



REDEMAT

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

Gustavo Giovanni Ribeiro Abdo

Desenvolvimento de estação para medição de supercondutividade em nióbio metálico através da taxa residual de resistividade (RRR)

Araxá

2021



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
PROGRAMA DE POS GRADUACAO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Gustavo Giovanni Ribeiro Abdo

Desenvolvimento de estação para medição de supercondutividade em nióbio metálico através da taxa residual de resistividade (RRR)

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Engenharia de Materiais

Aprovada em 07 de dezembro de 2021.

Membros da banca

Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo - Orientador(a) - Universidade Federal de Ouro Preto

Eng. Dr. Edmundo Burgos Cruz - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi - Universidade Federal de Ouro Preto

O Prof. Fernando Gabriel da Silva Araújo, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 09 de dezembro de 2021



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Gabriel da Silva Araujo, COORDENADOR(A) DE CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**, em 09/12/2021, às 15:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0256108** e o código CRC **1A9802E2**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.012999/2021-60

SEI nº 0256108

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000

Telefone: - www.ufop.br

RESUMO

Nos últimos anos vem crescendo substancialmente a procura por materiais supercondutores como o nióbio metálico de alta pureza. Esses materiais são aplicados na construção de equipamentos como aparelhos de ressonância magnética, aceleradores de partículas atômicas e até reatores de fusão nuclear. Para medir a qualidade e capacidade resistiva de um supercondutor, é necessária a utilização de uma estação de medida da resistência elétrica do material na temperatura ambiente, de 300 K, bem como na temperatura criogênica, de 9,2K. A razão dessas resistências ($R_{(300K)}/R_{(9,2)}$) é chamada de RRR (Razão da Resistência Residual), onde quanto maior for a razão, menor será a resistência residual e conseqüentemente melhor supercondutor elétrico será o material. Neste trabalho, realizou uma revisão bibliográfica das principais metodologias utilizadas internacionalmente determinação do RRR com o objetivo de definir a melhor opção a ser implementada em uma unidade de medida a ser construída no Brasil. A partir deste estudo, foram definidos equipamentos e configurações da unidade a partir da qual foi construída uma estação criogênica com recirculação de hélio, para resfriamento da amostra de nióbio metálico e também foi desenvolvido um sistema de aquisição e manipulação de dados para coleta dos valores de resistividade do nióbio. Ao finalizar o trabalho de montagem e comissionamento do arranjo experimental, foram verificados a eficiência e eficácia desse sistema desenvolvido em laboratório, comparando os valores de RRR obtidos nessa unidade, com medições feitas em outros laboratórios já consolidados, na China e Estados Unidos.

Abstract

In recent years, the demand for superconducting materials such as high-purity metallic niobium has grown substantially. These materials are applied in the construction of equipment such as magnetic resonance devices, atomic particle accelerators and even nuclear fusion equipment. To measure the quality and capacity of a superconductor, it is necessary to use a station to measure the resistance of the material at an ambient temperature of 300 K, as well as at a cryogenic temperature of 9.2K. The ratio of these resistances ($R(300K) / R(9.2)$) is called RRR (Residual Resistance Ratio), where the higher the ratio, the lower the residual resistance and consequently the better the superconducting material. In this work, a bibliographic review of the main methodologies used internationally to obtain these measures is carried out, to define the best methodology to be implemented in a measurement unit to be built in Brazil. From this study, it was possible to define the unit's equipment and configurations, where it was possible to build a cryogenic station with helium recirculation for cooling the Niobium Metal sample and to develop a data manipulation and acquisition system to collect the values of Niobium resistivity. After completing the assembly and commissioning work, it was possible to verify the benefits of this system developed in the laboratory, as well as it was also possible to verify its effectiveness when comparing the RRR values obtained in this unit, with measurements made in other laboratories already consolidated in China and in the United States.

SUMÁRIO

RESUMO.....	3
1 INTRODUÇÃO	6
2 RELAÇÃO ENTRE O VALOR DE RRR E A PUREZA DO MATERIAL	8
3 FUNCIONAMENTO DE UMA CAVIDADE SUPERCONDUTORA	10
3 MÉTODOS DE MEDIDA DE RRR	13
3.1 Método DC: RRR determinado em $T_c \sim 9,2K$	13
3.2 Método DC: RRR determinado com extrapolação da curva até $T = 4,2K$	16
3.2 Método DC: RRR determinado em $4,2K$, com campo magnético	17
4 DESENVOLVIMENTO	19
4.1 Definição da estação criogênica	20
4.2 Definição do Porta Amostra	22
4.3 Equipamentos de geração e coleta dos dados	23
4.4 Preparação da amostra	27
4.5 Corte da amostra.....	27
4.6 Contatos elétricos	30
4.7 Montagem da amostra no porta-amostra	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Resultado dos testes.....	34
6 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1 INTRODUÇÃO

Em aplicações de supercondutividade, o estado supercondutor do material é de extrema importância. O chamado estado supercondutor é quando a resistência a passagem de corrente elétrica no material é igual a zero, ou seja, não há perdas de energia por dissipação de calor na forma térmica. Em aplicações como aceleradores de partículas, existem materiais aplicados, como é o caso do nióbio metálico, onde é essencial que o material seja supercondutor em temperaturas criogênicas “relativamente altas”, ou seja, mais distante possível do zero absoluto. Esta característica supercondutora faz com que os sistemas construídos com esses materiais sejam mais eficientes energeticamente, necessitando de menos energia para manter os materiais em temperaturas criogênicas próximas de 0°K , resultando assim em menores custos de operação.

A temperatura onde ocorre esta transição do material do estado resistivo para supercondutor chama-se temperatura de transição (T_c).

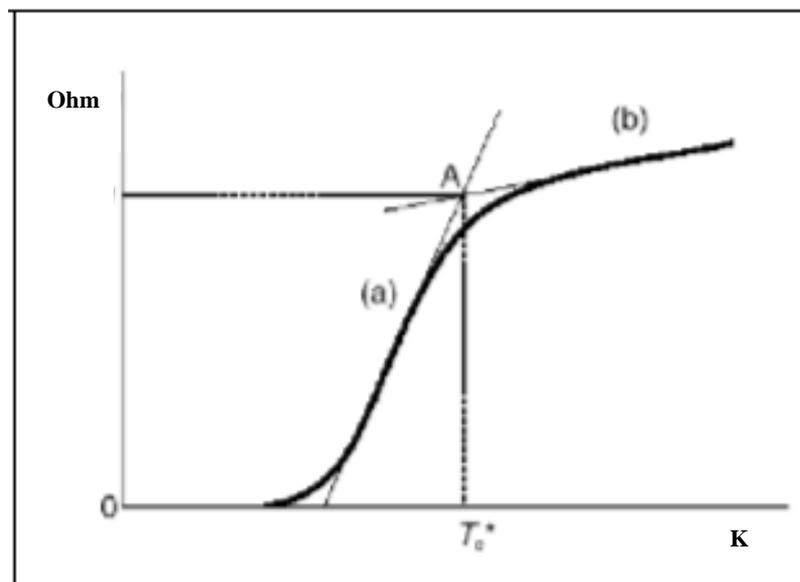


Figura 1 : Transição do estado resistivo para supercondutor [1]

Segundo Rao (1994, p.1383) “O nióbio metálico é o metal com a maior temperatura de transição ($T_c = 9,2\text{K}$)”. Esta propriedade faz com que ele se destaque como uma ótima escolha para uso em equipamentos como aceleradores de

partículas, onde baixas temperaturas devem prevalecer a todo tempo, com menor perda possível de energia na forma térmica.

Esta característica de supercondutor faz com que o nióbio metálico seja amplamente utilizado na fabricação de aceleradores de partículas, mais especificamente em componentes chamados de cavidades ressonantes, que é o aparato onde ocorre a aceleração das partículas por meio de campos elétricos.

A figura abaixo demonstra um típico criomódulo constituído por nove cavidades ressonantes em série, construídas a partir de chapas de nióbio metálico de alta pureza e elevado RRR.

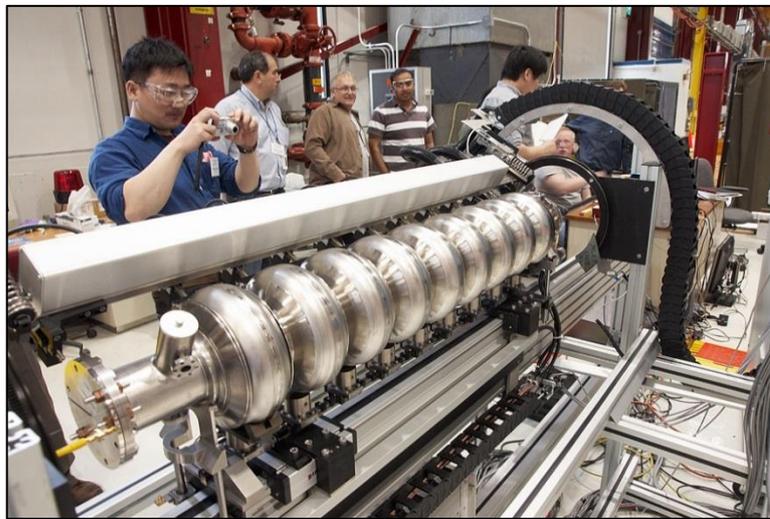


Figura 2 : Cavidades ressonantes construídas a partir de chapa de nióbio metálico [7]

Em aplicações supercondutoras, a pureza do nióbio é fator fundamental para obtenção de baixa resistividade do material. Uma das formas indiretas de se medir esta pureza é através do método RRR (Razão de Resistividade Residual).

Este método é amplamente utilizado pelos produtores dessas cavidades ressonantes, devido a sua facilidade, confiabilidade e rapidez do teste.

O cálculo desta medida é dado pela razão da resistividade do material a 300K (temperatura ambiente) pela resistividade na temperatura de transição (T_c) que é próximo de 9,2K (temperatura criogênica).

O valor de RRR é adimensional, dado pela equação 1 abaixo:

$$RRR = \frac{\rho(300K)}{\rho(T_c)}$$

Onde $\rho(300K)$ é a Resistência elétrica do material a 300K e $\rho(T_c)$ resistência elétrica na transição de condutor para supercondutor.

Esta variável indica que quanto maior o valor de RRR, maior será a taxa de redução da resistência elétrica do material em baixas temperaturas, e consequentemente maior será a eficiência energética de condutividade elétrica do material em aplicações de supercondutividade. Os valores de referência de mercado para nióbio metálico de alta pureza utilizado nas construções dessas cavidades ressonantes é $RRR > 300$.

O método de medição desta variável, bem como a estrutura necessária para sua determinação variam em diversos locais. Devido a sua singularidade de aplicação, normalmente cada laboratório constrói sua própria estação de medida, ou seja, não há um sistema pronto e já definido no mercado especificamente para essa aplicação.

Sendo assim, o trabalho em questão englobará um estudo dos métodos de medida RRR bem como os equipamentos disponíveis no mercado para dar subsídio a instalação de uma estação de medida RRR em uma empresa produtora de nióbio em Araxá – MG (CBMM).

2 RELAÇÃO ENTRE O VALOR DE RRR E A PUREZA DO MATERIAL

Materiais com altos valores de RRR são aqueles que possuem baixos teores de elementos intersticiais como carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Esses elementos comportam-se como centros de atração de elétrons desemparelhados, aumentando a resistividade do material e consequentemente diminuindo os valores de RRR.

Segundo Schulze (1981, p.33), a relação dos elementos intersticiais com a resistividade no material segue a seguinte equação 2:

$$\rho = \rho_{ph}(T) + \sum \frac{\Delta\rho_i}{\Delta C_i} C_i$$

Impurity atoms	O	H	N	C	Ta	Zr
$\Delta\rho_i/\Delta C_i \cdot 10^{-10}$ ohm-cm/at.-ppm	4,5	0,8	5,2	4,3	0,25	0,6-1,4

Tabela 1. Coeficiente de resistência residual para diferentes átomos [1]

Onde o termo $\rho_{ph}(T)$ para o nióbio, em $T < 9,2K$, é igual a zero.

Como mostrado na tabela 1, teoricamente, em metais de alta pureza, com poucos defeitos estruturais na sua rede cristalina e em temperaturas próximas de 0 K, a resistividade tende para zero.

Portanto, é de grande importância garantir a maior pureza possível durante a fabricação dos mesmos materiais.

Segundo Singer (2010, p.17), as principais impurezas encontradas no nióbio Metálico, como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono, agem como centros agregadores de elétrons desemparelhados, reduzindo o RRR. Outro efeito dessas impurezas no material é a geração de defeitos intersticiais, que degradam a condutividade térmica do material, dificultando assim o atingimento do estágio supercondutor e, conseqüentemente, resistência nula. Espera-se que o material mais refinado atinja maiores valores de RRR, enquanto o de menor pureza atinja menores valores de RRR.

Para a produção de cavidades ressonantes de nióbio metálico, os produtores determinam a especificação das chapas de nióbio com $RRR > 300$, ou seja, alta pureza.

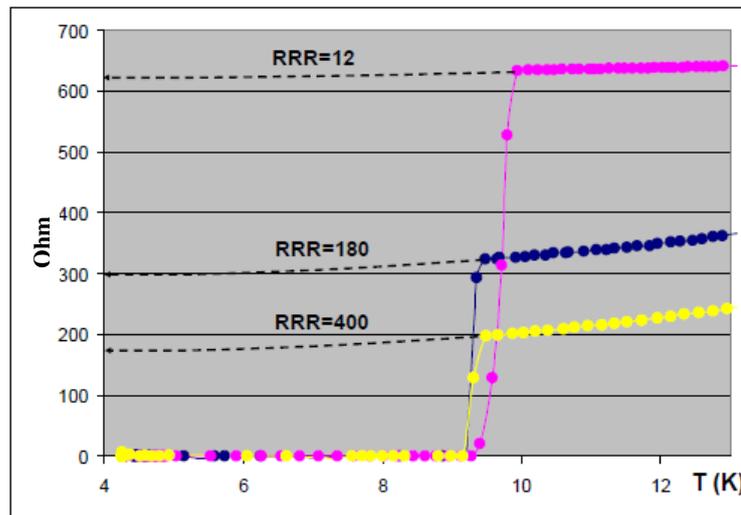


Figura 3. Curvas típicas de resistividade $\rho(T)$ de amostras de Nb com diferentes RRR [1]

A figura a seguir mostra o processo normal de produção de chapas de nióbio metálico de alta pureza para produção de cavidades ressonantes de alto desempenho.

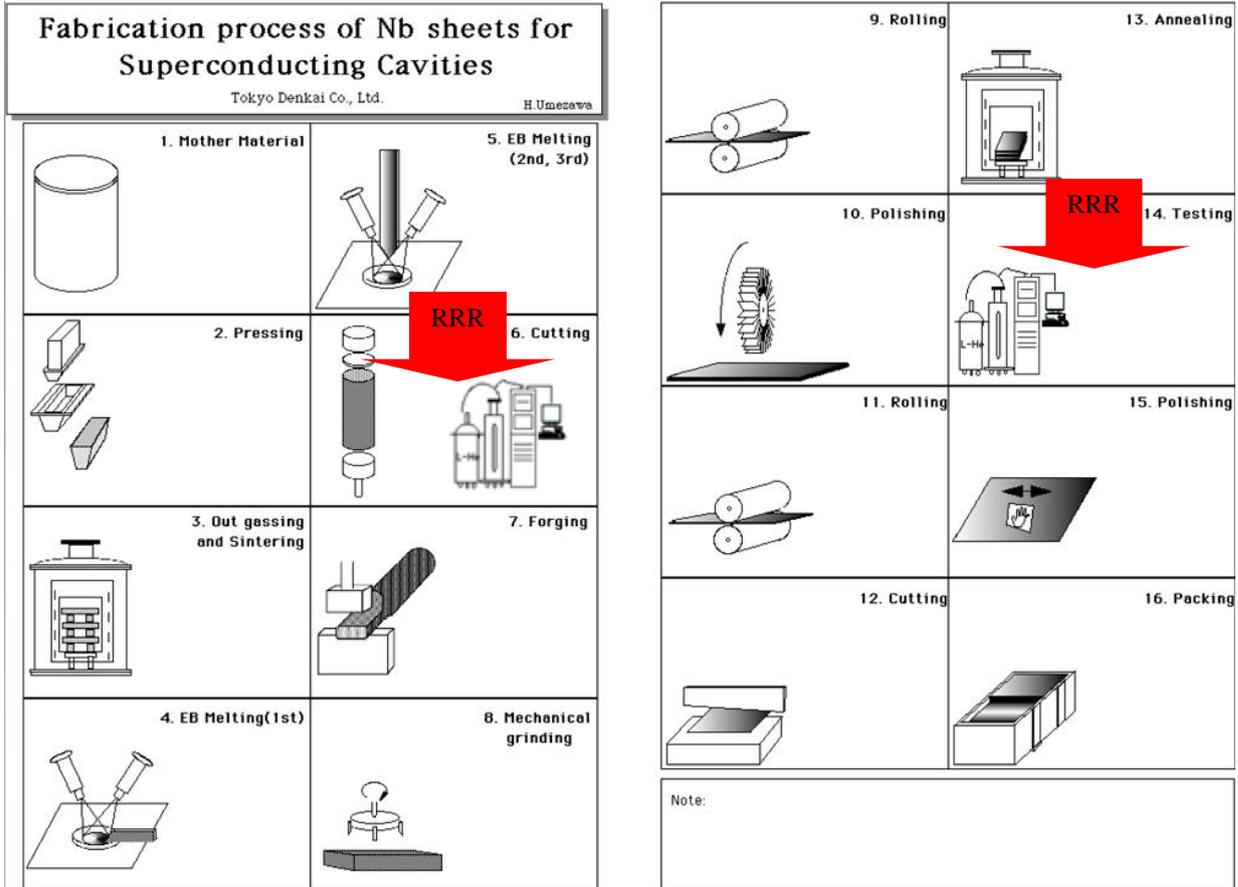


Figura 4. Processo de produção de chapas de nióbio metálico alto RRR. [8]

Neste processo, tanto após o final das etapas n.6 (produção de lingotes de Nb metálico em forno de feixes de elétrons), quanto a etapa n.14 (produção da placa de Nb metálico) a medida de RRR é realizada a fim de certificar a pureza do material. Se ao final de cada uma dessas duas etapas o RRR desejado não for atingido, o material não é aprovado e precisa ser reprocessado, o que gera custos significativos.

Portanto, percebe-se a importância de se ter uma estação de medida RRR confiável nos processos de produção de lingotes de nióbio metálico, bem como produtores de chapas de nióbio metálico com alto RRR.

3 FUNCIONAMENTO DE UMA CAVIDADE SUPERCONDUTORA

Em aceleradores de partículas, o comportamento supercondutor é de suma importância para a maior eficiência da aceleração das partículas, uma vez que grandes campos magnéticos são incididos nas chamadas cavidades, para criação dos campos elétricos responsáveis pela aceleração das partículas.

A presença de campos magnéticos em alta frequência permite o aparecimento de correntes superficiais no equipamento que podem produzir calor por efeito Joule, aumentando a temperatura do sistema, extrapolando a região do estado supercondutor do nióbio metálico, diminuindo a eficiência do acelerador de partículas.

A figura abaixo representa um esquema de uma cavidade ressonante supercondutora.

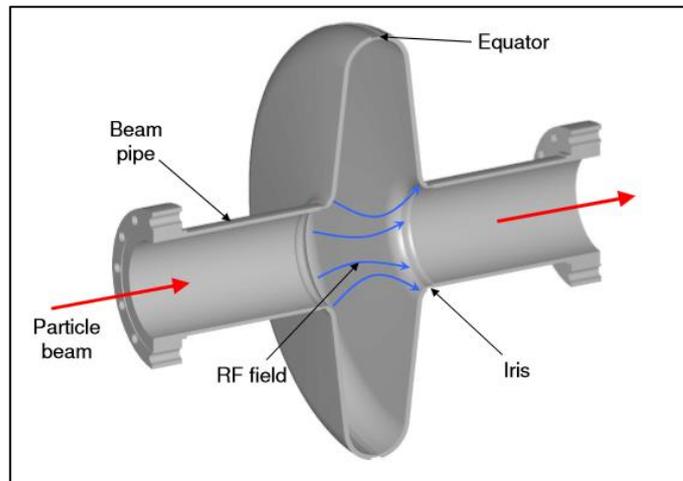


Figura 5 : Construção e funcionamento de uma cavidade supercondutora de Nb. [3]

A cavidade acima é uma unidade formadora de um acelerador de partículas. Ela é construída a partir de chapas de nióbio metálico de alta pureza e alto RRR.

Como representado na figura 5, a partícula é incidida em uma extremidade, passando por uma região central chamada de Equator, onde é acelerada devido a presença de um campo elétrico nesta região. O campo elétrico é produzido através de um campo magnético variado, incidido nesta região, cuja frequência é ajustada de forma a criar sempre um campo elétrico favorável à aceleração da partícula.

Todo este sistema fica imerso em hélio líquido, para manter a estrutura abaixo de 9,2K, que é a temperatura em que o nióbio metálico já se apresenta em seu estado de supercondutor.

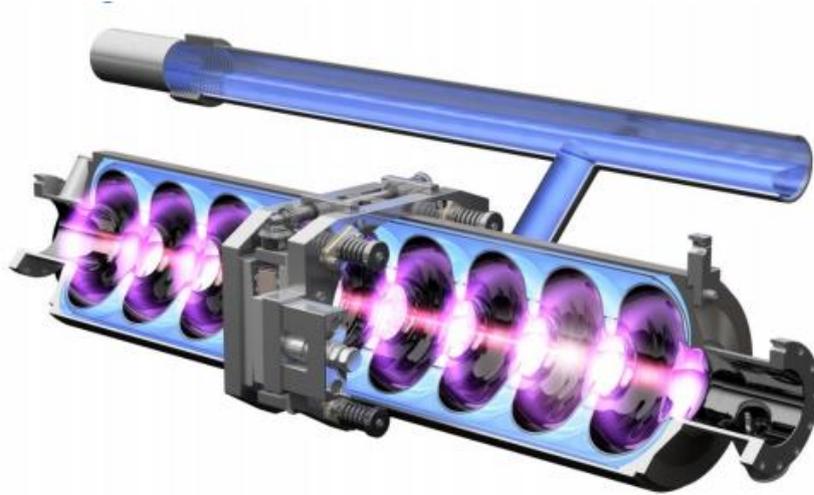


Figura 6 : Presença de hélio líquido em toda a superfície da cavidade e temperatura de operação do nióbio no estado supercondutor. [9]

Para esta constituição, quando há alguma região na cavidade com defeitos significativos na sua microestrutura ou alta concentração de impurezas, estas se tornam resistentes à passagem de corrente elétrica superficial, promovendo pontos de aquecimento.

A alta presença de pontos de aquecimento faz com que a temperatura do sistema se eleve, aumentando a resistência do nióbio metálico, que pode sair do seu campo de supercondutor, necessitando maior resfriamento neste ponto e, conseqüentemente, maior gasto de energia, para manter o sistema estável, em temperaturas criogênicas, próximas de 0 °K.

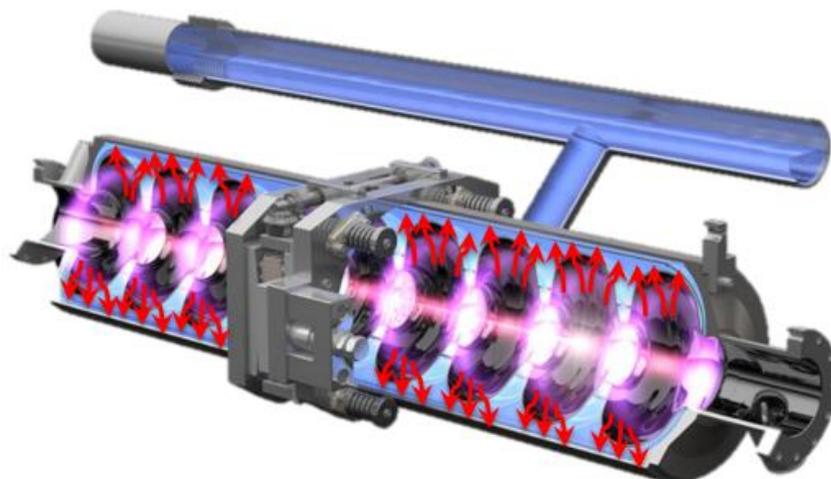


Figura 7: Representação da cavidade em funcionamento com movimento das partículas pelos campos elétrico formados nos equadores e dissipação de calor na superfície. [9]

3 MÉTODOS DE MEDIDA DE RRR

Existem vários métodos de determinação da medida RRR utilizados pela comunidade científica, conforme relação abaixo.

1. Método de corrente contínua (DC) para determinação de RRR em $T_c \sim 9,2K$.
2. Método de corrente contínua (DC) para determinação de RRR pela extrapolação da curva $\rho(T)$ até 4,2K.
3. Método de corrente contínua (DC) para determinação de RRR pela extrapolação da curva $\rho(T)$ até 4,2K, utilizando campo magnético para supressão da supercondutividade do nióbio.
4. Método de corrente alternada (AC) com campo magnético incidido diretamente na cavidade.
5. Método de corrente alternada (AC) com corrente induzida realizada diretamente na cavidade final.

Para este trabalho vamos estudar somente os métodos destrutivos 1,2 e 3, uma vez que os métodos 4 e 5 são métodos não destrutivos realizados diretamente na cavidade ressonante já construída, o que não é parte do escopo deste trabalho.

3.1 Método DC: RRR determinado em $T_c \sim 9,2K$

O método DC é realizado na amostra pelo método de 4 pontos, conforme figura a seguir.

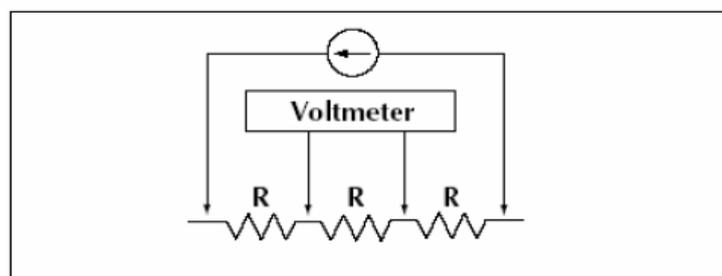


Figura 8 : Configuração da amostra no método de 4 pontos [1]

Neste método conectam-se 2 pontos mais externos na amostra em uma fonte para gerar corrente elétrica da ordem de 1 a 3 amperes. Além disso, conectam-se dois pontos mais internos na amostra, para instalação de um voltímetro, para medição da

diferença de potencial gerada entre esses dois pontos. O ddp calculado indica indiretamente o valor da resistividade do material pela equação $V = R.I$ onde $R=V/I$. A Figura 9 mostra uma montagem prática de um porta amostra com 3 amostras em série montada no método de 4 pontos.

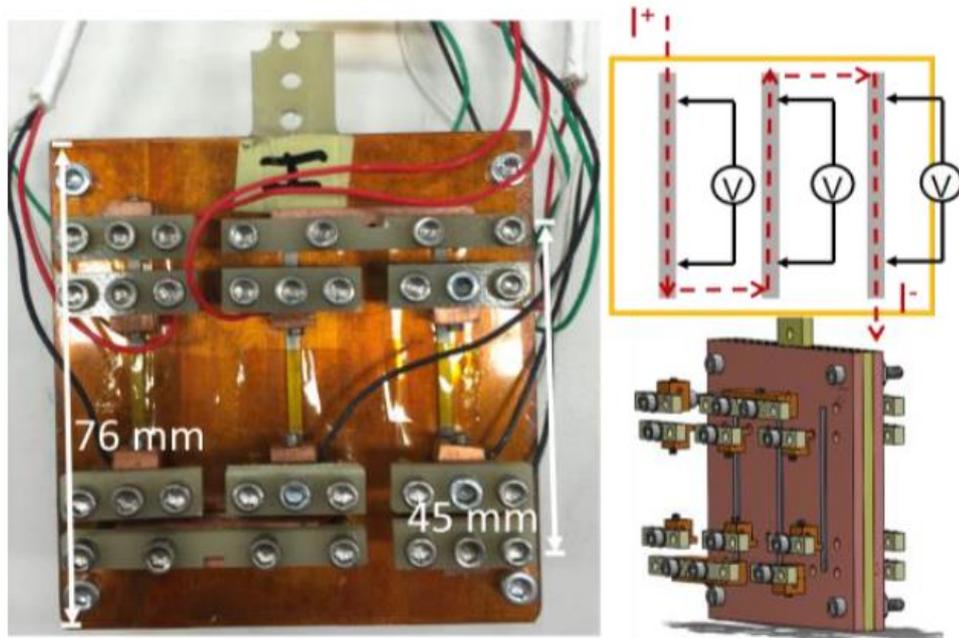


Figura 9 : 3 amostra de Nb metálico em série e montada em um porta amostra com o método de 4 pontos. [10]

Uma vez montada a amostra, esta deve ser imersa em hélio líquido, para resfriamento até temperatura criogênica, de aproximadamente 4,2K.

Para resfriamento da amostra a temperaturas criogênicas de forma homogênea, deve-se utilizar uma célula isotérmica, normalmente feita de aço inox, com dupla parede sob vácuo, para dificultar a condução do calor do exterior para a amostra.

O hélio líquido é o responsável pelo resfriamento da amostra a temperaturas abaixo de 4,2K. Dependendo do sistema a ser utilizado, pode-se utilizar circuito fechado com reaproveitamento do hélio (ver figura 10) ou um sistema aberto, onde o hélio líquido deve ser recarregado na célula a cada preparação para medição de RRR.

O sistema fechado tem a vantagem de não necessitar repor o hélio líquido a cada medição. Entretanto, existe a desvantagem de ser um processo mais lento, uma vez que o aumento, bem como a diminuição de temperatura da amostra, se torna um processo mais moroso e conseqüentemente menos produtivo.

Já o sistema aberto com hélio líquido torna o processo de medida mais dinâmico, mas possui o inconveniente de necessitar da reposição de hélio líquido, o que constitui uma dificuldade logística para as empresas.

O esquema ilustrado pela figura 10 abaixo é uma representação de uma estação criogênica com um típico sistema fechado, com liquefação e reaproveitamento de hélio.

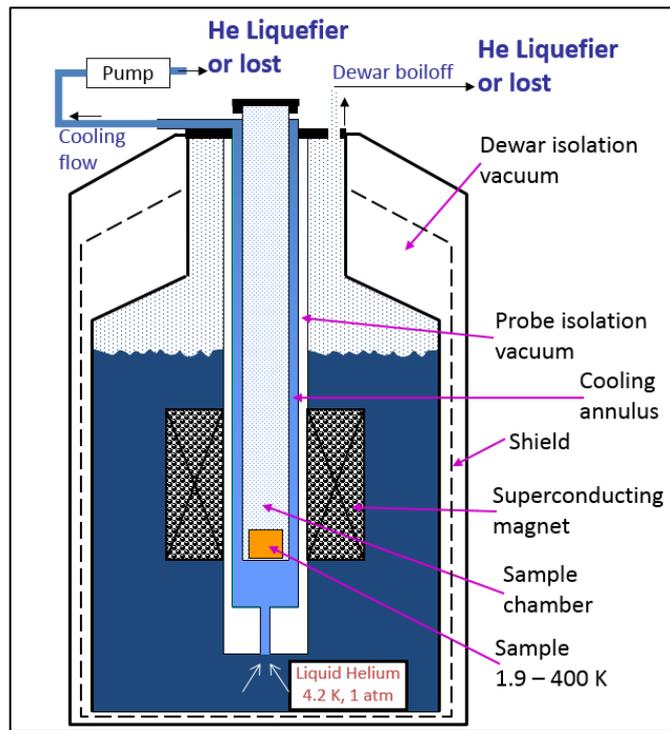


Figura 10 : Ilustração de uma estação criogênica com recirculação de hélio. [15]

Uma vez preparado todo o aparato, a amostra é então resfriada até atingir aproximadamente 4,2K. Uma vez atingida esta temperatura, a amostra é reaquecida, com liberação do hélio líquido, ou então com aquecimento via aquecedores instalados no porta amostra, de forma a fornecer um aumento lento e controlado da temperatura até $T=300K$.

Durante o aquecimento, os dados de temperatura e diferença de potencial elétrico (ddp) são capturados de forma a construir um gráfico com toda a curva de resistividade passando do estado de supercondutor até o estado de condutor, como mostrado na Figura 11.

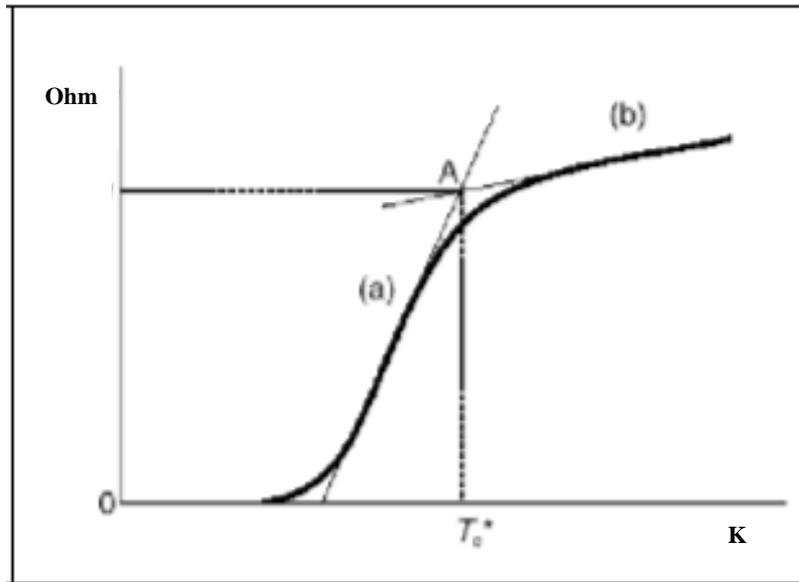


Figura 7 : Curva de transição U(T) do estado supercondutor para condutor [1]

O ponto A na figura 11, indica o momento em que o nióbio metálico passa pelo estado de transição. Este é o ponto onde normalmente a temperatura está por volta de 9,2 K, e, portanto, o valor da resistividade do material deve ser utilizado na equação abaixo para cálculo do RRR.

A acurácia deste método depende da exatidão em se conseguir determinar o valor do ponto A durante a transição da curva. Normalmente, rotinas computacionais são elaboradas para definir a interseção de duas retas tangentes à curva.

Este método é o mais simples de implementar, com boa reprodutibilidade e com resultados de RRR em torno de 8 a 10 % menores, quando se utiliza a temperatura de 4,2K.

Para garantir melhor representatividade, o método é repetido duas vezes, com correntes em sentidos opostos, obtendo ao fim a média dos valores de RRR, de forma a eliminar o efeito do sentido da corrente, com maior confiança nos resultados.

As empresas e laboratórios que utilizam este método são: WST (China), Hereaus (Alemanha), KEK (Japão), Fermilab (EUA), Niowave (EUA).

3.2 Método DC: RRR determinado com extrapolação da curva até T = 4,2K

O método DC com extrapolação da curva até 4,2 K segue exatamente o mesmo procedimento do método anterior, com única diferença: resistividade residual do

material na temperatura de 4,2K é obtida com ajuda de regressão linear da curva original.

Este ajuste matemático faz-se necessário uma vez que a 4,2K o nióbio metálico está em seu estado supercondutor e, portanto, não é possível calcular a resistividade do material (Resistência = zero).

Segue abaixo a figura representando o ponto de aquisição da tensão medida na amostra $U(T)$ a 4,2 K com ajuda da regressão linear representada pela linha pontilhada.

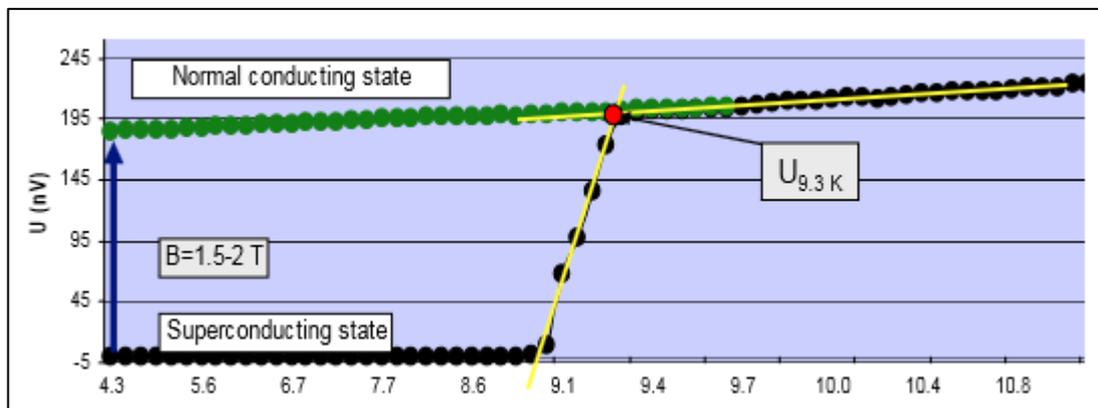


Figura 8 : Método DC com extrapolação da curva $U(T)$ até 4,2K. [1]

Abaixo estão indicadas as equações utilizadas para cálculo de $\rho(4,2K)$ equação 3 e 4, utilizando regressão linear.

$$RRR \equiv \frac{\rho(295k)}{\rho(4.2k)} \quad \Rightarrow \quad RRR = \frac{\rho(295k)}{\rho(9.3k) - \rho(295k) * 2.1587 \times 10^{-4}}$$

Empresas e laboratórios que utilizam o método: WST (China), Hereaus (Alemanha), KEK (Japão), Fermilab (EUA), Niowave (EUA).

3.2 Método DC: RRR determinado em 4,2K, com campo magnético

O método DC com uso de campo magnético é também similar aos outros métodos DC descritos anteriormente, com o único diferencial que é o uso do campo magnético durante realização do teste, de forma a suprimir a supercondutividade do

material e assim possibilitar a determinação do valor de $U(T)$ a 4,2 K, sem nenhum ajuste matemático.

O campo magnético incidido na amostra faz com que se crie uma resistividade extra no material à passagem dos elétrons, que faz com que a curva de supercondutividade seja deslocada para a esquerda mais próxima do 0 K, possibilitando assim a medição da resistividade a 4,2K.

A figura 13 abaixo exemplifica este efeito do campo magnético com o deslocamento da região de transição da supercondutividade do material.

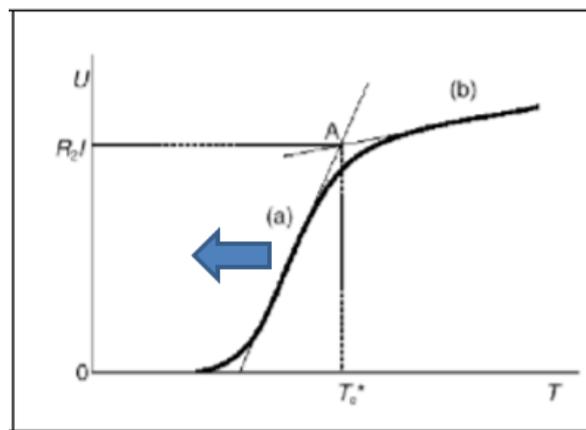


Figura 13 : Deslocamento da temperatura de transição devido a presença de campo magnético. [1]

Este método é mais preciso, uma vez que é possível medir o valor de resistência residual a exatos 4,2K, enquanto que os outros dois métodos utilizam somente aproximações.

Entretanto, o campo magnético utilizado no aparato faz com que o preço do equipamento aumente substancialmente.

Empresas e laboratórios que utilizam o método: Fermilab (EUA).

De um modo geral todos os 3 métodos DC apresentam boa precisão, reprodutibilidade e simplicidade.

A tabela abaixo fornecida pela empresa Heraeus exemplifica os bons resultados comparativos entre os laboratórios (Desy, Heraeus, KEK e Fermilab) com diferentes métodos DC realizados em amostras semelhantes.

	Laboratórios								Resumo 9,2 K			Resumo 4,2 K		
	DESY		Heraeus		KEK	Fermilab (FNAL)			min (9,2K)	max (9,2K)	range (9,2K)	min (4,2K)	max (4,2K)	range (4,2K)
Lote 3253	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)						
Amostra 1	367	399	370	402			365		365	370	5	399	402	3
Amostra 2	347	375	348	376		345	343	371	343	348	5	371	376	5
Lote 3244	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)						
Amostra 1	391	427	390	426					390	391	1	426	427	1
Amostra 2	379	413	378	411					378	379	1	411	413	2
Lote 3247	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)						
Amostra 1	417	458	418	460	417				417	418	1	458	460	2
Amostra 2	408	448	395	431					395	408	13	431	448	17
Lote 3259 (No 149)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)						
Amostra 1	382	416	377	411					377	382	5	411	416	5
Amostra 2	383	417	370	403					370	383	13	403	417	14
Lote 3259 (No 150)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (9.2K)	RRR (4.2K)						
Amostra 1	344	372	328	354					328	344	16	354	372	18
Amostra 2	332	358	332	358	336				332	336	4	358	358	0
FNAL amostra R2	376	409	355	385			375		355	376	21	385	409	24
FNAL amostra R3	310	332	302	323			293		293	310	17	323	332	9
FNAL Amostra R4	334	360	346	374			320		320	346	26	360	374	14
FNAL Amostra R6	319	343	318	341			313		313	319	6	341	343	2

Tabela 2 : Tabela comparativa de RRR das mesmas amostras medidas com os métodos DC em diferentes laboratórios.

É fácil observar, que mesmo entre diferentes laboratórios, os resultados de RRR de amostras semelhantes se mostraram bem próximos, comprovando assim a boa reprodutibilidade dos métodos DC, em diferentes localidades.

4 DESENVOLVIMENTO

Durante pesquisa de mercado, bem como pesquisa com usuários de método de medida RRR, chegou-se à conclusão que não existem unidades de medida RRR de baixo custo no mercado.

O que se viu, foram unidades de medida construídas nos próprios laboratórios, com interligação de sistemas criogênicos com sistemas elétricos e de aquisição dos dados para tratamento matemático e realização das medidas.

As únicas duas empresas identificadas que fornecem equipamentos prontos para o teste foram (Quantum Design e Lake Shore) ambas com sede nos EUA, mas que apresentaram valores expressivos dos equipamentos e com funções extrapolando as reais necessidades para realização do teste RRR.

Diante desse cenário, a melhor opção encontrada pela CBMM foi a montagem e instalação da própria unidade RRR na planta de Araxá. Para isso, foi necessário realizar um levantamento de estações criogênicas disponíveis no mercado, bem como

definir equipamentos de geração dos sinais e coleta de dados, para geração das informações necessárias para montagem do aparato experimental.

4.1 Definição da estação criogênica

A tabela 3 compara equipamentos e fornecedores levantados, para realização do teste RRR durante pesquisa de mercado.

Tabela 3 : Fornecedores de estações criogênicas para realização do método RRR

Options	1	2	3	4
Technology	Quantum Design Dynacool	Lake Shore Modelo 9709A, 9 T magnet	Lake Shore Modelo CRX-4K	ARS Closed Cycled Criostats
Temp. Ranging	Min. 2 K	Min. 2 K	Min. 5.5 K	Min. 4,2 K
Helium Consumption	No	Yes (50 liters / sample)	No	No
Magnetic Field	Yes (9 T)	Yes (9 T)	No	No
Temp. Controller	Yes	Yes	Yes	No
Aplicable methods				
DC method at TC	Yes	Yes	Yes	Yes*
DC method at TC by Extrapolation	Yes	Yes	Yes	Yes
DC method by magnetic field at 4,2 K	Yes	Yes	No	No
Necessary infrastructure	Dedicated room	Dedicated room	Dedicated room	Shared room
Main concerns	High maintenance costs	High Operational costs and needs of Helium logistic	Apply AC, low frequency	Simplified process
We will be able to reproduce:	FERMILAB / NIOWAVE / DESY / HERAEUS / KEK	FERMILAB / NIOWAVE / DESY / HERAEUS / KEK	NIOWAVE / DESY / HERAEUS / KEK	NIOWAVE / DESY / HERAEUS / KEK
Acquisition Cost	KUS\$ 470,0	KUS\$ 185,0	KUS\$ 200,0	KUS\$ 80,0
Taxes	KUS\$ 280,0	KUS\$ 110,0	KUS\$ 120,0	KUS\$ 50,0
Infrastructure	KUS\$ 70,0	KUS\$ 70,0	KUS\$ 70,0	KUS\$ 20,0
Sub Total	KUS\$ 820,0	KUS\$ 365,0	KUS\$ 390,0	KUS\$ 150,0
10 % Contingence	KUS\$ 80,0	KUS\$ 35,0	KUS\$ 40,0	KUS\$ 15,0
Total	KUS\$ 900,0	KUS\$ 400,0	KUS\$ 430,0	KUS\$ 165,0

As opções 1 e 2 atendem a realização do teste, mas possuem alto investimento, visto que são sistemas integrados de criogenia e tratamento de dados. Além disso, as duas opções possuem bobinas geradoras de campos magnéticos, que no caso, não se fazem necessários, diante da escolha em não utilizar campo magnético.

A opção 3 também não atende pelo fato de a temperatura mínima ser somente 5,5 K, que poderia não ser suficiente para plotar toda a curva de transição da

supercondutividade da amostra. Além disto esta opção apresentou um custo de aquisição bem expressivo.

A opção 4 apresentou-se como a mais viável economicamente, com possibilidade de atingimento de temperaturas $< 4\text{K}$, com flexibilidade de construção e adequação da unidade conforme necessidade.

Portanto, a instalação da estação criogênica da ARS, juntamente com o desenvolvimento de software para aquisição de dados e tratamento foi a melhor das opções, uma vez que o orçamento necessário é menor, com a possibilidade de executar o método DC em $T_c = 9,2\text{K}$ e também a $4,2\text{K}$, com extrapolação da curva, método este mais utilizado entre os laboratórios. A Figura 14 mostra esquema do Cryocooler da empresa ARS.

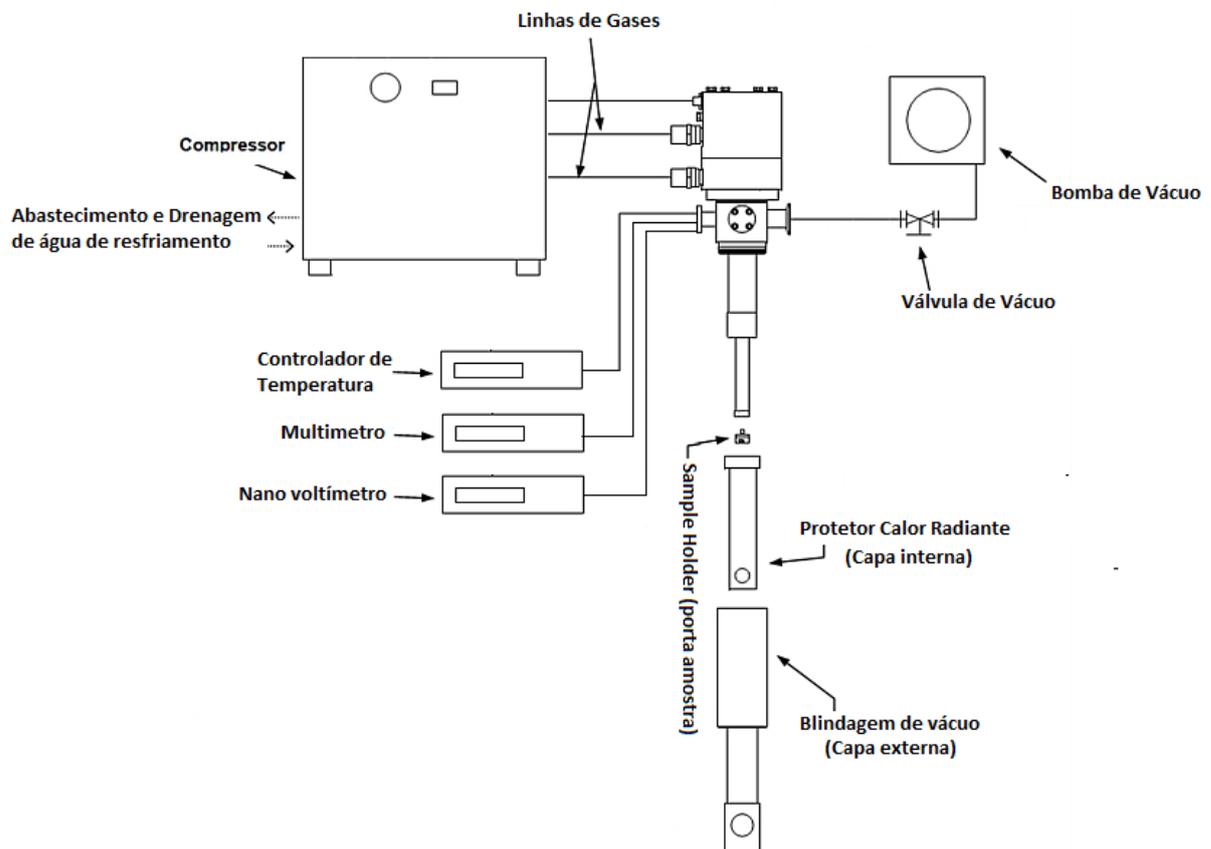


Figura 9 : Desenho esquemático do Cryocooler da ARS. [11]

Além disso o circuito fechado de recirculação de Hélio torna-se interessante, uma vez que não se necessita de logística para compra de hélio durante realização dos testes, como mostrado no esquema da Figura15.

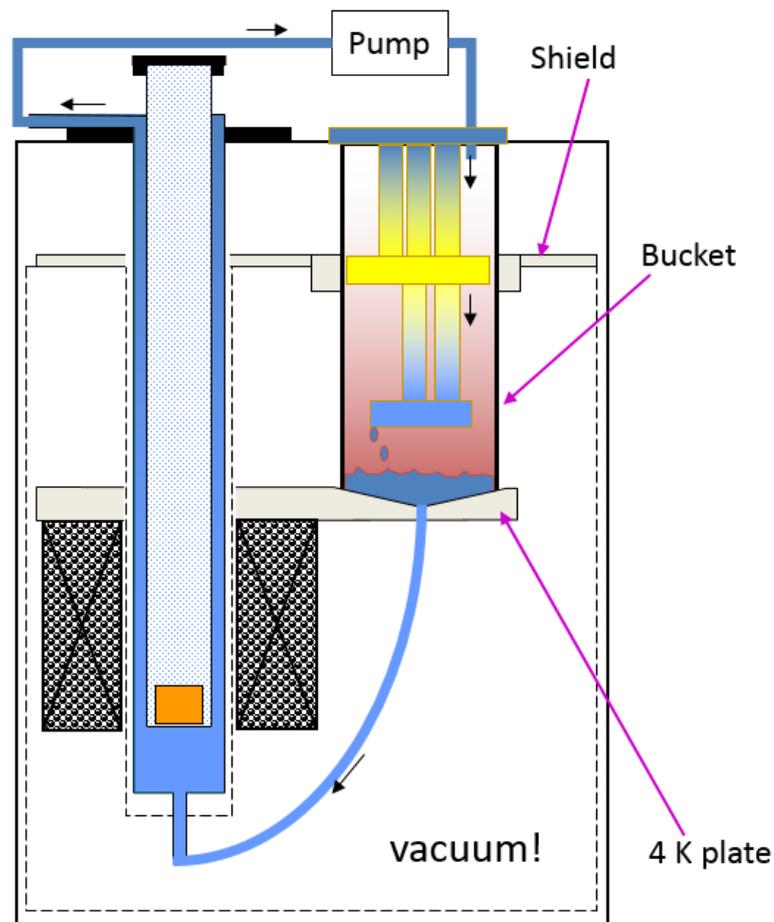


Figura 10 : Representação de um sistema de refrigeração de um cryocooler da empresa Quantum Design modelo Dynacool. Recirculação de hélio. [15]

4.2 Definição do Porta Amostra

Para a realização da medição de RRR a amostra é fixada em um suporte de amostra, o qual é inserido no próprio Cryocooler. O porta amostra escolhido para o uso no equipamento é feito de cobre e possui um recobrimento com uma base de safira a fim de melhorar a condução de temperatura do dedo frio para a amostra de Nb metálico, bem como isolar eletricamente a amostra do restante do equipamento. (Ver Figura 16)

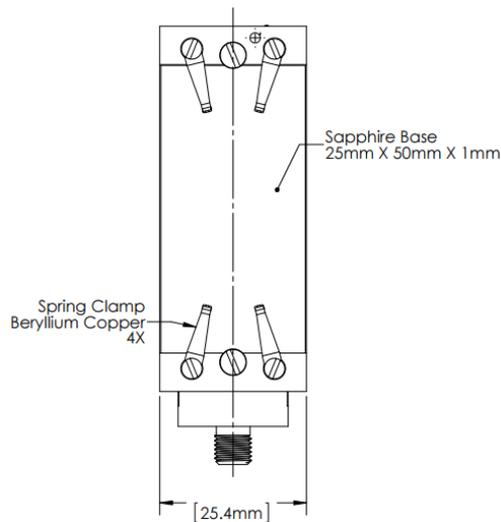


Figura 11 : Porta amostra feito de Cobre com base de safira para melhor troca térmica entre a amostra e o dedo frio. [11]

4.3 Equipamentos de geração e coleta dos dados

Para definição do sistema de dados, foram realizadas algumas visitas a empresas como WST que possuem unidade de medida RRR. Após essas visitas, foi possível definir quais seriam os equipamentos necessários para instalação da unidade de RRR no Brasil.



Figura 12 : Fotografia das instalações de medida RRR da empresa WST (China) [16]

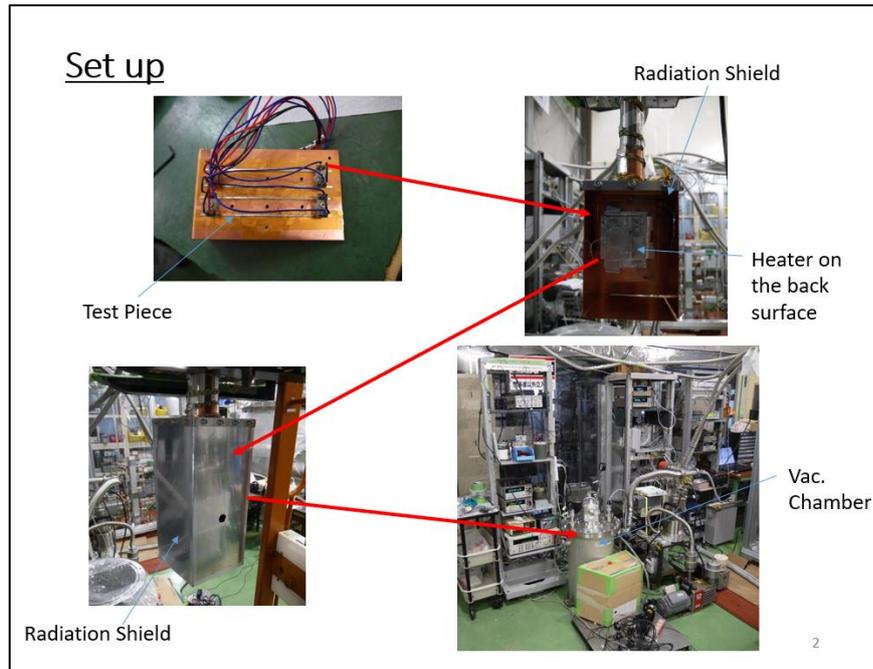


Figura 13 : Fotografias das instalações da unidade de medida RRR, da empresa KEK (Japão) [17]

Em ambas unidades (WST – China e KEK - Japão), com fotos das instalações mostradas nas figuras 17 e 18, foi possível verificar que as unidades foram construídas pelos próprios laboratórios, seguindo a metodologia DC, com medida do RRR na temperatura de transição de 9,2K. Além disso, foi possível verificar também que ambos utilizavam equipamentos similares, como multímetro para medição da corrente e nano voltímetro para medição da diferença de potencial, ambos da marca Keithley. Além disso, ambos possuíam sensores e controladores de temperaturas criogênicas da Lake Shore.

Com base nessas informações, foi possível especificar equipamentos similares, para a constituição da unidade de medida brasileira, utilizando o método DC, com medida do RRR em T_c similares aos existentes nos laboratórios visitados.

Multímetro

O multímetro da Keithley modelo 2000, mostrado na Figura 19 mede diferentes grandezas elétricas, tais como corrente elétrica, resistência e tensão, com grande faixa de valores e precisão.



Figura 14 : Multímetro Keithley modelo 2000 [12]

Nano Voltímetro

O nano voltímetro modelo 2182 A da Keithley, mostrado na Figura 20, é otimizado para fazer medições de tensão para a caracterização de materiais de baixa resistência. Além disto o equipamento possui um avançado filtro de ruídos, o que é imprescindível para obter precisão em faixas ultrabaixas.



Figura 20 : Nano voltímetro Keithley modelo 2182 [12]

Controlador de Temperatura

O controlador de temperatura é utilizado na análise de RRR para definir e estabilizar as temperaturas criogênicas do Cryocooler.

O controlador de temperatura modelo 335, mostrado na Figura 21, é uma linha avançada da indústria de sensores e controladores de temperatura criogênica. Fabricado pela Lake Shore, inclui dois canais de medição, tendo como elementos primários de medição diodos detectores de temperatura criogênicas, sendo um fixado na amostra ou “dedo frio” e outro fixado no ponto de encaixe do porta amostra. Esse gradiente de leitura de temperatura entre os dois sensores é importante para analisar a transferência térmica entre as partes do cryocooler.



Figura 15 : Controlador de temperatura Lake Shore.[13]

Controlador de Corrente

Utilizado no circuito para gerar correntes de 3 canais gerando até 3A com excelente linearidade, o controlador de corrente modelo 2231 A-30-3 da marca Keithley, mostrado na Figura 22, pode oferecer um total de 195 W de potência, proporcionando níveis adequados para ativar grandes variedades de circuitos e dispositivos profissionais e, devido à sua alta impedância de saída, pode ser utilizado em circuitos de baixíssima resistência elétrica, como no caso de análises de RRR.



Figura 22 – Equipamento Controlador de Corrente Keithley modelo 2231 A-30-3 [12]

A integração de todo o sistema cryocooler, multímetro, nano voltímetro e controlador de temperatura foi feito através do software Labview, conforme ilustrado na Figura 23.

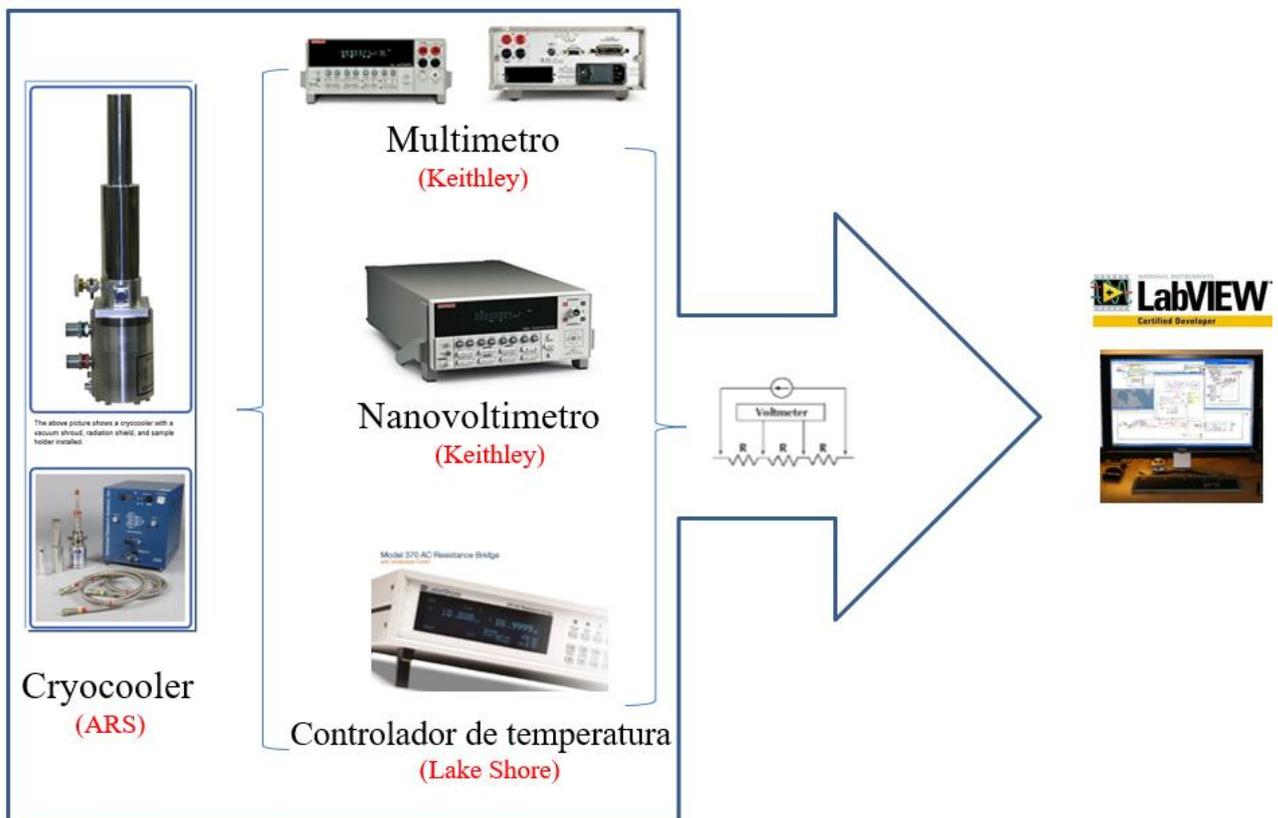


Figura 23: Integração dos sistemas de geração e aquisição de dados da unidade RRR da CBMM. [Autorial, 2021]

A Figura 23, abaixo, mostra o laboratório montado com a estação de medida RRR instalada em Araxá (CBMM).



Figura 24: A esquerda unidade de medida instalada com cryocooler e sistema de interface com o operador. A direita instrumentos da unidade de medida. [Autorial, 2021]

4.4 Preparação da amostra

Uma vez definido todo o sistema de medida, foi iniciada uma série de testes, para definição da melhor configuração da preparação da amostra de nióbio metálico, a ser medida pelo equipamento.

A preparação da amostra é ponto crítico do processo, pois nela não se pode contaminar a amostra. Durante o corte da amostra de nióbio metálico, a temperatura precisa ficar abaixo de 200°C , para evitar a contaminação por gases, como nitrogênio e oxigênio. O nióbio metálico em altas temperaturas possui afinidade por esses elementos, que são deletérios para as propriedades de supercondutor.

Além do corte, é necessário também criar os contatos elétricos na amostra, para compor o método de 4 pontos. Este método é feito com uso de fio de cobre e solda e será descrito nos tópicos a seguir.

4.5 Corte da amostra

Para o preparo da amostra, foi adotado o uso de uma máquina de corte Isomet 1000, mostrada na Figura 25, que é uma máquina de corte de serra de precisão com líquido de refrigeração, concebida para corte de diferentes tipos de materiais com deformação mínima, para isto utilizado disco de corte adiamantado HC 20.



Figura 25 – Máquina de Corte – Isomet 1000. [14]

Para preparação da amostra, utiliza-se como ponto de partida um pequeno bloco de dimensões 10mmx10mmx100mm, preparado a partir de um lingote de nióbio metálico, como mostrado na Figura 26.

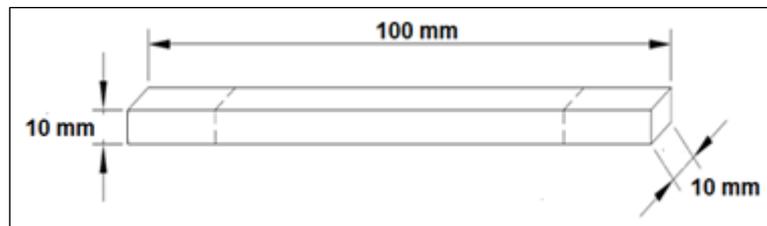


Figura 26 : Dimensão da amostra inicial de nióbio metálico

Para a realização da análise de RRR na unidade, as amostras de nióbio metálico precisam possuir as dimensões de 45 mm x 2,0 mm x 0,5 mm com variação aceitável de + ou - 1 mm, no comprimento (Figura 27). Essas dimensões seguem a norma IEC 61788-4 que rege o ensaio RRR.

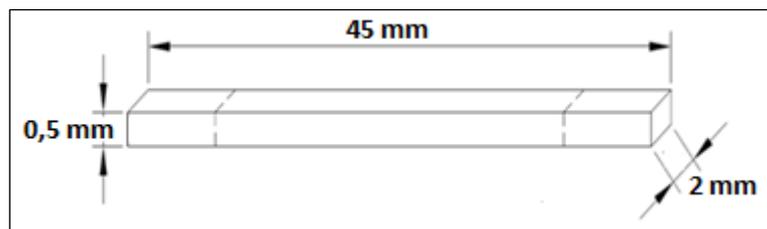


Figura 27 : Dimensão final da amostra para o teste RRR. [Autorial, 2021]

A Figura 28 ilustra a preparação da amostra, na máquina de corte.

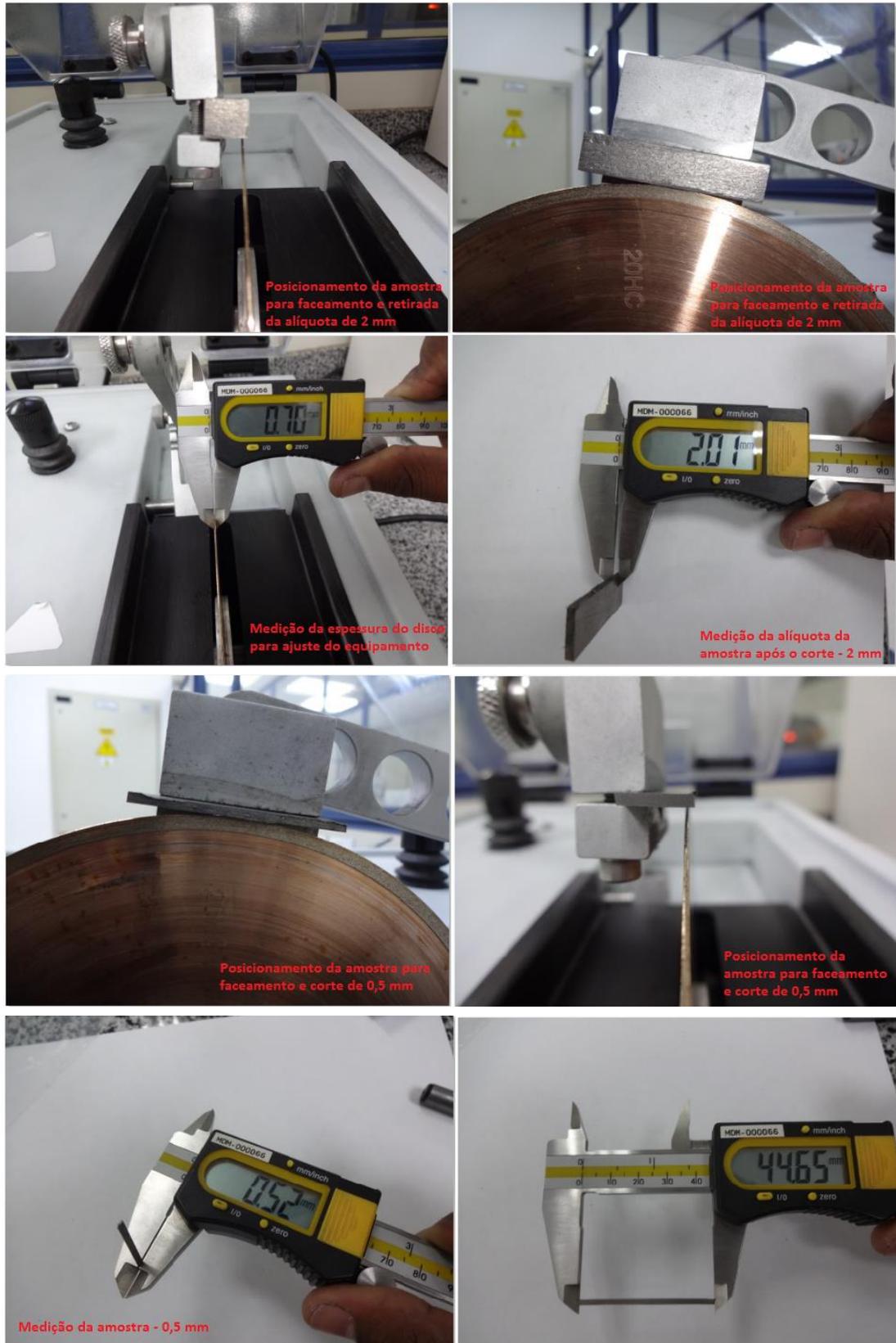


Figura 28 : Preparação da amostra na máquina de corte de precisão. [Autoral, 2021]

4.6 Contatos elétricos

O contato elétrico é ponto crucial ao experimento, pois qualquer ruído no sinal pode gerar uma distorção dos resultados de resistividade da amostra. Além disso, o contato elétrico precisa ser bem feito para evitar sobrecorrente na amostra, o que pode impedir que se atinjam as temperaturas criogênicas próximas de 4K, fundamentais para o teste.

Para a montagem do contato elétrico na amostra, um fio de cobre com 0,2 mm de diâmetro é recoberto com uma fina camada de uma liga de SnAgCu (99%, 0,3%, 0,7%). Esse recobrimento é feito com ajuda de um ferro de solda, conforme Figura 29, a seguir.



Figura 29. Recobrimento do fio de cobre com uma liga a base de estanho. [Autorial, 2021]

A amostra para análise deve ser preparada de forma que fique com quatro contatos, dois próximos a cada extremidade da amostra (contato de corrente) e dois na parte central (contato ddp), conforme Figura 30, sendo que os contatos internos devem ter uma distância entre si de pelo menos 25 mm, conforme norma IEC 61788-4.

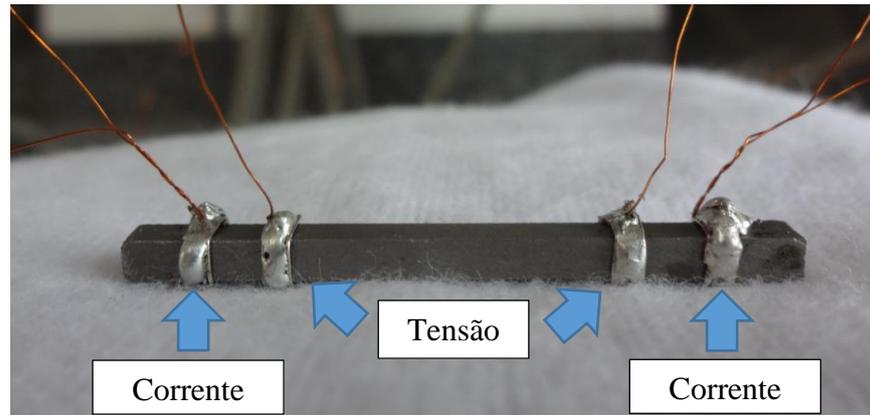


Figura 30 : Amostra com os contatos elétricos. [1]

4.7 Montagem da amostra no porta-amostra

Uma das partes mais importantes do experimento é a montagem da amostra no porta-amostra da estação criogênica.

Essa etapa é crucial, pois além de manter bons contatos elétricos, a amostra precisa ficar bem fixada, para poder trocar o máximo de calor possível com o dedo frio do cryocooler. Do contrário, corre-se o risco de não se atingir a temperatura de 4K e, conseqüentemente, não ser possível gerar a curva de transição da amostra (T_c).

A Figura 31 mostra uma curva típica de uma amostra submetida a 1A de corrente, que não conseguiu atingir a temperatura de transição T_c , de aproximadamente 9,2K.

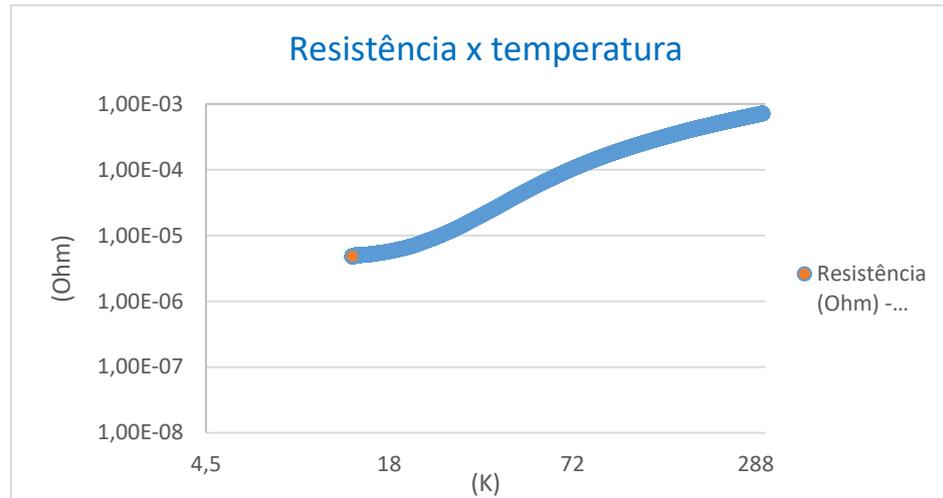


Figura 31 : Curva de transição de uma amostra sem passar pela transição de estado.

A amostra reduz a sua resistividade com a diminuição da temperatura, mas não consegue mudar do estado resistivo para o estado superconduto não conseguindo passar pelo estado de transição aproximadamente a 9,2K.

Este tipo de aspecto encontrado em uma curva de resistência pode ser correlacionado com uma troca de calor insuficiente, entre a amostra e o porta-amostra.

Ao longo de vários testes, percebeu-se a necessidade de fixar bem a amostra no sample holder com uma fita criogênica à base de cobre, bem como presilhas de plástico. Além disso, desenvolveu-se também a utilização de uma fita feita de índio, para melhorar a troca térmica da amostra com o porta-amostra. O metal índio é caracterizado pela sua alta condutividade térmica e pela maleabilidade, permitindo ser deformado de acordo com a força empregada na amostra contra o porta-amostra, melhorando o contato físico e troca de calor da amostra.

A foto da Figura 32 mostra a configuração desenvolvida para montagem da amostra no porta-amostra.

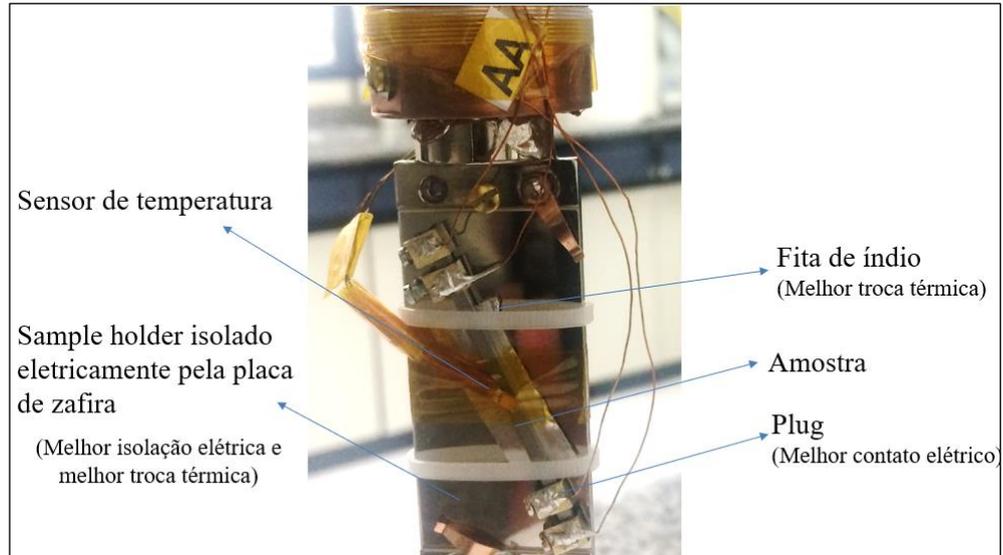


Figura 32 : Montagem da amostra no sample holder. [Autorial, 2021]

Veja abaixo figura 33, que com esta configuração, foi possível atingir a temperatura de transição, com a curva passando do seu estável condutor para supercondutor a exatos 9,2K, que é a temperatura de transição do nióbio metálico.

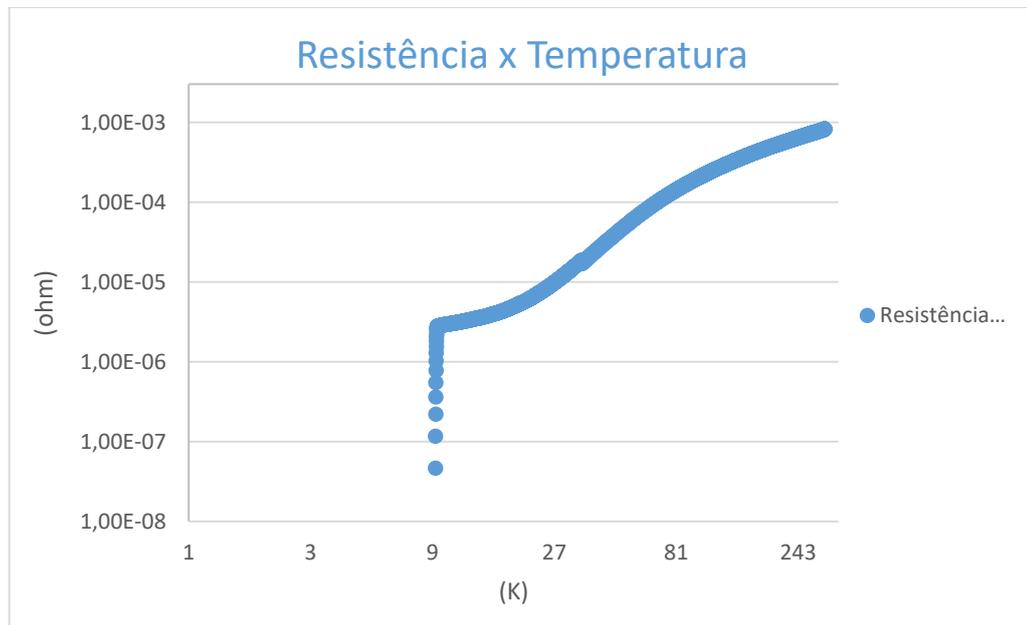


Figura 16 : Curva de transição de uma amostra passando pela transição de estado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez desenvolvido e montado o aparato experimental necessário para os testes, bem como a melhor configuração para preparação e montagem da amostra, foi realizada uma série de testes, para verificar a eficácia dos dados obtidos com a nova estação de medida de RRR.

5.1 Resultado dos testes

A fim de verificar a sensibilidade e capacidade de medir amostras com diferentes RRR, foram preparadas amostras de nióbio metálico com diferentes purezas.

Espera-se, naturalmente, que o material com menor pureza apresente um valor de resistência em TC mais alta, em relação ao material de maior pureza.

A Tabela 4 mostra os resultados de análise química de duas amostras, uma preparada a partir de um lingote de 3 fusões (maior teor de impurezas) e a outra a partir de um lingote de 7 fusões (material mais refinado). Também na Tabela 4 são mostrados os valores de RRR medidos para ambos os materiais

O lingote 4013-3, com somente 3 fusões de refino no forno de feixe de elétrons apresenta concentrações mais altas de elementos intersticiais, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, bem como de alguns outros elementos, quando comparado ao lingote 3782-7, submetido a 7 refusões. Com isso o valor de RRR da amostra do lingote 4013 foi de 23 enquanto a amostra 3782-7 apresentou RRR = 369.

Tabela 4 : Análise química de duas amostras testadas na unidade de medida RRR desenvolvida.

AMOSTRA	N ppm	C ppm	Mo ppm	Si ppm	W ppm	O ppm	Ta ppm	H ppm	Al ppm	Fe ppm	RRR
4013-3	33	<3	7	<20	8	54	836	3	4	<3	23
3782-7	11	<3	4	<20	<5	14	166	<2	<4	4	369

As Figura 34 e a Figura 35, respectivamente, mostram as curva de transição (Resistência X Temperatura) das duas amostras. O nióbio submetido a 3 refusões, com maior grau de impurezas e com mais baixo RRR apresenta o valor de resistência

em $T_c \sim 9,2\text{K}$ bem acima do valor obtido pela amostra de nióbio submetido a 7 refusões, com menor grau de impurezas e, portanto, de mais alto RRR.

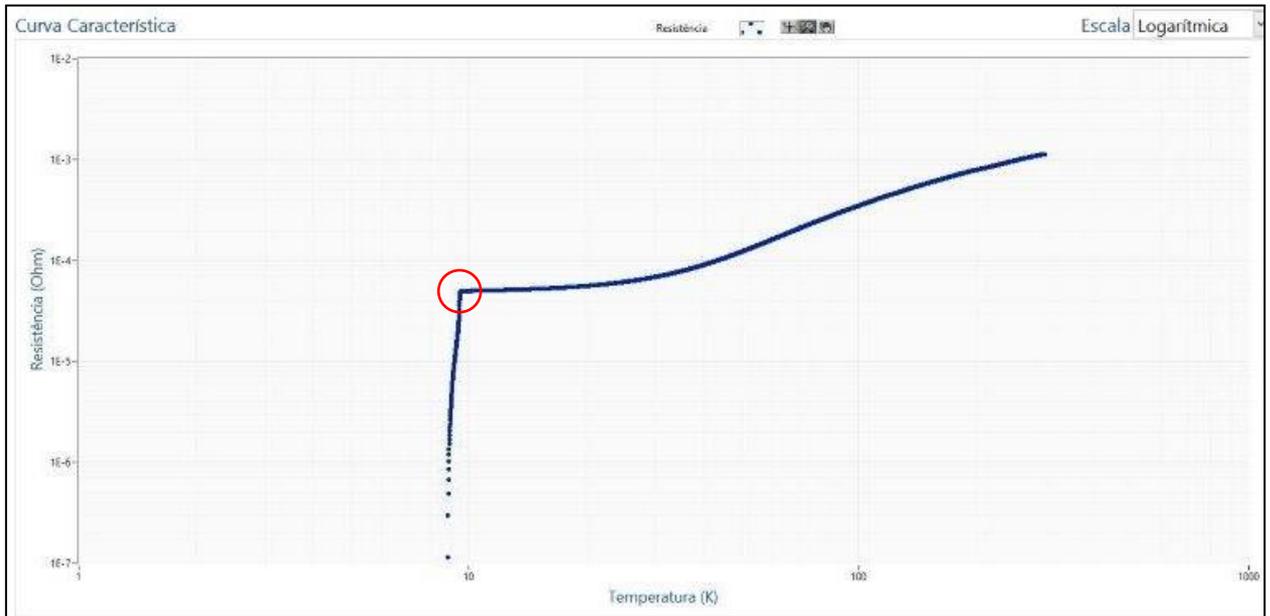


Figura 34 : Curva de transição condutor/supercondutor de uma amostra do lingote de nióbio 4013-3, submetido a 3 refusões em forno de feixe de elétrons, com RRR = 23.

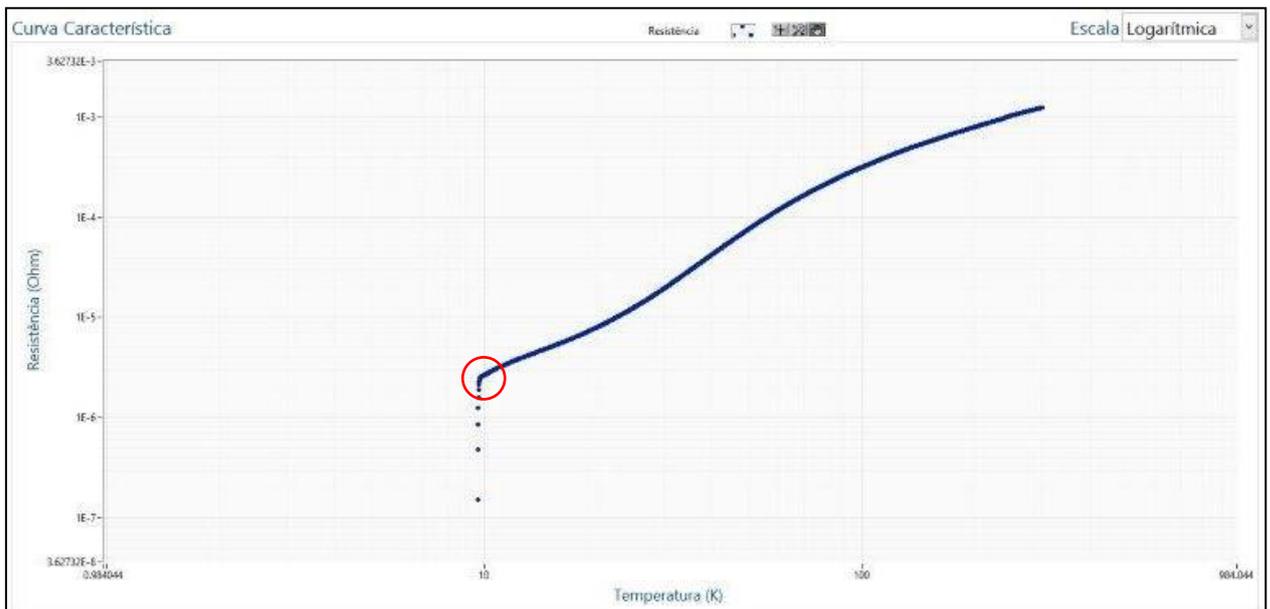


Figura 35 : Curva de transição condutor/supercondutor de uma amostra do lingote de nióbio 3782-7, submetido a 7 refusões em forno de feixe de elétrons, com RRR = 369.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos por um teste interlaboratorial, realizado com 3 amostras de nióbio metálico em várias localidades, nos laboratórios:

- KEK (Japão)
- CBMM (Brasil)
- WST (China)
- Universidade de Tufts (EUA)

Para essas análises, todos os laboratórios calcularam os valores de RRR utilizando a mesma metodologia, sendo o valor aferido através da razão da resistência do material a 300K dividido pela resistência obtida pela temperatura de transição (T_c) pelo método DC.

Os valores atingidos nos demais laboratórios são semelhantes aos obtidos pela CBMM, o que comprova a eficiência da unidade de medida desenvolvida neste trabalho.

Lingote	Posição	Amostra	KEK 300K/ T_c	CBMM 300K/ T_c	WST 300K/ T_c	TUFTS 300K/T
1	Topo	Amostra 1		693	595	
		Amostra 2		616	528	531
		Amostra 3		529	507	
	Base	Amostra 1		327	357	
		Amostra 2		578	380	337
		Amostra 3		411	506	
2	Topo	Amostra 1		175	160	
		Amostra 2		174	180	
		Amostra 3		196	172	
	Base	Amostra 1	270	245	257	
		Amostra 2		244	262	143
		Amostra 3		290	276	
3	Top	Amostra 1		407	368	
		Amostra 2		376	356	371
		Amostra 3		343	345	
	Botton	Amostra 1		225	215	
		Amostra 2		222	227	203
		Amostra 3		193	223	

Tabela 5 : Resultados obtidos por um teste interlaboratorial, realizado com as 3 amostras de nióbio metálico produzido na CBMM.

6 CONCLUSÃO

O trabalho mostra que o método de análise de RRR é um método utilizado para avaliar a eficiência de condutividade elétrica em função da pureza de metais, tais como o nióbio metálico, empregado na produção de chapas para fabricação de cavidades ressonâncias de aceleradores de partículas atômicas. Esse método se mostra bastante robusto e amplamente adotado pela comunidade científica para avaliação da capacidade supercondutora de metais na temperatura criogênica.

A partir do trabalho foi possível identificar algumas metodologias de análises de RRR, sendo que o método de corrente contínua (DC) com determinação de RRR na temperatura de transição em uma amostra de 4 pontos é o método mais utilizado entre os laboratórios.

Foi possível também identificar que os laboratórios constroem suas próprias unidades de medidas, a partir de uma estação criogênica, que pode ser de hélio líquido ou um cryocooler. Além disso, a estação necessita de alguns equipamentos de geração de corrente, medição de tensão e temperatura bem como softwares para integração e aquisição dos dados.

A adoção de uma boa preparação da amostra é primordial para a realização das medidas, sendo necessário cuidados especiais no corte da amostra, confecção de bons contatos elétricos no método de 4 pontos, bem como utilização de uma boa fixação da amostra no porta-amostra, com uso de uma folha de índio, para auxiliar a troca térmica entre o dedo frio e a amostra.

A unidade construída neste trabalho utilizando o método DC, com um cryocooler com circulação fechada de hélio, se mostrou eficiente, com valores obtidos de RRR similares aos valores medidos na mesma amostra em outros laboratórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **W. Singer, A. Ermakov, X. Singer.** RRR-Measurement Techniques on High Purity Niobium. TTC-Report 2010-02
- [2] **IEC 61788-4:** 2011. Edition 3.0 (2011-07-11). Superconductivity - Part 4: Residual resistance ratio measurement - Residual resistance ratio of Nb-Ti composite superconductors
- [3] **S. Chandresekaran.** Role of Metallurgy in the thermal conductivity of superconducting Niobium. Doctor Dissertation. Michigan State University 2013.
- [4] **RAO, M.G. Rao P.Kneisel. Advances in Cryogenics Engineering.** Edição 1. New York: Plenum Press, 1994
- [5] **SCHULZE, K. K. Schulze, Preparation and characterization of ultra-high-purity niobium.** J. Met., vol. 33, pp. 33–41, 1981
- [6] **H. Umezawa,** Impurities analysis of high purity niobium in industrial production, Matériaux & Techniques, № 7-8-9, 2003
- [7] **CERN-KEK. CERN,** 2019. Cooperation activities for Linear Colider. Disponível em:
<<https://indico.cern.ch/event/843523/contributions/3635572/attachments/1946131/3233232/KEK-CERN-Stapnes-2019.pdf>>. Acesso em: 02, Julho e 2022.
- [8] **USPAS,** U.S Particle Accelerator School, 2015. Cavity Fabrication. Disponível em: <https://uspas.fnal.gov/materials/15Rutgers/Cavity_Fabrication.pdf>. Acesso em: 02, Julho e 2022.
- [9] **S. Belomestnykh,** SRF: Recent trends in science and technology, 2018 Seminar at JAI, Disponível em:
<<https://jai.physics.ox.ac.uk/sites/jaidrup.physics.ox.ac.uk/files/Recent%20trends%20in%20SRF%20science%20and%20technology.pdf>> Acesso em: 02, Julho e 2022.

[10] **Z Zhao**, C Owen, G G R Abdo, R M Ribas, G R Myneni, and L Chiesa, **RRR measurement and tensile tests of high purity large grain ingot niobium** . CEC/ICMC 2020, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **756** 012002

[11] **ARS website**; ARS Cryocoolers Series, disponível em: <<https://www.arscryo.com/closed-cycle-cryocoolers>>. Acesso em: 02, Julho de 2021.

[12] **Keithley website**, Keithley Instruments Products, disponível em <<https://www.tek.com/keithley>>. Acesso em 04, Julho de 2021

[13] **Lakeshor website**, Lake Shore Advancing Science, disponível em <<https://www.lakeshore.com>>. Acesso em 04, Julho de 2021

[14] **Buehler website**, Isomet 1000 Precision cutter, disponível em <<https://www.buehler.com/isoMet-1000-precision-cutter.php>>. Acesso em: 04, Julho de 2021

[15] **Quantum Design website**, Quantum Design modelo PPMS Dynacool, disponível em <<https://www.qdusa.com/products/dynacool.html>>. Acesso em 04, Julho de 2021

[16] **WST website**, WST Werstern Superconducting Technologies Co., Ltda, disponível em <<http://wstitanium.com>> Acesso em 04, Julho de 2021

[17] **KEK website**, KEK Inter-University Research Institute Corporation, disponível em <<https://www.kek.jp/en/>>, Acesso em 04, Julho de 2021