UTILIZAÇÃO DE ELETRÓLISE DE METAIS REFRATÁRIOS NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

C.Santos, J.L.Castro, S.Gama, O.F.Lima, J.M.Z.Bejarano* e W.Gielen**

DFESCM/IFGW/UNICAMP, C.P. 6165, 13081-Campinas, SP, Brasil
*CT/UNICAMP, C.P. 6165, 13081-Campinas, SP, Brasil
**PML/Max-Planck Institut, Heisenbergst 5, 7000, Stuttgart 80, Germany

RESUMO:

O método de eletrodeposição de metais refratários em eletrólito de fluoretos fundidos é empregado na preparação de amostras para estudo da distribuição de campo magnético no interior de supercondutores e para estudos de diagramas de fase nos sistemas Fe-Nb e Fe-Ta. Este artigo descreve o método eletrolítico, faz uma análise das amostras produzidas e um relato dos resultados obtidos. Fica evidenciada a enorme potencialidade do método na preparação de amostras para pesquisas acadêmicas e tecnológicas e em aplicações industriais.

1. INTRODUÇÃO

Os metais refratários (V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta e W) podem ser eletrodepositados e eletrorefinados por eletrólise em fluoretos fundidos [1-8]. O método eletrolítico associado à fusão em forno de feixe de eletrons pode produzir metais refratários de altíssima pureza. No Brasil, o Nióbio tem sido produzido por redução aluminotérmica do Nb_2O_5 [9] e subsequente refinamento por fusão em forno de feixe de eletrons [10]. O grau de pureza atingido por esse processo é de aproximadamente 99,8%, sendo as principais impurezas metálicas Ta e W, com valores típicos de 1700ppm e 90ppm, respectivamente. Na maioria das aplicações, como supercondutividade, metais e ligas para altas temperaturas e para ambientes corrosivos, esta pureza é plenamente tolerável. Porém, o conteúdo de Ta, comercialmente aceitável, é menor do que 1000ppm; para aplicações nucleares, valores mais baixos ($\lesssim$ 300ppm) são recomendáveis devido à alta seção de choque transversal para neutrons, do Ta. Para se conseguir essas baixas concentrações de Ta (e de W), é necessária a purificação eletrolítica do Nb, uma vez que Ta e W não podem ser removidos por fusão em forno de feixe de eletrons devido às suas pressões de vapor mais baixas do que a do Nb. Por essas razões, foi construído, no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin, um equipamento para eletrólise de metais refratários que produz Nb com concentrações de Ta e W com valores típicos 1,7ppm e 0,001ppm, respectivamente [11]. Além da eletropurificação, a eletrólise em sais fundidos permite a eletrocobertura [6,12], em que uma deposição lisa e homogênea é aplicada a substratos condutores de corrente elétrica, a eletroconformação [6], em que objetos de formas geométricas simples ou complexas são produzidos pela eletrodeposição sobre uma matriz que é removida posteriormente, e a eletrodeposição de ligas [13], em que dois ou mais metais são codepositados. Neste artigo é descrito o uso da eletrodeposição de Nb e Ta como uma ferramenta na preparação de amostras para pesquisas em supercondutividade e em diagramas de fase.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O equipamento de eletrólise (fig. 1) consiste das seguintes partes principais: célula de eletrólise, célula de secagem e movimentação de eletrodos, cadinho de Níquel, forno elétrico, sistema de alto-vácuo e sistema de circulação de Argônio. As células são construídas em aço inox e possuem conexões para o sistema de vácuo e de circulação de Argônio; uma válvula, tipo pêndulo(*), de passagem livre com diâmetro de 70mm, conecta as duas células. A célula de eletrólise contém o cadinho de Níquel que está eletricamente isolado por Al_2O_3 de alta pureza. A célula de secagem dos eletrodos contém o mecanismo de movimentação dos eletrodos. O equipamento completo é mostrado na figura 2.

Uma mistura eutética LiF-NaF-KF (26,2 - 10,5 - 47,1 %, em peso) é colocada no cadinho e toda a célula de eletrólise é mantida a 300ºC e à pressão de $\sim 10^{-6}$ mbar, por 120 horas, para a secagem do sal. Após este período, a célula é submetida a um fluxo de Argônio ultra-puro e aquecida a 550ºC, durante 24 horas, para fusão do sal, sendo, então, resfriada até a temperatura ambiente. O soluto K_2NbF_7 ou K_2TaF_7 (16,1%, em peso) é adicionado sobre o LiF-NaF-KF solidificado e a célula é aquecida a 130ºC e à pressão de aproxi-

(*) Projetada e construída no Laboratório de Vácuo do IFGW/UNICAMP

madamente 10^{-6} mbar, durante 48 horas, para secagem do sal adicionado. Após, a célula é submetida a fluxo constante de Argônio ultra-puro e aquecida a 750ºC que é a temperatura de operação do processo de eletrodeposição.

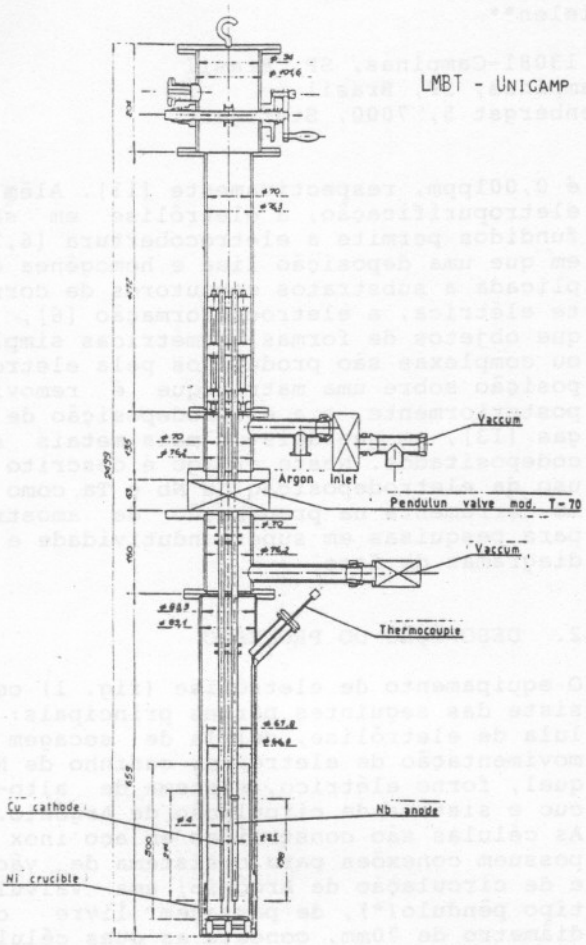


Fig. 1 - Esquema do equipamento de eletrólise

Com a válvula tipo pêndulo fechada, montam se os eletrodos(**) nos suportes da célula de secagem e movimentação de eletrodos; conectada esta célula ao equipamento e mantendo-se a válvula fechada, os eletrodos são secados a 150ºC e à pressão de aproximadamente 10^{-6} mbar, por 24 horas; o aquecimento é realizado com uma resistência flexível envolvendo a célula. Após completado o período de secagem, a célula é ventilada com Argônio ultra-puro, a válvula pêndulo é aberta e os eletrodos são abaixados e mergulhados no eletrólito.

A redução dos íons Nb^{5+}, do soluto, ocorre em três etapas:

(**) catodo: Fe, Cu, C, aço inox, etc.
anodo: Nb, Ta

$$Nb^{5+} \rightleftharpoons Nb^{4+} \rightleftharpoons Nb^{1+} \longrightarrow Nb^{o} \quad (1)$$

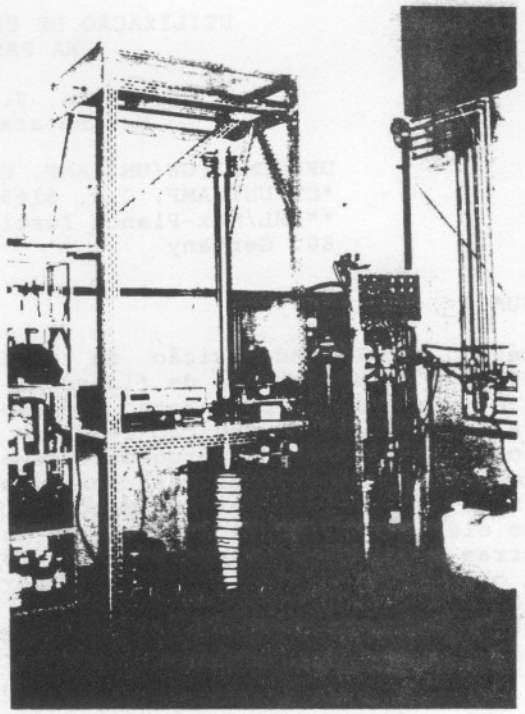


Fig. 2 - Equipamento de eletrólise

A valência do Nb em um eletrólito recém preparado é n = 5 e a eficiência da corrente catódica é próxima de zero. Nas primeiras corridas de eletrodeposição, a passagem da corrente reduz a valência média para n = 4, de acordo com as reações

$$3Nb^{5+} + Nb^{1+} = 4Nb^{4+} \quad (2)$$

$$4Nb^{5+} + Nb^{o} = 5Nb^{4+} \quad (3)$$

e a eficiência da corrente catódica aproxima-se de 100% [2,5,8].

Condições extremamente puras são necessárias para se obter deposições compactas e lisas de Nb. São usados fluoretos P.A., alto vácuo e altas temperaturas durante o processo de secagem dos sais e dos eletrodos e fluxo de Argônio ultra-puro. A eletrodeposição é efetuada a 750ºC e com densidade de corrente catódica na faixa de (20 a 100) ma/cm².

3. RESULTADOS E ANÁLISE

O Nióbio eletrodepositado é extremamente puro (tab. 1) e tem as mesmas propriedades mecânicas do Nióbio obtido por fusão em forno de feixe de eletrons. A fig. 3 mostra a estrutura colunar normal ao subs

Tabela 1 - Análise de impurezas em amostras de Nióbio eletrolítico

Impurezas/ ppm em peso	Ta	W	Traços
Amostras			
1980-E (a)	1,7	0,001	Co,Fe,Au,Na,Hf
1985-3 (b)	4,9	0,3	Cr
1985-7 (b)	1,3	-	-

(a) Análises realizadas por ativação de neutrons no Max-Planck Institut, Stuttgart,Germany - Dr.K.Schulze

(b) Idem, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, S.Paulo, Brasil - Drª M.B.A. Vasconcellos [14]

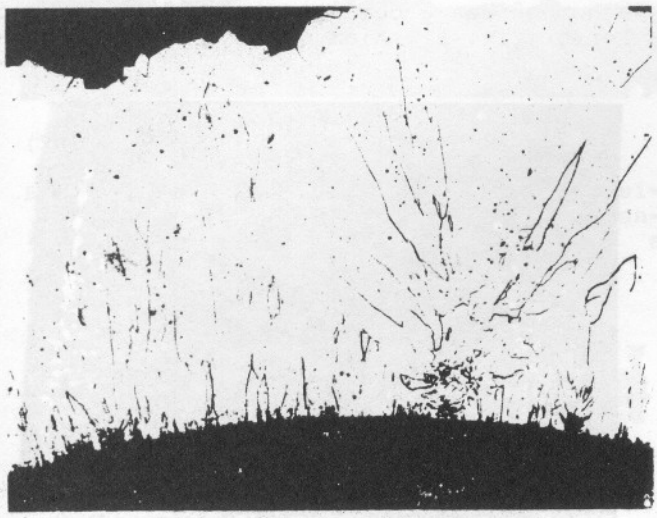


Fig. 3 - Nióbio eletrodepositado sobre Cobre

trato e livre de vazios, inclusões e precipitados. A adesão ao substrato é sempre muito boa, exceto no caso do Carbono. A pureza do Tântalo eletrodepositado ainda não foi determinada e as suas propriedades mecânicas estão sendo investigadas.

3.1 Preparação de Amostras para Estudos em Supercondutividade

É muito importante o estudo da distribuição de campo magnético para a produção de cabos supercondutores. A máxima densidade de corrente em um supercondutor está associada ao máximo gradiente do perfil do campo magnético que, por sua vez, depende fortemente das características geométricas e metalúrgicas das amostras. Para se testar um modelo fenomenológico proposto [15,16], foram preparadas, por eletrodeposição, amostras cilíndricas formadas por camadas uniformes e lisas de Nióbio, intercaladas com camadas de Cobre. A fim de se assegurar camadas depositadas cilindricamente, foi utilizado um anodo cilíndrico oco com a matriz (catodo) colocada ao longo do seu eixo (fig. 4). Uma amostra típica é mostrada na fig. 5. Três camadas de Nióbio, com espessuras de 150μm, 100μm e 50μm, intercaladas com camadas de Cobre de espessura de 35μm, foram depositadas sobre uma matriz cilíndrica de Cobre de diâmetro 2,25mm. A eletrodeposição das camadas de Cobre foram realizadas em um eletrólito padrão (40g de $CuSO_4$ + 9g de H_2SO_4 em 200ml de solução de água destilada, à temperatura ambiente). As camadas eletrodepositadas são uniformes lisas, com ótima aderência.

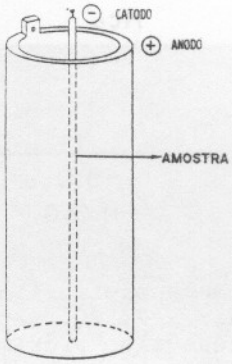


Fig. 4 - Eletrodos

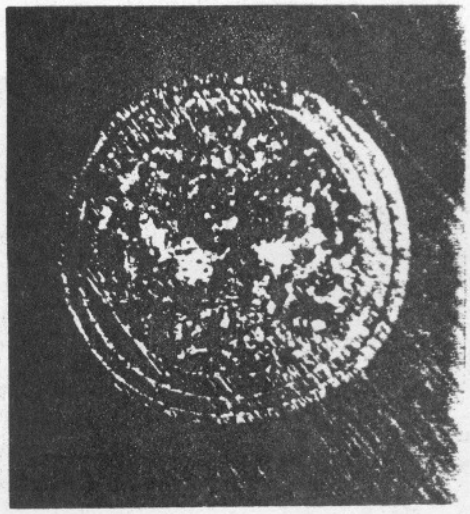


Fig. 5 - Camadas de Nióbio eletrolítico intercaladas com camadas de Cobre

Curvas de magnetização, suscetibilidade magnética e suscetibilidade magnética diferencial em pequenos "loops" de histerese

($Hc_1 \leq H \leq Hc_2$) foram obtidas na faixa de temperatura (4,2 - 9,5)K para várias amostras com diferentes números de camadas de Nióbio, com núcleo de Nióbio ou Cobre. As medidas foram realizadas com e sem fluxo magnético retido. As figs. 6 e 7 mostram resultados típicos. As descontinuidades e inflexões mostram a estrutura de camadas da amostra.

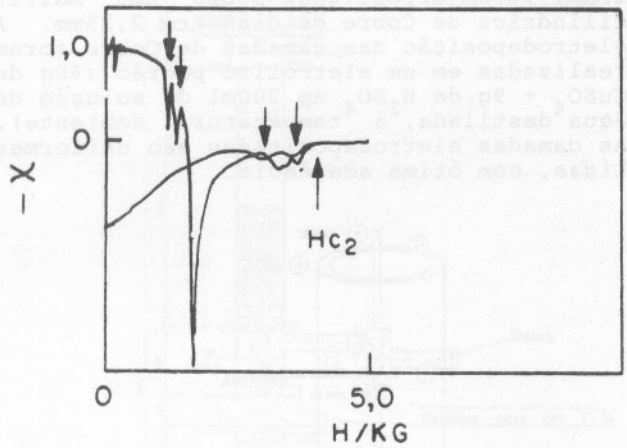


Fig. 6 - Curva de suscetibilidade magnética (dM/dH), a 7,5ºC. Aparecem dois pequenos vales próximos a Hc_2, tanto do ramo crescente quanto no decrescente

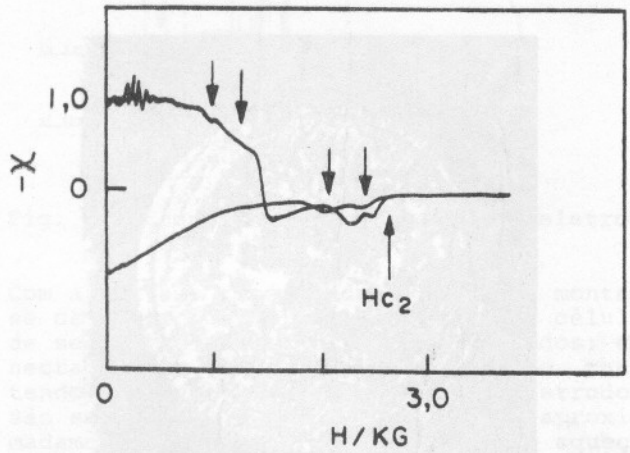


Fig. 7 - Curva de suscetibilidade magnética diferencial [d(ΔM)/d(ΔH)], a 7,5ºC Notam-se dois vales próximos a Hc_2 tanto no ramo crescente quanto no decrescente

A correlação entre as inflexões das curvas de suscetibilidade magnética diferencial e o número e distâncias entre as interfaces Nióbio-Cobre permitiu testar e desenvolver o modelo proposto [17].

3.2 Preparação de Amostras para Estudos de Diagramas de Fase no Sistema Ferro Nióbio

O tratamento térmico de pares de difusão é um método poderoso nos estudos de diagramas de fase. A interdifusão de átomos nas interfaces, durante o tratamento térmico, produz fases sólidas, em forma de camadas sucessivas. Vários métodos tem sido utilizados na preparação de pares de difusão (evaporação em forno de feixe de eletrons, contato mecânico por deformação a frio, "sputtering", eletrólise em meio aquoso, etc.). A eletrodeposição de Nióbio, em fluoretos fundidos, apresenta, todavia, vantagens especiais na preparação de pares de difusão para o estudo de diagramas de fase à base de Nióbio. Um dos exemplos de interesse é o sistema Fe-Nb. Esta técnica permite obter Nióbio de altíssimo grau de pureza eletrodepositado em camadas compactas e homogêneas e com ótima aderência sobre o Ferro (fig. 8). Além dessas características, a espessura e a geometria das amostras podem ser facilmente controladas. Por exemplo, Nióbio pode ser eletrodepositado sobre barra de Ferro em forma de cunha (fig. 9). Esta geometria torna possível o estudo da formação de fases na região onde o material base, Ferro, termina; é bem conhecido que quantidades grandes de um elemento pode inibir a formação de uma fase, por condições cinéticas [18]. A figura 10 mostra um par de difusão típico tratado a 1300ºC por 38 horas. A parte central corresponde à fase Fe_2Nb; as duas fases laterais adjacentes correspondem à fase FeNb; o restante é Nióbio. Outros pares de difusão tratados a várias temperaturas mostraram sempre a formação dessas duas fases. Este resultado, acoplado às análises de ligas "como fundidas" e tratadas termicamente nas mesmas temperaturas que os pares de

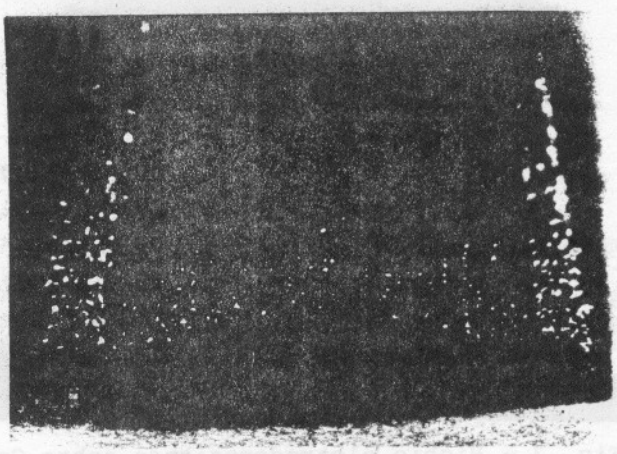
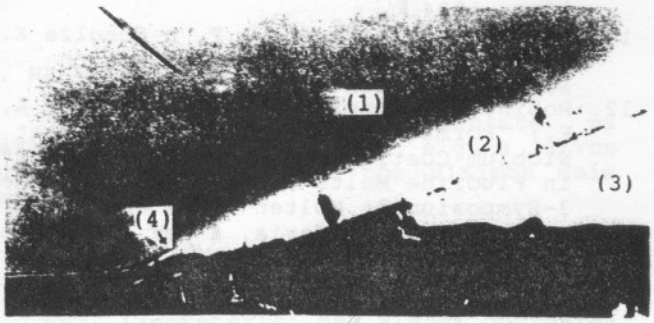


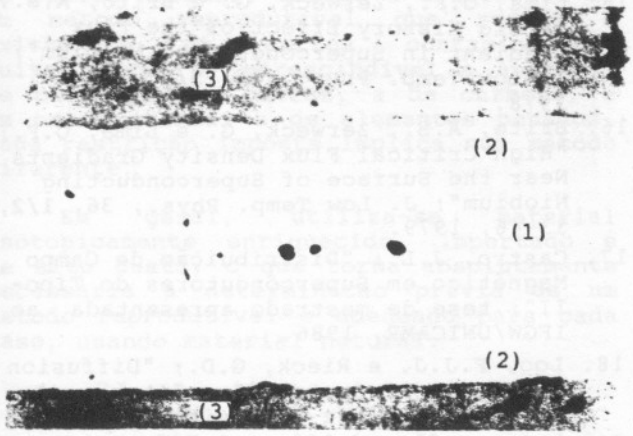
Fig. 8 - Nióbio eletrodepositado sobre Ferro

difusão, e análises térmicas diferenciais, permitiram concluir que o diagrama Fe - Nb contém apenas essas duas fases, contrariamente ao que é apresentado na literatura [19,20]. É bom frisar que o aparecimento de uma fase no par de difusão comprova, inequivocamente, sua existência no diagrama de fase. O oposto, porém, não é verdade pois uma fase, estável no sistema, pode não aparecer no par de difusão por ter seu crescimento inibido por razões cinéticas, como já citado.



(1) Nb (2) Fe_2Nb (3) Fe (4) FeNb

Fig. 9 - Par de difusão por eletrodeposição de Nióbio sobre Ferro (aumento 125X) - Tratamento térmico a 1100ºC, por 96 horas



(1) Fe_2Nb (2) FeNb (3) Nb

Fig. 10 - Par de difusão por eletrodeposição de Nióbio sobre Ferro (aumento 250X) - Tratamento térmico a 1300ºC, por 38 horas

3.3 Preparação de Amostras para Estudos de Diagramas de Fase no Sistema Ferro Tântalo

O ótimo resultado obtido na preparação de pares de difusão Fe-Nb, por eletrodeposição, motivou a preparação de pares de difusão Fe-Ta. O método é o mesmo utilizado para a eletrodeposição de Nióbio, apenas com a troca do soluto por K_2TaF_7. A figura 11 mostra uma amostra típica de par de difusão Fe-Ta. A figura 12 mostra a micrografia ótica da mesma amostra; nota-se a deposição uniforme, compacta e com ótima aderência; a estrutura é colunar perpendicular ao substrato. A determinação do grau de pureza do Tântalo eletrodepositado, bem como suas propriedades mecânicas estão sendo investigadas. Os pares de difusão Fe-Ta serão utilizados no estudo do diagrama de fase deste sistema [21], tal como feito no caso do sistema Fe-Nb.

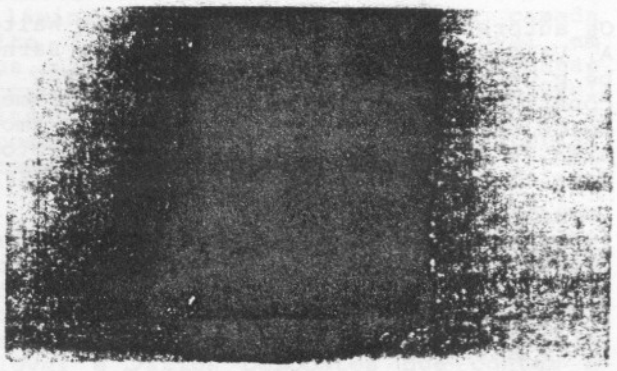


Fig. 11 - Tântalo eletrodepositado sobre Ferro

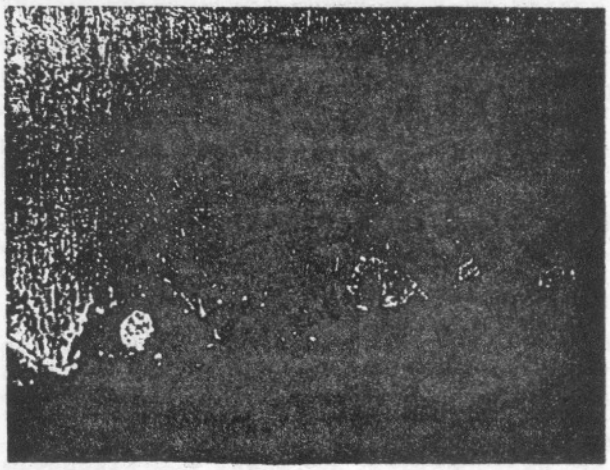


Fig. 12 - Par de difusão por eletrodeposição de Tântalo sobre Ferro (aumento 250X)

4. CONCLUSÕES

A eletrodeposição de Nióbio e Tântalo em eletrólito de fluoretos fundidos mostrou ser um bom método na preparação de amostras para pesquisa. O método é versátil, barato, rápido e fácil de ser utilizado. Qualquer metal refratário pode ser eletrodepositado, com qualquer espessura, sobre material condutor de corrente elétrica, de qualquer geometria, isto é, o método permite preparar amostras metálicas com quaisquer características demandadas pelo pesquisador, com rapidez e ótima qualidade. A potencialidade do método é enorme na pesquisa acadêmica, tecnológica e em aplicações industriais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos técnicos Walter A. Valongo, Orival F. Silva, Cleuza Barnabé e Célia B. Anesi pela colaboração na construção e desenvolvimento do equipamento de eletrólise e na preparação das amostras, e a Mário V. Albertini, pelas fotos. Este trabalho teve apoio da FINEP e FTI.

6. BIBLIOGRAFIA

01. Mellors, G.W. e Senderoff, S.; "The Electroforming of Refractory Metals"; Plating, **51**, 972-75, 1964.
02. Mellors, G.W. e Senderoff, S.; "Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals - I";J. Electrochem. Soc., **112**, 266-72, 1965.
03. Senderoff, S., Mellors, G.W. e Reinhart, W.J.; "The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals - II"; J.Electrochem. Soc.,**112**, **nº 8**, 840-45, 1965.
04. Mellors, G.W. e Senderoff, S.; "The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals - III"; J. Electrochem. Soc., **113**, **nº 1**, 60-6, 1966.
05. Senderoff, S. e Mellors, G.W.; "The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals - IV"; J. Electrochem. Soc., **113**, **nº 1**, 66-71, 1966.
06. Senderoff, S. e Mellors, G.W.; "Coherent Coatings of Refractory Metals"; Science, **153**, **nº 3743**, 1475-81, 1966.
07. Schulze, K., Fromm, E., Grünwald, W., Haessner, F., Hofmann, S., Kirchheim, R., Rasch, K.D., Schultz, H. e Winterkorn, M.; "Zur Reinstdarstellung von Niobeinkristallen durch Elektrolytisches Wachstum, Elektronenstrahl-Zonenschmelzen und Elektrotransport"; Reinstoffprobleme V, Ed. M.Balarin; 4. Int. Symp. "Reinstoffe in Wissenschaft und Technik", Akad.-Verlag, Berlin, 205-22, 1977.
08. Schulze, K.K.; "Preparation and Characterization of Ultra-High-Purity Niobium"; J. of Metals, 33-41, 1981.
09. Ribeiro S. e Pinatti, D.G.; "Alumino-Thermic Reduction of Nb for E.B. Refining"; Proceedings of "Status Seminar Niobium Technology, Brasilian-German Cooperation on Special Metals, Guaratinguetá, S.P., Brasil", a ser publicado, 1984.
10. Pinatti, D.G., Baldan, C.A., Conti, R. A. e Dainesi, C.R.; "Electron Beam Refining of Nb in the Lorena Plant"; idem, 1984.
11. Santos, C., Sartori, A.F. e Schulze K. "Electrolytic Niobium and a Molten Salt Pilot Plant"; idem, 1984.
12. Robin, A., Almeida, M.E. e Sartori, A. F.; "Formation of Corrosion Resistant Niobium Coatings by Electrodeposition in Fluoride Melts"; Proceedings of the 3-Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology, Paris, a ser publicado 1991.
13. Stern, K.V. e Gadomski, S.T.; "Electrodeposition of Tantalum Carbide Coatings from Molten Salts"; J. Electrochem. Soc. **130**, **1 a 3**, 300-305, 1983.
14. Fávaro, D.I.T., Vasconcellos, M.B.A. e Santos, C.; "Análise de Impurezas ao Nível de Traços em Matrizes de Nióbio Metálico, pelo Método de Análise por Ativação com Neutrons"; Ciência e Cultura, **39**, **nº 7**, 342, 1987.
15. Lima, O.F., Zerweck, G. e Brito, A.S.; "Field History Effect of the Flux Gradient in Superconducting Niobium"; J. Low Temp. Phys., **32**, **5/6**, 717-23, 1978.
16. Brito, A.S., Zerweck, G. e Lima, O.F.; "High Critical Flux Density Gradients Near the Surface of Superconducting Niobium"; J. Low Temp. Phys., **36**, **1/2**, 33-46, 1979.
17. Castro, J.L.; "Distribuição de Campo Magnético em Supercondutores do Tipo-II"; tese de mestrado apresentada ao IFGW/UNICAMP, 1986.
18. Loo, F.J.J. e Rieck, G.D.; "Diffusion in the Ti-Al System-II - Interdiffusion in the Composition Range between 25 and 100 at % TI"; Acta Metall., 21, 73-84, 1873.
19. Kubaschewski, O.; Iron-Binary Phase Diagrams, 70, Springer-Verlag, Berlim, 1982.
20. Bejarano, J.M.Z., Gama, S., Ribeiro, C.A., Santos, C. e Effenberg, G.; "The Existence of the Fe_2Nb_3 Phase in the Fe-Nb System"; Z. Metallkde, aceito para publicação, 1991.
21. Coelho, G.C.; "Cálculo de Diagramas de Fases com Aplicações aos Sistemas Fe-Nb e Fe-Ta"; tese de mestrado, em preparação.