Garcia Pinatti

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Daltro Garcia Pinatti pela sugestão do tópico e orientação prestada em toda minha formação de pós-graduação e pelo esforço sobre-humano realizado para implantar o Programa de Metais Refratários no Brasil.
- À Fundação de Tecnologia Industrial (FTI), ao Fundo de Amparo à Tecnologia (FUNAT) e à UNICAMP pelo suporte financeiro e de infraestrutura.
- Às equipes técnicas de Aluminotermia, Refino, Controle de Qualidade, Projeto e Desenho e Secretárias da Divisão de Metais Refratários (DMAR) da FTI pelas várias formas de colaboração no dia a dia das pesquisas.
- À colaboração alemã dentro do Acordo Especial STI/KFA-Jülich, nas pessoas dos pesquisadores do Max-Planck-Institute: Dr. Klaus Schulze, Dr. Eckehard Fromm, Dr. Herman Jehn e Dr. Erhard Grallath.
- Aos meus pais pelo estímulo constante.

RESUMO

É feita a revisão detalhada dos mecanismos de interação metal-gás do nitrogênio e oxigênio nos metais refratários V, Nb, Ta, Mo e W nos estados de equilíbrio, estacionário e cinético nas condições de amostras sólidas e vácuo limpo. Os dados científicos levantados no detalhamento acima são estendidos ao metal no estado líquido em condições de refino a vácuo por feixe eletrônico, partindo de eletrodos reduzidos por aluminotermia contendo como impurezas principais o Al (5% ppm-p), O (6500 ppm-p), N (500 ppm-p) e Si (2600 ppm-p). Foi verificado que a extensão é válida com completa concordância entre teoria e experiência. Foi proposta uma nova conceituação de uma planta de feixe eletrônico para refino de nióbio, baseada nos conceitos científicos acima, resultando numa planta compacta de 1 m³ de câmara, 20.000 l/s de capacidade de bombeamento, 300 KW de potência, para uma produção realizada de nióbio de 40 t/ano e esperada de 100 t/ano. Foi implantado um sistema de análise de intersticiais H /N /O por extração por fusão a vácuo para análise dos resultados e comparação com as teorias. Esta é a primeira vez que o processo de refino por feixe eletrônico e respectiva planta são analisados do ponto de vista científico da interação metal-gás.

ABSTRACT

It has been made a review of gas-metal interaction mechanisms for Nitrogen and Oxygen in the refractory metals V, Nb, Ta, Mo and W concerning to equilibria, steady states and kinetics conditions for solid samples and clean vacuum systems. The scientific data for these conditions have been extended to the liquid metal refined in an electron beam furnace, starting from electrodes reduced by aluminothermic reaction which major impurities are : Al (5 w/o) , O (6500 wt-ppm), N (500 wt-ppm) and Si (2600 wt-ppm). It has been verified that this extension is valid and the agreement between theoretical and experimental results is complete. It has been proposed a new electron beam furnace for niobium refining based on the scientific concepts, resulting in a compact plant with 1 m³ size for the melting chamber, 20000 l/sec of pumping capacity and 300 KW power, for 40 ton/year of realized production and 100 ton/year of expected production in Niobium metal. It has been established a system for interstitial analysis (H / N / O) by vacuum hot extraction in order to compare the experimental results with the theoretical ones. This is the first time that the electron beam refining process and the furnace itself are analyzed based on the scientific data of gas-metal interaction.

ÍNDICE

	PÁGINA
CAPÍTULO I - PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS	1
1 - Leis da Termodinâmica Clássica	1
2 - Dependência do Potencial Químico com Temperatura e Pressão	4
a. Substâncias Puras	4
b. Soluções Ideais	7
c. Soluções Não-Ideais	11
d. Soluções Diluídas	14
3 - Soluções de Gases em Metais	18
a. Condições de Equilíbrio Termodinâmico	21
b. Solubilidade Terminal ou Limite	26
4 - Mecanismos de Reação e Cinética	27
a. Reações Reversíveis com Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio	27
b. Leis de Taxa de Reação para Siste- mas Reversíveis	31
c. Reações Irreversíveis com Oxigênio Vapor d'Água	57
d. Leis de Taxa de Reação para Siste- mas Irreversíveis	65
e. Estados Estacionários em Oxigênio e Vapor d'Água	77
CAPÍTULO II - A TECNOLOGIA DE FEIXE ELETRÔNICO	86
1 - Canhão	86
a. Lei de Richardson-Dushman	86
b. Lei de Child-Langmuir	86
c. Lei de Fowler-Nordheim	90
2 - Perveância e Ângulo de Emergência	90
3 - Lentes de Focalização, Deflexão e Pro- gramação de Feixe	92

4 - Conversão de Energia	97
a. Perdas no Canhão	97
b. Perdas devido à Divergência de Feixe	97
c. Perdas por Raio-X	98
d. Reflexão de Elétrons	98
e. Perda de Condutividade Térmica	101
f. Perda por Radiação do Cone	101
g. Perda por Radiação na Piscina	101
5 - Características da Planta ES 2/18/300 CF	102
a. "Lay-out" da Planta	102
b. Equipamento de Vácuo	102
c. Sistema de Alimentação de Material	105
d. Sistema de Canhões	105
e. Sistema de Cadinhos	105
CAPÍTULO III - ANÁLISE DE INTERSTICIAIS EM NIÓBIO	106
1 - Métodos Analíticos	106
a. Extração a Quente a Vácuo	109
b. Extração por Difusão	109
c. Extração a Quente por Gás de Arraste ou Gás Carregador	109
d. Combustão	109
2 - Análise de Intersticiais	110
a. Análise de Nitrogênio/Oxigênio	110
b. Análise de Hidrogênio	112
c. Análise de Carbono/Enxôfre	114
3 - Resultados e Discussão	116
CAPÍTULO IV - INTERAÇÃO METAL-GÁS NO REFINO DE NIÓBIO	127
1 - Cálculos pela "Regra Empírica"	127
2 - Cálculo Cinético	132
3 - Comparação entre Resultados Teóricos e Experimentais	133

	4 - Conclusão	138
CAPÍTULO V	- ANÁLISE DE ALTERNATIVAS	140
	1 - Análise da Temperatura	140
	2 - Análise da Superfície	140
	3 - Análise da Velocidade de Fusão	145
	4 - Perspectivas de Refino em Duas Fusões	147
CAPÍTULO VI	- CONCLUSÕES	155
APÊNDICE 1	- ADSORÇÃO DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE LIMPA E OXIDADA	157
APÊNDICE 2	- CÁLCULO DA DISTÂNCIA FOCAL DAS LENTES MAGNÉTICAS	161
APÊNDICE 3	- RELAÇÃO ENTRE AS TAXAS DE ABSORÇÃO E DEGASEIFICAÇÃO DE NITROGÊNIO E OXIGÊNIO	166
REFERÊNCIAS	BIBLIOGRÁFICAS	171

PREFÁCIO

O presente trabalho objetiva estabelecer as bases científicas do processo de refino de Nióbio por feixe eletrônico (F.E.) em uma planta piloto e a partir destas definir as características de uma planta industrial. Uma planta é a integração de vários ramos de ciência, razão pela qual nem sempre a mesma tem sido analisada cientificamente. No presente trabalho foi possível mostrar a viabilidade de análises científicas sobre equipamentos industriais ilustrando as possibilidades da ciência se liberar do laboratório. Por outro lado, é significativo o lucro decorrente da aplicação de ciência em plantas industriais. No caso em questão é mostrada a possibilidade de substituir uma planta de dez milhões de marcos por uma planta de dois milhões e meio de marcos para as mesmas capacidades e características do produto final.

No primeiro capítulo é feito extensivo detalhamento dos Princípios Termodinâmicos e Cinéticos da interação metal-gás desenvolvidos nos últimos trinta anos.

No segundo capítulo é feito um sumário da tecnologia de feixe eletrônico visando definir os parâmetros usados na análise da interação metal-gás. Tendo em vista que o presente trabalho está voltado para os princípios fundamentais da interação metal-gás, não houve preocupação em se estender na tecnologia de feixe eletrônico que é objeto de trabalho paralelo de engenharia e redução de custo de máquina.

No terceiro capítulo são detalhados os procedimentos da análise de intersticiais em metais refratários, já que qualquer tentativa de comparação teórica e experimental depende da precisão com que são feitas as análises de composição.

No quarto capítulo é mostrado o sucesso da aplicação de

teorias científicas desenvolvidas em laboratório para amostras no estado sólido em ambientes limpos, para as condições reais de refino industrial de Nióbio por feixe eletrônico em estado líquido e na presença de várias impurezas. Constitui o fechamento da proposta inicial de se aplicar conceitos básicos a estruturas industriais.

No quinto capítulo são analisadas as alternativas industriais de como uma planta industrial deve ser dimensionada para que se consiga obter um produto de baixo custo e alta qualidade. As conclusões mostram que significativas modificações são necessárias na industrialização do Nióbio praticada até o presente trabalho.

CAPÍTULO I - PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS

1. Leis da Termodinâmica Clássica (1.1)

A primeira lei pode ser enunciada de modo conciso : "a energia de um sistema isolado é constante".

$$dU^* = dQ^* + dW^* \quad (1.1)$$

Sendo : Q^* - calor fornecido pelo sistema

W^* - trabalho feito no sistema

U^* - energia interna do sistema

A segunda lei é enunciada como : "a entropia de um sistema isolado tende a um máximo".

$$T dS^* \geq dQ^* \quad (1.2)$$

Usando a equação (1.1), temos :

$$dU^* - T dS^* \leq dW^*$$

Para um processo irreversível $d(U^* - TS^*) < dW^*$ e para temperatura e volumes constantes, temos que:

$$d(U^* - TS^*)_{T,v} < 0 \rightarrow dF^* < 0$$

A função termodinâmica $F^* = U^* - TS^*$ é chamada energia de Helmholtz ou energia livre. A tendência de a entropia tender a um máximo significa que a energia livre tende a um mínimo.

Se mantivermos T e p constantes, para um processo irreversível, então:

$$\left. \begin{array}{l} dF^* < dW^* \\ dW^* = -pdV \end{array} \right\} \rightarrow dF^* + pdV < 0 \rightarrow d(F^* + pV)_{T,p} < 0 \rightarrow dG^* < 0 \quad (1.3)$$

onde $G^* = F^* + pV$ é chamada energia ou entalpia livre de Gibbs.

Mais uma vez, a tendência a um máximo da entropia significa

a tendência a um mínimo da energia livre de Gibbs. Podemos resumir:

$$F^* = U^* - TS^* \quad \text{Energia Livre de Helmholtz}$$

$$H^* = U^* + pV \quad \text{Entalpia}$$

$$G^* = H^* - TS^* \quad \text{Entalpia ou Energia Livre de Gibbs}$$

Por razões técnicas, em química e metalurgia, usualmente estamos interessados em processos que ocorram à pressão constante, e não a volume constante. Por essa razão, a energia livre de Gibbs, G^* , tem um maior interesse em relação à energia livre F^* . Portanto, à temperatura e pressão constantes, de acordo com a equação (I.3), as reações químicas que ocorrerão espontaneamente serão aquelas cuja mudança na entalpia livre, $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ seja negativa, onde ΔS^* é o aumento de entropia causado pela reação e ΔH^* é o calor de reação à pressão constante, ou seja, a quantidade de calor absorvido pelo sistema quando a reação acontece. ($\Delta H^* = \Delta U^* + p\Delta V = \Delta Q^* + \Delta W^* + p\Delta V = \Delta Q^* - p\Delta V + p\Delta V = \Delta Q^*$).

Numa reação química, as mudanças de energia livre, entalpia e entropia são dadas por:

$$\Delta G^* = \sum G_P^* - \sum G_R^*$$

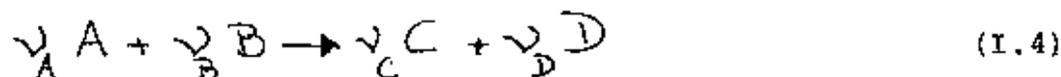
$$\Delta H^* = \sum H_P^* - \sum H_R^* \quad P, R \equiv \text{produtos, reagentes}$$

$$\Delta S^* = \sum S_P^* - \sum S_R^*$$

Reações para as quais ΔG^* é positivo têm a tendência de acontecerem na direção reversa ao de $\Delta G^* < 0$.

O estado de equilíbrio é caracterizado pelo fato de a reação ser reversível. Isso significa que a mudança de energia livre de Gibbs é zero ($\Delta G^* = 0$) e $\therefore \sum G_P^* = \sum G_R^*$.

Considere, por exemplo, a reação química :



num sistema a p e T constantes.

As substâncias que participam da reação acima sofrem mudança de volume (ΔV), de entropia (ΔS^*), de entalpia (ΔH^*) e assim por diante. Essas mudanças são dadas pelas quantidades molares. Se as substâncias que tomam parte numa reação estão em solução, devemos usar as quantidades molares parciais. A quantidade molar parcial de um componente A numa solução é a mudança que ocorre nessa determinada quantidade quando 1 mol desse componente é adicionado a uma quantidade de solução grande suficiente tal que sua composição não muda apreciavelmente (1.1)

Por exemplo, para a energia livre de Gibbs, aplicada à equação (I.4), temos :

$$\Delta G^* = \nu_C g_C^* + \nu_D g_D^* - \nu_A g_A^* - \nu_B g_B^*$$

$$\text{ou} \\ \Delta G^* = \sum_i \nu_i g_i^*$$

onde : $g_i^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial \nu_i} \right)_{p, T, \nu_j}$, ν_i = nº de moles do componente i
 ν_j = nº de moles dos outros componentes na solução

Os ν_i 's são positivos para os produtos e negativos para os reagentes.

Para o caso da energia livre de Gibbs, $g_i^* = \mu_i$ é chamado de potencial químico (+), portanto :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^*}{\partial \nu_i} \right)_{p, T, \nu_j} \quad \text{e} \quad \Delta G^* = \sum_i \nu_i \mu_i$$

(+) Se uma fase contendo uma substância em solução é posta em contato com outra na qual a substância tem potencial mais baixo, haverá uma transferência de massa da 1ª para a 2ª fase até que os potenciais se igualem. O potencial químico portanto tem a ver com o equilíbrio da distribuição, do mesmo modo que a temperatura, no equilíbrio térmico.

Analogamente se procede para as demais quantidades termodinâmicas.

Para a condição de equilíbrio químico, escrevemos então:

$$\Delta G^* = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (I.5)$$

2. Dependência do Potencial Químico com Temperatura e Pressão - Constantes de Equilíbrio

a) Para Substâncias Puras

Usando a relação $G^* = U^* - TS^* + PV$, para uma substância pura, temos:

$$\mu = u^* - Ts^* + pv \quad (I.6)$$

onde : u^* = energia molar, s^* = entropia molar, v = volume molar

De (I.6), temos:

$$d\mu = du^* - Tds^* - s^*dT + pdv + vdp \quad (I.7)$$

Aplicando (I.2) a (I.1) para substâncias puras sob condições de equilíbrio e sendo $dW^* = -pdv$, temos:

$$du^* = Tds^* - pdv \quad (I.8)$$

Substituindo (I.8) em (I.7), teremos:

$$d\mu = -s^*dT + vdp \quad (I.9)$$

Para $T = \text{constante} \rightarrow d\mu = vdp \quad (I.10)$

Integrando (I.10), temos:

$$\mu = \mu^0 + \int_{p=1}^p v dp' \quad (I.11)$$

onde μ^0 é o potencial químico de uma substância pura, na temperatura e na unidade de pressão escolhidas como padrão. No

caso, escolhemos como unidade de pressão 1 atmosfera. Se aplicarmos (I.11) a um mol de gás perfeito, $pV=RT$ teremos :

$$\mu = \mu^0 + RT \int_{p=1}^p \frac{dp'}{p'} \rightarrow \mu = \mu^0 + RT \ln p$$

ou para cada componente de uma mistura gasosa,

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i} \quad (I.12)$$

Para fases condensadas (líquida ou sólida), o valor numérico da integral (I.11) será desprezível, desde que as mudanças de pressão sejam limitadas entre zero e poucas atmosferas. O volume molar de um sólido ou líquido neste intervalo é praticamente independente da pressão^(1.1). Por exemplo : se o volume molar de um sólido é 20 cm³ para um valor de $p = 0,01$ atm à temperatura ambiente, teremos que o valor da integral será $-0,99 \times 20$ atm. cm³ que corresponde a aproximadamente $-0,5$ cal [$19,8$ atm. cm³ = $-19,8$ Kgf.cm = $-1,94$ N.m = $-1,94$ J $\approx -0,5$ cal]. Para um gás perfeito nas mesmas condições, teríamos que o valor da integral seria $-RT \ln 100 = \frac{62,36}{760} \times 300 \times 4,6 \frac{\text{atm.l}}{K} \times \approx -113$ atm.l = -113×10^3 Kgf.cm = $1,13 \times 10^3$ Kgf.m = $11,1 \times 10^3$ J = -2700 cal. Portanto, se as mudanças de pressão não excederem a poucas atmosferas, o potencial químico de uma substância líquida ou sólida pode ser igualado ao potencial químico a 1 atm. (μ^0), com boa aproximação, ou seja,

$$\mu = \mu^0 \quad (I.13)$$

Se somente gases ou substâncias puras condensadas tomam parte da reação, os valores de μ são dados por (I.12) e por (I.13) e obteremos no equilíbrio químico para (I.5) o valor :

$$\Delta G^* = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\sum_j \nu_j RT \ln p_j}_{\textcircled{2}} \quad (I.14)$$

O termo ① aplica-se para todas as substâncias da reação e o termo ② aplica-se somente para os gases que participam da reação. O termo ① é escrito ΔG^{0*} , que é a mudança da energia livre de Gibbs causada pela reação no caso especial em que todas as substâncias envolvidas estão no seu "estado padrão", ou seja,

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = \Delta G^{0*} \quad (I.15)$$

A quantidade $-\Delta G^{0*}$ é chamada "afinidade padrão" da reação.

Combinando (I.14) e (I.15), tem-se

$$\Delta G^* = \Delta G^{0*} + \sum_j RT \ln p_j^{\nu_j} \quad (I.16)$$

onde os ν 's são positivos para os produtos e negativos para os reagentes. Como no equilíbrio $\Delta G^* = 0$, temos:

$$\Delta G^{0*} = -RT \ln \prod_j p_j^{\nu_j} \quad (I.17)$$

Desde que ΔG^{0*} só varia com a temperatura e os μ^0 's são funções puras da temperatura, o lado direito da equação (I.17) deve ser constante para uma dada temperatura e é chamada de constante de equilíbrio ou de reação K_p , ou seja $K_p = \prod_j p_j^{\nu_j}$ e (I.17) fica,

$$\Delta G^{0*} = -RT \ln K_p \quad (I.18)$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^{0*}}{RT}} \quad (I.19)$$

que é a equação da Termodinâmica Química

Como $\Delta G^{0*} = \Delta H^{0*} - T\Delta S^{0*}$ e $\Delta H^{0*} = \Delta Q^{0*}$ para processos a pressão constante, segue que :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H^{0*}}{RT} + \frac{\Delta S^{0*}}{R}} = K_0^* e^{-\frac{\Delta Q^{0*}}{RT}} \quad (I.20)$$

que é a Lei de Arrhenius.

b) Soluções Ideais (1.1)

Até agora consideramos nos cálculos apresentados somente equilíbrios entre gases ideais e fases condensadas puras. Entretanto, em processos metalúrgicos, soluções metálicas de vários componentes ocorrem frequentemente.

No item anterior chegou-se à equação de equilíbrio para aquelas reações envolvendo substâncias puras condensadas e gases. Porém, se os participantes das reações envolvem substâncias que estão dissolvidas em meio líquido ou sólido o equilíbrio só pode ser calculado pelas equações desenvolvidas no item (a) se essas soluções forem ideais.

Numa solução ideal, a pressão de vapor de cada componente i é igual à sua fração molar x_i multiplicada pela sua pressão de vapor p_i^0 no estado puro, ou seja :

$$p_i = x_i p_i^0 \quad \text{Lei de Raoult} \quad (I.21)$$

onde x_i de um componente i numa mistura homogênea é a razão entre número de moles de i e o número total de moles na fase em questão.

Quando o equilíbrio é estabelecido entre a fase líquida (ou sólida) e o vapor, temos que os potenciais químicos da solução e do vapor são iguais:

$$\mu_i^{\text{solução}} = \mu_i^{\text{vapor}} \quad (I.22)$$

Se considerarmos o vapor como gás perfeito, a relação (I.12) é válida e (I.22) torna-se :

$$\mu_i^{sol.} = \mu_i^{vap.} (1 \text{ atm}) + RT \ln p_i \quad (\text{I.23})$$

onde p_i representa a pressão parcial de i na solução.

O potencial químico do vapor a 1 atm da substância i não pode ser indicada em (I.23) por μ_i^0 já que esse símbolo se refere ao potencial químico de uma substância pura condensada (vide equação I.11).

Substituindo (I.21) em (I.23), teremos :

$$\mu_i^{sol.} = \mu_i^{vap.} (1 \text{ atm}) + RT \ln p_i^0 + RT \ln x_i \quad (\text{I.24})$$

De acordo com (I.12) e (I.13), $\mu_i^{vap.} (1 \text{ atm}) + RT \ln p_i^0$ é o potencial químico μ_i do vapor saturado sobre a substância pura i , que é igual a $\mu_i^{0, sol.}$ da substância pura condensada. Portanto (I.24) fica :

$$\mu_i^{sol.} = \mu_i^{0, sol.} + RT \ln x_i \quad (\text{I.25})$$

onde $\mu_i^{0, sol.}$ se refere aqui à substância pura condensada e em (I.12) μ_i^0 se refere ao gás puro a 1 atm.

Se os participantes da reação incluem não somente gases e substâncias puras condensadas, mas também substâncias em solução ideal, substituindo (I.12) e (I.25) na condição de equilíbrio $\Delta G^* = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$, teremos :

$$\Delta G^* = \sum_i \nu_i [\mu_i + \mu_i^{sol.}] = 0$$

$$\Delta G^* = \sum_i \nu_i \left[\mu_i^0 + RT \ln p_i + \mu_i^{0, \text{sol.}} + RT \ln x_i \right] = 0$$

$$\Delta G^* = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + \sum_m \nu_m \mu_m^{0, \text{sol.}} + \sum_j \nu_j RT \ln p_j + \sum_k \nu_k RT \ln x_k = 0$$

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{gás}}^{0*} + \Delta G_{\text{sol.}}^{0*} + RT \ln \prod_{j,k} p_j^{\nu_j} x_k^{\nu_k} = 0$$

$$\Delta G^* = \Delta G^{0*} + RT \ln \prod_{j,k} p_j^{\nu_j} x_k^{\nu_k} = 0$$

onde $\Delta G^{0*} = \Delta G_{\text{gás}}^{0*} + \Delta G_{\text{sol.}}^{0*}$ é a entalpia livre padrão de todas as substâncias que participam da reação.

$$\therefore \boxed{\Delta G^{0*} = -RT \ln \prod_{j,k} p_j^{\nu_j} x_k^{\nu_k}} \quad (\text{I.26})$$

Nesse caso a constante de equilíbrio é:

$$\boxed{K_P = \prod_{j,k} p_j^{\nu_j} x_k^{\nu_k}} \quad (\text{I.27})$$

onde os ν_j, p_j se referem aos gases e os ν_k, x_k se referem às substâncias em solução ideal que participam da reação.

Se considerarmos uma solução ideal binária teremos :

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}, \quad x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}, \quad x_1 + x_2 = 1$$

A fig. 1.1 dá as pressões de vapor parciais p_1 e p_2 e a pressão de vapor total para uma solução ideal binária em função das frações molares. (1.1)

A seguir damos um exemplo de cálculo de K_P para uma solução ideal binária.

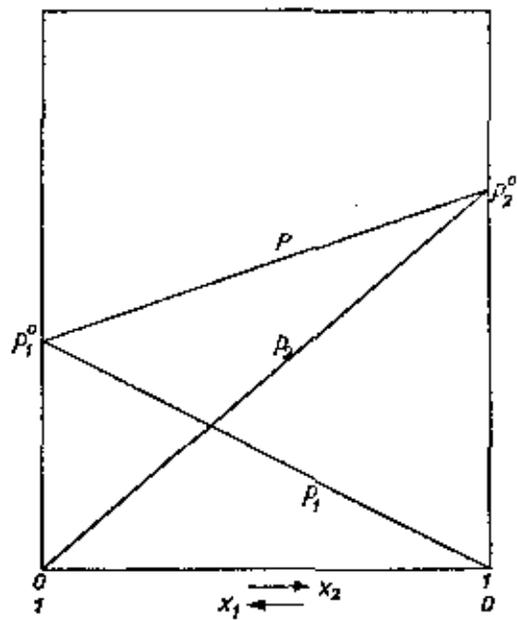
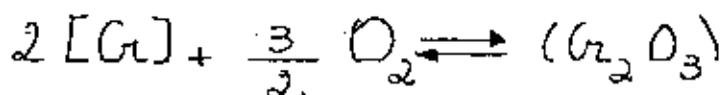


Fig. 1.1 - Pressões de Vapor Parciais e Total para uma Solução Binária Ideal (1.1)



onde os colchetes indicam que o Cr é um dos componentes de uma fase metálica homogênea e os parênteses indicam que o Cr_2O_3 é um dos componentes de uma fase de óxido homogênea. Admitindo ambas as soluções como ideais, teremos :

$$K_p = \frac{x'_{Cr_2O_3}}{x_{Cr} \cdot p_{O_2}^{3/2}} \quad \begin{array}{l} x' \equiv \text{fase de óxido} \\ x \equiv \text{fase metálica} \end{array}$$

c) Soluções não-ideais (1.1)

Para soluções não ideais, a equação (I.21) não é válida pois a razão p_i/p_i^0 não corresponde, em geral, à fração molar x_i do componente i na solução. A razão p_i/p_i^0 é chamada atividade da substância i na solução, ou seja :

$$p_i = a'_i p_i^0 \quad (I.28)$$

Portanto, de uma forma geral, a equação (I.25) fica :

$$\mu_i^{sol.} = \mu_i^{o, sol.} + RT \ln a'_i \quad (I.29)$$

A equação (I.26) fica :

$$\Delta G^{o+} = -RT \ln \prod_{j,k} p_j^{v_j} a'_k{}^{v_k} \quad (I.30)$$

e (I.27) fica :

$$K_p = \prod_{j,k} p_j^{v_j} a'_k{}^{v_k} \quad (I.31)$$

onde novamente os índices j se referem aos gases e os índices k se referem às substâncias em solução que participam da reação.

Pode-se relacionar a atividade com a fração molar do componente i na solução através da relação :

$$\boxed{a_i' = \gamma_i x_i} \quad (I.32)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do elemento i .

Portanto, a equação (I.29) fica :

$$\mu_i^{sol.} = \mu_i^{c, sol.} + 2T \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (I.33)$$

Para $\gamma_i = 1 \rightarrow a_i' = x_i$, e recuperamos o caso de uma solução ideal (equação I.25). Tal solução obedece a Lei de Raoult, como mencionado no item (b), na equação (I.21).

Além de satisfazer a lei de Raoult, uma solução é dita ideal quando não ocorrem mudanças de volume quando os componentes puros são misturados e o calor de formação da mistura é igual a zero. Para $\gamma_i \neq 1$, porém constante em um certo intervalo de concentração (geralmente ocorre em soluções diluídas), tem-se um desvio positivo ou negativo da Lei de Raoult, dependendo se γ_i for maior ou menor que 1. O valor constante de γ_i é chamado γ_i^o (1.2). Substituindo (I.32) em (I.28) teremos :

$$P_i = P_i^o \gamma_i^o x_i = K x_i \quad (I.34)$$

A equação (I.34) é a Lei de Henry, sendo $K \equiv$ constante de Henry.

A fig. 1.2 mostra um diagrama de pressões parciais dos componentes de um sistema binário com desvio positivo da Lei de Raoult: (1.2)

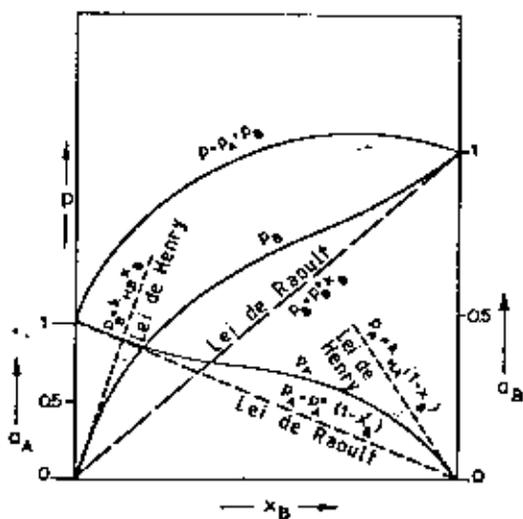


Fig. 1.2 - Diagrama de Pressões Parciais de um Sistema Binário com Desvio Positivo da Lei de Raoult (1.2)

Se a Lei de Raoult tivesse sido obedecida as pressões cairiam sobre as retas que caracterizam essa lei. As linhas de Henry são as tangentes à curva de atividade para x_A ou $x_B \rightarrow 0$. Observa-se também que γ_A e γ_B são constantes somente em intervalos muito pequenos de concentração. As curvas de pressão parcial também mostram que para altas concentrações a Lei de Raoult é obedecida ($\gamma=1$). Isso pode ser entendido se lembrarmos que um novo átomo do outro componente que está entrando no sistema se encontra circundado quase que totalmente por átomos idênticos a ele, portanto, não é esperada modificação na interação entre átomos (1.2).

d) Soluções diluídas (1.1)

Em muitos casos, trataremos com solubilidades extremamente baixas ($< 1\%$ at) e é conveniente definir a atividade do componente dissolvido, não em relação à substância no estado puro como referência mas sim a um estado de referência onde a atividade é igual à fração molar numa solução infinitamente diluída. Voltamos à definição de atividade no item (c), equação (1.28) $p_i = a_i' p_i^0$. Nesse caso, a atividade a_i' de uma substância i foi definida de tal modo que, para o estado puro da substância, a atividade tinha o valor 1, que era o mesmo valor da fração molar. Em outras palavras, estávamos dizendo que a substância pura havia sido escolhida como estado de referência.

Como dissemos no início desse item, para solubilidades baixas definem-se atividades que não tendem à igualdade com as frações molares quando nos aproximamos dos estados puros da substância. Ao invés disso, as atividades são iguais às frações molares nas soluções infinitamente diluídas, ou seja, para o 1º caso, $a_i' = x_i$ para $x_i \rightarrow 1$ (estado de referência é o da substância no estado puro) e no 2º caso $a_i' = x_i$ para $x_i \rightarrow 0$ (estado de referência para soluções infinitamente diluídas).

No estudo de soluções diluídas geralmente se dá um passo a mais, que é a escolha de uma solução contendo 1% at do componente i como estado de referência, para a qual a Lei de Henry ainda é válida ($p_i = Kx_i$). Com esse requisito, definimos a nova atividade como:

$$a_i'' = [\% \text{ at. } i]_{\text{dissolv.}} \text{ para } [\% \text{ at. } i]_{\text{dissolv.}} \rightarrow 0 \quad (\text{I.35})$$

A Lei de Henry pode ser escrita como :

$$p_i = K' [\% \text{ at. } i]_{\text{dissolv.}}$$

Para simplificar notações ao longo dos cálculos, tiraremos as linhas dos símbolos e escreveremos $[\% \text{ at. } i] \equiv c_i$. A Lei de Henry fica então :

$$p_i = K c_i, \text{ para } c_i \rightarrow 0 \quad (\text{I.36})$$

A atividade na equação (I.28) seria :

$$a_i = [\% \text{ at. } i]_{\text{dissolv.}} \equiv c_i = \frac{p_i}{p_i(1\%)}, \text{ para } [\% \text{ at. } i]_{\text{dissolv.}} \rightarrow 0 \quad (\text{I.37})$$

onde p_i (1%) se refere ao estado de referência escolhido (solução diluída 1% at. de i, Lei de Henry válida).

Dessa forma, o potencial químico da substância i na solução fica :

$$\mu_i^{\text{sol.}} = \mu_i(1\%) + RT \ln a_i \quad (\text{I.38})$$

onde μ_i (1%) é o potencial químico da substância i, na solução 1% at atômico de i, que obedece a Lei de Henry e ainda se comporta como solução infinitamente diluída.

Podemos ainda obter :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \prod_{j,k} p_j^{\nu_j} a_k^{\nu_k} \quad (I.39)$$

análogo à equação (I.30), onde ΔG° não é mais a soma algébrica exclusivamente das substâncias puras e gases a 1 atm, mas também inclui os μ 's das substâncias em soluções 1% que são assumidas se comportarem como infinitamente diluídas.

De acordo com (I.37), as atividades em (I.38) e (I.39) podem ser substituídas pelas porcentagens atômicas, desde que estas sejam baixas. Se as porcentagens são tão altas que já ocorrem desvios da Lei de Henry, podemos escrever :

$$a_i = f_i [\% \text{ at. } i]_{\text{dissolv.}} \quad (I.40)$$

que define o coeficiente de atividade f (fugacidade) para esse estado de referência e que dá uma medida de desvio da Lei de Henry, do mesmo modo que γ dá o desvio da Lei de Raoult.

Tendo em vista os diferentes estados de referência, pode ser necessário passar de um estado para outro. Abaixo seguem os cálculos para se efetuar essa passagem de um estado de referência para outro (1.1).

Seja a_1 a atividade com respeito ao estado de referência 1. De acordo com (I.29), tem-se :

$$\mu = \mu_1^{o, \text{sol.}} + RT \ln a_1 \quad (I.41)$$

onde μ_1 se refere ao potencial químico padrão no estado de referência 1.

A atividade a_2 da substância no estado de referência 2, é :

$$\mu = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 \quad (\text{I.42})$$

De (I.41) e (I.42) segue :

$$\mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2$$

$$\mu_2^\circ - \mu_1^\circ = RT \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{I.43})$$

O lado esquerdo de (I.43) é a mudança de entalpia livre que ocorre na transição de 1 mol da substância de um estado de referência para outro (ΔG°). Então :

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{I.44})$$

Como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, (I.44) fica :

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} = \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{I.45})$$

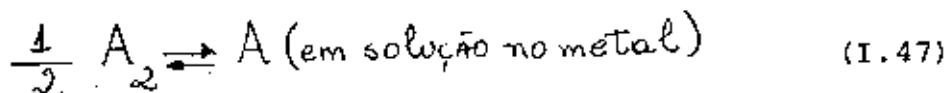
Na forma mais usual (I.45) é escrita como logaritmo na base 10 :

$$\log a_1 = \log a_2 + \frac{\Delta H^\circ}{2,303 RT} - \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} \quad (\text{I.46})$$

A equação (I.46) permite calcular a atividade de uma substância num estado de referência 2 conhecendo-se a atividade em 1 e as entalpias e entropias em ambos os estados.

3. Soluções de Gases em Metais ^(1.3)

Estado de equilíbrio entre soluções de átomos de H, N, ou O em metais sólidos ou líquidos e as moléculas gasosas de H₂, N₂ ou O₂ respectivamente, são descritos por reações do tipo :



Para simplificação de notação, as substâncias em solução serão denotadas como [A]_M.

Considerando a fase gasosa como ideal (como usualmente ocorre, a menos que $p \gg 1$ bar ou perto do ponto crítico do gás), e usando a condição de equilíbrio (I.5), teremos:

$$\frac{1}{2} \mu_{A_2} = \mu_{[A]_M}$$

Pelas equações (I.12) e (I.29), temos :

$$\frac{1}{2} (\mu_{A_2}^{\circ} + RT \ln p_{A_2}) = \mu_{[A]_M}^{\circ} + RT \ln a'_{[A]_M}$$

Rearranjando os termos da relação acima, tem-se :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu_{A_2}^{\circ} - \mu_{[A]_M}^{\circ} &= RT \ln a'_{[A]_M} - \frac{1}{2} RT \ln p_{A_2} \\ - \Delta G^{\circ*} &= RT \ln a'_{[A]_M} \cdot p_{A_2}^{-1/2} \end{aligned} \quad (I.48)$$

Mas, de acordo com (I.31), $K_p = a'_{[A]_M} \cdot p_{A_2}^{-1/2}$. Portanto, reescrevendo (I.48), teremos :

$$-\frac{\Delta G^{0*}}{RT} = \ln K_P \rightarrow K_P = \frac{a_{[A]}^i}{\sqrt{P_{A_2}}} = e^{-\frac{\Delta G^{0*}}{RT}} \quad (I.49)$$

Para soluções infinitamente diluídas, vale a relação $a_i = x_i$ para $x_i \rightarrow 0$ e podemos escrever (I.49) como :

$$K = \frac{x_{[A]}^i}{\sqrt{P_{A_2}}} \quad (I.50)$$

$$x_{[A]}^i = K \sqrt{P_{A_2}} \quad (I.51)$$

$$C_A = K \sqrt{P_{A_2}} \quad (I.52)$$

que é a chamada Lei de Sievert, onde a solubilidade de gases diatômicos em metais foi verificada experimentalmente ser sempre proporcional à raiz quadrada da pressão do gás em questão.

Voltando às equações (I.49), (I.50) e (I.51), escrevemos :

$$K = \frac{x_{[A]}^i}{\sqrt{P_{A_2}}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (I.53)$$

onde ΔG^0 já está se referindo ao estado de referência de soluções in

finitamente diluídas.

$$x_{[A]_M} = \sqrt{p_{A_2}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

OU

$$x_{[A]_M} = \sqrt{p_{A_2}} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (I.54)$$

que além da dependência da solubilidade com a pressão, dá também a dependência com a temperatura. Como estamos no limite de soluções infinitamente diluídas, podemos, novamente substituir $x_{[A]_M}$ pela concentração em % at, ou seja :

$$c_A \equiv [\% \text{ at. } A]_M = \sqrt{p_{A_2}} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (I.55)$$

(I.55) pode ainda ser escrita como :

$$\ln c_A = \frac{1}{2} \ln p_{A_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (I.56)$$

$$2,303 \log c_A = 2,303 \frac{1}{2} \log p_{A_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$\log c_A = \frac{1}{2} \log p_{A_2} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 R T} \quad (I.57)$$

Para $R = 1,989 \text{ cal/K}$, teremos :

$$\log c_A = \frac{1}{2} \log p_{A_2} + \frac{\Delta S^\circ}{4,575} - \frac{\Delta H^\circ}{4,575 T} \quad (I.58)$$

onde ΔS° é a entropia de solução e ΔH° é o calor de solução. Se ΔH° é positivo, a solubilidade do gás, para uma pressão constante, aumenta com a temperatura. Para ΔH° negativo, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura.

a) Condições de equilíbrio termodinâmico

Devido ao fato de os mecanismos de absorção de gases (por exemplo N_2 e O_2) em metais de transição apresentarem comportamento bem diferenciados quando as reações de absorção e degaseificação ocorrem simultaneamente, podem se estabelecer diferentes estados, dependendo de determinadas condições.

Na Tabela 1.I apresentamos algumas condições para alguns sistemas envolvendo metais do grupo VB e VIB (Nb e Ta, Mo e W respectivamente).

Mostra-se que os verdadeiros equilíbrios termodinâmicos entre a fase gasosa e as correspondentes soluções diluídas somente são estabelecidos se o mecanismo da reação de degaseificação for o reverso do mecanismo da reação de absorção e ambas as taxas de reação

Tabela 1.1 - Condições de Equilíbrio e Estados Estacionários (1.5)

ESTADO	CONDIÇÕES	SISTEMAS	REAÇÕES
Equilíbrios	Degaseificação Reverso da Absorção; Taxas Iguais	$\begin{array}{c} \text{N}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 - \text{Nb, Ta, Mo, W} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{l} (\text{N}_2)_{\alpha} \rightleftharpoons 2[\text{N}]_{\alpha} \\ (\text{H}_2)_{\alpha} \rightleftharpoons 2[\text{H}]_{\alpha} \\ (\text{CO})_{\alpha} \rightleftharpoons [\text{C}]_{\alpha} + [\text{O}]_{\alpha} \end{array}$
Estados Estacionários	Degaseificação Não-Reverso da Absorção; Taxas Iguais; Condensação de Óxidos	$\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Nb, Ta, Mo, W} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} (\text{O}_2) \longrightarrow 2[\text{O}]_{\alpha} \\ (\text{M}_x\text{O}_y)_{\alpha} \rightleftharpoons x\langle\text{M}\rangle + y[\text{O}]_{\alpha} \\ (\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow (\text{H}_2) + [\text{O}]_{\alpha} \\ (\text{M}_x\text{O}_y)_{\alpha} \rightleftharpoons x\langle\text{M}\rangle + y[\text{O}]_{\alpha} \end{array}$

forem iguais. No caso em que essa condição não ocorra, mas as taxas de reação forem iguais e os óxidos formados se condensam nas paredes frias do recipiente onde estão ocorrendo as reações, há o estabelecimento de estados estacionários (1.5).

A Tabela 1.II compila alguns resultados para equilíbrios e estados estacionários de soluções diluídas de metais refratários em várias atmosferas gasosas (1.6, 1.7).

As figuras 1.3a e 1.3b mostram isobáricas Txc para pressões de equilíbrios de N₂ em Nb e Ta, respectivamente. (1.6)

O tratamento feito até aqui é baseado no formalismo válido para soluções substitucionais ideais. Para soluções intersticiais, na verdade, além da entropia térmica, tem-se a entropia de posição dos átomos dissolvidos que é representada pela expressão (1.4)

$$S_{[A]_M}^P = -R \ln \left[\frac{N_A}{ZN_M - N_A} \right] \quad (I.59)$$

onde N_A é o número de sítios intersticiais ocupados, ZN_M é o número de sítios intersticiais disponíveis e Z é o número de sítios intersticiais na rede por átomo do metal. Nas redes cúbicas de corpo centrado Z = 3 para sítios octaédricos e Z = 6 para sítios tetraédricos.

Definindo-se $a'' = \frac{\theta}{1-\theta}$, onde $\theta = \frac{N_A}{ZN_M}$ e utilizando a equação (I.49), teremos :

$$\ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \sqrt{P_{A_2}} \right] = -\frac{\Delta G^{\circ''}}{RT} \quad (I.60)$$

Para soluções diluídas ($x_{[A]_M} < 0,01$, $a''_{[A]_M} \approx a_{[A]_M}/Z$ e a interrelação entre $\Delta G^{\circ''}$ e ΔG° é dada por :

$$\Delta G^{\circ''} = \Delta G^{\circ} + RT \ln Z \quad (I.60a)$$

Tabela 1.II - Resultados Experimentais para Equilíbrios e Estados Estacionários para alguns Metais Refratários (1.6,1.7)

GÁS	METAL	EQUILÍBRIO $c(\%At.)$, $p(Torr)$, $T(K)$	ΔG° (cal)
$\frac{1}{2} H_2$	Nb	$\log c_H = 1/2 \log p_{H_2} - 2,42 + 1740/T$	-8000+13,6 T
	Ta	$\log c_H = 1/2 \log p_{H_2} - 2,43 + 1740/T$	-8000+13,7 T
	Mo	$\log c_H = 1/2 \log p_{H_2} - 0,06 - 2120/T$	+9600+2,84 T
	W	$\log c_H = 1/2 \log p_{H_2} - 1,48 - 5250/T$	+24000+9,33T
$\frac{1}{2} N_2$	Nb	$\log c_N = 1/2 \log p_{N_2} - 3,1 + 9300/T$	-42500+16,8 T
	Ta	$\log c_N = 1/2 \log p_{N_2} - 2,6 + 9500/T$	-43500+14,4 T
	Mo	$\log c_N = 1/2 \log p_{N_2} - 0,52 - 4940/T$	-22600+5,03 T
	W	$\log c_N = 1/2 \log p_{N_2} - 0,04 - 10200/T$	+46700+2,75 T
	Re	$\log c_N = 1/2 \log p_{N_2} - 3,08 - 3500/T$	+16000+18,5 T
$\frac{1}{2} O_2$	Nb	$\log c_O = 1/2 \log p_{O_2} - 4,5 + 20200/T$	-92300+23,0 T
	Ta	$\log c_O = 1/2 \log p_{O_2} - 4,1 + 19500/T$	-89000+21,1 T
O	Nb	$\log c_O = \log p_O - 9,4 + 33400/T$	-152900+39,0T
	Ta	$\log c_O = \log p_O - 9,0 + 32700/T$	-149600+37,1T
CO	Nb	$\log c_C + \log c_O = \log p_{CO} - 6,2 + 14700/T$	-67000+33,5 T
	Ta	$\log c_C + \log c_O = \log p_{CO} - 5,1 + 14200/T$	-65000+28,3 T
CH ₄	Nb	$\log c_C = \log p_{CH_4} - 2 \log p_H + 12,21 - 5270/T$	+24100-34,4 T
	Ta	$\log c_C = \log p_{CH_4} - 2 \log p_H + 14,32 - 5030/T$	+23000-43,1 T
	Mo	$\log c_C = \log p_{CH_4} - 2 \log p_H + 12,38 - 10900/T$	+49900-34,2 T
	W	$\log c_C = \log p_{CH_4} - 2 \log p_H + 12,55 - 9460/T$	+43300-35,0 T
Estados Estacionários, $c(\%At.)$, $p(Torr)$, $T(K)$			
O ₂	Nb	$\log c_O = \log p_O - 3,35 + 16700/T$	($c_O < 2\%At.O$)
	Ta	$\log c_O = \log p_O - 2,69 + 15000/T$	($c_O < 0,4\%At.O$)
H ₂ O	Nb	$\log c_O = \log p_{H_2O} - 5,07 + 19600/T$	($c_O < 2\%At.O$)
	Ta	$\log c_O = \log p_{H_2O} - 1,87 + 12000/T$	($c_O < 0,4\%At.O$)

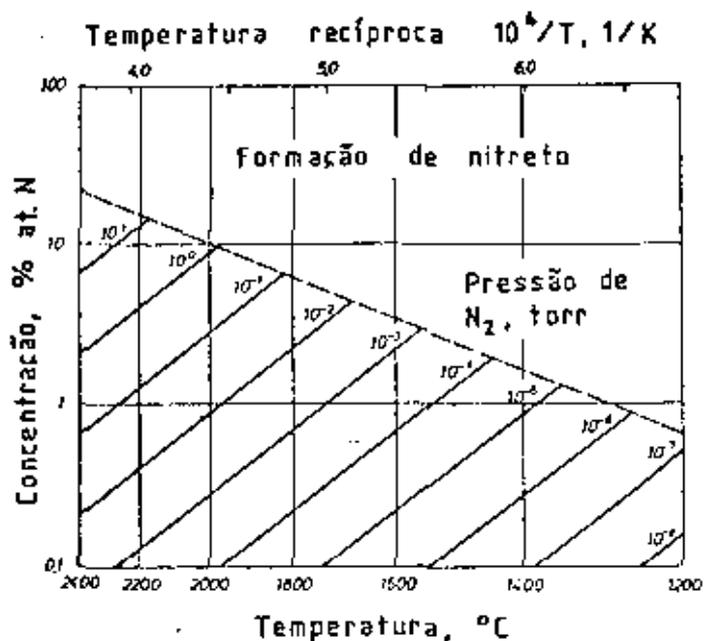


Fig. 1.3a - Isobáricas T x c para Nb - N_2 (1.6)

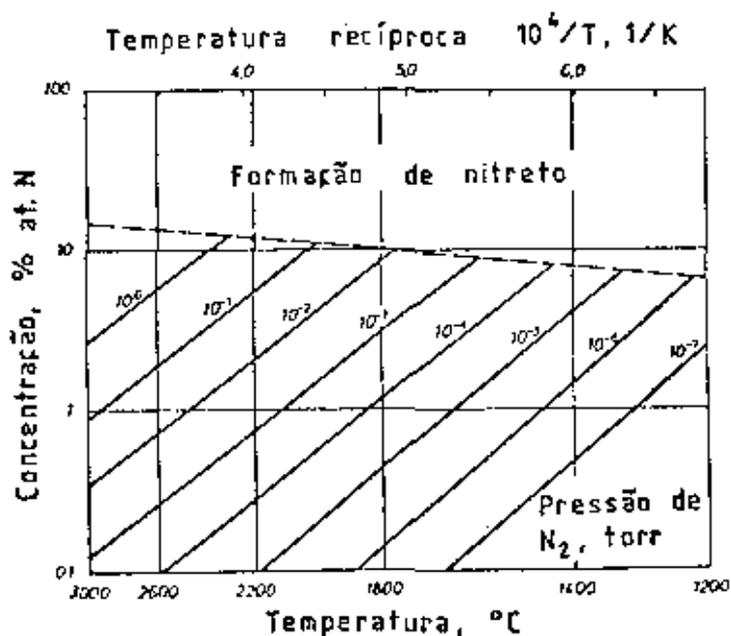


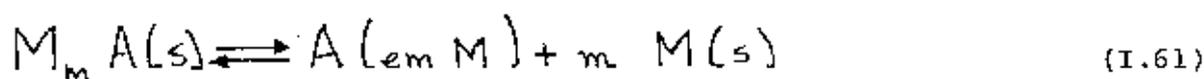
Fig. 1.3b - Isobáricas T x c para Ta - N_2 (1.6)

A introdução do termo $\left(\frac{0}{1-\theta}\right)$ ao invés da fração molar $x_{[A]}_M$ na expressão (I.59) tem a vantagem de que os desvios da equação (I.60) para altas concentrações representam desvios reais do comportamento de uma solução intersticial ideal, principalmente devido às interações entre os átomos dissolvidos.

Entretanto, nesse tipo de tratamento é necessário se conhecer exatamente a estrutura cristalina da rede hospedeira e também das posições intersticiais dos átomos dissolvidos, e essas informações frequentemente não são disponíveis. Os dados experimentais entretanto englobam os dois termos de (I.60a).

b) Solubilidade terminal ou limite (1.4)

Em sistemas onde há formação de compostos como hidretos, nitretos ou óxidos, a solubilidade limite dos átomos de gás na fase de solução ou na fase fundida é determinada pela estabilidade termoquímica desses compostos com respeito à fase de solução sólida. A reação que expressa essa condição é :



De acordo com (I.30) e (I.31) no estado de referência de soluções diluídas, temos :

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K_p = \ln \frac{a_{M(s)}^m \cdot a_{[A]}_M}{a_{M_m A(s)}}, \text{ sendo}$$

$$a_{M(s)}^m = 1 \quad \text{e} \quad a_{M_m A(s)} = 1 \quad (\text{substâncias puras})$$

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K_p = \ln a_{[A]}_M \rightarrow K_p = a_{[A]}_M = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Para soluções infinitivamente diluídas:

$$K = a_{[A]_M} = x_{[A]_M} = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (1.62)$$

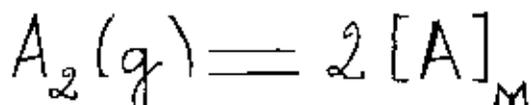
A equação (1.62) representa a dependência da solubilidade limite com a temperatura. A Tabela 1.III dá a solubilidade limite em altas temperaturas para alguns metais refratários^(1.6).

4. Mecanismos de Reação e Cinética

A fim de se obter um melhor entendimento das reações de absorção e degaseificação em altas temperaturas e baixas pressões de gases, apresentaremos nessa secção os mecanismos e as equações da cinética das interações metal-gás para os metais de transição:

a) Reações Reversíveis com Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio

Sob certas condições de pressão e temperatura, as reações de muitos metais com gases diatômicos (H_2, N_2, O_2) resultam em dissolução reversível dos átomos do gás A no metal, segundo a equação:



Isso ocorre para alguns sistemas metal-oxigênio, como por exemplo : Cu-O, Ag-O e Pd-O, para a maioria dos sistemas metal-hidrogênio: Pd-H, Nb-H, Ta-H, para muitos sistemas metal-nitrogênio: Fe-N, Nb-N, Ta-N, Mo-N, W-N^(1.4).

A fig. 1.4a mostra o mecanismo das interações metal - gás para as reações reversíveis citadas acima^(1.5).

A absorção do gás A_2 pode ser subdividida nos seguintes passos parciais:^(1.3)

Tabela 1.III - Solubilidade Limite em Altas Temperaturas
para Alguns Metais Refratários (1.6)

GÁS	METAL	Solubilidade Terminal a Alta Temperatura c (%At.), T(K)	ΔG° (cal)
C	Nb	$\log c_C = 3,65 - 7600/T$	$+34800 - 7,53T$
	Ta	$\log c_C = 2,78 - 5650/T$	$+25800 - 3,5 T$
	Mo	$\log c_C = 3,7 - 9070/T$	$+41500 - 7,8 T$
	W	$\log c_C = 2,03 - 6510/T$	$+29800 - 0,14T$
	Re	$\log c_C = 2,72 - 5510/T$	$+25200 - 3,3 T$
N	Nb	$\log c_N = 3,17 - 4920/T$	$+22500 - 5,35T$
	Ta	$\log c_N = 1,52 - 1140/T$	$+ 5200 + 2,2 T$
	Mo	$\log c_N = 3,49 - 7910/T$	$+36200 - 6,8 T$
O	Nb	$\log c_O = 1,67 - 1680/T$	$+7700 + 1,5 T$
	Ta	$\log c_O = 1,61 - 1530/T$	$+7000 + 1,8 T$
	Mo	$\log c_O = 1,79 - 4870/T$	$+22300 + 8,65T$

TRANSPARENCIA - MECANISMO DE INTERAÇÃO METAL-GÁS PARA SISTEMAS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

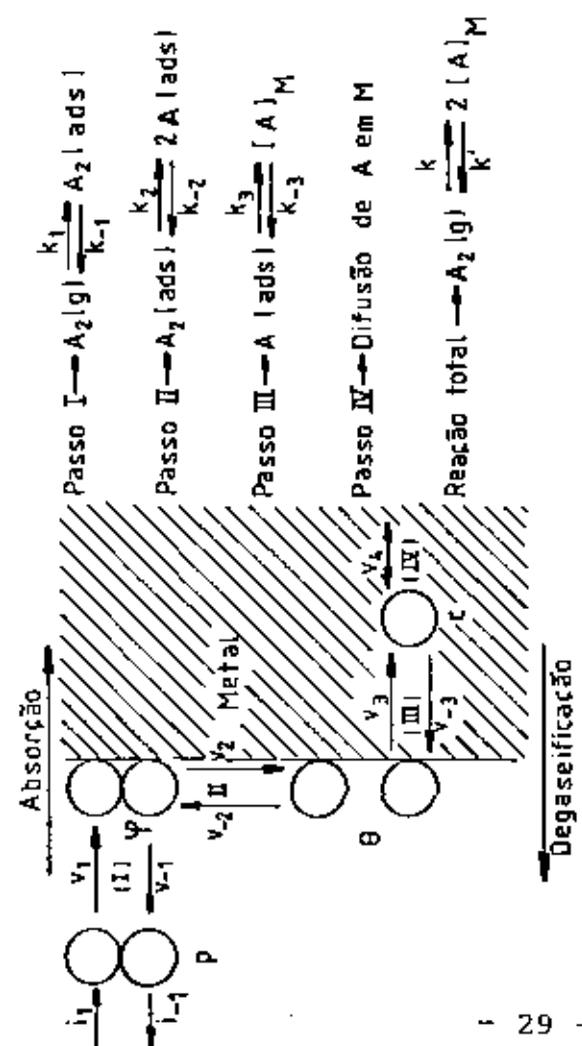


Fig. 1.4a

(a) Mecanismo de absorção e degaseificação para sistemas reversíveis.

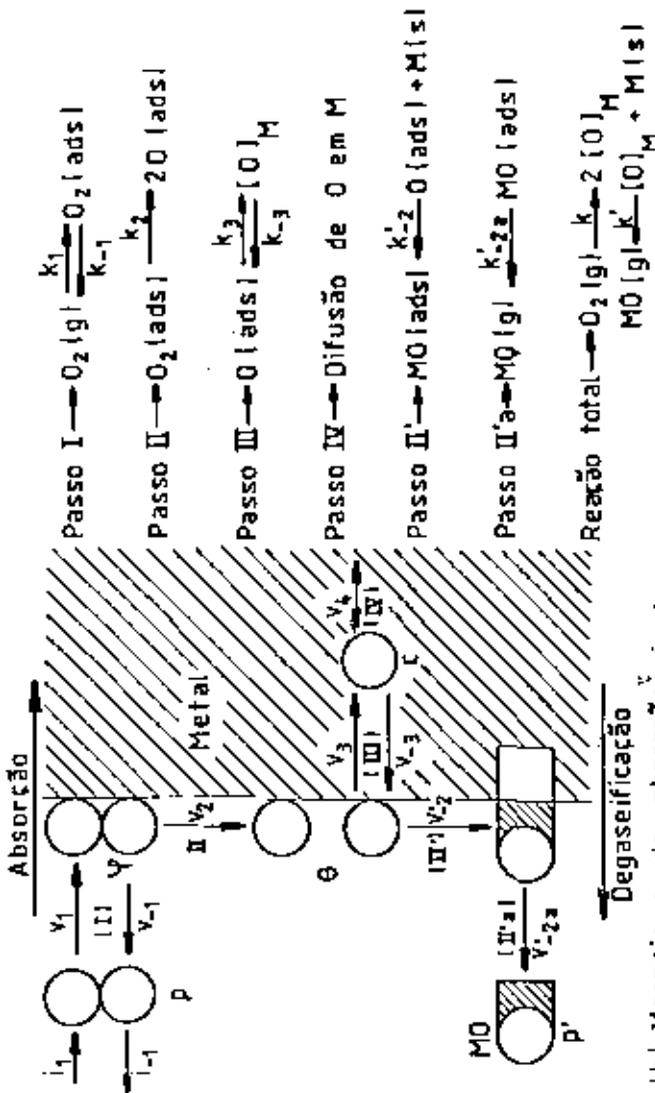


Fig. 1.4b

(b) Mecanismo de absorção e degaseificação para sistema irreversíveis.

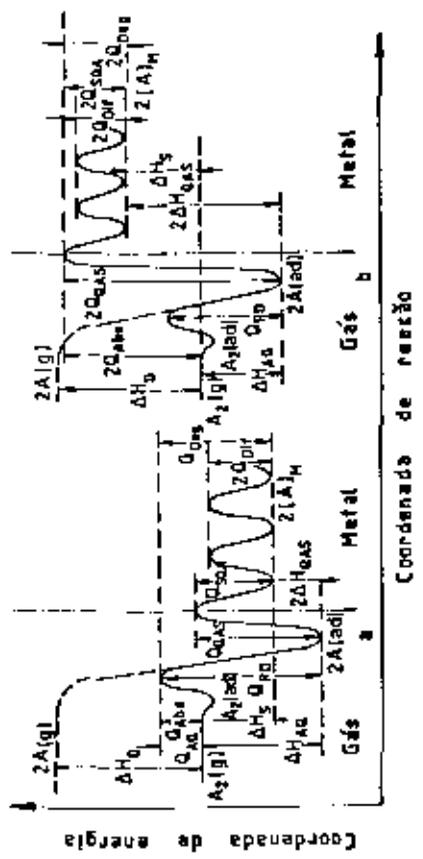


Fig. 1.5a DIAGRAMA DE ENERGIA P/ SISTEMAS REVERSÍVEIS P/ GASES DIATÔMICOS: (a) $\Delta H_5 < 0$ (Nb, Ta); (b) $\Delta H_5 > 0$ (Mo, W)

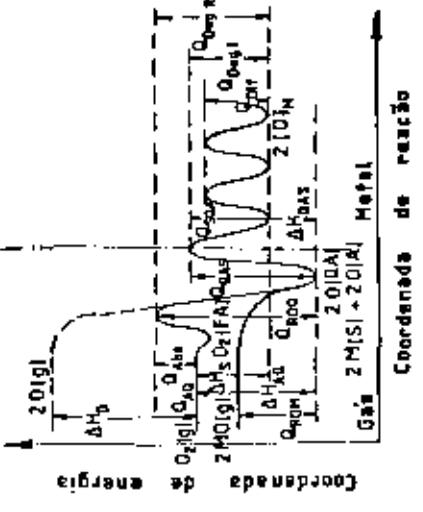
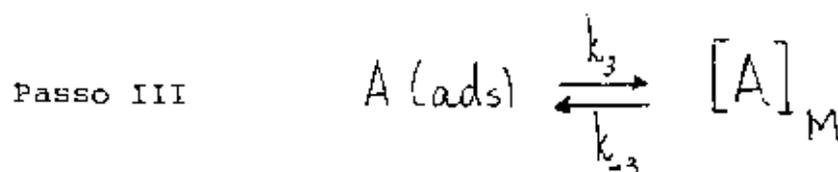
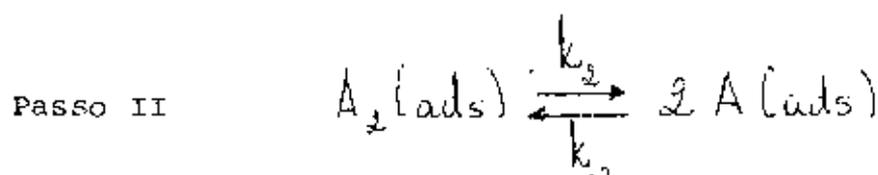
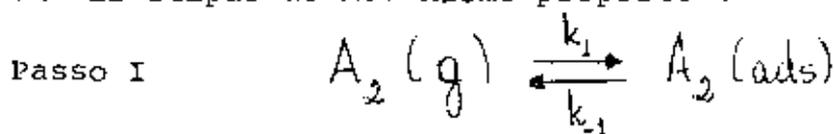


Fig. 1.5b DIAGRAMA DE ENERGIA P/ SISTEMAS IRREVERSÍVEIS P/ OXIGÊNIO, FORMANDO MONÓXIDO NA DEGASEIFICAÇÃO

- I - Transporte das moléculas de gás para a superfície do metal, seguido por uma absorção fraca (adsorção física).
- II - Dissociação das moléculas de gás na superfície do metal e uma forte adsorção dos átomos de gás (adsorção química).
- III - Transferência dos átomos ou íons através da superfície do metal.
- IV - Difusão dos átomos ou íons na rede metálica.

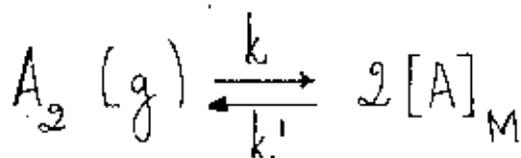
Na degaseificação, os mesmos passos ocorrem na sequência inversa.

De acordo com a Fig. 1.4a damos abaixo as reações envolvidas nas várias etapas do mecanismo proposto : (1.3)



Passo IV - Difusão em A (em M)

A reação total fica :



As condições energéticas dos mecanismos descritos acima são ilustrados nos esquemas das figuras 1.5a e 1.5b para sistemas com ΔH° (calor de solução) altamente negativo (por exemplo: Nb-N, Ta-N) e para sistemas com ΔH° altamente positivo (por exemplo: Mo-N e W-N), respectivamente, onde a energia de um mol de A_2 (ou dois átomos-grama de A) é indicada em função da distância das moléculas ou átomos da superfície do metal (1.3).

Durante a dissolução do gás, as moléculas passam primeiramente por um poço de potencial menor referente à adsorção física das moléculas e alcançam o estado ativado para dissociação em átomos A. Os átomos são então adsorvidos quimicamente, penetram na superfície metálica e se difundem no volume do metal. Referente às figuras 1.5a e 1.5b temos que ΔH_D = energia de dissociação ; ΔH_{AQ} = calor de adsorção química; ΔH_S = calor de solução; ΔH_{QAS} = calor de segregação; Q_{AQ} = energia de ativação da adsorção química dissociativa; Q_{QAS} ou Q_{SQA} = energia de ativação de transferência através da superfície metálica; $Q_{dif.}$ = energia de ativação de difusão ; Q_{abs} e $Q_{deg.}$ = energias de ativação observadas experimentalmente para absorção e degaseificação, respectivamente.

b) Leis da Taxa de Reação para Sistemas Reversíveis

Vamos agora estabelecer as leis das taxas de reação que governam a absorção e degaseificação desses sistemas metal-gás, montando um sistema de equações diferenciais para cada passo parcial descrito anteriormente. Esse sistema de equações permitirá que encontremos a concentração de gás no metal como função da pressão do gás, do tempo e da temperatura.

Baseados na Fig. 1.4a e na equação de continuidade, podemos escrever : (1.3, 1.8)

$$a \frac{dp}{dt} = i_1 - i_{-1} + v_{-1} - v_1 \quad (I.64)$$

onde :

$$v_1 = k_1 p (1 - \psi) \quad e \quad v_{-1} = k_{-1} \psi \quad (I.65)$$

$$b \frac{d\psi}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_{-2} - v_2 \quad (I.66)$$

$$\text{onde : } v_2 = k_2 \psi (1-\theta)^2 \quad \text{e} \quad v_{-2} = k_{-2} \theta^2 (1-\psi) \quad (\text{I.67})$$

$$\alpha \frac{d\theta}{dt} = v_2 - v_{-2} + v_{-3} - v_3 \quad (\text{I.68})$$

$$\text{onde : } v_3 = k_3 \theta (1-c) \quad \text{e} \quad v_{-3} = k_{-3} c (1-\theta) \quad (\text{I.69})$$

$$\beta \frac{dc}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \quad (\text{I.70})$$

$$\text{onde : } v_4 = -D \nabla c \quad (\text{I.71})$$

Os v_i são as taxas de reação do passo i medidas em $\frac{n^\circ \text{ atom.}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$; os k_i são as correspondentes constantes das taxas de reação; a, b, α, β são constantes que ajustam a dimensão das equações. Assim sendo, i_1 e i_{-1} denotam a entrada ou saída de gás respectivamente; v_1 e v_{-1} a taxa de reação das moléculas de gás para a superfície do metal com adsorção física e vice-versa; v_2 e v_{-2} , a taxa de reação das moléculas fisicamente adsorvidas para o estado de átomos quimicamente adsorvidos e vice-versa; v_3 e v_{-3} , a taxa de reação dos átomos quimicamente adsorvidos para o interior do metal e vice-versa; v_4 a taxa de reação de difusão de átomos no metal; p é a pressão do gás A_2 em torr, ψ é a densidade superficial das moléculas A_2 fisicamente absorvidas, medida em $\frac{n^\circ \text{ átomos}}{\text{cm}^2}$, θ é o grau de recobrimento dos átomos de gás A quimicamente adsorvidos (adimensional) e c é a concentração volumétrica de A (em M) em $\frac{n^\circ \text{ átomos}}{\text{cm}^3}$ ^(1.3). As derivadas temporais $\frac{dp}{dt}$, $\frac{d\psi}{dt}$, $\frac{d\theta}{dt}$ e $\frac{dc}{dt}$ dão a mudança nas concentrações dos reagentes, dos produtos intermediários e dos produtos finais em função dos v_i dos passos elementares.

Justificam-se as expressões (I.65), (I.67), (I.69) e (I.71), pelas seguintes razões:

1. A taxa de reação de adsorção física v_1 é proporcional à pressão p do gás e à densidade de sítios vazios $(1-\psi)$ na superfície do metal. Do mesmo modo, a taxa de reação de degaseificação v_{-1} é

proporcional à densidade Ψ dos sítios ocupados pelas moléculas de gás fisicamente adsorvidas, de acordo com a Teoria de Langmuir.^(1.9)

2. A taxa de reação de adsorção química v_2 é proporcional à densidade de moléculas fisicamente adsorvidas Ψ e à fração livre de sítios para dois átomos a serem adsorvidos quimicamente $(1-\theta).(1-\theta)$. Do mesmo modo, a taxa de reação de degaseificação dos átomos quimicamente adsorvidos v_{-2} é proporcional ao recobrimento de dois átomos quimicamente adsorvidos θ, θ e proporcional à densidade de sítios vazios das moléculas fisicamente adsorvidas $(1-\Psi)$.

3. A taxa de reação de penetração do átomo do gás através da superfície do metal v_3 é proporcional ao recobrimento θ de um átomo de gás quimicamente adsorvido e é proporcional ao vazio na concentração de átomos no metal $(1-c)$. Do mesmo modo a taxa de reação de saída de átomos de gás do metal v_{-3} é proporcional à concentração de átomos de gás no metal (c) e é proporcional à fração livre de sítios para os átomos de gás quimicamente adsorvidos $(1-\theta)$.

4. A difusão de átomos de gás no metal é proporcional ao gradiente V_c da concentração volumétrica de átomos de gás no metal.

A fim de se resolver o sistema de equações diferenciais, as seguintes aproximações são feitas^(1.3,1.8): 1) $\Psi \ll 1$, já que a adsorção física é significativa em temperaturas muito baixas onde o tempo de vida de uma molécula adsorvida na superfície é suficientemente longo. Como estamos tratando de processos em altas temperaturas, a aproximação feita procede; 2) $\theta \ll 1$ tendo em vista que $\Psi \ll 1$, associado ao fato de estarmos trabalhando em alta temperatura, o que favorece ou à difusão do átomo de gás no metal ou à "deadsorção" de volta ao estado fisicamente adsorvido. Em baixas temperaturas, a condição acima não seria satisfeita; 3) Assumem-se

estados estacionários com respeito a Ψ e θ ($\dot{\Psi}, \dot{\theta} = 0$) que se justifica para baixas concentrações, ligadas às aproximações 1 e 2; 4) Em geral, uma das etapas é a determinante do processo, ou seja, essa etapa não afeta os outros passos que estão ocorrendo e nem é afetada por eles; 5) $p = \text{constante}$; 6) Estamos trabalhando na região de soluções diluídas.

Com as aproximações feitas, as taxas de reação em (I.65), (I.67), (I.69) e (I.71) ficam :

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k_1 p \\ v_{-1} &= k_{-1} \Psi \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.72})$$

$$\left. \begin{aligned} v_2 &= k_2 \Psi \\ v_{-2} &= k_{-2} \theta^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.73})$$

$$\left. \begin{aligned} v_3 &= k_3 \theta (1-c) \\ v_{-3} &= k_{-3} c \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.74})$$

$$v_4 = -D \nabla c \quad (\text{I.75})$$

e as derivadas temporais (I.64), (I.66), (I.68) e (I.70) ficam :

$$a \frac{dp}{dt} = 0 \quad (p = \text{conste}) \rightarrow i_1 - i_{-1} + v_{-1} - v_1 = 0 \quad (\text{I.76})$$

$$b \frac{d\Psi}{dt} = 0 \quad (\dot{\Psi} = 0) \rightarrow v_1 - v_{-1} + v_{-2} - v_2 = 0 \quad (\text{I.77})$$

$$c \frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (\dot{\theta} = 0) \rightarrow v_2 - v_{-2} + v_{-3} - v_3 = 0 \quad (\text{I.78})$$

$$p \frac{dc}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \quad (\text{I.79})$$

Para efeito de simplificação de notação, definiremos os k'_i s

do grupo de reações (I.63) como (1.3):

$$K_{\text{I}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad K_{\text{II}} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad K_{\text{III}} = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

A constante de reação total K para as reações (I.63) é dada por :

$$K = \frac{k}{k'} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{(\Delta G^\circ_{\text{I}} + \Delta G^\circ_{\text{II}} + 2\Delta G^\circ_{\text{III}})}{RT}}$$

$$\therefore K = K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}} \cdot K_{\text{III}}^2$$

de acordo com as definições feitas acima.

A seguir deduziremos as leis das taxas de reação e a concentração final do gás no metal para cada um dos passos determinantes possíveis no modelo de interação proposto na Figura 1.4a. (1.3, 1.8.1.10, 1.11)

b.1) Suponha v_2 o passo determinante, ou seja, a dissociação da molécula seguida de absorção química dos átomos.

Da relação (I.76), com $p = \text{constante}$, temos :

$$a \frac{dp}{dt} = 0 = i_1 - i_{-1} + v_{-1} - v_1$$

Como $i_1 \approx i_{-1}$ pois o passo determinante é o da dissociação, conclui-se que $v_1 \approx v_{-1}$. Substituindo v_1 e v_{-1} pelas aproximações dadas em (I.72) teremos:

$$k_1 p \approx k_{-1} \Psi \rightarrow \boxed{p \approx \frac{k_{-1}}{k_1} \Psi} \quad (\text{I.80})$$

De (I.77), temos :

$$b \frac{d\psi}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} + v_{-2} - v_2 \rightarrow v_1 - v_{-1} \cong v_2 - v_{-2} \quad (I.81)$$

Como $v_1 \cong v_{-1}$, segue que $v_2 \cong v_{-2}$, e de acordo com (I.73), tem-se que :

$$k_2 \psi \cong k_{-2} \theta^2 \rightarrow \boxed{\psi \cong \frac{k_{-2}}{k_2} \theta^2} \quad (I.82)$$

De (I.78), temos :

$$\alpha \frac{d\theta}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} + v_{-3} - v_3 \rightarrow v_2 - v_{-2} \cong v_3 - v_{-3} \quad (I.83)$$

Como $v_2 \cong v_{-2}$, segue que $v_3 \cong v_{-3}$ e de acordo com (I.74), tem-se :

$$k_3 \theta (1-c) \cong k_{-3} c$$

$$k_3 \theta - k_3 \theta c \cong k_{-3} c \quad (I.84)$$

Em (I.84) o termo $k_3 \theta c$ pode ser desprezado em relação aos outros termos, tendo em vista que $c < 1$ (soluções diluídas). Por exemplo, $c_{\max} [N]_{NB} \sim 0,33\%$ at $= 0,05\%$ peso. Assim, (I.84) fica :

$$k_3 \theta \cong k_{-3} c \rightarrow \boxed{\theta \cong \frac{k_{-3}}{k_3} c} \quad \text{equação de segregação} \quad (I.85)$$

A equação (I.79) fica :

$$\beta \frac{dc}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4$$

Tendo em vista que o passo determinante é a dissociação das moléculas e a adsorção química, a variação da concentração $v_c \approx 0$, ou seja, $v_4 \approx 0$. De acordo com (I.83), segue que :

$$\beta \frac{dc}{dt} = v_2 - v_{-2}$$

Sendo v dada por $\frac{n^\circ \text{ de átomos}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ e c por $\frac{n^\circ \text{ de átomos}}{\text{cm}^3}$, conclui-se que $\beta = \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2}$, isto é, volume/superfície.

Usando as aproximações (I.73), teremos :

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 \Psi - k_{-2} \theta^2 \quad (\text{I.86})$$

Usando os valores aproximados de θ e Ψ das relações (I.80) e (I.85) em (I.86), teremos :

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} p - k_{-2} \left(\frac{k_{-3}}{k_3} \right)^2 c^2 \quad (\text{I.87})$$

ou

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 K_I p - \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} c^2 \quad (\text{I.88})$$

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 K_I p \left(1 - \frac{k_{-2} c^2}{k_2 K_I K_{III}^2 p} \right)$$

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 K_I p \left(1 - \frac{c^2}{K \cdot p} \right) \quad (\text{I.89})$$

No equilíbrio termodinâmico $\frac{dc}{dt} = 0$ e para $p = \text{constante}$ t_i ramos a Lei de Sievert, pois :

$$1 - \frac{c_e^2}{K \cdot p} = 0 \quad \therefore \quad c_e^2 = K \cdot p \quad \text{e} \quad c_e = \sqrt{K \cdot p} \quad (\text{I.90})$$

Portanto, (I.88) fica :

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 K_I \frac{c_e^2}{K} - \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} c^2$$

Simplificando as constantes, temos :

$$\boxed{v_{\text{abs.}} = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} (c_e^2 - c^2)} \quad (\text{I.91})$$

que é a taxa de reação de absorção quando v_2 é o passo determinante.

Para a degaseificação $c_e \cong 0$ e a equação (I.91) fica :

$$\boxed{v_{\text{deg.}} = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = - \frac{k_{-2} c^2}{K_{III}^2}} \quad (\text{I.92})$$

que é a taxa de reação de degaseificação quando v_{-2} é o passo determinante.

Integrando (I.91), tem-se a concentração em função do tempo, para absorção, ou seja :

$$\frac{dc'}{dt'} = \frac{F}{V} \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} (c_e^2 - c^2) = k c_e^2 \left[1 - \left(\frac{c'}{c_e} \right)^2 \right] \quad \text{onde} \quad k = \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} \cdot \frac{F}{V}$$

$$\frac{1}{c_e} \frac{dc'}{dt'} = k c_e \left[1 - \left(\frac{c'}{c_e} \right)^2 \right]$$

$$\int_{c_0}^c \frac{d\left(\frac{c'}{c_e}\right)}{\left[1 - \left(\frac{c'}{c_e}\right)^2 \right]} = \int_0^t k c_e dt'$$

onde c_0 é a concentração para $t = 0$.

Lembrando que $\int \frac{dx}{a^2 - x^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arc} \tanh \frac{x}{a} = \frac{1}{2a} \ln \frac{a+x}{a-x}$ (I.93), temos :

$$\left[\frac{1}{2} \ln \frac{\left(1 + \frac{c'}{c_e} \right)}{\left(1 - \frac{c'}{c_e} \right)} \right]_{c_0}^c = k c_e t$$

$$\ln \left(\frac{c_e + c}{c_e - c} \right) - \ln \left(\frac{c_e + c_0}{c_e - c_0} \right) = 2 k c_e t$$

Para $c_0 = 0$, e usando (I.90), tem-se :

$$\boxed{\ln \frac{c_e + c}{c_e - c} = 2 k \sqrt{K.p} t}$$

(I.94)

ou ainda usando (I.93), tem-se :

$$\frac{1}{2c_e} \cdot c_e \ln \frac{c_e + c}{c_e - c} = c_e \rightarrow \frac{1}{c_e} \operatorname{arctanh} \frac{c}{c_e} = k \sqrt{k_p} t$$

$$\boxed{\frac{c}{c_e} = \operatorname{tanh} [k \sqrt{k_p} t]} \quad (\text{I.95})$$

que dá a dependência $c = c(p, t)$ quando v_2 é o passo determinante. A dependência $c = c(p, T, t)$ é obtida através de (I.94) fazendo $2k\sqrt{k_p} = k^*$.

$$\therefore \ln \frac{c_e + c}{c_e - c} = k^* \sqrt{p} t$$

e usando a dependência de k^* com T , de acordo com a Lei de Arrhenius, temos:

$$\boxed{\ln \left(\frac{c_e + c}{c_e - c} \right) = k_o^* \sqrt{p} e^{-Q_{\text{abs}}/RT} \cdot t} \quad (\text{I.96})$$

ou na forma de (I.95), tem-se, para $k^{*1} = k^*/2$

$$\boxed{\frac{c}{c_e} = \operatorname{tanh} \left[k_o^{*1} \sqrt{p} e^{-Q_{\text{abs}}/RT} \cdot t \right]} \quad (\text{I.97})$$

que dá a dependência $c = c(p, t, T)$ quando v_2 é o passo determi -

nante.

Seguem a lei de taxa de absorção (I.91) os metais do grupo VB (Nb, Ta) com N_2 . Nota-se por (I.88) que a taxa de absorção v é proporcional à pressão do gás. A fig.1.6 mostra isobáricas $c \times t$ no sistema Ta-N (1.3).

Integrando a equação (I.92), teremos para a degaseificação:

$$\frac{dc'}{dt'} = -\frac{F}{V} \frac{k_2}{K_{III}^2} c'^2 = -k c'^2, \text{ onde } k = \frac{F}{V} \frac{k_2}{K_{III}^2}$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc'}{c'^2} = -\int_0^t k dt' \rightarrow \left[-\frac{1}{c'} \right]_{c_0}^c = -kt$$

$$-\frac{1}{c} + \frac{1}{c_0} = -kt \rightarrow \frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + kc_0 t} \rightarrow$$

$$\boxed{\frac{c_0}{c} = 1 + \frac{F}{M} k^* c_0 t}$$

onde F = superfície da amostra, M = massa da amostra e $k^* = \rho \frac{k_2}{K_{III}^2}$,
 ρ = densidade da amostra.

Com a dependência de k^* com T segundo a lei de Arrhenius, temos :

$$\boxed{\frac{c_0}{c} = 1 + \frac{F}{M} c_0 k_0^* e^{-Q_{abs}/RT} t} \quad (I.92)$$

que dá a dependência de $c = (t, T)$ quando v_{-2} é o passo determinante.

Seguem a lei de taxa de degaseificação (I.92) os metais do grupo VB (Nb, Ta) com N_2 . Nota-se por (I.92) que a taxa de degasei

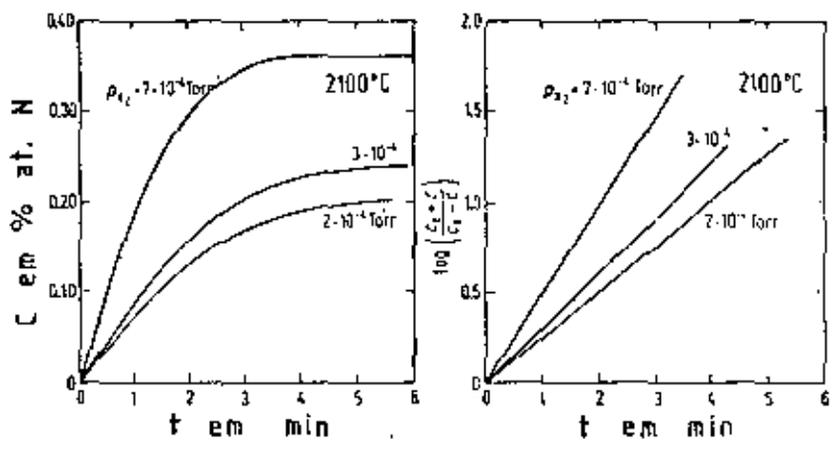


Fig. 1.6 - Isobáricas de absorção c x t no sistema Ta-N (1.3)

ficção v é proporcional ao quadrado da concentração c de átomos no metal.

A Fig. 1.7 mostra isotermas de concentração x tempo para degaseificação do sistema Nb-N^(1.3).

b.2) Suponha v_3 , o passo determinante, ou seja, a penetração dos átomos na superfície.

De (I.76), com $p = \text{constante}$, temos:

$$a \frac{dp}{dt} = 0 = i_1 - i_{-1} + v_{-1} - v_1 = 0$$

Substituindo v_1 e v_{-1} pelas reações aproximadas (I.72) e tendo em vista que $i_1 = i_{-1}$, tem-se:

$$\boxed{\psi \cong \frac{k_1}{k_{-1}} p} \quad (\text{I.99})$$

De (I.77) temos:

$$b \frac{dp}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} + v_{-2} - v_2 \rightarrow v_1 - v_{-1} \cong v_2 - v_{-2} \quad (\text{I.100})$$

e como $v_1 \cong v_{-1}$, podemos dizer que $v_2 \cong v_{-2}$.

Substituindo todas as relações aproximadas (I.73) em (I.100), temos:

$$k_2 \psi \cong k_{-2} \theta^2 \rightarrow \boxed{\theta^2 \cong \frac{k_2}{k_{-2}} \psi} \quad (\text{I.101})$$

De (I.79) com as aproximações (I.74), temos:

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 = k_3 \theta (1-c) - k_{-3} c - v_4$$

Dentro do conceito básico de soluções diluídas, despreza-se c com

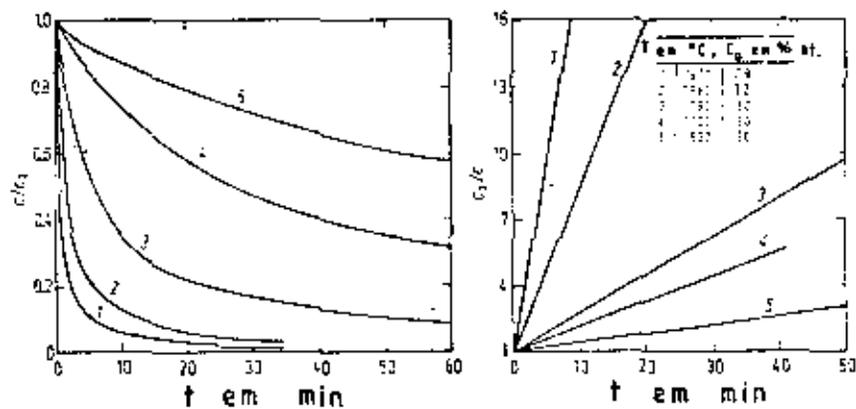


Fig. 1.7 - Isothermas de Degaseificação $c \times t$ no Sistema Nb-N^(1.3)

parada com a unidade, bem como v_3 a v_4 . Então, tem-se :

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \theta - \frac{k_3}{-3} c \quad (\text{I.102})$$

Substituindo (I.99) e (I.101) em (I.102), temos :

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_2}{k_{-2}}} \sqrt{\psi} - \frac{k_3}{-3} c$$

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_2}{k_{-2}}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \sqrt{p} - \frac{k_3}{-3} c \quad (\text{I.103})$$

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p} - \frac{k_3}{-3} c$$

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p} \left(1 - \frac{k_3 c}{k_3 \sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p}} \right)$$

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p} \left(1 - \frac{c}{\sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p}} \right)$$

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p} \left(1 - \frac{c}{\sqrt{K \cdot p}} \right) \quad (\text{I.104})$$

De acordo com (I.90), (I.104) fica :

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p} \left(1 - \frac{c}{c_e} \right)$$

$$= \frac{\sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p}}{c_e} (c_e - c)$$

$$= \frac{k_3 \sqrt{K_I K_{II}} \sqrt{p}}{\sqrt{K_I K_{II}} \frac{k_3}{k_1} \sqrt{p}} (c_e - c)$$

$$\text{ou } v_{\text{abs.}} = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = \frac{k_3}{-3} (c_e - c) \quad (\text{I.105})$$

que é a taxa de reação de absorção quando v_3 é o passo determinante.

Para degaseificação $c_e \approx 0$, e a equação (I.105) fica :

$$\boxed{V_{deg} = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = -k_{-3} c} \quad (I.106)$$

Integrando (I.105), tem-se a concentração em função do tempo para absorção, ou seja :

$$\frac{V}{F} \frac{dc'}{dt'} = k_{-3}(c_e - c') \rightarrow \frac{dc'}{dt'} = k(c_e - c'), \text{ onde } k = \frac{F}{V} k_{-3}$$

$$\int_{c_0}^c \frac{d\left(\frac{c'}{c_e}\right)}{\left(1 - \frac{c'}{c_e}\right)} = \int_0^t k dt'$$

$$-\left[\ln\left(1 - \frac{c'}{c_e}\right) \right]_{c_0}^c = kt \rightarrow \ln\left(1 - \frac{c}{c_e}\right) - \ln\left(1 - \frac{c_0}{c_e}\right) = -kt \quad (I.107)$$

ou

$$\ln\left(\frac{c_e - c}{c_e - c_0}\right) = -kt$$

Para $c_0 = 0$, temos :

$$\ln\left(1 - \frac{c}{c_e}\right) = -kt \rightarrow \boxed{\ln \frac{c_e}{c_e - c} = kt} \quad (I.108)$$

ou

$$\boxed{\frac{c}{c_e} = 1 - e^{-kt}} \quad (I.109)$$

Substituindo $k = \frac{F}{V} k_{-3}$ e lembrando a equação de Arrhenius (I.20), temos :

$$\boxed{\ln \frac{c_e}{c_e - c} = \frac{F}{V} k_{-3}^0 e^{-Q_{abs}/RT} \cdot t} \quad (I.110)$$

que dá a dependência $c = c(t, T)$ para a absorção quando v_3 é o passo determinante.

A lei de taxa de absorção descrita em (I.105) é seguida pelos sistemas do grupo VIB (W, Mo) com N_2 . Nota-se, pela equação (I.103) que a taxa de absorção v depende proporcionalmente da raiz quadrada da pressão do gás.

Integrando a equação (I.106), temos para a degaseificação :

$$\frac{V}{F} \frac{dc'}{dt'} = -k_{-3} c' \rightarrow \frac{dc'}{dt'} = -k c', \text{ onde } k = \frac{F}{V} k_{-3}$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc'}{c'} = -k \int_0^t dt'$$

$$\left[\ln c' \right]_{c_0}^c = -k t \rightarrow \boxed{\ln \frac{c}{c_0} = -k t} \quad (I.111)$$

$$\text{ou } \boxed{\frac{c}{c_0} = e^{-k t}} \quad (I.112)$$

Substituindo $k = \frac{F}{V} k_{-3}$ e lembrando a equação de Arrhenius (I.20), temos :

$$\boxed{\ln \frac{c}{c_0} = -\frac{F}{V} k_{-3}^0 e^{-Q_{deg}/RT} \cdot t} \quad (I.113)$$

que dá a dependência $c = c(t, T)$ para degaseificação quando v_3 é o passo determinante.

b.3) Suponha v_4 o passo determinante, ou seja, a difusão dos átomos de gás dentro do metal (1.3, 1.12, 1.13)

Neste caso, a solução depende da geometria do problema. Analisaremos aqui as três geometrias mais comumente usadas na interação metal-gás: região semi-infinita, placas (folhas) e cilindros (fio). Além disso, há que se considerar o regime estacionário ($\frac{dc}{dt} = 0$) e o regime transiente ($c = c(x, t)$).

Vamos restringir nossas considerações a sistemas binários com estados bem definidos, consistindo de uma região na qual a difusão ocorre somente em uma direção. Nesse caso, a 1ª Lei de Fick estabelece que a quantidade da substância difundida que passa por unidade de tempo e por unidade de área perpendicular à direção de difusão (fluxo J) é proporcional ao gradiente da concentração da substância difundida. Seja c a concentração e x a direção de difusão, teremos:

$$\boxed{J = -D \frac{\partial c}{\partial x}} \quad (1.114)$$

A 2ª Lei de Fick é derivada da primeira fazendo-se considerações sobre balanço de material. Desde que a quantidade de material que chega a um elemento de volume por unidade de tempo é diferente daquela que sai, a concentração no elemento é mudada, ou seja (1.13):

$$\text{Fluxo 1} = J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{e} \quad \text{Fluxo 2} = J + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx$$

Fazendo Fluxo 1 - Fluxo 2, teremos:

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx$$

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx$$

Mas a diferença de fluxos $\frac{\partial J}{\partial x}$ é igual à mudança da taxa de concentração $(- \frac{\partial c}{\partial t})$, portanto:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} \quad (I.115)$$

b.3.1) Regime Estacionário (D constante)

Esse regime ocorre tipicamente em experimentos usados para medir a taxa de difusão de um gás através de um metal, usando uma membrana de espessura h , com as seguintes condições de contorno: $c = c_1$ para $x = 0$ e $c = c_2 < c_1$ para $x = h$.

No regime estacionário: $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 + \frac{\partial c}{\partial x} = K$ (I.116)

Integrando (I.116), teremos:

$$c = k x \quad \text{e para } x=0 \rightarrow c = c_1 \quad \text{e } x=h \rightarrow c = c_2 < c_1$$

$$\text{ou } \boxed{c = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{h} x} \quad (I.117)$$

De acordo com (I.114), $J = - D \frac{c_2 - c_1}{h}$ (I.118), que dá o fluxo de gás através da membrana (1.3).

b.3.2) Regime Transiente ou Não-Estacionário (D Constante)

1) Meio semi-infinito^(1.13) - São considerados meio semi-infinitos aqueles cuja dimensão na direção de difusão é grande comparada com a distância onde ocorre a mudança de composição medida durante o tempo do experimento. A composição é inicialmente uniforme e considera-se a superfície sendo levada ao início do experimento

to a uma concentração c_s constante. As condições de contorno para um meio-infinito são $c = c_0$ para $0 < x < \infty$ e $t = 0$ e $c = c_s$ para $x = 0$ e $t > 0$, sendo c_0 a concentração inicial.

A fim de resolver a equação (I.115), com as condições de contorno acima, tentaremos a seguinte solução :

$$c = f(x/\sqrt{t}), \text{ fazendo } y = x/\sqrt{t} \text{ e } \frac{dc}{dy} = p$$

Derivando, teremos :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = -\frac{y}{2t} \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_x \text{ e } \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t = \frac{1}{t} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_t$$

e encontraremos:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = -\frac{\partial c}{\partial y} \frac{y}{2D} \rightarrow -\frac{py}{2} = \frac{Ddp}{dy} \quad (\text{I.118})$$

cuja solução é $c = f(y) = f(x/\sqrt{t})$, conforme proposto.

Integrando a equação (I.118), teremos :

$$-\frac{y^2}{4} = D \ln p - D \ln A$$

$$p = \frac{dc}{dy} = A e^{-y^2/4D} \quad (\text{I.119})$$

Integrando (I.119), obteremos:

$$c - c_s = 2A\sqrt{D} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (\text{I.120})$$

onde c_s é o valor de c na superfície ($x=0$) e $\lambda = \frac{y}{2\sqrt{Dt}}$. A constante A é avaliada considerando-se uma distância muito grande x na qual $c = c_0$.

$$\text{Portanto: } c_0 - c_s = 2A\sqrt{D} \int_0^{\infty} e^{-\lambda^2 x^2} d\lambda = 2A\sqrt{D} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$A = \frac{c_0 - c_s}{\sqrt{D}\pi}$$

Substituindo o valor de A na equação (I.120), teremos

$$\boxed{\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]} \quad (\text{I.121})$$

A fig. 1.8 mostra o perfil de concentração da difusão num meio semi-infinito (1.3).

2) Difusão numa Placa - Devemos procurar agora solução para a 2ª Lei de Fick para sistemas "pequenos", ou seja, aqueles que se aproximam da homogeneização completa.

Vamos assumir que só existem soluções que são produtos somente do tempo T (t) e da distância X (x), ou seja :

$$c(x, t) = X(x) T(t) \quad (\text{I.122})$$

Usando o método de separação de variáveis chegamos a :

$$\frac{1}{DT} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{X} \frac{dX^2}{dx^2} = -\lambda^2$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \rightarrow T = T_0 \exp(-\lambda^2 DT) \quad (\text{I.123})$$

$$\frac{dX^2}{dx^2} + \lambda^2 X = 0 \rightarrow X(x) = A' \operatorname{sen} \lambda x + B' \operatorname{cos} \lambda x \quad (\text{I.124})$$

Sendo A', B' constantes e λ um número real.

Substituindo (I.123) e (I.124) em (I.122), teremos:

$$c(x, t) = (A \operatorname{sen} \lambda x + B \operatorname{cos} \lambda x) \exp(-\lambda^2 DT)$$

Como essa solução vale para qualquer valor real de λ , en-

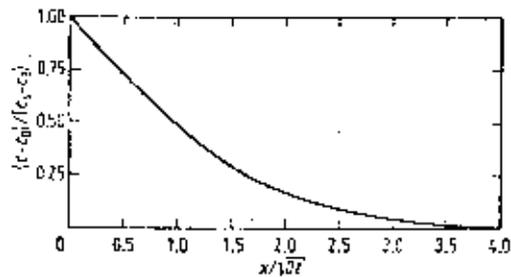


Fig. 1.8 - Perfil de concentração de difusão num meio semi-infinito com concentração inicial c_0 e concentração na superfície c_s constantes (1.3)

tão a soma das soluções com diferentes valores de λ é também solução, ou seja :

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \operatorname{sen} \lambda_n x + B_n \operatorname{cos} \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 D t) \quad (\text{I.125})$$

Aplicando para uma placa de espessura $2h$, com as condições de contorno $c = c_0$ para $-h < x < h$ e $t = 0$ e $c = c_s$ para $x = -h$ e $x = h$ e $t > 0$, teremos (1.3):

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D t}{4 h^2}\right] \operatorname{cos}\left(\frac{2n+1}{2} \frac{\pi x}{h}\right) \quad (\text{I.126})$$

Em geral, nos problemas de interação metal-gás, para determinar as leis de taxa de absorção e degaseificação quando o passo determinante é a difusão, o modelo usado é o de difusão em uma placa.

Na maioria dos problemas reais é algumas vezes difícil determinar a concentração ponto a ponto e experimentalmente o que se faz é determinar a quantidade de gás liberado ou a quantidade remanescente. Para esse propósito a concentração média \bar{c} é necessária e ela é obtida integrando-se (I.126), sendo:

$$\bar{c} = \frac{1}{h} \int_0^h c \, dx$$

Obtém-se então :

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D t}{4 h^2}\right] \quad (\text{I.127})$$

Para tempos muito longos , a solução fica bem representada apó

nas com o 1º termo da série ($n=0$), já que o erro envolvido ao usar somente o 1º termo é de cerca de 3% para $\bar{c} < 0,8 c_0$. Neste caso, a solução de (I.127) fica:

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \text{ com } \tau = \frac{4l^2}{\pi^2 D} \quad (\text{I.128})$$

Para absorção, consideramos $c_0 = 0$ e $c_e =$ concentração de equilíbrio. Então:

$$\frac{\bar{c}}{c_e} \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I.129})$$

A lei de taxa de absorção é dada por:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = k(c_e - \bar{c}), \text{ onde } k = \frac{\pi^2 D}{4l^2} \quad (\text{I.130})$$

Para degaseificação, $c_s = 0$ e (I.128) fica:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I.131})$$

A lei de taxa de degaseificação fica então:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = -k\bar{c} \text{ onde } k = \frac{\pi^2 D}{4l^2} \quad (\text{I.132})$$

A fig. 1.9 mostra o perfil de concentração para processos de absorção e degaseificação, respectivamente, controlados por difusão para uma placa de espessura $2h$ ^(1.3).

3) Difusão num Cilindro ^(1.3) - Tomando a equação (I.115) em coordenadas cilíndricas, teremos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (\text{I.133})$$

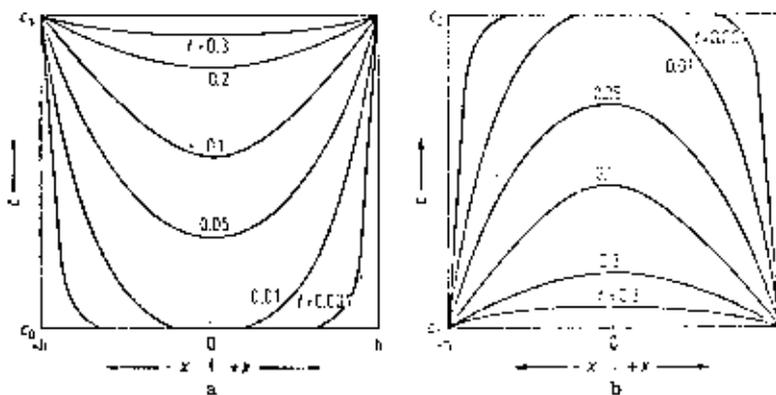


Fig. 1.9 - Perfil de concentração de difusão numa placa de espessura $2h$ para (a) absorção e (b) degaseificação, com concentração inicial c_0 e concentração na superfície c_s constante (1.3)

Resolvendo essa equação para as condições de contorno :

$$c = c_0 \text{ para } 0 < r < r_0 \text{ e } t = 0 \quad e$$

$$c = c_s \text{ para } r = r_0 \text{ e } t > 0,$$

a solução da equação (I.133) é dada por :

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\zeta_n^2} \exp\left(-\zeta_n^2 \frac{Dt}{r_0^2}\right) \quad (\text{I.133a})$$

onde os ζ_n são as raízes da equação $J_0(x) = 0$, sendo $J_0(x)$ a função de Bessel de ordem zero. Para $n = 1$, $\zeta_1 = 2,405$ teremos :

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} \cong 1 - \frac{4}{(2,405)^2} \exp\left(\frac{-t}{\bar{\tau}}\right), \text{ com } \bar{\tau} = \frac{r_0^2}{(2,405)^2 D} \quad (\text{I.134})$$

Com as mesmas considerações feitas para o item 2, teríamos a lei da taxa de absorção e degaseificação da mesma forma que as equações (I.130) e (I.132).

4) Difusão numa Esfera ^(1.3) - Para a difusão numa esfera, partimos da equação (I.115) escrita em coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (\text{I.135})$$

De modo análogo, resolve-se a equação (I.135) para uma esfera de raio r_0 , chegando-se a :

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{r_0^2}\right) \quad (\text{I.136})$$

Para $n = 1$, teremos :

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-t}{\bar{\tau}}\right), \text{ onde } \bar{\tau} = \frac{r_0^2}{\pi^2 D} \quad (\text{I.137})$$

A fig.1.10 dá o perfil de concentração para uma placa, cilindro e esfera em função do parâmetro $\frac{\sqrt{Dt}}{L}$, para c_0 e c_s constantes. (1.3)

A difusão é o passo determinante no caso da interação do nitrogênio com Mo e W, na degaseificação.

A Tabela 1.IV dá um resumo dos resultados da cinética de absorção e degaseificação para os sistemas reversíveis com gases diatômicos (1.3,1.4,1.10,1.11,1.14,1.15).

Abaixo damos um exemplo numérico da ordem de grandeza das energias de ativação envolvidas nas reações de absorção e degaseificação para os sistemas Ta-N e W-N. No caso de Nb e Ta, ΔH° é altamente negativo (87 Kcal/mol para Ta-N), ou seja a solução de nitrogênio no Ta é exotérmica e de acordo com a fig. 1.5a, $Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ads quim}} (-47 \text{ Kcal/mol})$ e $Q_{\text{deg}} = |\Delta H^\circ| + Q_{\text{ads quim}} (87 + 47 = 134 \text{ Kcal/mol})$, desprezando-se o poço de potencial da adsorção física. No caso de Mo e W, ΔH° é altamente positivo (93 Kcal/mol para W-N), isto é, a reação de solução endotérmica e de acordo com a fig. 1.5b, $Q_{\text{abs}} = 1/2 \Delta H^\circ + Q_{\text{dif}}$ ($Q_{\text{abs}} = 46,5 + 22,0 = 68,5 \text{ Kcal/átomo-g de N}$) e $Q_{\text{deg}} = Q_{\text{dif}}$ ($Q_{\text{deg}} \approx 22,0 \text{ Kcal/átomo-g N}$), também desprezando o poço de adsorção física (1.5).

c) Reações Irreversíveis com Oxigênio e Vapor d'Água

Ao contrário do que ocorre com os sistemas metal-hidrogênio e metal-nitrogênio, a absorção e degaseificação de oxigênio são processos irreversíveis para a maioria dos sistemas metal-oxigênio, como mostram as equações abaixo :

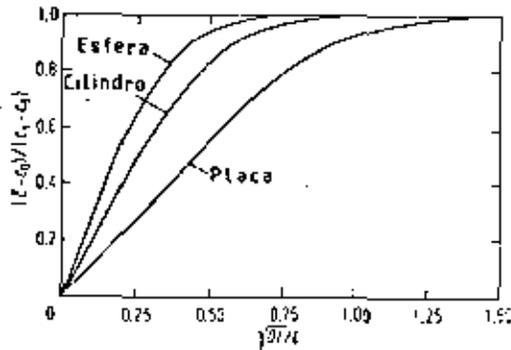
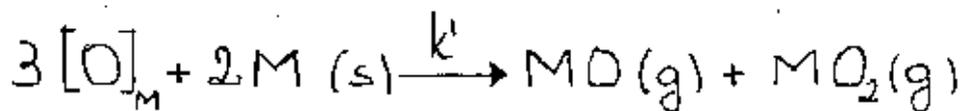
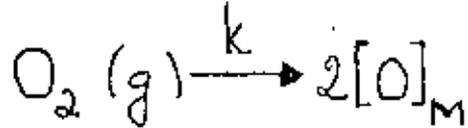


Fig. 1.10 - Percentagem de gás absorvido ou degaseificado por difusão, com uma concentração inicial c_0 e concentração constante na superfície c_s , em função do tempo de reação para uma esfera (raio L), cilindro (raio L) e uma placa (espessura $2L$) (1.3)

Tabela 1.1V - Resultados Experimentais da Cinética e Regeneração para Sistemas Reversíveis

TIPO	PASSO DETERMINANTE	ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA ADSORÇÃO OU DE GASEIFICAÇÃO Q (Kcal/mol)	de	$c = c(t)$	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	INTERVALO DE VALIDADE
ADSORÇÃO	ADSORÇÃO QUÍMICA	- 16.0	$k(c_e^2 - c^2)$	$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{c_e + c}{c_e - c} \right) = k \cdot \sqrt{k \cdot p} \cdot t$ $\frac{c}{c_e} = \tanh [k \cdot \sqrt{k \cdot p} \cdot t]$	$v_N^0 = 3.95 \times 10^3 \cdot p_{N_2} \cdot e^{-\frac{16000}{RT}}$ $(v_N^0 \text{ em } \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}), T(K)$	$T = 1920 \text{ a } 2370 \text{ K}$ $p = 10^{-4} \text{ a } 10^{-2} \text{ torr}$
ADSORÇÃO	ADSORÇÃO QUÍMICA	- 16.0	$k(c_e^2 - c^2)$	$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{c_e + c}{c_e - c} \right) = k \cdot \sqrt{k \cdot p} \cdot t$ $\frac{c}{c_e} = \tanh [k \cdot \sqrt{k \cdot p} \cdot t]$	$v_N^0 = 1.40 \times 10^3 \cdot p_{N_2} \cdot e^{-\frac{16200}{RT}}$ $(v_N^0 \text{ em } \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}), T(K)$	$T = 1750 \text{ a } 3000 \text{ K}$ $p = 2.5 \times 10^{-4} \text{ to } 1.0 \times 10^{-2} \text{ torr}$
ADSORÇÃO	PENETRAÇÃO DE N ATRAVÉS DA SUPERFÍCIE METÁLICA	- 45	$k(c_e - c)$	$\ln \left(\frac{c_e - c}{c_e - c_0} \right) = k \cdot t$ $\frac{c}{c_e} = 1 - e^{-k \cdot t}$	$v_N = 1.05 \times 10^2 \cdot \sqrt{p_{N_2}} \cdot e^{-\frac{45200}{RT}}$ $(v \text{ em } \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}), T(K)$	$T = 1570 \text{ a } 2670 \text{ K}$
ADSORÇÃO	PENETRAÇÃO DE N ATRAVÉS DA SUPERFÍCIE METÁLICA	- 69	$k(c_e - c)$	$\ln \left(\frac{c_e - c}{c_e - c_0} \right) = k \cdot t$ $\frac{c}{c_e} = 1 - e^{-k \cdot t}$	$v_N = 26 \cdot \sqrt{p_{N_2}} \cdot e^{-\frac{68700}{RT}}$ $(v \text{ em } \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}), T(K)$	$T > 1670 \text{ K}$
REGENERAÇÃO (GAS)	RECOMBINAÇÃO DAS MOLÉCULAS E DEGAS. DE N ₂	--	$-kc^2$	$\frac{c}{c_0} = 1 + kc_0 t$	----	----
REGENERAÇÃO (GAS)	RECOMBINAÇÃO DAS MOLÉCULAS E DEGASEIFICAÇÃO DE N ₂	124	$-kc^2$	$\frac{c}{c_0} = 1 + kc_0 t$	$\frac{c}{c_0} = 1 + \frac{E}{M \cdot c_0} \cdot t \cdot 2.8 \times 10^{11} \cdot x \cdot e^{-\frac{62500}{T}}$ $c_0 = \text{conc. inicial (\% at.)}$ $c = \text{conc. em } t \text{ (\% at.)}$ $F = \text{superf. da amostra (cm}^2\text{)}$ $M = \text{massa da amostra (g)}$ $t = \text{temp. reação (min), } T(K)$	$T = 1920 \text{ a } 2370 \text{ K}$ $c_N < 3.2 \text{ at } t = 0.5 \text{ peso}$
REGENERAÇÃO (GAS)	RECOMBINAÇÃO DAS MOLÉCULAS E DEGAS. DE N ₂	134	$-kc^2$	$\frac{c}{c_0} = 1 + kc_0 t$	$\frac{c}{c_0} = 1 + \frac{E}{M \cdot c_0} \cdot t \cdot 2.8 \times 10^{11} \cdot x \cdot e^{-\frac{67600}{T}}$	$T = 1750 \text{ a } 3000 \text{ K}$ $c_N < 6.5 \text{ at } t = 1.0 \text{ peso}$
REGENERAÇÃO (GAS)	DIFUSÃO DO N E TRANSIÇÃO PARA A SUPERFÍCIE	26.0	$-k\bar{c}$	$\frac{c}{c_0} = k' e^{-k \cdot t}$	$\frac{c}{c_0} = 0.69 e^{-\frac{5.78 D \cdot t}{r_0^2}}$ $D = 4.3 \times 10^{-3} e^{-\frac{26060}{RT}}$ $\bar{c} = \text{conc. média em } t \text{ (\% at.)}$ $c_0 = \text{conc. inicial (\% at.)}$ $D = \text{coef. dif. (cm}^2\text{/s)}$ $t = \text{tempo de difusão (s)}$ $r_0 = \text{raio do cilindro (cm)}$ $T (K)$	$T = 1473 \text{ a } 2273 \text{ K}$ $c_N < 0.1 \text{ at } t = 5$ (50 ppm-peso)
REGENERAÇÃO (GAS)	DIFUSÃO DO N E TRANSIÇÃO PARA A SUPERFÍCIE	28.4	$-k\bar{c}$	$\frac{c}{c_0} = k' e^{-k \cdot t}$	$\frac{c}{c_0} = 0.69 e^{-\frac{5.78 D \cdot t}{r_0^2}}$ $D = 2.4 \times 10^{-3} e^{-\frac{28400}{RT}}$ $\bar{c} = \text{conc. média em } t \text{ (\% at.)}$ $c_0 = \text{conc. inicial (\% at.)}$ $D = \text{coef. dif. (cm}^2\text{/s)}$ $t = \text{tempo de difusão (s)}$ $r_0 = \text{raio do cilindro (cm)}$ $T (K)$	$T = 1573 \text{ a } 2273 \text{ K}$ $c_N < 0.03 \text{ at } t = 5$ 23 ppm-peso.

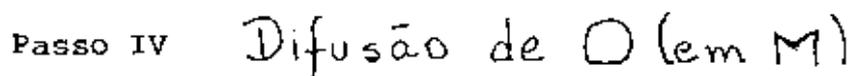
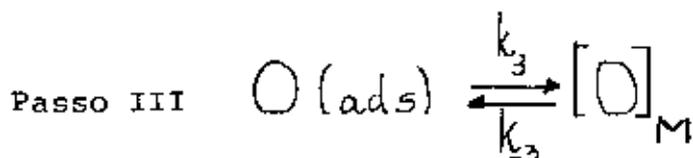
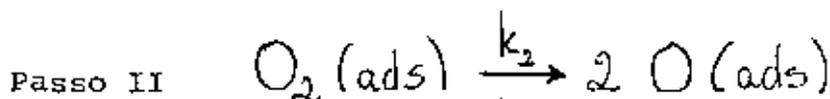
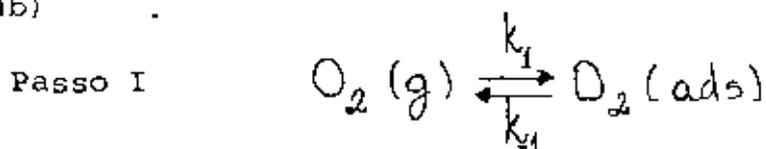


A fig. 1.4b mostra um esquema dos mecanismos de absorção e degaseificação para sistemas metal-oxigênio para metais do grupo VB e VIB e a fig. 1.5c mostra o diagrama energético dessas reações^(1.3,1.5).

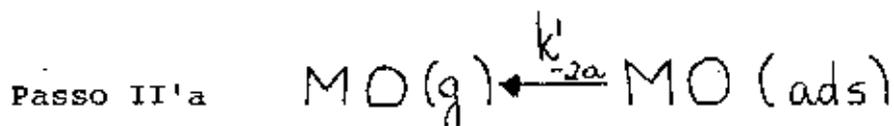
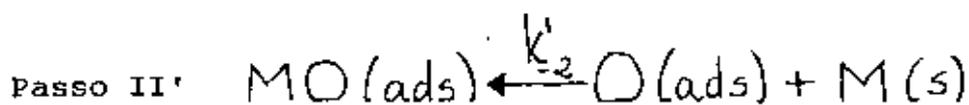
Nota-se que, enquanto que para a reação de absorção ocorre a mesma sequência de passos de I a IV, como mencionados para os sistemas reversíveis (metal-nitrogênio, por exemplo), a reação reversa (degaseificação) não acontece da mesma maneira e vê-se que a degaseificação de oxigênio acontece devido à formação de um óxido na superfície do metal (passo II') e a subsequente evaporação dessas moléculas de óxido (passo II'a) para a fase gasosa.

Em geral, vários óxidos são formados e evaporados simultaneamente, que condensam nas paredes frias da câmara de vácuo onde está ocorrendo a reação.

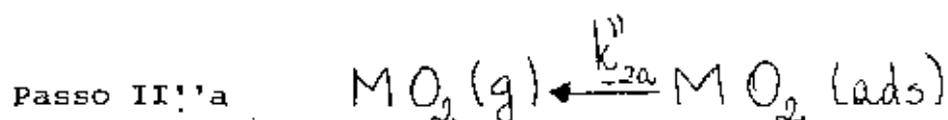
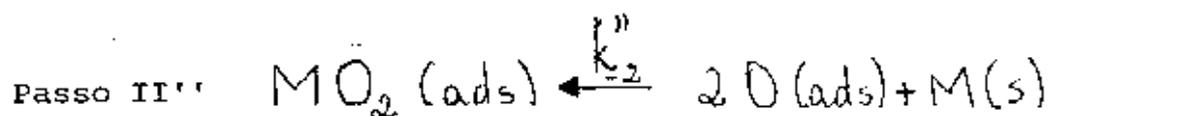
Em termos dos passos de reação, os mecanismos de absorção e degaseificação para sistemas irreversíveis podem ser descritos como^(1.3)
(Fig. 1.4b)



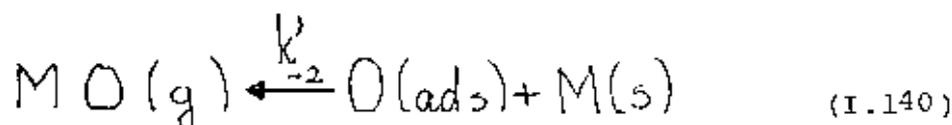
(I.138)



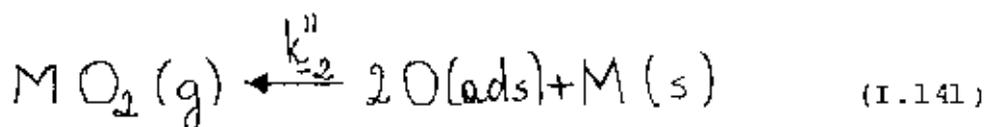
Com este esquema estamos supondo que somente uma espécie de óxido (MO) é formado durante a degaseificação. Para o caso em que MO_2 é formado teríamos duas equações adicionadas:



Para processos em altas temperaturas, os passos II' e II'a podem se resumir a (1.3):



e os passos II'' e II''a podem se resumir a :



Na fig.1.4b, i_1 e i_{-1} são os fluxos de moléculas de oxigênio nas proximidades da superfície e vice-versa; v_1 e v_{-1} são as taxas de reação das moléculas de gás do meio para a superfície metálica, com adsorção física e vice-versa, medidas em $\frac{n^\circ \text{ de átomos}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$, v_2 é a taxa de reação das moléculas fisicamente adsorvidas para o estado de átomos quimicamente adsorvidos; v_3 e v_{-3} são as taxas de reação dos átomos quimicamente adsorvidos para o interior do metal; v_4 é a taxa de reação de difusão dos átomos no metal; v_{-2}' e v_{-2}'' são as taxas de reação de átomos no estado quimicamente adsorvido para o óxi

do quimicamente adsorvido; v'_{-2a} e v''_{-2a} são as taxas de reação do óxido do estado quimicamente adsorvido para o estado gasoso próximo à superfície; Ψ é a densidade superficial de moléculas fisicamente adsorvidas, medida em $\frac{n^\circ \text{ de átomos}}{\text{cm}^2}$; θ é o grau de recobrimento dos átomos quimicamente adsorvidos na superfície; c é a concentração dos átomos de gás no metal em $\frac{n^\circ \text{ de átomos}}{\text{cm}^3}$; p e p' são respectivamente a pressão parcial do gás e do óxido próximos à superfície do metal, em torr.

Do mesmo modo feito no item b, aqui também valem as aproximações de: $\Psi, \theta \ll 1$; de estados estacionários para $\Psi, c, (\dot{\Psi}, \dot{\theta} = 0)$; de uma etapa ser a determinante do processo; p e $p' = \text{constantes}$; o intervalo de trabalho em soluções diluídas e ainda as aproximações dadas pelas equações (I.140) e (I.141).

Podemos montar o sistema de equações diferenciais referente a esses mecanismos (1.3,1.8);

$$a \frac{dp}{dt} = i_1 - i_{-1} + v_{-1} - v_1 \quad (\text{I.142})$$

onde
$$v_1 = k_1 p (1 - \Psi) \quad \text{e} \quad v_{-1} = k_{-1} \Psi \quad (\text{I.143})$$

$$b \frac{d\Psi}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad (\text{I.144})$$

onde
$$v_2 = k_2 \Psi (1 - \theta)^2 \quad (\text{I.145})$$

$$\alpha \frac{d\theta}{dt} = v_2 - v'_{-2} - v''_{-2} + v_{-3} - v_3 \quad (\text{I.146})$$

onde
$$v_3 = k_3 \theta (1 - c), \quad v_{-3} = k_{-3} c (1 - \theta), \quad v'_{-2} = k'_{-2} \theta, \quad v''_{-2} = k''_{-2} \theta^2 \quad (\text{I.147})$$

$$\beta \frac{dc}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \quad (\text{I.148})$$

onde
$$v_4 = -D \nabla c \quad (\text{I.149})$$

O sistema acima já foi montado levando em conta (I.140) e (I.141).

Justificam-se as expressões (I.143), (I.145), (I.147) e (I.149) pelas seguintes razões :

1) A taxa de reação de adsorção física v_1 é proporcional à pressão p do gás e à densidade de sítios vazios $(1-\Psi)$ na superfície do metal. Do mesmo modo, a taxa de reação de degaseificação v_{-1} é proporcional à densidade Ψ de sítios ocupados pelas moléculas de gás fisicamente adsorvidas, de acordo com a Teoria de Langmuir.

2) A taxa de reação de adsorção química v_2 é proporcional à densidade Ψ de moléculas fisicamente adsorvidas e à fração livre de sítios para dois átomos a serem adsorvidos quimicamente $(1-\theta_1)(1-\theta)$.

3) A taxa de reação de penetração do átomo de O através da superfície do metal, v_3 , é proporcional ao recobrimento θ de um átomo de gás quimicamente adsorvido e é proporcional ao vazio na concentração de átomos no metal $(1-c)$. Do mesmo modo, a taxa de reação de saída de átomos de gás do metal, v_{-3} , é proporcional à concentração c de átomos de gás no metal e é proporcional à fração livre de sítios para um átomo de gás quimicamente adsorvido.

4) A taxa de reação de formação, de adsorção química e de evaporação v'_{-2} do monóxido (MO) é proporcional ao recobrimento θ de um átomo de O quimicamente adsorvido que forma o monóxido. Do mesmo modo, a taxa de reação de formação, de adsorção química e de evaporação v''_{-2} do dióxido (MO₂) é proporcional ao recobrimento θ . θ de dois átomos de O quimicamente adsorvidos que formam o dióxido.

5) A difusão de átomos de gás no metal é proporcional ao gradiente V_c da concentração volumétrica de átomos de gás no metal.

Usando as aproximações feitas podemos escrever :

$$a \frac{dp}{dt} = i_1 - i_{-1} + v_{-1} - v_1 = 0 \quad (\text{I.150})$$

onde $v_1 = k_1 p$ e $v_{-1} = k_{-1} \psi$ (I.151)

$$b \frac{d\psi}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 \quad (\text{I.152})$$

onde $v_2 = k_2 \psi (1-\theta)^2$ (I.153)

$$c \frac{d\theta}{dt} = v_2 - v_{-2}' - v_{-2}'' + v_{-3} - v_3 = 0 \quad (\text{I.154})$$

onde $v_3 = k_3 \theta (1-c)$, $v_{-3} = k_{-3} c (1-\theta)$, $v_{-2}' = k_{-2}' \theta$, $v_{-2}'' = k_{-2}'' \theta^2$ (I.155)

Substituindo (I.151) e (I.153) em (I.152), tem-se :

$$k_1 p - k_{-1} \psi - k_2 \psi (1-\theta)^2 = 0$$

$$\psi [k_1 + k_2 (1-\theta)^2] = k_{-1} p$$

$$\psi = \frac{k_{-1} p}{k_1 + k_2 (1-\theta)^2}$$

(I.156)

Substituindo (I.153) e (I.155) em (I.154), tem-se :

$$k_2 \psi (1-\theta) + k_{-3} c (1-\theta) - k_3 \theta (1-c) - k_{-2}' \theta - k_{-2}'' \theta^2 = 0$$

$$k_3(1-c) + k'_{-2}\theta + k''_{-2}\theta^2 = k_2\Psi(1-\theta)^2 + k_{-3}c(1-\theta) \quad (\text{I.157})$$

De (I.154), temos :

$$v_3 - v_{-3} \stackrel{\approx}{=} v_2 - v'_{-2} - v''_{-2} \quad (\text{I.158})$$

Substituindo (I.158) em (I.148), temos:

$$\beta \frac{dc}{dt} = v_2 - v'_{-2} - v''_{-2} - v_4 \quad (\text{I.159})$$

Substituindo (I.153) e (I.155) em (I.159), temos :

$$\beta \frac{dc}{dt} = k_2\Psi(1-\theta)^2 - k'_{-2}\theta - k''_{-2}\theta^2 - v_4 \quad (\text{I.160})$$

d) Leis de Taxa de Reação para Sistemas Irreversíveis

d.1) Absorção - Na absorção, $v'_{-2}, v''_{-2} = 0$ e para $\theta \ll 1, c \ll 1$, as equações (I.156), (I.157) e (I.160), ficam :

$$\Psi = \frac{k_1 P}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{I.161})$$

$$k_3\theta = k_2\Psi + k_{-3}c = \frac{k_2 k_1 P}{k_{-1} + k_2} + k_{-3}c \quad (\text{I.162})$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2\Psi = k_2 \frac{k_1 P}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 P}{\frac{k_{-1}}{k_2} + 1} \quad (\text{I.163})$$

Mas, lembrando a dependência de k com T , de acordo com a Lei de Arrhenius, temos :

$$k_{-1} = k_{-1}^0 e^{-Q_{-1}/RT}$$

$$k_2 = k_2^0 e^{-Q_2/RT}$$

Portanto (I.163), fica :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1 P_{O_2}}{1 + \frac{k_{-1}^0}{k_2^0} e^{(Q_2 - Q_{-1})/RT}} \quad (\text{I.164})$$

A diferença $(Q_2 - Q_{-1})$ é exatamente a energia $Q_{\text{abs}} - Q_{-1}$ (energia de ativação para degaseificação do oxigênio do estado de adsorção física) é muito pequeno e Q_2 se refere à energia de ativação para adsorção química do átomo de oxigênio (1.5). Assim (I.164) fica :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1 P_{O_2}}{1 + k^0 e^{Q_{\text{abs}}/RT}} \quad (\text{I.165})$$

onde :

$$k^0 = \frac{k_{-1}^0}{k_2^0}$$

Da equação (I.165) e dos dados experimentais conclui-se que na absorção nos sistemas metal-oxigênio ambos, o transporte das moléculas de gás para a superfície do metal e a dissociação química das moléculas, são os passos determinantes do processo (1.3,1.4).

Seguem essa lei de absorção os sistemas V-O, Ta-O e Nb-O.

Voltando à equação (I.165) e integrando-a, teremos a lei de absorção que dá a concentração em função do tempo.

$$\frac{dc'}{dt'} = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1 p_{O_2}}{1 + k^0 e^{Q_{abs}/RT}} \rightarrow \int_{c_0}^c dc' = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1 p_{O_2}}{1 + k^0 e^{Q_{abs}/RT}} \int_0^t dt'$$

$$c - c_0 = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1 p_{O_2}}{1 + k^0 e^{Q_{abs}/RT}} \cdot t$$

Fazendo $c_0 = 0$ para $t = 0$, temos :

$$c = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1 p_{O_2}}{1 + k^0 e^{Q_{abs}/RT}} \cdot t \quad (I.166)$$

que dá a dependência $c = c(p, t, T)$ para absorção de oxigênio para os sistemas irreversíveis.

Se o passo determinante da absorção for somente o transporte do O_2 para a superfície do metal (Passo I), então, em relação às equações (I.161) e (I.162), $k_{-1} \ll k_2$ e teremos :

$$\Psi = \frac{k_1}{k_2} p$$

$$\theta = \frac{k_1}{k_3} p + \frac{k_{-3}}{k_3} c$$

e (I.163) fica :

$$p \frac{dc}{dt} \cong k_1 p \rightarrow \boxed{\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} k_1^0 p_{O_2} e^{-Q_d/RT}} \quad (I.167)$$

ou seja, a taxa de absorção é proporcional à pressão O; quando v_1 é o passo determinante.

Se o passo determinante da absorção for somente a adsorção química dos átomos de oxigênio (Passo II), então em relação às equações (I.161) e (I.162), $k_2 \ll k_{-1}$, e teremos :

$$\Psi = \frac{k_1}{k_{-1}} p$$

$$\theta = \frac{k_2}{k_3} \frac{k_1}{k_{-1}} p + \frac{k_{-3}}{k_3} c$$

e (I.163) fica :

$$p \frac{dc}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} p \rightarrow \frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} k_1 p \rightarrow \boxed{\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} k^0 p_{O_2} e^{-Q/RT}} \quad (I.168)$$

$$\text{onde : } k = k \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{e} \quad Q = - (Q_1 - Q_{-1} + Q_2)$$

e novamente a taxa de absorção é proporcional à pressão de O_2 , quando v_2 é o passo determinante.

Se o passo determinante for a penetração dos átomos através da superfície metal-gás (Passo III), teremos que, de (I.150) $i_1 - i_{-1} \approx v_1 - v_{-1}$ e \therefore de (I.152), tem-se: $v_2 \approx v_1 - v_{-1}$. De (I.154) tiramos que $v_2 - v'_{-2} - v''_{-2} \approx v_3 - v_{-3}$. Como $v'_{-2} + v''_{-2} \approx v_2$ (conservação da massa) tem-se :

$$v_3 \approx v_{-3} \quad (\text{I.169})$$

Substituindo (I.155) em (I.169), teremos :

$$k_3 \theta (1-c) \approx k_{-3} c (1-\theta)$$

$$\text{Como } c < 1 \rightarrow k_3 \theta \approx k_{-3} c \rightarrow \theta \approx \frac{k_{-3}}{k_3} c = Kc \quad (\text{I.170})$$

Mas, na absorção v'_{-2} e $v''_{-2} \approx 0$. Como $\nabla c \approx 0$ (I.159) fica :

$$\beta \frac{dc}{dt} \approx v_2 \approx k_2 \psi (1-\theta)^2 \quad (\text{I.171})$$

Substituindo (I.156) e (I.170) em (I.171), teremos :

$$\beta \frac{dc}{dt} = k_2 \frac{k_1 P}{k_{-1} + k_2 (1-Kc)^2} (1-Kc)^2$$

$$\beta \frac{dc}{dt} = k_2 \frac{k_1 p}{k_2 + \frac{k_{-1}}{(1-Kc)^2}}$$

Mas $k_1 \approx k_{-1} \gg k_2$ e portanto ,

$$\beta \frac{dc}{dt} = \frac{k_2 k_1 p}{k_{-1} (1-Kc)^2} \quad (I.172)$$

Como $c \ll 1$,

$$\frac{1}{(1-Kc)^2} \approx (1+Kc)^2$$

A equação (I.172) fica então :

$$\beta \frac{dc}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \cdot p \cdot \frac{1}{(1+Kc)^2}$$

Fazendo

$$k_{abs} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

teremos :

$$\boxed{\frac{dc}{dt} = k_{abs} p \cdot \frac{1}{(1+Kc)^2}} \quad (I.173)$$

Existe ainda para esse caso um tratamento alternativo que leva em conta dois tipos de sítios numa superfície (superfície limpa e superfície oxidada- NbO), cujo detalhamento está mostrado no Apêndice 1.

As figuras 1.11a, b e c mostram as curvas de absorção $c \times T$ para V em vapor de H_2O , Ta em O_2 e Nb e Ta em vapor de H_2O , respectivamente (1.17).

Para sistemas irreversíveis o tratamento para o passo de-

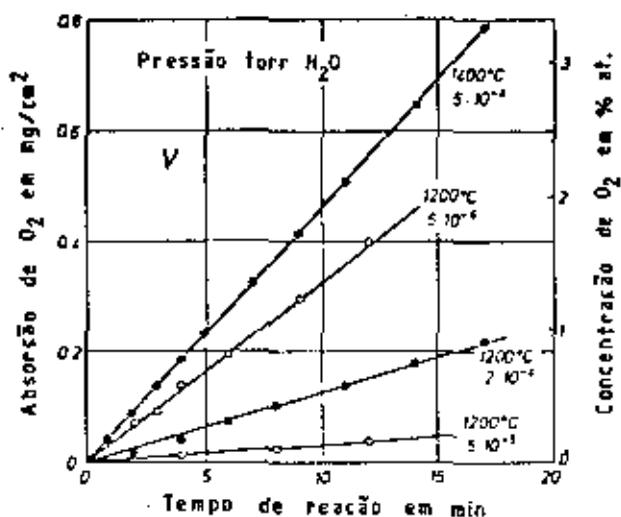


Fig. 1.11a - Absorção de O_2 em Vanádio em função da temperatura e da pressão de vapor de H_2O , em função do tempo de reação ^(1.17)

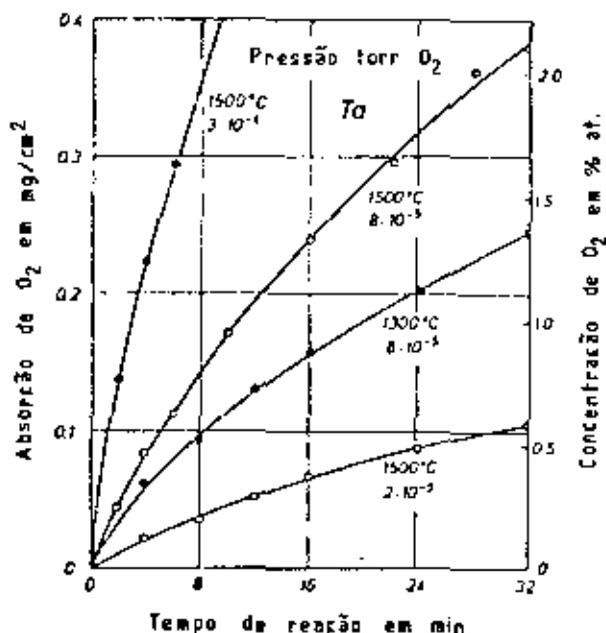


Fig. 1.11b - Absorção de O_2 em Tântalo em função da temperatura e da pressão de O_2 , em função do tempo de reação ^(1.17)

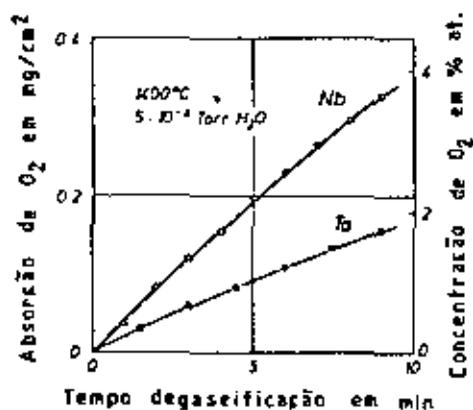


Fig. 1.11c - Absorção de O_2 em Nb e Ta em função do tempo de reação ^(1.17)

terminante difusão é o mesmo que aquele feito no item b.3 para sistemas reversíveis, visto que nesse ponto ambos os sistemas se comportam da mesma forma.

d.2) Degaseificação - Na degaseificação v'_{-2} , $v''_{-2} \neq 0$ e $v'_{-2} \gg v_2$ e $v''_{-2} \gg v_2$ e para $\theta < 1$ e $c < 1$ (I.154) fica (1.18,1.20) :

$$v_{-3} - v_3 = v'_{-2} + v''_{-2} \quad (\text{I.174})$$

Substituindo (I.155) em (I.174), temos :

$$k_{-3} c (1-\theta) - k_3 \theta (1-c) = k'_{-2} \theta + k''_{-2} \theta^2$$

$$k_{-3} c - k_3 \theta + (k_3 - k_{-3}) \theta c = k'_{-2} \theta + k''_{-2} \theta^2$$

O termo $(k_3 - k_{-3}) \theta c = \Delta k \theta c$ é desprezado em relação ao termo $k''_{-2} \theta^2$.

$$\text{o.o. } (k_3 + k'_{-2}) \theta + k''_{-2} \theta^2 = k_{-3} c \quad (\text{I.175})$$

Portanto, (I.148) fica :

$$\beta \frac{dc}{dt} = -k'_{-2} \theta - k''_{-2} \theta^2 - v_4 \quad (\text{I.176})$$

Se o passo determinante da degaseificação for a transição dos átomos de O dissolvidos no metal (Passo III) para a adsorção química, então, em relação a (I.175) e (I.176), $k_3 \ll k'_{-2}$ e $v_4 \cong 0$, portanto :

$$\beta \frac{dc}{dt} = k_{-2}' \theta + k_{-2}'' \theta^2 = -k_{-3} c \quad (\text{I.177})$$

Se o passo determinante é a formação de óxido e sua evaporação (Passo II'), então em relação à equação (I.175), $k_{-2}' \ll k_{-3}$ e $k_{-2}'' \ll k_{-3}$, $v_4 \approx 0$.

$$k_{-3} \theta \approx k_{-3} c \rightarrow \theta \approx \frac{k_{-3}}{k_{-3}} c$$

e (I.176) fica :

$$\beta \frac{dc}{dt} = - \left[\underbrace{k_{-2}' \left(\frac{k_{-3}}{k_{-3}} \right) c}_{\textcircled{1}} + \underbrace{k_{-2}'' \left(\frac{k_{-3}}{k_{-3}} \right)^2 c^2}_{\textcircled{2}} \right] \quad (\text{I.178})$$

O caso da equação (I.178) é aplicado para a degaseificação de oxigênio no Nb, Ta e V. O termo $\textcircled{1}$ corresponde a concentrações c_0 pequenas e no caso do V-O só esse termo prevalece. Para Nb e Ta para concentrações $c_0 < 1\%$ atômico e $c_0 < 0,3\%$ at., respectivamente, prevalece somente o termo $\textcircled{1}$ (evaporação do NbO e TaO). Para valores de c_0 mais alto, o termo $\textcircled{2}$ passa a descrever a evaporação também do NbO₂ e TaO₂ (1.4).

Se sô considerarmos a evaporação do MO, (I.178) pode ser escrita como :

$$\frac{dc'}{dt'} = - \frac{1}{\beta^*} k c' \quad (\text{I.179})$$

onde $\beta^* = \rho \frac{V}{F}$, $\rho =$ densidade e $k = \frac{k_{-2}}{k_3}$

Integrando (I.179), teremos :

$$\frac{dc'}{c'} = - \frac{F}{M} k \int_0^t dt' \rightarrow \left[\ln c' \right]_{c_0}^c = - \frac{F}{M} k t \rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = - \frac{F}{M} k t$$

Lembrando a dependência de k com T segundo a Lei de Arrhenius, teremos :

$$\ln \frac{c}{c_0} = - \frac{F}{M} k_0 e^{-Q_{deg}/RT} \cdot t \quad (\text{I.180})$$

que dá a dependência $c = c(t, T)$ para a reação de degaseificação quando v_{-2}' é o passo determinante da reação.

As figs. 1.12a e 1.12b mostram as curvas de concentração do oxigênio x tempo de degaseificação para Nb em função de temperatura e da concentração inicial, respectivamente (1.18).

A Tabela 1.V dá um resumo das leis das taxas de absorção e degaseificação de oxigênio para alguns sistemas irreversíveis (1.3, 1.5, 1.14, 1.21, 1.22).

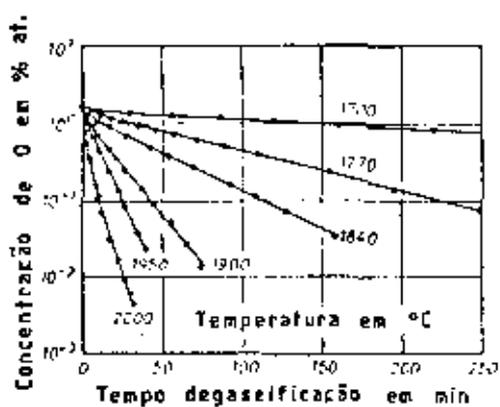


Fig.1.12a- Concentração de O_2 em Nb em função do tempo de degaseificação para várias temperaturas (1.18)

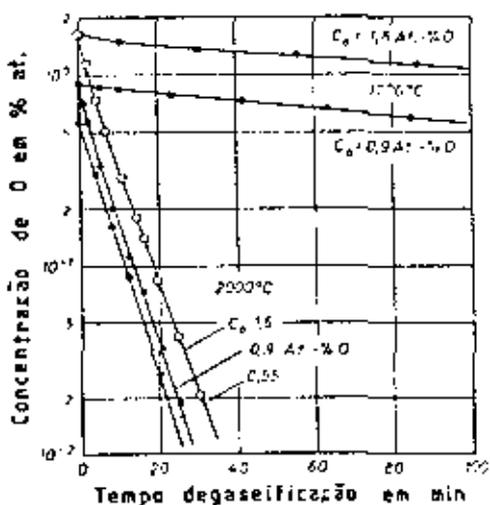


Fig.1.12b- Concentração de O_2 em Nb em função de degaseificação para várias temperaturas, variando a concentração inicial c_0 (1.18)

d.3) Probabilidade de Impacto - É conveniente nesse ponto introduzirmos o conceito de probabilidade de impacto \underline{r} , ("striking probability") que é definida como a razão entre a taxa de absorção do gás e a taxa de transporte do gás para a superfície do metal, ou seja $r = \frac{v_{abs}}{v_1}$. Quanto mais \underline{r} se aproxima de 1, mais a reação é controlada pelo transporte das moléculas de oxigênio da fase gasosa para a superfície do metal. O valor de \underline{r} depende da temperatura e, dependendo do sistema em consideração, pode depender da concentração do intersticial ou da pressão do gás. (1.3,1.4)

Na fig.1.13 vemos o comportamento de $r \times \frac{1}{T}$ para metais do grupo IVB (Ti, Zr, Hf) (1.4). Para temperaturas $T > 1400$ K e $P_{O_2} < 10^{-3}$ mbar, valores altos para o coeficiente de reação $r > 0,6$ são obtidos. Na fig.1.14 mostramos o coeficiente de reação \underline{r} para absorção de oxigênio pelo vanádio em O_2 e H_2O como função da temperatura recíproca (1.4)

A fig.1.15 mostra que, no caso de Ta (Nb), o coeficiente \underline{r} depende da temperatura e da concentração de O. Para $c \rightarrow 0$ (tempo de reação curto), $r \rightarrow 1$. Para valores mais altos de c , r diminui acentuadamente com o aumento de c e a diminuição da temperatura. (1.4)

e) Estados Estacionários em Oxigênio e Vapor d'Água (1.3)

Em sistemas metal-oxigênio, onde a absorção e a degaseificação têm mecanismos de reação diferentes, podem ser estabelecidos estados estacionários se as seguintes condições ocorrerem:

1) Ambos os processos (absorção e degaseificação) acontecem simultaneamente.

2) As taxas de reação são iguais $v_{abs} = v_{deg}$, $\frac{dc}{dt} = 0$.

3) Os espécimens evaporados (óxidos voláteis ou oxigênio atômico) se condensam nas paredes frias da câmara de reação.

Esses estados são caracterizados por uma concentração de O constante no metal, que depende somente da temperatura e da

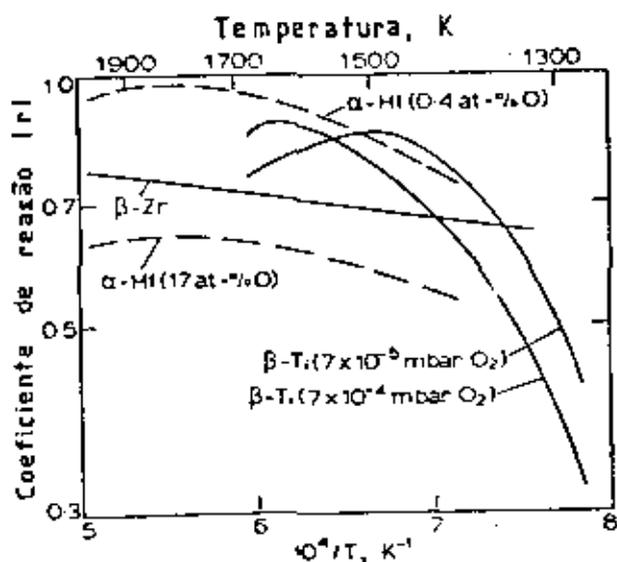


Fig. 1.13 - Coeficiente $r \times \frac{1}{T}$ para Metais do grupo IVB (Ti, Zr, Hf)(1.4)

Fig. 1.14 - Coeficiente $r \times \frac{1}{T}$ para sistema V-O e V-H₂O (1.4)

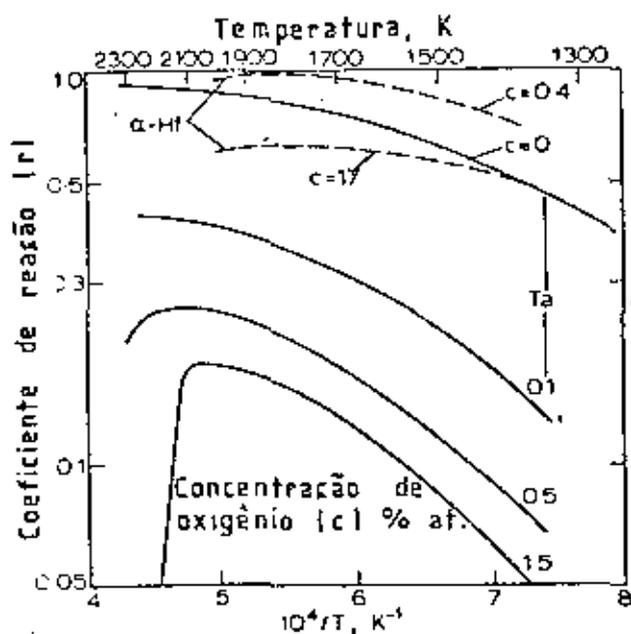
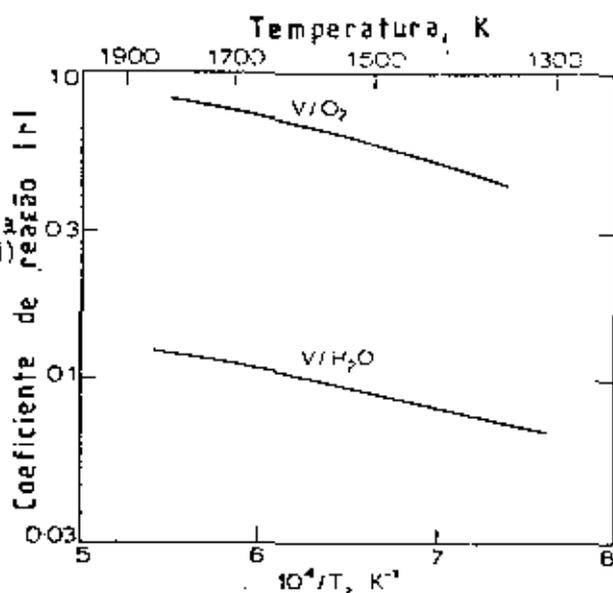
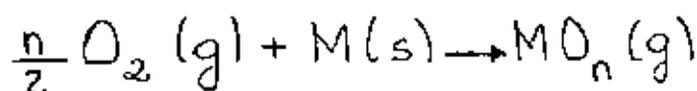


Fig. 1.15 - Coeficiente $r \times \frac{1}{T}$ para sistema Ta-O e Hf-O (1.4)

pressão de O_2 , e também por uma contínua perda adicional de metal devido à evaporação de óxido, de acordo com a equação :



Estados estacionários são observados em Nb e Ta em O_2 e vapor d'água em temperaturas acima de 2100K e baixas pressões de gás para concentração abaixo de 2% at 0 (1.23)

A seguir deduziremos a equação que dá a concentração de oxigênio no estado estacionário para Nb. De modo análogo, obtêm-se os resultados para Ta.

No regime estacionário temos que :

$$a \frac{dp}{dt} = 0 ; b \frac{d\psi}{dt} = 0 ; \alpha \frac{d\theta}{dt} = 0 ; \beta \frac{dc}{dt} = 0$$

Com as condições acima, das equações (I.150), (I.152), (I.154) e (I.148), tiramos que :

$$\begin{aligned} i_1 - i_{-1} &= v_1 - v_{-1} \\ v_1 - v_{-1} &= v_2 \\ v_2 - v_{-2}' - v_{-2}'' &= v_3 - v_{-3} \\ v_3 &= v_{-3} \end{aligned} \tag{I.181}$$

De (I.181) temos, para $\theta \ll 1$, $c \ll 1$ (1.3) :

$$\theta_{EE} = \frac{k_{-3}}{k_3} \quad c_{EE} = \frac{c_{EE}}{K_{III}} \tag{I.182}$$

Devido à igualdade das taxas de reação nos vários passos de absorção e degaseificação no estado estacionário, basta considerar aquelas que correspondam aos passos determinantes de absor

ção e degaseificação para o sistema Nb-O. Desse modo, teremos (1.3, 1.6, 1.24).

Absorção : passo determinante é o passo I.

$$v_{EE}^A = k_1^0 p_{O_2} e^{-Q_1/RT}$$

Degaseificação : passo determinante é o passo II' (II'').

$$v_{EE}^D = k_{-2,0}' c_O e^{-Q_{-2}'/RT} + k_{-2,0}'' c_O^2 e^{-Q_{-2}''/RT}$$

No regime estacionário:

$$v_{EE}^A = v_{EE}^D$$

Portanto :

$$k_1^0 p_{O_2} e^{-Q_1/RT} = k_{-2,0}' c_O e^{-Q_{-2}'/RT} + k_{-2,0}'' c_O^2 e^{-Q_{-2}''/RT} \quad (I.183)$$

Para $c_O < 1\%$ at. prevalece o primeiro termo do lado direito da equação (I.183), portanto, podemos escrever (1.24):

$$c_O = \frac{k_1^0}{k_{-2,0}'} p_{O_2} e^{-(Q_1 - Q_{-2}')/RT}$$

ou

$$c_O = k_{EE} p_{O_2} e^{-Q_{EE}/RT} \quad (I.184)$$

De modo análogo, mostra-se que, em vapor d'água :

$$c_o = k_{EE}^* P_{H_2O} e^{-Q_{EE}/RT}$$

(1.185)

A Tabela 1.VI dá os resultados experimentais para estados estacionários em Nb e Ta em presença de O_2 e vapor d'água (1.24,1.25)

As fig.1.16a, b, c e d mostram isobáricas T_{xc} para estados estacionários em Nb- O_2 , Ta- O_2 , Nb- H_2O , Ta- H_2O , respectivamente (1.6)

As fig.1.17a, b e c mostram $c_o \times T$ para Nb-O, Nb- H_2O e Ta-O, respectivamente, até atingirem o estado estacionário (1.24,1.26,1.27)

Tabela 1.VI - Resultados Experimentais para Estados Estacionários em Nb e Ta

GÁS	METAL	LEIS EXPERIMENTAIS	INTERVALO DE VALIDADE
O ₂	Nb	$c_O = 9,1 \times 10^{-10} p_{O_2} \exp(502 \times 10^3 / RT)$	2070 a 2470 K 7,5x10 ⁻³ - 7,5x10 ⁻⁵ torr c < 2% at.O
	Ta	$c_O = 1,35 \times 10^{-10} p_{O_2} \exp(560 \times 10^3 / RT)$	2270 a 2770 K 7,5x10 ⁻³ - 3,8x10 ⁻⁴ torr c < 0,4% at.O
H ₂ O	Nb	$c_O = 8,55 \times 10^{-6} p_{H_2O} \exp(4,52 \times 10^4 / T)$	2120 a 2430 K 5x10 ⁻³ - 6x10 ⁻⁵ torr c < 0,8% at.O
	Ta	$c_O = 1,35 \times 10^{-2} p_{H_2O} \exp(2,75 \times 10^4 / T)$	2120 a 2800 K 6x10 ⁻⁵ - 2x10 ⁻³ torr c < 0,3% at.O

Temperatura recíproca $10^4/T, 1/K$

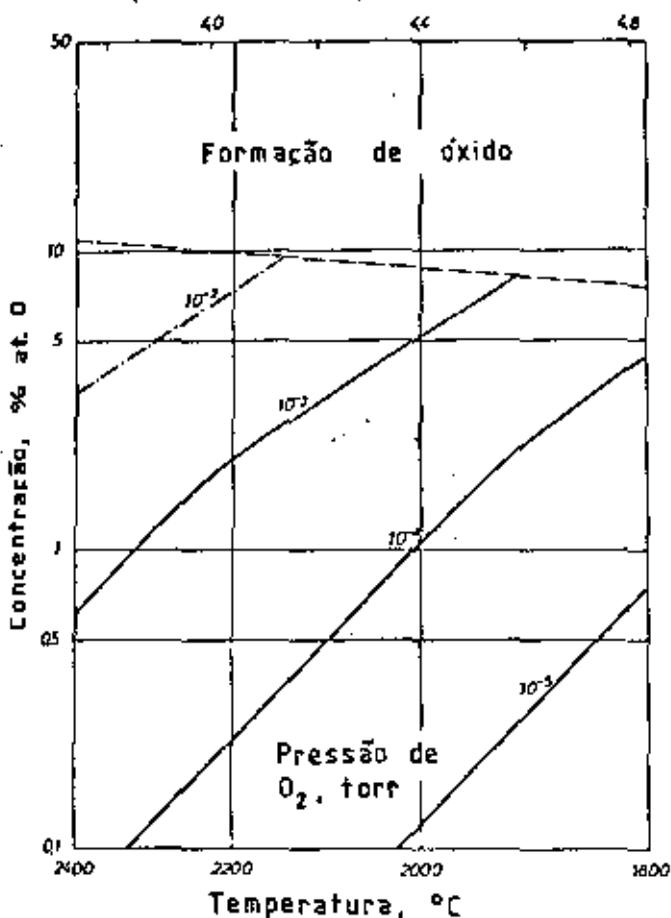


Fig. 1.16a - Isobáricas T x c para Estados Estacionários em Nb- O_2 (1.6)

Temperatura recíproca $10^4/T, 1/K$

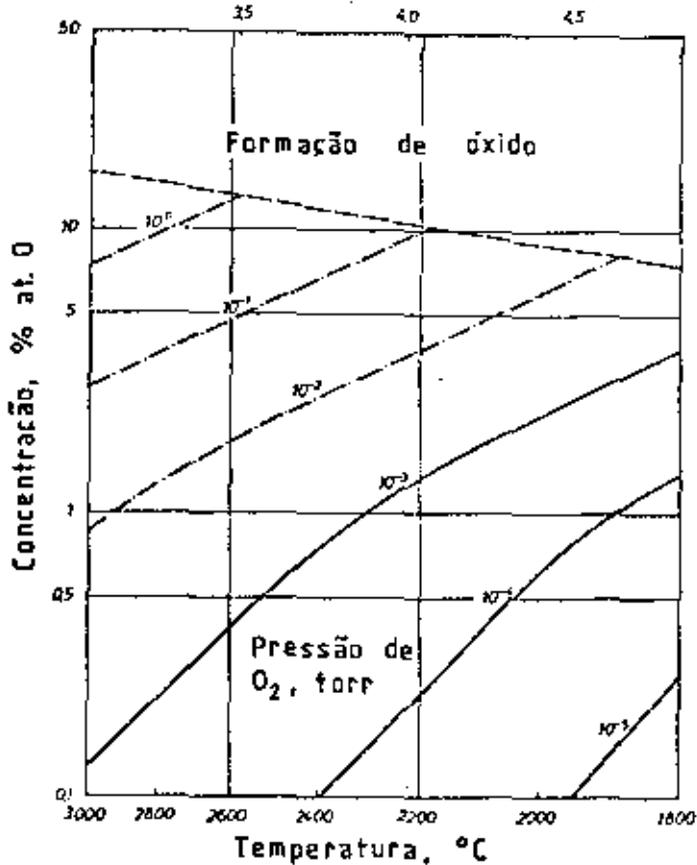


Fig. 1.16b - Isobáricas T x c (1.6) para Estados Estacionários em Ta- O_2

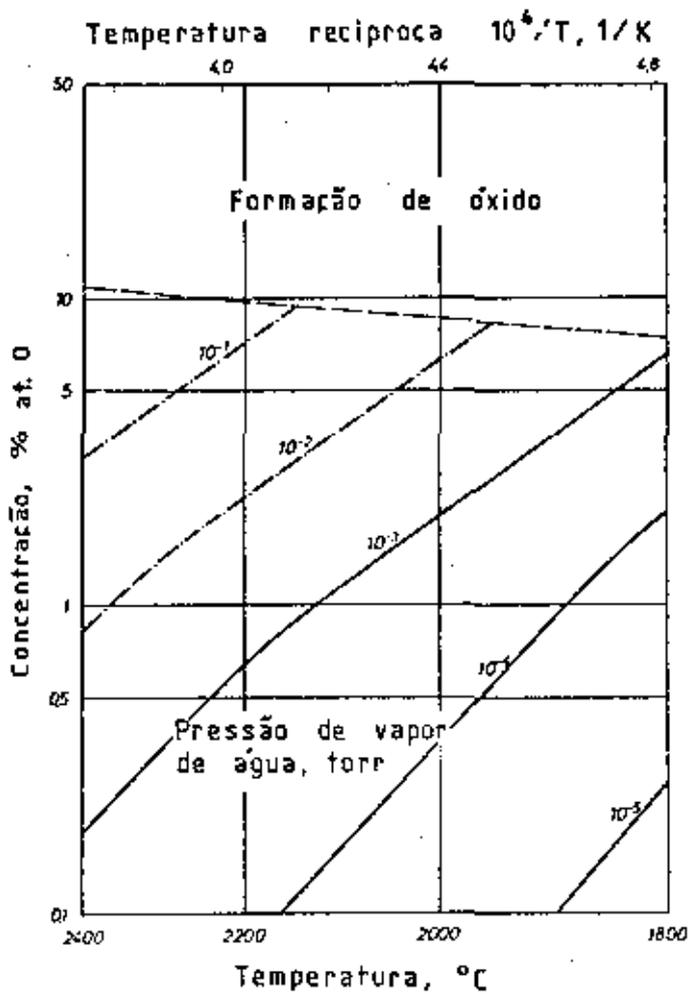
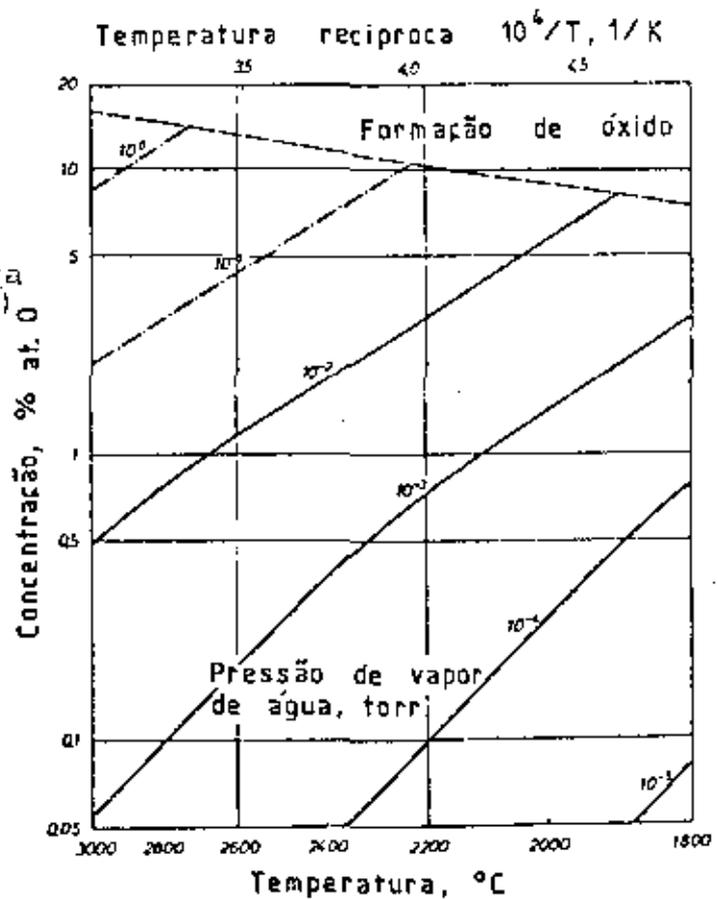


Fig. 1.16c - Isobáricas T x c para Estados Estacionários em Nb-H₂O (1)

Fig. 1.16d - Isobáricas T x c para Estados Estacionários em Ta-H₂O (1.6)



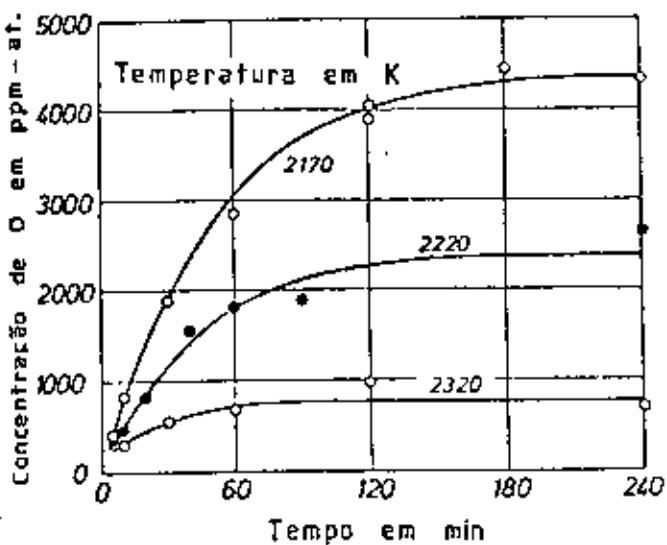


Fig. 1.17a - $c_{O} \times T$ para Nb-O₂ até atingir Estados Estacionários (1.24)

Fig. 1.17b - $c_{O} \times T$ para Nb-H₂O até atingir Estados Estacionários (1.26)

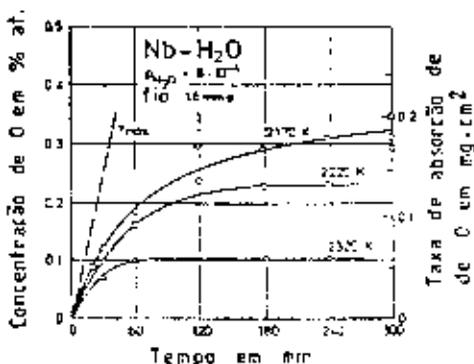
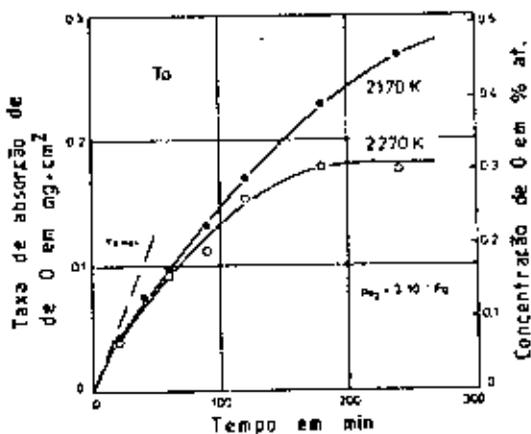


Fig. 1.17c - $c_{O} \times T$ para Ta-O₂ até atingir Estados Estacionários (1.27)



A tecnologia de feixe eletrônico é um campo bem estabelecido em muitas áreas de metalurgia tais como soldagem, evaporação, tratamentos térmicos, fusão e refino. Na Fig. 2.1 estão indicadas as faixas de aplicação em função da potência total P_0 e da densidade de potência do feixe p_0 , sendo indicada a tensão e o diâmetro do feixe. Nota-se que há regiões muito bem definidas e o objetivo do presente capítulo é analisar as razões desta definição no caso de fusão e refino.

A Fig. 2.2 ilustra o princípio básico da geração e utilização de feixe eletrônico indicando as principais partes do sistema, canhão, lente focalizadora e piscina de metal fundido. Abaixo segue a descrição das partes principais.

1. Canhão

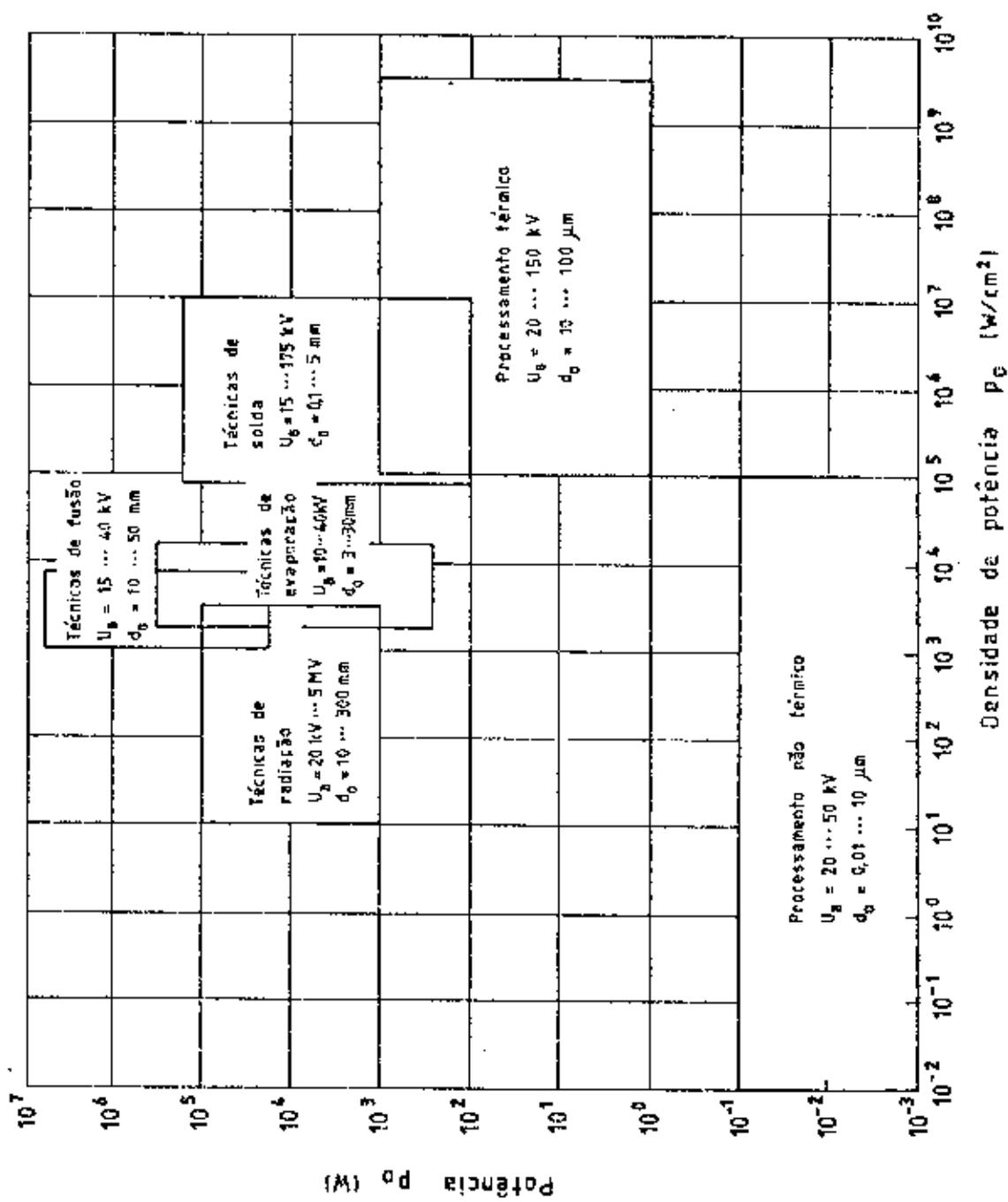
São usados dois tipos de canhões: aquecimento direto (Fig. 2.3a) e aquecimento indireto (Fig. 2.3b). Nos de aquecimento direto os elétrons são emitidos pelo cátodo e acelerados pelo ânodo. Nos de aquecimento indireto há uma placa intermediária onde o primeiro feixe de elétrons aquece a placa e esta emite o feixe principal. As densidades de corrente emitidas pelo canhão são descritas pelas seguintes leis:

a) Lei de Richardson-Dushman dada por:

$$J_{eT} = A T^2 e^{-\frac{eU_A}{kT}} \quad (II.1)$$

onde T é a temperatura, eU_A a função trabalho do material do cátodo (W, T_A, WTA, WTh), k a constante de Boltzmann e A uma constante dependente também do material. Esta emissão termoiônica cria uma carga espacial em torno do cátodo.

b) Lei de Child-Langmuir - A aplicação de uma tensão elé



U_0 = Voltagem de aceleração.
 d_0 = Diâmetro do feixe no ponto de afiação.

FIG. 2.1 - CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE TECNOLOGIA POR FEIXE ELETRÔNICO (2.1)

Dimensões em mm

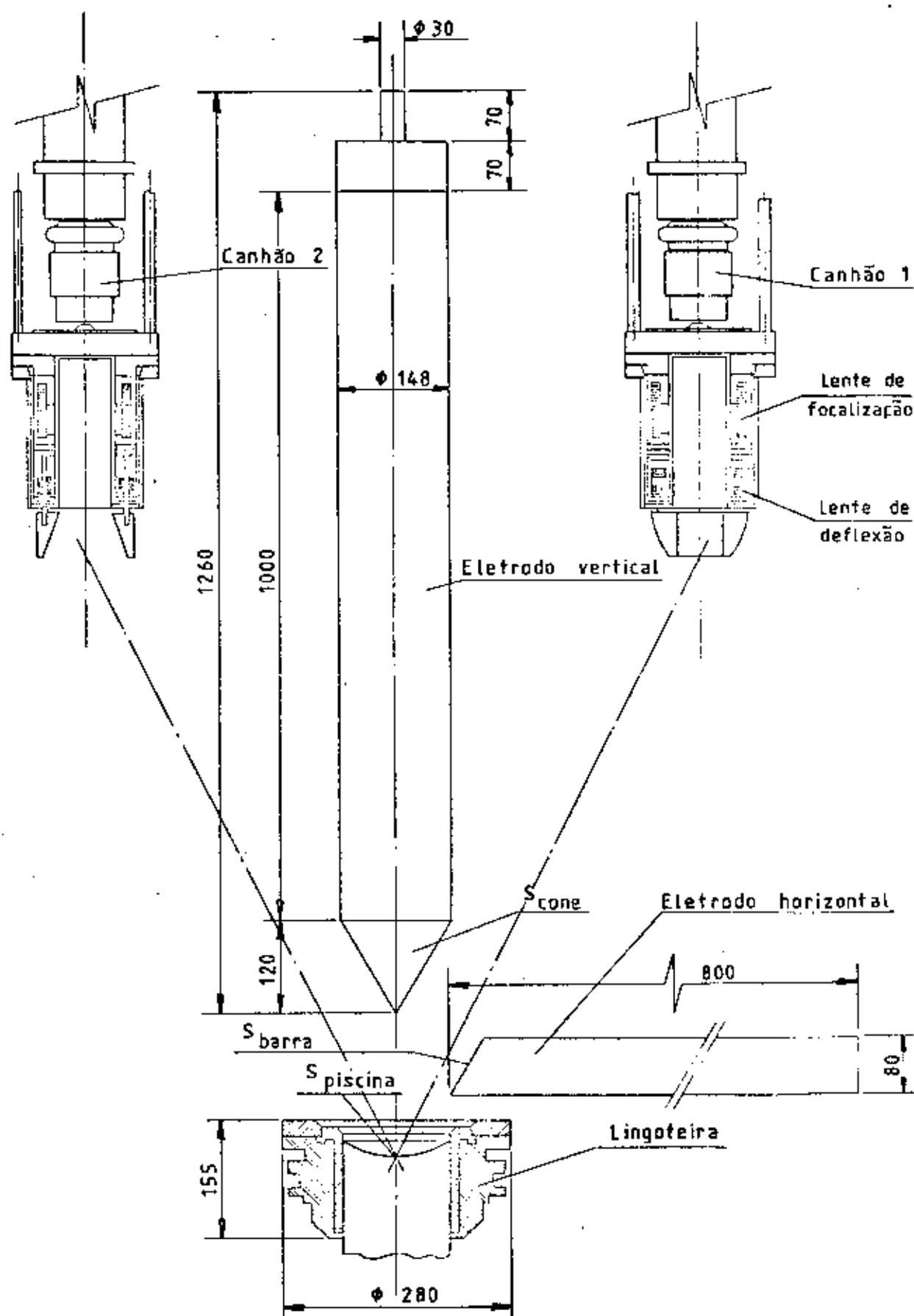
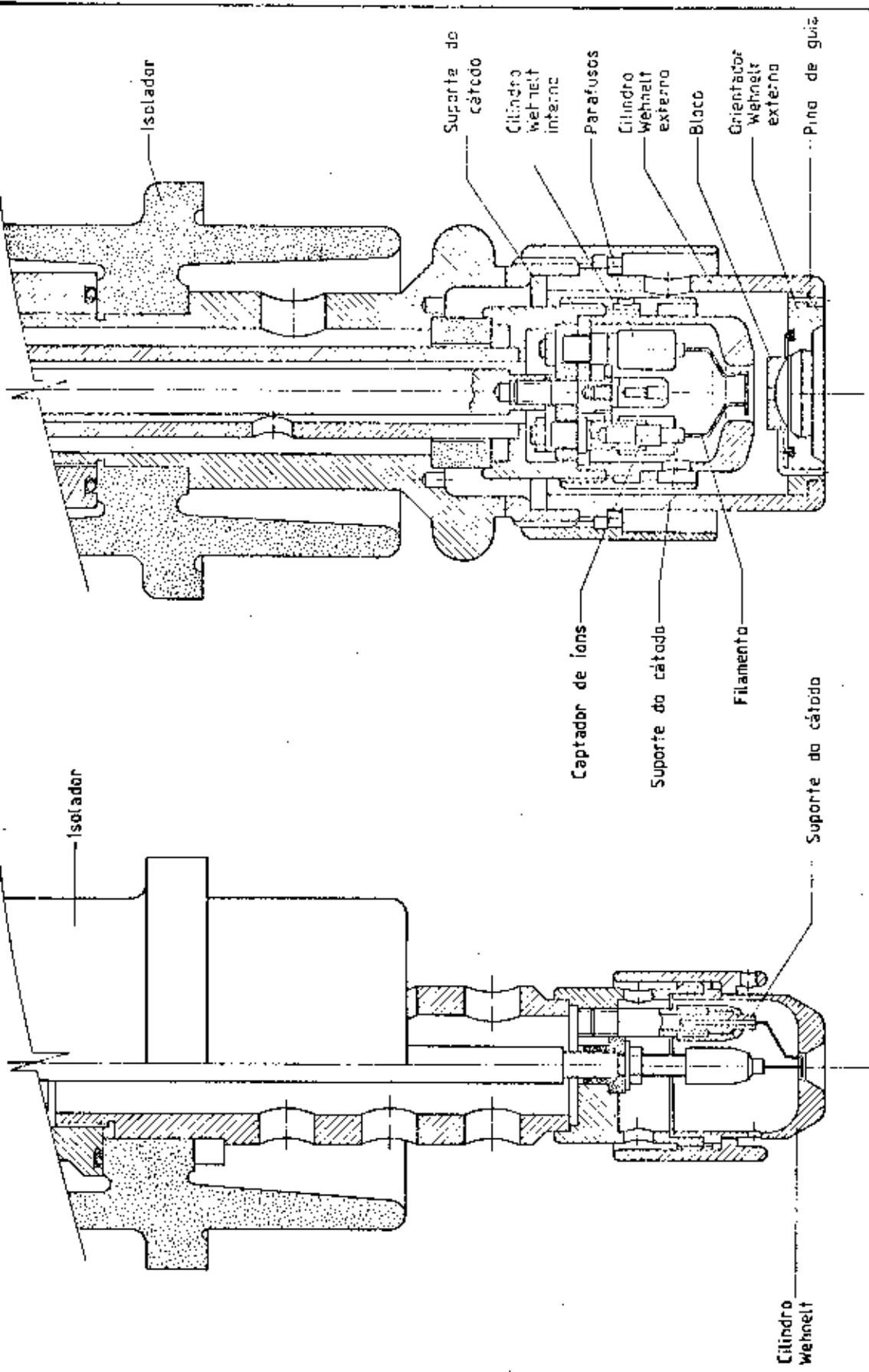


FIG. 2.2 - PRINCÍPIO DE FUSÃO E REFINO POR FEIXE ELETRÔNICO (2.2)



Isolador

Isolador

Supporte do cátodo

Cilindro Wehnelt interno

Parafusos

Cilindro Wehnelt externo

Blaco

Orientador Wehnelt externa

Pino de guia

Captador de ions

Supporte do cátodo

Filamento

Supporte do cátodo

Cilindro Wehnelt

FIG. 2.3a - CANHÃO DE AQUECIMENTO DIRETO

FIG. 2.3b - CANHÃO DE AQUECIMENTO INDIRETO

(2.3)

trica U_B permite a extração de uma densidade de corrente J_{eQ} (corrente limitada pela carga espacial) dada pela Lei Child-Langmuir.

$$J_{eQ} = 2,3 \times 10^{-6} K U_B^{3/2} \quad (\text{II.2})$$

onde a constante K para cátodo e anodo planos de diodos é dada por $K = \frac{1}{z^2}$ onde z é a distância entre os mesmos. Para triodos, $K > \frac{1}{z^2}$ podendo aumentar J_{eQ} por um fator de 2 a 5 vezes.

c) Lei de Fowler-Nordheim - Se a voltagem de aceleração é alta e é adotada uma configuração geométrica adequada pode-se alcançar uma intensidade de campo suficiente para emitir elétrons mesmo em catodo frio (10^6 V/cm) gerando uma densidade de corrente dada pela Lei de Fowler-Nordheim. (2.6, 2.7)

$$J_{eE} = 1,54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{U_A} e^{-6,83 \times 10^7 \frac{U_A^{3/2}}{E}} \quad (\text{II.3})$$

onde E é a intensidade de campo (V/cm), e U_A (eV) é a função trabalho.

A Fig. 2.4 ilustra a densidade de corrente para as regiões limitadas pela carga espacial (J_{eQ}), limitada pela temperatura (J_{eT}) e o início da região limitada por emissão de campo (J_{eE}).

Existe um tratamento quântico da teoria de emissão de elétrons que trata a região termoiônica e de emissão de campo como função da intensidade de campo e da temperatura do cátodo. (2.6) A maioria dos canhões opera na transição entre carga espacial e limitada pela temperatura visando atender a dois compromissos básicos: controlar a corrente de emissão através da corrente de aquecimento do cátodo (temperatura) e operar na menor temperatura possível para obter longa vida do cátodo.

2. Perveância e Ângulo de Emergência

Perveância (modificação de permeância) é um parâmetro que

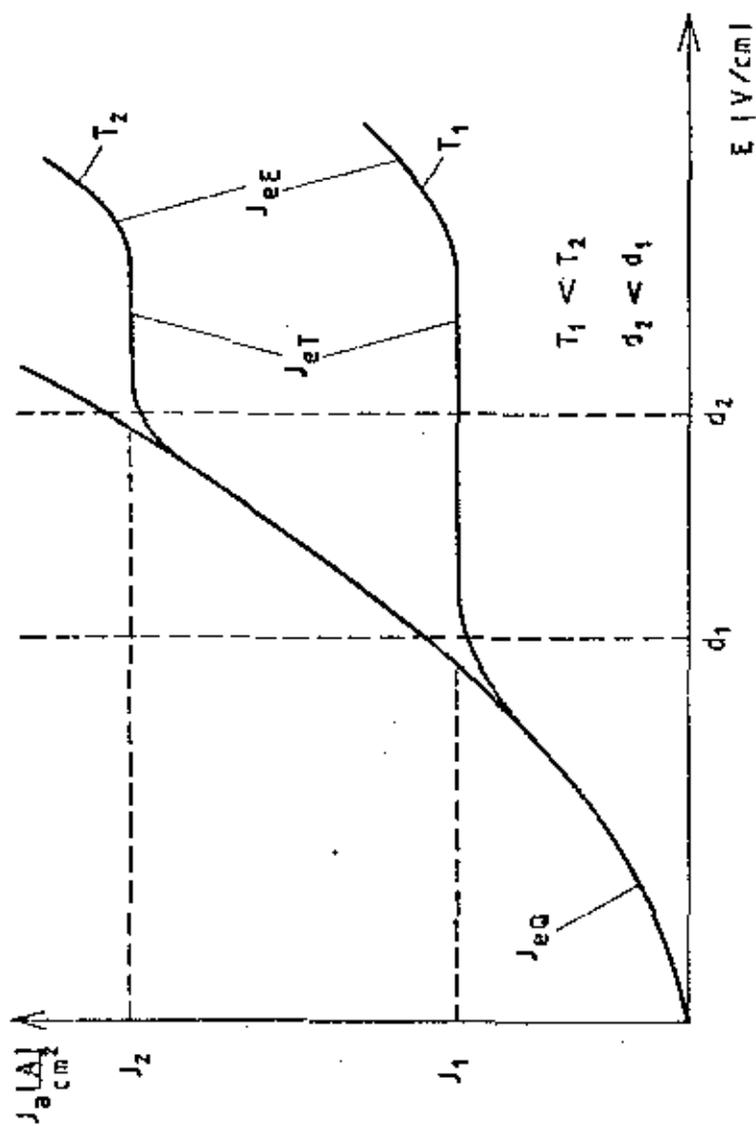


FIG. 2.4 DENSIDADES DE CORRENTE ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE EMISSÃO (2.8)

mede a capacidade de um canhão ejetar elétrons pelo orifício do anodo. A partir da equação (II.2) a perveância é dada por (2.9):

$$P = \frac{I_B}{U_B} U_B^{-3/2} \quad (II.4)$$

Como exemplo citamos o caso de usinagem por F.E. onde $I_B = 10^{-3} A$ e $U_B = 100 KV$ resultando numa baixa perveância de $10^{-10} AV^{-3/2}$ e o caso de fusão por F.E. onde $I_B = 10 A$ e $U_B = 30 KV$ resultando numa alta perveância de $10^{-5} AV^{-3/2}$. A perveância engloba a geometria e as características dos materiais de que são feitos o cátodo e anodo.

A Fig. 2.5 mostra os vários tipos de canhões onde estão indicados os elementos principais. O tipo de canhão mais utilizado para fusão é o tipo (a) para máquinas pequenas e o tipo (i) para máquinas grandes. Em ambas não é utilizado eletrodo de controle mas apenas o cilindro de focalização Wehnelt (F) que controla a carga espacial no cátodo.

A Fig. 2.6 dá as variáveis características de um canhão de dois eletrodos com grande área de cátodo. O canhão focaliza os elétrons num ponto de onde o feixe de elétrons emerge com um ângulo de emergência $\bar{\theta}$. A partir deste ponto o movimento do feixe é ditado pelo sistema de focalização, deflexão e programação.

3. Lentes de focalização, deflexão e programação de feixe

A Fig. 2.7a mostra uma lente magnética cilíndrica de dimensões pequenas comparada com o seu diâmetro, sobre a qual está incidindo um feixe de elétrons paralelo ao eixo z (em geral o ângulo $\bar{\theta}$ é muito pequeno). Sendo O o objeto (cátodo) distante a da lente, I (lingoteira) a imagem distante b da lente, f a distância focal e $M = \frac{I}{O}$ a magnificação, teremos:

$$\frac{I+O}{a} = \frac{I}{f} \quad , \quad \frac{I+O}{b} = \frac{O}{f}$$

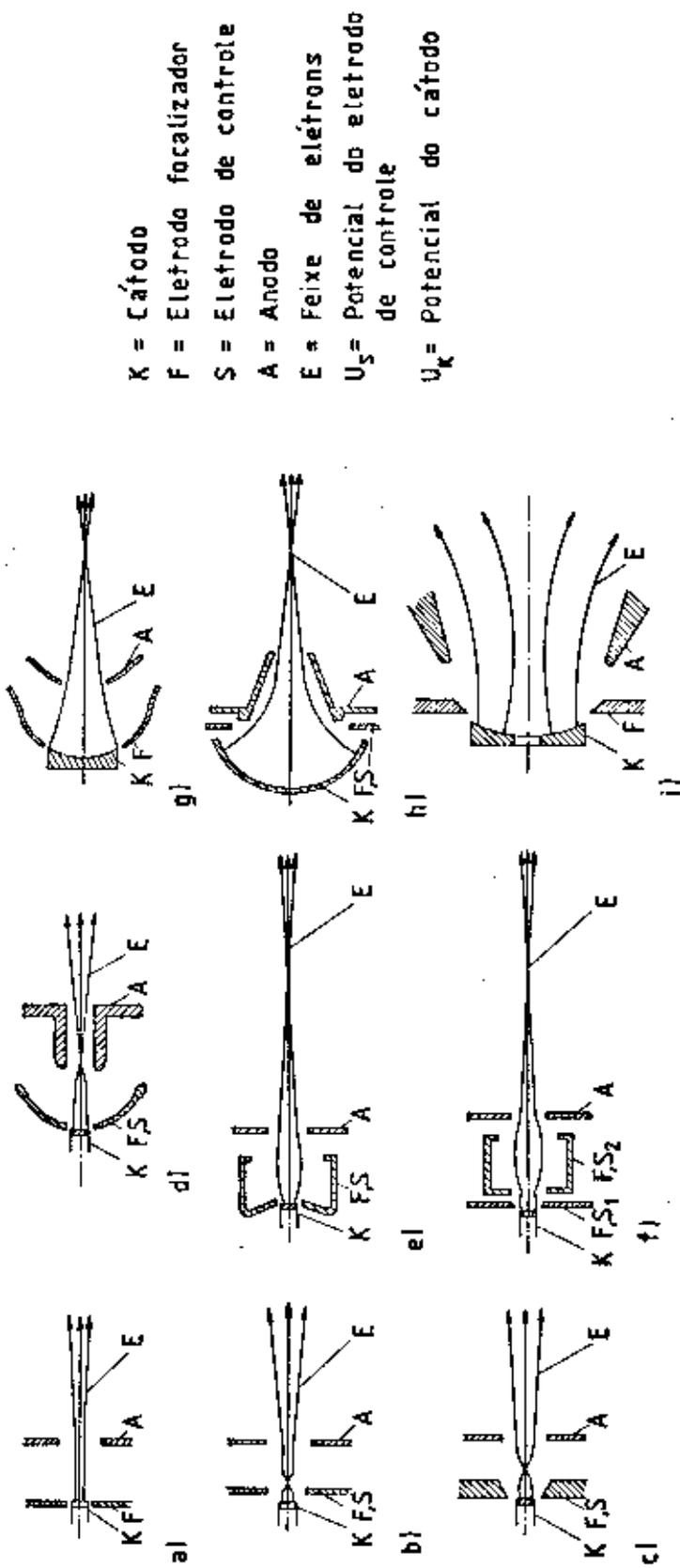
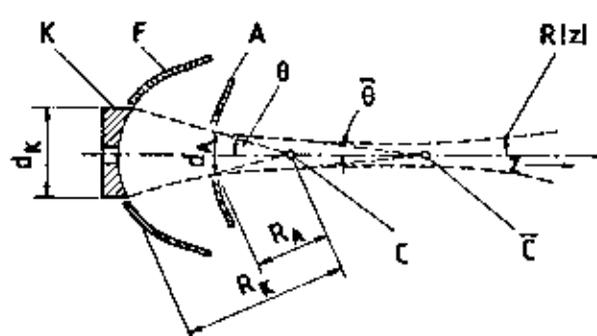


FIG 2.5- PRINCIPAIS TIPOS DE CANHÕES AXIAIS ELETRÔSTÁTICOS (2.1)

K = Cátodo
 F = Eletrodo focalizador
 S = Eletrodo de controle
 A = Anodo
 E = Feixe de elétrons
 U_s = Potencial do eletrodo de controle
 U_k = Potencial do cátodo

a - Canhão de 2 eletrodos, $U_s = U_k$
 b - Canhão de 3 eletrodos, eletrodo de controle e focalização em forma de disco, $U_s < U_k$
 c - Canhão de 3 eletrodos, eletrodo de controle e focalização cônico, $U_s < U_k$
 d - Canhão de 3 eletrodos, eletrodo de controle e focalização esférico, $U_s < U_k$
 e - Canhão de 3 eletrodos, eletrodo de controle e focalização com cátodo cônico, $U_s < U_k$
 f - Canhão de multi-eletrodos, $U_{F,S_1} \approx U_k$, $U_{F,S_2} \approx (0,1 - 0,2) U_b$
 g - Canhão de 2 eletrodos, cátodo côncavo de grande área, eletrodo focalizador de forma especial, trajetória dos elétrons é reta no canhão.
 h - Canhão de 3 eletrodos, cátodo côncavo de grande área, trajetória dos elétrons é curva, $U_s < U_k$
 i - Canhão de 2 ou 3 eletrodos, alta potência, cátodo de grande área, eletrodo cônico de focalização, forma do anodo como um cone ôco $U_f = U_k$ ou $U_f \approx U_k$



K = Cátodo
 A = Ânodo
 F = Eletrodo focalizador
 d_K = Diâmetro do eletrodo
 d_A = Diâmetro do buraco do ânodo
 R_K = Raio de curvatura do cátodo
 R_A = Raio de curvatura do ânodo

$Z_{KA} = R_K - R_A$ = Distância entre o cátodo e o ânodo
 C = Ponto de convergência do canhão
 \bar{C} = Ponto de convergência das trajetórias, considerando a ação divergente do ânodo
 θ = Ângulo de convergência do canhão
 $\bar{\theta}$ = Ângulo de emergência das trajetórias marginais
 $R|z|$ = Metade do diâmetro do feixe

FIG. 2.6- CARACTERIZAÇÃO DE UM CANHÃO COM 2 ELETRODOS COM CÁTODO DE GRANDE ÁREA E TRAJETÓRIA RETA DOS ELETRODOS NO CANHÃO (2.1)

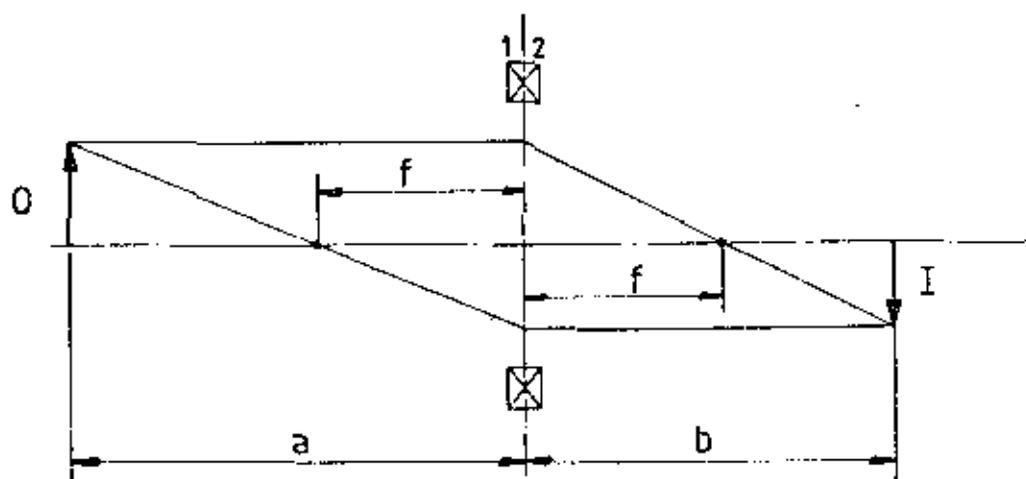


FIG. 2.7 a - LENTE MAGNÉTICA CILÍNDRICA

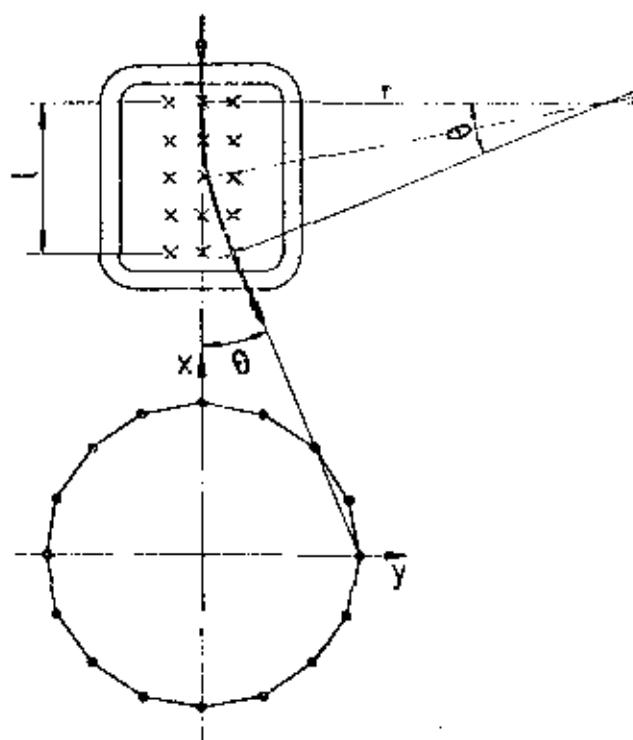
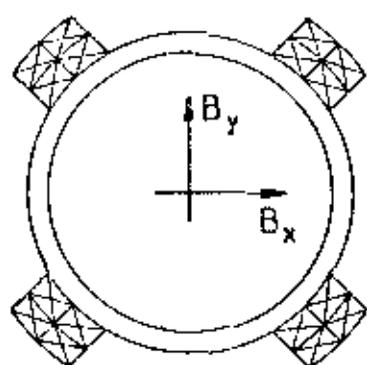


FIG. 2.7 b - PAR DE DIPOLOS PARA DEFLEXÃO E PROGRAMAMAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS

da qual segue que : $\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$ e

$$M = \frac{I}{O} = \frac{f}{a-f} = \frac{b-f}{f} = \frac{b}{a} \quad (\text{II.5})$$

Dentro das condições de feixe paraxial a distância focal da lente é dada por (vide Apêndice 2):

$$f = \frac{8(m/e) U_B}{\int B^2(0,z) dz}$$

onde m e e são a massa e carga do elétron e $B(0,z) = B_z$ é a componente do campo magnético da lente na direção z . As distâncias entre canhão, lente magnética de focalização e lingoteira são determinadas pelas condições acima.

A Fig. 2.7b mostra um par de dipolos usado para deflexão e programação no eixo x e y perpendicular ao feixe de elétrons, de onde se conclui que :

$$n = \left(\frac{2m}{e} \right)^{1/2} \frac{(U_0)^{1/2}}{B} \quad e \quad \Delta \text{sen } \theta = \frac{l}{n} = \left(\frac{e}{2m} \right)^{1/2} \frac{B l}{(U_0)^{1/2}} \quad (\text{II.6})$$

Com a variação da corrente nos dipolos que criam os campos B_x e B_y se obtém a deflexão do feixe na posição desejada na piscina.

Para a programação é aplicada uma tensão variável superimposta à tensão de deflexão. Normalmente são usados dois tipos de programação :

a) Aplicações de corrente senoidais com diferenças de fases variáveis obtendo-se as figuras de Lissajours. Para $\phi = 90^\circ$ obtém-se um círculo. Esse tipo de programação está atualmente aban-

donada tendo em vista não ser possível obter uma distribuição uniforme de potência no lingote.

b) Aplicações de correntes em degraus com diferentes intensidades. Na planta ES 2/18/300 CF de Lorena aplicam-se 16 de graus de corrente em cada eixo definindo 16 pontos no plano xy. O feixe cicla entre os 16 pontos numa frequência pré-especificada (em geral duas a três vezes a frequência da rede). Desta forma, tanto pelo posicionamento do feixe como pela ciclagem, se consegue a distribuição de potência desejada na piscina de metal líquido.

4. Conversão de energia

A energia transferida para os elétrons sofre algumas perdas antes de ser transmitida à piscina de metal líquido. Abaixo se segue uma listagem dessas perdas:

a) Perdas no canhão - Essas perdas são de três tipos: a.1) Espalhamento de elétrons devido à carga espacial entre anodo e câtodo fazendo com que os elétrons sejam absorvidos pelo cátodo (refrigerado a água). a.2) Aberração esférica resultante de duas causas: 1) elétrons originários da periferia do anodo acabam alcançando a periferia do cátodo; 2) devido ao orifício do anodo há uma modificação do campo elétrico fazendo com que o centro do cátodo praticamente não emita elétrons, gerando um feixe ôco. a.3) Imprecisões na usinagem e montagem do anodo e cátodo ampliam as perdas acima mencionadas.

As perdas totais do canhão são da ordem de 1% e não podem ser muito superiores de modo a não aquecer e deformar exageradamente o cátodo.

b) Perdas devido à divergência de feixe - À pressão de 10^{-4} torr as perdas devido à colisão do feixe com as moléculas da câmara de vácuo são da ordem de 1%. Este valor aumenta tanto para

pressões maiores (5 a 10% para 10^{-3} torr) como para pressões menores. Entre 10^{-5} e 10^{-6} torr há a ionização das moléculas gerando uma carga espacial na trajetória do feixe que contribui para a divergência do feixe. Igualmente na superfície do metal líquido há ionização dos vapores de metal. Esta ionização gera um efeito de focalização do feixe com excessiva concentração de potência. Na tentativa de desfocalizar para diminuir a concentração do feixe há o desaparecimento dos íons e apagamento imediato do feixe. A distribuição de potência é fundamental para se evitar este efeito de auto-focalização.

c) Perdas por raio-X - A geração de raio-X é dada por (2.10)

$$\frac{N_r}{N_e} = 1,4 \times 10^{-9} Z U_B \quad (\text{II.7})$$

onde N_r é a potência de raio-X, N_e a potência do feixe de elétrons, U_B a voltagem de aceleração e Z o número atômico. Para $Z = 73$ (Ta), $U_B = 30$ KV, tem-se $N_r/N_e = 0,0031$, isto é, 0,31%. É, portanto, desprezível a perda de potência por raio-X. Esta baixa potência faz com que as plantas de F.E. não tenham problemas com incidência de raio-X nos operadores já que alguns décimos de milímetro de metal são suficientes para sua blindagem. Cuidados devem ser mantidos em relação à janela estroboscópica (vidro com chumbo) e labirinto nas flanges com anéis de borracha.

d) Reflexão de elétrons - Esta constitui a maior perda de energia no processo de fusão por F.E. A Fig. 2.8 mostra a razão entre corrente refletida e corrente incidente como função do número atômico para incidência vertical e a Fig. 2.9 mostra a mesma razão em função do ângulo de incidência para vários materiais Al ($Z = 13$), Cu ($Z = 29$), Ag ($Z = 47$) e Au ($Z = 79$). Para Nb ($Z = 41$) a perda em potência $\left(\frac{I_R}{I_B}\right)$ é da ordem de 18%. 80 % desta potência é recuperada

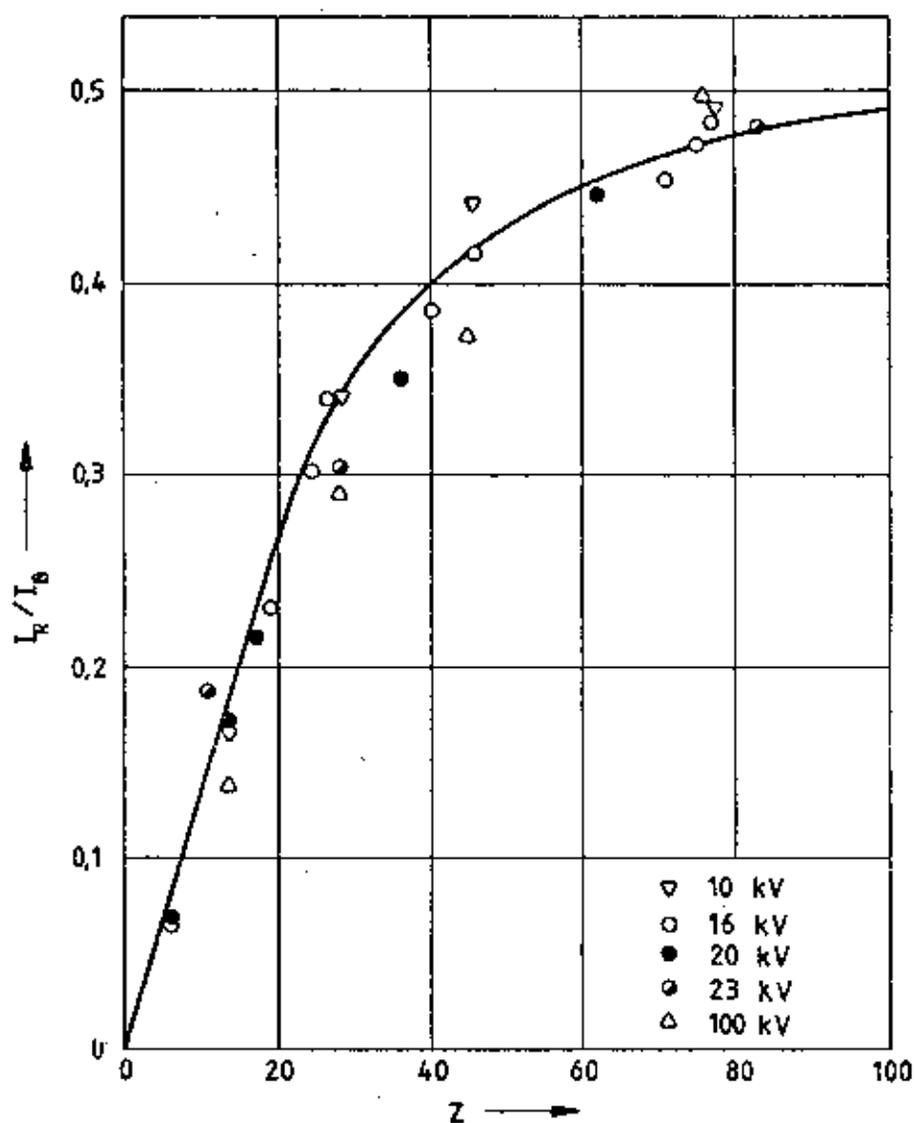


FIG. 2.8 - RAZÃO I_R/I_B ENTRE A CORRENTE DE ELÉTRONS ESPALHADOS E A CORRENTE DE ELÉTRONS INCIDENTES EM FUNÇÃO DO NÚMERO ATÔMICO. (2.11)

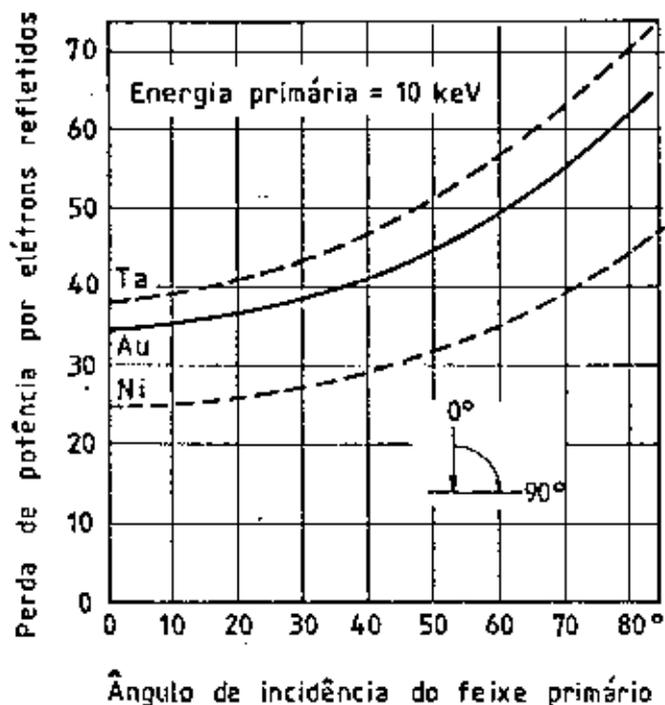


FIG. 2.9 - POTÊNCIA DE ELÉTRONS REFLETIDOS
VERSUS ÂNGULO DE INCIDÊNCIA. (2.8)

rada tendo em vista que elétrons refletidos pelo cone incidem na piscina e vice-versa. Comportando-se como os elétrons refletidos su-
perpõe-se a corrente de íons que retornam ao canhão, passando pelo buraco central do bloco e do filamento indo alojar-se num cilindro de grafite colocado logo acima do filamento. A potência devida à corrente de íons já está incluída na perda de energia dos elétrons refletidos.

e) Perda por condutividade térmica - A perda pelo vácuo é desprezível e a perda por condução pelo lingote e eletrodo pode ser calculada tendo em vista que a temperatura cai de 973K (sem rubro) a 4 cm do metal fundido. Considerando que $\dot{Q} = KAdT/dx$, $\bar{K} = 0,548 \text{ W/cm K}$, $S = 177 \text{ cm}^2$ e $\Delta T = 1770\text{K}$ teremos $\dot{Q} = 43 \text{ KW}$, totalizando $\dot{Q} = 86 \text{ KW}$.

f) Perda por radiação do cone - Considerando que o cone irradia calor numa superfície de 443 cm^2 ($349 + \pi \times 15 \times 2$) à temperatura de 2641 K e que a constante de radiação $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$, tem-se o valor de $\dot{Q} = \sigma AT^4 = 122 \text{ KW}$. Parte dessa potência (15%) é recuperada tendo em vista que parte da radiação emitida incide sobre a piscina.

g) Perda por radiação na piscina - Considerando que a piscina irradia calor na superfície superior de 177 cm^2 mais uma superfície cilíndrica de 2 cm de altura para a lingoteira totalizando 271 cm^2 à temperatura de 2741 K tem-se que $\dot{Q} = 87 \text{ KW}$. Parte da mesma (70%) também é recuperada tendo em vista que a maior parte incide sobre o cone. Notar que praticamente não há perda de calor por condução entre o lingote e o cadinho tendo em vista que o contacto entre ambos é relativamente pobre. Isto é comprovado pela diferença de temperatura de apenas 3° C entre a temperatura de entrada e saída de água da lingoteira para uma circulação de $\sim 11 \text{ m}^3/\text{h}$.

O fluxo térmico acima totaliza 224 KW comparado com a potência medida de 230 KW consumida nas 2^a e 3^a fusões, atestando o mecanismo de recuperação de potência de radiação térmica existente

na geometria adotada de piscina e eletrodo. Tendo em vista que a potência disponível da planta é de 300 KW pode-se ampliar a lingoteira de 150 para 200 mm.

Finalmente cumpre lembrar que o calor específico médio e calor latente de fusão do nióbio são respectivamente 6,95 cal/Kmol e 69 cal/g. A taxa de 30 Kg/h de fusão de metal a potência necessária para aquecer o metal ao ponto de fusão é de 6,4 KW e para fundir o metal é de 2,4 KW totalizando 8,8KW(4%). Quanto à velocidade de fusão, portanto, pode-se dizer que não há consumo de potência podendo ser processadas significativas velocidades de fusão.

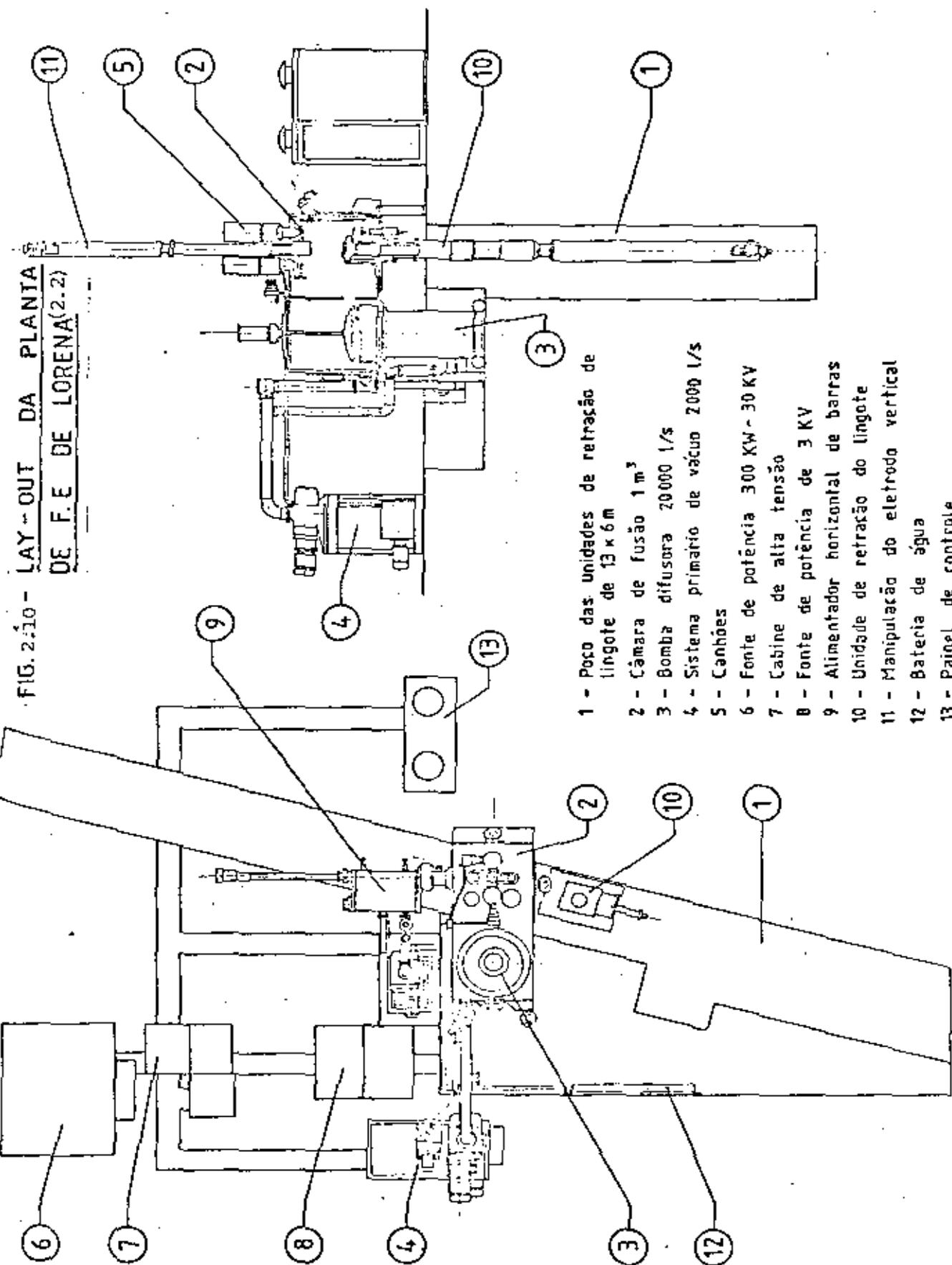
5. Características da planta ES 2/18/300 CF

Como será tratado no Capítulo IV, até o presente as plantas de feixe eletrônico não eram analisadas a partir de uma fundamentação científica universal mas através de regras empíricas usadas por cada grupo atuando em tecnologia de feixe eletrônico. Visando atender às necessidades de pesquisa básica em F.E. a planta ES 2/18/300 CF (instalada em Lorena) tem a possibilidade de alteração de sua configuração e variação dos parâmetros de processos. Segue abaixo uma descrição sumária destas características ilustradas na Fig. 2.10.

a) O "lay-out" da planta contém uma galeria de 13 m de comprimento, 6 m de profundidade por 1 m de largura capaz de alojar 4 pares de lingoteiras: \varnothing 150 mm, \varnothing 200 mm, \varnothing 400 mm e \square 500x100 mm². A primeira se destina à fusão de tântalo (3100°C), a segunda de nióbio (2468°C) e as duas últimas a titânio e superligas (1800°C).

b) Equipamento de vácuo - É composto de uma bomba mecânica de 250 m³/h, uma "roots" de 2000 m³/h e uma de difusão de 20.000 l/s. Há providências técnicas para ampliar esta capacidade de bombeamento para 30.000 l/s e 50.000 l/s. A Tabela 2.I dá a capaci-

FIG. 2.10 - LAY-OUT DA PLANTA DE F.E. DE LORENA(2.2)



- 1 - Pico das unidades de retração de lingote de 13 x 6 m
- 2 - Câmara de fusão 1 m³
- 3 - Bomba difusora 20000 l/s
- 4 - Sistema primário de vácuo 2000 l/s
- 5 - Canhões
- 6 - Fonte de potência 300 KW - 30 KV
- 7 - Cabine de alta tensão
- 8 - Fonte de potência de 3 KV
- 9 - Alimentador horizontal de barras
- 10 - Unidade de retração do lingote
- 11 - Manipulação do eletrodo vertical
- 12 - Bateria de água
- 13 - Painel de controle

Tabela 2.1 - Quantidade de Gás Contido no Produto de Aluminotermia

TEOR DE INTERSTICIAIS ELETRODO ALUMINOTÉRMICO (ppm-peso)	TEOR DE INTERSTICIAIS APÓS 1ª FUSÃO (ppm-peso)	CÁLCULOS $v_{1ª} \text{ fusão} = 20 \text{ Kg/h}, p = 10^{-4} \text{ torr}$	CAPACIDADE DE VÁCUO (l/s)
Oxigênio = 6500	1000	$\left. \begin{array}{l} 10^6 - 5500 \\ 20\text{Kg/h} - x \text{ Kg/h} \end{array} \right\} x = 0,110 \text{ Kg/h } O_2 = \frac{110}{32} \text{ moles/h } O_2 =$ $= \frac{22,4 \times 110}{32} \text{ l/h } O_2 \text{ (CNPT)} = \frac{22,4 \times 110 \times 760}{32 \times 10^{-4} \times 3600} \text{ l/s } O_2 \text{ (a } 10^{-4} \text{ torr)}$ $\cong 160.000 \text{ l/s } O_2$	$O_2 \cong 160.000$
Nitrogênio = 500	200	$\left. \begin{array}{l} 10^6 - 300 \\ 20\text{Kg/h} - y \text{ Kg/h} \end{array} \right\} y = 0,006 \text{ Kg/h } N_2 = \frac{6}{28} \text{ moles/h } N_2 =$ $= \frac{22,4 \times 6}{28} \text{ l/h } N_2 \text{ (CNPT)} = \frac{22,4 \times 6 \times 760}{28 \times 10^{-4} \times 3600} \text{ l/s } N_2 \text{ (a } 10^{-4} \text{ torr)} \cong$ $\cong 10.000 \text{ l/s } N_2$	$N_2 \cong 10.000$
Hidrogênio = 30	10	$\left. \begin{array}{l} 10^6 - 20 \\ 20\text{Kg/h} - z \text{ Kg/h} \end{array} \right\} z = 0,0004 \text{ Kg/h } H_2 = \frac{0,4}{2} \text{ moles/h } H_2 =$ $= \frac{22,4 \times 0,4}{2} \text{ l/s } H_2 \text{ (CNPT)} = \frac{22,4 \times 0,4 \times 760}{2 \times 10^{-4} \times 3600} \text{ l/s } H_2 \text{ (a } 10^{-4} \text{ torr)} \cong$ $\cong 10.000 \text{ l/s } H_2$	$H_2 \cong 10.000$ $\frac{H_2}{2} \cong 5.000$
Carbono = 40	35	$\left. \begin{array}{l} 10^6 - 5 \\ 20\text{Kg/h} - w \text{ Kg/h} \end{array} \right\} w = 0,0001 \text{ Kg/h } CO \cong \frac{0,1}{28} \text{ moles/h } CO \cong$ $\cong \frac{22,4 \times 0,1}{28} \text{ l/s } CO \text{ (CNPT)} \cong \frac{22,4 \times 0,1 \times 760}{28 \times 10^{-4} \times 3600} \cong$ $\cong 200 \text{ l/s } CO$	$CO \cong 200$

dade de bombeamento necessária para cada gás contido no eletrodo de aluminotermia. O oxigênio na planta ES 2/18/300 CF é considerado ser bombeado sob forma de NbO que é condensado nos painéis de cobre refrigerado a água. Esta é a primeira planta no mundo projetada para estas condições, permitindo reduzir o equipamento de vácuo e conseqüentemente a câmara de fusão para tamanhos reduzidos.

c) Sistema de alimentação de material - É composto de uma alimentação de barras horizontal (6 barras de 44 Kg cada uma) e uma alimentação de eletrodo vertical (240 Kg). Ambos os alimentadores podem mudar da posição central da câmara para uma posição a 1/4 da câmara a partir do fundo.

d) O sistema de canhões montado na placa superior permite acomodar três canhões de 200 KW cada um. Atualmente a planta opera com dois canhões de 200 KW e uma fonte de potência de 300 KW. Desta forma é possível completar a fusão de um lingote de nióbio de \varnothing 150 mm, mesmo que se tenha falha em um canhão. Uma segunda fonte de potência de 300 KW será adicionada, permitindo explorar todas as configurações da planta.

e) O sistema de cadinhos, além de conter as lingoteiras acima descritas, permite instalar uma bandeja para fusão primária seguida de gotejamento na unidade de lingotamento. A bandeja retém carbeto de metais pesados (WC) permitindo purificação no reaproveitamento de cavacos e sucatas advindas da fabricação de componentes de metais refratários.

A planta é caracterizada como de pequeno porte, baixo custo e alta produtividade, objetivando a produção de nióbio de baixo custo e alcançar grandes tonelagens nas aplicações. Nas condições iniciais a planta produz 40 t/ano e objetiva-se alcançar 100 t/ano após integração das pesquisas apresentadas neste trabalho, com uma redução, portanto, de 2,5 vezes no custo final do produto.

A questão das impurezas intersticiais (H,N,O,C) em metais refratários é de grande importância, principalmente nos metais do grupo VIB-V, Nb e Ta. Os dois últimos apresentam alta solubilidade para gases e em altas temperaturas podem dissolver intersticialmente grandes quantidades de nitrogênio e oxigênio. Na Tabela 3.I podemos ver as concentrações de saturação de gases e carbono em V, Nb e Ta a 1500° e 500°C. ^(3.1)

As propriedades físicas e mecânicas desses metais são apreciavelmente afetadas pela dissolução de gases e carbono. A Tabela 3.II ^(3.1) resume algumas mudanças de propriedades pela dissolução de 1% at de nitrogênio e oxigênio em V, Nb e Ta.

A sempre crescente importância tecnológica dos metais refratários, por exemplo, na indústria eletrônica, em tecnologia espacial e reator nuclear, como componentes de geradores MHD, ou na tecnologia de reator de fusão, tem posto grande esforço em manter baixo o teor de gás desses metais, o que requer contínuas verificações durante todos os estágios de produção. A Tabela 3.III mostra as especificações de Nb e NbTi de algumas indústrias trabalhando nessa área. Notar que o produto da FTI obtido pela tecnologia desenvolvida neste trabalho é um dos produtos mais puros disponíveis atualmente.

Para a determinação dos elementos oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono nesses metais uma variedade de técnicas é empregada usando métodos físicos e químicos ou uma combinação deles. A seguir trataremos dos métodos analíticos empregados para análise de intersticiais dentro de um programa de metais refratários.

1. Métodos Analíticos (3.2, 3.3, 3.4)

Métodos de extração a quente : esses são os métodos mais comuns em laboratórios industriais. Discriminamos entre extração por fusão (geralmente para N e O) e extração por difusão (geralmente para H). No método de extração por fusão podemos distinguir em

Tabela 3.I- Concentrações de Saturação de Intersticiais em V, Nb e Ta(3.1)

METAL	N (% at)		O (% at)		C (% at)	
	1500°C	500°C	1500°C	500°C	1500°C	500°C*
Vanádio	10,8	2,7	12,0	3,4	1,5	-
Niôbio	2,5	0,1	5,3	0,3	0,2	$6,6 \times 10^{-7}$
Tantâlo	7,5	1,1	4,7	0,9	0,2	$4,0 \times 10^{-7}$

* Extrapolado

Tabela 3.II- Mudança nas Propriedades do V, Nb e Ta pela Dissolução de 1% at.de Nitrogênio e Oxigênio à Temperatura Ambiente (3.1)

Mudança de Propriedade	V-N	V-O	Nb-N	Nb-O	Ta-N	Ta-O
Aumento no parâmetro de rede $\Delta a/\Delta c$ (nm/%at)	$4,8 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$4,95 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$
Aumento na resistência elétrica específica $\Delta \rho/\Delta c$ ($\mu\Omega\text{cm/at } \%$)	4,7	5,3	4,1	4,1	4,9	5,1
Aumento na Dureza Vickers Kp/mm^2 ($\Delta HV/\% \text{ at}$)	175	175	180	120	175	155
Carga (N)	3	3	0,5	0,5	5	5
Aumento no Ponto de Escoamento * ($\Delta \sigma/\Delta c$ (MN/m ² .%at)	510	491	591	382	677	392
Taxa de deformação (seg. ⁻¹)	$4,7 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$				

* Intervalo de concentração $0,1 < c$ (%at) $< 1,1$

Tabela 3.111 - Características do N° 0 NBT

NOME	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (por cento)																								
	Ta	Hf	W	Zr	Ni	Fe	Si	Nb	Mo	Cu	Mg	Cr	Al	Sn	Mn	Co	B	Ca	Pb	V	O	N	C	H	
Sere.	2000	100	500	100	100	100	50	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	250	100	100	10	
	730	-	100	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	30	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	50	10	15	10	
	415	-	100	10	46,43	150	10	10	10	30	10	20	10	25	10	10	10	10	10	-	265	10	45	5	
M-Chang	1000	-	500	500	-	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200	100	100	15	
	3000	-	500	500	-	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200	100	100	15	
	1000	100	150	100	40	50	50	20	50	100	20	20	20	20	20	30	-	25	-	20	200	50	50	10	
	1000	-	-	-	46,54	200	100	100	-	50	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	150	100	50
	1000	-	-	-	46,54	200	100	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	150	100	50
Electric	2%	-	50	-	-	50	50	-	-	-	-	-	50	-	-	50	-	-	-	-	200	100	50	10	
	2%	-	-	-	-	50	50	-	-	-	-	-	50	-	-	50	-	-	-	-	800	100	50	10	
Sere	500	50	300	100	100	100	50	50	200	20	20	20	25	50	20	20	2	50	20	50	200	50	60	10	
	500	50	300	100	100	200	50	50	300	20	20	20	25	50	20	20	2	50	20	50	300	100	100	10	
	1000	50	100	100	50	50	50	20	20	40	20	20	20	10	20	10	-	-	20	20	200	50	50	20	
Nuclear	500	50	300	100	100	100	50	50	200	20	20	20	25	50	20	20	2	50	20	50	200	50	60	10	
	300	20	100	100	40	50	50	20	30	10	10	10	10	20	10	10	2	10	10	10	50	35	30	5	
(Nb)	1000	-	250	50	20	50	50	30	50	20	10	10	10	10	10	10	1	-	-	-	150	50	40	5	
S. Super (Nb)	1000	100	100	100	40	50	50	20	50	100	20	20	20	20	20	30	-	25	-	-	200	50	50	10	
Metallurg (Nb)	1000	100	200	100	40	40	100	-	50	40	20	20	-	-	20	20	-	20	-	-	120	60	50	10	
	< 500	-	-	-	-	< 50	< 20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 10	-	-	-	< 100	< 100	< 200	< 2	
(Nb)	700	-	40	20	10	10	10	10	20	10	-	10	-	10	-	-	-	-	-	-	40	20	20	10	
(Nb)	6000	-	150	-	20	200	-	150	300	< 10	< 5	< 10	< 50	-	< 5	10	-	-	< 10	-	30	20	30	< 5	
(Nb)	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
(Nb)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
(Nb)	1000	-	-	-	46,54	125	100	100	-	50	-	60	100	-	-	-	-	-	-	-	1000	150	200	35	
Nuclear	1000	200	300	200	-	50	50	50	50	-	-	20	20	-	-	20	2	-	-	-	150	60	100	10	
	2000	200	500	200	-	100	50	50	50	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	250	100	130	10	
(Nb)	1000	-	300	100	150	30	50	60	100	30	10	-	20	20	10	-	-	-	10	-	150	50	50	5	
S. Nb (200mesh)	< 1000	-	-	-	< 10	< 1	33	< 1	-	< 1	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	70	20	18	4	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2250	70	80	10	
	500	-	-	-	44-53%	67	65	93	-	6	-	-	29	-	-	-	-	-	-	-	500	126	44	-	

tre extração a quente a vácuo e extração a quente por gás carregador ou gás de arraste.

a) Extração a quente a vácuo - Essa técnica consiste em aquecer a amostra num cadinho de grafite acima do ponto de fusão dos materiais (geralmente entre 1600° e 2300°C). Nitrogênio é liberado na forma elementar enquanto que o oxigênio presente em solução no metal ou como óxido, reage com o carbono do cadinho e é liberado como monóxido de carbono. Em muitos casos para metais refratários é necessário aplicar técnicas de banho ou de fluxo e usar cadinhos fechados e somente uma única vez a fim de garantir a completa extração do nitrogênio e oxigênio. Em algumas técnicas, os cadinhos podem ser reutilizados.

b) Extração por difusão - Consiste em degaseificar a amostra no estado sólido, normalmente usado para análise de hidrogênio. Nesse caso o cadinho é de quartzo e as temperaturas são relativamente baixas (1200°C) comparadas com a extração por fusão, devido à alta difusibilidade do hidrogênio nos metais refratários.

c) Extração a quente por gás de arraste ou gás carregador - Esse método é similar àquele descrito para extração a quente a vácuo, com a diferença que a extração ocorre num fluxo de gás inerte. Essa técnica é usada para hidrogênio, nitrogênio e oxigênio.

d) Combustão - Esse método é usado principalmente para análise de carbono e enxofre e consiste em queimar a amostra num cadinho de cerâmica ou porcelana num fluxo de oxigênio ou O_2/Ar em forno resistivo ou por aquecimento indutivo. As temperaturas estão no intervalo de 1100° a 1300°C para fornos resistivos e entre 1800° e 2000°C para fornos RF. Normalmente outros metais ou óxidos metálicos são adicionados junto com a amostra a fim de acelerar ou moderar a oxidação.

O próximo passo nos métodos de extração a quente é coletar os gases liberados do compartimento do forno e levá-los à célula

la de medida. Isso é feito pelo sistema de bombeamento nos instrumentos a vácuo ou pela corrente de gás inerte nos instrumentos por gás carregador. N_2 ou Ar são usados para análise de hidrogênio e He para análise de nitrogênio e oxigênio.

O passo seguinte é a determinação dos gases liberados. Em equipamentos antigos os gases eram determinados por métodos volumétricos ou manométricos. Atualmente é usada absorção de infra-vermelho para CO na análise de oxigênio e para CO_2/SO_2 na análise de carbono/enxôfre, enquanto que a condutividade térmica é usada para análise de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, mas principalmente para determinação de hidrogênio e nitrogênio.

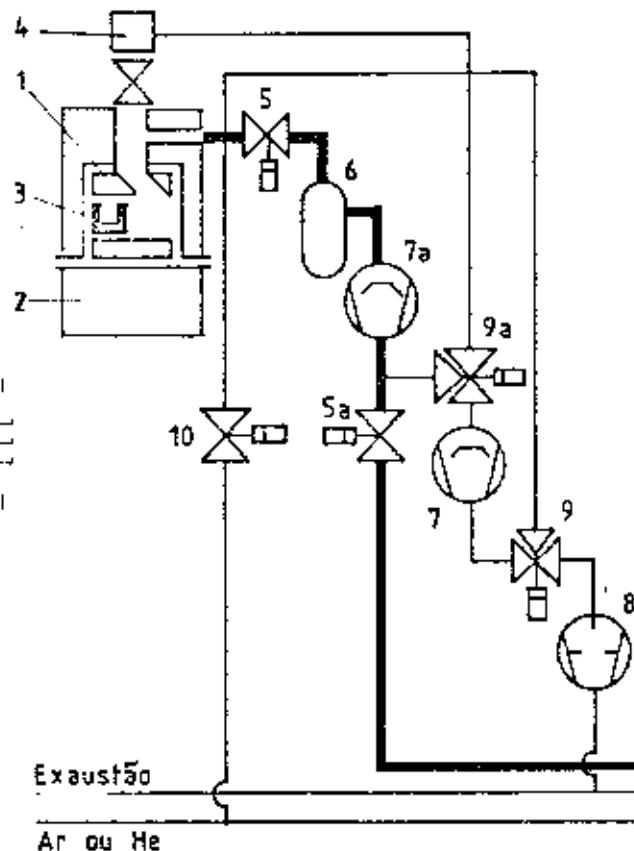
2. Análise de Intersticiais

(3.5,3.6,3.7,3.8)
a) Análise de nitrogênio/oxigênio - As análises em metais e ligas refratárias são feitas por extração a quente a vácuo usando a técnica de fluxo ou "sanduíche" com Pt^(3.3). A Fig.3.1 mostra um diagrama geral do equipamento utilizado (Evolograph VH-9), indicando o forno de extração, o sistema de bombeamento, bomba coletora, sistema de medida e fluxo dos gases liberados.^(3.9)

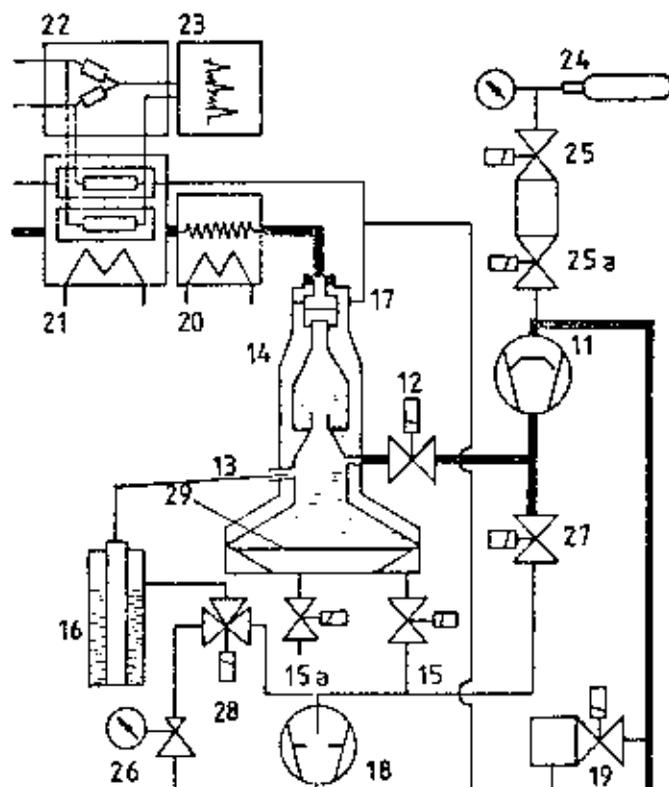
A rotina de análise consiste em degaseificar o forno no início da operação por 40 min. a 300 A ($\sim 1300^\circ\text{C}$) seguido de 2 min. a 450 A (2200°C). Depois disso o valor de fundo é computado e o equipamento é calibrado com uma mistura de gás padrão de 15,1%v H_2 , 30,4%v N_2 e 54,5%v CO. A seguir é permitido ao equipamento retornar ao valor original de fundo e então se inicia a operação de rotina.

a.1) Preparação da amostra e do fluxo (Pt) - As amostras são preparadas seguindo a recomendação da Comissão Européia de Referências^(3.10), ou seja, 2 x H_2O deion., 1 x Acetona, 1 x MIBK, 2 HF: 2 HNO_3 : 1 x H_2O , 3 x H_2O deion., 2 x Acetona em ultra-som e secados com ar quente ($\sim 60^\circ\text{C}$). Para nióbio, o peso da amostra é cerca de 50 mg e a razão Pt/Nb é de 10:1. As amostras de nióbio são coleta-

UNIDADE DE EXTRAÇÃO



UNIDADE DE ANÁLISE



- 1 - Eletrodo superior do forno
- 2 - Eletrodo inferior do forno
- 3 - Cadinho
- 4 - Compartimento da amostra
- 5 - Válvula solenóide controladora
- 5a - Válvula solenóide controladora
- 6 - Armadilha
- 7 - Bomba de alto vácuo de Hg
- 7a - Bomba de alto vácuo de Hg p/gases de anál.
- 8 - Bomba primária
- 9 - Válv. solenóide controladora de 3 vias
- 9a - Válv. solenóide controladora de 3 vias
- 10 - Válvula de Argônio ou He
- 11 - Bomba de alto vácuo de Hg
- 12 - Válvula de injeção de gás
- 13 - Volume de amostragem } Bomba coletora
- 14 - Câmara de coleta
- 15 - Válvula de bombeamento
- 15a - Válvula de ventilação
- 16 - Estocagem de Hg
- 17 - Filtro de cerâmica
- 18 - Bomba primária
- 19 - Válv. de injeção de Argônio ou He
- 20 - Coluna cromatográfica
- 21 - Detector
- 22 - Circuito da ponte de Wheatstone
- 23 - Registrador
- 24 - Cilindro de gás de calibração
- 25 - Entrada de gás de calibração
- 25a - Entrada de gás de calibração
- 26 - Controle de pressão
- 27 - Válvula da bomba primária
- 28 - Válvula de estrangulamento de gás
- 29 - Membrana da bomba coletora

FIG. 3.1 DIAGRAMA DE FLUXO GERAL DO ANALISADOR DE N/O (3.9)

das com talhadeira, depois de haverem sido torneados 80 mm em cinco diferentes pontos do lingote e após terem sido feitas medidas de diâmetro nesses pontos. A Fig. 3.2 mostra a coleta de amostra para análise de nitrogênio/oxigênio.

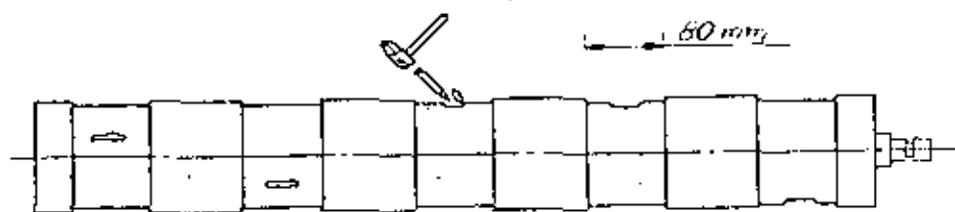


Fig. 3,2 - Coleta de Amostra com Talhadeira

Folhas de Pt são usadas como fluxo, que são cortadas em pedaços de 7 x 13 x 0,25 mm (aproximadamente 0,5 g). Depois do corte, os pedaços são dobrados e então atacados quimicamente com a seguinte sequência: 1 x Acetona, 1 x H₂O deion., 3 HCl: 1 HNO₃ (50°C), 1 x H₂O deion. Depois desse ataque a Pt é tratada termicamente a 1500°C a $\sim 10^{-6}$ torr por 12 horas e estocada em vidros. Imediatamente antes da análise, a amostra de nióbio é preparada conforme descrito acima e então enrolada na Pt.

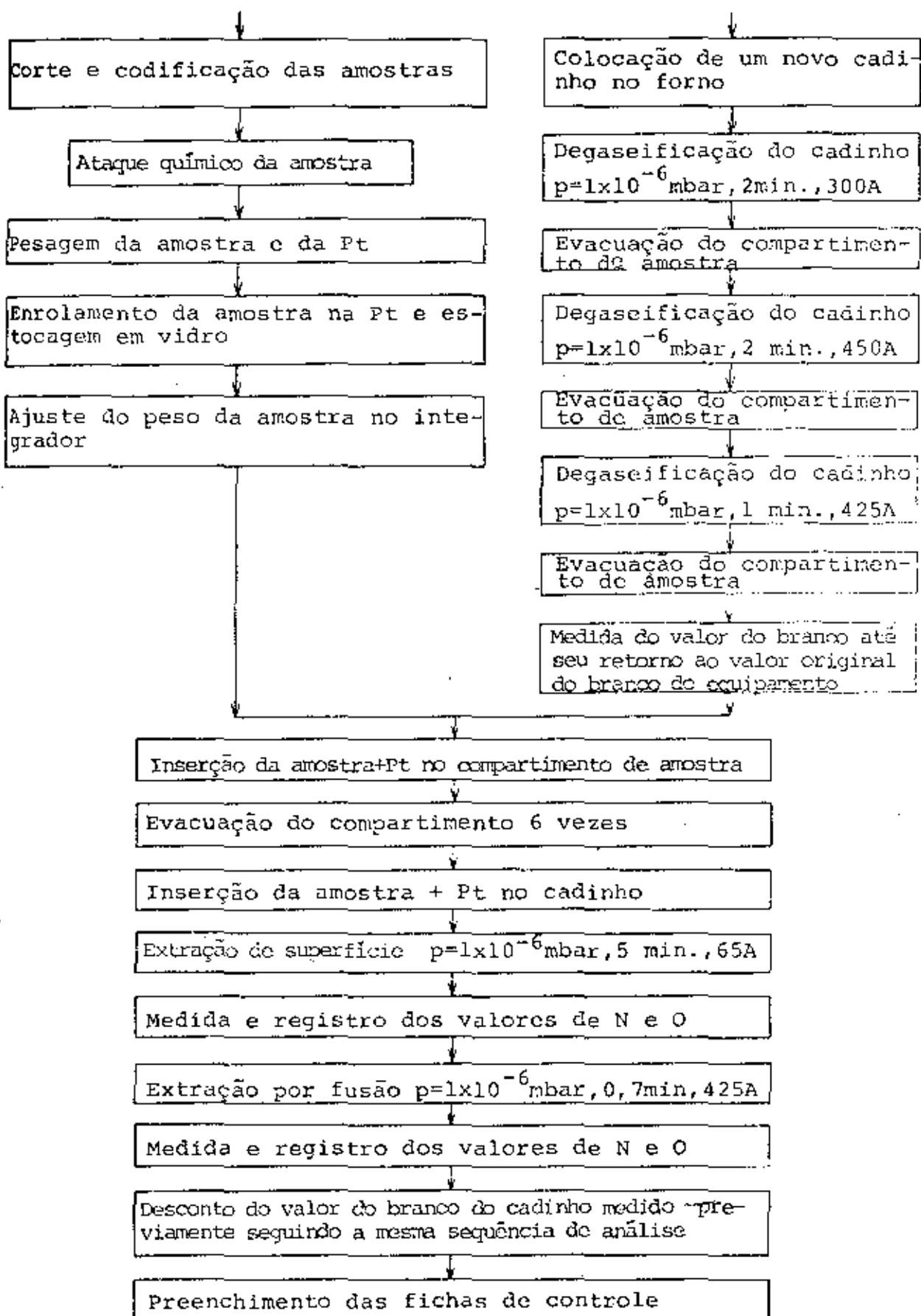
Para as análises de produto de aluminotermia a preparação de amostras é similar, porém não é utilizado o ataque ácido pois a superfície rugosa do material retém a mistura ácida que não é completamente eliminada na lavagem com água.

a.2) Sequência de análise - Durante a operação cadinhos vazios são queimados, é feita a média dos resultados obtidos e esse valor é descontado dos resultados das análises. Para cada análise é usado um novo cadinho e a sequência de análise é dada pelo fluxograma da Fig. 3.3.

(3.11)

b) Análise de hidrogênio - Uma vez que o hidrogênio não é uma impureza crítica no refino de nióbio e suas ligas pela tecnologia de refino por feixe de elétrons, as análises são realizadas no

Fig.3.3 - Diagrama de Bloco para Rotina de Análise de N/O



mesmo equipamento usado para análise de nitrogênio/oxigênio, usando cadinho de grafite (e não quartzo como é recomendado) e Ar UP como gás de arraste. O peso da amostra é cerca de 300 mg e a análise é feita por difusão a 350 A ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$) por 2 min. As amostras são coletadas por torno na forma de anéis de 2 mm de espessura. A Fig. 3.4 mostra a coleta de amostra para análise de hidrogênio.

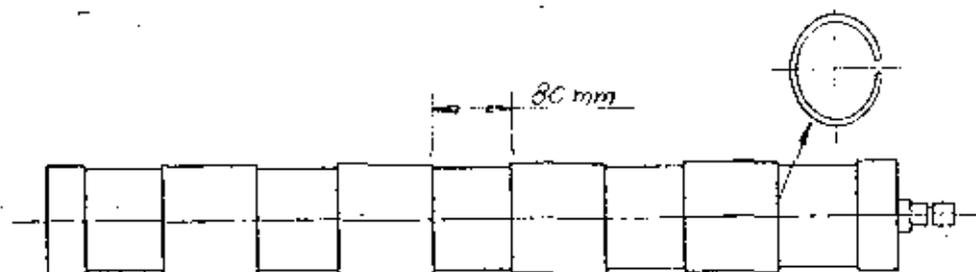


Fig.3.4 - Coleta de amostra por torno

As amostras são apenas desengorduradas usando etanol (1 min.) e CCl_4 (1 min.) em ultra-som. A sequência de análise é a mesma usada para análise de nitrogênio/oxigênio. Não é usado nenhum fluxo.

c) Análise de carbono/enxofre - Para essas análises usamos um equipamento automático convencional (Leco CS-244) com forno de indução, cadinhos de cerâmica e detetores infra-vermelho para CO_2/SO_2 . A Fig. 3.5 mostra um esquema geral do analisador de carbono/enxofre indicando o fluxo de gases liberados. (3.12)

c.1) Preparação da amostra, fluxo (W) e cadinhos - As amostras são coletadas por torno na forma de cavacos e são usados ~ 350 mg para análise. Os cavacos são desengordurados e atacados quimicamente da mesma forma descrita para análise de nitrogênio/oxigênio (item a.1). Depois do ataque, as amostras são secadas em estufa a 60°C por 1 hora e em seguida mantidas em dessecadores até o momento da análise.

É usado como fluxo W em grânulos sem nenhum tratamento prévio. Para calibração é usado Fe padrão do MPI - Eisenforschung - Düsseldorf com valor certificado de $\text{C} = 73 \pm 9$ ppm - peso e $\text{S} =$

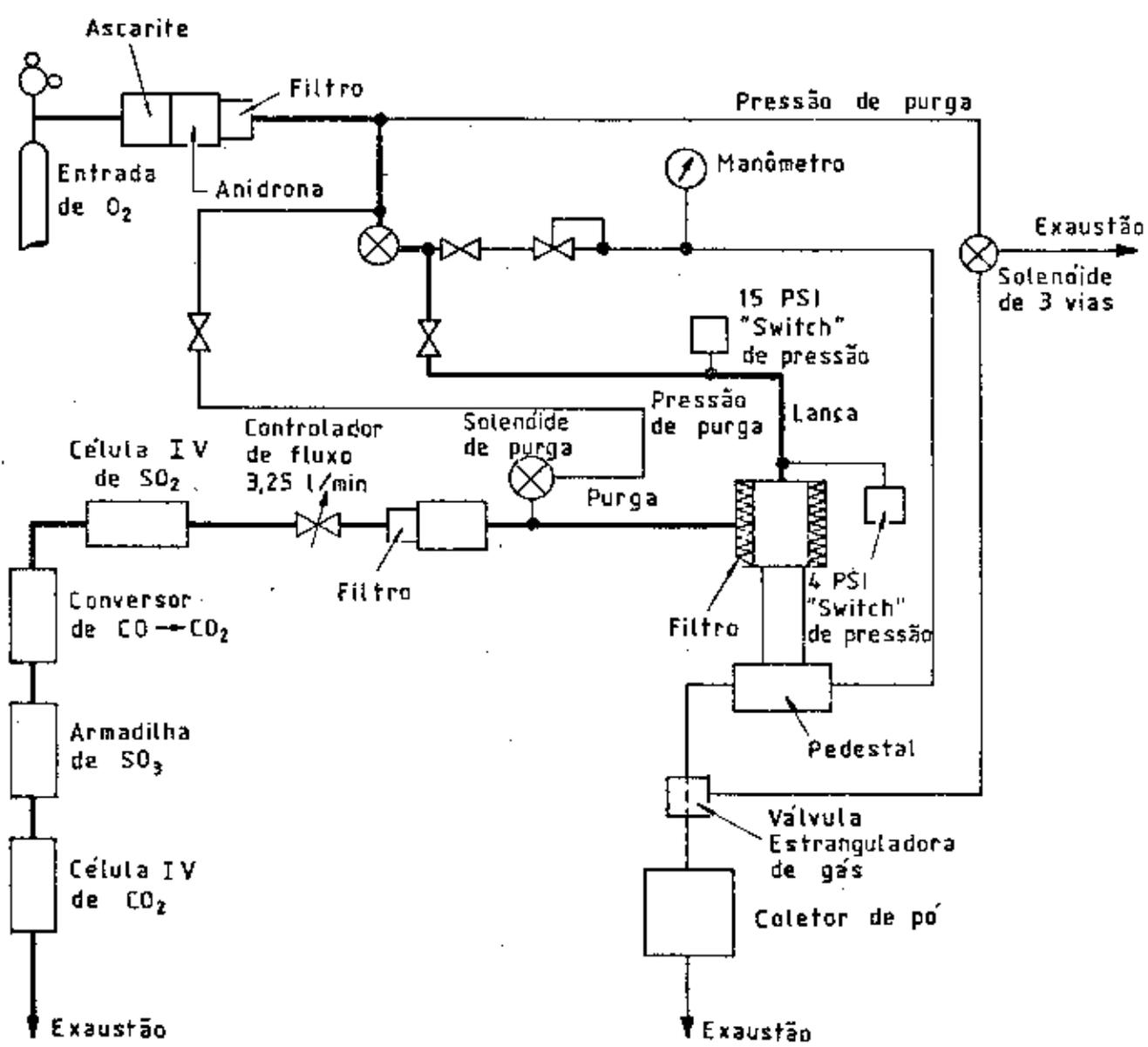


FIG.3.5 - DIAGRAMA GERAL P/ ANALISADOR ICS - 244 LECO) (3,2)

223 ± 11 ppm - peso. A razão Nb:W é de 1:3.

Os cadinhos de porcelana são tratados a 1100°C durante 1 hora. Após esse tratamento, os cadinhos permanecem em dessecador até o momento da análise.

c.2) Sequência de análise^(3.12) - Primeiramente é verificada a linearização do equipamento e correções são feitas diretamente no console de controle, se necessárias. Depois disso, valores de branco do cadinho mais acelerador (W) mais padrão metálico são computados e automaticamente estocados no equipamento e descontados dos resultados das análises. A calibração é feita queimando-se três ou cinco amostras do padrão metálico. O equipamento então se auto-recalibra e se os resultados estão numa faixa de ± 10% do valor certificado no padrão, iniciam-se as análises. Caso contrário, é feita nova recalibração. A Fig. 3.6 mostra o fluxograma para a rotina de análise de carbono/enxofre.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 3.II mostra os resultados da análise de nitrogênio/oxigênio para o lote de lingotes utilizado nas considerações do presente trabalho. Na Tabela 3.III resumizamos alguns resultados das análises de carbono para esse mesmo lote de lingotes e de análise de hidrogênio de diversos lingotes, cujos resultados são usados como valores típicos.

As figs.3.7a e 3.7b mostram os valores de branco de nitrogênio e oxigênio do equipamento medidos numa semana de trabalho normal. Os valores são relativamente altos para nitrogênio mas em geral eles podem ser controlados em torno de um valor médio que é descontado dos resultados de todas as análises automaticamente pelo equipamento. Os valores de branco do oxigênio vêm principalmente das instabilidades eletrônicas do integrador nesses baixos valores.

A Fig. 3.8 mostra os brancos de cadinhos vazios para ni

Fig.3.6- Diagrama de Bloco para Rotina de Análise de C/S

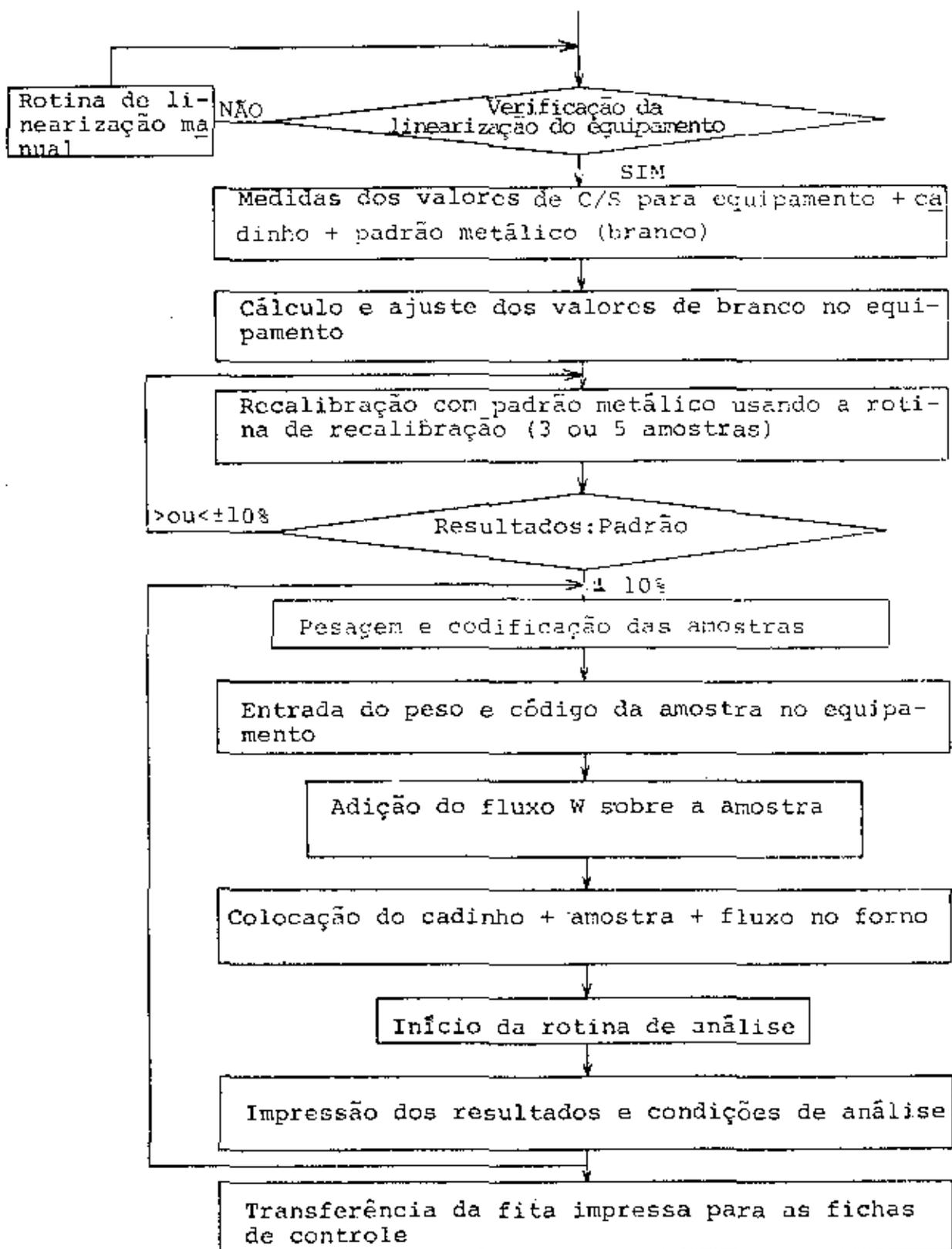


Tabela 3.II - Resultados das Análises de Nitrogênio e Oxigênio para Nb

Nº DO LINGOTE E FUSÃO	GÁS	MATERIAL INICIAL	Teor de gás (ppm-peso)											
			1ª fusão			2ª fusão			3ª fusão			Última fusão		
			PONTA	MEIO	BASE	PONTA	MEIO	BASE	PONTA	MEIO	BASE	PONTA	MEIO	BASE
L036/83 4ª F	O	7834	917	785	1424	300	150	220	121	314	142	39	18	59
	N	525	188	177	154	93	65	55	58	59	68	11	11	10
L037/83 4ª F	O	5552	443	800	1448	382	202	188	---	---	---	74	43	60
	N	375	70	102	134	76	41	22	---	---	---	29	10	4
L039/83 5ª F	O	6187	1202	784	1431	426	367	287	162	203	139	86	101	64
	N	523	146	92	118	152	82	77	51	58	55	1	32	0
L040/83 4ª F	O	5856	1433	880	1555	250	239	272	151	34	135	64	44	70
	N	459	136	626	358	68	102	116	21	55	73	2	13	19
L041/83 4ª F	O	7610	686	541	498	278	148	232	97	78	147	88	31	43
	N	542	139	92	153	144	58	90	21	35	67	20	7	3
L042/83 4ª F	O	6191	273	991	305	426	91	143	75	73	195	201	65	82
	N	484	99	150	107	140	63	111	76	40	6	47	50	70
VALOR MÉDIO	O	6500	911			279			130			68		
	N	476	129			89			54			20		

Tabela 3.III- Resultados das Análises de Carbono e Hidrogênio para Nb

Nº do Lingote e Fusão	Teor de C (ppm-peso)			Nº do Lingote e Fusão	Teor de H (ppm-peso)		
	Ponta	Meio	Base		Ponta	Meio	Base
L035/83-4 ^a F	15	18	20	L006/82-6 ^a F	4	6	7
L036/83-3 ^a F	9	15	15	L007/82-4 ^a F	4	4	3
L037/83-4 ^a F	22	10	20	L008/82-4 ^a F	4	2	4
L038/83-3 ^a F	9	11	14	L009/82-5 ^a F	3	4	4
L039/83-3 ^a F	10	14	22	L010/82-3 ^a F	4	4	4
L040/83-4 ^a F	16	20	36	L001/83-3 ^a F	6	4	3
L041/83-3 ^a F	16	13	25	L002/83-4 ^a F	4	4	4
L042/83-3 ^a F	19	21	17	L003/83-6 ^a F	4	3	3
				L004/83-5 ^a F	1	2	2
				L005/83-4 ^a F	3	2	4
				L006/83-4 ^a F	3	1	3
				L007/83-4 ^a F	6	4	3
				L008/83-3 ^a F	3	1	4
				L009/83-3 ^a F	2	1	5
				L010/83-3 ^a F	3	6	4

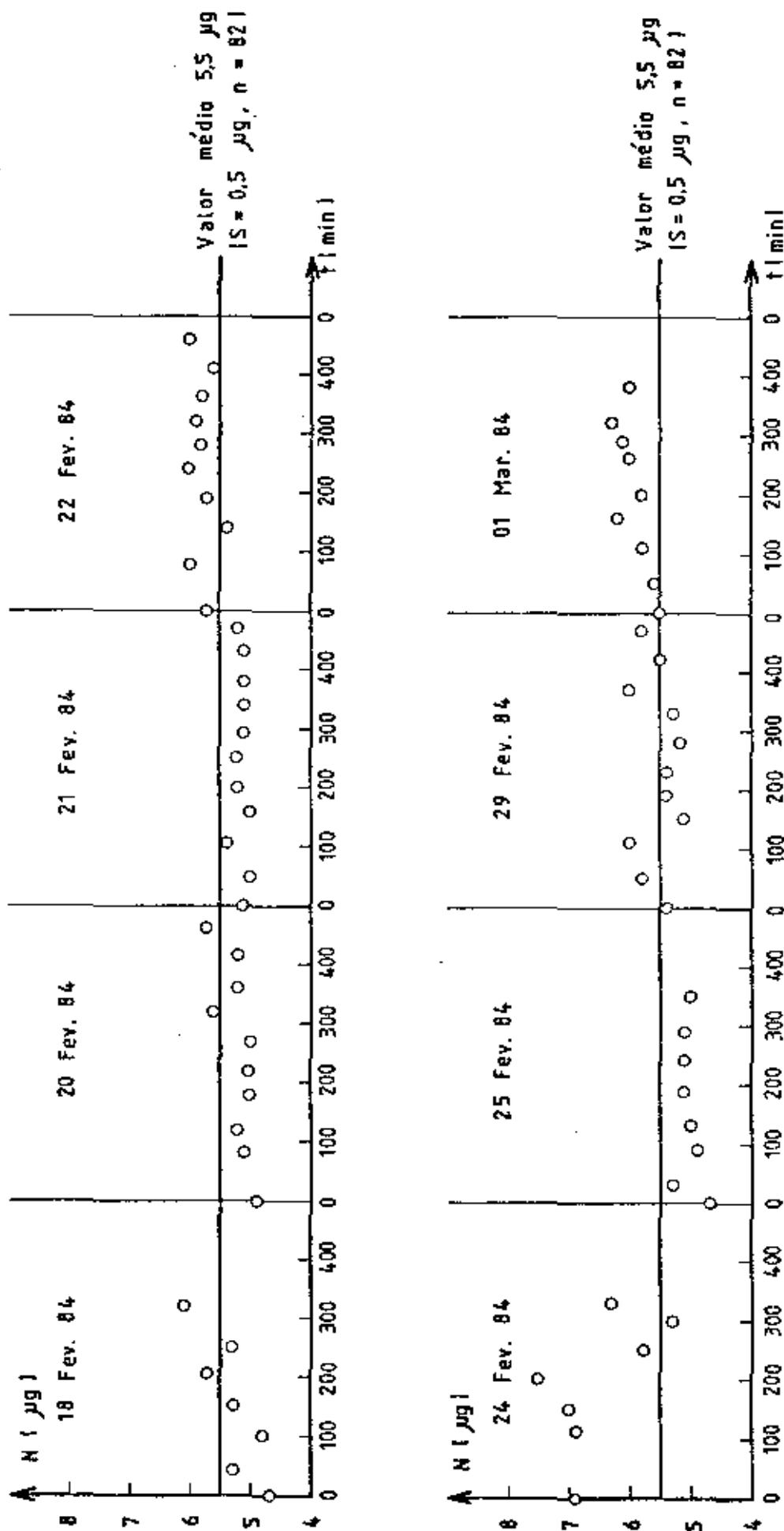


FIG. 3.7a- VALORES DE BRANCO DO EQUIPAMENTO PARA NITROGÊNIO

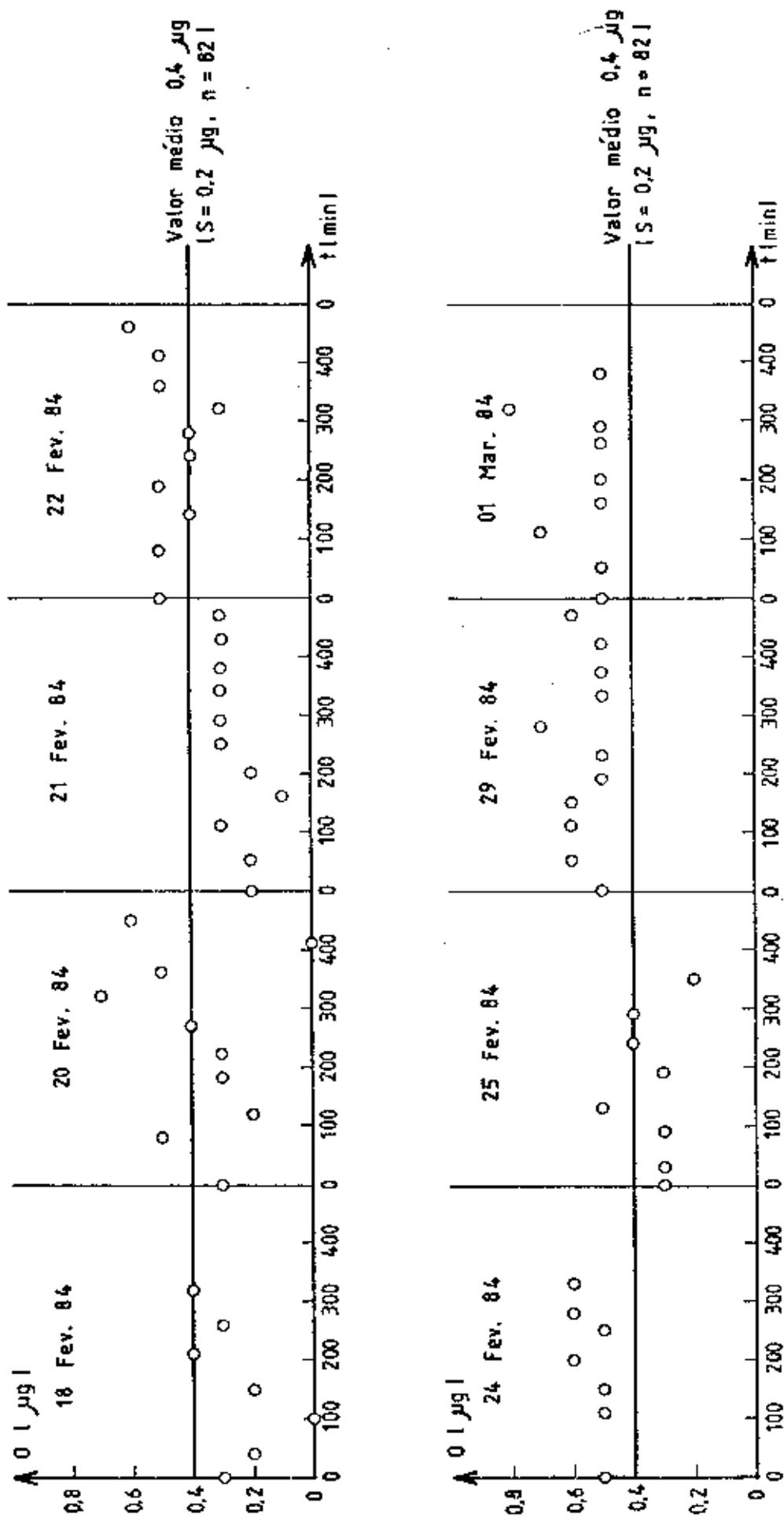


FIG. 3.7b- VALORES DE BRANCO DO EQUIPAMENTO PARA OXIGÊNIO

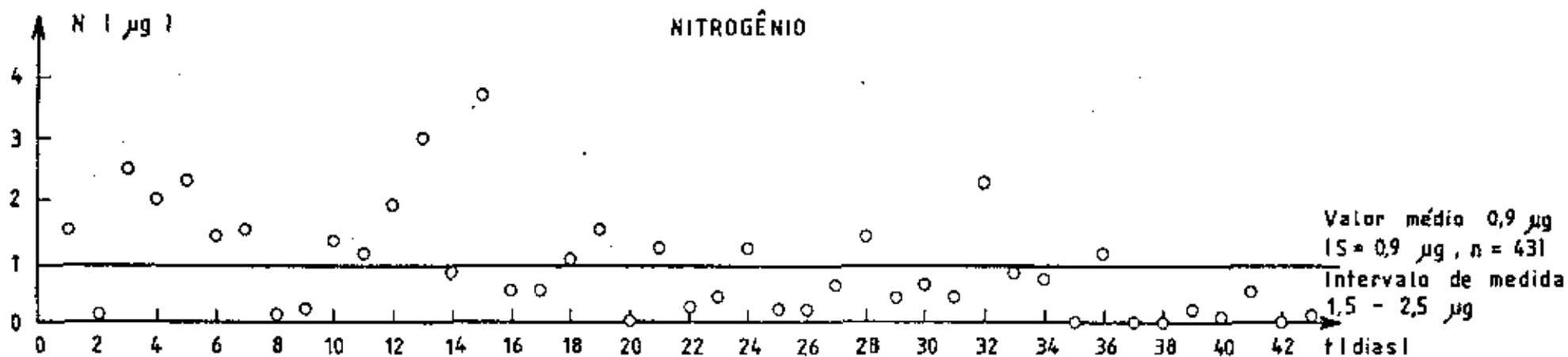
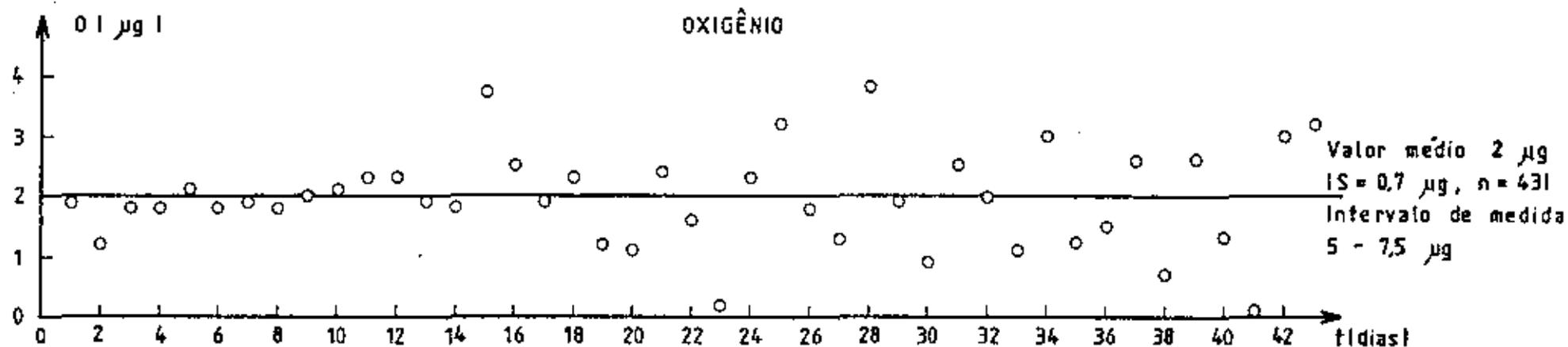


FIG. 3.8 - VALORES DE BRANCO DE CADINHO PARA OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

- 122 -

trogênio e oxigênio durante 43 dias. Novamente os valores dos brancos são altos comparados com os valores medidos nos produtos finais. Os altos teores de oxigênio advêm do depósito de pó de carbono nas paredes do forno, que quando em alta temperatura durante a extração, desprendem CO adsorvido, aumentando o valor final obtido. Limpeza diária nessa área do forno é imprescindível. Os valores de nitrogênio também são altos, mas há uma tendência a uma diminuição conforme é observado no gráfico.

A Fig. 3.9 mostra os valores de calibração da mistura de gás padrão ao longo de 48 dias. Nota-se que os resultados estão num intervalo de $\pm 10\%$, que é considerado muito bom nesse tipo de equipamento.

A análise de oxigênio não apresenta problemas para o produto de aluminotermia, 1^a e 2^a fusões. A partir da 3^a fusão os valores de branco do cadinho já começam a afetar os resultados, e atualmente o desvio padrão (S) para oxigênio nas últimas fusões é de 28 ppm-peso (1,4 μ g), para um número de repetições $n = 20$.

A análise de nitrogênio é mais crítica em termos de especificação final visto que o produto de aluminotermia contém teores altos de nitrogênio (~ 500 ppm-peso). O desvio padrão para análise de nitrogênio nas últimas fusões é de 10 ppm-peso (0,5 μ g), para $n = 20$.

As análises de carbono/enxofre e de hidrogênio não apresentam nenhum tipo de problema, embora os teores superficiais necessitem ser diminuídos visto que análises realizadas por outros métodos (ativação de deutério para carbono e difusão em cadinho de quartzo para H) têm mostrado valores significativamente mais baixos para esses elementos (C = 0,1 ppm-peso e H = 1 ppm-peso). Amostras analisadas por esses métodos serão usadas como padrão para calibração e computação do branco obtendo-se assim o desconto proveniente de fontes outras de carbono e hidrogênio que não o teor real da amostra.

Em relação à análise de nitrogênio/oxigênio é conveniente

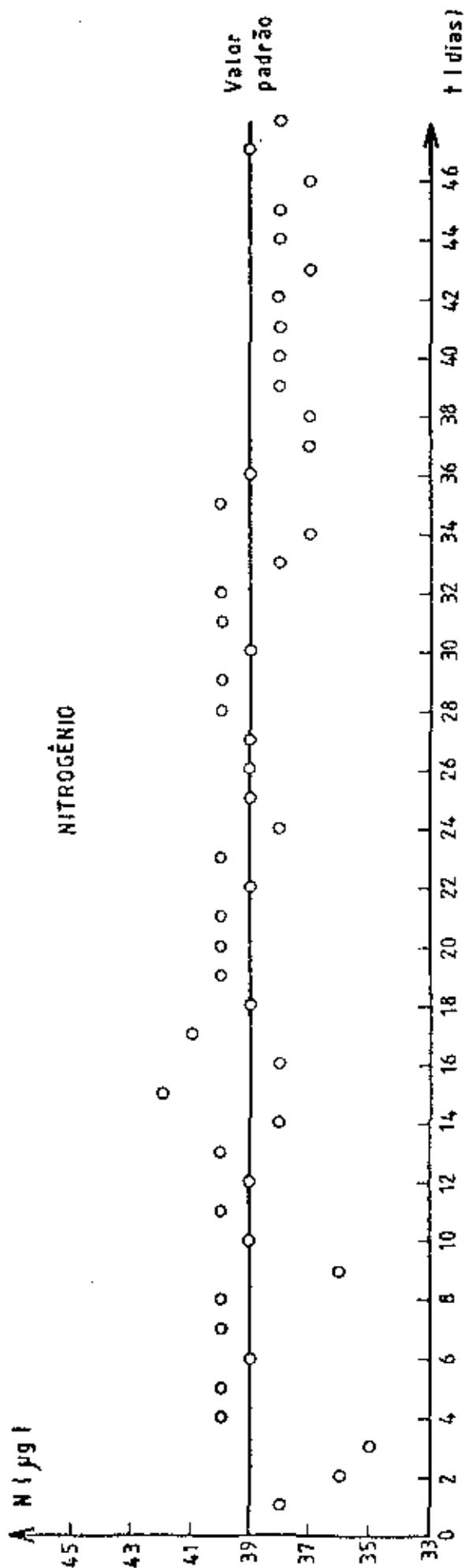
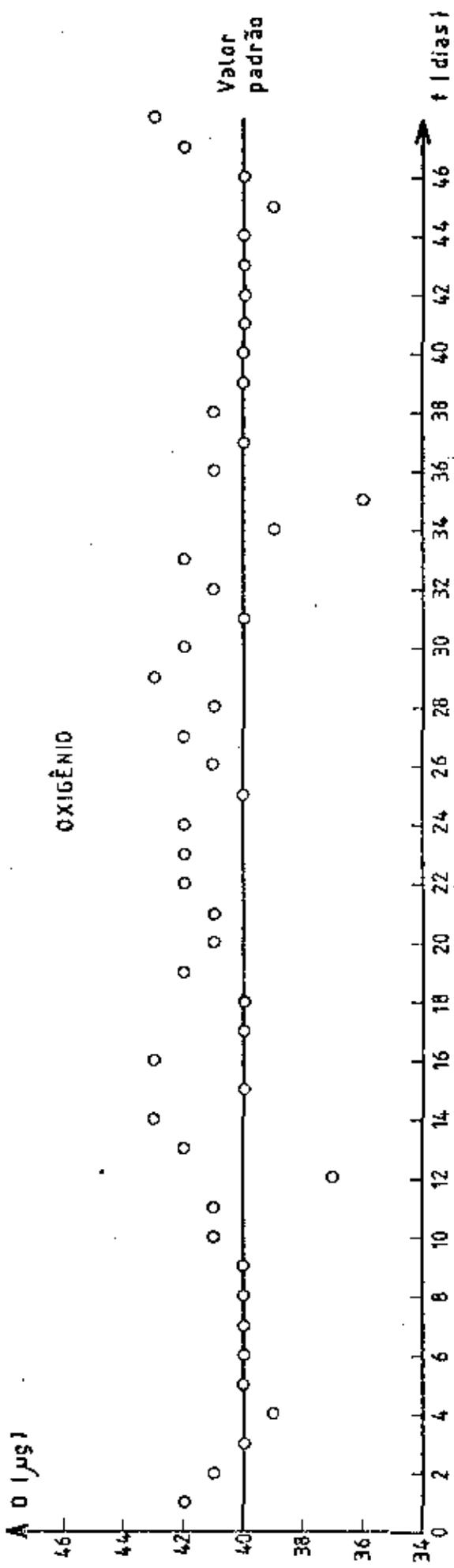


FIG. 3.9 - VALORES DE CALIBRAÇÃO PARA OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

correlacionar os resultados obtidos com as medidas de dureza Vickers feitas nos lingotes. Para isso, estendemos a validade da equação (III.1) abaixo para concentrações de oxigênio $c_O < 120$ ppm-peso. (3.14)

$$HV_1 = 61,7 + 11390 x_O \quad (III.1)$$

Onde x_O = fração molar e $[7 \times 10^{-4} (120 \text{ ppm-peso}) < x_O < 0,013 (2260 \text{ ppm-p})]$.

Também para o caso do nitrogênio estendemos a validade da equação (III.2) abaixo para $c_N < 75$ ppm-peso. (3.1)

$$HV_1 = 64,8 + 20000 x_N \quad (III.2)$$

Onde x_N = fração molar e $[5 \times 10^{-4} (75 \text{ ppm-peso}) < x_N < 45 \times 10^{-4} (680 \text{ ppm-p})]$.

Desse modo, para a contribuição de ambos os intersticiais utilizamos a equação (III.3) abaixo, tomando para a dureza do Nb puro ($x_O = 0$ e $x_N = 0$), o valor médio de 63,3. Portanto :

$$HV_1 = 63,3 + 11390 x_O + 20000 x_N \quad (III.3)$$

A Tabela 3.IV mostra os valores calculados pela equação (III.3) comparando-os com os resultados obtidos experimentalmente para lingotes de Nb com três e quatro fusões. Nota-se uma concordância satisfatória entre os resultados teóricos e experimentais, mostrando a consistência dos resultados analíticos dos intersticiais medidos nos lingotes de Nb.

Com referência à Pt utilizada como fluxo, usa-se uma mistura de Pt recuperada e Pt virgem fundida a vácuo. Depois do tratamento térmico descrito no item a.1, o teor residual de nitrogênio é zero e o de oxigênio é em torno de 3 ppm-peso. Esses teores não foram levados em conta nas análises apresentadas visto que, como parte da rotina de análise, uma pré-extração em baixa temperatura é feita para retirar os intersticiais da superfície da amostra + Pt.

Tabela 3.IV - Comparação entre Valor Teórico e Medidas Experimentais de Dureza

Nº do Lingote e Fusão	Teor de Gás (ppm-p)		HV ₁	HV ₁₀	Nº do Lingote e Fusão	Teor de Gás (ppm-p)		HV ₁	HV ₁₀		
	N	O	Teórico	Experimental		N	O	Teórico	Experimental		
L 036/83 3a. F	P	58	121	79	70	L 036/83 4a. F	P	11	39	67	76
	M	59	314	92	69		M	11	18	66	64
	B	68	142	82	79		B	10	59	69	56
L 038/83 3a. F	P	65	135	81	73	L 037/83 4a. F	P	29	74	72	67
	M	67	142	82	77		M	10	43	68	63
	B	53	177	82	88		B	4	60	68	75
L 039/83 3a. F	P	51	162	81	78	L 038/83 4a. F	P	17	68	70	75
	M	58	203	85	88		M	28	67	70	75
	B	55	139	80	77		B	25	57	71	60
L 040/83 3a. F	P	21	97	73	74	L 039/83 5a. F	P	1	86	69	56
	M	35	78	73	63		M	32	101	74	62
	B	67	147	82	83		B	0	64	68	58
L 042/83 3a. F	P	76	75	79	69	L 040/83 4a. F	P	2	64	68	65
	M	40	73	74	81		M	13	44	68	56
	B	6	195	77	93		B	19	70	71	63
						L 041/83 4a. F	P	20	88	72	63
							M	7	31	66	59
							B	3	43	67	60
						L 042/83 4a. F	P	47	201	83	81
							M	50	65	74	69
							B	70	82	78	63

CAPÍTULO IV - INTERAÇÃO METAL-GÁS NO REFINO DE NIÓBIO

Interação metal-gás em fusão e refino de nióbio tem sido tratada sob dois ângulos opostos. Por um lado, os fabricantes de fornos de fusão por feixe eletrônico e indústrias estão usando "Regras Empíricas" baseadas parcialmente em termodinâmica clássica e em fatores empíricos com o objetivo de fabricar e usar fornos de feixe eletrônico (4.1,4.2). Por outro lado, cientistas em laboratórios estão usando equações cinéticas em amostras sólidas em sistemas de vácuo limpos, a fim de entender a interação metal-gás em metais refratários (4.3). O propósito desse capítulo é analisar ambos os enfoques e comparar suas previsões com os resultados de uma planta piloto de feixe de elétrons de 300 KW.

1. Cálculos pela "Regra Empírica"

A Tabela 4.1 dá a sequência de equações e definições dos termos usados para computar o teor final de gás, as velocidades de fusão do eletrodo e do lingote e a capacidade de bombeamento para uma planta de feixe eletrônico (F.E.), para o refino de metais e ligas.

Dentre os fatores que compõem essas equações, três merecem alguns comentários:

a) O fator de degaseificação E inclui a superfície F (dimensão do lingote), a interação metal-gás \sqrt{p} (Lei de Sievert) e a velocidade de fusão V (tempo de residência).

b) O coeficiente de degaseificação K inclui as propriedades do material que está sendo fundido e para o caso de nióbio esses coeficientes estão mostrados na Fig. 4.1 para nitrogênio, oxigênio e carbono. Hidrogênio é degaseificado completamente na 1ª fusão e por esse motivo, para efeito de cálculos, o coeficiente K para

Tabela 4.I - Regras Empíricas (4.1)

$$\log \frac{N_o}{N - n_o} = KE \quad (IV.1)$$

N_o = Teor de gás no material inicial

N = Teor de gás no material fundido

n_o = Teor de gás mínimo atingido no material fundido

K = Coeficiente de degaseificação, dependente de N_o , do material e do teor de gás.

$$E = \frac{F}{\sqrt{p} V} \quad (IV.2)$$

E = Fator de degaseificação =
 $= \frac{\text{cm}^2 \times \text{h}}{\sqrt{\text{mic. Kg}}}$

F = Superfície do metal líquido (cm^2)

p = Pressão de fusão (micr)

V = Velocidade de fusão do lingote (Kg/h)

$$V = Y V_e \quad (IV.3)$$

Y = rendimento do processo =
 $= \frac{(\text{peso do lingote})}{(\text{peso do eletrodo})}$

V_e = Velocidade de fusão do eletrodo (Kg/h)

$$V_e = \frac{0,22 \times S_{ef} \times p}{\sum \frac{N_o - N}{\text{cm}}} \quad (IV.4)$$

S_{ef} = Capacidade de bombeamento efetiva (l/s)

N_o = Teor de gás do material a ser fundido

N = Teor de gás alcançado após cada fusão

M = Peso molecular do gás

c = fator de absorção

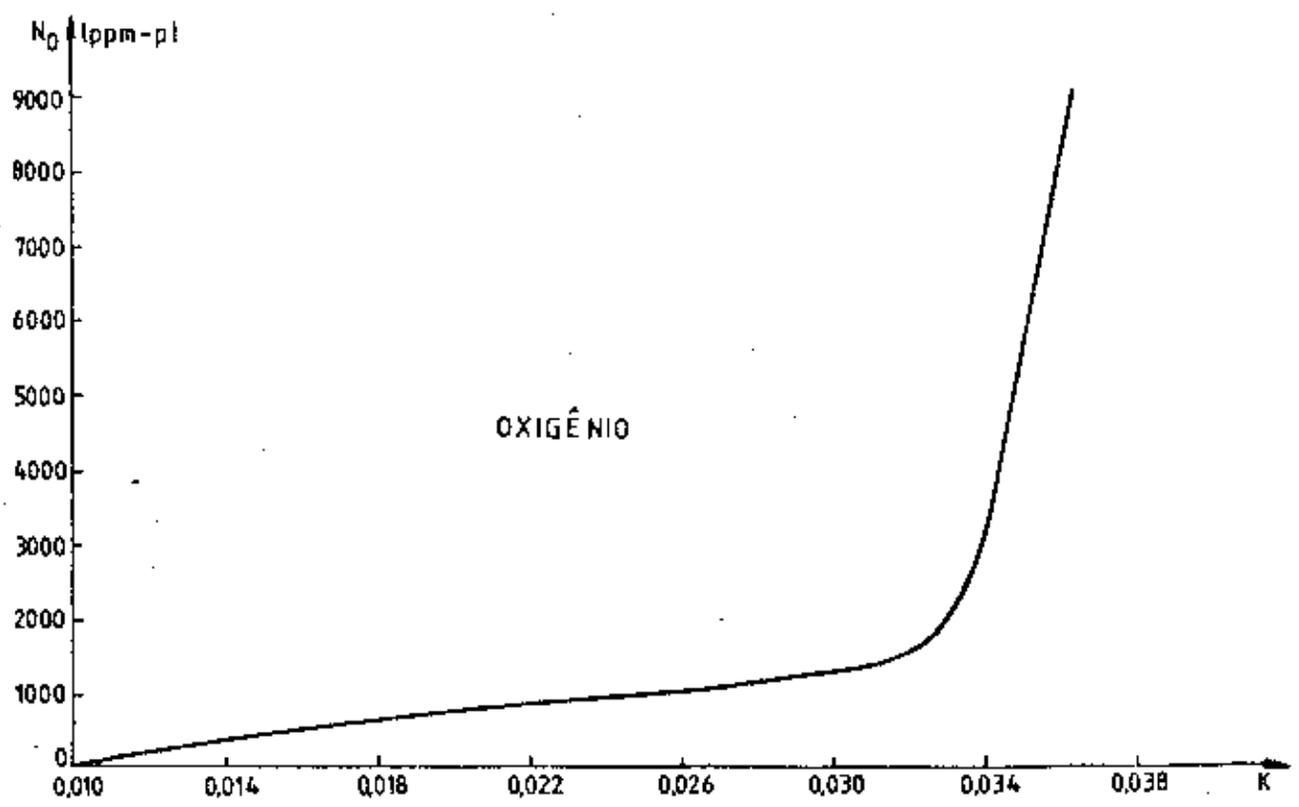
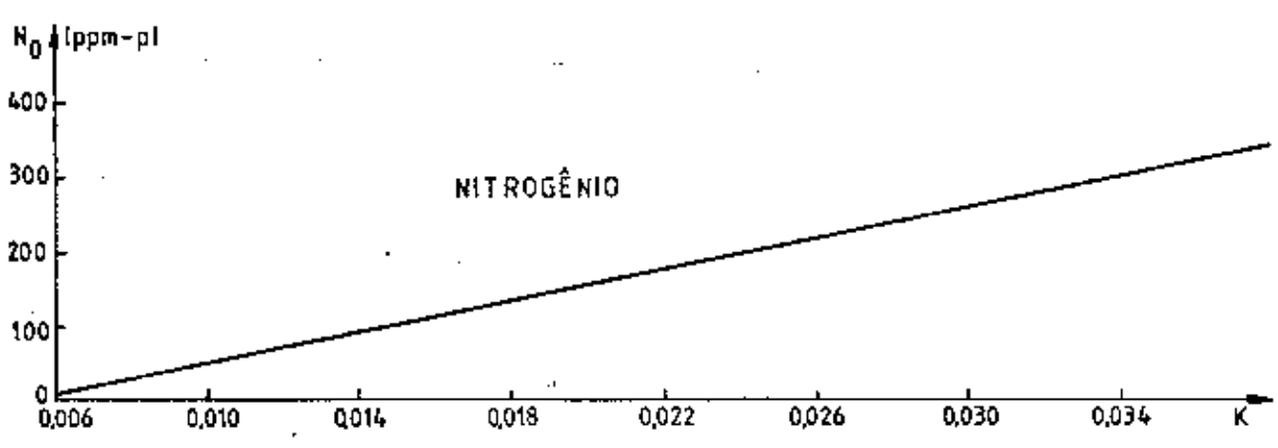
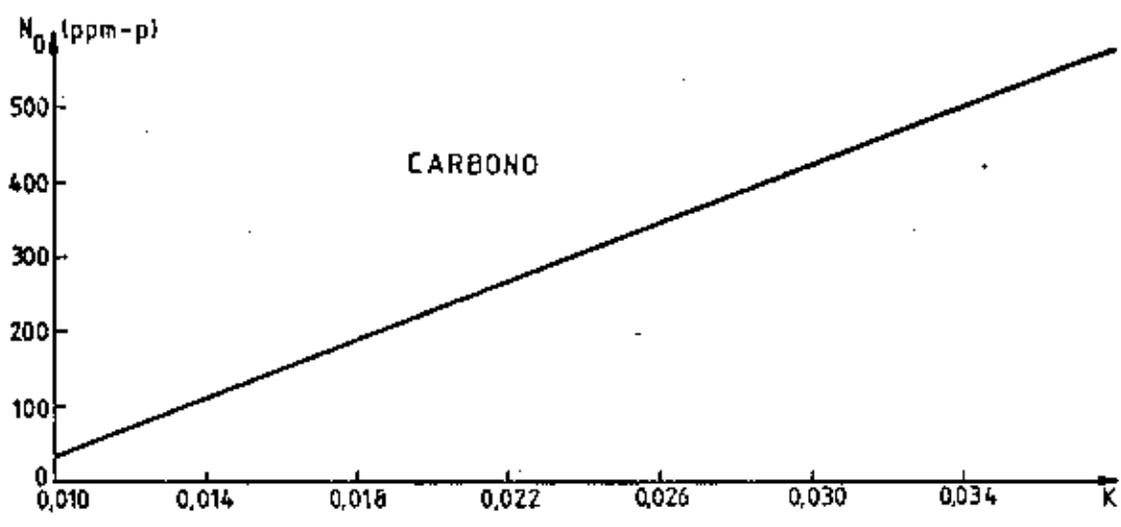


FIG. 4.1 - COEFICIENTE DE DEGASEIFICAÇÃO PARA NIÓBIO

hidrogênio será tomado igual ao do oxigênio na 1ª fusão. Esses coeficientes são medidos experimentalmente através da equação (IV.1) na própria planta para permitir o ajuste de um conjunto de equações para uma planta e um metal particulares.

O uso dos coeficientes medidos em uma planta para previsões em outra planta não dá resultados satisfatórios e por esse motivo o fabricante de fornos tem uma coleção de coeficientes para projetar suas plantas. (4.2).

c) O fator de absorção c inclui as diferentes capacidades de bombeamento para diferentes gases, conforme mostrado na Tabela 4.II.

Tabela 4.II- Fator de Absorção

	N ₂	H ₂	O ₂	C	CO
PESO MOLECULAR	28	2	32	12	28
FATOR DE ABSORÇÃO	2	2	4	0	1

O fator 2 para hidrogênio é bem conhecido uma vez que a bomba difusora tem o dobro da velocidade de bombeamento para esse gás. Entretanto os fatores 2 para nitrogênio e 4 para oxigênio não têm qualquer suporte científico. Eles têm que ser incluídos nos cálculos a fim de se obter um conjunto de equações que descreva o desempenho da planta. Como mostraremos a seguir, a velocidade aparentemente maior para oxigênio não está relacionada com a bomba difusora mas sim com o modo pelo qual esse gás é liberado do metal e "aprisionado" nos painéis refrigerados da câmara de fusão. Além deste mecanismo há que se considerar a absorção do oxigênio e nitrogênio no material que está sendo depositado nos painéis que atuam como bomba de vácuo de sedimentação (análogo às bombas de sublimação de Ti).

A Tabela 4.III dá os resultados dos teores finais de gases (O, N, H e C) obtidos usando-se as equações da "Regra Empírica" já mencionadas. Com bases nesses resultados pode-se dizer que uma planta com uma bomba difusora de 20.000 l/s de velocidade nominal de bombeamento (12.000 l/s de velocidade efetiva), sendo alimentada com um material

Tabela 4.III-Cálculos para O, N, H e C Usando a "Regra Empírica"

PARÂMETROS	UNIDADE	DADOS	O ₂	N ₂	H ₂	C
Teor de Gás no Mat. Inicial (N _o)	ppm-p		8000	300	50	500
Teor de Gás Remanescente (n _o)	ppm-p		10	10	1	20
Dados da Planta						
Potência	KW	300				
Capacidade de Bombeamento	l/s	20000				
Capac. de bombeamento efetiva	l/s	12000				
Superfície Real do Cone	cm ²	349,0				
Primeira Fusão						
Pressão de Fusão	mbarx10 ⁻⁴	6,6				
Seção Transversal da Barra	cm ²	72,0				
Superfície da Piscina	cm ²	176,7				
Velocidade de Fusão	Kg/h	20,0				
Fator de degaseificação	cm ² .μ ^{-1/2} .Kg ⁻¹ .h	17,7				
Coefficiente de degaseificação	μ ^{1/2} .cm ⁻² .Kg.h ⁻¹		0,036	0,034	0,036	0,033
Teor de Gás do Mat. Fundido	ppm-p		1855	85	13	150
Rendimento do Processo	%	90				
Velocid. de Fusão do Eletrodo	Kg/h	17,8				
Vel. de Fusão Calcul. do Ling.	Kg/h	16,0				
Segunda Fusão						
Pressão da Fusão	mbarx10 ⁻⁴	4,0				
Superf. do Cone do Eletrodo (50%)	cm ²	176,7				
Superfície da Piscina	cm ²	176,7				
Velocidade de Fusão	Kg/h	30,0				
Fator de degaseificação	cm ² .μ ^{-1/2} .Kg ⁻¹ .h	21,7				
Coefficiente de degaseificação	μ ^{1/2} .cm ⁻² .Kg.h ⁻¹		0,033	0,0135	---	0,0155
Teor de Gás do Mat. Fundido	ppm-p		367	53	---	89
Rendimento do Processo	%	90				
Veloc. de Fusão do Eletrodo	Kg/h	55,1				
Veloc. Fusão Calcul. do Ling.	Kg/h	49,6				
Terceira Fusão						
Pressão da Fusão	mbarx10 ⁻⁴	1,5				
Superf. do Cone do Eletrodo (50%)	cm ²	176,7				
Superfície da Piscina	cm ²	176,7				
Velocidade de Fusão	Kg/h	50,0				
Fator de degaseificação	cm ² .μ ^{-1/2} .Kg ⁻¹ .h	21,1				
Coefficiente de degaseificação	μ ^{1/2} .cm ⁻² .Kg.h ⁻¹		0,014	0,0098	---	0,0125
Teor de Gás do Mat. Fundido	ppm-p		195	43	---	59
Rendimento do Processo	%	90				
Veloc. de Fusão do Eletrodo	Kg/h	114,5				
Veloc. Fusão Calcul. do Ling.	Kg/h	103,1				

* Justificado pelo fato que a temperatura do cone não é uniforme.

com os teores de : O = 8.000 ppm-p, N = 300 ppm-p, C = 500 ppm-p H = 50 ppm-p e trabalhando com uma velocidade de 16 Kg/h na 1ª fusão, 50 Kg/h na 2ª fusão e 100 Kg/h na 3ª fusão, produziria um material com uma especificação final aceitável.

Foi adotado pelo fabricante um aumento da velocidade da 1ª fusão para 20 Kg/h, compensando com um decréscimo nas velocidades das duas últimas fusões para 30 Kg/h e 50 Kg/h, sendo o tamanho do lingote de $\varnothing = 150$ mm e a potência 300 KW. Se as velocidades calculadas fossem adotadas seria necessária uma potência maior na última fusão que não seria utilizada nas 1ª e 2ª fusões. Essa classe de planta tem uma produção nominal de 40,0 (36,9) t/ano e uma produção garantida de 30,0 (29,5) t/ano, considerando 80% de disponibilidade da planta, trabalhando 120 h/semana e 44 semanas/ano. Devemos notar que o cálculo pela "Regra Empírica" é um método auto-consistente, onde um tamanho de planta é adotado e os cálculos confirmam ou indicam uma mudança nos valores inicialmente previstos. O cálculo pela "Regra Empírica" tem os seguintes pontos fracos: a) a convergência entre a velocidade de fusão adotada e calculada só acontece para um conjunto particular de fatores de degaseificação para parâmetros e condições de trabalho para cada planta; b) não há suporte científico para as velocidades de fusão calculadas visto que elas são dependentes basicamente do bombeamento do oxigênio e é sabido que oxigênio é bombeado como NbO que condensa nos painéis refrigerados.

2. Cálculo cinético

Conforme detalhado amplamente no Capítulo I, o cálculo cinético nos leva às equações para absorção e degaseificação de nitrogênio e oxigênio nos metais refratários (Tabelas I.IV e I.V). Essas equações foram experimentalmente ajustadas para amostras no estado sólido, assumindo que a concentração de equilíbrio c_e para degaseificação é igual a zero.

Não serão compilados os ajustes experimentais para hidrogênio

nio e monóxido de carbono por esses gases não serem críticos para o refino visto que o hidrogênio é removido facilmente acima de 700°C e o teor de carbono na matéria-prima (pentóxido de nióbio) é reduzido a 60 ppm-p por calcinação a 1200°C durante o estágio de secagem na produção do pentóxido.

Embora os ajustes experimentais não tenham sido feitos para as condições de refino (metal fundido e fluxo dinâmico de material), é instrutivo extrapolar as equações cinéticas até a temperatura de fusão e comparar os resultados com aqueles advindos dos cálculos pela "Regra Empírica" e com os resultados obtidos na planta piloto de 300 KW.

3. Comparação entre Resultados Teóricos e Experimentais

A comparação será feita com respeito a oxigênio e nitrogênio desde que hidrogênio e carbono são facilmente refinados na 1^a fusão.

A Tabela 3.II mostra os resultados experimentais para seis lingotes. A flutuação nos resultados é uma propriedade do processo de redução aluminotérmica e do processo de refino por feixe de elétrons. A comparação teórica será feita para as 1^a, 2^a e 3^a fusão com o valor médio de cada fusão, conforme indicado na tabela. Foram escolhidos lingotes com aproximadamente as mesmas velocidades de fusão.

As equações utilizadas nos cálculos pela "Regra Empírica" são aquelas compiladas na Tabela 4.I. A sequência de cálculo é a seguinte :

a) Através de equação (IV.2), calcula-se o fator de degaseificação E.

b) Através da equação (IV.1), calcula-se o teor de gás no metal fundido após cada fusão (N). O coeficiente de degaseificação K é tirado do gráfico da Fig. 1 para cada intersticial.

c) Através da equação (IV.4), calcula-se a velocidade de

fusão do eletrodo (V_e), e em seguida, pela equação (IV.3), calcula-se a velocidade de fusão do lingote (V). Para esse cálculo adotou-se um rendimento de processo (Y) de 90%. A Tabela 4.IV mostra, os valores obtidos usando a "Regra Empírica" baseados nas condições experimentais.

Para o cálculo cinético foram usadas as seguintes equações das Tabelas 1.IV e 1.V :

Degaseificação de Nitrogênio:
$$\frac{c_o}{c} = 1 + \frac{F}{M/t} \cdot c_o \cdot 8,4 \times 10^{10} \cdot e^{-\frac{62500}{T}} \quad (IV.5)$$

Degaseificação de Oxigênio :
$$\log \frac{c}{c_o} = - \frac{F}{M/t} \cdot 5,87 \times 10^{10} \cdot e^{-\frac{68100}{T}} \quad (IV.6)$$

As Tabelas 4.Va e 4.Vb mostram o cálculo da sequência de refinamento de nitrogênio e oxigênio respectivamente, utilizando as equações (IV.5) e (IV.6) acima, juntamente com os resultados experimentais e os valores obtidos pela "Regra Empírica". É nítido que não há qualquer concordância entre a previsão pela "Regra Empírica" e os resultados experimentais. Os seguintes comentários devem ser feitos:

a) O refino depende fortemente da temperatura. A barra (produto de aluminotermia) é uma liga de 5% peso de Al e seu ponto de fusão é 2300°C . O cone recebe potência do feixe de elétrons somente em duas geratrizes e, como consequência, a temperatura média do cone é pelo menos 100°C abaixo do ponto de fusão do nióbio. Conseqüentemente, o refino principal acontece na piscina enquanto que na barra e no cone o refino é menor.

b) Para oxigênio um ajuste na energia de ativação é necessário a fim de compatibilizar a teoria cinética com os resultados experimentais. O valor encontrado na literatura para a degaseificação de oxigênio em nióbio puro, para amostras no estado sólido e sistemas limpos é de 65300 Kcal/mol . O valor ajustado é de 68100 Kcal/mol e desse modo há um completo acordo nas previsões do processo de refino

Tabela 4.IV-Valores Calculados pela "Regra Empírica" para as Condições Experimentais

PARÂMETROS	UNIDADE	DADOS	O	N	H	C
Teor de Gás no Mat. Inicial (N_0)	ppm-p		6500	476	35	40
Teor de Gás Remanescente (n_0)	ppm-p		0	0	0	0
Dados da Planta						
Potência	KW	300				
Capacidade de Bombeamento	l/s	20000				
Capac. de bombeamento efetiva	l/s	12000				
Superfície Real do Cone	cm ²	349,0				
Primeira Fusão						
Pressão de Fusão	mbarx10 ⁻⁴	3,2				
Secção Transversal da Barra	cm ²	72,0				
Superfície da Piscina	cm ²	176,7				
Velocidade de Fusão	Kg/h	13,4				
Fator de degaseificação	cm ² .μ ^{-1/2} .Kg ⁻¹ .h	37,3				
Coefficiente de degaseificação	μ ^{1/2} .cm ⁻² .Kg.h ⁻¹		0,035	0,034	0,035	0,010
Teor de Gás do Mat. Fundido	ppm-p		322	26	2	17
Rendimento do Processo	%					
Velocid. de Fusão do Eletrodo	Kg/h					
Vel. de Fusão Calcul. do Ling.	Kg/h					
Segunda Fusão						
Pressão da Fusão *	mbarx10 ⁻⁴	2,0				
Superf. do Cone do Eletrodo (50%)	cm ²	176,7				
Superfície da Piscina	cm ²	176,7				
Velocidade de Fusão	Kg/h	31,3				
Fator de degaseificação	cm ² .μ ^{-1/2} .Kg ⁻¹ .h	29,0				
Coefficiente de degaseificação	μ ^{1/2} .cm ⁻² .Kg.h ⁻¹		0,014	0,007	---	0,010
Teor de Gás do Mat. Fundido	ppm-p		126	16	---	9
Rendimento do Processo	%					
Veloc. de Fusão do Eletrodo	Kg/h					
Veloc. Fusão Calcul. do Ling.	Kg/h					
Terceira Fusão						
Pressão da Fusão *	mbarx10 ⁻⁴	1,6				
Superf. do Cone do Eletrodo (60%)	cm ²	176,7				
Superfície da Piscina	cm ²	176,7				
Velocidade de Fusão	Kg/h	37,8				
Fator de degaseificação	cm ² .μ ^{-1/2} .Kg ⁻¹ .h	24,5				
Coefficiente de degaseificação	μ ^{1/2} .cm ⁻² .Kg.h ⁻¹		0,010	0,007	---	0,010
Teor de Gás do Mat. Fundido	ppm-p		72	11	---	5
Rendimento do Processo	%					
Veloc. de Fusão do Eletrodo	Kg/h					
Veloc. Fusão Calcul. do Ling.	Kg/h					

* Justificado pelo fato que a temperatura do cone não é uniforme:

Tabela 4.Va - Sequência de Refino de Nitrogênio

Nº do Lingote	Fusão	Conc. Inicial c_o (ppm-p)	Superfícies (cm ²)			M/t (g/min)	Q (Kcal/mol) T (K)	Conc. Final c (ppm-p)	Resultados Experimentais (ppm-p)	Regra Empírica (ppm-p)
	Veio (Kg/h)		S_{barra}	S_{cone}	$S_{piscina}$		$\alpha e^{-Q/T}$			
Média de L 036/83 L 037/83 L 039/83 L 040/83 L 041/83 L 042/83	1 ^a	476	72,0	--	--	226,1	$\frac{62500}{2573}$ 2,371	384	--	--
	13,6	384	--	--	176,7	226,1	$\frac{62500}{2741}$ 10,509	124	129	26
	2 ^a	124	--	349,0	--	521,3	$\frac{62500}{2641}$ 4,432	100	--	--
		31,3	100	--	--	176,7	521,3	$\frac{62500}{2741}$ 10,509	81	89
	3 ^a	81	--	349,0	--	687,4	$\frac{62500}{2641}$ 4,432	72	--	--
		41,2	72	--	--	176,7	687,4	$\frac{62500}{2641}$ 10,509	64	54

Tabela 4.Vb - Sequência de Refino de Oxigênio

Nº do Lingote	Fusão Veloc. (Kg/h)	Conc. Inicial c_o (ppm-p)	Superfícies (cm ²)			M/t (g/min)	Q (Kcal/mol) T (K) $\alpha e^{-Q/T}$	Conc. Final c (ppm-p)	Resultados Experimentais (ppm-p)	Regra Empírica (ppm-p)
			S_{barra}	S_{cone}	$S_{piscina}$					
Média de L 036/83 L 037/83 L 039/83 L 040/83 L 041/83 L 042/83	1 ^a	6500	72,0	---	---	226,1	$\frac{68100}{2573}$ 0,188	5663	---	---
	13,6	5663	---	---	176,7	226,1	$\frac{68100}{2741}$ 0,952	1021	911	322
	2 ^a	1021	---	349,0	---	521,3	$\frac{68100}{2641}$ 0,372	575	---	---
		31,3	575	---	---	176,7	521,3	$\frac{68100}{2741}$ 0,952	274	280
	3 ^a	274	---	349,0	---	687,4	$\frac{68100}{2641}$ 0,372	177	---	---
		41,2	177	---	---	176,7	687,4	$\frac{68100}{2741}$ 0,952	101	130

na planta de feixe eletrônico pela teoria cinética. O aumento na energia de ativação para degaseificação do oxigênio é devido, provavelmente, à influência da distribuição de carga elétrica do F.E. na formação do NbO (na formação de um conjunto sempre há transferência de carga).

c) Para nitrogênio nenhum ajuste na energia de ativação foi necessário e a concordância entre a teoria e os resultados experimentais foi alcançada totalmente. A energia de ativação para nitrogênio é a mesma que aquela ajustada para o estado sólido provavelmente devido ao fato que os passos determinantes para degaseificação (recombinação das moléculas e degaseificação) não sofrem influência da distribuição de carga no feixe eletrônico.

d) A flutuação dos resultados experimentais advém dos seguintes fatores : 1) O processo aluminotérmico dá uma especificação não uniforme da barra; 2) O refino por F.E. não é um processo de fusão de volume, mas sim um processo superficial de fusão, com variação ponto a ponto; 3) Devido à instabilidade do feixe há uma flutuação na temperatura durante o processo de refino e, conseqüentemente, há uma flutuação no teor de gás. É interessante notar que os mesmos princípios que explicam o comportamento médio também explicam a flutuação no processo de F.E.

e) A aceitação do lingote final acontece quando o valor máximo encontrado para o intersticial é menor que o valor especificado. O processo de refino (redução aluminotérmica + F.E.) deve visar a menor flutuação possível. Notamos que a flutuação no teor de oxigênio é maior que no teor de nitrogênio devido à presença de escória (Al_2O_3).

4. Conclusão

É mostrado que a "Regra Empírica" usada para calcular o processo de refino por F.E. para Nióbio não dá qualquer resultado coerente, enquanto que a teoria cinética de degaseificação prevê totalmen

te o processo de refino, somente com um ajuste extra na energia de ativação em relação ao ajuste experimental feito para estado sólido.

Para as presentes condições experimentais tratou-se somente da degaseificação do N_2 e do NbO , não levando em conta as respectivas taxas de absorção (N_2 e O_2), pois a absorção dessas espécies é uma ordem de grandeza menor que a degaseificação no caso de oxigênio e $\sim 35\%$ da degaseificação no caso do nitrogênio, conforme detalhado no Apêndice 3.

Uma vez definida e quantificada a aplicação dos princípios fundamentais na interação metal-gás no processo de refino de Nióbio, é interessante analisar as alternativas sobre quais valores são os mais indicados para a temperatura de refino, diâmetro da lingoteira e velocidade de fusão a serem adotados numa planta industrial. Abaixo seguem os resultados dos cálculos desses parâmetros.

1. Análise da Temperatura

Nesse tópico, analisou-se a influência da temperatura da barra de produto aluminotérmico, do cone e da piscina, no teor de nitrogênio e oxigênio nas 1^a, 2^a e 3^a fusões. Para isso, variou-se a temperatura em intervalos de 15 graus, até $\Delta T = 75K$, partindo das condições iniciais de temperatura: $T_{barra} = 2573K$, $T_{cone} = 2641K$, $T_{piscina} = 2741K$. Os valores de superfície e velocidade de fusão são aqueles experimentais obtidos para o lote de lingotes separados para análise de interação metal-gás (Capítulo IV).

O gráfico da fig. 5.1 mostra a concentração de nitrogênio após cada fusão em função do acréscimo de temperatura nas três superfícies que participam do processo de refino (barra, cone e piscina). Nota-se um ganho na eficiência de refino à medida que ΔT aumenta, porém este é relativamente pequeno.

Quando consideramos essa mesma variação de temperatura para o oxigênio (Fig.5.2) notamos a queda acentuada no teor desse intersticial.

Concluimos que temperatura não é um parâmetro efetivo no refino de nitrogênio, porém significativamente efetivo no refino do oxigênio.

2. Análise da Superfície

As figs. 5.3 e 5.4 mostram a variação da concentração de nitrogênio e oxigênio respectivamente, em função do diâmetro da lingo -

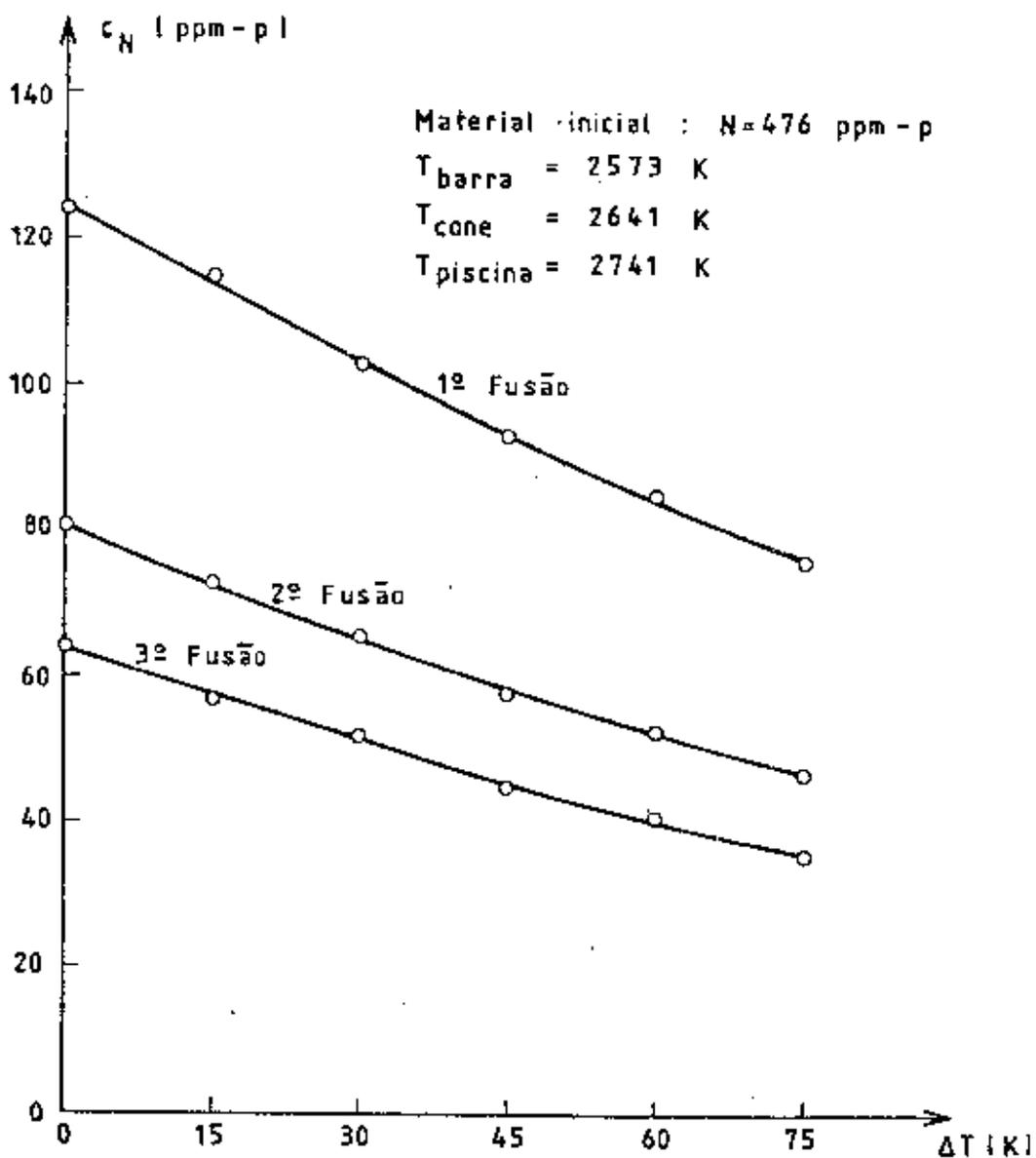


FIG. 5.1 - $c_N \times \Delta T$

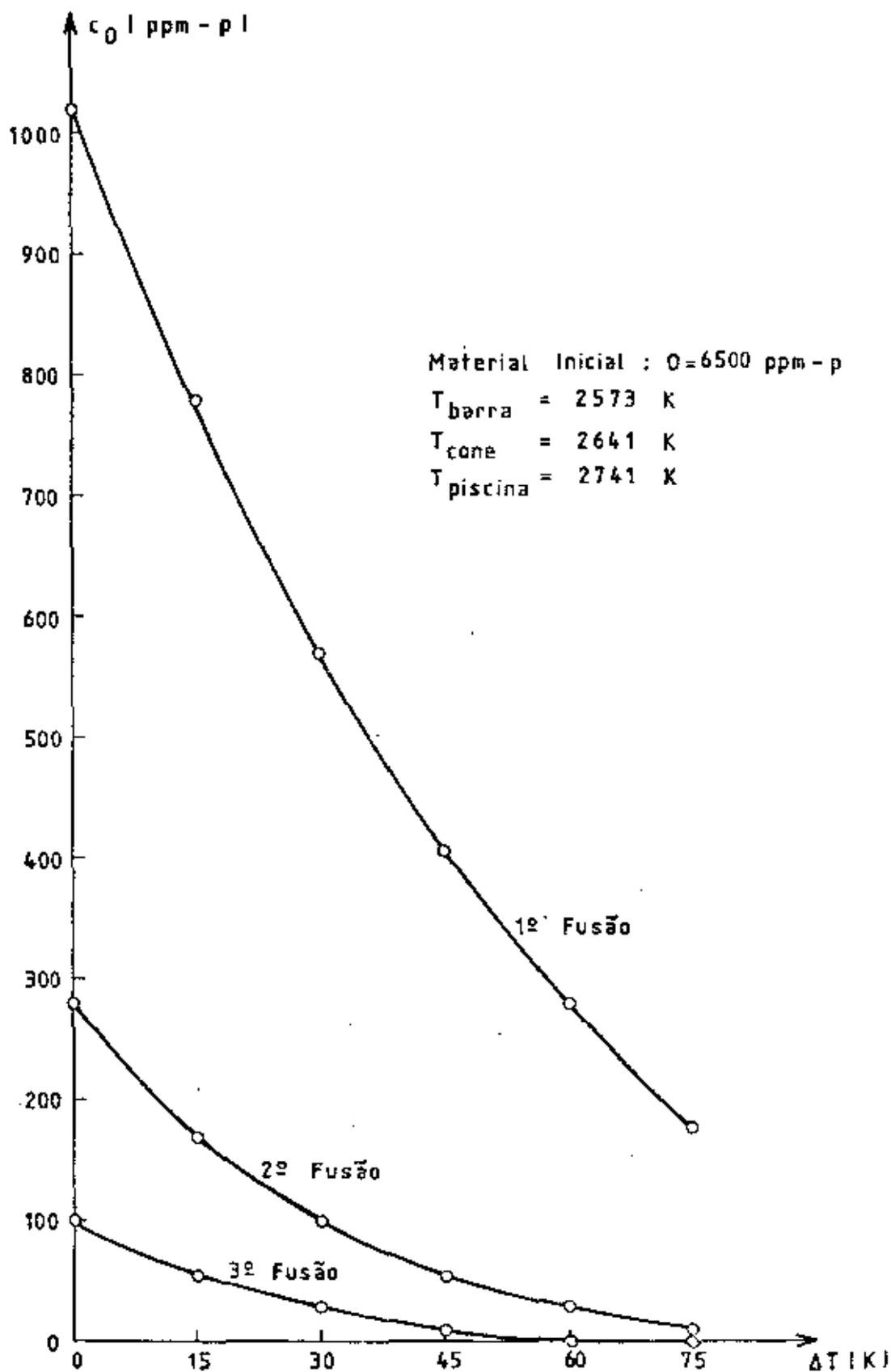


FIG. 5.2 - $c_0 \times \Delta T$

ϕ_p (mm)	Velocidade de fusão proporcional (Kg/h)		
	1º Fusão	2º Fusão	3º Fusão
100	6	14	18
150	14	31	41
200	24	56	73
250	38	87	115
300	54	125	165

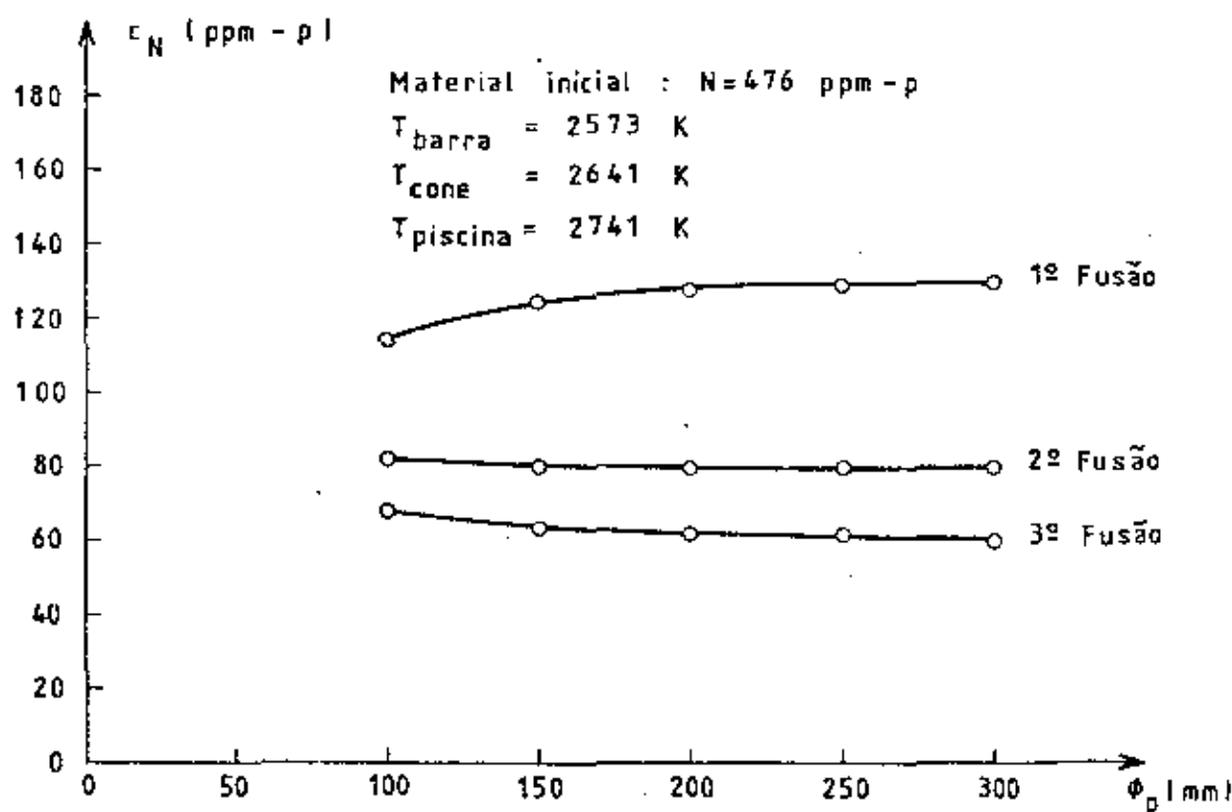


FIG. 5.3 - $c_N \times \phi_{pisc.}$

ϕ_p (mm)	Velocidade de fusão proporcional (Kg/h)		
	1ª Fusão	2ª Fusão	3ª Fusão
100	6	14	18
150	14	31	41
200	24	56	73
250	38	87	115
300	54	125	165

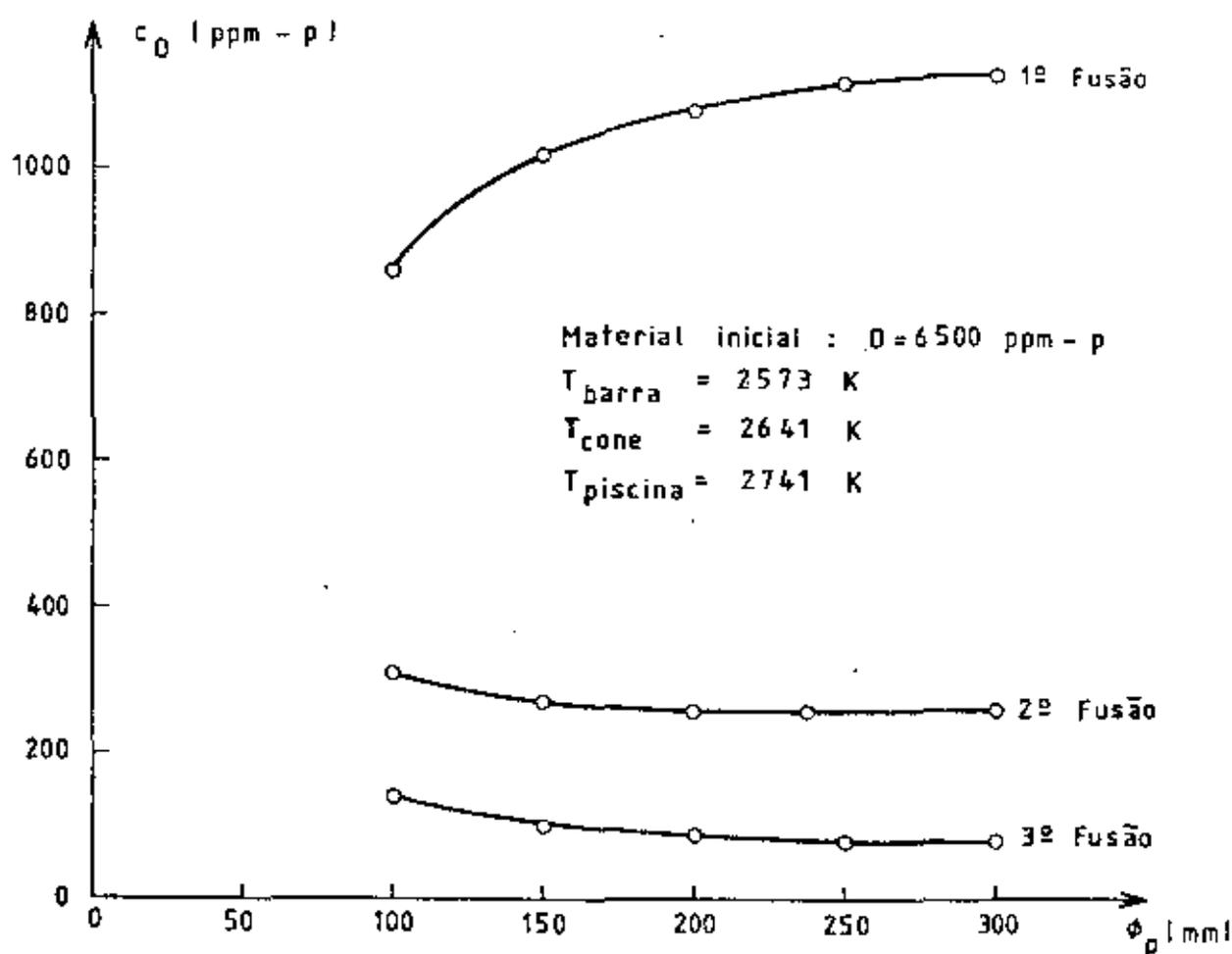


FIG. 5.4 - $c_0 \times \phi_{pisc.}$

teira. As superfícies dos cones e velocidades correspondentes para as três fusões foram calculadas proporcionalmente tendo como referência o cone e as velocidades para a lingoteira de $\varnothing = 150$ mm da planta de F.E. de Lorena. As concentrações iniciais são as mesmas que as do Cap. IV.

Como podemos observar, tanto nitrogênio como oxigênio se comportam de maneira similar, havendo um aumento da concentração do intersticial com o aumento do diâmetro da lingoteira, na 1^a fusão, porém um leve decréscimo nas 2^a e 3^a fusões com o aumento do diâmetro da lingoteira.

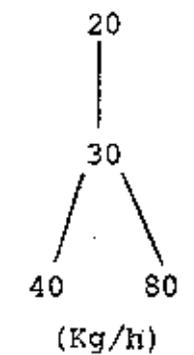
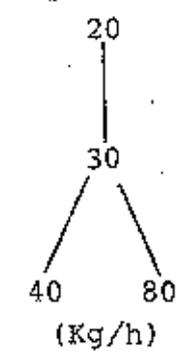
As conclusões são de que o aumento da superfície mantém as condições de refino possibilitando um aumento da velocidade de fusão proporcional à área da lingoteira. Duas plantas pequenas possuem a mesma capacidade de uma planta com o dobro do tamanho.

3. Análise da Velocidade de Fusão

Para essa análise foram considerados dois casos : a) $\varnothing=150$ mm e b) $\varnothing=200$ mm. O objetivo foi testar a influência da variação da velocidade de fusão durante o refino, com a planta em sua configuração atual (a) e observar essa mesma variação levando em conta um aumento nas superfícies que participam do refino (b). Foram mantidas inalteradas as concentrações de nitrogênio e oxigênio no material inicial e as temperaturas da barra, cone e piscina.

a) Nitrogênio - A Tabela 5.1a mostra os valores da concentração de nitrogênio após cada fusão, utilizando o conjunto de velocidades indicado na tabela para $\varnothing=150$ mm e $\varnothing=200$ mm. Nota-se que o decréscimo na eficiência de refino ocasionado pelo aumento das velocidades de fusão pode ser compensado com um aumento do diâmetro da lingoteira para $\varnothing=200$ mm, que dá ao final da 3^a fusão um material dentro da especificação para nitrogênio (< 50 ppm-peso). Podemos notar ainda que um aumento na velocidade da 3^a de 40 para 80 Kg/h, ocasiona, em ambos os casos, um decréscimo no refino de nitrogênio, aumentando a concentração final do intersticial no Nb.

Tabela 5.1a - Concentração de Nitrogênio para $\phi_p = 150$ e 200 mm para velocidades de $20-80$ kg/h

FUSÃO	VELOCIDADE DE FUSÃO (Kg/h)	CONC. INIC. c_o (ppm-p)	SUPERFÍCIES (cm ²)			M/t (g/min)	$\alpha e^{-Q/T}$	CONC. FINAL c (ppm-p)	OBSERVAÇÕES	
			S_{barra}	S_{cone}	$S_{piscina}$					
1 ^a	20	476	72,0	-	-	333,3	2,371	410	NITROGÊNIO $\phi_p = 150$ mm 	
		410	-	-	176,7	333,3	10,509	163		
2 ^a	30	163	-	349,0	-	500,0	4,432	122		
		122	-	-	176,7	500,0	10,509	94		
3 ^a	40	94	-	349,0	-	666,7	4,432	82		
		82	-	-	176,7	666,7	10,509	71		
3 ^a	80	94	-	349,0	-	1333,3	4,432	88		
		88	-	-	176,7	1333,3	10,509	81		
1 ^a	20	476	72,0	-	-	333,3	2,371	410		NITROGÊNIO $\phi_p = 200$ mm 
		410	-	-	314,2	333,3	10,509	111		
2 ^a	30	111	-	725,7	-	500,0	4,432	75		
		75	-	-	314,2	500,0	10,509	56		
3 ^a	40	56	-	725,7	-	666,7	4,432	48		
		48	-	-	314,2	666,7	10,509	41		
3 ^a	80	56	-	725,7	-	1333,3	4,432	51		
		51	-	-	314,2	1333,3	10,509	47		

146

A Tabela 5.Ib mostra os valores obtidos quando dobramos a velocidade na 2ª fusão de 30 para 60 Kg/h. A rota de refino com $\phi = 200$ mm e velocidades de fusão de 20-60 e 80 Kg/h para 1ª, 2ª e 3ª fusões respectivamente é inviável em termos da especificação final do metal.

b) Oxigênio - Para o refino de oxigênio a Tabela 5.IIa mostra que um aumento no diâmetro da lingoteira de $\phi = 150$ para $\phi = 200$ mm nos leva a valores de c_O bem baixos, comparados com a especificação final (150 ppm-p).

A Tabela 5.IIb mostra os valores obtidos dobrando-se a velocidade da 2ª fusão, indicando que a sequência 20-60-80, para $\phi=200$ mm, é um caminho viável para o refino de oxigênio, comparando o valor final de $c_O = 76$ ppm-p com o especificado (150 ppm-p). É, portanto, de alto significado o aumento do diâmetro da lingoteira.

4. Perspectivas de refino em duas fusões

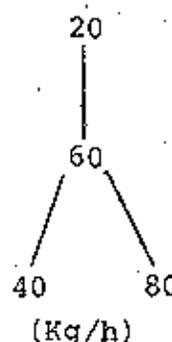
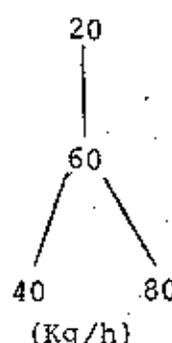
Os resultados analisados até o momento permitem concluir o seguinte :

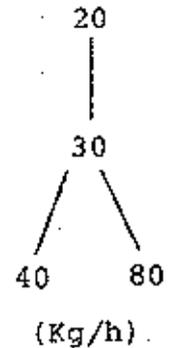
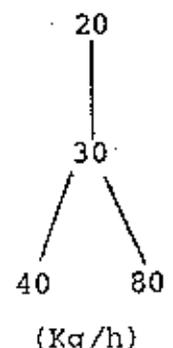
a) É viável alcançar a especificação do O_2 (< 150 ppm-p) com duas fusões (20 Kg/h na 1ª fusão e 60 Kg/h na 2ª fusão) aumentando a temperatura de refino em ΔT de 15 graus (Tabela 5.III).

b) Nas condições acima é inviável alcançar as especificações para o N_2 tendo em vista a menor eficiência de refino do N_2 em função da temperatura (Fig.5.1).

A única alternativa é portanto diminuir o teor de intersticiais no eletrodo inicial. Foi experimentada a aluminotermia a vácuo^(5.1) cujos resultados estão mostrados na Tabela 5.IV. Houve significativo decréscimo do N_2 mostrando que a tecnologia correta para este intersticial é evitar que o nitrogênio da atmosfera contamine o material na fase de redução. Não houve decréscimo do oxigênio em relação à aluminotermia ao ar devido à presença de escória junto ao metal. Uma diminuição do teor de oxigênio no metal é acompanhada da dissociação de Al_2O_3 em Al e O_2 que é absorvido pelo metal, razão pela qual não há

Tabela 5.1b - Concentração de Nitrogênio para $\phi_p = 150$ e 200 mm para velocidades de $20, 40, 60, 80$ Kg/h

FUSÃO	VELOCIDADE DE FUSÃO (Kg/h)	CONC. INIC. c_o (ppm-p)	SUPERFÍCIES (cm ²)			M/t (g/min)	$\alpha e^{-Q/T}$	CONC. FINAL c (ppm-p)	OBSERVAÇÕES	
			S_{barra}	S_{cone}	$S_{piscina}$					
1 ^a	20	476	72,0	-	-	333,3	2,371	410	NITROGÊNIO $\phi_p = 150$ mm 	
		410	-	-	176,7	333,3	10,509	163		
2 ^a	60	163	-	349,0	-	1000,0	4,432	140		
		140	-	-	176,7	1000,0	10,509	119		
3 ^a	40	119	-	349,0	-	666,7	4,432	101		
		101	-	-	176,7	666,7	10,509	85		
3 ^a	80	119	-	349,0	-	1333,3	4,432	109		
		109	-	-	176,7	1333,3	10,509	99		
1 ^a	20	476	72,0	-	-	333,3	2,371	410		NITROGÊNIO $\phi_p = 200$ mm 
		410	-	-	314,2	333,3	10,509	111		
2 ^a	60	111	-	725,7	-	1000,0	4,432	90		
		90	-	-	314,2	1000,0	10,509	75		
3 ^a	40	75	-	725,7	-	666,7	4,432	60		
		60	-	-	314,2	666,7	10,509	50		
3 ^a	80	75	-	725,7	-	1333,3	4,432	67		
		67	-	-	314,2	1333,3	10,509	60		

FUSÃO	VELOCIDADE DE FUSÃO (Kg/h)	CONC. INIC. c_o (ppm-p)	SUPERFÍCIES (cm ²)			M/t (g/min)	$\alpha e^{-Q/T}$	CONC. FINAL c (ppm-p)	OBSERVAÇÕES	
			S_{barra}	S_{cone}	$S_{piscina}$					
1 ^a	20	6500	72,0	-	-	333,3	0,188	5920	OXIGÊNIO $\varnothing = 150$ mm P 	
		5920	-	-	176,7	333,3	0,952	1852		
2 ^a	30	1852	-	349,0	-	500,0	0,372	1019		
		1019	-	-	176,7	500,0	0,952	470		
3 ^a	40	470	-	349,0	-	666,7	0,372	300		
		300	-	-	176,7	666,7	0,952	168		
3 ^a	80	470	-	349,0	-	1333,3	0,372	376		
		376	-	-	176,7	1333,3	0,952	281		
1 ^a	20	6500	72,0	-	-	333,3	0,188	5920		OXIGÊNIO $\varnothing = 200$ mm P 
		5920	-	-	314,2	333,3	0,952	750		
2 ^a	30	750	-	725,7	-	500,0	0,372	216		
		216	-	-	314,2	500,0	0,952	55		
3 ^a	40	55	-	725,7	-	666,7	0,372	22		
		22	-	-	314,2	666,7	0,952	8		
3 ^a	80	55	-	725,7	-	1333,3	0,372	35		
		35	-	-	314,2	1333,3	0,952	21		

149

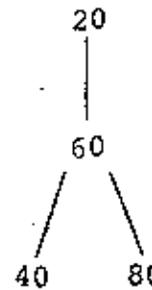
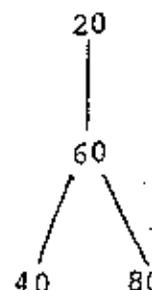
FUSÃO	VELOCIDADE DE FUSÃO (Kg/h)	CONC. INIC. c_o (ppm-p)	SUPERFÍCIES (cm ²)			M/t (g/min)	$\alpha e^{-Q/T}$	CONC. FINAL c (ppm-p)	OBSERVAÇÕES	
			S_{barra}	S_{cone}	$S_{piscina}$					
1 ^a	20	6500	72,0	-	-	333,3	0,188	5920	OXIGÊNIO $\varnothing_P = 150$ mm  (Kg/h)	
		5920	-	-	176,7	333,3	0,952	1852		
2 ^a	60	1852	-	349,0	-	1000,0	0,372	1374		
		1374	-	-	176,7	1000,0	0,952	933		
3 ^a	40	933	-	349,0	-	666,7	0,372	596		
		596	-	-	176,7	666,7	0,952	333		
3 ^a	80	933	-	349,0	-	1333,3	0,372	746		
		746	-	-	176,7	1333,3	0,952	558		
1 ^a	20	6500	72,0	-	-	333,3	0,188	5920		OXIGÊNIO $\varnothing_P = 200$ mm  (Kg/h)
		5920	-	-	314,2	333,3	0,952	750		
2 ^a	60	750	-	725,7	-	1000,0	0,372	403		
		403	-	-	314,2	1000,0	0,952	202		
3 ^a	40	202	-	725,7	-	666,7	0,372	80		
		80	-	-	314,2	666,7	0,952	29		
3 ^a	80	202	-	725,7	-	1333,3	0,372	127		
		127	-	-	314,2	1333,3	0,952	76		

Tabela 5.III- Concentração de Oxigênio após duas fusões para $\phi_p = 200$ mm e velocidades de 20-60 Kg/h

FUSÃO	VELOCIDADE DE FUSÃO (Kg/h)	CONC. INIC. c_o (ppm-p)	SUPERFÍCIES (cm ²)			M/t (g/min)	$\alpha e^{-Q/T}$	CONC. FINAL c (ppm-p)	OBSERVAÇÕES
			S_{barra}	S_{cone}	$S_{piscina}$				
1 ^a	20	6500	72,0	-	-	333,3	0,219	5829	OXIGÊNIO $\phi_p = 200$ mm 20 60 (Kg/h)
		5829	-	-	314,2	333,3	1,090	547	
2 ^a	60	547	-	725,7	-	1000,0	0,430	267	$T_b = 2588$ K $T_c = 2656$ K $T_p = 2756$ K
		267	-	-	314,2	1000,0	1,090	121	

Tabela 5.IV- Resultados de Aluminotermias a Céu Aberto, a Vácuo e com Argônio/Vácuo

Nº do Eletrodo	Carga Inicial (Kg)			Produtos da Reação (Kg)				Rendimen- to do E- leto rodo (%)	Composição		
	Nb ₂ O ₅	Al	NaClO ₃ / CaO	Eletrodo	Retalhos	Met/Esc.	Escória		Al (%)	N (ppm-p)	O (ppm-p)
CP4-03(céu aberto)	63,00	25,20	1,70/0,3	42,65	2,10	0,00	52,35	93,45	5,30	435	7000
CP4-15 (Vácuo)	63,00	25,00	1,70/0,3	39,50	0,40	1,90	47,00	86,19	5,74	31	6150
CP4-16 (Vácuo)	63,00	25,00	1,70/0,3	39,60	1,15	-	59,00	87,43	4,62	36	5275
CP4-17 (Vácuo)	63,00	25,00	1,70/0,3	37,95	-	4,80	43,00	83,59	4,84	14	5415
CP4-18 (Vácuo)	63,00	25,00	1,70/0,3	41,30	-	2,70	56,00	90,83	4,99	43	5604
CP4-29(Argônio/Vácuo)	63,00	25,00	1,70/0,0	43,90	0,00	0,25	45,00	95,40	6,10	60	7000
CP4-30(Argônio/Vácuo)	63,00	25,00	1,70/0,0	42,10	0,00	2,50	46,00	91,31	6,27	180	5800

o abaixamento do teor do Oxigênio. Felizmente a temperatura é um parâmetro eficiente de refino por F.E. para este intersticial. Portanto, a combinação de aluminotermia a vácuo seguida de refino por F.E. em temperatura mais alta que o ponto de fusão é a tecnologia correta de produção de Nióbio. A Tabela 5.V dá a produtividade esperada para o processo de duas fusões sendo possível alcançar a classe de 100 t/ano em uma planta de reduzido custo de capital e operacional.

Tabela 5.V - Produtividade Esperada para Processo com Duas Fusões

<u>LINGOTE FINAL</u>	ATUAL		FUTURO	
Diâmetro (mm)		150		200
Comprimento (mm)		1500		1500
Peso (Kg)		210		388
<u>PURIFICAÇÃO</u>				
Teor de Gás no Mat. Inicial	O ₂	≤ 6500		
	N ₂	≤ 476		
	H ₂	≤ 35		
	C	≤ 40		
Teor de Gás no Ling. Final	O ₂	≤ 150	O ₂	≤ 150
	N ₂	≤ 50	N ₂	≤ 50
	H ₂	≤ 5	H ₂	≤ 5
	C	≤ 50	C	≤ 50
<u>DADOS DE FUSÃO</u>				
<u>Primeira fusão</u>				
Pressão de Fusão (mbarx10 ⁻⁴)		6,6		6,6
Secção Transv. Barra (mm/mm)		85 x 80		85 x 80
Velocidade de Fusão (Kg/h)		20		20
Tempo de Fusão (h)		12,7		8,0
Tempo de Produção (h)		14,2		9,5
<u>Segunda fusão</u>				
Pressão de Fusão (mbarx10 ⁻⁴)		4		4
Diâmetro do Eletrodo (mm)		196		196
Velocidade de Fusão (Kg/h)		30		60
Tempo de Fusão (h)		8,5		6,0
Tempo de Produção (h)		10,0		7,5
<u>Terceira Fusão</u>				
Pressão de Fusão (mbarx10 ⁻⁴)		1,5		-
Diâmetro do Eletrodo (mm)		146		-
Velocidade de Fusão (Kg/h)		50		-
Tempo de Fusão (h)		5,0		-
Tempo de Produção (h)		6,5		-
<u>CONSUMO DE ENERGIA (KW)</u>				
Primeira fusão		180		210
Segunda fusão		216		288
Terceira fusão		228		-
<u>PRODUÇÃO</u>				
Prod. semanal-120h-(lingotes)		3,9		7,0
Prod. anual-44 semanas (lingotes)		171,6		308,0
Produção Total (t)		36		119,0
80% de disponibilidade de forno (t)		28,8		95

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente trabalho são :

1) As aplicações e extensões das equações cinéticas de interação metal-gás desenvolvidas para estado sólido e em condições de vácuo limpo são válidas para o estado líquido e em condições de refino, necessitando apenas de um diminuto ajuste (-4%) na energia de ativação de degaseificação do oxigênio no nióbio. Esta validade é decorrente de dois fatores : a) as densidades de átomos e moléculas nas monocamadas são baixas, e portanto, prevalece a independência entre os vários processos e as várias impurezas durante o refino; b) os passos determinantes do processo são recombinação e degaseificação das espécies (N_2 e NbO), sendo que nenhum deles depende da estrutura cristalina (sólida) ou amorfa (líquida) do substrato.

2) É possível o tratamento de quatro blocos de Ciência (teoria cinética, tecnologia de refino, análise de gases e metalurgia física) de forma integrada, permitindo quantificar o desempenho de uma planta industrial de refino de nióbio por feixe eletrônico.

3) É possível alcançar altas taxas de purificação de nitrogênio por refino de F.E. É possível, entretanto, evitar a contaminação do Nb pelo nitrogênio da atmosfera através da aluminotermia a vácuo.

4) É possível alcançar altas taxas de refino de oxigênio através do acréscimo da temperatura de refino, saneando uma impossibilidade técnica de se obter baixo teor de oxigênio na aluminotermia a vácuo, devido à presença de escória (Al_2O_3). Aluminotermia a vácuo como solução para nitrogênio e alta temperatura de refino no F.E. como solução para o oxigênio complementam-se como tecnologia básica da produção de Nb de baixo custo.

5) Está demonstrado que a totalidade do oxigênio é bombeado sob forma de NbO , dispensando qualquer equipamento de vácuo para sua purificação.

Como o lugar correto da purificação de nitrogênio é na aluminotermia a vácuo, está portanto caracterizada a dispensa de grandes equipamentos de vácuo na conceituação de qualquer planta de F.E. para refino de Nb. O vácuo é tão somente para a funcionabilidade do feixe em si e isto implica em grandes reduções nos equipamentos construídos até a presente data. As configurações dos equipamentos passam agora a ser ditadas pelos dispositivos de manipulação de material (alimentador horizontal, vertical e lingoteiras) e, portanto, basicamente pela engenharia de operação.

6) Está definida a correlação de parâmetros, sendo demonstrada a importância das dimensões da lingoteira conjugada com a temperatura de refino na produtividade de um equipamento de feixe eletrônico.

Restam agora o desenvolvimento da engenharia operacional para pôr em prática as possibilidades abertas pela quantificação científica dos processos de refino de Nióbio por F.E. e a consequente efetivação da produção de Nb de baixo custo.

APÊNDICE 1 :

ADSORÇÃO DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE LIMPA E OXIDADA

Se o passo determinante da absorção for a penetração dos átomos através da superfície metal-gás (Passo III), teremos que introduzir um tratamento alternativo de superfície, conforme desenvolvido abaixo (1,2).

A variação na concentração de oxigênio na superfície é dada por:

$$\frac{dc_s}{dt} = k^+ p_{O_2} + D' \bar{V}_c - k^- c_s \quad (1)$$

onde o 1º termo do lado direito leva em conta as mudanças de concentração devido à adsorção, o 2º termo descreve as mudanças devido à difusão entre a superfície e o volume e o 3º termo se refere às mudanças devido à evaporação dos óxidos. Como normalmente o coeficiente de difusão D' entre a superfície e o volume não é conhecido, assume-se que D' é da mesma ordem de grandeza do coeficiente de difusão no volume, que é conhecido. No nosso caso, estamos interessado no processo de absorção (adsorção), ou seja, no 1º termo. Assumimos que o oxigênio presente na superfície está na forma de diferentes espécies, por exemplo, fisicamente adsorvido, óxidos, etc. Dependendo das condições, essas diferentes espécies podem ocupar diferentes frações da superfície total, θ de modo que :

$$\sum_{i=0}^m \theta_i = 1 \quad (2)$$

onde os θ_i são as frações de cobertura de cada espécie.

Adotamos a convenção que θ_0 se refere à superfície limpa, sem nenhum oxigênio; θ_1 se refere aqueles sítios cobertos com oxigênio fisicamente adsorvido e θ_2 até θ_m se referem àqueles sítios en

volvendo o oxigênio na forma de óxidos ou outras espécies reagidas.

Devido à condição (2), o número de diferentes tipos de sítios são mutualmente dependentes e a "concentração" n_i de cada uma dessas espécies é proporcional ao grau de recobrimento dessas espécies, ou seja :

$$n_i \gamma_i = \theta_i \quad (3)$$

onde γ_i é a constante de proporcionalidade. $n_0 = 0$ para os sítios livres de oxigênio.

Considerando a superfície inicial limpa, a reação de adsorção física (Passo I - equação (I.138)) é rápida e irreversível. As taxas de reação (I.134) ficam então :

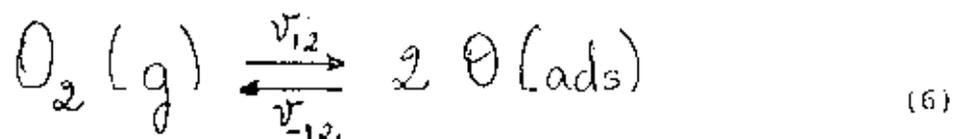
$$v_1 = k_1 p_{O_2} \theta_0 \quad e \quad v_{-1} = 0 \quad (4)$$

A reação de dissociação (Passo II - equação (I.138)) é também rápida e irreversível, levando às taxas de reação :

$$v_2 = k_2 n_1 \theta_0 \quad e \quad v_{-2} = 0 \quad (5)$$

onde n_1 é a "concentração" das espécies adsorvidas fisicamente.

Devido à natureza rápida e irreversível dessas duas reações, os passos I e II podem ser combinados levando a :



cujas taxas de reação são dadas por :

$$v_{12} = k_{12} p_{O_2} \theta_0^2 \quad e \quad v_{-12} = 0 \quad (7), \quad \text{onde } k_{12} = k_1 k_2 n_1$$

Nessas condições a fração da superfície que é coberta com espécies fisicamente adsorvidas é desprezível, ou seja, $\theta_1 \rightarrow 0$. Além disso, vamos admitir que as espécies reagidas são somente de um tipo (NbO) e estão contidas em θ_2 . Portanto a condição (2) fica :

$$\theta_0 + \theta_2 \approx 1 \quad (8)$$

Isso significa que a superfície é dominada por dois tipos diferentes de sítios interdependentes : aqueles que são limpos (livres de oxigênio) e aqueles ocupados por oxigênio reagido. Dos dados experimentais disponíveis, a "concentração" n_2 das espécies reagidas na superfície está em equilíbrio com a concentração de oxigênio dissolvida no volume (Passo III - equação I.138). Dessa forma, as taxas de reação são dadas por :

$$v_3 = k_3 n_2 (1 - c) \quad \text{e} \quad v_{-3} = k_{-3} c \theta_0 \quad (9)$$

Como a concentração no volume, $c \ll 1$, $v_3 \approx k_3 n_2$.

No equilíbrio $v_3 = v_{-3}$ e portanto :

$$\left(\frac{\theta_2}{\theta_0} \right) k_3 n_2 = k_{-3} c \theta_0 \rightarrow \frac{1}{\gamma^2} k_3 \theta_2 = k_{-3} c \theta_0 \rightarrow k'_3 \theta_2 = k_{-3} c \theta_0 \quad (10)$$

onde $k'_3 = \frac{1}{\gamma^2} \theta_2$ ver equação (3).

De (10) teremos que :

$$\frac{\theta_2}{\theta_0} = \frac{k_{-3}}{k'_3} = k c$$

Considerando (8), temos que:

$$\theta_0 \approx \frac{1}{1 + K_c} \quad (11)$$

Substituindo (11) em (7), teremos que :

$$v_{12} = k_{12} p_{O_2} \left[\frac{1}{1 + K_c} \right]^2$$
$$v_{abs} = k_{abs} p_{O_2} \left[\frac{1}{1 + K_c} \right]^2 \quad (12)$$

que é a taxa de absorção de oxigênio quando v_3 é o passo determinante. Dados mais recentes ⁽³⁾ indicam os sistemas Ta-O e Nb-O como seguindo essa lei.

REFERÊNCIAS

(1) - FARREL, H.H.; ISAACS, H.S. & STRONGIN, M. - The Interaction of Oxygen and Nitrogen with the Niobium (100) Surface; Part II - Reaction Kinetics; Surface Science; v.38; p. 31; 1973.

(2) - JUPILLE, J. & CASSUTO, A. - Interaction de L'oxygene aux Basses Pressions Avec La Solution Solid Niobium; Surface Science; v. 60; p. 177; 1976.

(3) - HÖRZ, G.; KAUBACH, H. & VETTER, H. - Material Science Engineering; v. 42; p. 145; 1980.

CÁLCULO DA DISTÂNCIA FOCAL DAS LENTES MAGNÉTICAS

A força magnética numa carga que movendo-se com velocidade \vec{v} num campo magnético \vec{B} é dada por :

$$\vec{f} = q \vec{v} \times \vec{B} \quad (1)$$

Pela 2ª Lei de Newton, temos :

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{q}{m} \vec{v} \times \vec{B} \quad (2)$$

Escrevendo as equações de movimento em coordenadas cilíndricas, teremos :

na direção $r \rightarrow \ddot{r} - r \dot{\phi}^2 = \frac{q}{m} (r \dot{\phi} B_z - \dot{z} B_\phi)$ (3.a)

na direção $\phi \rightarrow r \ddot{\phi} + 2 \dot{r} \dot{\phi} = \frac{q}{m} (\dot{r} B_z - \dot{z} B_r)$ (3.b)

na direção $z \rightarrow \ddot{z} = \frac{q}{m} (r \dot{\phi} B_\phi - r \dot{\phi} B_r)$ (3.c)

Reescrevendo a equação (3.b); teremos :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dt} (\dot{\phi} r^2) = \frac{q}{m} (\dot{r} B_z - \dot{z} B_r) \quad (4)$$

O lado direito da equação (4) pode ser interpretado em termos da variação do fluxo magnético com o tempo. Para isso, consideremos a Fig. 1, na qual o elétron vai de um ponto no círculo A de raio r e posição z , para um outro ponto no círculo B, com raio $r + dr$ e posição $z + dz$ (1).

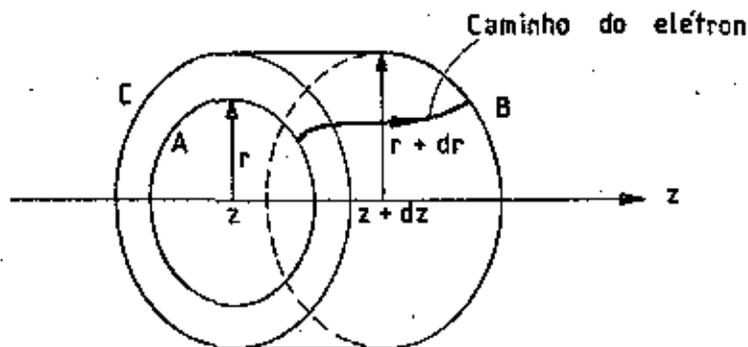


Fig. 1

A diferença de fluxo entre A e B é dada por :

$$\Psi = \Psi_B - \Psi_A - 2\pi r (B_z dr - B_r dz)$$

A variação do fluxo com o tempo devido ao movimento do elétron é dada por :

$$\frac{d\Psi}{dt} = 2\pi r (\dot{r} B_z - \dot{z} B_r) \quad (5)$$

Da equação (5) tiramos que :

$$\dot{r} B_z - \dot{z} B_r = \frac{\dot{\Psi}}{2\pi r} \quad (6)$$

Substituindo (6) em (4), teremos :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dt} (\dot{\phi} r^2) = \frac{q}{m} \frac{\dot{\Psi}}{2\pi r}$$

$$\frac{d}{dt} \left[\dot{\phi} r^2 - \frac{q/m}{2\pi} \Psi \right] = 0 \quad (7)$$

Integrando (7) em relação ao tempo, tem-se :

$$\dot{\phi} r^2 - \frac{q/m}{2\pi} \Psi = \text{conste}$$

Se o elétron parte de um ponto no cátodo (eixo z) e \therefore $r = 0$, com fluxo magnético $\Psi = 0$ (cátodo distante da lente), a constante é zero. No plano da lente numa posição r, $\Psi = \pi r^2 B_0(z)$.

Portanto :

$$\dot{\phi} = \frac{q}{m} \frac{B_0(z)}{2} \quad (8)$$

A fim de calcularmos a distância focal f, vamos considerar as equações (3.a) e (3.c). Como $B_\phi = 0$, teremos :

$$\ddot{r} = r \dot{\phi}^2 + \frac{q}{m} B_z r \dot{\phi} \quad (9)$$

$$\ddot{z} = - \frac{q}{m} B_r r \dot{\phi} \quad (10)$$

B_z deve satisfazer a equação de Laplace, \therefore

$$B(z) = B_0(z) - B_0''(z) \frac{r^2}{2} + B_0^{IV}(z) \frac{r^4}{2^2 \cdot 4^2} - \dots \quad (11)$$

onde as 2ª e 4ª derivadas são em relação à variável r.

B_r deve ser determinado em termos de B_z e deve satisfazer a conservação do fluxo. Essa condição é expressa pela equação de continuidade do fluxo, dada por :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r B_r) + \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

Substituindo (11) em (12) e resolvendo para B_r , teremos :

$$B_r = -B'_0(z) \frac{r}{2} + B'''_0(z) \frac{r^3}{2^2 \cdot 4} - B^{(5)}_0(z) \frac{r^5}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6} + \dots \quad (13)$$

Considerando o primeiro termo das equações (11) e (13) teremos :

$$B_z \cong B_0(z) \quad e \quad B_r \cong -B'_0(z) \frac{r}{2} \quad (14)$$

Substituindo (14) nas equações de movimento (9) e (10) respectivamente, teremos :

$$\ddot{r} = r \dot{\phi}^2 + \frac{q}{m} B_0 r \dot{\phi} \quad (15)$$

$$\ddot{z} = \frac{q}{m} B'_0 \frac{r}{2} r \dot{\phi} \quad (16)$$

Substituindo a expressão para $\dot{\phi}$ encontrada em (8) para um elétron (-e) em (15) e (16), teremos :

$$\ddot{r} = - \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{B_0^2}{4} r \quad (17)$$

$$\ddot{z} = - \left(\frac{e}{m} \right)^2 B_0 B'_0 \frac{r^2}{4} \quad (18)$$

Tendo em vista que :

$$\ddot{r} = \frac{d^2 r}{d z^2} (\dot{z})^2 \quad (19)$$

$$e \quad \frac{1}{2} m \dot{z}^2 = -e U_B, \quad (20)$$

onde U_B é o potencial de aceleração na direção z , substituímos (20) e (17) em (19) e teremos :

$$\frac{d^2 r}{dz^2} = \frac{e}{m} \frac{r B_0^2}{8 U_B} \quad (21)$$

Integrando (21) com respeito a z , entre os pontos 1 e 2 (Fig. 2.7a), tem-se :

$$\left(\frac{dr}{dz} \right)_2 - \left(\frac{dr}{dz} \right)_1 = \int_1^2 \frac{e}{m} \frac{r B_0^2}{8 U_B} dz$$

Mas $\left(\frac{dr}{dz} \right)_1 = 0$ pois o feixe é para-axial. Definindo a distância focal f através de : $\frac{1}{f} = \frac{\left(\frac{dr}{dz} \right)_2}{r_1}$, (Fig. 2.7a) e tendo em vista que a lente é fina, $r \approx r_1 \approx \text{conste}$, ao longo da lente, tem-se :

$$\boxed{\frac{1}{f} = \frac{\left(\frac{dr}{dz} \right)_2}{r_1} = \frac{e}{m 8 U_B} \int_1^2 B_0^2 dz}$$

Referência (1) : BAKISH, R. - Introduction to Electron Beam Technology; John Wiley & Sons; New York; Cap. 2; 1962.

RELAÇÃO ENTRE AS TAXAS DE ABSORÇÃO E DEGASEIFICAÇÃO
DE NITROGÊNIO E OXIGÊNIO

De acordo com os ajustes experimentais para sistemas reversíveis (Tabela 1.IV), para a absorção de nitrogênio em Nb temos a seguinte relação para a taxa de absorção:

$$v_N = 3,95 \times 10^3 \cdot p_{N_2} \cdot e^{-\frac{16000}{RT}}$$

$$v_N (\text{m} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}), R = 1,989 \text{ cal/mol}, p (\text{torr}), T (\text{K})$$

Considerando que a piscina de metal líquido tem uma espessura $e = 0,4 \text{ cm}$, o nitrogênio absorvido com uma taxa v_N produz uma variação de Δc por unidade de área por minuto de:

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta t} \right)_{\text{abs}} = \frac{v_N \times 10^3}{\rho \cdot e \cdot S} \quad \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g} \cdot \text{min}} \right) \quad (1)$$

onde $\rho =$ densidade de Nb ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), e (cm), $S = 1 \text{ cm}^2$.

Para a degaseificação de nitrogênio em Nb, a concentração em função do tempo é dada por:

$$\frac{c_0}{c} = 1 + \frac{F}{M} \cdot c_0 \cdot t \cdot 8,4 \times 10^{10} e^{-\frac{62500}{T}} \quad (2)$$

Derivando (2), temos:

$$-\cancel{c}_0 \frac{dc}{c^2} = \frac{F}{M} \cdot \cancel{c}_0 \cdot 8,4 \times 10^{10} e^{-\frac{62500}{T}} \cdot dt$$

$$\left| \frac{dc}{dt} \right|_{\text{deg.}} = c^2 \cdot \frac{F}{M} \cdot 8,4 \times 10^{10} \cdot e^{-\frac{62500}{T}} \quad (3)$$

Fazendo a razão entre (1) e (3), tem-se:

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{abs} = \frac{3,95 \times 10^3 \cdot P_{N_2} \cdot e^{-\frac{16000}{RT}} \cdot 10^3}{8,57 \times 0,4} \quad (4)$$

$$\left|\frac{dc}{dt}\right|_{deg.} = \frac{c^2 \cdot \frac{F}{M} \cdot 8,4 \times 10^{10} e^{-\frac{62500}{T}}}{M}$$

As condições experimentais na 3ª fusão são:

$$P_{N_2} = 1,13 \times 10^{-4} \text{ tonne} \times 0,78 = 0,88 \times 10^{-4} \text{ tonne}$$

$$T = 2741 \text{ K}$$

$$c = 50 \text{ ppm-p} = 0,033 \% \text{ at.}$$

$$F = 176,7 \text{ cm}^2$$

$$\frac{M}{t} = 40 \text{ kg/h} \rightarrow M(\text{g}) = \frac{4000}{6} \cdot t$$

Substituindo os valores acima em (4) e transformando $\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{abs}$ de $\frac{\mu\text{g}}{\text{g min}}$ para $\frac{\% \text{ at}}{\text{min}}$, tem-se:

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{abs} = \frac{3,95 \times 10^3 \cdot 0,88 \times 10^{-4} \cdot 0,05 \times 10^3 \cdot 6,64 \times 10^{-4}}{8,57 \times 0,4}$$

$$\left|\frac{dc}{dt}\right|_{deg.} = \frac{1,09 \times 10^3 \cdot 176,7 \cdot 6 \cdot 8,4 \times 10^{10} \cdot 1,25 \times 10^{10}}{4000 \cdot t}$$

$$\frac{\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{abs}}{\left|\frac{dc}{dt}\right|_{deg.}} \approx 1,1 \cdot t$$

(5)

Estimamos o tempo t acima como sendo o tempo necessário para que se tenha uma camada de metal suficiente para interromper (proteger) o processo de absorção de gás. Para uma velocidade de fusão de 40 Kg/h teremos:

$$\frac{M}{t} = \rho \cdot F \cdot \frac{x}{t} = \frac{4000}{6} \rightarrow \frac{x}{t} = \frac{4000}{8,57 \cdot 6 \cdot 176,7} = 0,44$$

$$\therefore \boxed{t = \frac{x}{0,44}} \quad (6)$$

Da equação (5) estabelece-se uma relação entre tempo e o acréscimo de concentração Δc_{abs} devido à absorção, em relação à concentração de gaseificada $\Delta c_{deg} = 0,033\% \text{ at} = 50 \text{ ppm-p}$. Desse modo temos:

$$1,1 \cdot t = \frac{\Delta c_{abs}}{\Delta c_{deg}} \longrightarrow t(\text{min}) = \frac{\Delta c_{abs}}{0,033 \cdot 1,1} \quad (7)$$

$$\longrightarrow t(\text{s}) = \frac{\Delta c_{abs} \cdot 60}{0,033 \cdot 1,1} \quad (8)$$

Nesse tempo há a deposição da espessura de metal x (cm). De (6) e (7), temos :

$$x = 0,44 \cdot \frac{\Delta c_{abs}}{0,033 \cdot 1,1} \quad (9)$$

Substituímos (8) e (9) na equação (10) abaixo dada por⁽¹⁾:

$$\Delta c_{abs} (\% \text{ at}) = \frac{t(\text{s}) \cdot p(\text{tons})}{x(\text{cm})} \quad (10)$$

$$\Delta c_{abs} (\% \text{ at.}) \approx \frac{\frac{\Delta c_{abs} \cdot 60}{0,033 \cdot 1,1} \cdot 0,88 \times 10^{-4}}{0,44 \cdot \frac{\Delta c_{abs}}{0,033 \cdot 1,1}}$$

$$\Delta c_{abs} (\% \text{ at.}) \approx 0,012 \longrightarrow \boxed{\Delta c_{abs} \approx 18 \text{ ppm-p}}$$

Com esse valor de Δc_{abs} , calculamos t através da equação (7), ou seja:

$$t(\text{min}) \approx \frac{0,012}{0,033 \cdot 1,1} \approx 0,33$$

$$e \text{ } \circ \circ \frac{\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{abs} \approx 1,1 \cdot 0,33}{\left|\frac{dc}{dt}\right|_{deg}} \longrightarrow \boxed{\frac{\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{abs} \approx 0,36}{\left|\frac{dc}{dt}\right|_{deg}}}$$

No caso do oxigênio, a concentração em função do tempo, para a absorção é dada por (Tabela 1.V):

$$c = \frac{F}{V} \cdot \frac{78,3 \cdot p_{O_2}}{1 + 1,31 \times 10^{-2} \frac{7150}{T}} \cdot t \quad (11)$$

c (%at), F (cm²), V (cm³), p (torr), t (min), T (K)

Derivando (11), temos :

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{abs}} = \frac{F}{V} \cdot \frac{78,3 \cdot p_{O_2}}{1 + 1,31 \times 10^{-2} \frac{7150}{T}} \quad (12)$$

Para a degaseificação, temos :

$$(\times 2,303) \log \frac{c}{c_0} = - \frac{F}{M} \cdot t \cdot 5,87 \times 10^{10} \cdot e^{-\frac{68100}{T}}$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = - \frac{F}{M} \cdot t \cdot 13,52 \times 10^{10} \cdot e^{-\frac{68100}{T}} \quad (13)$$

Derivando (13), temos :

$$\left| \frac{dc}{dt} \right|_{\text{deg}} = c \cdot \frac{F}{M} \cdot 13,52 \times 10^{10} \cdot e^{-\frac{68100}{T}} \quad (14)$$

Fazendo a razão entre (12) e (14) teremos :

$$\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{abs}}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{deg}} = \frac{\cancel{F} \cdot \frac{78,3 \cdot P_{O_2}}{1 + 1,31 \times 10^{-2} e^{7150/T}}}{c \cdot \cancel{F} \cdot \frac{13,52 \times 10^{10} e^{-68100/T}}{M}} \quad (15)$$

As condições experimentais para a 3ª fusão são :

$$P_{O_2} = 1,13 \times 10^{-4} \text{ torr} \times 0,22 = 0,25 \times 10^{-4} \text{ torr}$$

$$T = 2741 \text{ K}$$

$$c = 150 \text{ ppm-p} = 0,087 \% \text{ at}$$

$$\frac{M}{V} = \rho = 8,57 \text{ g/cm}^3$$

Substituindo esses valores em (15), tem-se :

$$\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{abs}}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{deg}} = \frac{8,57 \cdot \frac{78,3 \cdot 0,25 \times 10^{-4}}{1 + 1,31 \times 10^{-2} e^{7150/2741}}}{0,087 \cdot \frac{13,52 \times 10^{10} e^{-68100/2741}}{8,57}}$$

$$\therefore \frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{abs}}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{deg}} \approx 0,08$$

Referência (1) : FROM, E. - Maximum Rate of Sorption and Degassing Processes in Vacuum Metallurgical Treatments- Vacuum; v. 21; nº 12; p. 585; 1971.

BIBLIOGRAFIA

Capítulo I

- 1.1 - FAST, J.D. - Interaction of Metals and Gases; v. 1; Academic Press; 1965.
- 1.2 - WINKLER, O. & BAKISH, R. - Vacuum Metallurgy; p. 889; Elsevier Publishing Company; 1971.
- 1.3 - FROMM, E. & GEBHART, E. - Gase und Kohlenstoff in Metallen; v. 26; Springer-Verlag; 1976.
- 1.4 - FROMM, E. & HÖRZ, G. - Hydrogen, Nitrogen, Oxygen and Carbon in Metals; International Metals Reviews; nº 5 e 6; p. 269; 1980.
- 1.5 - HÖRZ, G. - Mechanisms and Kinetics of Absorption and Desorption Reactions in Systems of Refractory Metals with Nitrogen, Oxygen or Carbon; Metallurgical Transactions A; v. 3; p. 3069; 1972.
- 1.6 - FROMM, E. & JEHN, H. - Reactions of Niobium and Tantalum with Gases at High Temperatures and Low Pressures; Vacuum; v. 19; nº 4; p. 191.
- 1.7 - FROMM, E. & JEHN, H. - Thermodynamics and Phase Relations in Refractory Metal Solid Solutions Containing Carbon, Nitrogen and Oxygen; Metallurgical Transactions; v. 3; p. 1691; 1972.
- 1.8 - FROMM, E. - Apostila Gases em Metais - Escola de Verão; Centro de Documentação FTI-DMAR - Lorena - SP; 1979.
- 1.9 - CONDURIER, L. & WILKOMIRKY, I. - Fundamentos de Los Procesos Metalurgicos; Serie de Metalurgia Extractiva; Cap. 4; Universidad de Concepcion; Chile; 1971.
- 1.10 - HÖRZ, G. - Kinetik der Entgasung von Metall-Stickstoff Mischkristallen; Z. Metallkunde; v. 57; Parte I - p. 703; Parte II - p. 737; Parte III - p. 812; 1966.
- 1.11 - GEBHARDT, E. - DURRSCHNABEL, W. & HÖRZ, G. - Untersuchungen im System Niob-Stickstoff; J. Nucl. Mater; v. 18, Parte II - p. 134; Parte III - p. 149; 1966.
- 1.12 - SHEWMON, P.G. - Diffusion in Solids; McGraw Hill Book Company; 1963.

- 1.13 - DARKEN, S.L. & GURRY, R.W. - Physical Chemistry of Metals; Cap. 18; McGraw Hill Book Company; Inc.; N.Y. 1953.
- 1.14 - STEINHEIL, E.; HÖRZ, G. & FROMM, E. - Die Bedeutung von Gas-Metall-Reaktionen für die Reinigung und den Einsatz Hochschmelzender Metallen; Z. Forschung in Ingenieurwesen; v. 37; n° 4; p. 101; 1971.
- 1.15 - JEHN, H. & FROMM, E. - Diffusion von Stickstoff in Molybdän und Wolfram; Journal of the Less-Common Metals; v. 21; p. 333; 1970.
- 1.16 - HÖRZ, G. - Kinetik der Sauerstoffaufnahme von Metallen der VA-Gruppe; Z. Metallkunde; v. 54; Parte I - p. 141; Parte II:- p. 180; Parte III - p. 238; 1968.
- 1.17 - JEHN, H. & HÖRZ, G. - Sauerstoffaufnahme von V, Nb und Ta in Wasserdampf; Z. Metallkunde; v. 67; p. 417; 1976.
- 1.18 - GEBHARDT, E.; FROMM, E. & JAKOB, D. - Vorgänge bei der Entgasung von Nb und Ta; Z. Metallkunde; v. 55; p. 432; 1964.
- 1.19 - GEBHARDT, E. & ROTHENBACHER, R. - Untersuchungen im System Niob-Sauerstoff; Z. Metallkunde; Parte III; v. 54; p. 689; 1963.
- 1.20 - HÖRZ, G. - Kinetik der Entgasung von Vanadium-Sauerstoff - Mischkristallen; Z. Metallkunde; v. 60; p. 50; 1969.
- 1.21 - JUPILLE, J. & MICHEL, J.M. - Desorption D'Oxydes de Niobium a Partir de La Solution Solide Niobium-Oxygene, Sous 3×10^{-7} Torr A 3×10^{-5} Torr D'Oxygene, entre 1700 K et 2350 K; Journal of the Less-Common Metals; v. 39; p. 17; 1975.
- 1.22 - JUPILLE, J.; BIGEARD, B. & WEBER, B. - Interaction de L'Oxygene aux Basses Pressions Avec La Solution Solide Niobium-Oxygène à Haute Temperature; Surface Science; v. 67; p. 144; 1977.
- 1.23 - FROMM, E. & JEHN, H. - Stationäre Zustände beim Glühen von Niob und Tantal in Wasserdampf; Z. Metallkunde; v. 58; p. 120; 1967.
- 1.24 - SCHULZE, K. & JEHN, H. - Sauerstofflöslichkeit in Niob im Stationären Zustand; Z. Metallkunde; v. 68; p. 654; 1972.
- 1.25 - HÖRZ, G.; SPECK, H.; FROMM, E. & JEHN, H. - Gases and Carbon in Metals; ISSN 0344-8401; Fachinformationszentrum; Karlsruhe; n° 5-8; 1981.

- 1.26 - SCHULZE, K. & JEHN, H. Behaviour of Niobium and Tantalum at High Temperatures in Low-Pressure Oxygen Containing Atmospheres; Proc. 8th Intern. Vac. Congr.; Cannes; v. II; p. 554; 1980.
- 1.27 - SCHULZE, K.; JEHN, H. & GRALLATH, E. - Sauerstofflöslichkeit in Tantal im Stationären Zustand; Z. Metallkunde; v. 70; p. 625; 1979.

Capítulo II

- 2.1 - SCHILLER, S.; HEISIG, U. & PANZER, S. - Electron Beam Technology; John Willey & Sons; 1982.
- 2.2 - Planta ES 2/18/300 CF da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - Divisão de Materiais Refratários (DMAR) - Lorena - fabricada pela Leybold-Heraeus - Hanau - Alemanha Ocidental - 1979.
- 2.3 - NOTTINGHAM, W.B. - Thermionic Emission, em Flügge S - Handbuch der Physik; vol. 21; Elektronenemission, Gasentladung, 1; Berlin; Springer-Verlag; pp. 1-175; 1956.
- 2.4 - LANGMUIR, J. & BLODGETT, K.B. - Currents Limited by Space Charge between Concentric Spheres; Phys. Rev.; v. 24; p. 45; 1924.
- 2.5 - PIERCE, J.R. - Theory and Design of Electron Beam; New York; Van Nostrand; 1949.
- 2.6 - GOOD, R.H. & MÜLLER, E.W. - Field Emission, em Flügge S; Handbuch der Physik; v. 21; Elektronenemission Gasentladung, 1; Berlin; Springer-Verlag; pp. 176-192; 1956.
- 2.7 - GOMER, R. - Field Emission and Field Ionization; Cambridge; Mass.; Harvard University Press; 1961.
- 2.8 - STEPHAN, H. - Theory and Principles of Electron Beam Melting Equipment and Practices; Leybold-Heraeus; Hanau; West Germany; 1970.
- 2.9 - ROTHE, H. & KLEEN, W. - Hochvakuum-Elektronenröhren; v. 1; Physikalische Grundlagen; Frankfurt (Main); Akademische Verlags-Gesellschaft; pp. 219-267; 1955.
- 2.10 - BEATTY, R.T. - Energy of Roentgen Rays; Proc. Roy. Soc.; London (A); v. 89; p. 314; 1913.
- 2.11 - ARCHARD, G.D. - Backscattering of Electrons; J. Appl. Phys.; v. 32; p. 1505; 1961.

Capítulo III

- 3.1 - FROMM, E. & GEBHARDT, E. - Gase und Kohlenstoff in Metallen; v. 26; Springer-Verlag; 1976.
- 3.2 - ORTNER, H.M. - Techniques for Bulk Trace Analysis of Refractory Metals; Lecture of the course - Analysis of High Temperature Materials; Petten; Netherlands; 1980.
- 3.3 - MELNICK, L. & HOLT, Ed. - Determination of Gaseous Elements in Metals; Chemical Analysis; v. 40; Wiley Interscience; 1974.
- 3.4 - KRAFT, G. (Editor) - Analysis of Non-Metals in Metals. Proc. Internat. Conf.; Berlin (West); June 10-13; 1980; Walter de Gruyter; Berlin; New York; 1981.
- 3.5 - ORTNER, H.M. - The Determination of Traces of O, N and C in the Refractory Metals Mo and W; An International Effort; Talanta; v. 26; p. 629; 1979.
- 3.6 - GRALLATH, E. - Zur Analyse von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff in Metallen; Fresenius Z. Anal. Chem.; 300; p. 97; 1980.
- 3.7 - ALBERT, P. - Le dosage de l'Azote dans les Metaux Refractaires - Monography n° 34; Bureau Eurisotop; Comm. Communautés Europeennes; 1974.
- 3.8 - KRAFT, G. - Chemical Methods for Determining Oxygen in Non-Ferrous Metals-Monography n° 20; Bureau Eurisotop; Comm. Europ. Communities; 1972.
- 3.9 - Instruction Manual of Evolograph VH-9 - Leybold-Heraeus; Hanau, West Germany; 1978.
- 3.10 - QUAGLIA, L.; WEBER, G.; DAVID, D., VAN ANDENHOVE, J. and PAUWELS, J. - Traitements de Surface des Metaux Non Ferreux dans l'Analyse des Gaz; Commission des Communautés Europeennes; Rapport n° 90; 1976.
- 3.11 - ORTNER, H.M. & HIRSCHFELD, D. - Round-Robin Results on the Determination of Hydrogen in Tantalum and Niobium; Mikrochim. Acta (Wein); v. II; p. 475; 1980.
- 3.12 - Instruction Manual 200-319 for Leco CS-244 and CS-344; Perkin-Elmer; USA; 1982.

- 3.13 - GRALLATH, E. - The Determination of Non-Metals in Nb and Nb Alloys; Status Seminar of the Brazilian-German Collaboration in Special Metals; Brazil; 1984.
- 3.14 - HÖRZ, G.; SPECK, H.; FROMM, E.; JEHN, H. - Physics Data-Gases and Carbon in Metals; Part VIII - Group VA Metals (2)-Niobium; nº 5-8; 1981.

Capítulo IV

- 4.1 - STEPHAN, H. - Principle Technology of Electron Beam Melting Process; 2nd Electron Beam Processing Seminar, Frankfurt am Main, Germany; Universal Technology Corporation; Dayton; Ohio, USA; 1972.
- 4.2 - STEPHAN, H. - Production of Ingots and Cast Parts from Reactive Metals by Electron Beam Melting and Casting; 3rd Electron Beam Processing Seminar; Stratford-upon-Avon; Universal Technology Corporation; Dayton; Ohio; USA; March 1974.
- 4.3 - FROMM, E. & GEBHARDT, E. - Gase und Kohlenstoff in Metallen; v. 26; Springer-Verlag; 1976.

Capítulo V

- 5.1 - RIBEIRO, S. - Redução Metalotérmica de Metais Refratários - Tese de Mestrado (em preparação).