

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO
POR FUSÃO ZONAL HORIZONTAL PARA METAIS DE
BAIXO PONTO DE FUSÃO E SUA APLICAÇÃO AO ES
TANHO.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
SETOR DE MATERIAIS E PROCESSOS

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO
POR FUSÃO ZONAL HORIZONTAL PARA METAIS DE
BAIXO PONTO DE FUSÃO E SUA APLICAÇÃO AO ES
TANHO.

Paulo Roberto Mei

Tese apresentada à Faculdade de En
genharia de Campinas - UNICAMP co
mo parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de MESTRE
EM CIÊNCIAS.

- CAMPINAS -
1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO pela amizade e estímulo dispendidos num âmbito maior que o da orientação deste trabalho.

Aos professores TREVOR WILLIAM CLYNE, LUIZ CARLOS BARBOSA, AMAURI GARCIA, PETER JURGEN e OSEAS VALENTE DE AVILEZ FILHO da Faculdade de Engenharia da UNICAMP pelas críticas e sugestões apresentadas ao trabalho.

Aos doutores DALTRO GARCIA PINATTI e CLAUDIO SANTOS do Instituto de Física da UNICAMP pela cessão dos equipamentos para as medidas de resistividade elétrica.

Ao Dr. ANTONIO FONTANA e ao Sr. OCCARIO MARCONDES da CESBRA - Companhia Estanífera Brasileira (RJ) pelo auxílio nas análises por espectroscopia.

A toda equipe técnica e de apoio do Projeto TELEBRÁS-MGE pela colaboração no trabalho, sem a qual este não seria possível de ser realizado.

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL HORIZONTAL PARA METAIS DE BAIXO PONTO DE FUSÃO E SUA APLICAÇÃO AO ESTANHO.

R E S U M O

Um perfil dos materiais de grau eletrônico foi traçado - incluindo os métodos de purificação, as aplicações na indústria eletro-eletrônica e os aspectos econômicos - estratégicos de sua produção. Utilizou-se os princípios da solidificação para o equacionamento da distribuição de soluto em ligas processadas por fusão zonal com os parâmetros que afetam este processo como; tamanho de zona líquida, espessura da camada limite de difusão, velocidade de solidificação, etc.

São descritas as características operacionais dos equipamentos construídos durante o trabalho; forno para fusão zonal horizontal com aquecimento resistivo, forno a vácuo, fonte dupla de potência e controlador de temperatura. Um estudo comparativo foi realizado entre o controlador de temperatura construído e os disponíveis no mercado interno. Um circuito para o controle das variações do tamanho de zona que ocorrem durante a fusão zonal do estanho foi projetado e construído, demonstrando resultados satisfatórios. Teceu-se um panorama sobre os métodos disponíveis no país para a análise de metais puros com suas vantagens e desvantagens, sendo sugeridos outros que deveriam ser implantados para a complementação dos existentes.

Foi feito um estudo sobre a quantidade de impurezas retiradas do estanho por aquecimento a vácuo, durante vários tempos. Os métodos de análise utilizados foram os de espectroscopia de emissão por faísca, taxa de resistividade $\left(\frac{\rho_{4,2K}}{\rho_{300K}}\right)$ e microdureza, sendo seus resultados comparados e correlacionados. Experiências foram realizadas visando a purificação do estanho por fusão zonal tendo como material de partida o estanho de pureza comercial disponível no país e o pré-purificado por aquecimento a vácuo. O perfil de impurezas foi traçado pelos métodos acima descritos mais o de micros

copia ótica.

Finalmente são sugeridas algumas linhas de pesquisa de correntes do trabalho, podendo-se citar entre elas o crescimento - de monocristais, a purificação de outros metais utilizando os equipamentos construídos, etc.

TITLE: DEVELOPMENT OF A PURIFICATION PROCESS BY
HORIZONTAL ZONE MELTING FOR LOW MELTING
POINT METALS AND ITS APPLICATION TO TIN.

A B S T R A C T

A summary was made of the subject of electronic grade materials, including purification techniques, applications in the electronic industry and economic/strategic aspects of production. A mathematical description of zone melting was developed from basic solidification principles and included a description of the effects of operational parameters such as zone length, boundary layer thickness and interface advance rate.

The operational characteristics of the apparatus constructed are described. This includes the horizontal zone melting furnace, vacuum heating furnace, and control system. The control device was especially constructed and its performance was compared with other systems available in Brazil. A control circuit was designed and constructed which eliminated variations in zone length during movement. A survey was made of the analysis methods available in Brazil and their characteristics examined.

A study was made of the removal of impurities from tin by vacuum heating. The analytical methods employed were spark emission spectroscopy, resistance ratio ($\rho_{4,2K}/\rho_{300K}$) measurements and microhardness examinations. Experiments were carried out of purification by zone melting, using the tin purified by vacuum heating as a starting material. The impurities profiles were examined by the techniques cited above and microstructural examinations.

Finally some possible lines of future research are suggested as a result of this study including projects in the areas of single crystal growth and purification applied to other metals.

Í N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. MATERIAIS DE GRAU ELETRÔNICO	1
1.1.1. Características dos MGE	1
1.1.2. Classificação dos MGE	2
1.1.3. Aplicação dos MGE	2
1.1.4. Purificação dos MGE	8
1.1.5. Aspectos econômicos e estratégicos dos MGE..	15
1.2. SELEÇÃO DO METAL A SER PURIFICADO.....	17
1.3. OBJETIVOS DESTE TRABALHO	19
CAPÍTULO 2 - PRINCÍPIOS BÁSICOS DA SOLIDIFICAÇÃO APLICADOS À PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL	21
2.1. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO NO EQUILÍBRIO (K_0).....	21
2.2. SOLIDIFICAÇÃO NORMAL	23
2.2.1. Solidificação em condições de equilíbrio....	23
2.2.2. Solidificação em condições de não equilí- brio	25
2.2.2.1. $K = K_0$	32
2.2.2.2. $K = 1$	36
2.2.2.3. $K_0 < K < 1$	40
2.3. TEORIA DA FUSÃO ZONAL	41
2.3.1. Distribuição do soluto após a 1ª passada ...	41
2.3.2. Redistribuição do soluto com multipassadas..	45
2.3.3. Distribuição final do soluto	56
2.4. ESTABILIDADE DA INTERFACE DE SOLIDIFICAÇÃO	59
CAPÍTULO 3 - EQUIPAMENTOS CONSTRUÍDOS PARA A PURIFICAÇÃO DE METAIS DE BAIXO PONTO DE FUSÃO	64
3.1. FORNO PARA FUSÃO ZONAL HORIZONTAL	64

3.1.1. Dados gerais	64
3.1.2. Sistema de engate da unidade de aquecimento ao fuso	69
3.1.3. Motor e redutor de velocidade	69
3.1.4. Unidade de aquecimento	72
3.1.5. Características do forno de fusão zonal	80
3.2. FORNO A VÁCUO	80
3.3. FONTE DUPLA DE POTÊNCIA	84
3.4. CONTROLADOR DE TEMPERATURA	86

CAPÍTULO 4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO PROCESSO
DE PURIFICAÇÃO

4.1. CONTROLE DO TAMANHO DE ZONA	92
4.1.1. Introdução	92
4.1.2. Técnica experimental	92
4.1.3. Sistema de controle	100
4.2. PURIFICAÇÃO DO ESTANHO POR AQUECIMENTO A VÁCUO	104
4.3. PURIFICAÇÃO DO ESTANHO POR FUSÃO ZONAL	108

CAPÍTULO 5 - MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA CARACTERIZA-
ÇÃO DO MATERIAL PURIFICADO

5.1. RESISTIVIDADE ELÉTRICA	111
5.1.1. Introdução	111
5.1.2. Fontes de perturbações	111
5.1.3. Regra de MATTHIESSEN	113
5.1.4. Efeito de estrutura	113
5.1.5. Características das medidas de resistividade em metais	114
5.1.6. Supercondutividade	114
5.1.7. Influência do tamanho da amostra na medida..	119
5.1.8. Uso da resistividade elétrica para determinar a concentração de impurezas	119
5.1.9. Técnica experimental	123
5.1.10. Vantagens e desvantagens do método	123

	<u>PÁGINA</u>
5.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR FAÍSCA	125
5.2.1. Introdução	125
5.2.2. Análise qualitativa	125
5.2.3. Análise quantitativa	127
5.2.4. Técnica experimental	127
5.2.5. Vantagens e desvantagens do método	129
5.3. ESPECTROSCOPIA DE CHAMA	129
5.3.1. Introdução	129
5.3.2. Absorção atômica	131
5.3.3. Técnica experimental	131
5.3.4. Vantagens e desvantagens do método	133
5.4. MICROSCOPIA ÓTICA	133
5.4.1. Introdução	133
5.4.2. Polimento mecânico - Vantagens e desvantagens.	134
5.4.3. Polimento eletrolítico - Vantagens e desvan- tagens	135
5.5. MACROGRAFIA	136
5.6. DUREZA	138
5.6.1. Introdução	138
5.6.2. Dureza VICKERS	138
5.6.3. Técnica experimental	140
5.6.4. Vantagens e desvantagens do método	140
5.7. PERDA DE MASSA	141
5.8. MICROSSONDA ELETRÔNICA	142
5.9. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA A ANÁLISE	142
5.9.1. Introdução	142
5.9.2. Preparação de amostra por extrusão	144
5.9.3. Preparação de amostra por fusão a vácuo	144
5.10. RESUMO GERAL DOS MÉTODOS DE ANÁLISE	146
 CAPÍTULO 6 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO DO ESTANHO	151

6.1. RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO POR AQUECIMENTO A VÁCUO	151
6.1.1. Análise por espectroscopia	151
6.1.2. Resistividade elétrica	151
6.1.3. Dureza VICKERS	152
6.1.4. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise	152
6.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	152
6.2.1. Análise por espectroscopia	152
6.2.2. Resistividade elétrica	155
6.2.3. Dureza VICKERS	155
6.2.4. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise	156
6.3. RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL..	169
6.3.1. Análise por espectroscopia	169
6.3.2. Micrografia	169
6.3.3. Resistividade elétrica	170
6.3.4. Dureza VICKERS	170
6.3.5. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise	170
6.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	170
6.4.1. Análise por espectroscopia	170
6.4.2. Micrografia	174
6.4.3. Resistividade elétrica	175
6.4.4. Dureza VICKERS	176
6.4.5. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise	179
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES	203
7.1. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	203
7.2. MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO ESTANHO	203
7.3. RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO DO ESTANHO	204

	<u>PÁGINA</u>
7.4. CONCLUSÃO FINAL	205
BIBLIOGRAFIA	206
LINHAS DE PESQUISA DECORRENTES DESTE TRABALHO	209
APÊNDICE I - SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (S.I.)	210
APÊNDICE II - DIAGRAMAS DE FASE	216
ANTIMÔNIO - ESTANHO	216
ARSÊNIO - ESTANHO	216
BISMUTO - ESTANHO	217
CÁDMIO - ESTANHO	217
CHUMBO - ESTANHO	218
COBALTO - ESTANHO	218
COBRE - ESTANHO	219
FERRO - ESTANHO	220
PRATA - ESTANHO	220
NÍQUEL - ESTANHO	221
APÊNDICE III - PROPRIEDADES DO ESTANHO	222

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. MATERIAIS DE GRAU ELETRÔNICO (MGE)

1.1.1. Características dos MGE

Entende-se por Materiais de Grau Eletrônico (MGE) todos os materiais utilizados direta ou indiretamente na fabricação de dispositivos eletrônicos (1).

O termo "grau eletrônico" traduz a característica fundamental desta classe de materiais, qual seja, a sua elevada e controlada pureza química se comparada à pureza exigida nos materiais industriais convencionais. O mesmo material pode ser utilizado em aplicações convencionais como em eletrônica, diferenciando-se apenas por seu grau de pureza química. O alumínio, por ex., é largamente utilizado na tecnologia industrial convencional (fundição de peças, extrusão de perfis estruturais, trefilação de cabos, etc), onde sua pureza requerida não excede o índice de 98,5%. Entretanto, sua utilização na tecnologia dos microcircuitos requer uma pureza química não inferior a 99,995%.

A elevação da pureza de um material convencional à nível MGE envolve processos de alta densidade tecnológica, o que resulta num aumento de ordens de grandeza no custo unitário do material. Vejamos o exemplo do estanho, um material com várias aplicações no campo da eletrônica. O estanho comercial é normalmente utilizado em soldas, folhas de Flandre, revestimento eletrolítico, etc, e apresenta uma pureza entre 99,8 a 99,94%, sendo seu custo da ordem de US\$ 20/Kg (2). Já um estanho de alta pureza no estado policristalino custa US\$ 385/Kg, enquanto que um monocristal deste mesmo material terá seu custo dobrado (US\$ 800/Kg). Na tabela 1.1.a observa-se o custo do estanho em função de sua pureza e estrutura.

Nota-se que o estanho de grau eletrônico importado chega a custar 40 vezes mais que o estanho comercial produzido no Brasil. Isto ainda é agravado pelo fato de que com as taxas de importação e certificados de análise química estes custos podem até quadruplicar.

ESTANHO TIPO	PROCEDÊNCIA	PUREZA (%)	CUSTO (DOLAR/KG)
Policristal	Nacional	99,9400	20
Policristal	Estrangeira	99,9980	132
Policristal	Estrangeira	99,9995	385
Monocristal	Estrangeira	99,9995	800

Tabela 1.1.a- Custo do estanho

1.1.2. Classificação dos MGE

Classificar adequadamente os materiais de grau eletrônico é tarefa extremamente árdua, e até mesmo insolúvel, dada a vastíssima diversidade de materiais que podem ser utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos. Um tipo razoável de classificação é a que considera a natureza física e estrutural dos MGE, conforme procura mostrar sinteticamente o esquema 1.1.b. Este esquema mostra as famílias principais de materiais a serem usados e alguns exemplos de cada uma, apresentando portanto uma lista parcial dos materiais utilizados em dispositivos eletrônicos.

1.1.3. Aplicação dos MGE

De acordo com o esquema 1.1.b procurar-se-á sintetizar as aplicações das várias famílias dos materiais de grau eletrônico

SEMICONDUCTORES (3) (4) (5)

São os MGE básicos para a fabricação de componentes eletrônicos e circuitos integrados. Os semicondutores podem apresentar-se na forma elementar como o silício e o germânio ou na forma de compostos binários ou ternários conforme ilustra a tabela 1.1.c (6). O silício, atualmente, é o semicondutor mais usado.

Os semicondutores são utilizados sob a forma de um monocristal, do qual são cortados placas finíssimas (fração de milímetro) denominada WAFERS. Sobre tais placas é feita toda a sequência de fabricação de componentes e circuitos integrados.

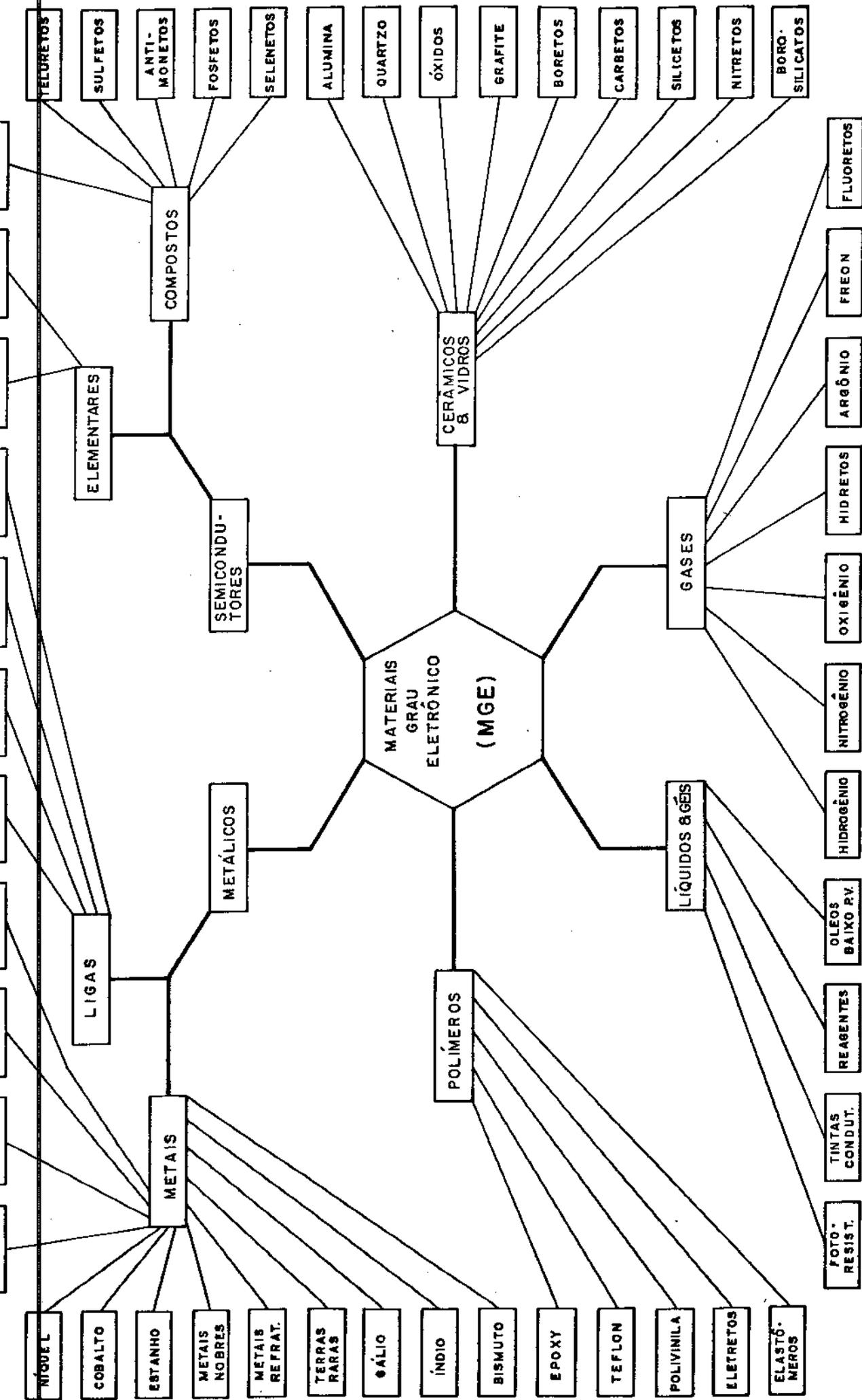


Fig.1.1.b.Classificação dos MGE

SEMICONDUTOR	GRUPO A DA TABELA PERIÓDICA	PONTO DE FUSÃO (°C)	DESCONTINUIDADE DE ENERGIA A 25°C (ENERGY GAP) (eV)
Ge	IV	958	0,67
Si	IV	1412	1,11
CuBr	I - VII	497	2,94
ZnSe	II - VI	1517	2,58
CdTe	II - VI	1097	1,44
ZnS	II - VI	1647	3,54
A&P	III - V	1497	2,50
GaAs	III - V	1237	1,35
InSb	III - V	525	0,16
SnTe	IV - VI	807	0,50
AgInSe ₂	I- III - VI ₂	780	1,18
ZnSnAs ₂	II - IV - V ₂	637	0,65

Tabela 1.1.c - Semicondutores usados na indústria eletrônica.

METAIS

Os MGE metálicos apresentam uma gama bastante variada de aplicações. Os metais de alta condutividade elétrica, como o alumínio e o ouro, são utilizados para contatos e interligações - entre os componentes, sob a forma de fios capilares ($\phi = 50 \mu\text{m}$) ou de películas evaporadas (metalização dos contactos). Alguns metais são usados na dopagem dos semicondutores como o gálio e o índio. Os metais refratários como o tungstênio, molibdênio e tântalo são utilizados em filamentos emissores de elétrons para Raio-X, microsonda eletrônica, etc, ou na fabricação de cadinhos para fusão de materiais com alto ponto de fusão.

Muitos metais formam compostos semicondutores como os encontrados na tabela 1.1.c.

As ligas metálicas de alta pureza são usadas nas indústrias eletro-eletrônicas com as mais variadas finalidades; contatos, relés, termopares, cabos, transformadores, etc. Na tabela 1.1.d é mostrado a composição de algumas delas.

As ligas são utilizadas nas mais diversas formas; barras policristalinas, fios, folhas, chapas, etc.

LIGA	COMPOSIÇÃO (% peso)	
Permalloy - 81	81 Ni	19 Fe
Moly Permalloy	79 Ni	17 Fe 4 Mo
Cobalt Permalloy	80 Ni	17 Fe 3 Co
Alumínio - Silício	99 Al	1 Si
Ni - Zirc. 100	99,9 Ni	0,1 Zr
Ouro - Tântalo	Au	2 a 7 Ta
Ouro - Tântalo-Alumínio	Au	2 a 5 Ta 0,5 Al
Nicralloy	40 - 80 Ni	50 a 20 Cr

Tabela 1.1.d - Ligas usadas na indústria eletro-eletrônica.

CERÂMICOS E VIDROS

São utilizados como substratos para circuitos de fil - mes finos (vidro), na confecção de cadinhos (alumina, quartzo, gra fite, Si_3N_4 , SiC, diboreto de titânio, óxido de magnésio), como pro tectores de termopares, em tubos para fornos, nos moldes para fundi ção, etc.

Alguns materiais cerâmicos tem aplicação em dispositi- vos eletrônicos quando puros e monocristalinos. O Al_2O_3 , por ex., pode ser usado como cadinho (na forma policristalina) ou como cris tal para laser (na forma monocristalina com pequena adição de cro mo).

Os materiais cerâmicos empregados como refratários de vem ter alta pureza, já que durante os longos tempos de operação - em alta temperatura, como é o caso dos cadinhos, as impurezas neles contidas tendem a penetrar nos materiais que estão sendo preparados.

GASES

Os MGE gasosos são utilizados na formação de atmosfe - ras dos fornos de difusão, crescimento de cristais, ataque das lâ- minas semicondutoras, atmosfera inerte para fusão zonal, etc. A ta bela 1.1.e(7) (8) mostra a aplicação de alguns gases de grau eletrô nico e a pureza requerida..

GÁS	APLICAÇÃO	PUREZA (%)
NH ₃	deposição do vapor do Si ₃ N ₄	99,999
AsH ₃	dopagem tipo n em silício	99,995
PH ₃	crescimento do GaAsP	99,995
GeH ₄	crescimento epitaxial de germânio crescimento de GeO ₂	99,9
HCl	ataque de lâminas semicondutoras	99,99
H ₂ Se	dopagem de compostos III-V	> 98,0
SiH ₄	crescimento de silício epitaxial	99,99
O ₂	deposição do vapor do SiO ₂	99,99
Ar, N ₂ , H ₂	atmosfera para fusão zonal	99,995

Tabela 1.1.e- Aplicação dos gases de grau eletrônico.

POLÍMEROS

Os polímeros são utilizados na fabricação de placas para circuitos impressos (epoxy), em conexões para tubulações de gases (teflon), em porta amostras para trabalho em baixas temperaturas (celeron), no encapsulamento do circuito integrado, etc.

LÍQUIDOS E GÉIS

Dentro desta família encontram-se os reagentes empregados na limpeza e ataque químico durante a fabricação do componente.

Uma substância importante desta família são os fotoresist utilizados para fabricação dos circuitos integrados.

APLICAÇÃO CONJUNTA DOS MGE

No diagrama 1.1.f(9) observa-se o processo de fabricação de um circuito integrado a partir dos materiais comerciais.

As linhas cheias representam os processos de fabricação e purificação dos MGE e as tracejadas o processo de fabricação do circuito integrado a partir dos materiais purificados.

Nota-se que praticamente todas as famílias de materiais são utilizadas. No Brasil, a parte final do processo (linhas tracejadas)

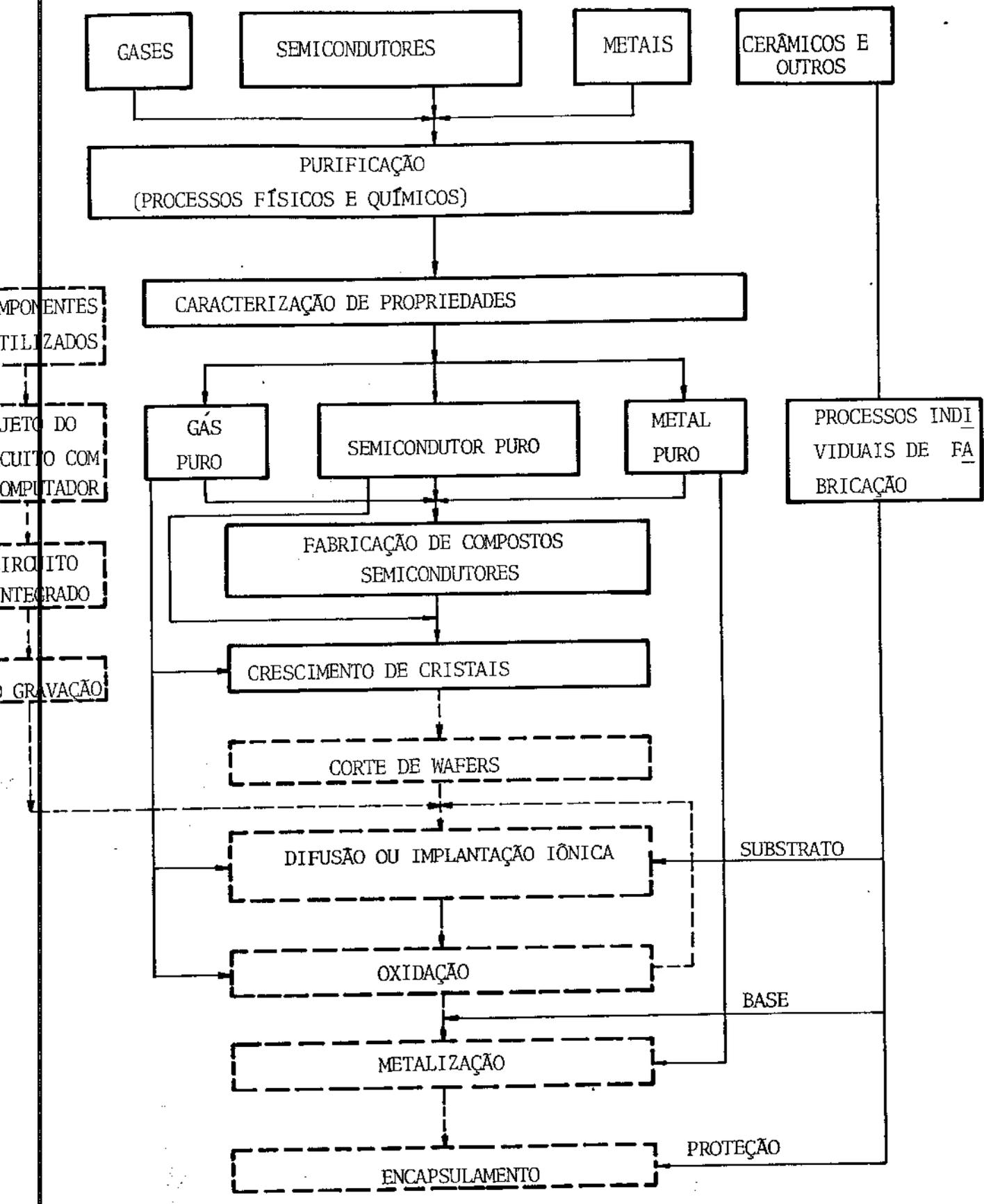


Fig. 1.1.f Processo de fabricação de um circuito integrado a partir dos materiais de pureza comercial.

adadas) já é razoavelmente feita e conhecida enquanto que a parte inicial (linhas cheias) ainda está no estado embrionário.

1.1.4. Purificação dos MGE

GASES

Os gases são purificados fazendo-se passar um fluxo destes através de substâncias que retenham as partículas sólidas e os outros gases que estejam misturados. A pureza exigida depende da aplicação específica de cada gás e em geral é maior que 99,99%.

Os equipamentos utilizados na manipulação destes gases como cilindros, válvulas, dosadores, etc, também requerem uma fabricação especial e de alta qualidade.

POLÍMEROS, LÍQUIDOS E GÊIS

Possuem processos de purificação específicos para cada material, não sendo possível descrever um processo geral de fabricação. As propriedades químicas e físicas exigidas dependem da aplicação do material.

CERÂMICOS E VIDROS

Em geral os cerâmicos e vidros utilizados em cadinhos, fornos, capas de termopares, etc, tem pureza maior que 98%. Os processos de fabricação são, em geral, por fusão ou sinterização.

METÁLICOS

Os metais com pureza comercial são, em geral, purificados primeiramente por fusão a vácuo. Este processo consiste no aquecimento prolongado do metal líquido em alto vácuo. Isto faz com que as impurezas mais voláteis sejam arrastadas e sua pureza passe de 98 - 99,5% a 99,7 - 99,995%. A partir destes metais pré-purificados são feitos as ligas metálicas e os metais ultra puros.

Para se obter metais ultra puros utiliza-se, geralmente, de um processo de caracter metalúrgico denominado solidificação fracionada, mais conhecida como fusão zonal. Esta visa elevar a pureza do metal pré-purificado até 99,99 - 99,9999% dependendo das características físicas e químicas do material e de sua utilização específica.

A fusão é obtida por meio de um sistema de aquecimento localizado, com um movimento relativo a barra, tendo velocidade -

constante e relativamente baixa: de 10^{-3} mm/seg, (4mm/h) . Com esse movimento uma região fundida desloca-se de uma extremidade à outra da barra, como ilustra a fig.1.1.g.

Neste processo a zona fundida arrasta e acumula grande parte das impurezas na extremidade final da barra. Esta operação é então repetida várias vezes na mesma direção ao longo da barra. Ao final destas operações de varredura das impurezas, a barra resulta com sua parte inicial purificada (digamos, seus 3/4 iniciais), sendo então retirada a extremidade final onde foram acumuladas as impurezas, como procura ilustrar o esquema da fig.1.1.h.

A fonte de aquecimento a ser utilizada dependerá do ponto de fusão do material, conforme ilustra a tabela 1.1.i, e de suas propriedades físicas e químicas, principalmente reatividade e condutividade térmica. Por isso em materiais onde se tem a possibilidade de se trabalhar com dois tipos de aquecimento deve-se estudar o mais viável economicamente em função de suas propriedades e da pureza exigida. Para metais de baixo ponto de fusão, a fonte de aquecimento pode ser de resistores elétricos, tipo fio Ni-Cr, que operam bem até 800°C . Utilizando-se resistores especiais de carbeto de silício ou platina consegue-se temperaturas de até 1200°C , o suficiente para fundir o ouro, cobre e a prata. Porém como estes metais - tem alta condutividade térmica fica difícil de se estabilizar a zona fundida utilizando o aquecimento resistivo, preferindo-se o aquecimento indutivo.

Para metais entre 600 e 2000°C utiliza-se uma fonte de indução (rádio - frequência), a qual possui uma maior eficiência - na transferência de calor do que a fonte de aquecimento resistivo.

Em metais com ponto de fusão maior que 1500°C utiliza-se de fontes de aquecimento com feixe eletrônico (electron beam zone melting). Esse tipo de aquecimento é em geral aplicado à fusão zonal de materiais refratários (ponto de fusão maior que 2000°C). Para se utilizar o feixe eletrônico é necessário de se trabalhar a vácuo (10^{-4} mm Hg = $1,33 \cdot 10^{-2}$ N.m⁻²), o que aumenta a eficiência - de purificação pelo arraste de impurezas voláteis. Em linhas gerais quanto maior o ponto de fusão do material maior é o custo do equipamento e mais difícil é de se obter sua purificação. Isto fica - claro ao se observar a tabela 1.1.i.

Os sistemas operacionais principais para purificação -

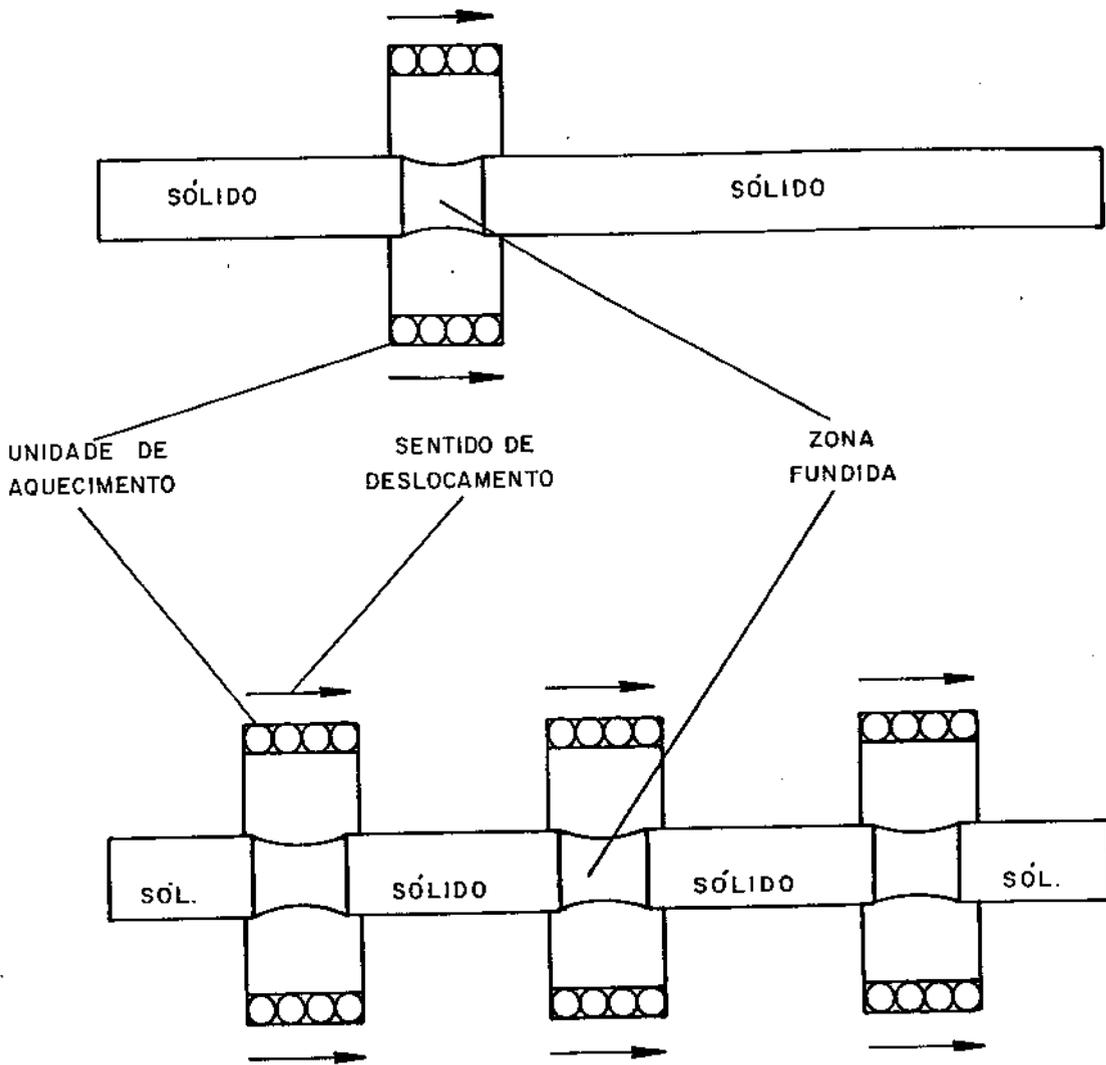


Fig.1.1.g. Esquema básico de um processo de purificação por fusão zonal com
(a) 1 fonte de aquecimento
(b) 3 fontes de aquecimento

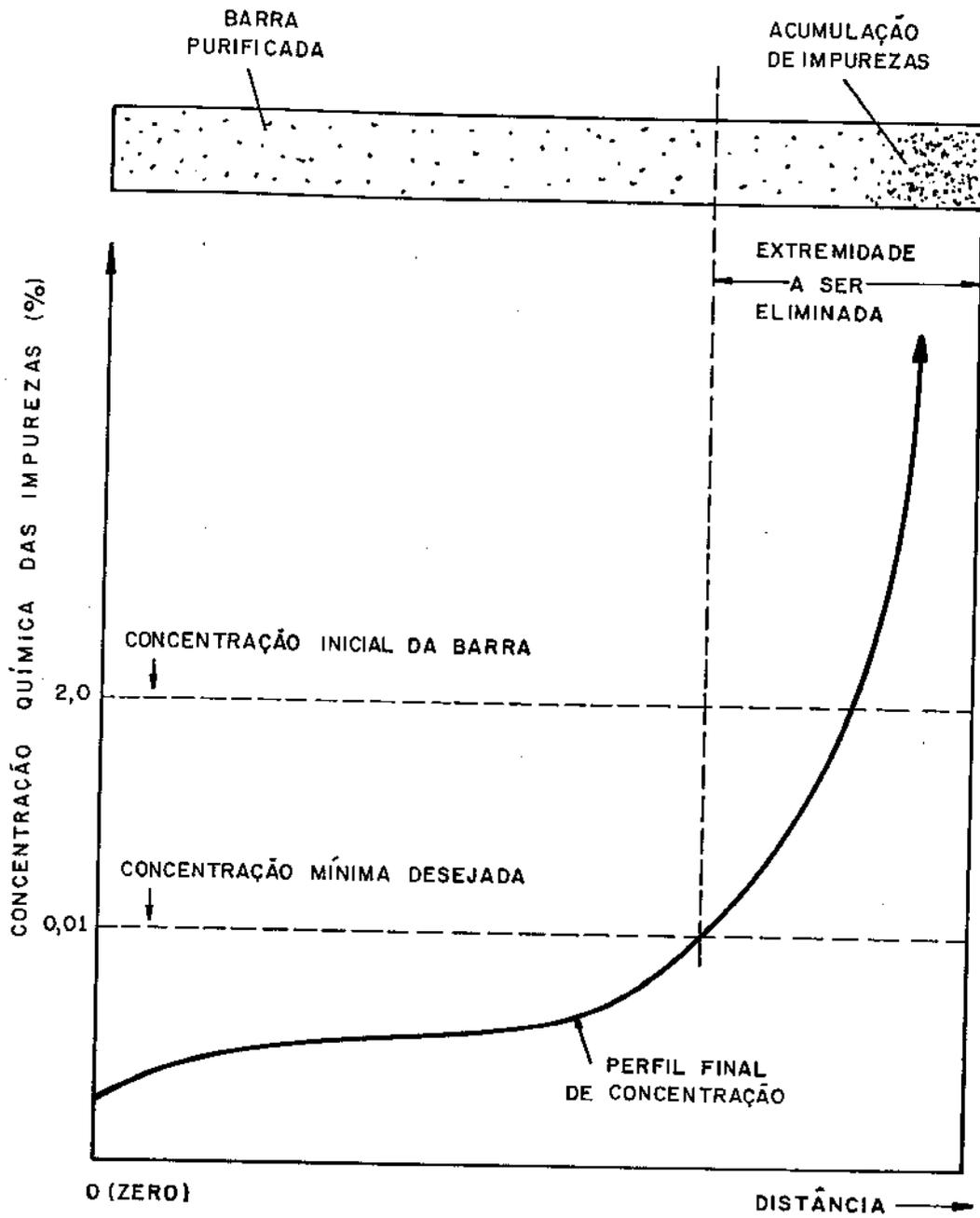


Fig.1.1.h: Representação esquemática do perfil de pureza química de uma barra após a purificação por fusão zonal (os números são apenas ilustrativos e supõe-se que as impurezas tenham $K < 1$).

ELEMENTO	PONTO DE FUSÃO °C	FONTE DE AQUECIMENTO	PUREZA NOMINAL* (%)
Ga	30	RESISTOR (RS)	99,9999
In	156		99,999
Sn	232		99,999
Bi	271		99,999
Cd	321		99,999
Pb	327		99,999
Zn	420		99,999
Sb	630		99,999
Mg	650		99,999
Al	660		99,999
Ag	961	RÁDIO-FRÉQUÊNCIA (R.F.)	99,999
Au	1063		99,999
Cu	1083		99,999
Ni	1452		99,999
Co	1493		99,99
Fe	1535		99,99
Pt	1769		99,99
Zr	1852		99,99
Cr	1893		99,99
Ir	2454		99,99
Mo	2610	FEIXE ELETRÔNICO (F.E.)	99,99
Ta	2996		99,99
Re	3130		99,99
W	3410		99,999

Tabela 1.1.i- Fontes de aquecimento usadas na fusão zonal de metais.

* pureza nominal é definida da tabela 1.1.j.

PUREZA NOMINAL (%)	IMPUREZAS NOMINAIS (PPM)	MÁXIMO DE IMPUREZAS ACEITÁVEL (PPM)
99,99	100	250
99,999	10	50
99,9999	1	5

Tabela 1.1.j - Pureza nominal e a quantidade máxima de impurezas aceitável.

por fusão zonal são; horizontal com cadinho e vertical sem cadinho (zona flutuante).

No sistema horizontal o material colocado dentro de um cadinho, geralmente de quartzo, grafite ou alumina é alojado dentro de um tubo de quartzo. Para se evitar a oxidação do material injeta-se um fluxo de gás inerte dentro do tubo de quartzo, conforme ilustra a fig. 1.1.k. Uma variante deste processo é aplicada em materiais de baixo ponto de fusão (menor que 400°C) e consiste em se encapsular a vácuo o metal a ser purificado num tubo de pyrex - conforme ilustra a fig. 1.1.l.

Para metais que apresentam alta reatividade com o cadinho ou ponto de fusão muito alto como o tântalo (P.F.= 2996°C), utiliza-se do sistema vertical sem cadinho conforme ilustra a fig. 1.1.m. Neste processo o metal a ser purificado é preso pelas extremidades e não tem contato com nenhum outro material. Este sistema permite bons resultados, porém é de construção mais difícil e onerosa, sendo utilizado somente quando o método horizontal não é viável.

Depois de purificado o metal é colocado na forma mais conveniente de acordo com sua utilização; barras mono ou policristalinas, folhas, chapas, fios, cápsulas para deposição de vapor, etc

SEMICONDUCTORES

Os semicondutores elementares (Si, Ge) são purificados por fusão zonal flutuante. Em geral, refere-se a esses materiais como possuidores de impurezas na faixa de ppb (partes por bilhão) embora contenham 100

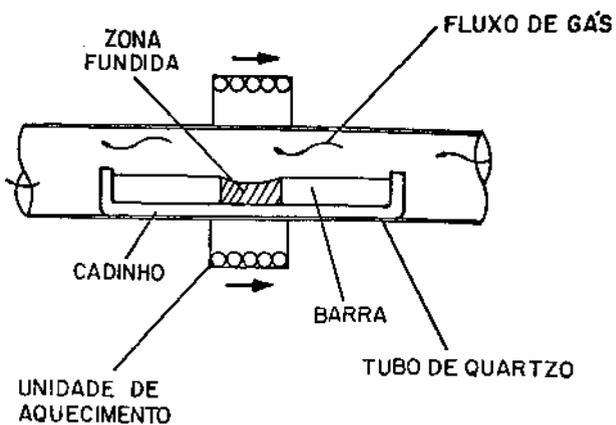


Fig.1.1.k. Fusão zonal horizontal com fluxo de gás inerte.

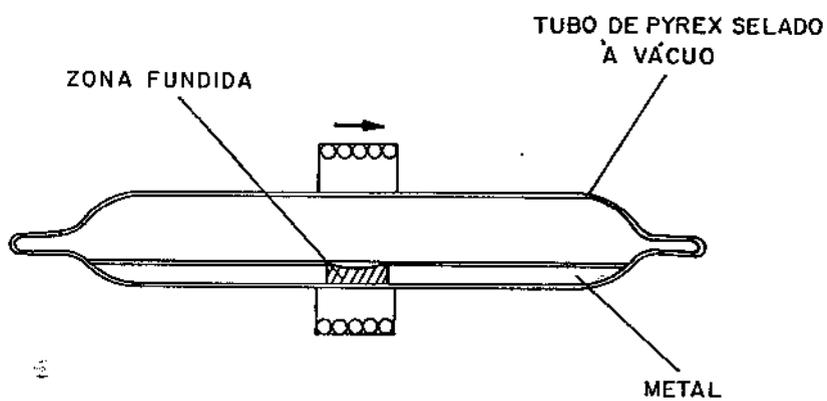


Fig.1.1.l. Fusão zonal horizontal com encapsulamento à vácuo.

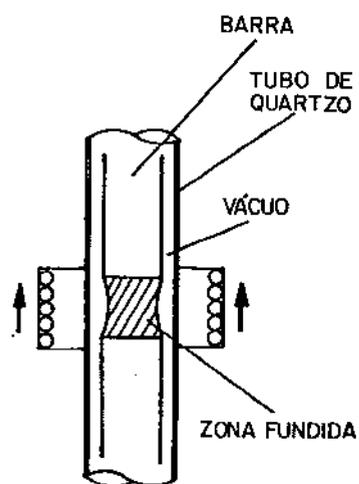


Fig. 1.1.m. Fusão zonal vertical sem cadinho à vácuo (zona flutuante)

a 1000 ppm de carbono e oxigênio. As partes por bilhão referem-se a impurezas eletricamente ativas (dopantes), as quais em quantidades mínimas afetam significativamente a resistividade dos semicondutores.

Os compostos semicondutores são obtidos a partir dos elementos puros e pelos mais variados métodos; crescimento a partir do vapor, reação química direta, etc.

Tanto os compostos semicondutores como os semicondutores elementares são utilizados na forma monocristalina para se confeccionar os dispositivos eletrônicos. Os dois processos mais empregados na produção de monocristais são o crescimento BRIDGEMAN e o puxamento CZOCHRALSKI (10).

O primeiro consiste em se fundir o material em um cadinho horizontal ou vertical e provocar a sua solidificação a partir de uma semente, por meio da passagem lenta do cadinho, da região quente para a região fria do forno, conforme ilustra o esquema da fig. 1.1.n. O segundo método é mais sofisticado e usado para o silício. Consiste em se colocar o material fundido num cadinho e puxar lentamente a semente para a região fria do forno, juntamente com um movimento de rotação desta. Nestas condições o monocristal cresce na interface entre a semente e a superfície livre do banho fundido, conforme ilustra a fig. 1.1.o.

1.1.5. Aspectos econômicos e estratégicos dos MGE

Como foi observado no item 1.1.a o custo do material de alta pureza chega a ser várias vezes maior que do material comercial. Para o silício, o semiconductor mais importante, 1 kg de silício monocristalino de grau eletrônico importado custa o equivalente a 1 tonelada de silício metalúrgico produzido no país. O Brasil produz anualmente cerca de 2×10^4 t/ano de silício metalúrgico e apresenta uma produção nula de silício de grau eletrônico, embora seja um importante consumidor de componentes e dispositivos eletrônicos. (Em 1977 o Brasil importou 38 milhões de dólares em insumos básicos para a fabricação de componentes eletrônicos).

Ao lado de sua importância econômica, os MGE apresentam características de cunho estratégico, quais sejam;

são materiais de alta densidade tecnológica, portanto de difícil implantação industrial a curto prazo,

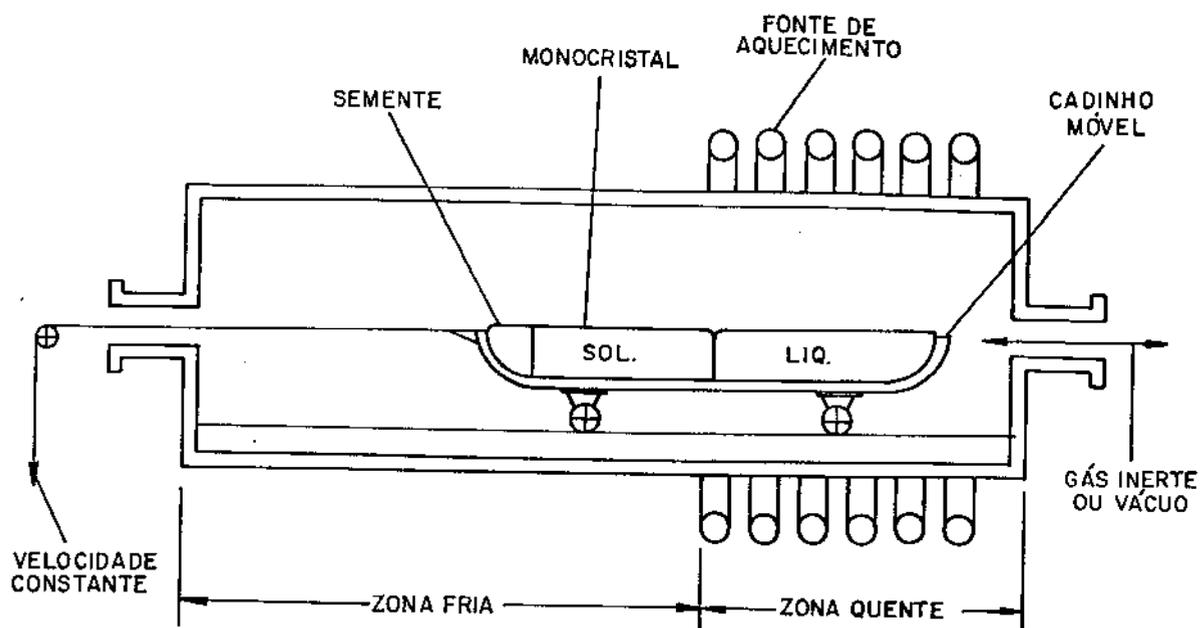


Fig. 1.1.n.- Esquema do método BRIDGEMAN para crescimento de monocristais.

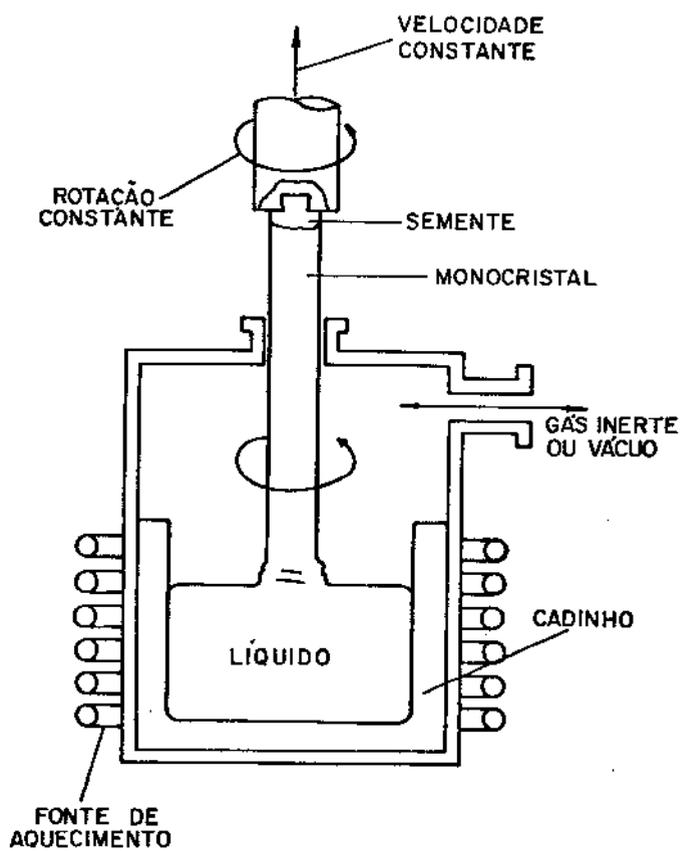


Fig. 1.1.o. Esquema do método CZOCHRALSKI para puxamento de monocristais.

* são materiais produzidos em pequenos lotes se comparados aos materiais convencionais, portanto de fácil estocagem e movimentação.

Tais características permitem aos países produtores e exportadores dos MGE um controle estreito de fornecimento e um condicionamento setorial aos seus interesses econômicos e/ou estratégicos. Neste particular cabe lembrar aqui a situação delicada em que se encontram os países em desenvolvimento, como o Brasil, os quais baseiam importantes setores de seu desenvolvimento no uso de sistemas e equipamentos eletrônicos que formam a copa de uma árvore tecnológica, cujas raízes são constituídas pelos MGE, sobre os quais o país não tem domínio tecnológico (fig. 1.1.p).

1.2. SELEÇÃO DO METAL A SER PURIFICADO

Como este trabalho visa o desenvolvimento de uma tecnologia para purificação de metais de baixo ponto de fusão ($< 700^{\circ}\text{C}$), o estanho foi o elemento escolhido pela sua crescente aplicação na indústria eletrônica e por ser um material produzido no Brasil com pureza comercial. O Brasil é o 7º país do mundo em reserva de caseterita (10^5 t de SnO_2), produzindo e exportando estanho com pureza comercial mas tendo uma produção nula de estanho ultra puro.

O estanho ultra puro possui várias aplicações no campo da eletrônica, tais como;

- * fabricação de filmes finos
- * fabricação de ligas supercondutoras como o Nb_3Sn , que é atualmente a liga mais importante no campo da supercondução (ver item 5.1)
- * soldagem de terminais em microcircuitos. Embora essa utilização seja ainda hoje muito restrita, espera-se que no futuro a utilização de estanho ultra puro para soldagem de terminais em microcircuitos seja economicamente viável em produções de larga escala. Atualmente o SnTe é usado na soldagem do composto semicondutor PbTe (11)
- * fabricação de compostos semicondutores. Embora uma das formas alotrópicas do estanho, o estanho α ou cinza (estável em temperaturas menores que $13,2^{\circ}\text{C}$), seja semicondutora, ela não é usada como tal. Porém alguns compostos semicondutores de Sn tem aplicações práticas conforme mostra a tabela 1.2.a.

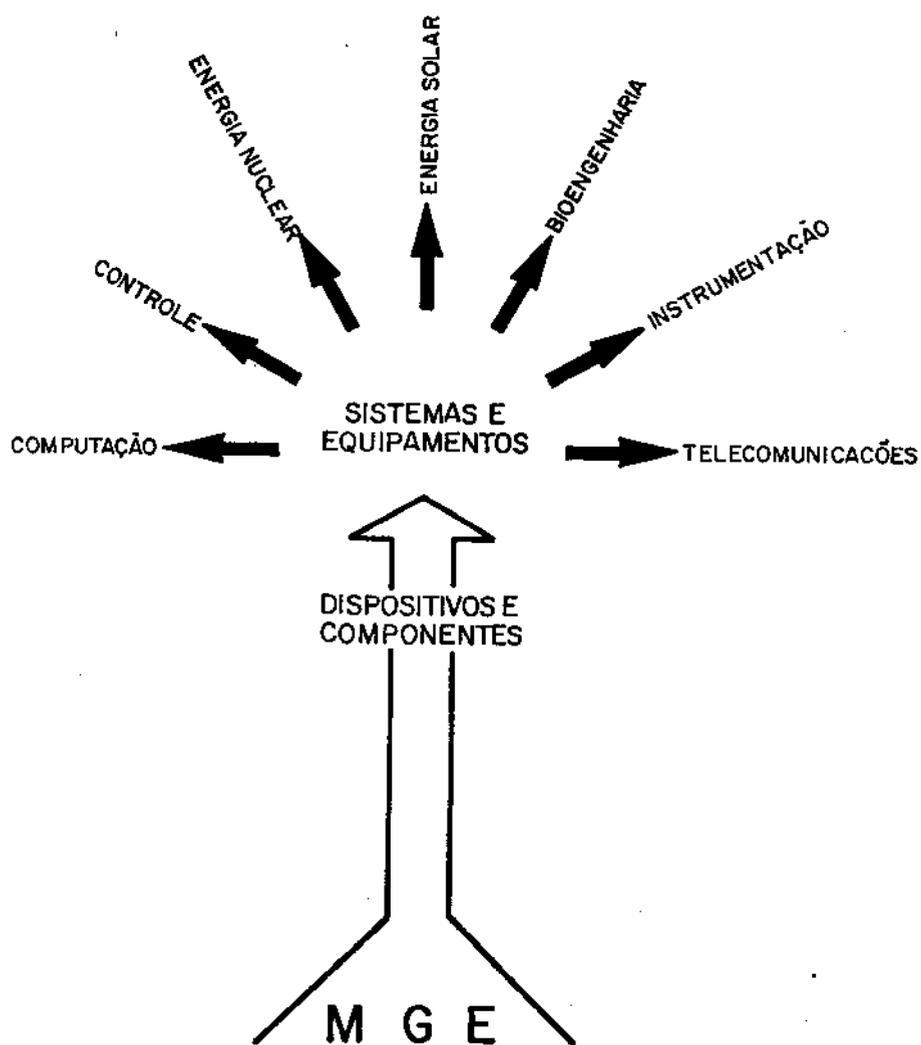


Fig.1.11.p. Árvore tecnológica dos MGE.

* dopagem do GaAs

* no estado líquido o estanho é utilizado como solvente para a fabricação do composto semiconductor CdSe.

SUBSTÂNCIA	P.F. (°C)	DESCONTINUIDADE DE ENERGIA (ENERGY GAP) 25°C (eV)	MOBILIDADE A 25°C cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	
			elétrons	buracos
α - Sn	230	0,08	2500	2400
ZnSnP ₂	-	2,10	-	-
ZnSnAs ₂	777	0,70	-	-
CdSnP ₂	-	1,50	-	-
CdSnAs ₂	607	0,26	22000	250
SnSe	860	-	-	-
SnTe	807	0,50	-	-
Mg ₂ Sn	-	0,21	320	260
Si*	1412	1,11	1900	500

o silício foi colocado para efeito comparativo.

Tabela 1.2.a-Compostos semicondutores do estanho.

1.3. OBJETIVOS DESTA TRABALHO

Este trabalho visa o desenvolvimento de uma infra-estrutura básica para a ultra-purificação de metais de baixo ponto de fusão, utilizando o máximo possível de recursos nacionais. Para tanto, dimensionou-se os seguintes objetivos;

- Construção de um forno de fusão zonal horizontal com aquecimento resistivo.
- Construção de um forno para fusão a vácuo.
- Estudo e construção de um sistema para o controle de temperatura dos fornos.
- Projeto de um sistema para o controle do tamanho de zona.

- e) Utilização dos fornos construídos para a purificação do estanho comercial.
- f) Análise da eficiência dos métodos empregados na caracterização de metais ultra puros.
- g) Estudo da correlação entre os resultados obtidos pelos vários métodos de análise utilizados na caracterização do estanho purificado obtido.

CAPÍTULO 2

PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO APLICADOS À PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL

INTRODUÇÃO

O primeiro trabalho sobre fusão zonal foi publicado por WILLIAN G. PFANN (12) em 1952, sendo esta técnica, primeiramente, aplicada a alguns metais e semicondutores e depois com o passar dos anos, estendida a compostos orgânicos e inorgânicos.

O termo "fusão zonal" denota uma família de métodos para controlar a distribuição de um soluto (impureza) num material cristalino. A técnica consiste em se produzir uma pequena zona líquida num material, e movimentá-la, lentamente, ao longo deste, produzindo uma redistribuição do soluto no material.

A técnica de fusão zonal pode ser aplicada para:

- * Purificação de materiais (ZONE REFINING), que será o objetivo do trabalho.
- * Homogenização da distribuição do soluto (ZONE LEVENING).
- * Crescimento de monocristais. Geralmente utiliza-se da fusão zonal associada a outra técnica.
- * Fabricação de junções P-N, N-P-N, etc, em dispositivos semicondutores.

Sendo a fusão zonal uma das aplicações de solidificação controlada, desenvolveremos aqui, os aspectos gerais de solidificação, para depois particularizarmos as equações do processo de fusão zonal.

2.1. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO NO EQUILÍBRIO (K_0)

Seja uma liga binária, cujo diagrama de fase é mostrado nas figuras 2.1.a e 2.1.b.

Defini-se como coeficiente de distribuição no equilíbrio (K_0), a uma temperatura T_j , a relação entre a concentração indicada

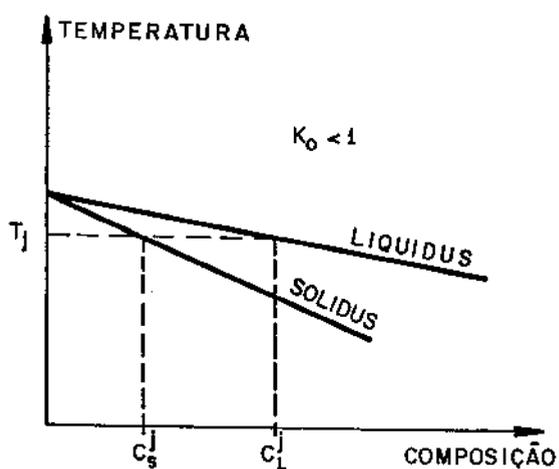


Fig. 2.1.a. Diagrama de fase binário com coeficiente de distribuição no equilíbrio menor que 1.

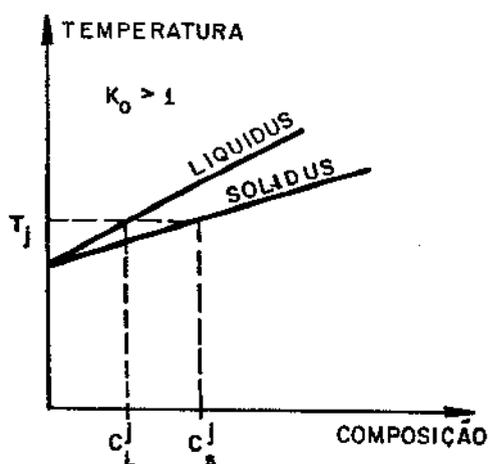


Fig. 2.1.b. Diagrama de fase binário com coeficiente de distribuição no equilíbrio maior que 1.

pela linha SOLIDUS (C_S^j) e a concentração indicada pela linha LIQUIDUS (C_L^j), naquela temperatura.

$$(K_o)_{T_j} = \frac{C_S^j}{C_L^j} \quad (2.1.1)$$

Geralmente na dedução de equações matemáticas para solidificação, K_o é assumido constante, o que só é válido para pequenas regiões, onde as curvas solidus e liquidus podem ser consideradas como retas.

A menos que seja expresso o contrário, estarei sempre me referindo a $K_o < 1$.

2.2. SOLIDIFICAÇÃO NORMAL (13)

Solidificação normal é o termo usado para descrever uma solidificação em que o lingote é fundido inteiramente, e solidificado com uma interface plana em toda sua extensão.

O equacionamento será sempre feito com as seguintes condições:

- * K_o suposto constante
- * não ocorre formação de precipitado de 2ª fase. O perfil de distribuição do soluto será, então, função do:
 - ** movimento do soluto no sólido (difusão)
 - ** movimento do soluto no líquido (difusão + convecção)
- * velocidade de solidificação é constante.

2.2.1. Solidificação em condições de equilíbrio

Neste modelo supõe-se uma solidificação bem lenta, o suficiente para haver completa difusão do soluto no estado sólido e líquido.

Seja uma liga de composição C_o , onde ocorre uma solidificação normal, conforme é ilustrado na sequências de figuras 2.2.a a 2.2.d.

Segundo seu diagrama de equilíbrio o primeiro sólido a

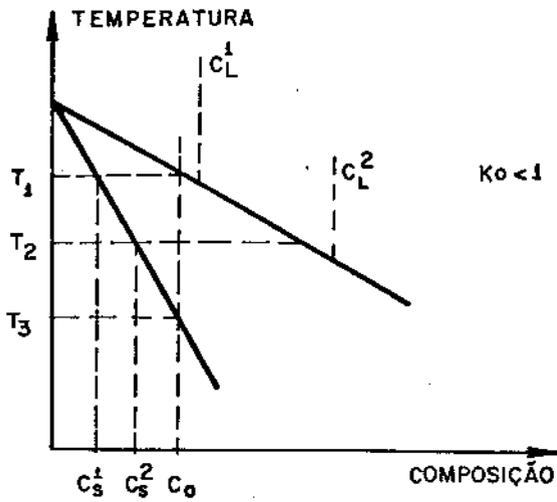


Fig. 2.2.a. Diagrama de fase.

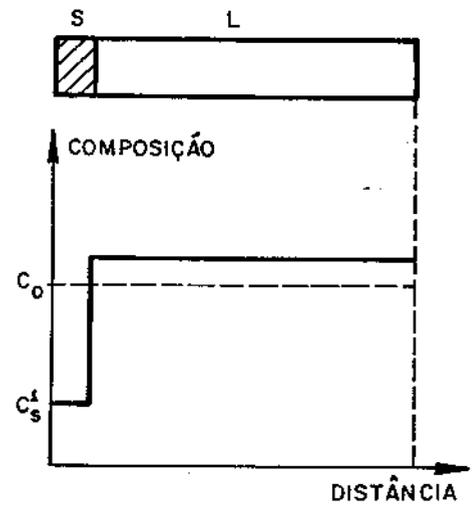


Fig. 2.2.b. Início da solidificação

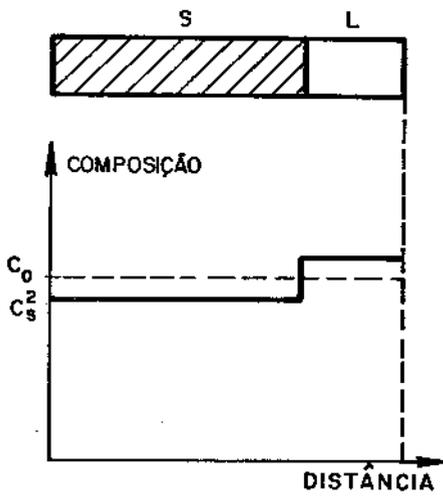


Fig. 2.2.c. Solidificação na temperatura T_2

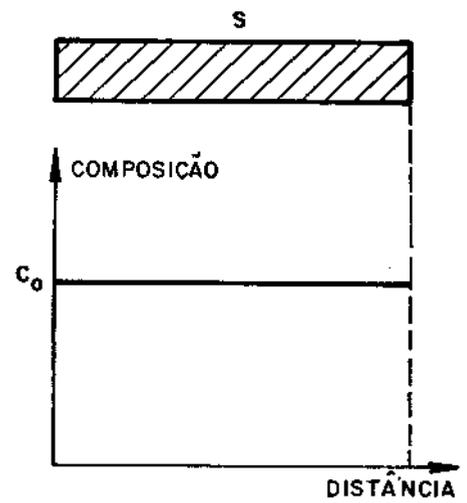


Fig. 2.2.d. Depois de solidificada.

REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO NUMA SOLIDIFICAÇÃO NORMAL EM CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO, PARA UMA LIGA DE COMPOSIÇÃO C_0 .

se formar terá composição $K_0 C_0 = C_S^1$, menor que a composição inicial do líquido, C_0 . O soluto rejeitado irá enriquecer o líquido cuja composição passa a ser $C_L^1 > C_0$.

O próximo sólido a formar-se a partir do líquido com composição C_L^1 terá composição maior que C_S^1 , porém como a velocidade de solidificação é muito baixa, há tempo para haver uma redistribuição de soluto no sólido por difusão.

Isso leva o primeiro sólido formado a enriquecer-se, ficando agora toda a massa sólida com uma composição C_S^2 , e assim sucessivamente. Após o término da solidificação toda a barra terá composição C_0 .

Como há tempo para ocorrer completa difusão no estado sólido e líquido, a concentração de soluto numa determinada temperatura é constante em todo o sólido formado (C_S), como também no líquido (C_L), então podemos escrever:

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0 \quad (2.2.1)$$

onde f_S = fração em peso do sólido = $\frac{\text{peso sólido}}{\text{peso total}}$

f_L = fração em peso do líquido = $\frac{\text{peso líquido}}{\text{peso total}}$

sendo que $f_S + f_L = 1$, equação conhecida como "Regra da Balança para Equilíbrio".

2.2.2. Solidificação em condições de não equilíbrio

O que ocorre para este modelo é que a velocidade de solidificação é muito maior que a velocidade de difusão dos átomos no estado sólido, então a redistribuição do soluto por este mecanismo é considerada desprezível.

O mecanismo de transporte de soluto no estado líquido será por convecção e/ou difusão.

Estudando uma solidificação normal, vemos que o soluto rejeitado pelo sólido formado (supondo $K_0 < 1$) irá acumular-se no líquido, conforme ilustra a fig. 2.2.e.

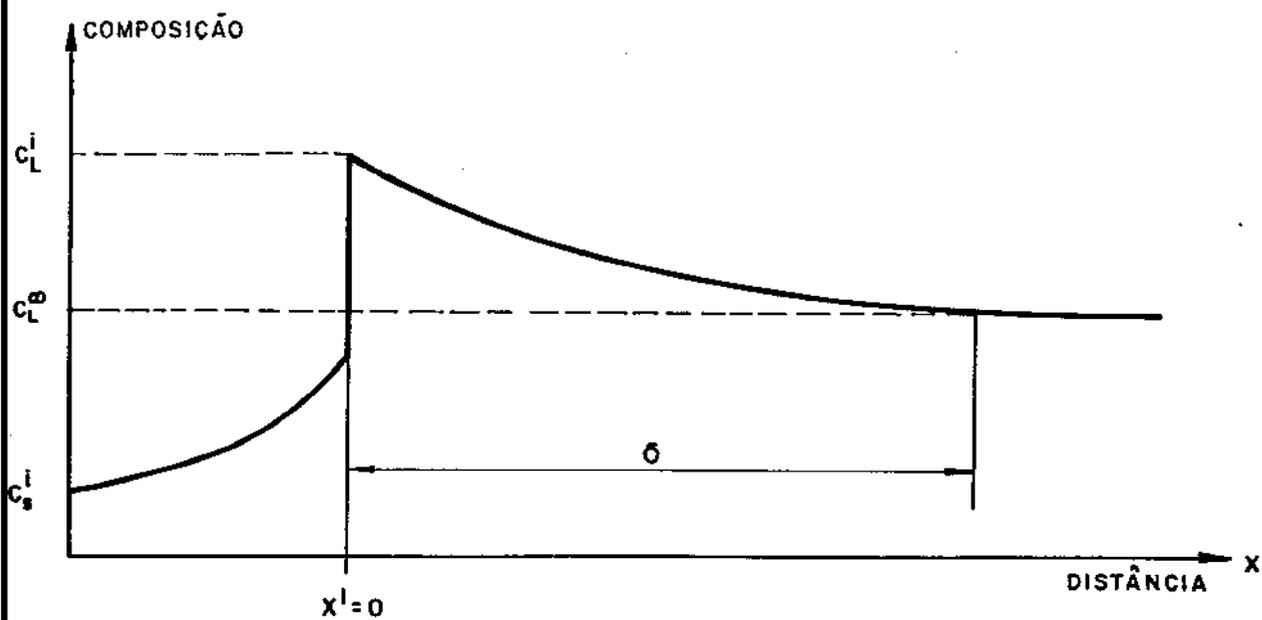
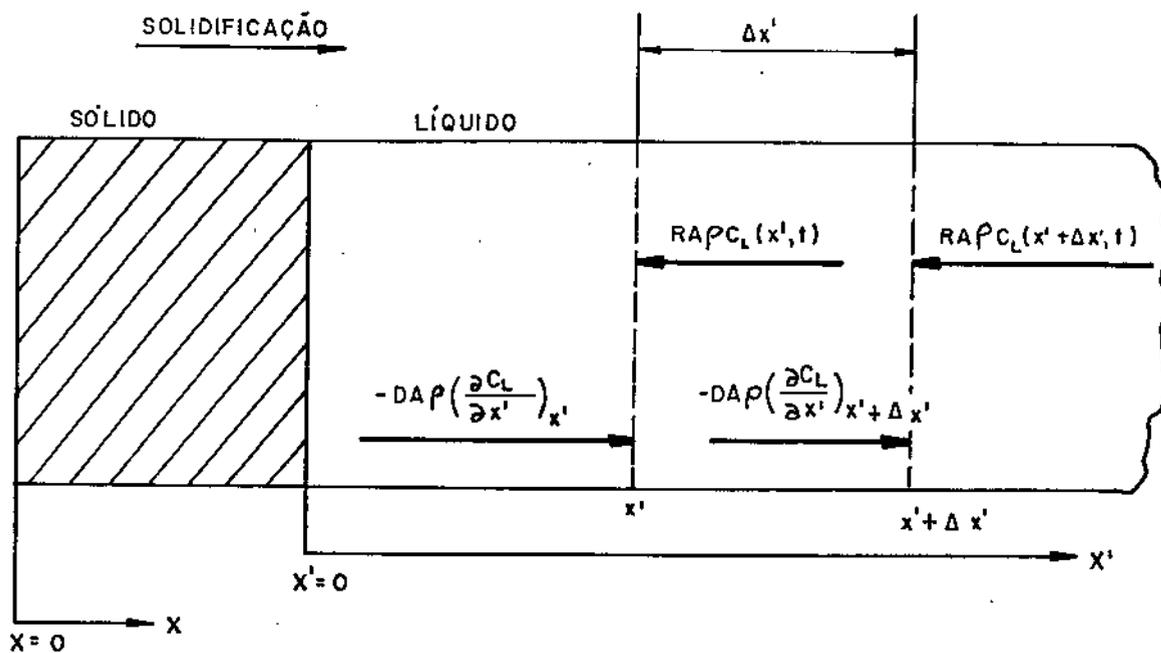


Fig. 2.2.e. Fluxo de massa numa região da líquida de um lingote em solidificação normal.

δ é chamada de espessura da camada de difusão, ou seja é definida como a região onde só há transporte de massa por difusão e não por convecção. A concentração de soluto no sólido e no líquido da interface são denominados, respectivamente, de C_S^i e C_L^i . A concentração de soluto na massa líquida, ou seja numa região bem distante da interface é denominada C_L^∞ .

Devido a esse enriquecimento do líquido próximo a interface, a concentração do sólido formado não será mais relacionada com a concentração do líquido por $C_S^i = K_0 C_L^\infty$, mas sim através de uma nova constante de proporcionalidade denominada coeficiente de distribuição de soluto (K) e definida como

$$K = \frac{C_S^i}{C_L^\infty}$$

Para se calcular o coeficiente de distribuição efetivo (K) serão usadas as equações de transporte de soluto por difusão e por convecção (14).

Suponhamos um lingote em solidificação normal com as seguintes condições:

- * interface plana de solidificação
- * seção transversal (A) constante
- * igual densidade no sólido e no líquido

Seja:

R=velocidade de solidificação

D_L =coeficiente de difusão do soluto no líquido

ρ =densidade

$C_L(x',t)$ - concentração de soluto no ponto x' e no tempo t

x' - distância entre a interface de solidificação e um ponto dentro do líquido

x - distância entre o início do lingote e um ponto qualquer deste.

Fazendo-se o balanço de massa numa pequena região do líquido (fig. 2.2.e), teremos:

taxa de soluto acumulada = diferença entre os fluxos de difusão na região $\Delta x'$ + diferença entre os fluxos de convecção na mesma região.

O fluxo de convecção é $RA \rho C_L$. Usando os parâmetros dimensionais $[M,L,T]$ teremos;

$$R = \frac{L}{T}, \quad A = L^2, \quad \rho = \frac{M}{L^3}, \quad C = |1|$$

Logo

$$RA \rho C_L = \frac{M}{T}$$

ou seja fluxo de massa.

O fluxo por difusão é

$$J = - D_L \rho A \frac{\partial C_L}{\partial x'}$$

onde

$$D_L = \frac{L^2}{T}$$

Logo

$$J = \frac{M}{T}$$

ou seja fluxo de massa.

Equacionando o balanço de massa na região entre x' e $x' + \Delta x'$, para um intervalo de tempo Δt teremos:

$$D_L \rho \left[\left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'+\Delta x'} - \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right] \Delta t +$$

$$+ RA \rho \left[(C_L)_{x'+\Delta x'} - (C_L)_{x'} \right] \Delta t = A \rho \Delta C_L \Delta x'$$

onde ΔC_L é a variação na concentração de soluto na região $\Delta x'$ e

$$A \rho \Delta C_L \Delta x' = \left| L^2 \right| \left| -\frac{M}{L^3} \right| \left| L \right| = M$$

ou seja, é a massa acumulada na região. $\Delta x'$

Dividindo a equação acima por $A \rho \Delta t \Delta x'$, teremos

$$\frac{D_L \left[\left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'+\Delta x'} - \left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'} \right]}{\Delta x'} + R \frac{[(C_L)_{x'+\Delta x'} - (C_L)_{x'}]}{\Delta x'} = \frac{\Delta C_L}{\Delta t}$$

Passando da forma incremental para a forma diferencial

$$D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} \right) + R \frac{\partial C_L}{\partial x'} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (2.2.2)$$

Supondo regime estacionário, ou seja, a concentração do líquido não varia com o tempo, temos:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = 0$$

e a equação 2.2.2 torna-se

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + R \frac{dC_L}{dx'} = 0 \quad (2.2.3)$$

sendo que a concentração de soluto no líquido passa a ser função apenas da posição, $C_L(x')$.

O equacionamento para a interface de solidificação (fig

2.2.f) supondo estado estacionário e não haver difusão no sólido, ($J_s = 0$), resulta em:

$$-D_L A \rho \left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} = RA \rho (C_L^i - C_S^i)$$

onde C_L^i e C_S^i referem-se a concentração de soluto no líquido e no sólido da interface de solidificação ($x'=0$)

$$\left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} = - \frac{R}{D_L} [C_L^i - C_S^i] \quad (2.2.4)$$

Usando as equações 2.2.3 e 2.2.4, denominando $C_L(0) = C_L^i$, $C_L(\delta) = C_L^\infty$, e sabendo-se que

$$C_L^i = \frac{C_S^i}{K_0}$$

BURTON, PRIM e SLICHTER (15) calcularam o coeficiente de distribuição que demonstrou ser igual a

$$K = K_0 \left(\frac{1}{K_0 + (1-K_0) e^{-\frac{R\delta}{D_L}}} \right)$$

sendo que quando

$$\frac{R\delta}{D_L} \rightarrow \infty, K \rightarrow 1 \quad \text{e} \quad \frac{R\delta}{D_L} \rightarrow 0, K \rightarrow K_0$$

logo temos que

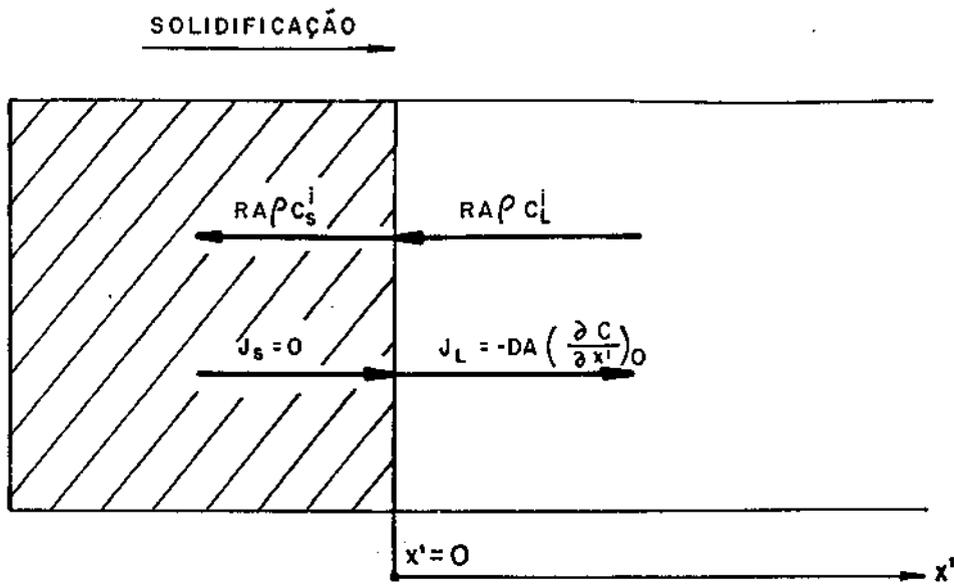


Fig. 2.2.f. Fluxo de massa na interface de solidificação supondo não haver difusão no estado sólido.

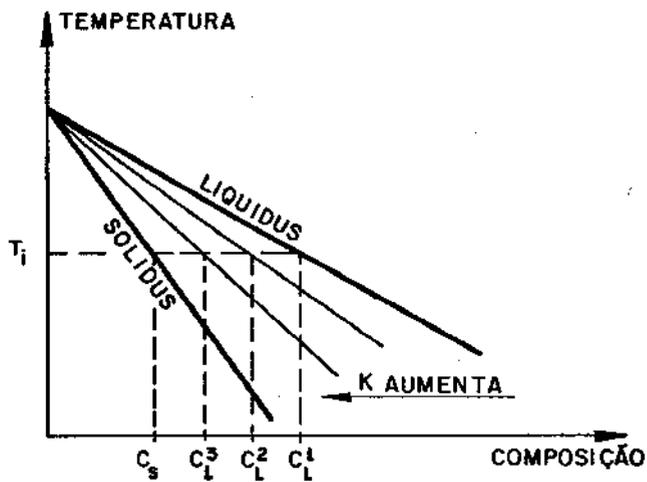


Fig. 2.2.g. Aumento do coeficiente de distribuição de soluto com a variação da inclinação da curva LIQUIDUS.

$$K \in [K_0, 1]$$

Isto já era de se esperar pois como a concentração do sólido formado C_S^i depende da concentração do líquido na interface, se esta for aumentada K terá que ser maior que K_0 (supondo $K_0 < 1$), para que a igualdade $C_S^i = K C_L^\infty$ seja válida.

Na realidade é como se a linha LIQUIDUS se aproximasse da linha SOLIDUS a medida que o líquido da interface vai se enriquecendo conforme ilustra a fig. 2.2.g.

Como

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L^1} \quad \text{e} \quad K = \frac{C_S}{C_L^i}$$

a medida que a concentração do líquido na interface aproxima-se da concentração do sólido da interface K tende a 1. Deste modo vemos que K varia entre K_0 (quando $C_L^i = C_L^1$) e 1 (quando $C_L^i = C_S^i$).

Estudaremos a seguir as três situações possíveis de ocorrer para os diversos valores de K (supondo $K_0 < 1$).

- 1) $K \approx K_0$
- 2) $K \approx 1$
- 3) $K_0 < K < 1$

2.2.2.1. $K \approx K_0$

Vimos que $K \approx K_0$ quando $\frac{R\delta}{D_L} \approx 0$.

Para que isso ocorra, deveremos ter:

- a) baixa velocidade de solidificação (R), em relação à velocidade de difusão no líquido, porém sendo maior que a velocidade de difusão no sólido ($V_S \ll R \ll V_L$), onde V_S , V_L são as velocidades de difusão do soluto no sólido e no líquido, e/ou
- b) pequena espessura da camada de difusão. Isto pode ser feito aumentando-se a agitação na massa líquida, de modo a deixar míni-

ma a camada onde s \bar{o} ocorre transporte de massa por difus \bar{a} o (δ)

Assumi-se que:

- * K \bar{e} constante
- * massa l \bar{i} quida tem composi \bar{c} ao homog \bar{e} nea

Fazendo um balan \bar{c} o de massa para uma regi \bar{a} o solidifica da de um lingote com se \bar{c} ao uniforme teremos; (fig. 2.2.h)

$$\underbrace{d(\rho_s f_s) (C_L - C_s^i)}_{\text{soluto rejeitado durante solidifica \bar{c} ao de } df_s} = \underbrace{\rho_L (1-f_s) dC_L}_{\text{aumento de } dC_L \text{ de soluto na massa l \bar{i} quida}}$$

sendo

$$f_s = \frac{x_s}{L} \quad f_L = \frac{x_L}{L} = 1-f_s \quad \text{e} \quad d(\rho_s f_s) = \rho_s df_s$$

temos que

$$\frac{\rho_s}{\rho_L} \int_0^{f_s} \frac{df_s}{1-f_s} = \int_{C_o}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L - C_s^i} = \int_{C_o}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L (K-1)}$$

onde $\left\{ \begin{array}{l} C_L = C_o \text{ no in \bar{i} cio da solidifica \bar{c} ao } (f_s = 0) \\ C_s^i = KC_L \end{array} \right.$

$$\frac{\rho_s}{\rho_L} (\ln(1-f_s) - \ln(1)) = \frac{1}{(K-1)} (\ln C_L - \ln C_o)$$

$$\ln(1-f_s) = \frac{1}{K-1} \ln \frac{C_L}{C_o}$$

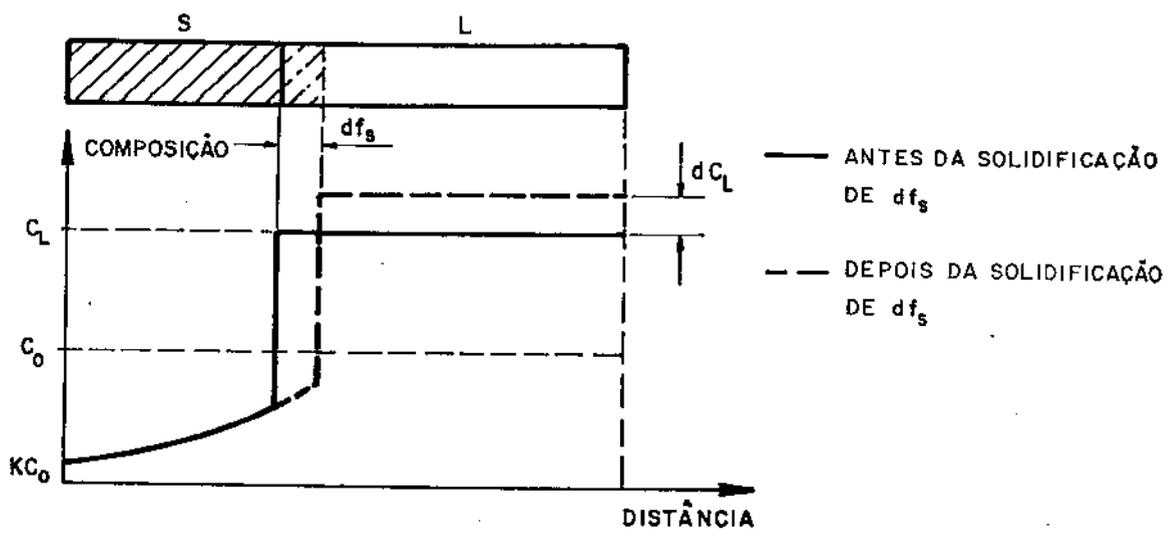


Fig. 2.2.h. Solidificação com difusão completa no estado líquido e sem difusão no estado sólido.

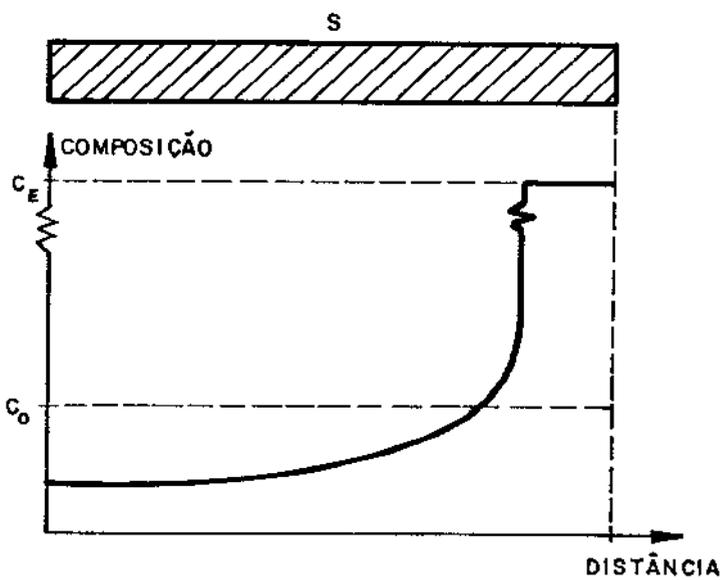


Fig. 2.2.i. O soluto rejeitado no líquido pode acumular-se até alcançar a composição de um eutético.

$$\frac{\rho_s}{\rho_L} (K-1) \ln(1-f_s) = \ln \frac{C_L}{C_o}$$

$$\frac{\rho_s}{\rho_L} \cdot \ln(1-f_s)^{K-1} = \ln \frac{C_L}{C_o}$$

$$C_L = C_o (1-f_s)^{(K-1)} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)$$

mas como

$$f_L = 1 - f_s$$

temos

$$C_L = C_o f_L^{(K-1)} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)$$

sabendo-se que

$$C_s^i = K C_L$$

temos que

$$C_s^i = K C_o f_L^{(K-1)} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)$$

ou

$$C_s(f_s) = K C_o (1 - f_s)^{(K-1)} \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right) \quad (2.2.5)$$

Se não houver variações de densidade entre o sólido e o líquido as equações tornam-se:

$$C_L(f_L) = C_o f_L^{K-1} \quad (2.2.6)$$

$$C_s (f_s) = K C_o (1-f_s)^{K-1} \quad (2.2.7)$$

Supondo que $K = K_o$ teremos

$$C_L (f_L) = C_o f_L^{(K_o-1)} \quad (2.2.8)$$

$$C_s (f_s) = K_o C_o (1-f_s)^{(K_o-1)} \quad (2.2.9)$$

Devido às restrições impostas em sua dedução, as equações acima não valem em toda extensão do lingote que está solidificando, pois no final deste a composição de uma fase eutética ou peritética pode ser alcançada, e a equação não é mais válida (fig. 2.2.i). Se o valor de K variar durante a solidificação, então teremos que calcular o perfil de composição usando a equação diferencial de balanço de massa e algum método numérico.

Curvas da concentração de soluto em função da posição no lingote foram calculadas a partir da equação 2.2.9 e são observadas na fig. 2.2.j.

2.2.2.2. $K \approx 1$

Este é o caso onde $\frac{R\delta}{D_L} \rightarrow \infty$, ou seja, procuramos aumentar ao máximo a espessura da camada de difusão, o que ocorrerá quando a agitação na massa líquida for nula. O transporte de soluto será só por difusão.

O primeiro sólido forma-se com composição $K_o C_o$, sendo que o soluto rejeitado irá enriquecer a camada de difusão. Se o lingote for suficientemente longo ocorrerá um estado estacionário, onde a parte solidificada terá composição C_o (fig. 2.2.k e 2.2.l).

No estado estacionário podemos descrever a composição do líquido em função da distância da interface sólido-líquido (x') utilizando a equação 2.2.3.

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + R \frac{d C_L}{dx'} = 0$$

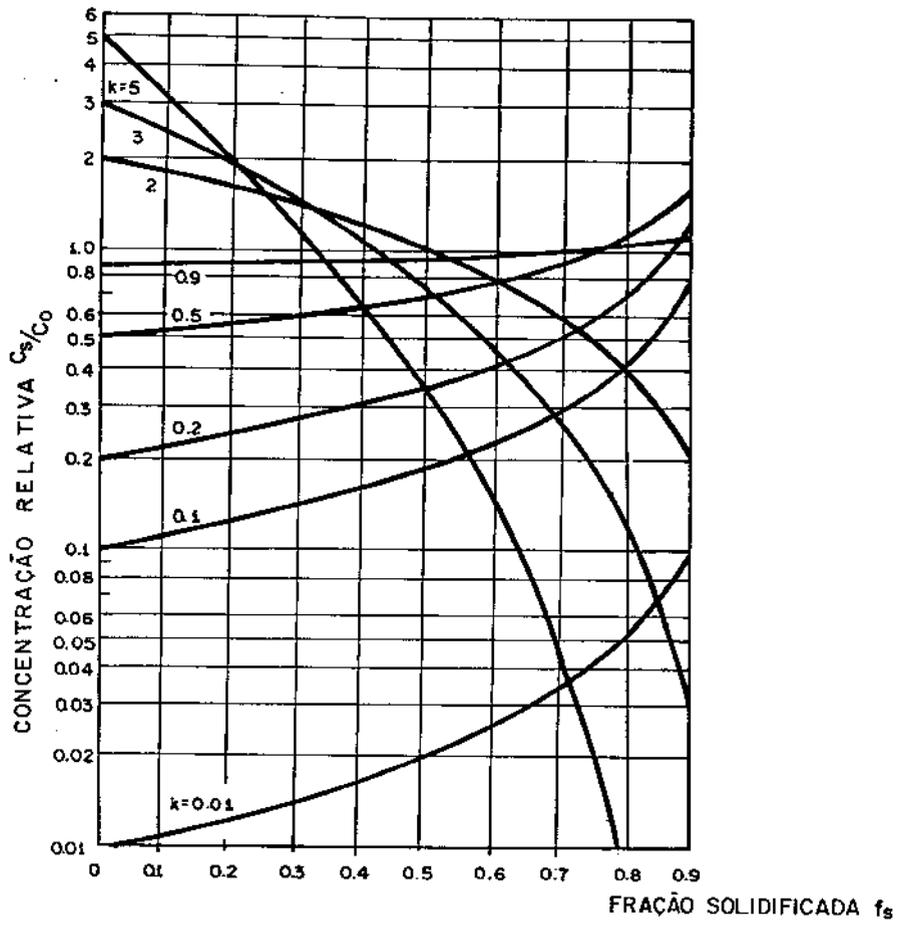


Fig. 2.2.j. Perfil de distribuição do soluto para solidificação normal com difusão no líquido completa e difusão no sólido desprezível ($K=K_0$).

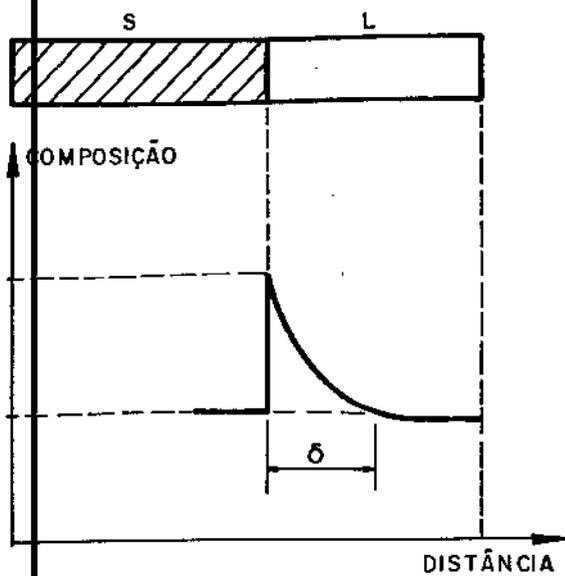


Fig. 2.2.k. Solidificação normal com transporte de soluto s̄o por difusão ($K=1$)

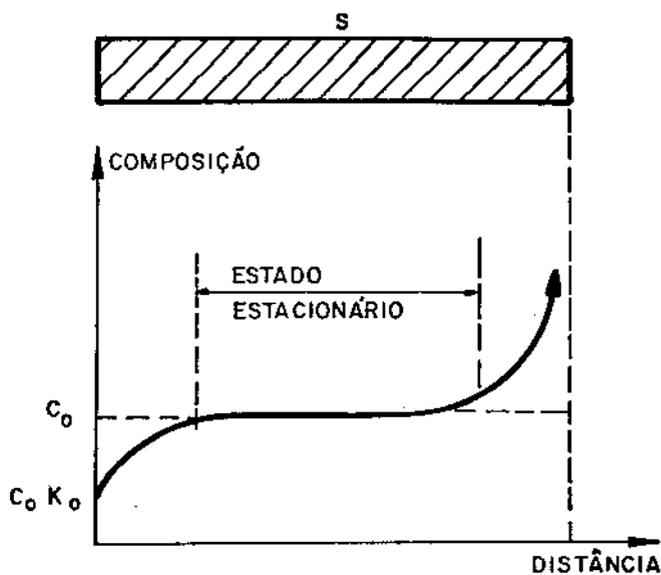


Fig. 2.2.l. Estado estacionário alcançado pela solidificação normal com transporte de soluto s̄o por difusão ($K \neq 1$).

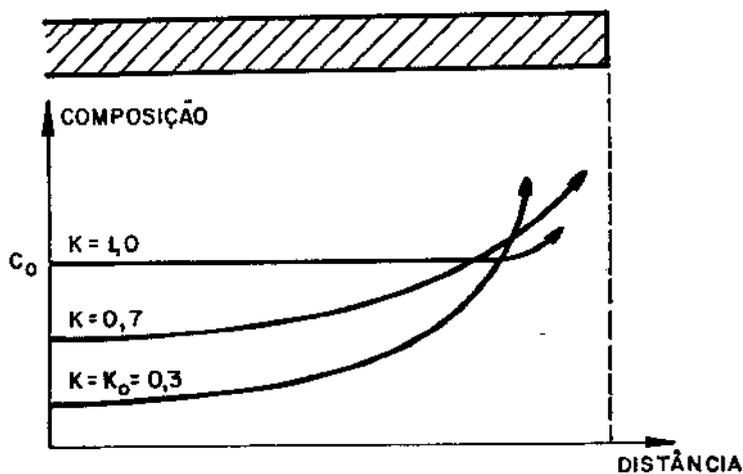


Fig. 2.2.m. Solidificação normal com difusão no líquido e sem difusão no sólido
 $K=K_0$ - agitação completa no líquido
 $K_0 < K < 1$ - agitação parcial no líquido
 $K \neq 1$ - agitação nula no líquido (transporte de soluto s̄o por difusão).

as condições de contorno:

$$C_L(0) = \frac{C_o}{K_o}, \quad \lim_{x' \rightarrow \infty} C_L(x') = C_o,$$

$$\left(\frac{d C_L}{dx'} \right)_{x'=0} = \frac{-R}{D_L} C_L^i (1-K_o),$$

onde

$$C_L^i = \frac{C_o}{K_o}$$

A solução deste sistema resulta em:

$$C_L(x') = C_o \left(1 + \frac{(1-K_o)}{K_o} e^{-\frac{R x'}{D_L}} \right) \quad (2.2.10)$$

$$C_L(\delta) = C_o \left(1 + \frac{(1-K_o)}{K_o} e^{-\frac{R \delta}{D_L}} \right) = \frac{1}{K_o} (K_o + (1-K_o) e^{-\frac{R \delta}{D_L}})$$

$$= \frac{1}{K}$$

logo

$$C_L(\delta) = \frac{C_o}{K} \quad \text{onde } K = K \text{ efetivo}$$

que era de se esperar, pois

$$K = \frac{C_s^i}{C_L^\infty}$$

e como

$$C_s^i = C_o$$

temos que

$$K = \frac{C_o}{C_L^\infty}$$

Se ainda supormos que

$$C_L(\delta) = C_L^\infty = C_o$$

teremos

$$K = 1$$

A equação 2.2.10 foi a obtida por TILLER, JACKSON, - RUTTER e CHALMERS (16) e é praticamente a mesma obtida por BURTON, PRIM e SLICHTER, quando eles calcularam o coeficiente de distribuição efetivo, com a diferença que os primeiros aplicaram as condições de contorno

$$C_L(0) = \frac{C_o}{K_o}, \quad C_L(\delta) = C_o$$

e os outros

$$C_L(0) = C_L^i, \quad C_L^\infty \text{ ou } \neq \text{ de } C_o$$

2.2.2.3. $K_o < K < 1$

Para valores intermediários de K entre K_o e 1 pode-se estimar a distribuição do soluto ao longo do lingote solidificado usando as equações deduzidas anteriormente.

Se K aproxima-se de K_0 usa-se a equação 2.2.9 e se K aproxima-se de 1 usa-se a equação 2.2.10.

Na fig. 2.2.m vê-se a distribuição de soluto no líquido variando a convecção.

- a) convecção forte $K \approx K_0 = 0,3$
- b) convecção média $K = 0,7$
- c) sem convecção $K \approx 1$ (transporte só por difusão)

Nestas curvas, a parte transitória inicial foi omitida.

2.3. TEORIA DA FUSÃO ZONAL (17) (18)

São apresentados os cálculos desenvolvidos para a determinação da redistribuição de soluto num lingote utilizando-se da técnica de fusão zonal.

2.3.1. Distribuição do soluto após a 1ª passada

Nas análises a serem efetuadas assumiremos:

- * tamanho da zona constante
- * seção constante do lingote
- * coeficiente de distribuição efetivo constante
- * composição inicial do sólido uniforme
- * densidade igual do sólido e do líquido

Suponha-se um lingote com composição homogênea C_0 .

Durante a 1ª passada da zona líquida teremos o seguinte balanço de massa para o elemento dx solidificado, conforme ilustra a fig. 2.3.a.

Denominando de ℓ o tamanho de zona, C_S^i a concentração de soluto no sólido da interface de solidificação e C_L a concentração de soluto na zona líquida teremos:

$$(C_0 - C_S^i) dx = \ell dC_L$$

mas como

$$C_S^i = K C_L$$

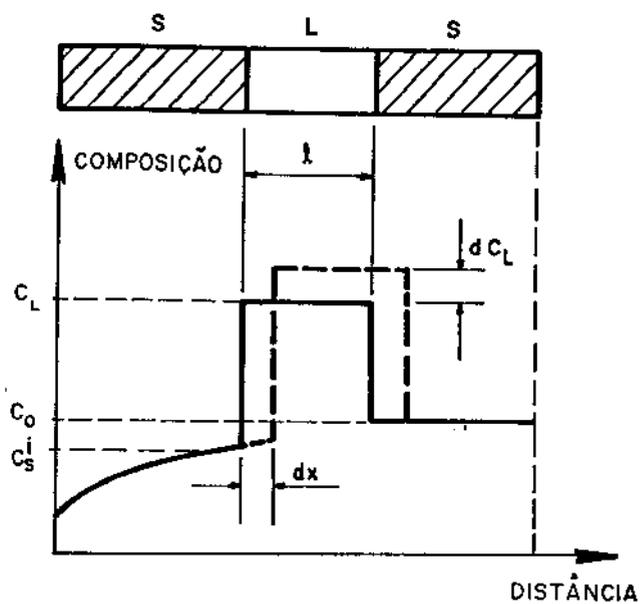


Fig. 2.3.a. Variação do perfil de concentração do soluto durante a 1ª passada. A linha tracejada indica o novo perfil quando a zona desloca-se de dx .

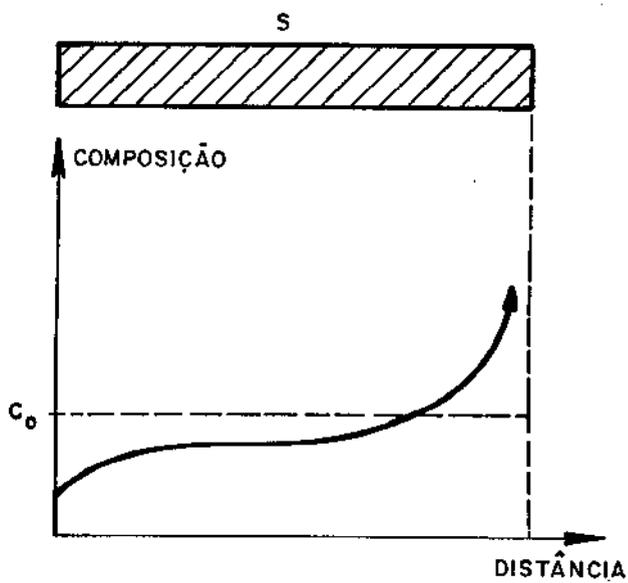


Fig. 2.3.b. Perfil da distribuição de soluto após a 1ª passada de fusão zonal.

temos

$$(C_o - KC_L) dx = \ell dC$$

chamando de

$$C_L(0) = C_o$$

teremos

$$\int_0^x \frac{dx}{\ell} = \frac{1}{-K} \int_{C_o}^{C_L} \frac{K d C_L}{(C_o - KC_L)}$$

$$C_L(x) = \frac{C_o}{K} \left[1 - (1-K) e^{\frac{-Kx}{\ell}} \right] \quad (2.3.1)$$

$$C_s(x) = C_o \left[1 - (1-K) e^{\frac{-Kx}{\ell}} \right] \quad (2.3.2)$$

este perfil é o mostrado na fig. 2.3.b.

Usando valores adimensionais, teremos:

$$X = \frac{x}{L} \quad Z = \frac{\ell}{L}$$

onde L = comprimento do lingote

$$C_s(X) = C_o \left[1 - (1-K) e^{\frac{-KX}{Z}} \right] \quad (2.3.3)$$

$$C_L(X) = \frac{C_o}{K} \left[1 - (1-K) e^{\frac{-KX}{Z}} \right] \quad (2.3.4)$$

Estas curvas são mostradas na fig. 2.3.c, para vários valores de K, onde a fração final do lingote é desprezada.

As equações 2.3.1 a 2.3.4 são válidas apenas até a z_0

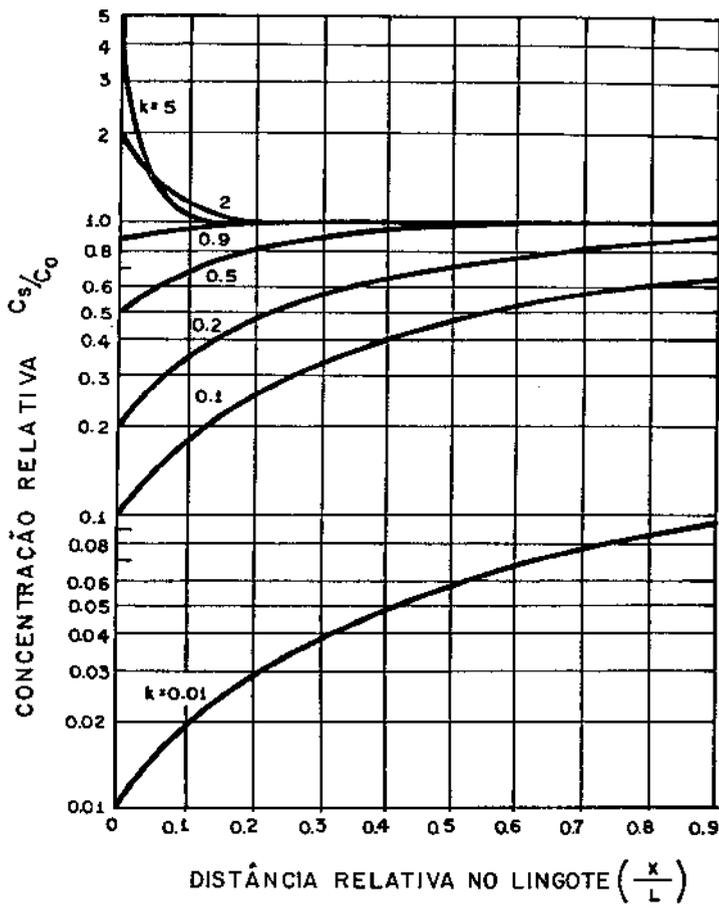


Fig. 2.3.c. Perfil de distribuição de soluto depois da 1ª passada de fusão zonal para vários valores de coeficiente de distribuição efetivo.

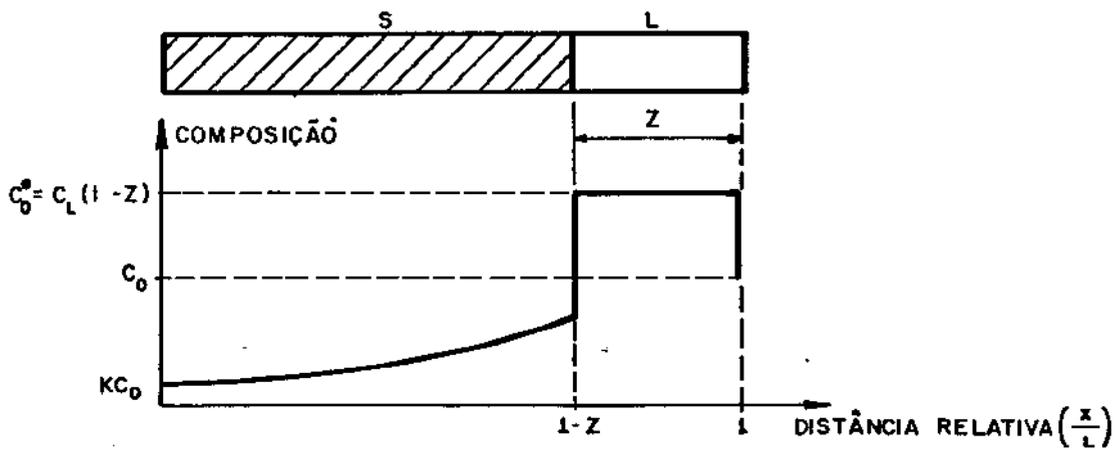


Fig. 2.3.d. Solidificação da região equivalente a última zona. Entre $1-Z$ e 1 ocorre uma solidificação normal.

na alcançar a extremidade do lingote, ou seja $0 < X < 1-Z$, pois no final haverá uma solidificação normal.

Como na região equivalente à última zona ($1-Z < X < 1$) ocorre uma solidificação normal (fig.2.3.d) o equacionamento será feito utilizando-se da equação 2.2.7

$$C_s(f_s) = KC_o(1-f_s)^{K-1}$$

substituindo f_s por X e chamando de C_o^* a composição inicial do líquido na última zona teremos

$$C_s(X) = C_o^*(1-X)^{K-1} \quad (1-Z < X < 1)$$

C_o^* pode ser calculado a partir da equação 2.3.4.

$$C_o^* = C_L(1-Z) = \frac{C_o}{K} \left[1 - (1-K)e^{-\frac{K(1-Z)}{Z}} \right]$$

ou

$$C_s(X) = C_o \left[1 - (1-K)e^{-\frac{K(1-Z)}{Z}} \right] \left[1-X \right]^{K-1} \quad (1-Z < X < 1)$$

2.3.2. Redistribuição do soluto com multipassadas

Comparando-se a distribuição do soluto numa solidificação normal e em uma fusão zonal com uma passada (fig. 2.3.e) vemos que a purificação por solidificação normal é mais eficaz.

Porém, se utilizarmos da solidificação normal para a purificação de um material, devemos cortar fora os últimos 10% do lingote solidificado e fazer novas solidificações, para cada vez conseguir um material mais puro. Depois de realizarmos esse proce-

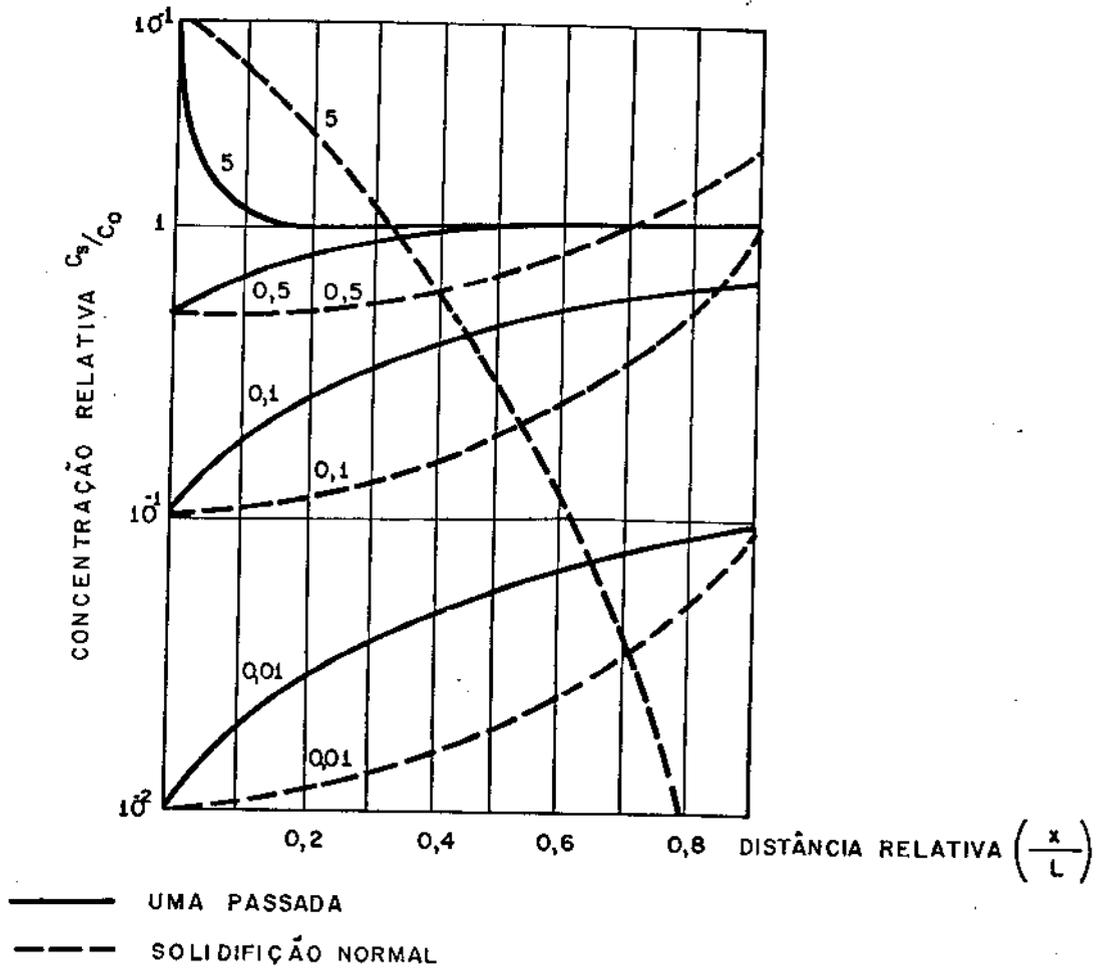


Fig. 2.3.e. Comparação entre a purificação obtida pela solidificação normal e pela fusão zonal com uma passada, para vários valores de coeficiente de distribuição efetivo.

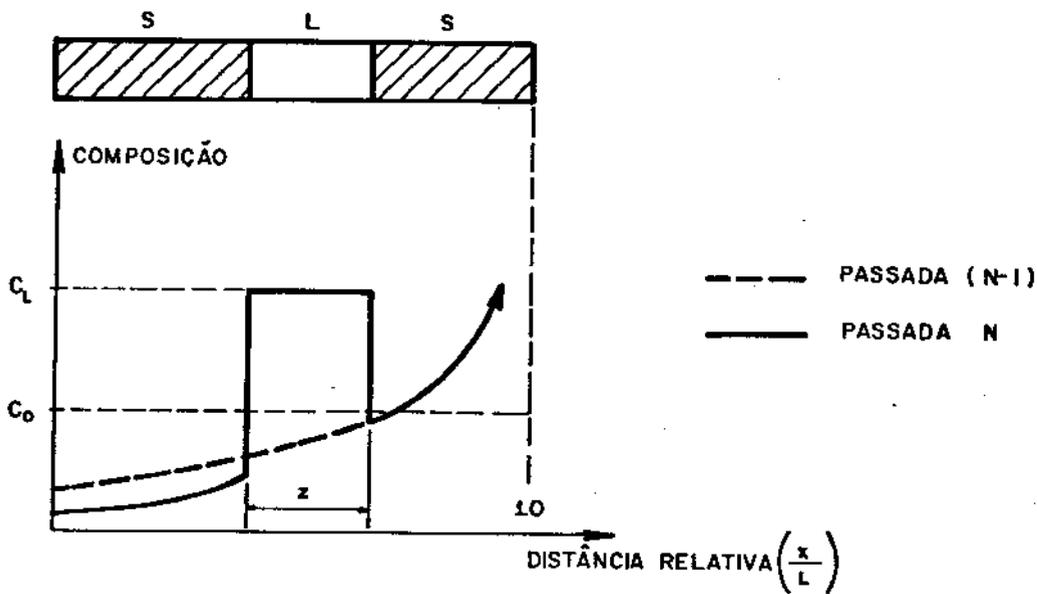


Fig. 2.3.f. Redistribuição de soluto na fusão zonal após várias passadas.

dimento por, digamos, 10 vezes, teríamos apenas 40% aproximadamente: do comprimento inicial do lingote.

Daí a vantagem do método de fusão zonal, que consiste em se fazer várias passadas de uma zona fundida num material, concentrando-se as impurezas em suas extremidades, sem precisar cortá-lo.

Existem vários métodos de se estimar a redistribuição de soluto em um lingote após multipassadas, e todos eles são computacionais.

A dificuldade em se equacionar essa redistribuição reside no fato de que a composição do sólido que se forma depende da redistribuição anterior. Para nossos cálculos utilizaremos de um método iterativo, cuja precisão é função do incremento DX utilizado (em geral, $DX < Z/5$). (18)

A redistribuição do soluto após N e N-1 passadas é mostrada na fig. 2.3.f.

Em nossos cálculos usaremos distância e comprimento de zona relativos

$$X = \frac{x}{L} \qquad Z = \frac{z}{L}$$

onde x é a distância do início do lingote a um ponto qualquer deste

z é o tamanho da zona

L é o comprimento do lingote

Dividiremos o cálculo em quatro etapas:

- 1) $X = 0$
- 2) $0 < X < 1 - Z$
- 3) $1 - Z < X < 1$
- 4) $X = 1$

A composição do sólido formado será a função de duas variáveis; o número de passadas (N) e a da posição no lingote (X)

Sendo este método desenvolvido para ser utilizado em computador, as letras empregadas são maiúsculas, o que às vezes pode causar uma certa confusão como no caso de incrementos DX em vez de dX.

1) $X = 0$

Divide-se a zona líquida (Z) em m segmentos de tamanho DX , conforme é observado na fig. 2.3.g.

A nova concentração do líquido será a média das concentrações do sólido que fundiu.

$$C_L(N, 0) = \frac{\sum_{i=0}^m C_S(N-1, i.DX)}{m + 1}$$

mas

$$m = \frac{Z}{DX}$$

$$C_L(N, 0) = \frac{\sum_{i=0}^m C_S(N-1, i.DX)}{\frac{Z}{DX} + 1} \quad (2.3.6)$$

A composição do sólido será

$$C_S(N, 0) = K C_L(N, 0)$$

$$C_S(N, 0) = K \left(\frac{DX}{Z+DX} \right) \sum_{i=0}^m C_S(N-1, i.DX) \quad (2.3.7)$$

2) $0 < X < 1-Z$

Fazendo-se o balanço de massa na zona líquida da fig.

2.3.h teremos:

$DX \cdot \Delta C$ = diferença de soluto entre o incremento DX - fundido e o DX solidificado.

$Z \cdot DC_L$ = aumento de soluto DC_L em toda a zona líquida Z .

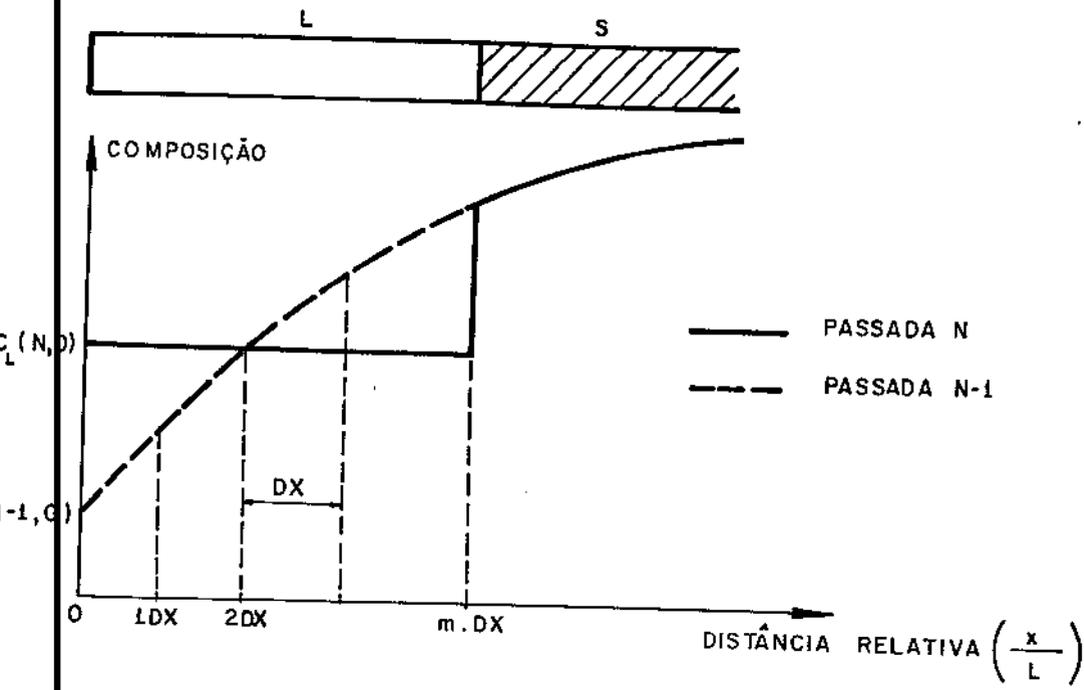


Fig. 2.3.g. Redistribuição de soluto por fusão zonal no início do lingote ($x=0$).

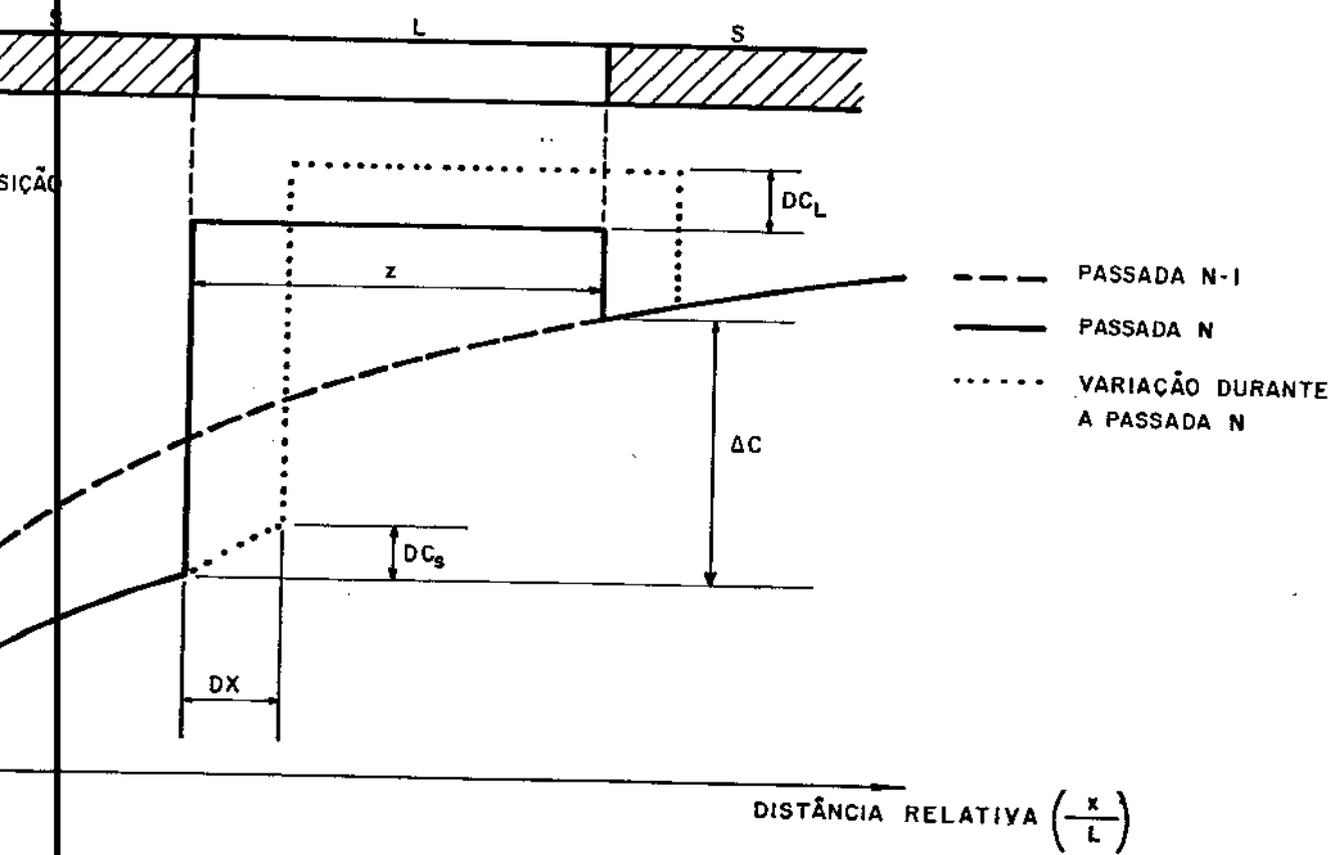


Fig. 2.3.h. Redistribuição do soluto por fusão zonal no meio do lingote $0 < x < 1-z$.

Como

$$Z \cdot DC_L = DX \cdot \Delta C \quad , \quad DC_S = K DC_L$$

$$\Delta C = C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX)$$

temos

$$DC_S = \left(\frac{K DX}{Z} \right) (\Delta C)$$

$$DC_S = \left(\frac{K DX}{Z} \right) [C(N-1, X-DX + Z) - C(N, X - DX)]$$

Sabendo que

$$C_S(N, X) = C_S(N, X-DX) + DC_S$$

Conclui-se que

$$C_S(N, X) = C_S(N, X-DX) + \frac{K DX}{Z} [C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX)]$$

(2.3.8)

válida para $0 < X < 1-Z$

3) $1-Z < X < 1$

Na última zona, a distribuição de soluto segue as equações da solidificação normal. Pela fig. 2.3.i vemos que o balanço de massa resulta em:

$$DX \cdot \Delta C = (1 - X) DC_L$$

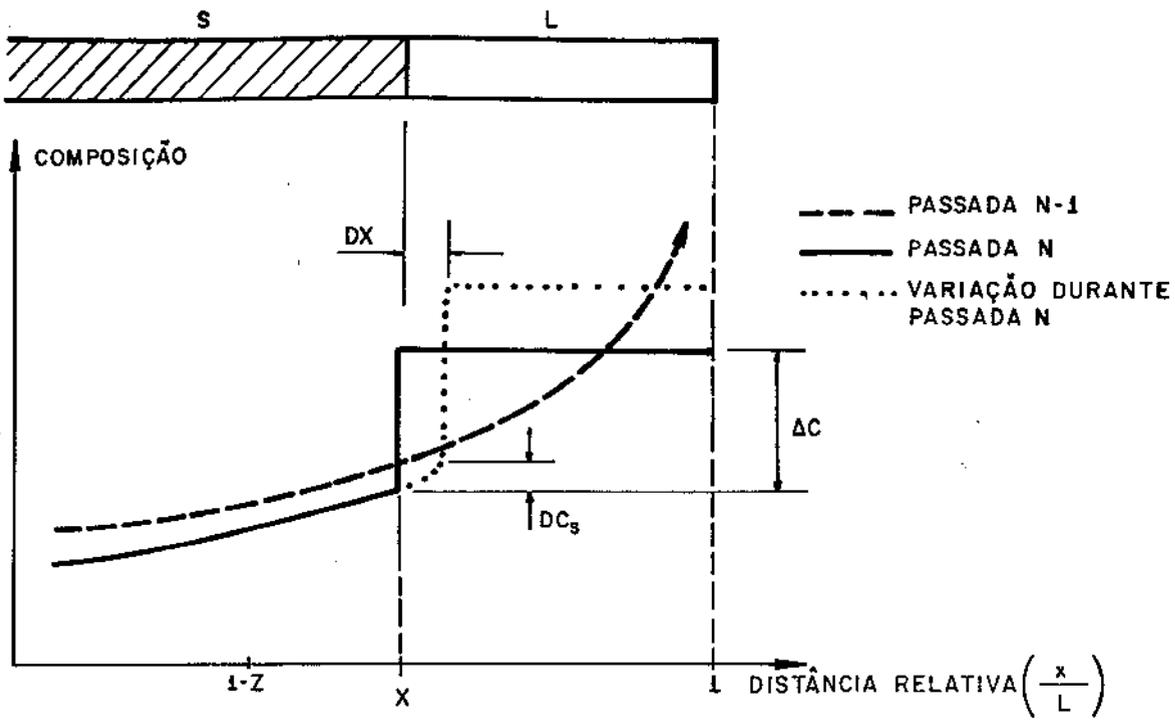


Fig. 2.3.i. Redistribuição de soluto por fusão zonal na região correspondente ao comprimento da última zona.

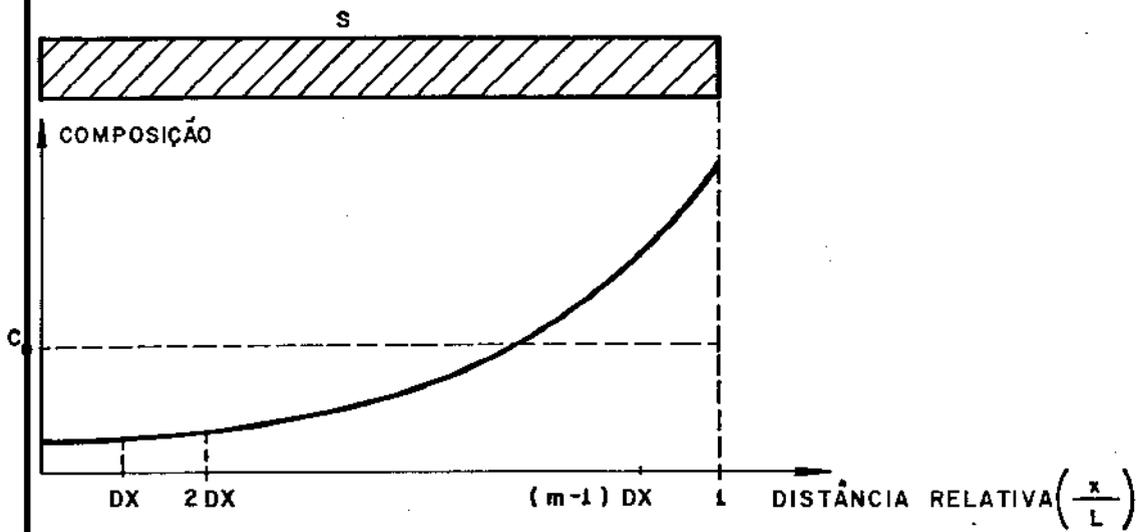


Fig. 2.3.j. Perfil de redistribuição de soluto após a fusão zonal.

como

$$DC_S = K DC_L, \Delta C = C_L(N, X-DX) - C_S(N, X-DX)$$

$$C_L(N, X-DX) = \frac{C_S(N, X-DX)}{K}$$

temos que

$$DC_S = \frac{K DX}{(1-K)} \cdot \Delta C$$

$$\Delta C = \left(\frac{1}{K} - 1 \right) C_S(N, X-DX)$$

logo

$$DC_S = DX \frac{(1-K)}{(1-X)} C_S(N, X-DX)$$

$$C_S(N, X) = C_S(N, X-DX) \left[1 + \frac{(1-K)}{(1-X)} DX \right] \quad (2.3.9)$$

válida para $1-Z < X < 1$

4) $X = 1$

O equacionamento é feito usando a condição de conservação da massa total, ou seja a soma da composição em todos os pontos do lingote deve ser igual a C_0 , conforme ilustra a fig. 2.3.j

$$\int_{X=0}^{X=1} C_S(N, X) DX = C_0$$

$$C(N,1) = C_0 - \sum_{i=0}^m C(N,i) \cdot DX \quad (2.3.10)$$

válida para $X=1$

Conclusões sobre as curvas obtidas com multipassadas

Usando as equações obtidas foram feitos programas no computador variando os parâmetros N, Z e K e pelos resultados das curvas obtidas algumas conclusões podem ser tiradas.

- a) Quanto menor o valor de K (para $K < 1$), para o mesmo número de passadas (N), maior a purificação obtida (fig. 2.3.k). Para $K > 1$, ocorre o inverso ou seja, quanto maior o valor de K maior é a purificação obtida.
- b) Para Z e K constantes, quanto maior o número de passadas maior a purificação até se atingir um limite denominado de última distribuição ou distribuição final do soluto.
- c) Para K constante, vemos a influência do tamanho de zona na purificação usando dois valores de Z ($Z_1=0,2$ e $Z_2=0,1$) para vários números de passadas (fig. 2.3.m).
 - c.1) para poucas passadas ($N < 5$) consegue-se maior purificação com tamanho de zona maior.
 - c.2) para um número médio de passadas ($N \approx 10$) a purificação quase que independe do tamanho de zona usada.
 - c.3) para um número grande de passadas ($N = 20, 30 \dots$) a purificação é mais efetiva usando comprimentos de zona menores.

Disto se conclui, que a solução ideal seria utilizar um certo tamanho de zona, nas primeiras passadas, e diminuí-lo com o aumento destas.

Existem outros métodos computacionais que sob certas condições são mais precisos, como é o caso do método de Reiss, o qual fornece dados bem precisos para K próximo da unidade ($0,9 < K < 1$).

Na fig. 2.3.n temos o perfil da redistribuição do soluto após várias passadas para $K=0,95$ e $Z=0,01$. Com valores de K próximos da unidade é necessário utilizar uma zona bem pequena para se obter uma boa purificação.

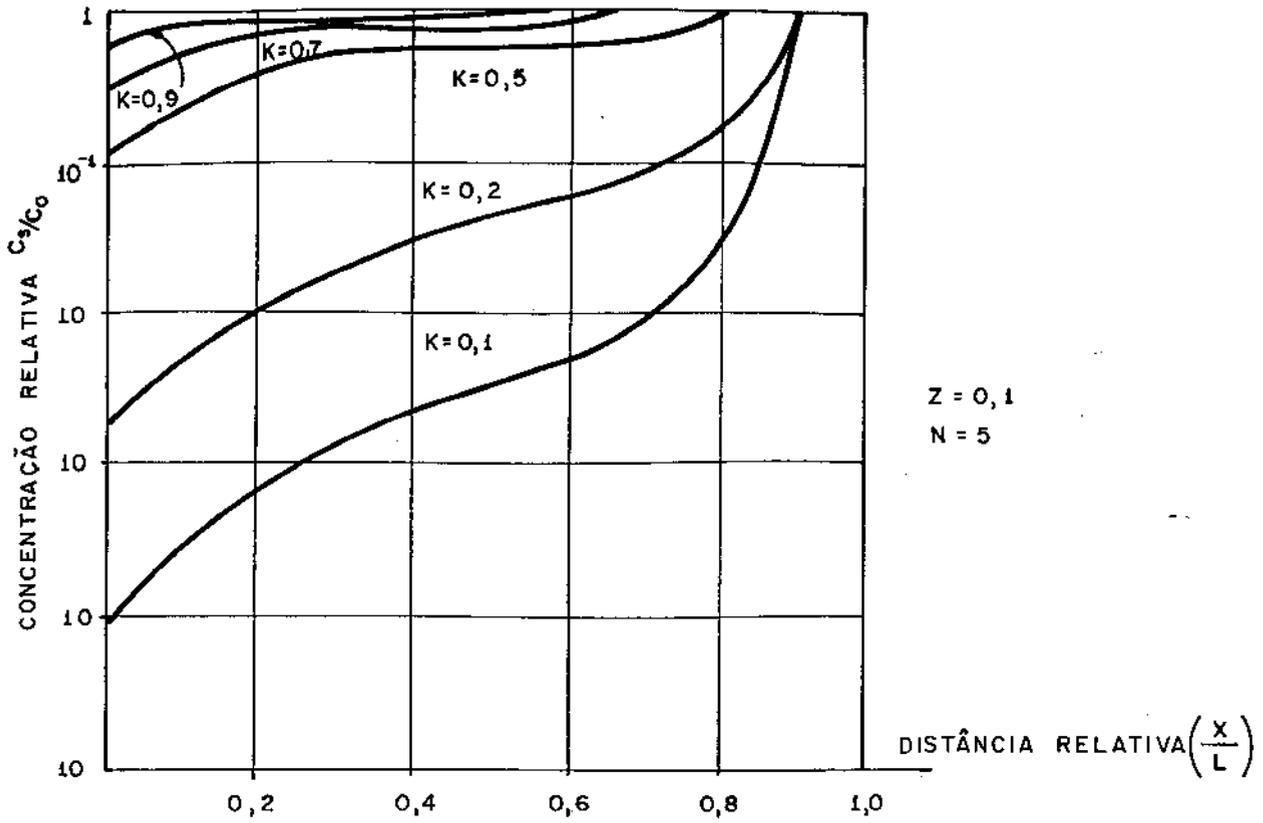


Fig. 2.3.k - Perfil de concentração do soluto após 5 passadas com tamanho de zona relativo igual a 0,1, para vários valores de $K < 1$.

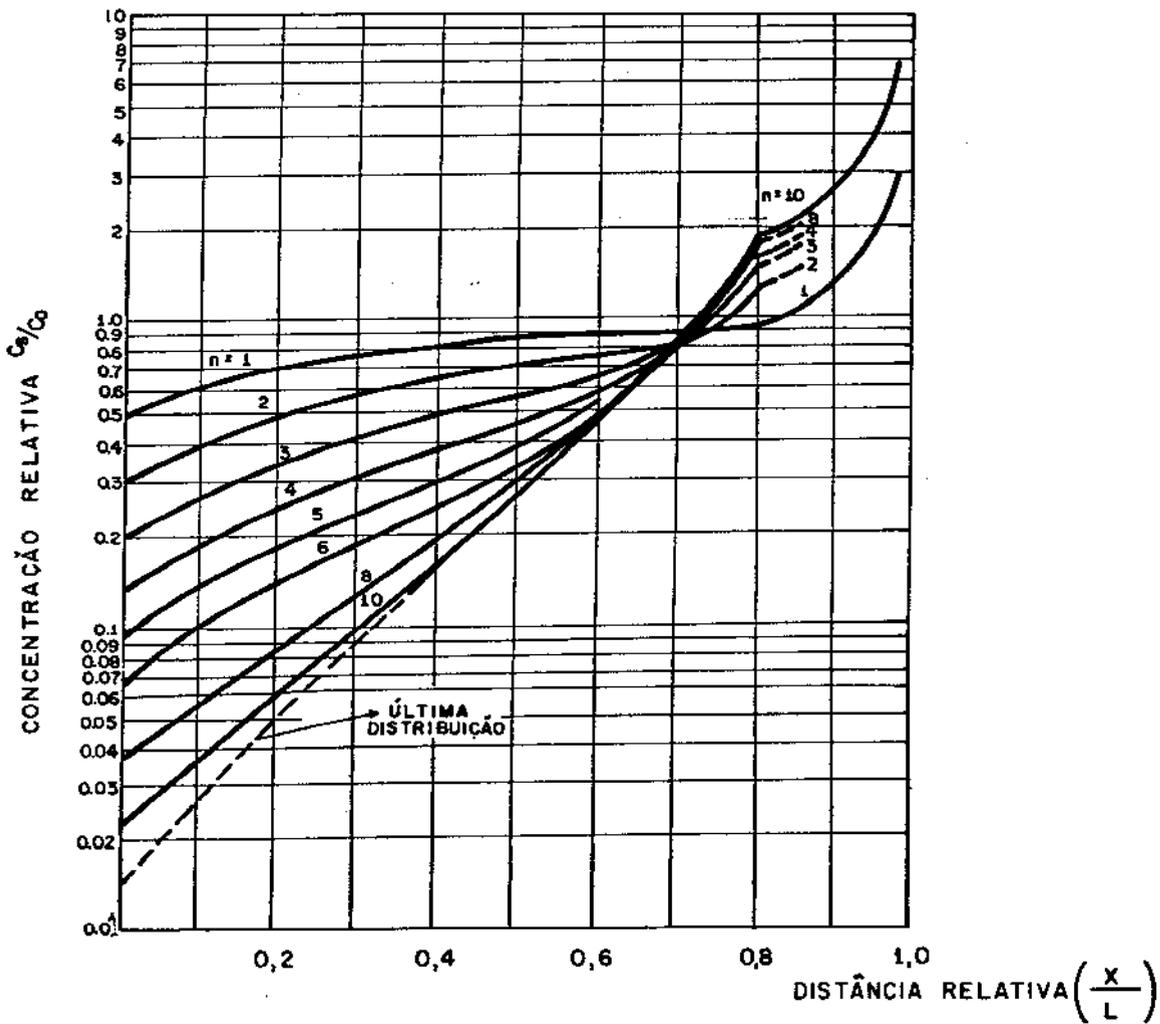


Fig. 2.3.L. Aumento da purificação com o número de passadas para $K=0,5$ e tamanho de zona relativo igual a 0,2.

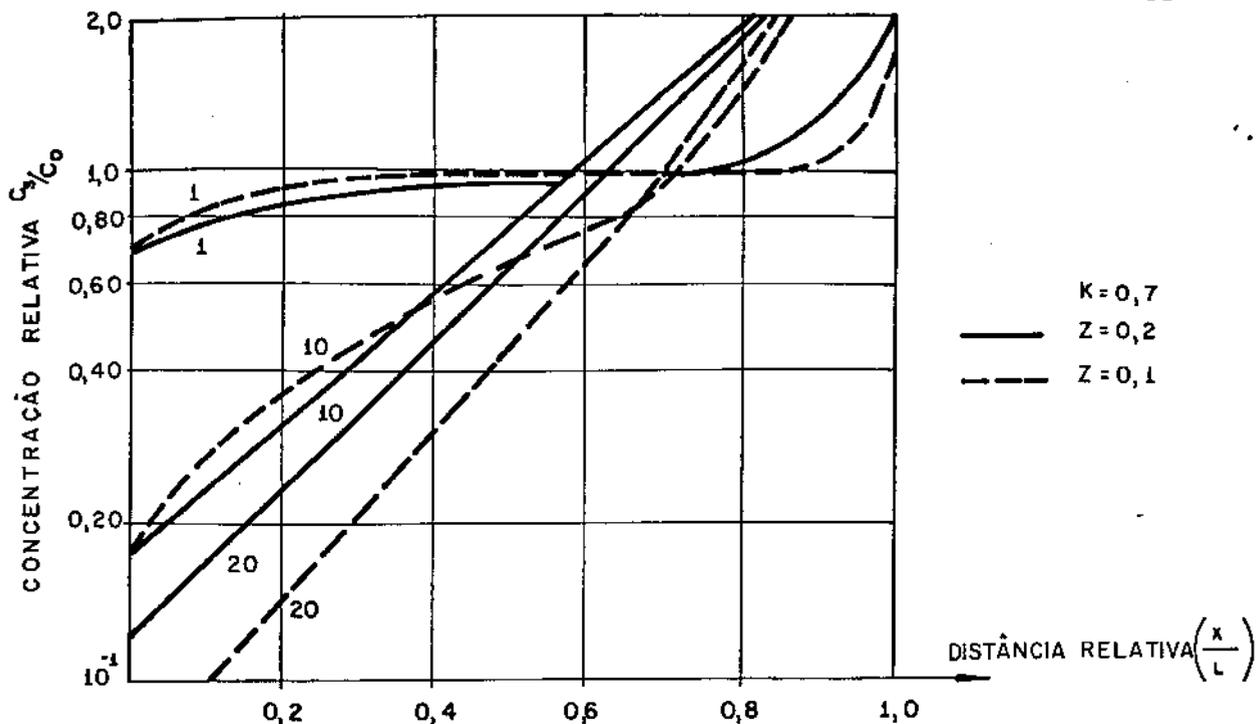


Fig. 2.3.m. Eficiência de purificação por fusão zonal em função do tamanho da zona.

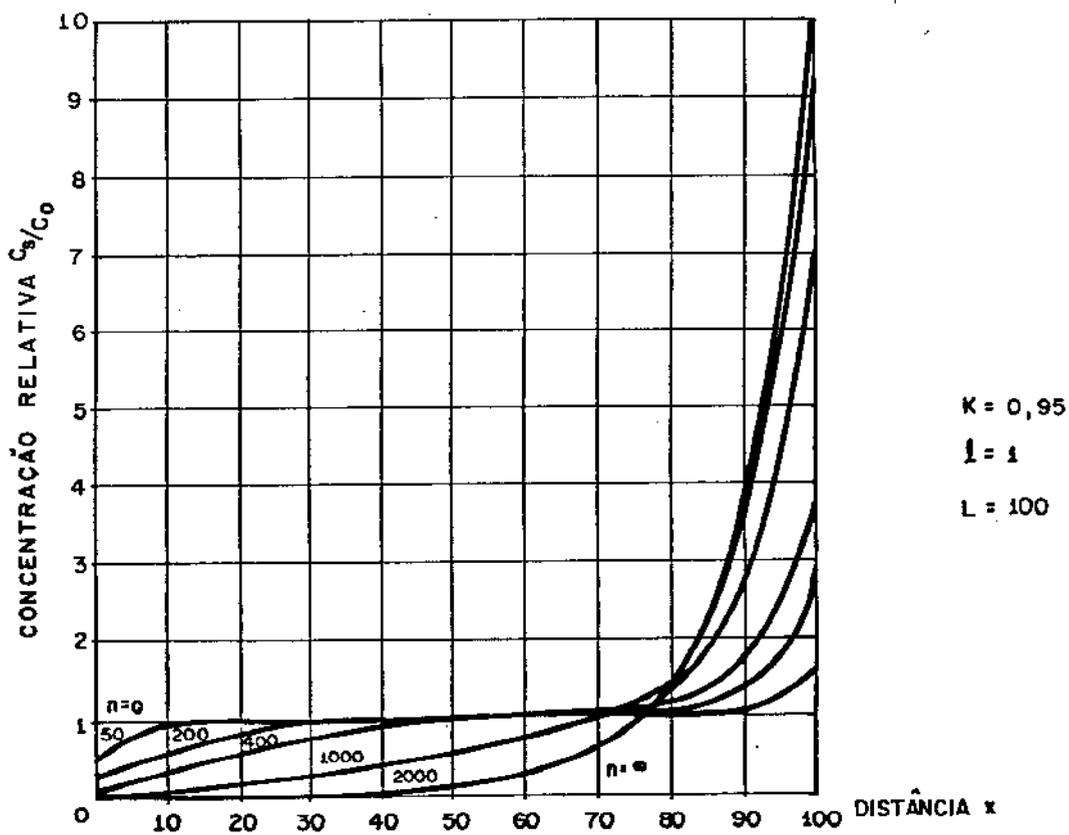


Fig. 2.3.n. Perfil da concentração do soluto com coeficiente de distribuição próximo da unidade, para vários números de passadas.

2.3.3. Distribuição final do soluto

Após um grande número de passadas, o perfil de soluto aproxima-se de um estado estacionário, ou distribuição final. Neste estado, o soluto que sai da interface de fusão penetra na interface de solidificação, havendo assim um equilíbrio dinâmico e não se conseguindo uma maior purificação com o aumento do número de passadas.

Neste estado o perfil da (N-1)'ésima passada será igual ao da N'ésima passada conforme ilustra a fig. 2.3.o.

Fazendo o balanço de massa na zona líquida teremos:



$$\text{área } A_1 = Z \cdot \frac{C_s(X)}{K} \quad \text{área da zona fundida na passada N.}$$



$$\text{área } A_2 = \int_X^{X+Z} C_s(X) dX \quad \text{área da mesma região - após a passada N-1}$$

como $A_1 = A_2$, pois o sistema está em equilíbrio, resulta em:

$$\frac{Z}{K} C_s(X) = \int_X^{X+Z} C_s(X) dX \quad (2.3.11)$$

a solução para equação acima é

$$C_s(X) = A e^{BX}$$

onde A e B são constantes

Resolvendo-a teremos:

$$\frac{Z}{K} A e^{BX} = \int_X^{X+Z} A e^{BX} dX$$

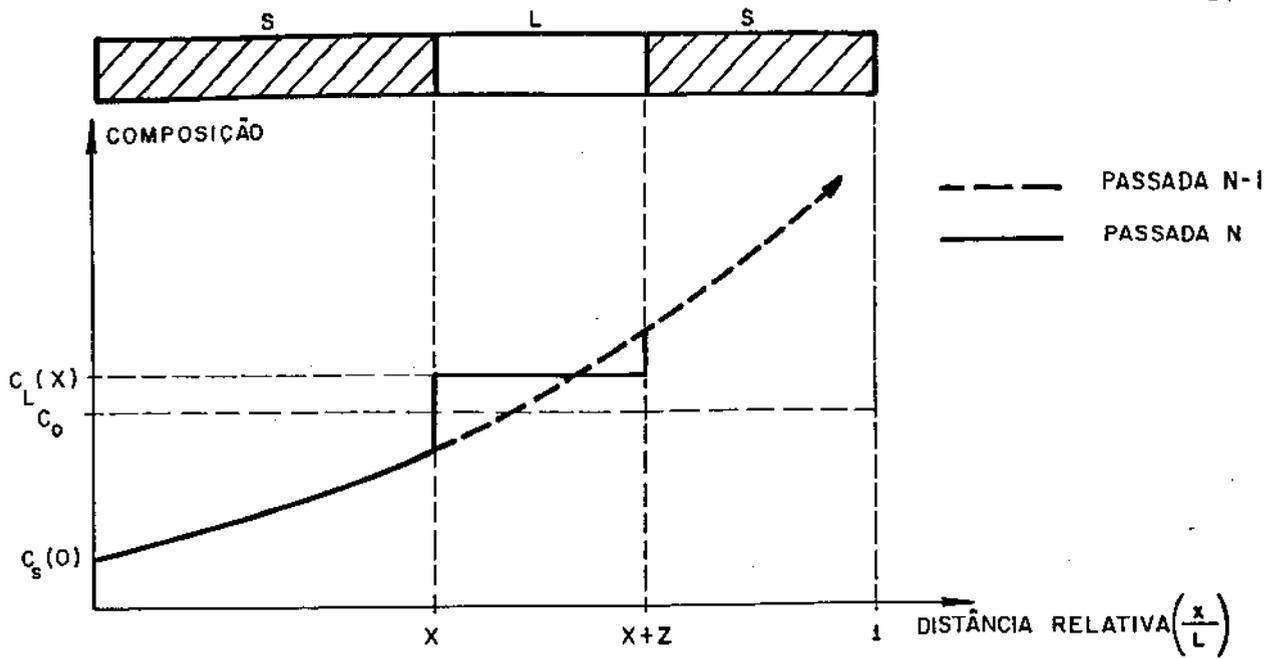


Fig. 2.3.o. Perfil de concentração de soluto na distribuição final.

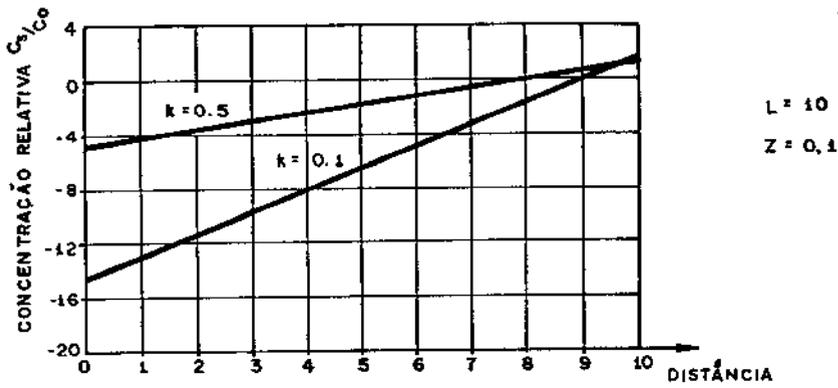


Fig. 2.3.p. Perfil final de distribuição de soluto para $K=0,5$ e $K=0,1$

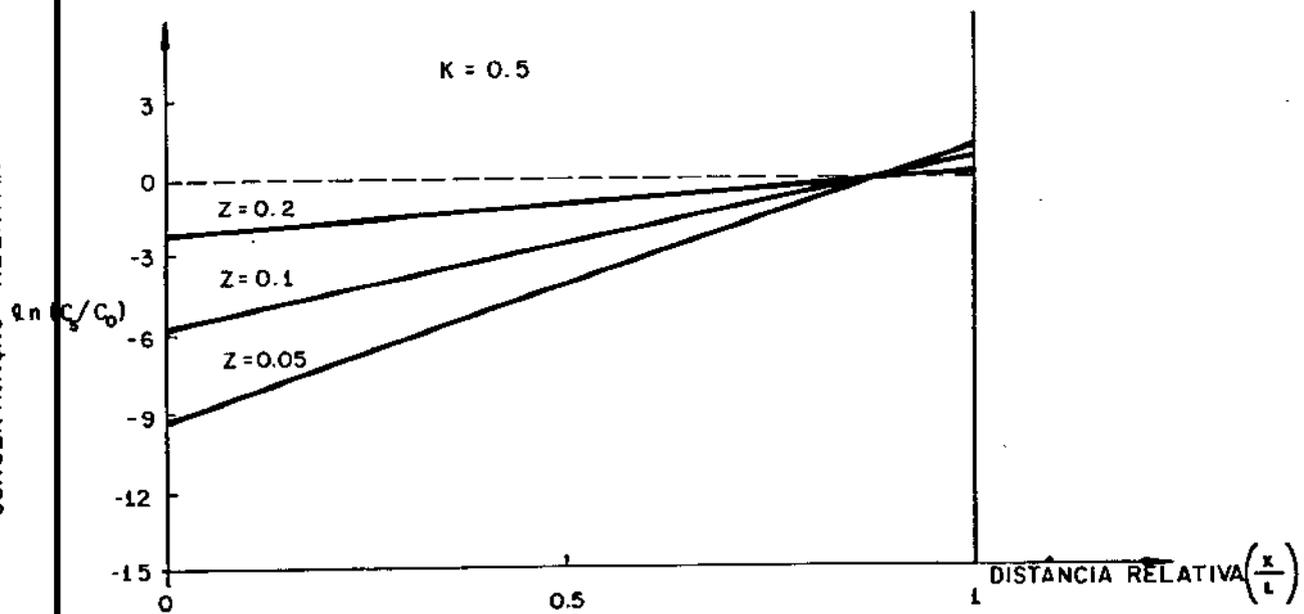


Fig. 2.3.q. Perfil de distribuição de soluto para $K=0,5$ e vários comprimentos de zona.

$$\frac{Z}{K} = \frac{1}{B} \quad (e^{BZ} = 1) \quad (2.3.12)$$

Fazendo o balanço de massa no lingote inteiro obtemos:

$$\int_0^1 C_s(X) dX = C_o$$

$$\int_0^1 A e^{BX} dX = C_o$$

$$A = \frac{B C_o}{e^B - 1} \quad (2.3.13)$$

Logo a solução será:

$$C_s(X) = A e^{BX}$$

onde

$$A = \frac{B C_o}{e^B - 1} \quad e \quad \frac{Z}{K} = \frac{1}{B} \quad (e^{BZ} = 1)$$

Com valores de C_o , Z e K determinamos A e B , e o resultado destas equações é mostrado na fig. 2.3.p, onde utilizou-se $Z = 0,1$, $L = 10$, $K = 0,5$ e $K = 0,1$. Nota-se para K menor a purificação é maior. Como foi dito anteriormente, uma maior purificação final é conseguida com tamanhos de zona menores. Isto é observado na fig. 2.3.q, onde uma purificação final maior é obtida com um pequeno tamanho de zona.

2.4. ESTABILIDADE DA INTERFACE DE SOLIDIFICAÇÃO

A estabilidade da interface plana de solidificação está ligada a um fenômeno chamado "Super Resfriamento Constitucional".

Durante a solidificação o soluto vai se acumulando no líquido em frente a interface de solidificação, provocando este fenômeno. Ele é observado na sequência de figuras 2.4.a a 2.4.d onde:

x' - distância da interface de solidificação a um ponto qualquer da massa líquida.

C_L^i, C_S^i - concentração do líquido e do sólido na interface de solidificação.

C_L^∞ - concentração do soluto na massa líquida (num ponto longe da interface).

Suponhamos ocorrer a solidificação de uma liga com coeficiente de distribuição menor que 1 (fig. 2.4.a). O soluto rejeitado na solidificação irá enriquecer o líquido próximo à interface (fig. 2.4.b) produzindo um aumento de T_{Liquidus} a partir da interface sólido-líquido (fig. 2.4.c). Isto ocorre porque uma diminuição de concentração de soluto (fig. 2.4.b) provoca um aumento da T_{Liquidus} (fig. 2.4.a).

A extração de calor do lingote pode ser mais ou menos efetiva, dependendo da refrigeração externa a que está submetido, ou seja, podemos variar essa taxa de extração de calor. Essa taxa de extração de calor está associada ao gradiente de temperatura - (dT_{real}/dx') ao longo da massa líquida.

Na fig. 2.4.c temos a condição onde todos os pontos do líquido estão acima da T_{Liquidus} , ou seja, temos um líquido superaquecido. Se ocorrer uma protuberância sólida na interface plana, ela estará num líquido superaquecido e refundirá. Esta é a condição para estabilidade de interface plana.

Na fig. 2.4.d, temos a condição onde todos os pontos do líquido estão abaixo da T_{Liquidus} , ou seja, temos um líquido super-resfriado. Como este superresfriamento provém de uma mudança na composição, CHALMERS (20) e colaboradores, chamaram-no de superresfriamento constitucional (SRC). Logo, qualquer protuberância formada na interface estará dentro de um líquido superresfriado e tenderá a crescer, produzindo uma estrutura não plana (celular ou dendrítica).

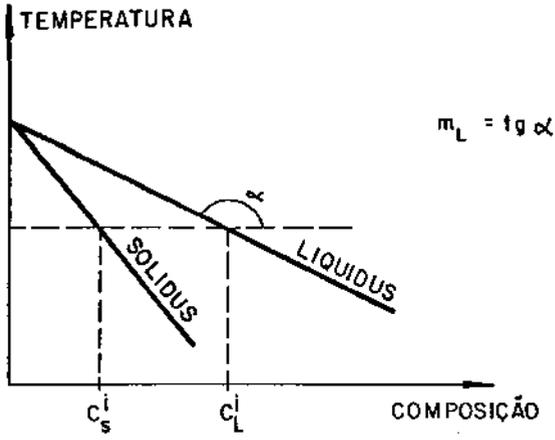


Fig. 2-4-a

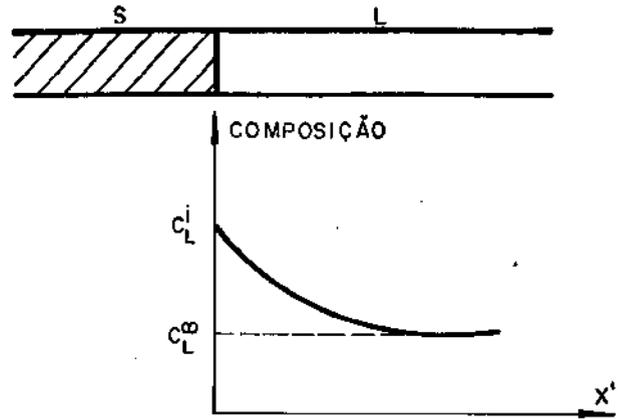


Fig. 2-4-b

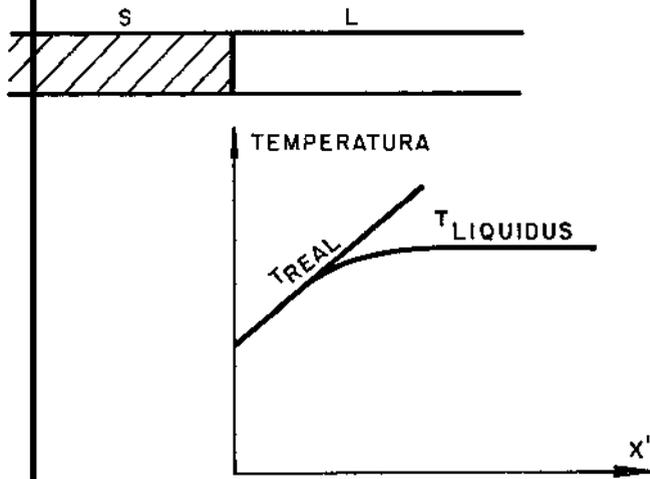


Fig. 2-4-c

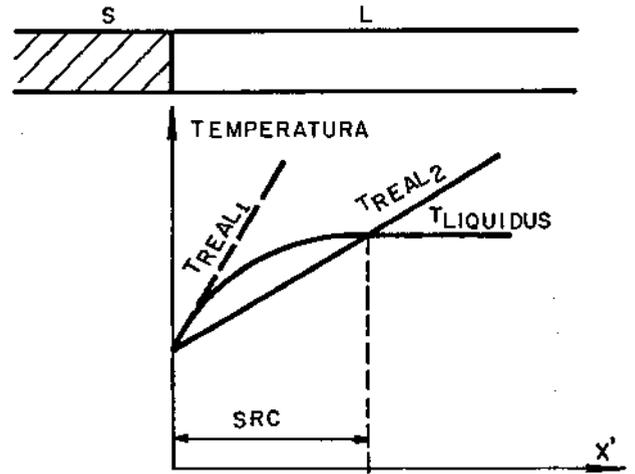


Fig. 2-4-d

Super Resfriamento Constitucional na solidificação de uma liga. (a) diagrama de fase; (b) camada de líquido enriquecida em frente a interface sólido-líquido; (c) interface estável, (d) interface instável.

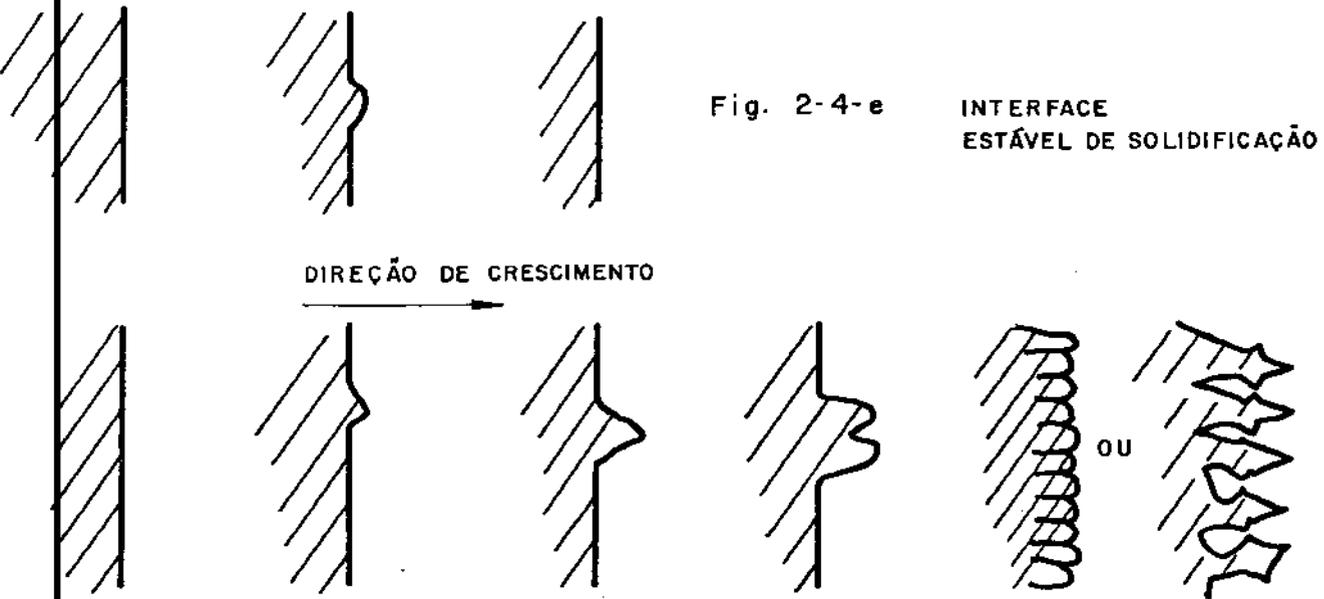


Fig. 2-4-e

Fig. 2.4.f. Degeneração da interface plana devido ao SRC.

Na fig. 2.4.e, observa-se a estabilidade de uma interface plana, sem SRC, e na fig. 2.4.f a degeneração da interface plana devido ao superresfriamento constitucional.

O SRC pode ser evitado se aumentarmos a extração de calor do sistema. Na fig. 2.4.d temos que:

$$\frac{dT_{real_1}}{dx'} > \frac{dT_{real_2}}{dx'}$$

e observa-se que se aumentarmos a taxa de extração de calor o SRC desaparece.

Esta estabilidade pode ser equacionada a partir da conservação do soluto na interface (eq. 2.2.4).

$$\left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} = \frac{-R}{D_L} C_L^i (1 - K)$$

Assumindo equilíbrio na interface plana, a variação de $T_{Líquidus}$ (T_L) em função de x' (fig.2.4.c) é relacionada com a variação do soluto em função de x' (fig. 2.4.b), através da constante m_L onde:

$$m_L = \frac{dT_L}{dC_L}$$

(fig. 2.4.a) como

$$T_L = f_1(C_L) \quad (\text{fig. 2.4.a})$$

$$C_L = f_2(x') \quad (\text{fig. 2.4.b})$$

$$T_L = f_3(x') \quad (\text{fig. 2.4.c})$$

temos:

$$\frac{dT_L}{dx'} = \frac{dT_L}{dC_L} \frac{dC_L}{dx'}$$

mas como

$$\frac{dT_L}{dC_L} = m_L$$

então

$$\frac{dT_L}{dx'} = m_L \frac{dC_L}{dx'} \quad (2.4.1)$$

para $x' = 0$; obtem-se

$$\left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} = m_L \left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} \quad (2.4.2)$$

Combinando 2.2.4 e 2.4.2 e sabendo que $C_S^i = K C_L^i$

temos que:

$$\frac{1}{m_L} \left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} = \frac{-R}{D_L} \frac{C_S^i}{K} (1-K)$$

ou

$$\left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} = \frac{-m_L R C_S^i (1-K)}{D_L K} \quad (2.4.3)$$

Para não haver SRC temos que ter:

$$\left(\frac{dT_{real}}{dx'} \right)_{x'=0} > \left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} \quad (2.4.4)$$

De 2.4.3 e 2.4.4 chega-se a:

$$\left(\frac{dT_{real}}{dx'} \right)_{x'=0} > \frac{-m_L R C_S^i (1-K)}{K D_L}$$

Chamando

$$\left(\frac{dT_{\text{real}}}{dx'} \right)_{x'=0} = G_L$$

temos:

$$G_L > \frac{-m_L R C_S^i (1 - K)}{K D_L} \quad (2.4.5)$$

Observa-se que para diminuir o SRC (aumentar a estabilidade da interface plana de solidificação) precisamos aumentar o primeiro termo da equação 2.4.5 ou diminuir o segundo. Para isto - devemos (Supondo K e D_L constantes):

- a) aumentar o coeficiente de extração de calor do lingote (G_L)
- b) Diminuir a velocidade de solidificação (R)
- c) Diminuir a concentração do soluto (C_0).

Se houver degeneração da interface plana de solidificação com formação de uma estrutura celular ou dendrítica as impurezas acumulam-se nas regiões intercelulares ou interdendríticas não sendo arrastadas até o final do lingote e não produzindo uma purificação neste. Por isso que na purificação por fusão zonal e no crescimento de monocristais se trabalha com uma baixa velocidade de solidificação e materiais de partida já bem puros.

CAPÍTULO 3

EQUIPAMENTOS CONSTRUÍDOS PARA A PURIFICAÇÃO DE METAIS DE BAIXO PONTO DE FUSÃO

Os equipamentos construídos durante este trabalho foram (foto 3.0):

- 3.1. Forno para fusão zonal horizontal
- 3.2. Forno a vácuo
- 3.3. Fonte dupla de potência
- 3.4. Controlador de temperatura

3.1. FORNO PARA FUSÃO ZONAL HORIZONTAL

3.1.1. Dados Gerais

Destina-se às experiências que utilizam a técnica de fusão zonal. Possui duas unidades de aquecimento independentes, podendo realizar simultaneamente duas experiências diferentes, porém com a mesma velocidade.

Na purificação do estanho, este foi colocado em um tubo de pyrex selado a vácuo e, nas experiências de controle do tamanho de zona (Ver capítulo 4) foi utilizado um cadinho de pyrex alojado dentro de um tubo de quartzo, conforme ilustra a perspectiva 3.1.a.

O princípio de funcionamento do forno é o seguinte; ao passar uma corrente elétrica no resistor do forno, uma pequena zona líquida é formada no material a ser purificado. Esse resistor é deslocado pelo movimento de um fuso acionado por um conjunto motor-reductor. Quando o resistor é conseqüentemente a zona líquida, alcança o fim da barra seu suporte aciona uma chave limitadora de curso que desliga o motor, interrompendo o movimento. Desengata-se, então, o suporte do resistor, volta-se à posição inicial, engatando-o novamente ao fuso e reinicia-se o processo.

Para se realizar duas experiências simultâneas coloca-se um elo entre as duas unidades de aquecimento, sendo que a da direita é empurrada pela da esquerda, conforme ilustra a fig.3.1.a

O forno possui uma manivela para inclinar o cadinho quando se deseja compensar o movimento de massa causada pela fusão

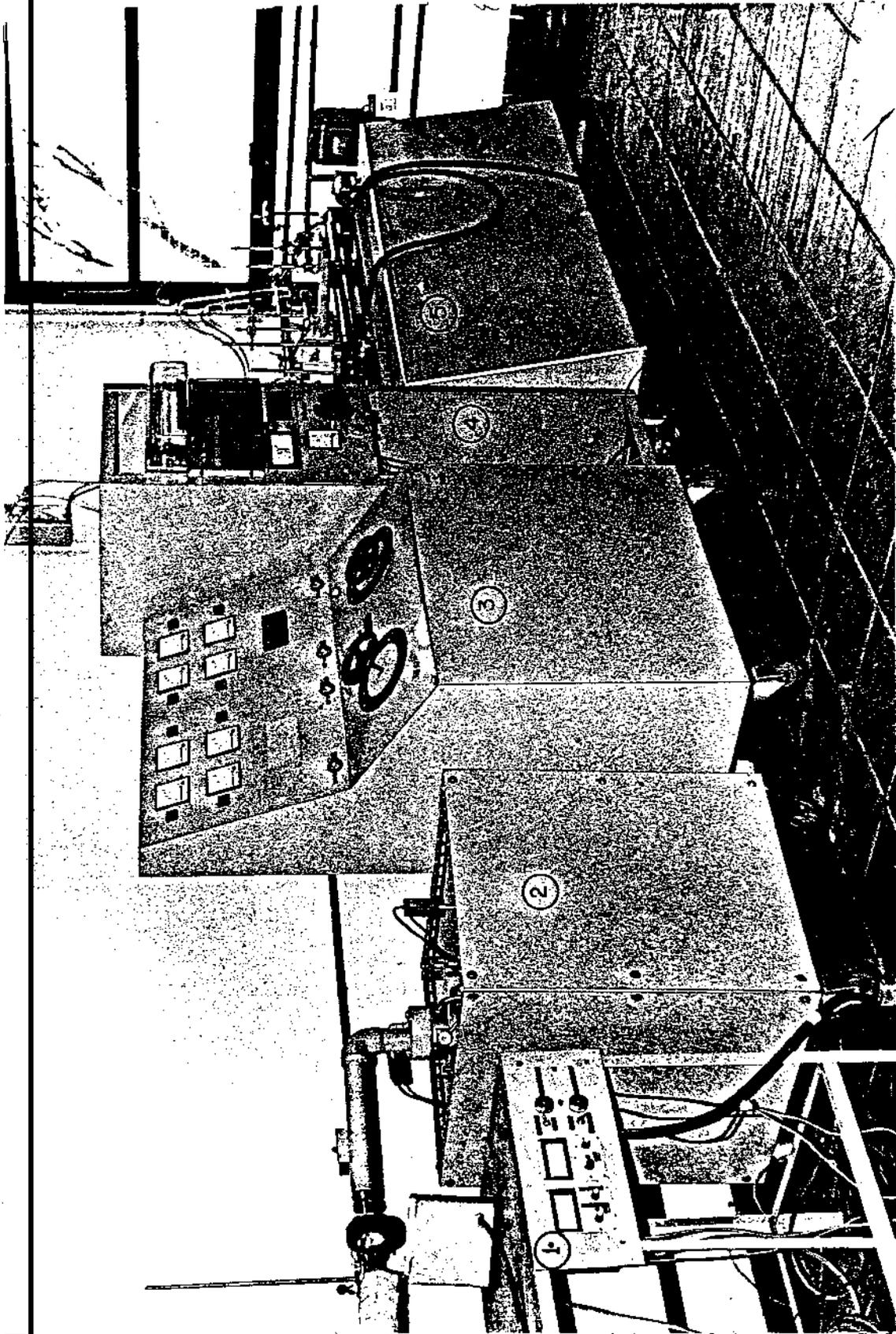


Fig. 3.o. Vista geral do equipamento utilizado no trabalho.

1. Forno a vácuo
2. Sistema de vácuo
3. Fonte dupla de potência
4. Painel RACK 19" para instrumentação
5. Forno para fusão zonal.

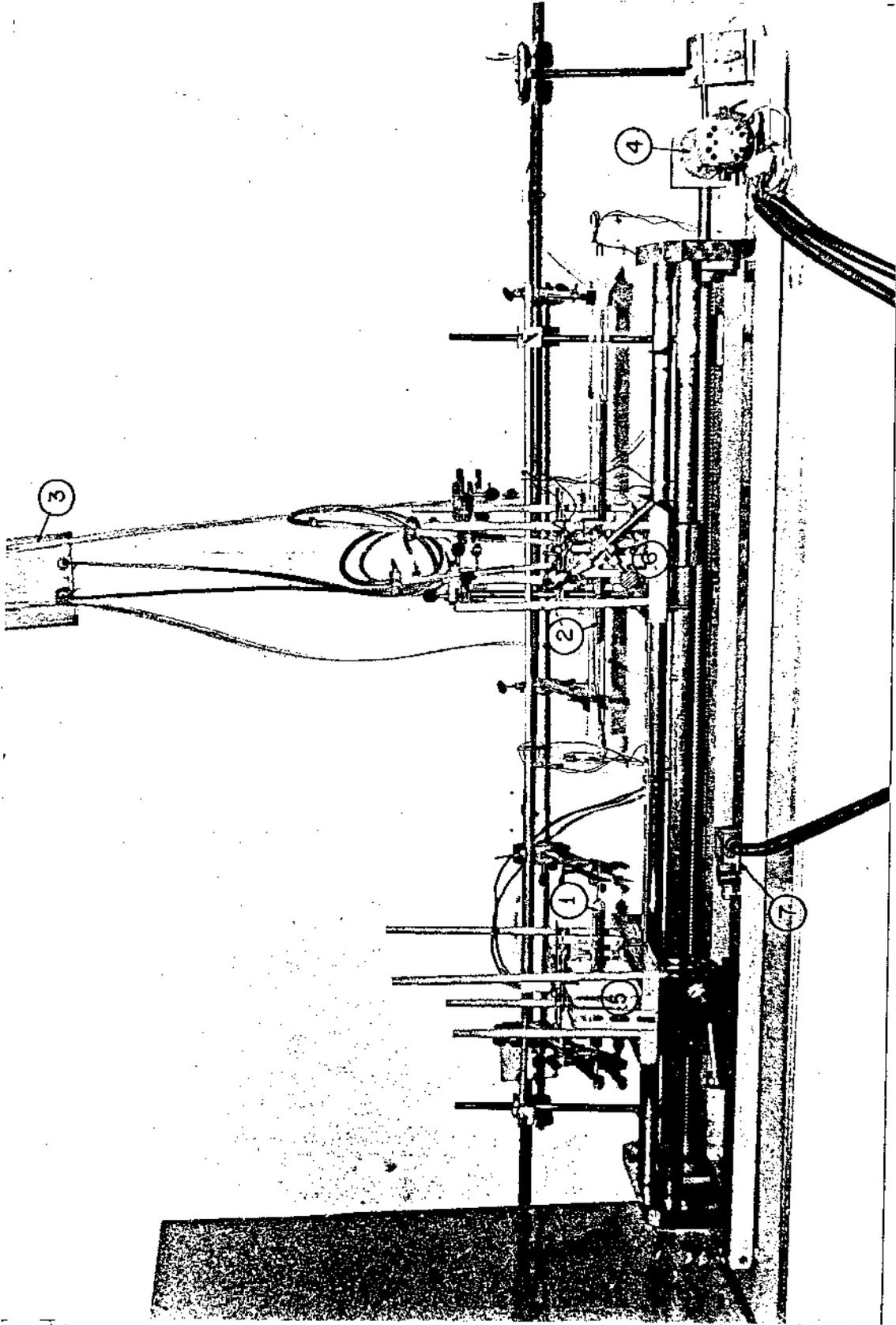


Fig. 3.1.1.b. Forno para fusão zonal horizontal

1. Estanho encapsulado a vácuo
2. Estanho em cadinho de pyrex aberto
3. Reservatório de água

4. Motor - Redutor
5. Unidade de aquecimento com acoplamento ao fuso
6. Unidade de aquecimento
7. Chave limitadora de curso

zonal.

Na foto 3.1.b tem-se uma vista geral do forno e no desenho 3.1.c as projeções em três vistas com o material utilizado na construção.

3.1.2. Sistema de engate da unidade de aquecimento ao fuso

Na fig. 3.1.d e na foto 3.1.e observa-se em detalhe este sistema.

A base da unidade de aquecimento (8 da fig. 3.1.a) é parafusada na placa da fig. 3.1.d. Esta placa é presa em buchas de bronze que deslizam sobre o barramento do forno.

Para se acoplar a base da unidade de aquecimento ao fuso, gira-se a alavanca no sentido horário. Esta aciona um disco cujo came interno empurra para baixo uma meia porca, a qual acopla-se ao fuso. Para se proceder ao desengate, gira-se a alavanca no sentido inverso.

3.1.3. Motor e redutor de velocidade

O motor usado no forno de fusão zonal é de corrente contínua, ligação SHUNT 0,1 HP (74,6 W), modelo MI505HR da Ferrum-Ind. e Com. (SP). Sua velocidade é variável por um sistema de controle que altera a tensão na armadura. Este sistema de controle foi adquirido na KUPPER Equipamentos (SP) sendo seu esquema mostrado na fig. 3.1.f.

Para explicá-lo, dividimo-lo em quatro blocos:

- I - Retifica a tensão da rede, sendo + V uma tensão contínua
- II - Controla o ângulo de disparo do SCR, em III. Esse controle é feito através de uma tensão pulsante adicionada a + V, que entra pelo coletor do transmissor BC 107, em III.
- III - Controla o ângulo de disparo dos dois SCR's em IV.
- IV - Controla a velocidade do motor através da variação de tensão aplicada na armadura do seguinte modo; os dois SCR's disparam em instantes diferentes, pois as tensões em seus anodos estão defasados (rede). O ciclo se inicia quando um dos SCR's dispara elevando a tensão do motor. Ao se inverter o ciclo o segundo SCR dispara e assim sucessivamente.

- 1 - FURROS PARA FIXAÇÃO DA BASE DA UNIDADE DE AQUECIMENTO
- 2 - PLACA DE AÇO ABNT 1020
- 3 - BUCHA DE BRONZE
- 4 - GUIA TRAPEZODAL DE AÇO ABNT 1020
- 5 - PINO
- 6 - DISCO COM CAME INTERNO
- 7 - PLACA SUPORTE DE AÇO ABNT 1020
- 8 - ALAVANCA
- 9 - EIXO DA ALAVANCA
- 10 - SUPORTE DA GUIA TRAPEZODAL
- 11 - MEIA FORÇA DE BRONZE

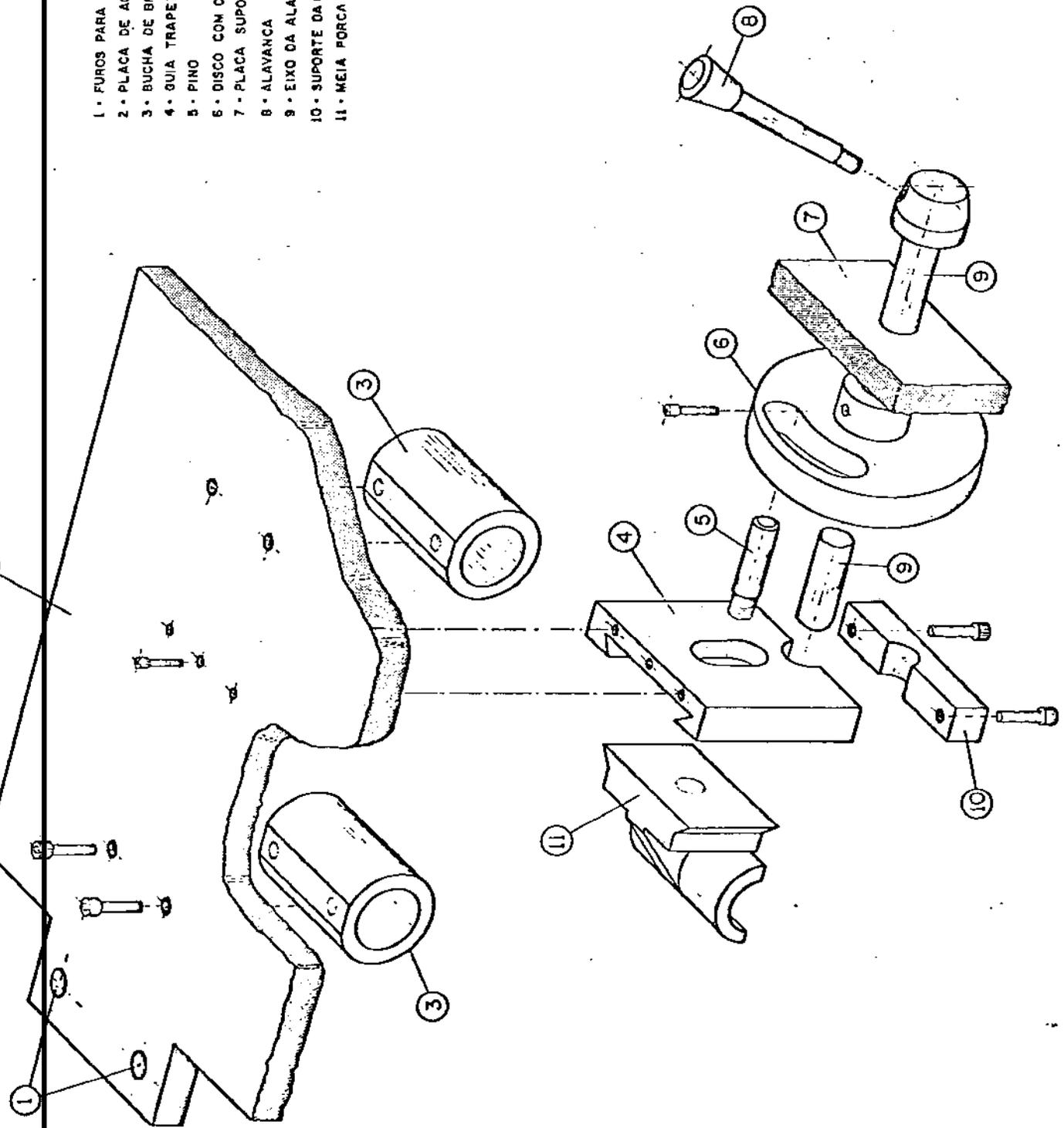


Fig. 3.1.d. Sistema de engate da unidade de aquecimento ao fusso.

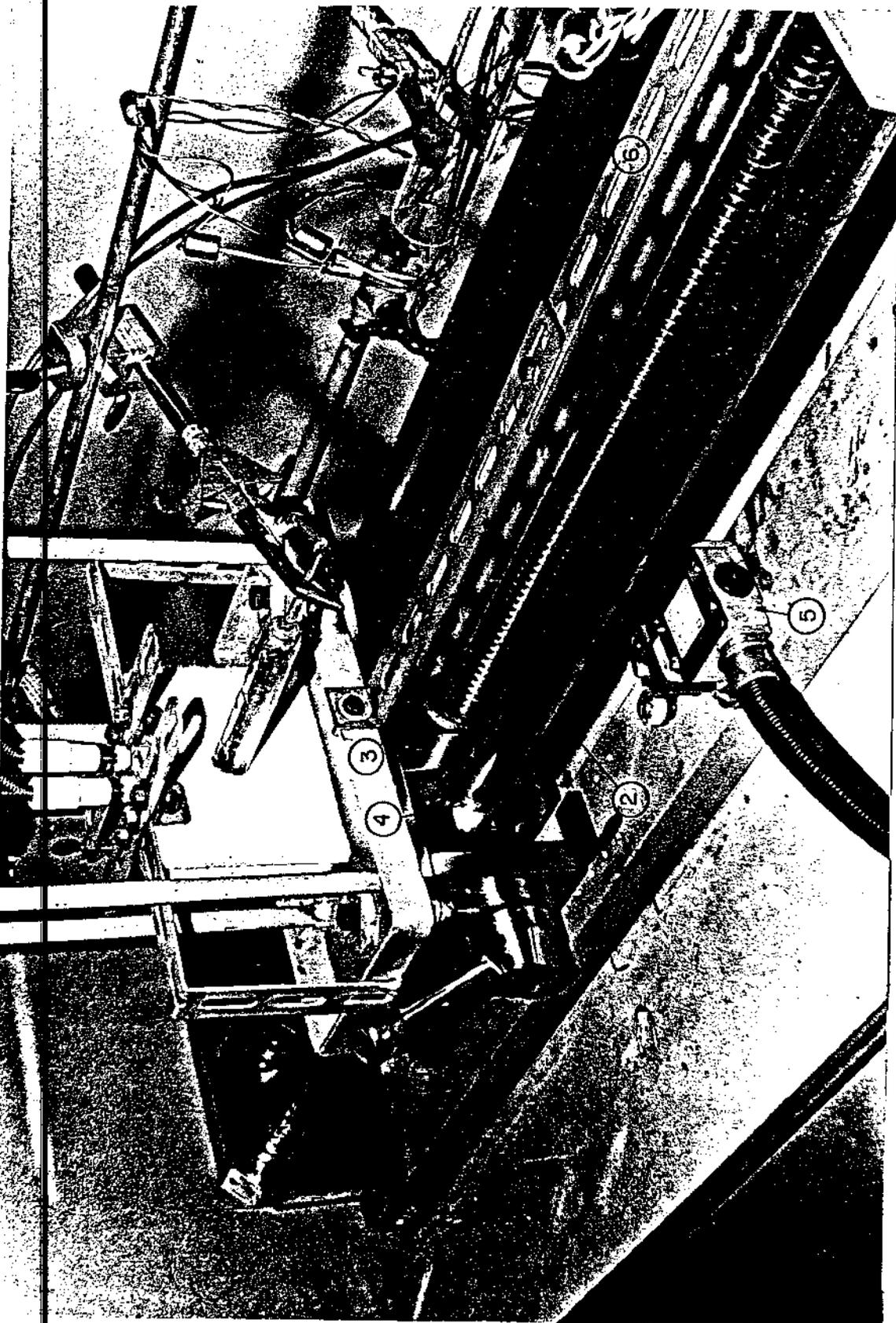


Fig. 3.1.e. Sistema de engate da unidade de aquecimento ao fuso

- 1. Alavanca
- 2. Fuso
- 3. Meia porca
- 4. Barramento
- 5. Chave limitadora de curso
- 6. Elo de ligação entre as duas unidades de aquecimento

No circuito da fig. 3.1.f deve-se notar que o símbolo  indica que o circuito é ligado ao motor e não à terra.

A partir do circuito do controlador adquirido, projetamos e construímos um mais simples, porém com a mesma eficiência. Seu esquema encontra-se na fig. 3.1.g.

A variação de tensão é feita por um VARIAC, e depois a onda é retificada por uma ponte de diodos.

Comparamos o desempenho dos dois controladores através de um gráfico da velocidade do motor em função da tensão aplicada à armadura (fig. 3.1.h) e observamos que eles são equivalentes.

O redutor acoplado ao motor permite dois tipos de montagem que proporcionam duas faixas contínuas de velocidade para o forno; de $47,2 \cdot 10^{-3}$ a $69,4 \cdot 10^{-3}$ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (17 a 25 cm/h) e $23,6 \cdot 10^{-4}$ a $34,7 \cdot 10^{-4}$ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (8,5 a 12,5 mm/h). Opera com engrenagem e rosca sem-fim, funcionando imerso em graxa. Foi adquirido na Ferrum - Indústria e Comércio (SP).

Na fig. 3.1.i observa-se as faixas de velocidade de deslocamento do forno em função da tensão aplicada a armadura do motor.

Na foto 3.1.j observa-se as duas possibilidades de montagem do conjunto do motor-redutor de velocidade.

3.1.4. Unidade de aquecimento

O aquecimento é feito com resistor helicoidal de fio NIKROTHAL (NIQUEL-CROMO) com resistência 5 ohms e potência dissipada de 0,5 kw.

No gráfico 3.1.k observa-se a variação de temperatura dentro e fora do tubo de quartzo (17 da fig. 3.1.a) com o aumento da corrente fornecida ao resistor. Embora a potência dissipada pelo resistor aumente com o quadrado da corrente ($P=R \cdot I^2$) a temperatura aumenta linearmente com esta. A transmissão de calor é feita por radiação e pela convecção do ar que circula o tubo, o que provoca a dissipação de uma boa parte da potência fornecida pelo resistor. A diferença de temperatura entre o interior e o exterior do tubo de quartzo situa-se em torno de 50°C . Deve-se notar que este gráfico foi obtido com o tubo aberto. Se as medidas fossem realizadas utilizando um fluxo de gás inerte ou vácuo, as condições de extração de calor seriam diferentes, e conseqüentemente a variação -

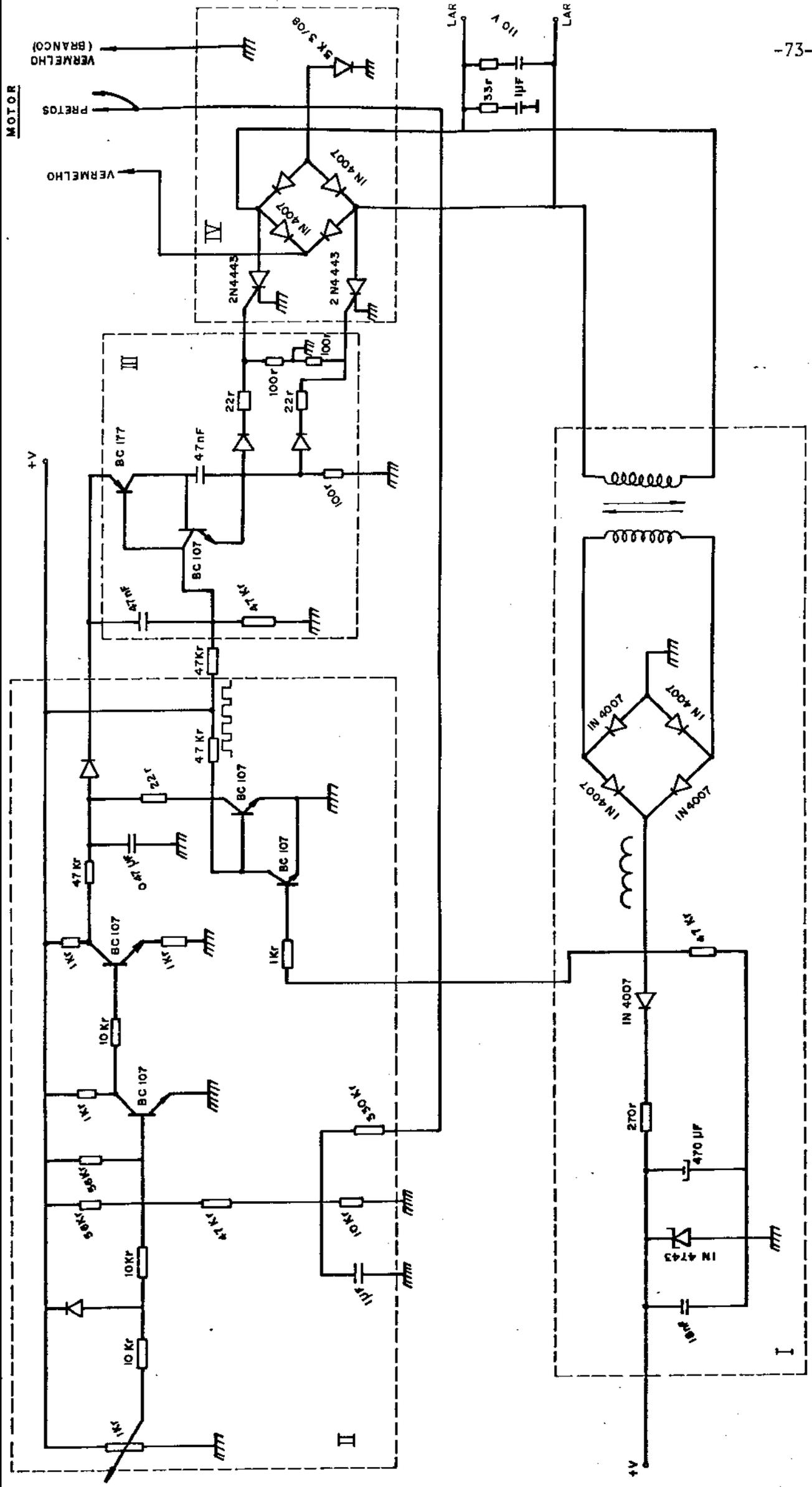


Fig. 3.1.f. Circuito variador de velocidade.

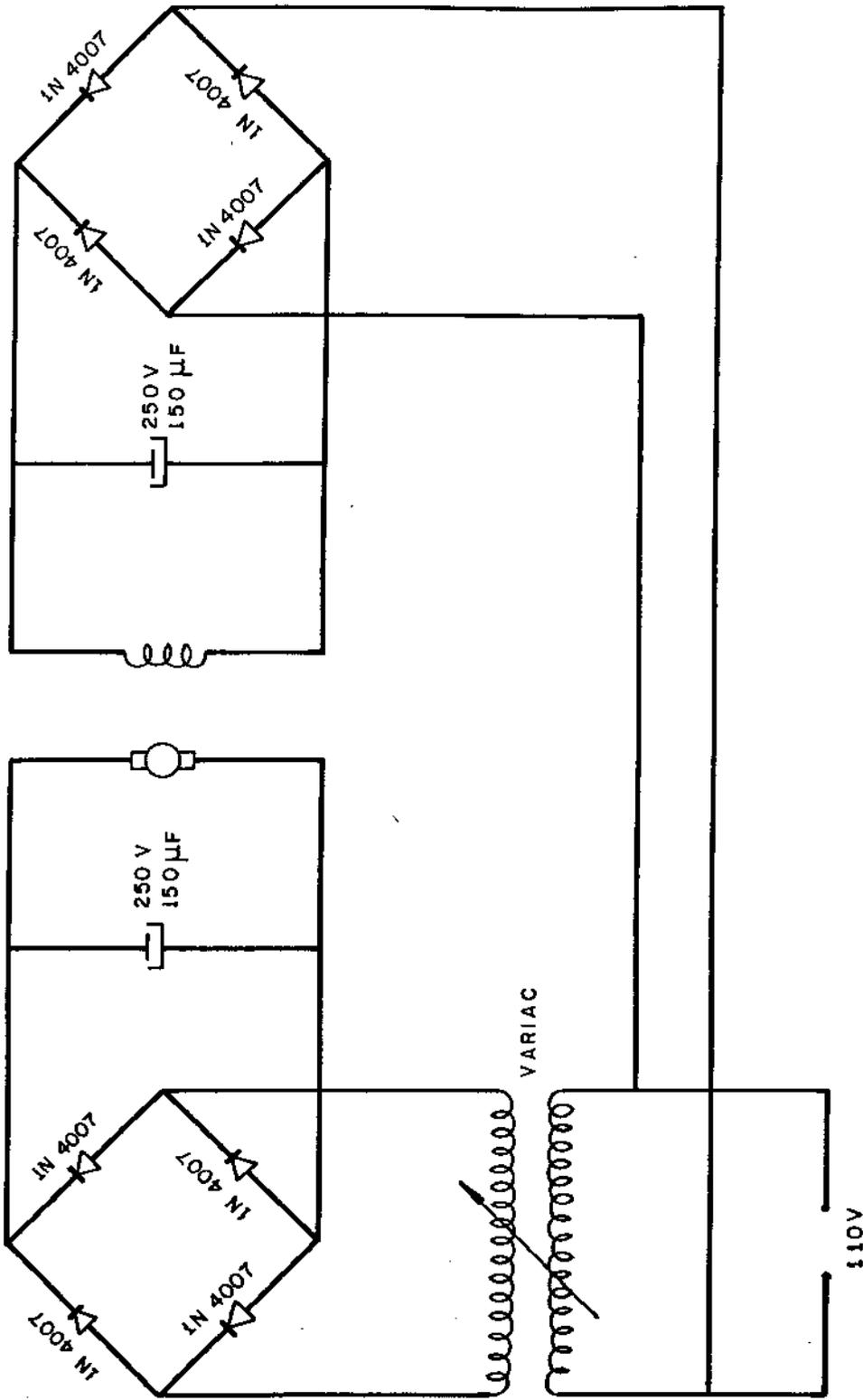


Fig. 3.1.g. Circuito variador de velocidad.

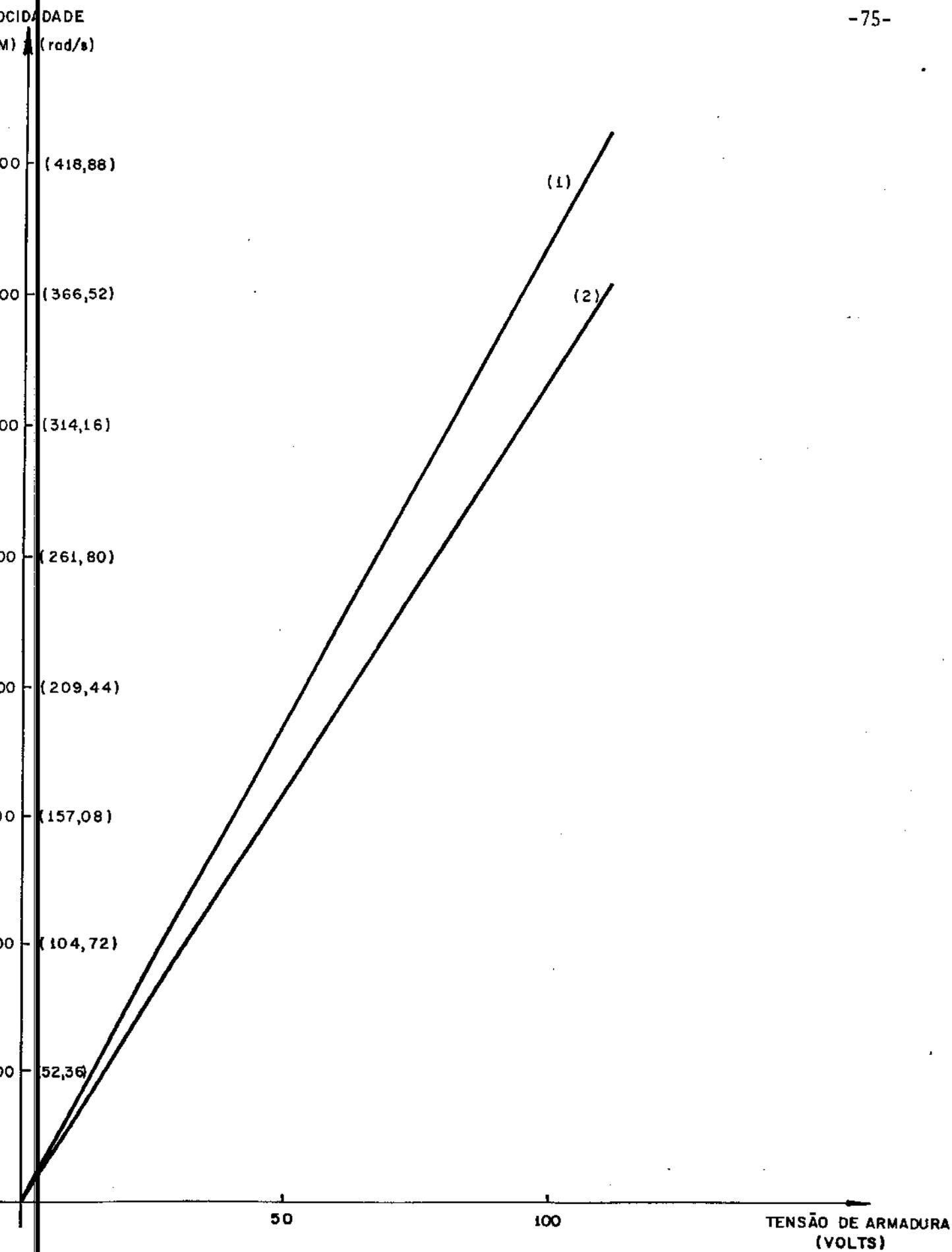


Fig. 3.1.h. Gráfico comparativo dos dois circuitos variadores de velocidade
(1) Controle por SCR
(2) Controle por VARIAC

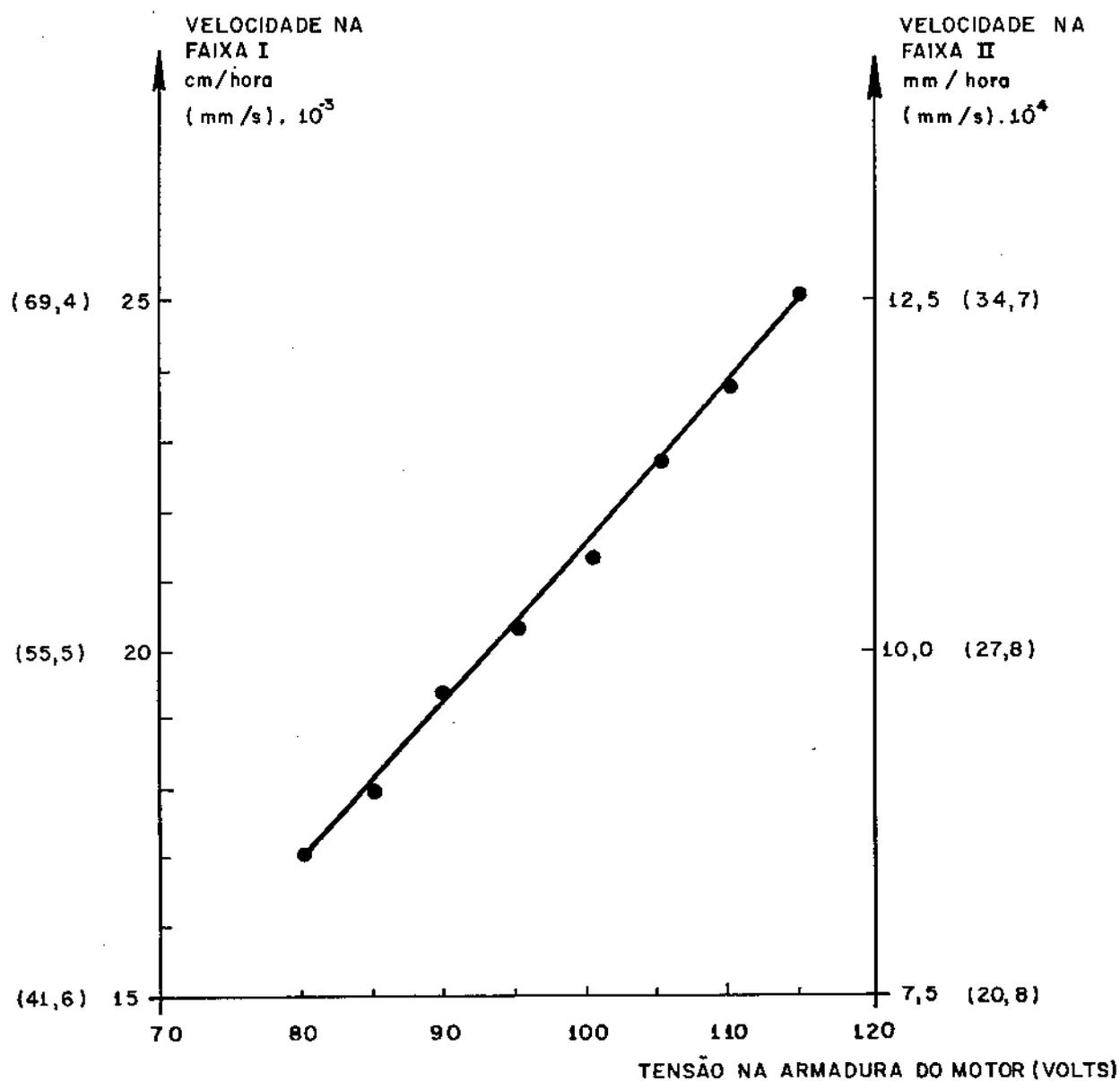


Fig. 3.1.i. Faixas de velocidades disponíveis no forno de fusão zonal.

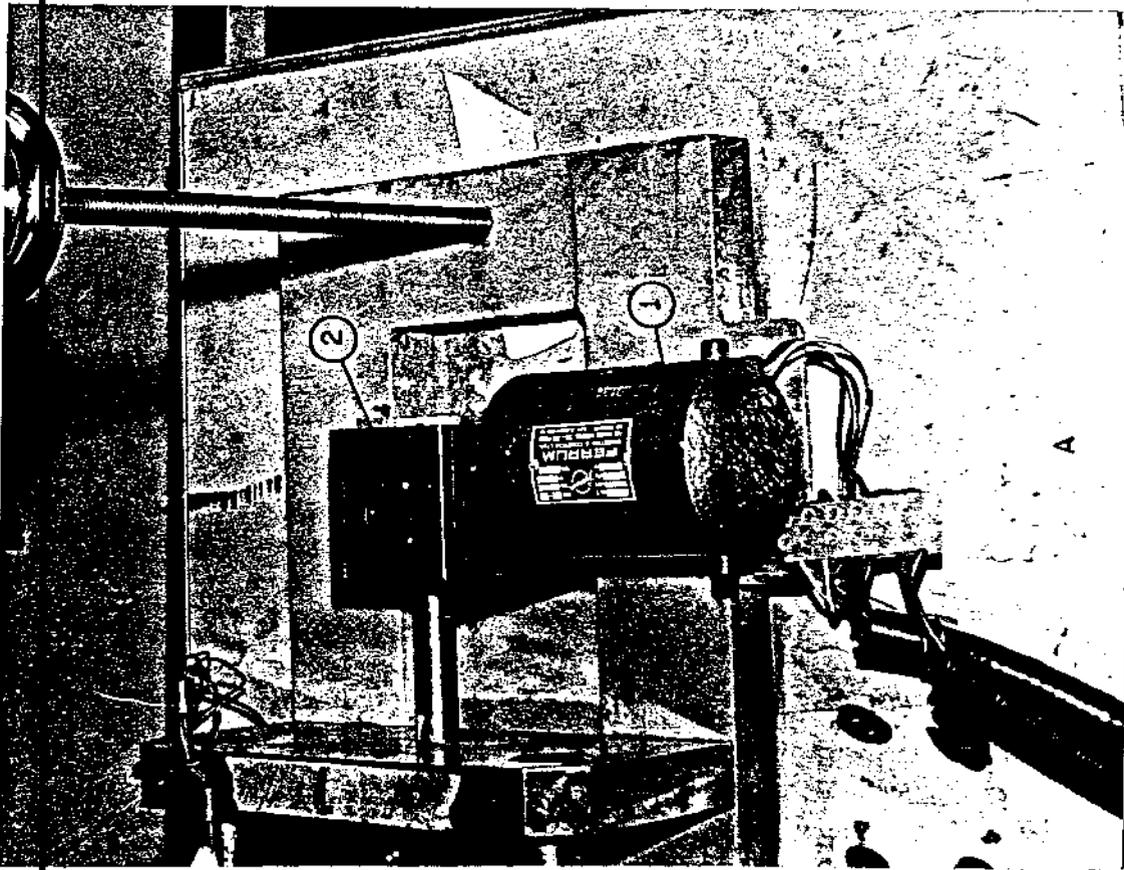
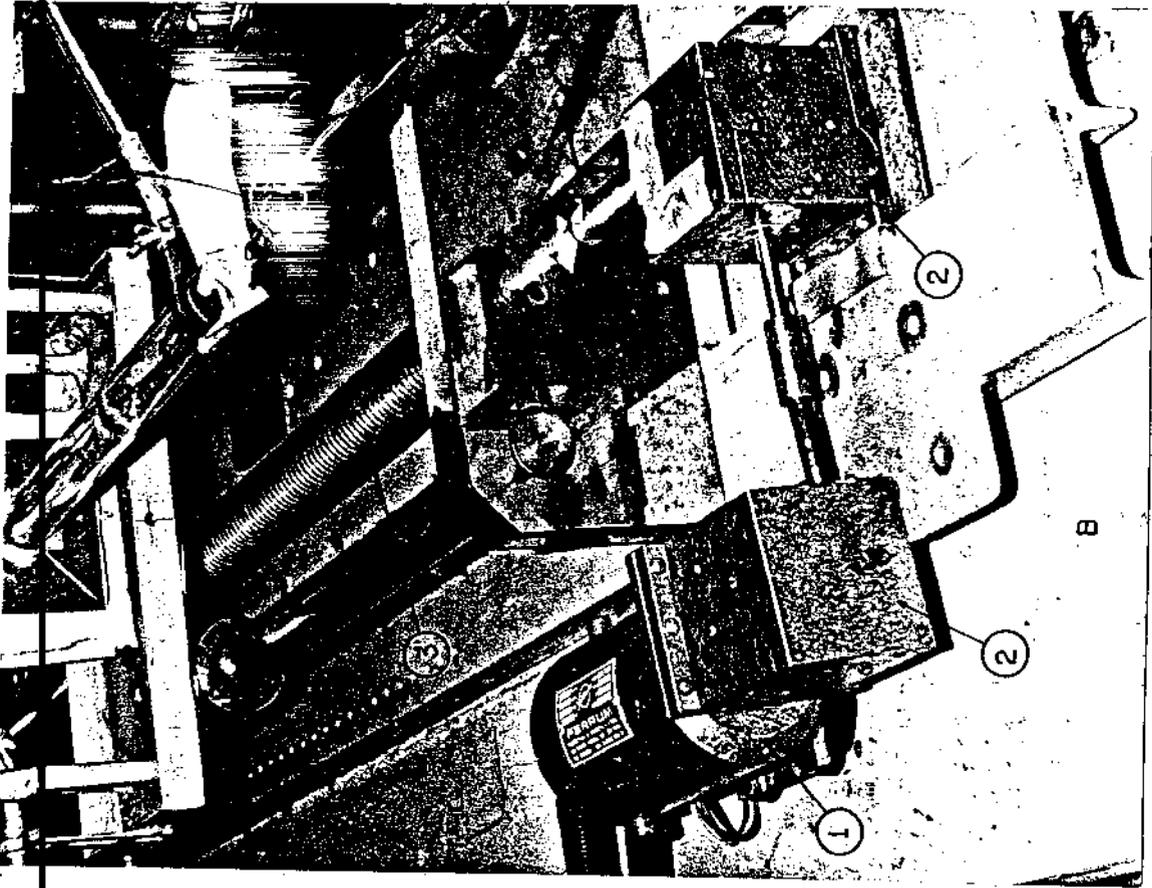


Fig. 3.1.j. Conjunto motor-reductor

- 1. Motor
- 2. Redutor
- 3. Fuso

A. Montagem para velocidades na faixa I
B. Montagem para velocidades na faixa II

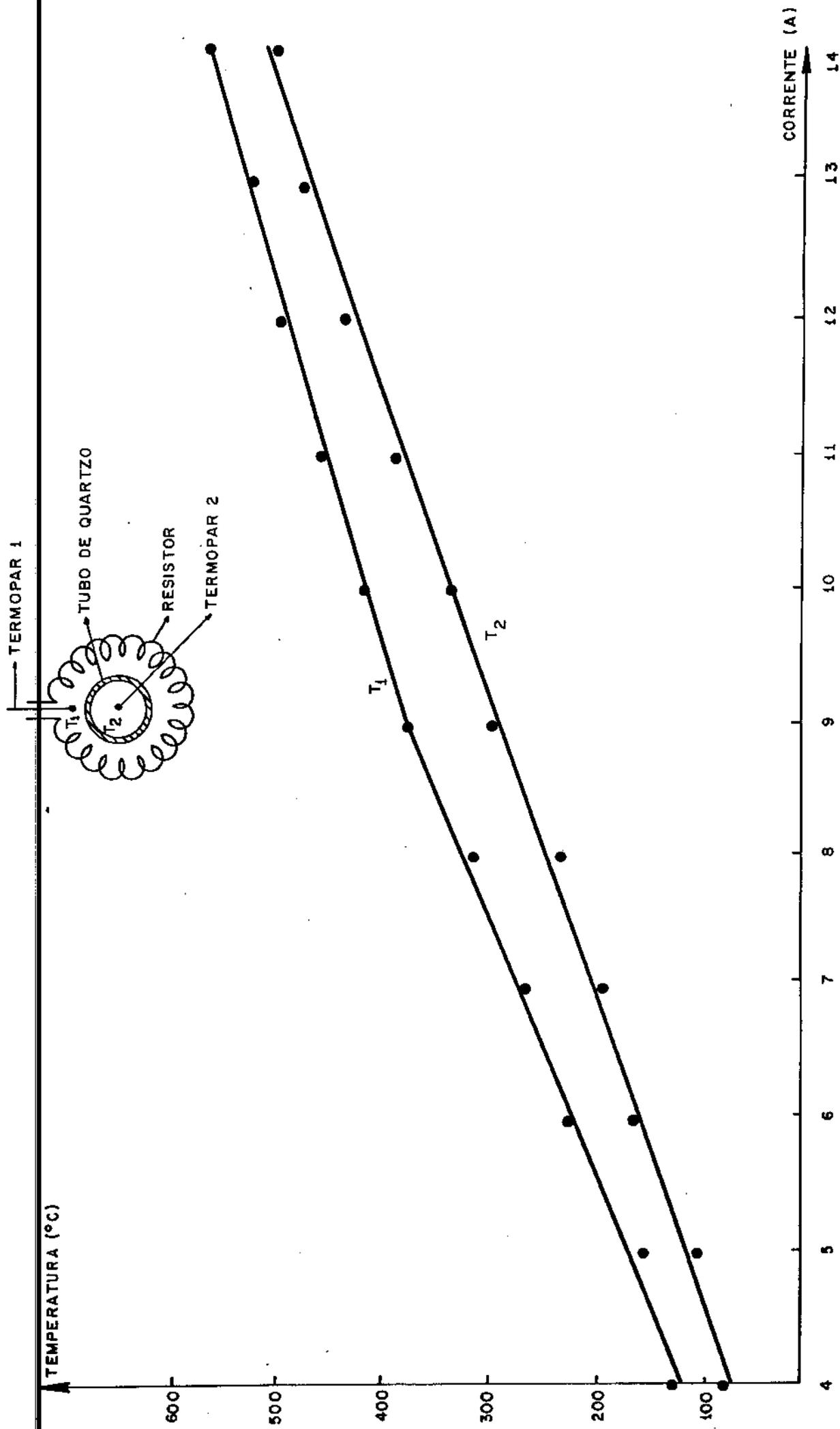


Fig. 3.1.k. Variação da temperatura no forno em função da corrente fornecida ao resistor

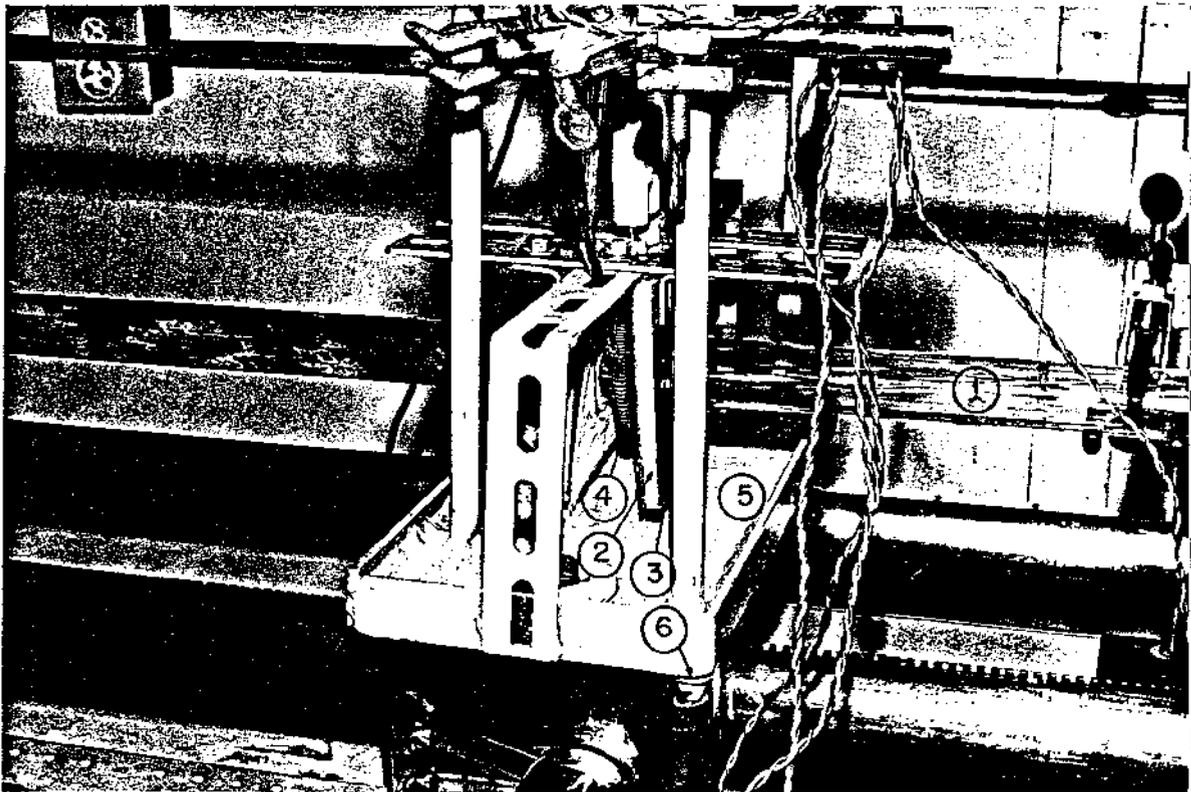


Fig. 3.1.L. Sistema de aquecimento do forno de fusão zonal.

1. Tubo de quartzo
2. Manta cerâmica
3. Chapa de cobre
4. Resistor
5. Base da unidade de aquecimento
6. Saída da água de refrigeração

da temperatura com a corrente aplicada também.

Na foto 3.1.L observa-se em detalhe o sistema de aquecimento.

3.1.5. Características do forno de fusão zonal

Comprimento máximo do cadinho (cm)	
com uma unidade de aquecimento (1 cadinho)	90
com duas unidades de aquecimento (2 cadinhos)	40
Velocidade de avanço	
faixa I-cm/h ($\text{mm.s}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	17 a 25 (47,2 a 69,4)
faixa II-mm/h ($\text{mm.s}^{-1} \cdot 10^{-4}$)	8 a 12,5 (23,6 a 34,7)
Atmosfera	gas inerte, vácuo
Diâmetro máximo do cadinho (mm)	28
Aquecimento	resistivo

Este forno é bastante versátil, podendo realizar diversos tipos de experiências com grande variação dos parâmetros operacionais. Pode-se variar a velocidade de avanço da zona líquida, o gradiente de extração de calor (operando com água de refrigeração) a inclinação do cadinho, a potência do resistor, etc. Também pode ser adaptado para uso com fonte de aquecimento indutivo.

3.2. FORNO A VÁCUO

Este forno é estático e tem por finalidade aquecer pequenas amostras (até 3 cm de diâmetro) ao ar, gás inerte ou vácuo.

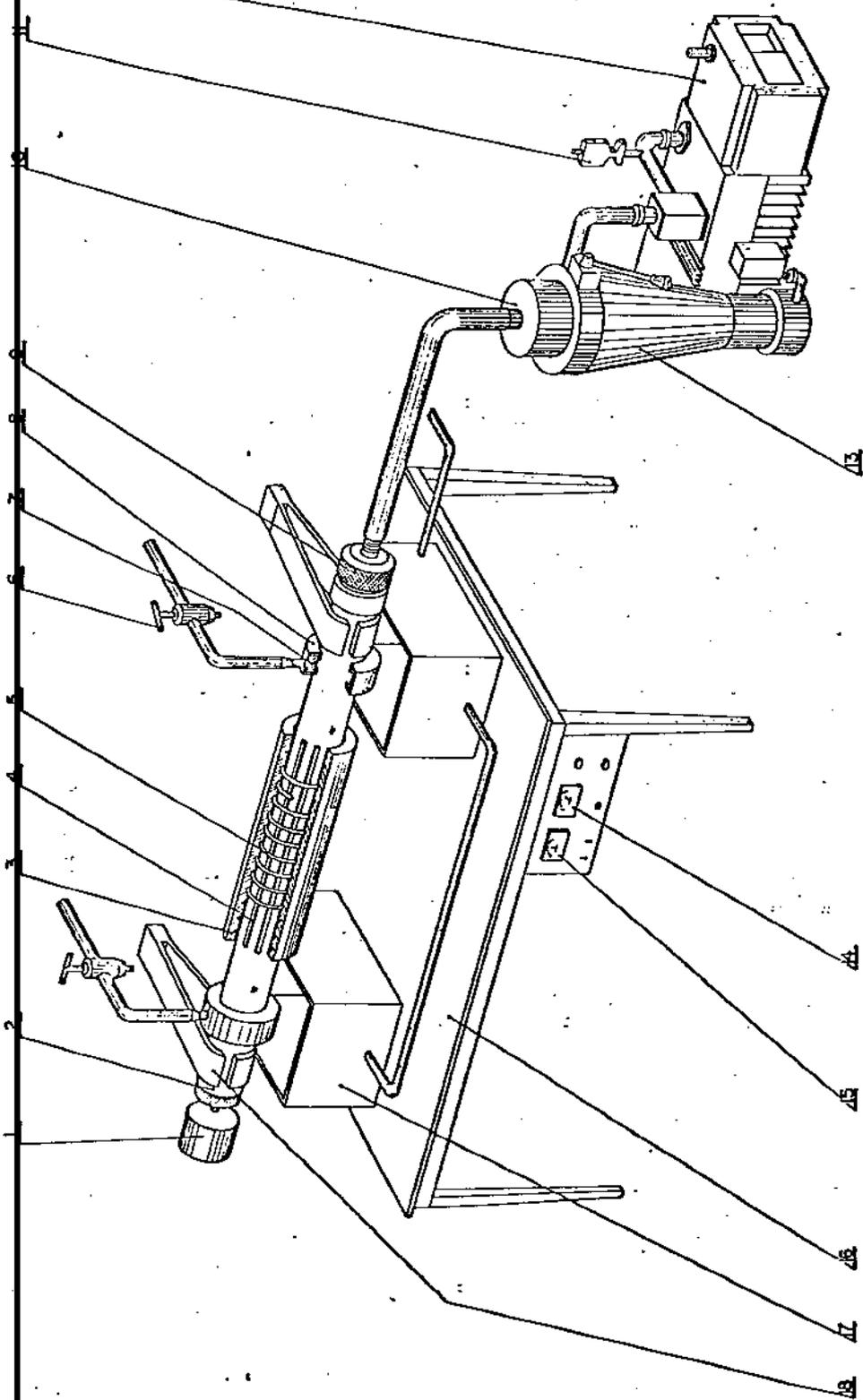
É aplicável à fusão a vácuo, desgaseificação e tratamento térmico.

Na fig. 3.2.a observa-se uma perspectiva deste forno.

A refrigeração a água é necessária para condensar nas paredes do tubo de quartzo os vapores metálicos que saem da amostra durante o aquecimento, impedindo-os de entrarem na bomba ou no medidor de vácuo. Na foto 3.2.b, observa-se o forno acoplado ao sistema de vácuo.

A conexão entre o tubo de quartzo e o sistema de vácuo é vista na fig. 3.2.c.

Esta conexão pode ser ligada a um cilindro de gás inerte ou pode-se também retirá-la, deixando o forno trabalhar ao ar.



- 18 - Garra
- 17 - Colador da água de refrigeração
- 16 - Mesa
- 15 - Medidor de alto vácuo
- 14 - Medidor de baixo vácuo
- 13 - Bomba difusora
- 12 - Bomba mecânica
- 11 - Sensor de baixo vácuo
- 10 - Flange de difusora
- 9 - Conexão para o vácuo
- 8 - Anel de cobre
- 7 - Monto cerâmica
- 6 - Registro da água de refrigeração
- 5 - Resistor elétrico de NIOBATO
- 4 - Fio de amianto
- 3 - Monto cerâmica refronária
- 2 - Tubo de quartzo
- 1 - Sensor de alto vácuo

Fig. 3.2. a. FORNO PARA FUSÃO A VÁCUO

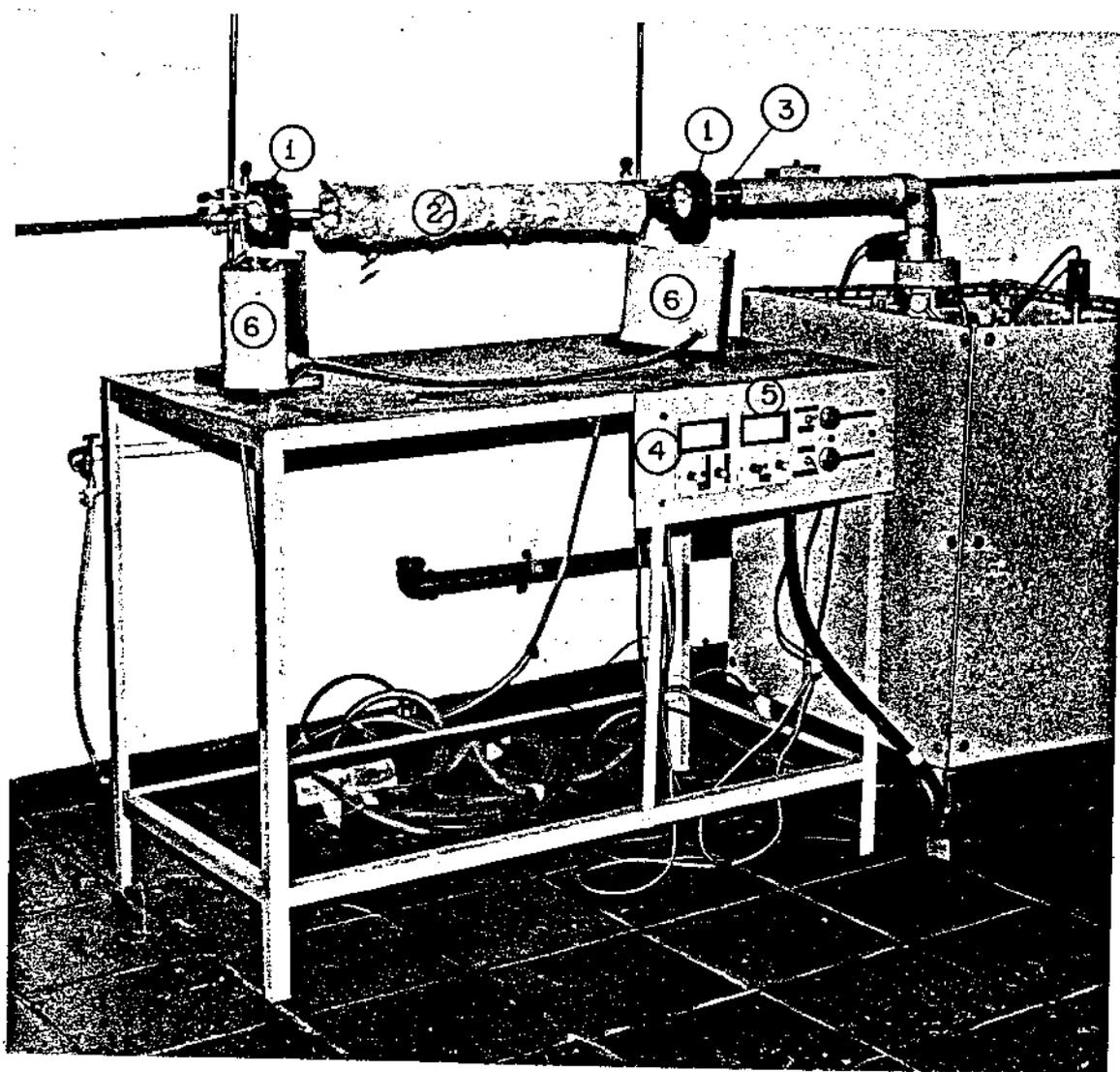


Fig. 3.2.b. Forno a vácuo

1. Refrigerador
2. Forno
3. Conexão para a bomba de vácuo
5. Medidor de alto vácuo
6. Coletor da água de refrigeração

- 1 - TUBO DE QUARTZO
- 2 - ANEL DE BRONZE
- 3 - CONTRA APERTO DE BRONZE
- 4 - ANEL DE BORRACHA
- 5 - CONEXÃO PARA O SISTEMA DE VÁCUO

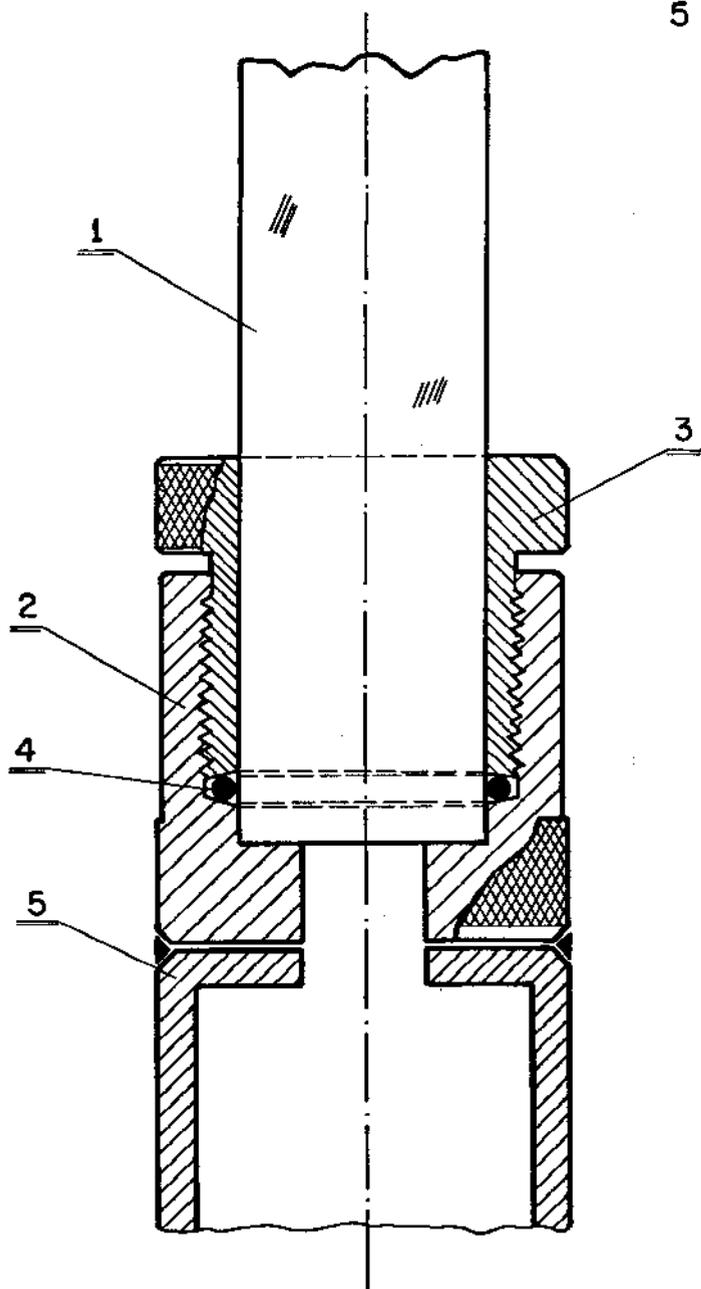


Fig. 3.2.c. Conexão entre o tubo de quartzo e o sistema de vácuo.

O sistema de vácuo foi fornecido pela EDWARDS sendo composto de:

- Bomba mecânica de duplo estágio EDM - 6
- Bomba difusora 63/150 M
- Sensor de baixo vácuo PR10s
- Sensor de alto vácuo CP25s
- Medidor de alto vácuo PENNING-8
- Medidor de baixo vácuo PIRANI-11

As características deste forno são:

Diâmetro interno do tubo de quartzo (mm)	30
Comprimento útil de aquecimento (cm)	60
Corrente máxima (A)	10
Resistência elétrica a 20°C (Ω)	2
Potência máxima (W)	200
Temperatura máxima de trabalho (°C)	1000
Atmosfera	ar ou gás inerte
Vácuo máximo torr (mmHg)	10^{-4} a 10^{-5}
Pascal (N/m ²)	$1,33 \cdot 10^{-2}$ a $1,33 \cdot 10^{-3}$

3.3. FONTE DUPLA DE POTÊNCIA

É constituída por dois VARIACS de 6 KW acionados com um sinal de tensão enviado por um controlador de temperatura, sendo seu esquema mostrado na fig. 3.3.a.

Tem utilização no controle da temperatura dos fornos - construídos. Para se manter a temperatura de um forno em T_0 , ajusta-se um dos VARIACS para fornecer A_1 ampères e o outro para fornecer A_2 ampères, sendo A_2 ligeiramente menor que A_1 (por exemplo $A_2 = 0,9 A_1$). Quando a temperatura do forno está abaixo de T_0 a fonte fornece A_1 ampères ao resistor do forno, e quando esta temperatura é ultrapassada o controlador envia um sinal para a fonte e esta passa a enviar A_2 ampères, e assim sucessivamente (ver ítem 3.4).

As características da fonte construída são:

Tensão de saída (V)	0 a 110
Corrente máxima de saída (A)	44
Potência máxima disponível (KW)	6
Faixa de leitura do voltímetro (V)	
Faixa I	0 - 20
Faixa II	0 - 150

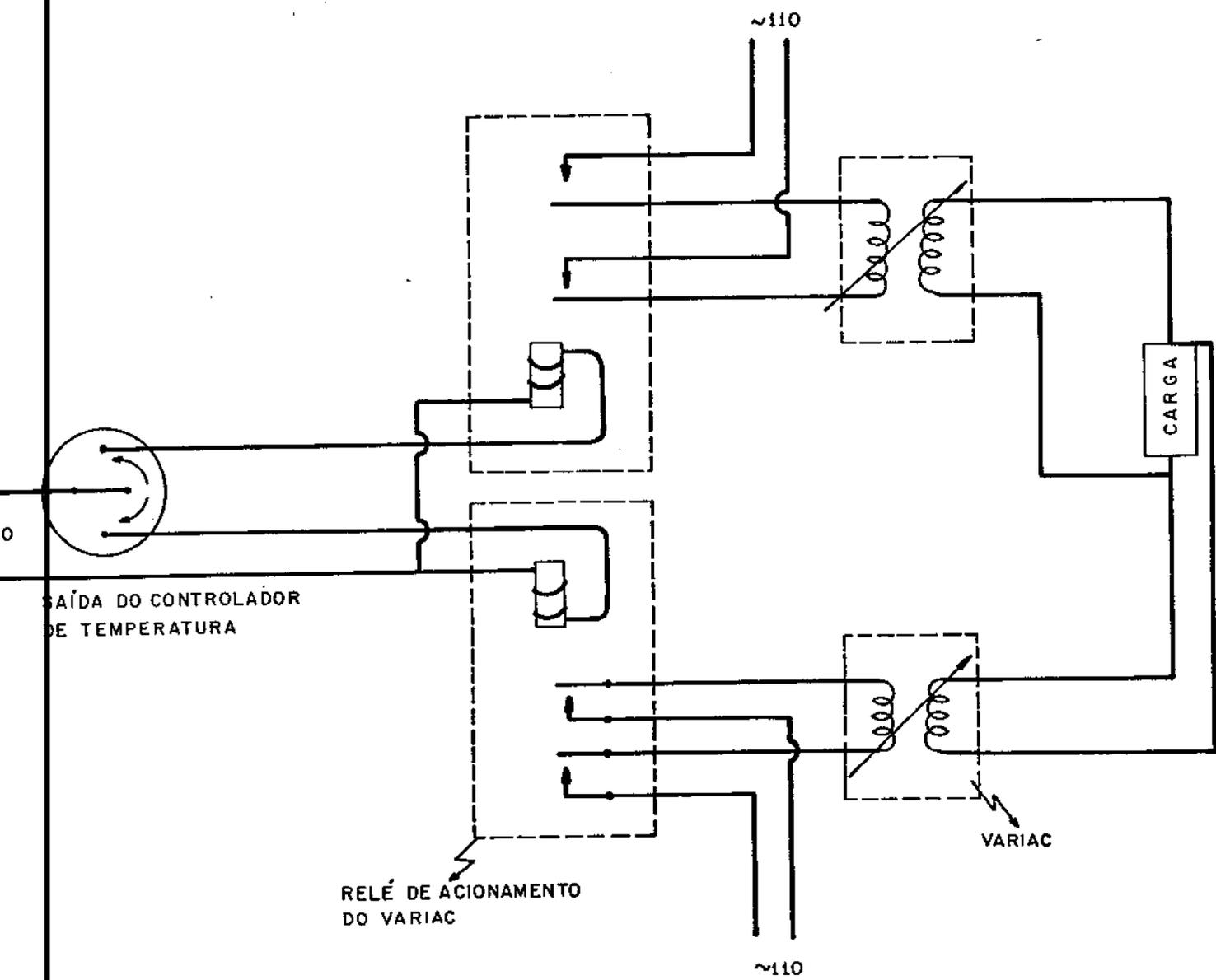


Fig. 3.3.a. Esquema da fonte dupla de potência.

Faixa de leitura do amperímetro (A)

Faixa I	0 - 15
Faixa II	0 - 50

Na foto 3.3.b observa-se a fonte dupla ao lado de um painel RACK-19" que foi construído para alojar alguns dos aparelhos de medição e controle usados nas experiências. De cima para baixo, no painel, temos;

- Registrador de temperatura contínuo, com um canal - PHILIPS - PM 8202
- Registrador de temperatura por pontos, com doze canais - PHILIPS PM 9831
- Controlador de temperatura - INDIN-192 da HARTMANN-BRAUM
- Indicador digital de temperatura NUMATRON 923 da LEEDS -NORTHRUP
- Sistema de controle de velocidade do forno de fusão zonal.

3.4. CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Para o controle de temperatura dos fornos construídos foram utilizados três aparelhos; ENGRO-5000, INDIN-192 e um projetado e construído no Departamento de Engenharia Elétrica (DEE) da Unicamp. Na tabela 3.4.a estão reunidas as características dos 3 aparelhos.

FABRICANTE MODELO	HARTMANN - BRAUM INDIN - 192	ENGRO 5000	DEE - UNICAMP
Faixa de Temp. (°C)	0 - 1200	50 - 1200	200 - 1200
Termopar (DIN)	K	K	K
Circuito	Liga-Desliga	PID	PID
Saída do sinal para controle	RELÉ	RELÉ	Trem de Pulsos SCR

Tabela 3.4.a. Características dos controladores de temperatura utilizados nos fornos construídos.

Para se avaliar o desempenho destes aparelhos foram realizadas experiências de controle da temperatura no resistor do

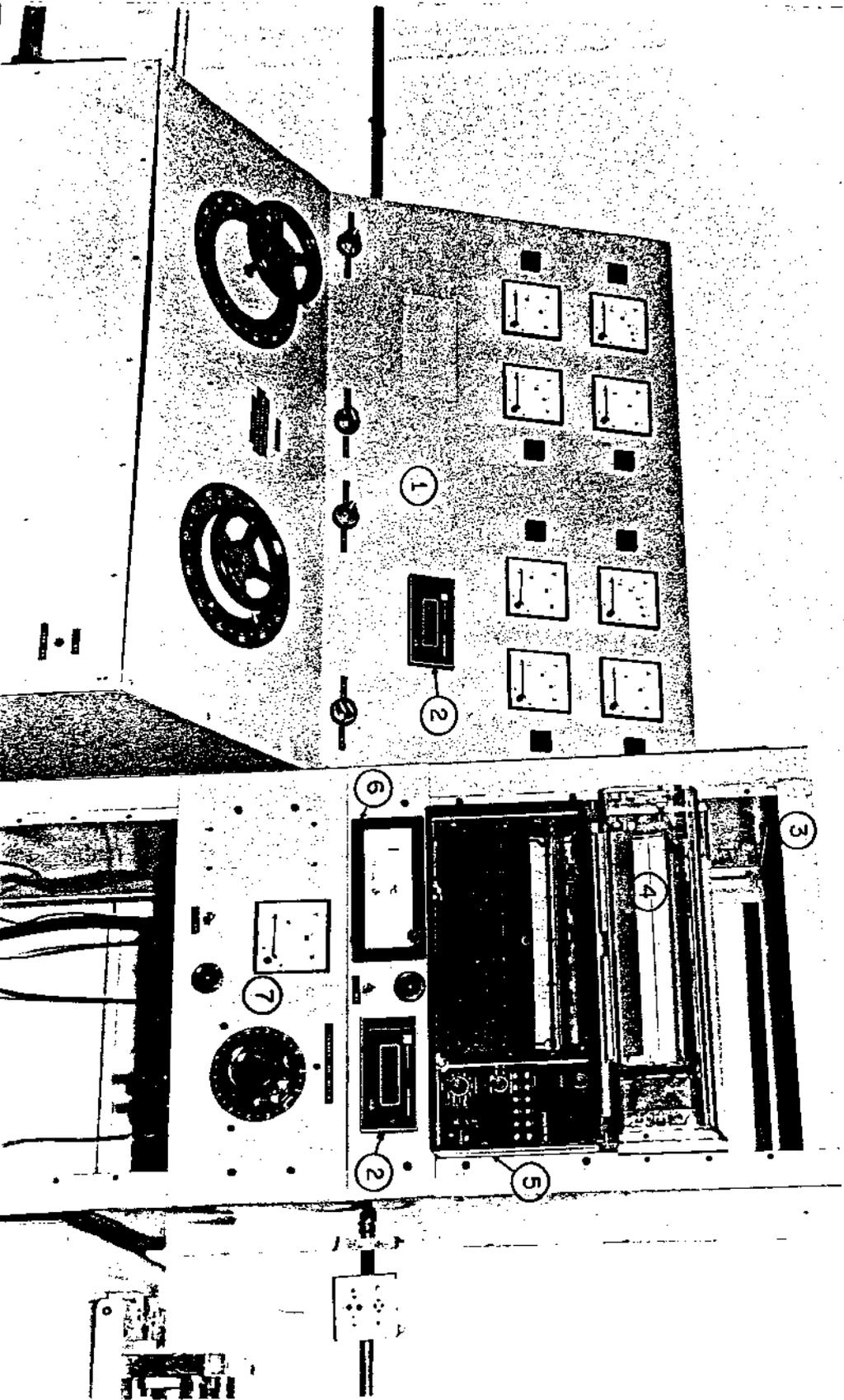


Fig. 3.3.b. Fonte dupla de potência e painel de instrumentação

1. Fonte dupla de potência
2. Indicador digital de temperatura Numatron-923
3. Painel Rack 19"
4. Registrador PHILIPS-8202 - 1 canal
5. Registrador PHILIPS-9831 - 12 canais
6. Controlador INDIN-192
7. Sistema de controle de velocidade do forno de fusão zonal

forno de fusão zonal. A montagem das experiências é descrita pela tabela 3.4.b.

EXPERIÊNCIA	APARELHO	FONTE DE POTÊNCIA*
1	INDIN - 192	SIMPLES
2	"	DUPLA
3	ENGRO - 5000	SIMPLES
4	"	DUPLA
5	DEE - UNICAMP	SIMPLES

Tabela 3.4.b Experiências para avaliação de desempenho dos controladores de temperatura.

* ver item 3.3.

O resultado destas experiências é mostrado na figura 3.4.c, no qual os números das curvas são equivalentes às experiências da tabela 3.4.c.

Nota-se que para um mesmo controlador, por exemplo, o Engro 5000, os resultados são melhores com uma fonte dupla do que com fonte simples de potência, como já era de se esperar. (curvas 3 e 4).

Observa-se também que um controlador com circuito PID e saída a relé (curvas 3 e 4) fornece um controle de temperatura - bem melhor que um do tipo Liga-Desliga e saída a relé (curvas 1 e 2), em toda a faixa de temperatura medida.

Para temperaturas menores que 400°C o melhor controlador mostrou o ser fabricado pelo DEE-UNICAMP, e em temperaturas maiores que esta o controlador ENGRO-5000 acoplado a uma fonte dupla de potência mostrou um desempenho ligeiramente melhor.

O controlador feito no DEE-UNICAMP ainda não está totalmente otimizado, mas espera-se que um futuro desenvolvimento - deste resulte num melhor controle da temperatura em toda a faixa - medida. Convém ressaltar que estas experiências foram realizadas - com um resistor exposto ao ar, sendo este sistema de baixa inércia térmica, o que dificulta muito o controle da temperatura. Para sistemas com uma inércia térmica maior, fornos por exemplo, estes controladores apresentam um melhor desempenho.

O controle de temperatura utilizando fonte de potência

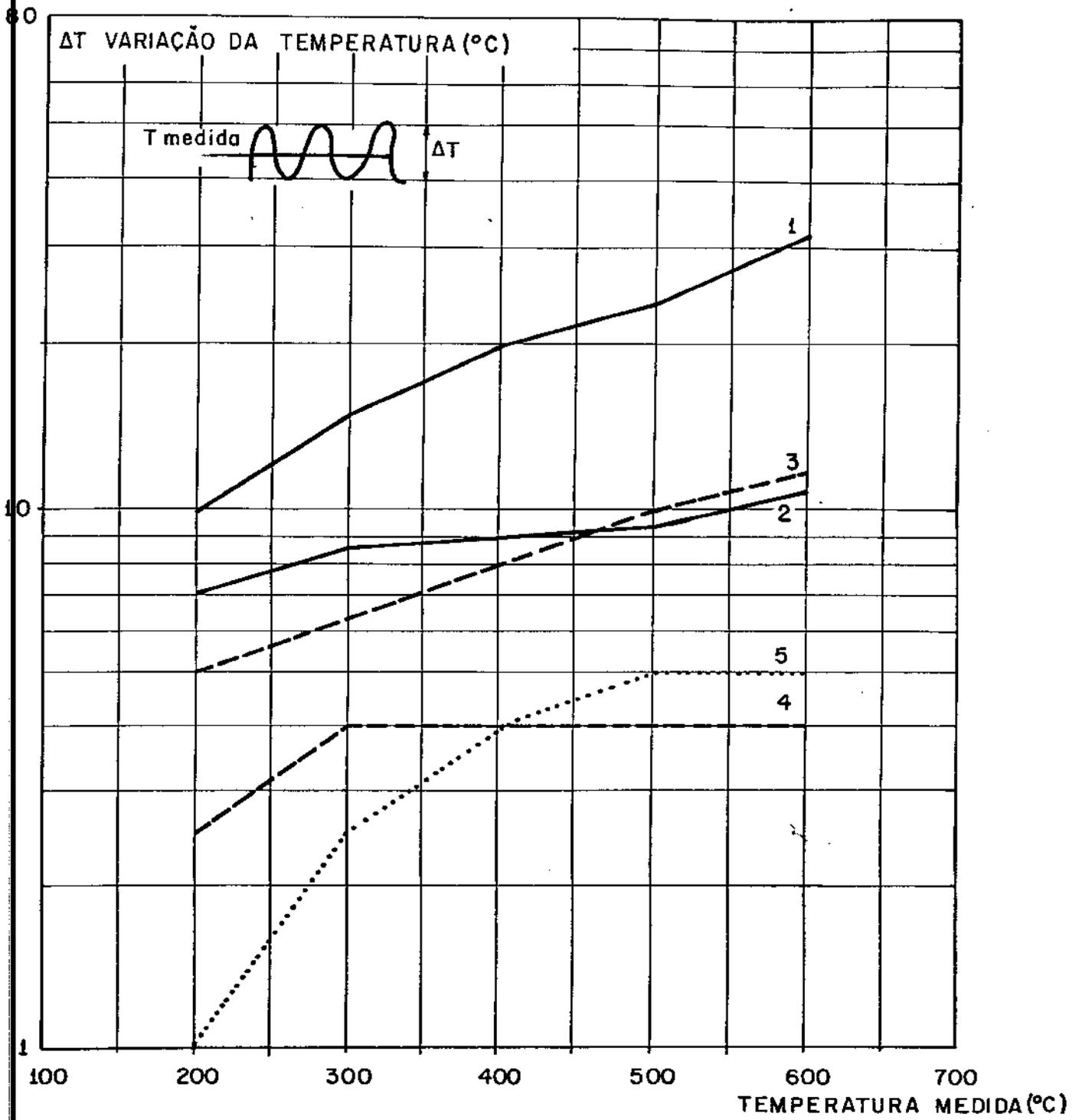


Fig. 3.4.c. Oscilação de temperatura em torno de uma temperatura desejada, utilizando vários tipos de controladores.

simples ou dupla é melhor entendido observando as figuras 3.4.d e 3.4.e. Com uma fonte simples aplicamos uma corrente de A ampères ao resistor do forno ou então não aplicamos corrente. Isto implica numa grande oscilação da temperatura em torno da temperatura desejada. Utilizando-se de uma fonte dupla podemos fornecer dois níveis próximos de corrente ao resistor, por exemplo, A e 0,9 A ampères, o que diminuirá a amplitude da oscilação da temperatura em torno da temperatura que se quer controlar.

A diferença entre o controlador liga-desliga e o PID é que o primeiro apenas liga (ou desliga) a fonte de potência quando seu sensor indica que a temperatura no resistor está abaixo (ou acima) da temperatura desejada. Isto ocasiona uma oscilação irregular da temperatura.

Já o circuito PID, analisa a inclinação da curva Temperatura-Tempo antes de ligar ou desligar a fonte. Por exemplo, estando a fonte ligada, e se a temperatura estiver subindo muito rapidamente, então o controlador desliga a fonte antes do resistor alcançar a temperatura desejada. Com isso o controle da temperatura torna-se mais efetivo.

O controlador projetado e construído pelo DEE-UNICAMP com saída SCR tem as características fornecidas pelos gráficos 3.4.f e 3.4.g. A diferença entre ele e os acima explicados está na sensibilidade. A escala de tempo usada foi a mesma nos gráficos 3.4.d a 3.4.g. Nota-se que o controlador com saída SCR é muito mais rápido que o controlador com saída relé. Ele consegue sentir variações menores de temperatura, controlando-a mais rapidamente. No laboratório de Eletrônica e Dispositivos - LED-UNICAMP esse controlador permitiu o controle de temperatura de um forno de crescimento de cristais a 1000°C com oscilação de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

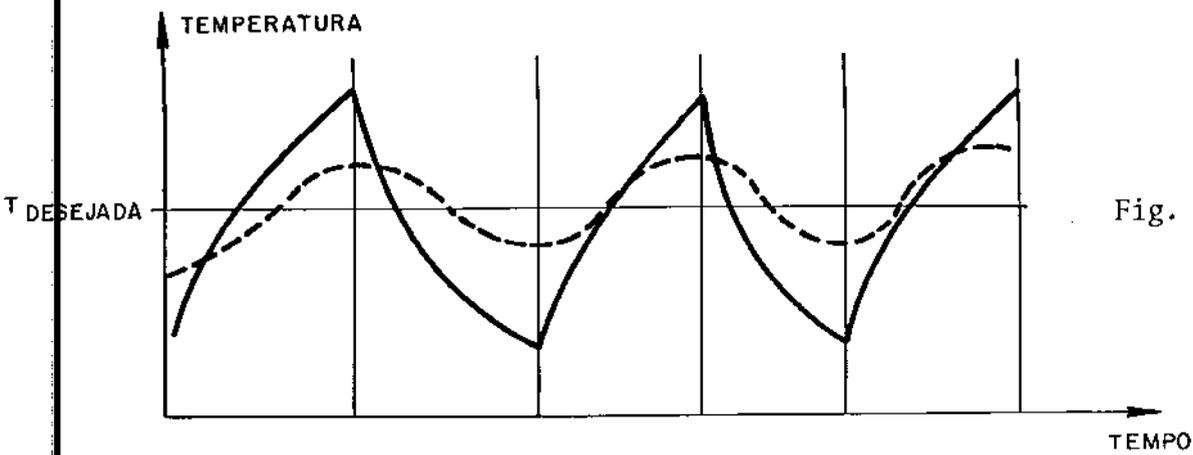


Fig. 3.4.d.

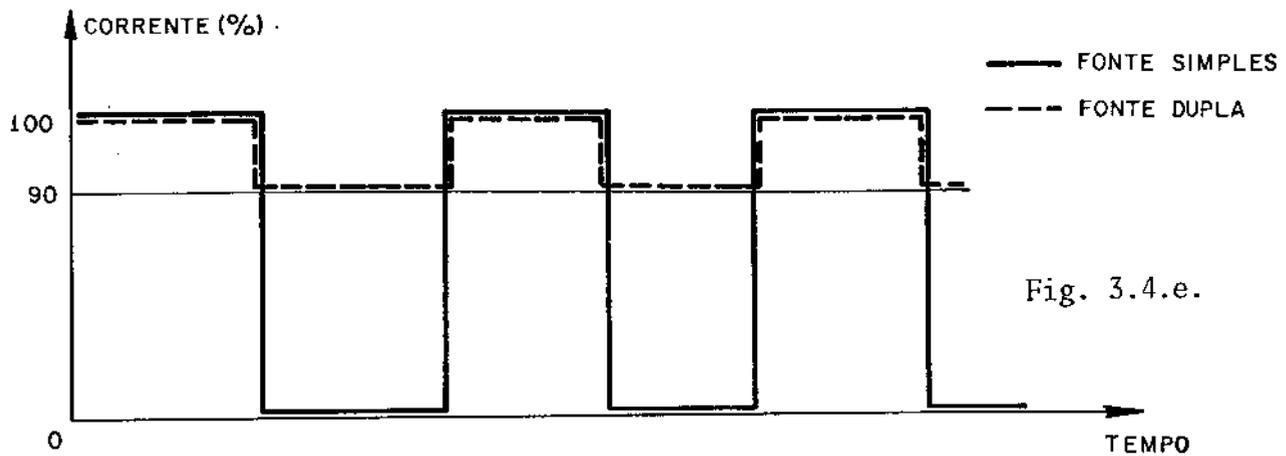


Fig. 3.4.e.

Características do controle de temperatura com fonte de potência dupla e simples: (3.4.d) = Oscilação da temperatura em torno da temperatura desejada, (3.4.e) = corrente aplicada ao resistor do forno.

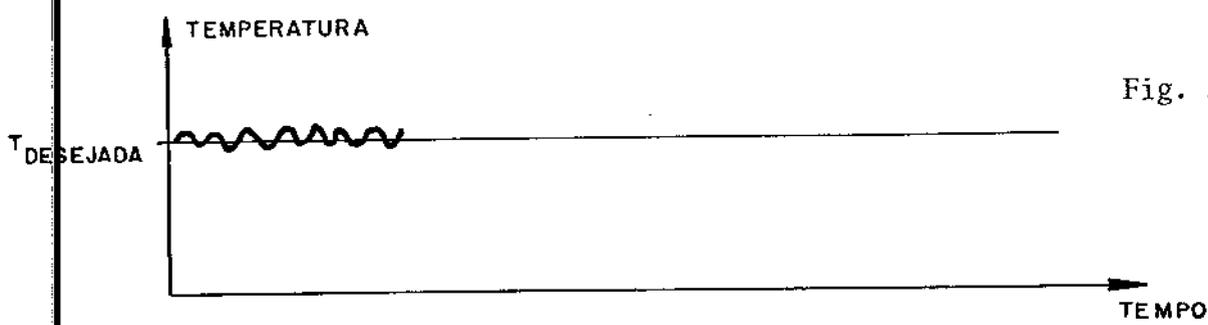


Fig. 3.4.f

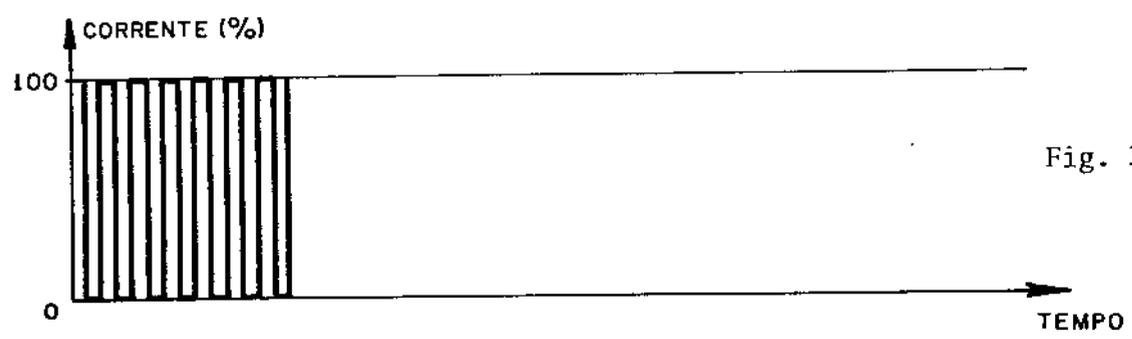


Fig. 3.4.g

Características do controlador PID com saída SCR; (3.4.f) = Oscilação da temperatura em torno da temperatura desejada, (3.4.g) = Corrente aplicada ao resistor do forno. A escala de tempo é igual nos quatro gráficos.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

As experiências realizadas neste trabalho foram agrupadas em três itens:

- 4.1. Controle do tamanho de zona
- 4.2. Purificação do estanho por aquecimento a vácuo
- 4.3. Purificação do estanho por fusão zonal.

4.1. CONTROLE DO TAMANHO DE ZONA

4.1.1. Introdução

Durante a purificação de metais por fusão zonal o comprimento da zona líquida varia ao longo do lingote devido às mudanças nas condições de extração de calor que ocorrem ao longo deste. O desenvolvimento de um sistema de controle do tamanho de zona tornaria possível o estudo de modelos matemáticos aplicados à purificação por fusão zonal onde se supõe que o tamanho de zona é constante. Só com o tamanho de zona controlado é que se pode fazer um estudo sistemático sobre a eficiência do processo de fusão zonal em função deste parâmetro. Também este sistema pode ser utilizado nos processos de; purificação por fusão zonal flutuante (vertical), crescimento de monocristais e fusão zonal de materias com alta condutividade térmica, onde o controle do tamanho de zona é extremamente crítico.

4.1.2. Técnica experimental

A montagem utilizada nas experiências de controle do tamanho de zona é vista nas figuras 4.1.a e 4.1.b.

Coloca-se vários termopares equidistantes em um cadinho (fig. 4.1.b) e move-se a zona líquida ao longo deste, registrando-se simultaneamente a temperatura dos termopares. O registrador utilizado foi o PHILIPS - PM 9831, com registro por varredura de até 12 termopares.

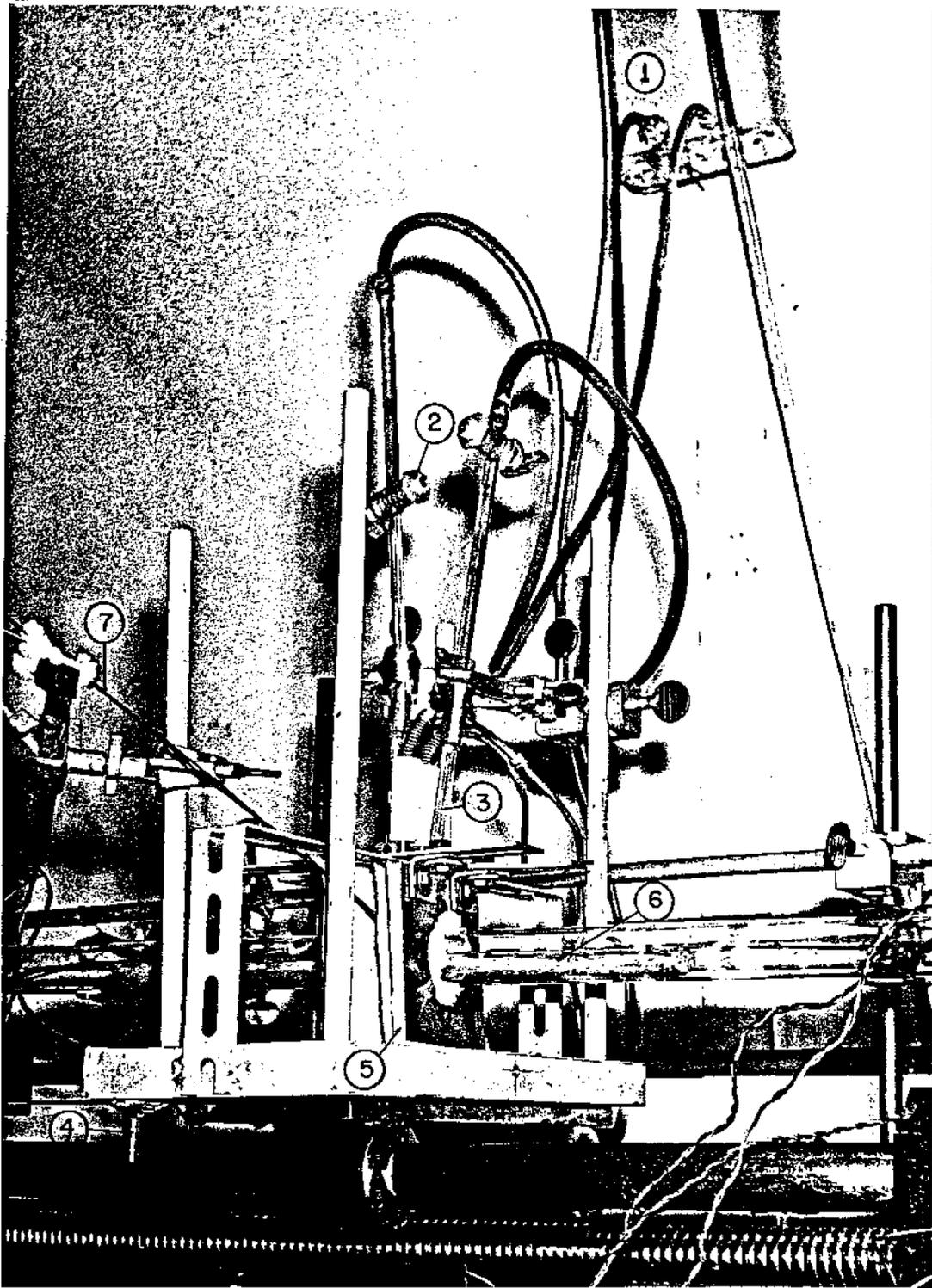


Fig. 4.1.a. Montagem para experiência de controle de tamanho de zona com refrigeração à água.

1. Reservatório de água
2. Torneira
3. Pingador
4. Saída da água de refrigeração
5. Manta cerâmica para absorver a água
6. Cadinho
7. Termopar do resistor

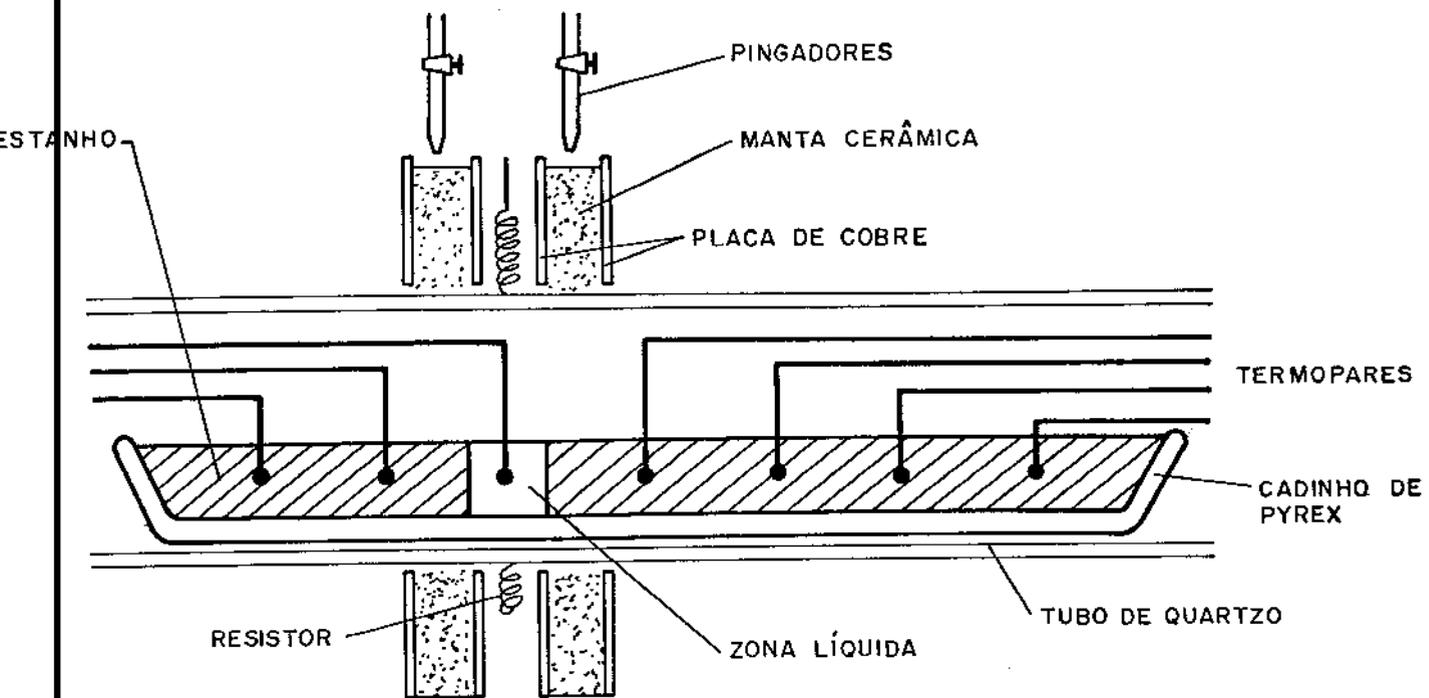


Fig. 4.1.b. Esquema da montagem para experiência de controle de tamanho de zona utilizando refrigeração a água.

A refrigeração do cadinho pode ser ao ar ou com água. Para se trabalhar com a água a vazão deve ser constante, o que é conseguido utilizando-se um reservatório com entrada de água contínua e saída do excesso por um ladrão (ver fig. 3.1.a). A água é gotejada sobre a manta refratária molhando o tubo de quartzo conforme ilustra a fig. 4.1.b.

Foram feitas experiências com estanho variando-se a refrigeração (ar e água) e mantendo-se sempre as mesmas condições operacionais. Estas condições foram:

- velocidade do forno (cm/h)	23
- velocidade do papel no registrador (cm/h)	12
- diâmetro do lingote (cm)	1,2
- comprimento do lingote (cm)	20
- controle de temperatura	potência constante aplicada ao resistor

O resultado destas experiências é mostrado na fig.4.1.c, onde observa-se que:

- a) A refrigeração com água fornece uma taxa de extração de calor maior do que com ar (as curvas de temperatura são mais agudas para a refrigeração com água).
- b) A diferença entre os máximos de temperatura alcançados pelos termopares é maior na refrigeração com água o que causa o desaparecimento da zona líquida no meio do lingote (todo o lingote fica sólido interrompendo o processo de fusão zonal).
- c) As temperaturas alcançadas nas extremidades do lingote são sempre maiores do que no centro deste.
- d) A temperatura máxima alcançada no final do lingote é sempre maior que a máxima alcançada no início deste.

A partir das informações a) e b) e dos trabalhos práticos concluiu-se que embora a refrigeração com água proporcione uma maior taxa de extração de calor (o que é conveniente ao processo) ela apresenta alguns inconvenientes como; necessidade de um maior controle durante o processo para que a zona líquida não desapareça no meio do lingote, e perigo de curto circuito provocado pela água que alcança o resistor. Por estes motivos a refrigeração ao ar foi escolhida para o processo de purificação por fusão zonal, embora o sistema de refrigeração com água funcione bem e possa ser aplicado quando se desejar obter uma taxa de extração de calor

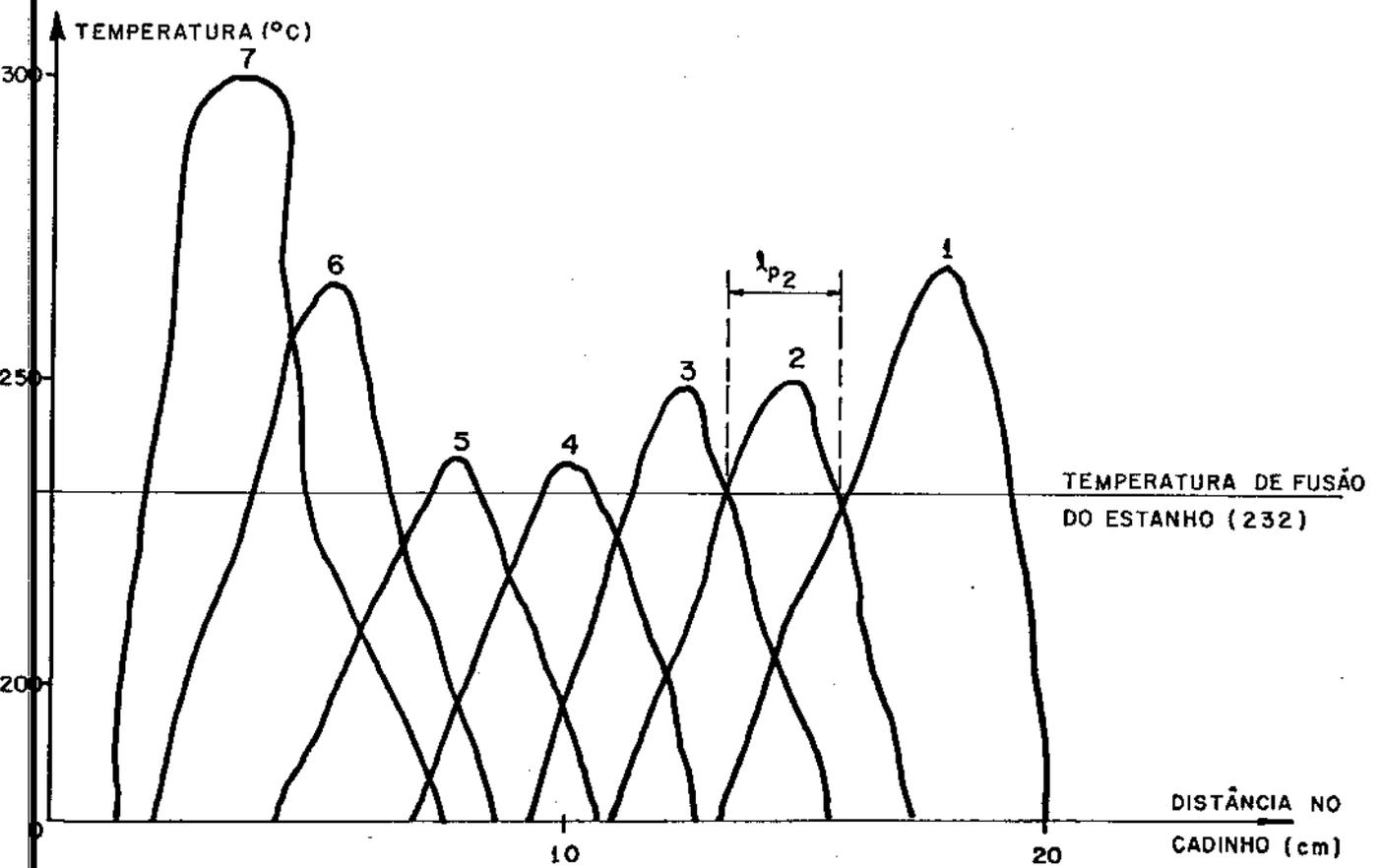
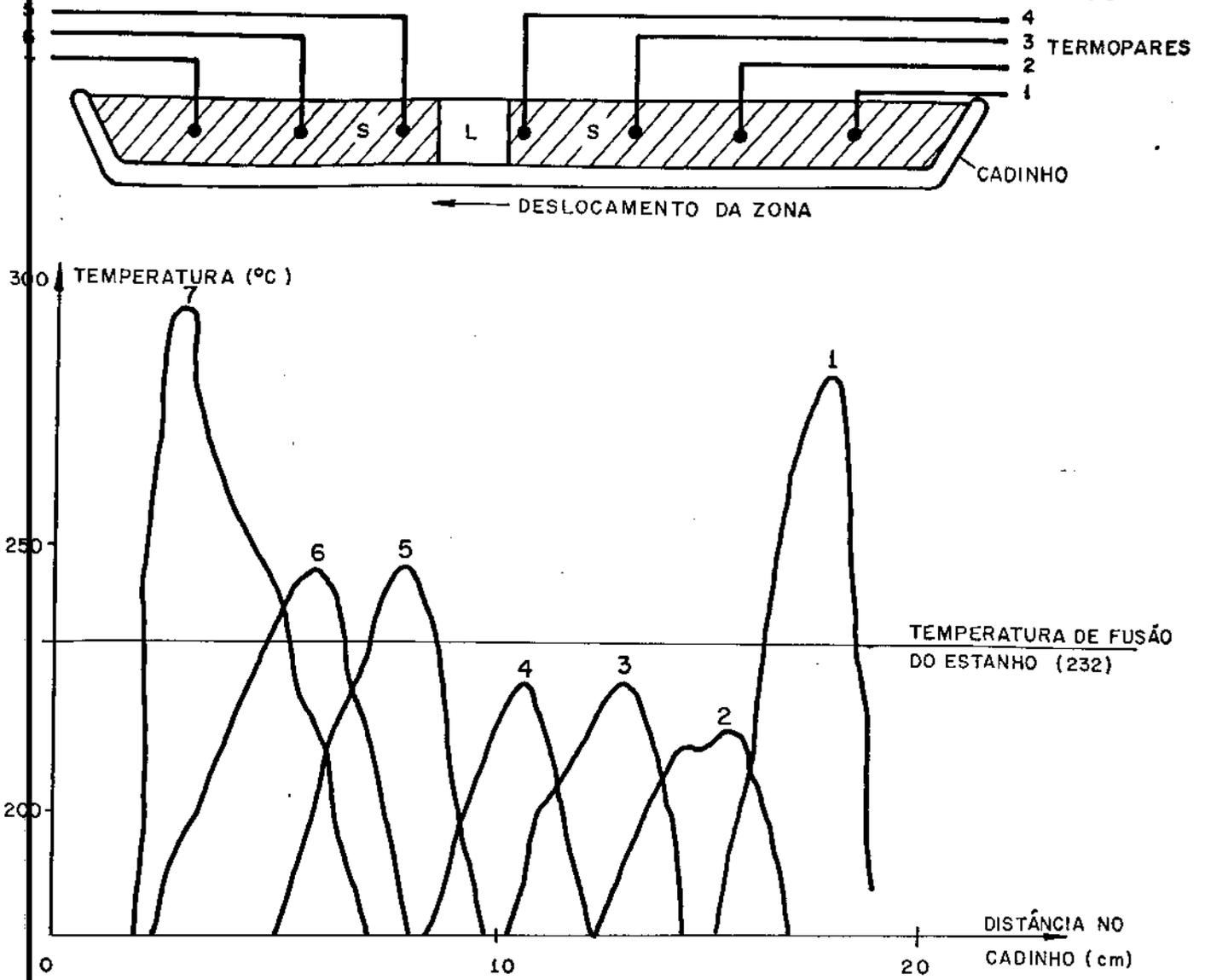


Fig. 4.1.c. Medidas de tamanho de zona obtidas na fusão zonal do estanho com refrigeração; (I) a água e (II) ao ar.

mais alta.

A partir dos dados da fig. 4.1.c calculou-se o tamanho de zona (ℓ_z) utilizando-se a seguinte fórmula

$$\ell_z = \frac{V_f}{V_p} \ell_p \quad (4.1.1)$$

onde:

ℓ_p = distância no papel do registrador em que a temperatura do termopar ficou acima do ponto de fusão do estanho

V_p = velocidade do papel no registrador

V_f = Velocidade do forno.

Se quisermos calcular o tamanho de zona registrado pelo termopar 2 da fig. 4.1.c-II teríamos $\ell_{p_2} = 1,2$ (medida no papel do registrador sobre a linha que indica a temperatura de fusão do estanho) e $\ell_{z_2} = \frac{23}{12} \cdot 1,3 = 2,5$ cm.

Conhecendo-se os tamanhos de zona indicados pelos termopares e sabendo a localização destes no cadinho, construiu-se o gráfico do tamanho de zona em função da posição no cadinho para a curva 4.1.c.II cujo resultado é expresso pela fig. 4.1.d.

Analisando o gráfico 4.1.d notamos que o tamanho diminui no centro do lingote e aumenta nas extremidades. A princípio pensou-se que isto poderia ser devido a influência da massa dos termopares na extração de calor, porém repetindo-se as experiências em cadinho maiores notou-se que o problema continuava. Ao analisar melhor o problema observou-se que as variações do tamanho de zona decorriam das mudanças nas condições de extração de calor do lingote. Quando o centro do lingote é aquecido, o calor incidente por radiação (e um pouco pela convecção do ar que circula o cadinho) na zona líquida tende a fluir para as extremidades deste, formando-se uma zona com um determinado comprimento (fig. 4.1.e-I).

Ao ser atingida a extremidade do lingote (fig. 4.1.e-II) o calor é ali concentrado devido ao fato de que o pyrex do cadinho tem uma condutividade térmica cinco vezes menor que a do estanho, atuando como isolante térmico (a condutividade térmica do pyrex é $11,7 \cdot 10^{-2} \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e a do estanho é $6,7 \cdot 10^{-1} \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Is

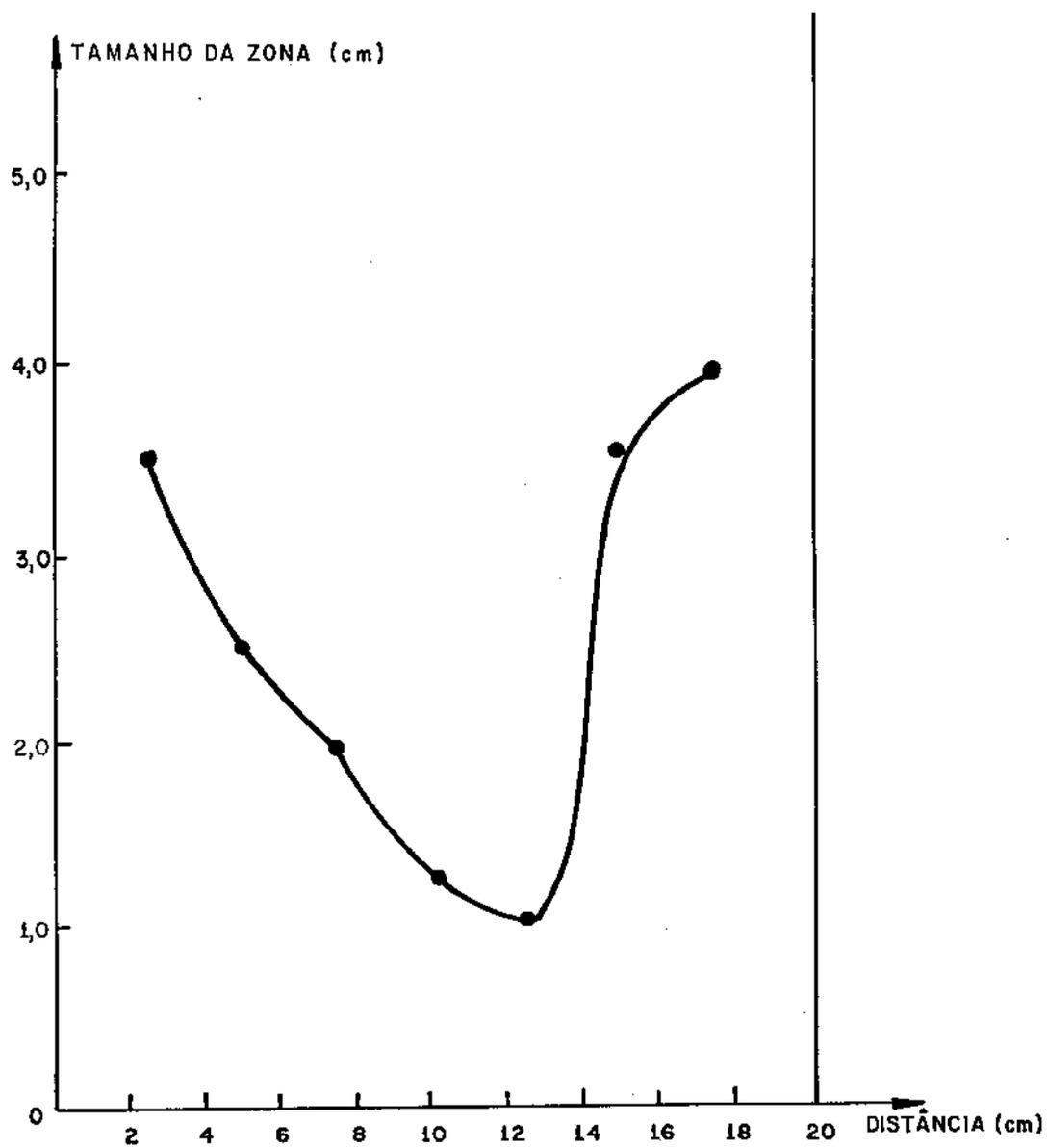


Fig. 4.1.d. Variação do tamanho de zona durante a fusão zonal de um lingote de estanho.

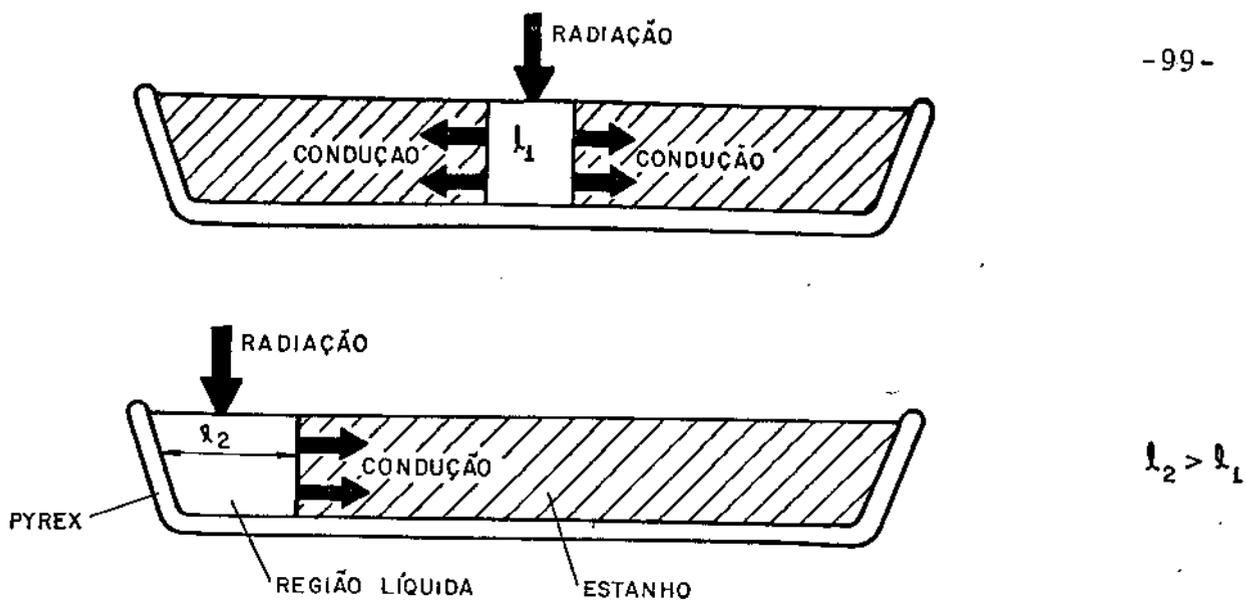


Fig. 4.1.e. Mecanismos de condução de calor durante a fusão zonal
(I) centro do lingote
(II) extremidades

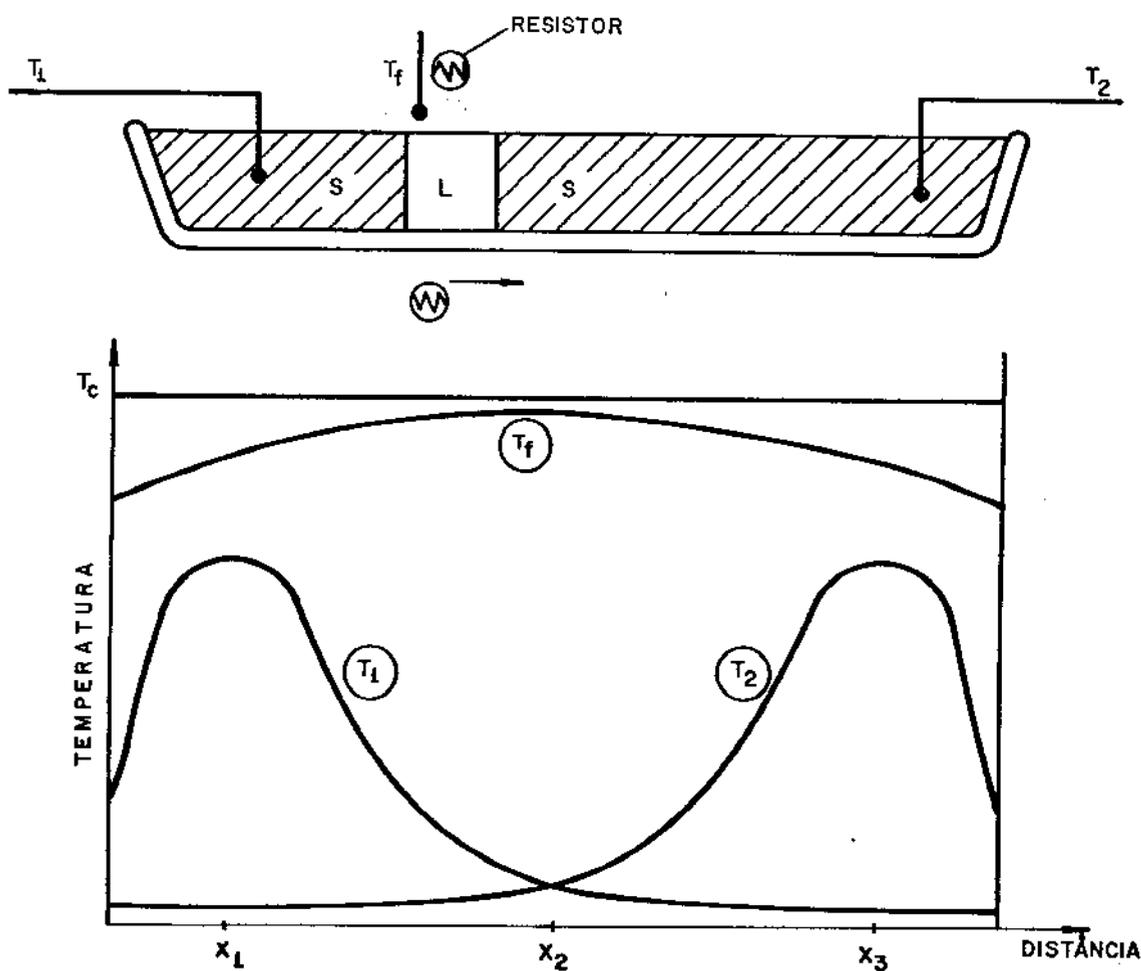


Fig. 4.1.f. Esquema para controle do tamanho de zona, mostrando a posição dos termopares e a temperatura por eles registrada durante a fusão zonal.

to também explica o fato da temperatura máxima alcançada no fim do lingote ser maior que no início deste. (citado na análise da figura 4.1.c). Ocorre que no início do processo a zona desloca-se em direção à região central do lingote onde há maior facilidade de extração do calor e no final em direção à parede do cadinho que atua como isolante, dificultando a extração de calor. Como as experiências foram realizadas com uma velocidade de solidificação relativamente alta, 23 cm/h, não há tempo para uma redistribuição melhor do fluxo de calor e este é concentrado mais no final do lingote.

4.1.3. Sistema de controle

Uma maneira de se contornar o problema da variação do tamanho de zona é simular uma função que atue no controlador de temperatura, fazendo com que este forneça maior potência ao resistor do forno na região central do lingote e diminua-a nas extremidades deste. Isto foi realizado colocando-se um termopar em cada extremidade do lingote (T_1 e T_2) e outro junto ao resistor do forno (T_f) conforme ilustra a fig. 4.1.f. A temperatura alcançada por estes termopares durante a fusão zonal é observada na mesma figura. Com estes três termopares e um potenciômetro de fio, linear, com 1 K Ω e 3W montou-se o circuito simulador mostrado na figura 4.1.g onde temos;

ℓ_1 = tensão gerada pelo termopar 1

ℓ_2 = tensão gerada pelo termopar 2

ℓ_f = tensão gerada pelo termopar do resistor

A equação simulada por este circuito é:

$$\alpha (\ell_1 + \ell_2) + \ell_f = \ell_c \quad (4.1.1)$$

onde

α = fator de proporcionalidade que varia de 0 a 1

ℓ_c = tensão de referência do controlador de temperatura

Como o sinal de tensão produzido pelo termopar é associado a uma temperatura podemos reescrever a equação 4.1.1 em termos de temperatura, tendo-se então:

$$\alpha (T_1 + T_2) + T_f = T_c \quad (4.1.2)$$

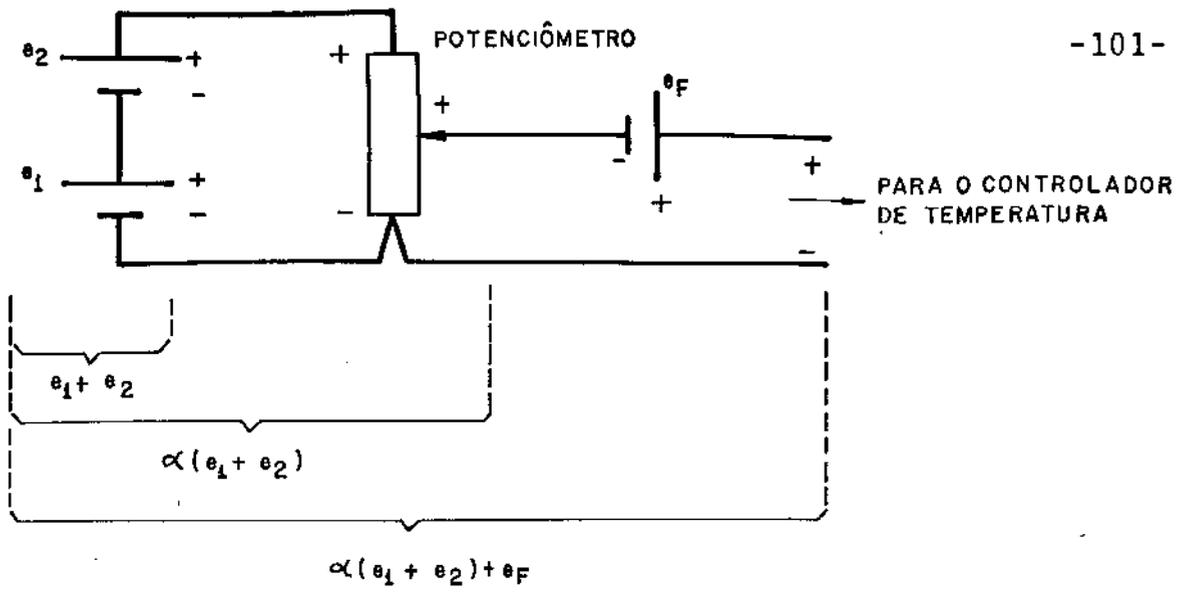


Fig. 4.1.g. Circuito utilizado para o controle do tamanho de zona.

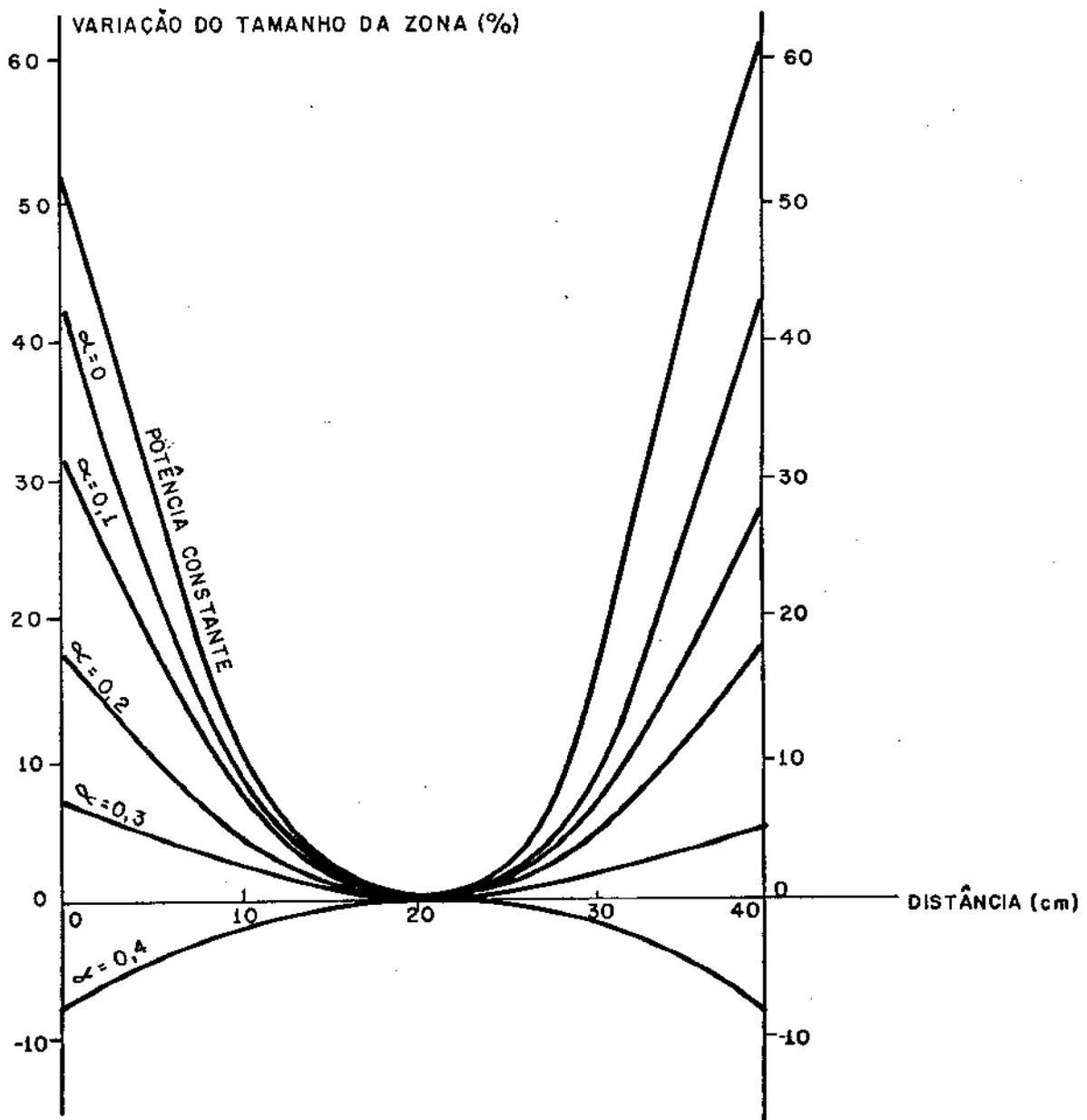


Fig. 4.1.h. Variação no tamanho de zona ao longo de um lingote de estanho processado por fusão zonal.

onde:

T_1 = temperatura do termopar 1

T_2 = temperatura do termopar 2

T_f = temperatura do resistor do forno

T_c = temperatura de referência do controlador de temperatura

Esta simulação pode ser melhor entendida se tornarmos um exemplo prático. Supondo-se que na figura 4.1.f tivéssemos as seguintes temperaturas na posição X_1 ; $T_1(X_1) = 300^\circ\text{C}$, $T_2(X_1) = 40^\circ\text{C}$ e o controlador de temperatura estivesse ajustado para 460°C (a temperatura do controlador de temperatura é fixa, não variando com a posição). Ajustando-se α para 0,2 (o que equivale a dizer que o potenciômetro da figura 4.1.g foi girado de $\frac{2}{10}$ de volta de seu curso total), teríamos:

$$\alpha (T_1 + T_2) + T_f = T_c$$

$$0,2 (300 + 40) + T_f = 460 \quad T_f = 392^\circ\text{C}$$

ou seja controlador compara o sinal recebido, $\alpha (T_1 + T_2) + T_f$, com seu nível de referência T_c . Se o sinal recebido for menor que seu nível de referência ele fornece mais potência ao resistor do forno e vice versa. Assim o controlador de temperatura vai ajustando a potência entregue ao resistor até a temperatura deste ficar em torno de 392°C .

Quando a zona líquida estiver na região X_2 as temperaturas dos termopares serão, por exemplo, $T_1(X_2) = 60^\circ\text{C}$ e $T_2(X_2) = 60^\circ\text{C}$. Então teremos:

$$\alpha (T_1 + T_2) + T_f = T_c$$

$$0,2 (60 + 60) + T_f = 460 \quad T_f = 436^\circ\text{C}$$

ou seja o controlador deixa a temperatura do forno subir até 436°C . Quando a zona líquida alcançar o fim do lingote (posição X_3) repete-se novamente o que ocorreu para região X_1 , e a temperatura do forno cai para 392°C .

Isto faz com que a temperatura do forno aumente no centro do lingote e diminua nos extremos deste, conforme ilustra a curva T_f da figura 4.1.f. Deve-se observar que se α for aumentado a temperatura de referência do controlador também deverá ser para

compensar o aumento do termo $\alpha (T_1 + T_2)$ na equação 4.1.2,

Utilizando este sistema de controle foram feitas várias experiências medindo-se a variação do tamanho de zona ao longo de um lingote de estanho para vários valores de α . Como os tamanhos de zona variavam de experiência para experiência utilizou-se como parâmetro comparativo a variação do tamanho de zona, um número adimensional definido como:

$$\Delta Lz = \frac{Lz_i - Lz_m}{Lz_m} \cdot 100\% \quad (4.1.3)$$

Lz_i = tamanho de zona num ponto qualquer do lingote

Lz_m = tamanho de zona no centro do lingote

Na figura 4.1.h observa-se as variações do tamanho de zona ao longo do lingote para vários valores de α . Os parâmetros operacionais destas experiências foram:

diâmetro do lingote (cm)	2,5
comprimento do lingote (cm)	40
velocidade do forno (cm/h)	23
controle de temperatura	ENGRO-5000 acoplado a uma fonte - dupla de potência (ver item 3.4)

Neste gráfico a curva onde está escrita "POTÊNCIA CONSTANTE" indica que uma corrente constante é aplicada ao resistor do forno, sem haver um controle de temperatura.

Observa-se que com o circuito de controle operando com α entre 0,3 e 0,4 consegue-se uma variação pequena no tamanho de zona (menor que 10%). Obviamente estes valores são específicos para as condições utilizadas (tipo de metal, formato do cadinho, etc), e se utilizarmos outro tipo de metal ou variarmos as dimensões do cadinho teremos que descobrir novamente qual o valor de α mais conveniente.

Como podemos variar α continuamente, pode-se achar um valor de α intermediário entre 0,3 e 0,4 que forneça um controle do tamanho de zona ainda melhor.

Nota-se também que a variação do tamanho de zona é diferente nas extremidades do lingote para o mesmo valor de α . Isto poderá ser resolvido utilizando-se dois potenciômetros, cada um ligado a um termopar. A equação 4.1.2 tornar-se-ia então:

$$\alpha_1 T_1 + \alpha_2 T_2 + T_f = T_c \quad (4.1.4)$$

Chegaríamos, por exemplo, a conclusão que para não haver variações no tamanho de zona do lingote apresentado na figura 4.1.h deveríamos ter $\alpha_1 = 0,36$ e $\alpha_2 = 0,33$ onde α_1 seria o valor indicado pelo potenciômetro ligado ao termopar que está no início do lingote (posição 0 cm) e α_2 o do fim do lingote (posição 40 cm).

Deve-se ainda notar que os termopares foram colocados dentro do estanho (fig. 4.1.f) porque só se tencionava medir as variações do tamanho de zona, porém numa experiência de purificação utilizando este sistema de controle os termopares devem ficar junto às paredes externas do cadinho e não dentro dele, porque isto facilitaria a quebra da interface plana de solidificação.

Estas experiências foram feitas em cadinhos expostos do ar, porém notou-se que em cadinhos selados a vácuo, a variação do tamanho de zona é ainda maior.

4.2. PURIFICAÇÃO DO ESTANHO POR AQUECIMENTO A VÁCUO

O estanho utilizado nas experiências deste trabalho é o eletrolítico A-A produzido pela CESBRA - Companhia Estanífera Brasileira (RJ), apresentando a seguinte composição química:

<u>Elemento - % em peso</u>	<u>Observações</u>
Sn 99,935 (pd).	- p.d. = por diferença
Pb 0,028	
Bi 0,003	- N.D. = não detectado
Cu 0,013	- Análise feita por espectrografia de emissão por faísca, exceto Fe por espectrofotometria de absorção por chama (ver item 5.2).
Sb 0,011	
As 0,006	
Fe 0,003	
Ag traços	
Ni <0,001	
Co traços	- Convencionou-se que na soma das porcentagens de impurezas, o valor < 0,00x % será computado como $\frac{0,00x}{2}$
Zn N.D.	
Cd traços	

Por exemplo, < 0,001% conta-se 0,0005%.

Este estanho será designado por Co daqui em diante.

Antes de se iniciar a purificação do estanho por fusão zonal foi realizado uma pré-purificação cuja finalidade é retirar as impurezas mais voláteis que o estanho. Esta pré-purificação é feita com aquecimento a 900°C e 10^{-4} torr ($1,33 \cdot 10^{-2} \text{N.m}^{-2}$) de lingotes com aproximadamente 150 g, colocados em cadinho de quartzo. Os tempos de manutenção dos lingotes no forno a vácuo (ver item 4.3) foram de 1,5, 10, 15 e 20 horas. A finalidade era de se conhecer a quantidade de cada impureza retirada com o tempo.

Nestas experiências havia quebra do cadinho durante a retirada do estanho solidificado, devido a aderência deste nas paredes do cadinho. Isto foi resolvido fazendo-se um jateamento com areia até o cadinho tornar-se opaco, seguido por um polimento químico. Este polimento constou da imersão do cadinho em; tricloroetileno (10 minutos); metanol (10 minutos); solução de HF-20ml, H_2O - 80 ml, H_2O_2 - 20 ml (15 minutos). Segue-se a lavagem com água destilada e secagem em estufa. Durante o jateamento a superfície do quartzo antes lisa, torna-se rugosa. O tricloroetileno e o metanol desengorduram e limpam a superfície após o jateamento. A solução de ácido fluorídrico corroi as arestas mais agudas do quartzo tornando a superfície mais suave. Esse método pode ser melhor observado na sequência de figuras; 4.2.a - estanho solidificado e totalmente aderido à superfície lisa do cadinho; 4.2.b superfície interna do cadinho após o jateamento com areia; 4.2.c superfície interna do cadinho após jateamento com areia e posterior polimento químico; 4.2.d estanho solidificado e pouco aderido à superfície rugosa do cadinho.

Agora o estanho solidificado tem menor aderência à superfície do cadinho e pode ser retirado sem quebrá-lo.

Na foto 4.2.e observa-se um cadinho liso e o lingote nele produzido e na 4.2.f um cadinho que sofreu jateamento com areia seguido de polimento químico com o lingote produzido. Observa-se que o lingote produzido em cadinho liso tem uma superfície menos rugosa (mais brilhante), porém apresenta bastante defeitos superficiais, o que não ocorre com o lingote produzido pelo cadinho mais rugoso. Isto decorre do fato de que a movimentação do estanho líquido durante a solidificação é facilitada pela rugosidade do cadinho, preenchendo toda a superfície.

Os resultados sobre a purificação do estanho por aquecimento a vácuo serão discutidos no capítulo 6.

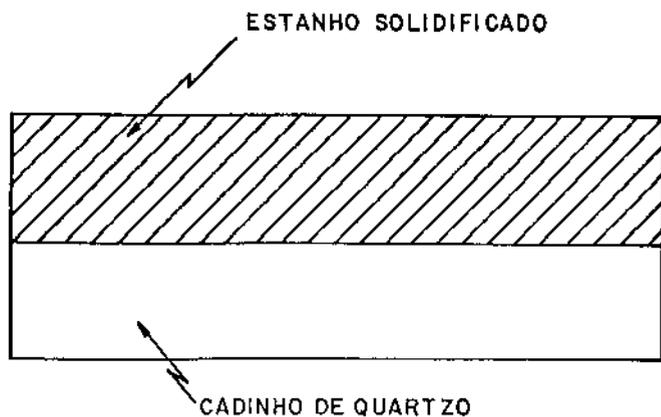


Fig. 4.2.a. Estanho solidificado e com total aderência à superfície lisa do cadinho.

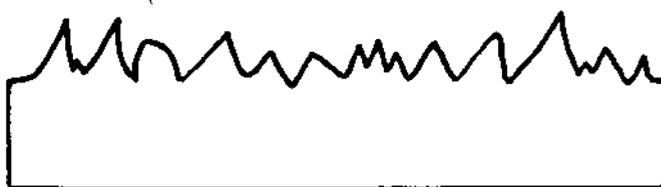


Fig. 4.2.b. Superfície do cadinho de quartzo após o jateamento com areia.

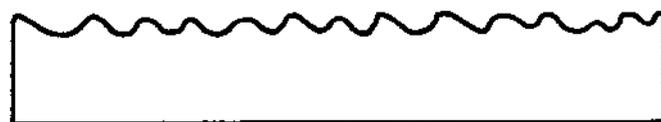


Fig. 4.2.c. Superfície do cadinho de quartzo após jateamento com areia e posterior polimento químico.

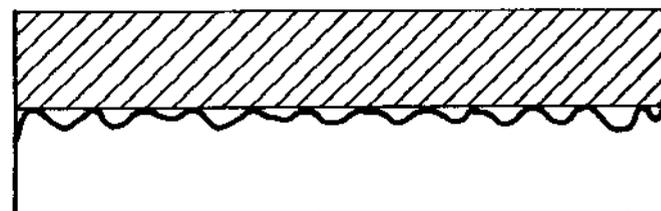


Fig. 4.2.d. Estanho solidificado e com pouca aderência à superfície do cadinho.

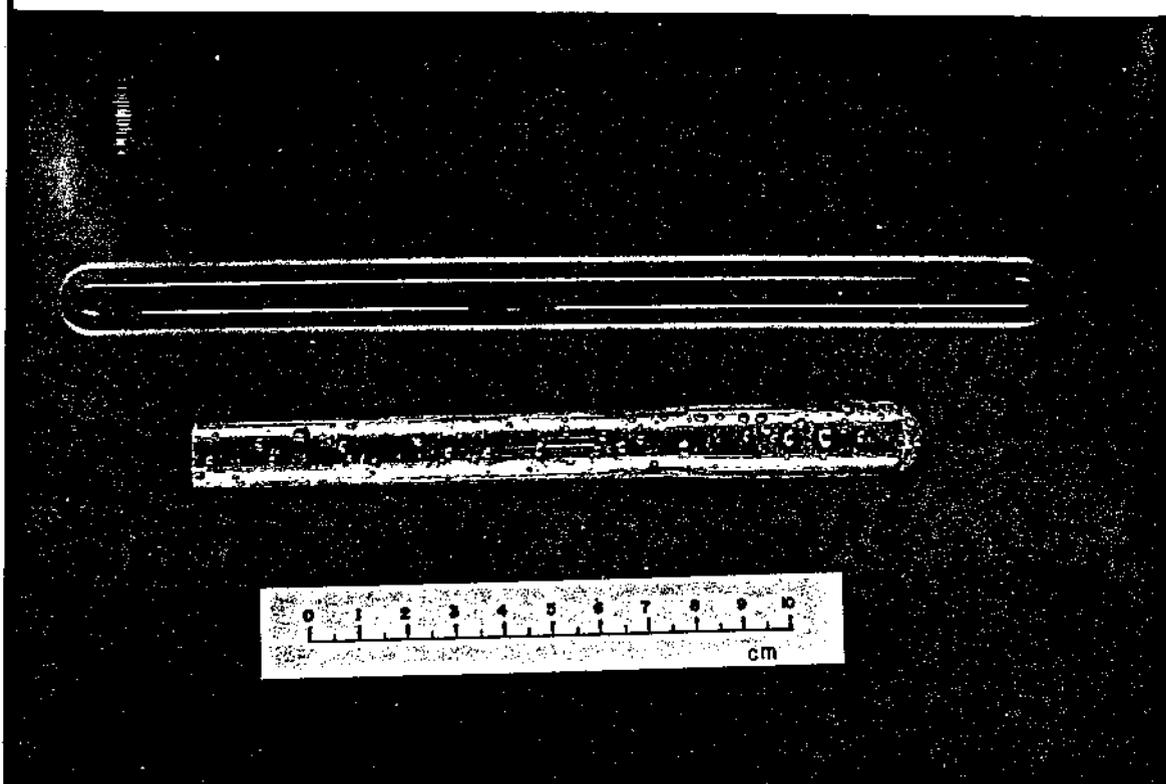


Fig. 4.2.e. Superfície do estanho produzido pelo cadinho liso. Observa-se falhas de superfície.

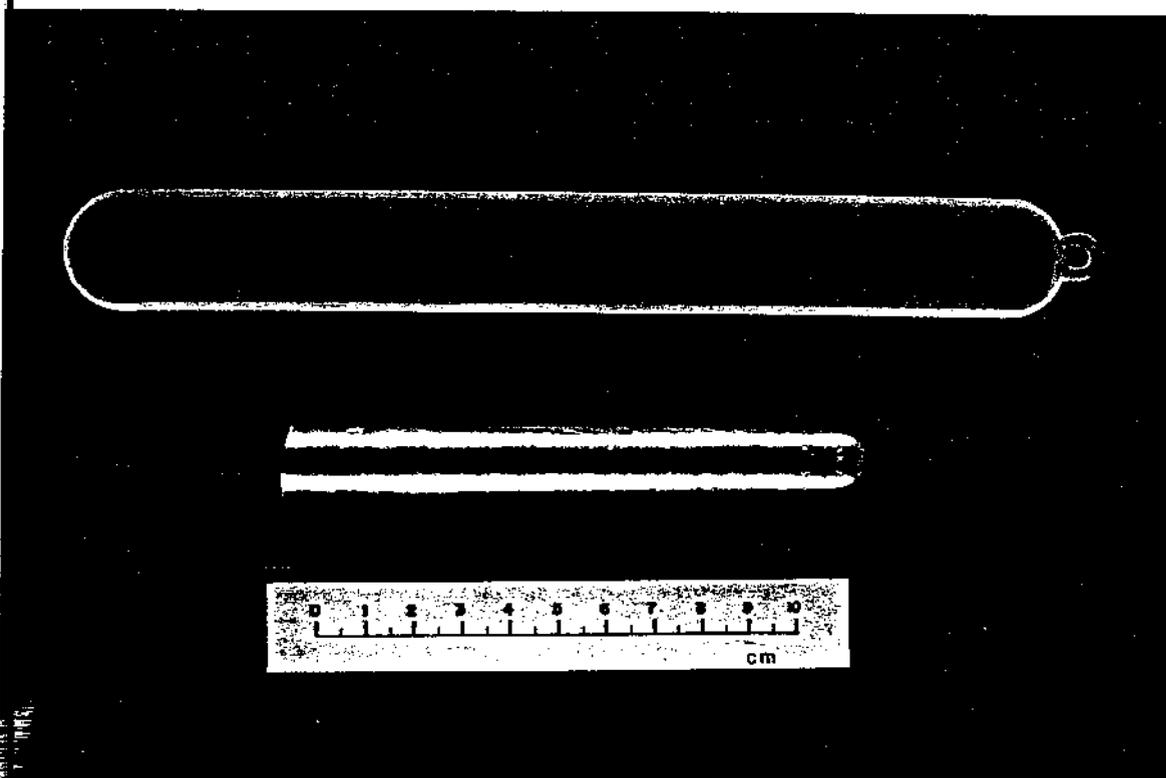


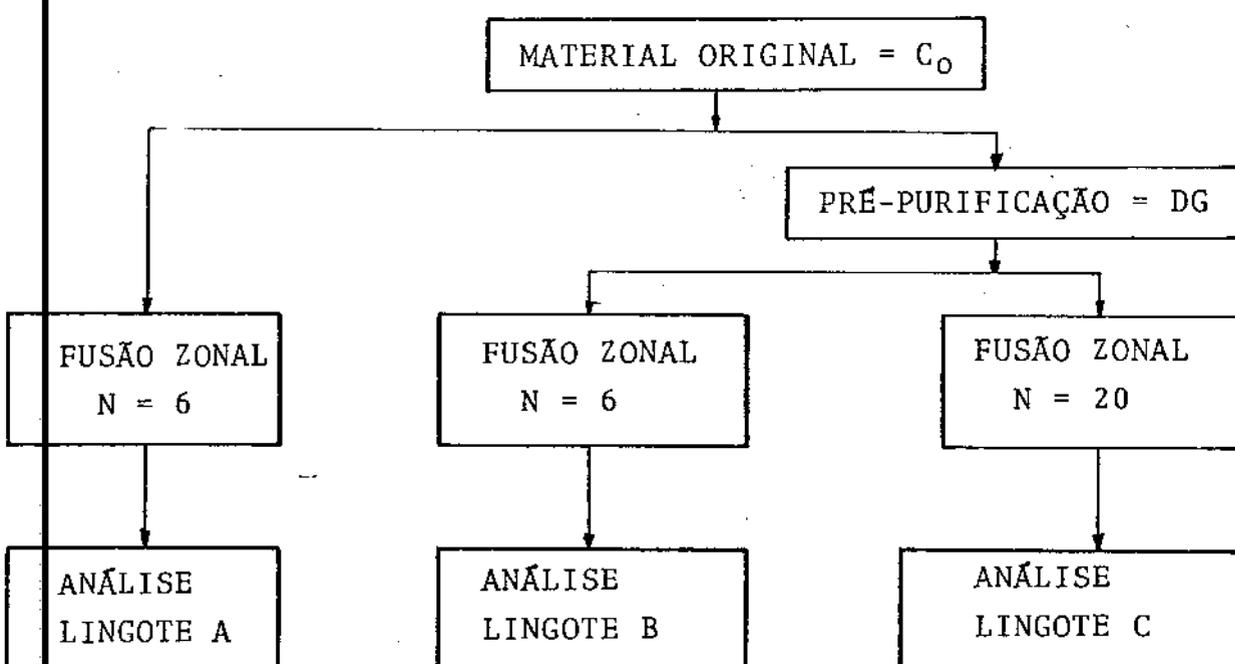
Fig. 4.2.f. Superfície do estanho produzido pelo cadinho que sofreu jateamento e polimento químico.

4.3. PURIFICAÇÃO DO ESTANHO POR FUSÃO ZONAL

Foram realizadas três experiências para a purificação do estanho por fusão zonal, utilizando o forno descrito no item - 3.1.

Os lingotes de estanho na forma semi circular, com diâmetro máximo de 2 cm e comprimento 20 cm, foram encapsulados em tubos de pyrex a vácuo (10^{-3} torr = $1,33 \cdot 10^{-1}$ N.m⁻²) para se evitar oxidação (fig. 4.3.a). A velocidade do forno utilizada foi de 1cm/h com refrigeração ao ar e o tamanho de zona variou de 2 (no centro do lingote) a 4 cm (nas extremidades). Não foi utilizado o sistema de controle do tamanho de zona porque ele foi desenvolvido paralelamente às experiências de purificação por fusão zonal.

As experiências foram feitas segundo o diagrama abaixo:



Neste diagrama temos:

- material original (Co) - estanho eletrolítico A.A com pureza de 99,935%.
- material pré-purificado (DG) - estanho original (Co) aquecido a 900°C por 10 horas num vácuo de 10^{-4} torr ($1,33 \cdot 10^{-2}$ N.m⁻²)
- lingote A - utiliza como material de partida o estanho original (Co), sendo purificado com 6 passadas de fusão zonal.

- lingote B - utiliza como material de partida o estanho pré-purificado (DG), sendo purificado com 6 passadas de fusão zonal.
- lingote C - utiliza como material de partida o estanho pré-purificado (DG), sendo purificado com 20 passadas de fusão zonal.

Entre as extremidades do lingote B e o tubo de pyrex foram colocados pedaços de carvão puro (utilizado em espectroscopia) - com 4 cm de comprimento, para se tentar conseguir um melhor controle do tamanho de zona. O grafite tem condutividade térmica próxima à do estanho e não reage com ele na temperatura de fusão (232°C).

Após a 1.^a passada todas as barras apresentaram uma ondulação na superfície (fig. 4.3.b) provavelmente devido a diferença na condutância térmica entre o estanho e o cadinho, nas regiões onde este fundiu e solidificou-se com a forma do cadinho (apresentando então grande área de contacto cadinho-estanho, e conseqüentemente, grande condutância térmica) e em outras, onde ele ainda não se fundiu, estando apenas apoiado no cadinho (pequena área de contacto cadinho-estanho e conseqüentemente menor condutância térmica).

Esta explicação parece razoável, pois a partir da 2.^a passada toda a superfície do estanho torna-se lisa.

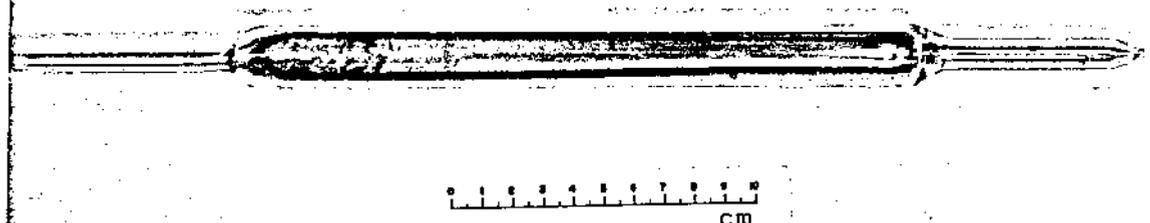


Fig. 4.3.a. Estanho encapsulado em tubo de pyrex a vácuo

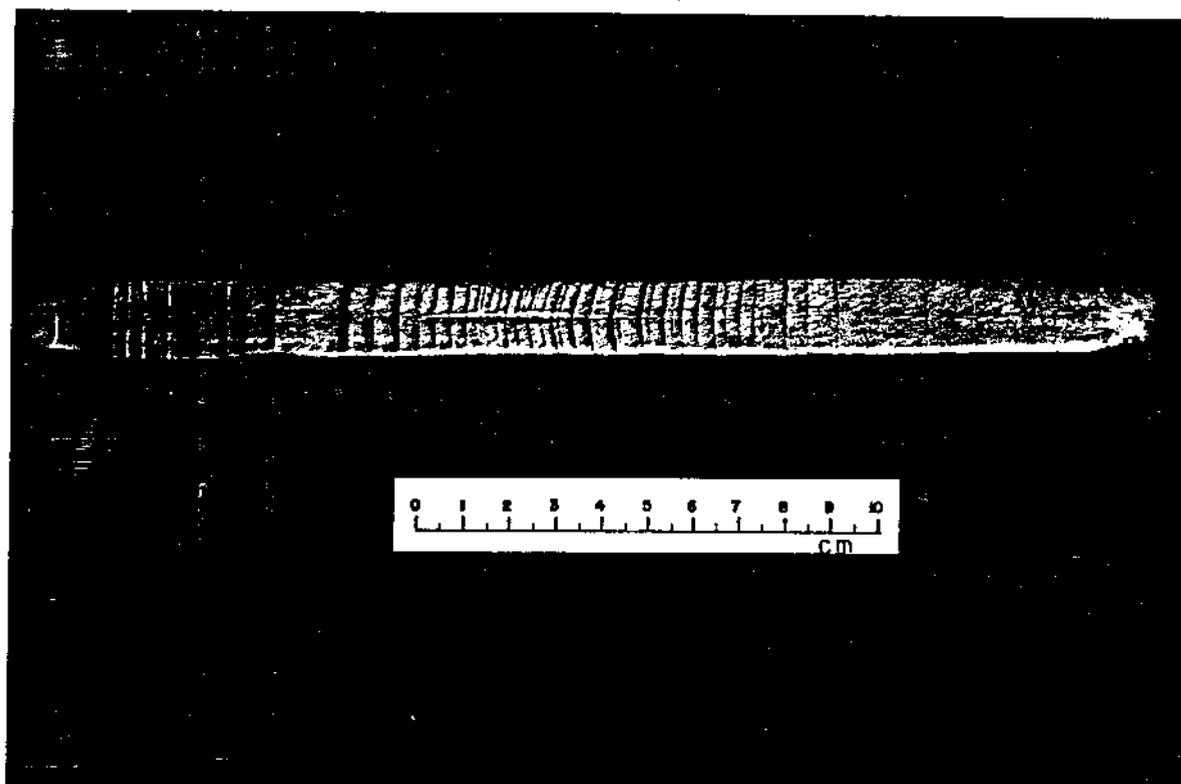


Fig. 4.3.b. Ondulação que aparece na superfície do estanho após a 1^a passada da fusão zonal.

CAPÍTULO 5

MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PURIFICADO

Os métodos utilizados para analisar a concentração de impurezas os lingotes purificados foram:

- 5.1. Resistividade elétrica
- 5.2. Espectroscopia de emissão por faísca
- 5.3. Espectroscopia de chama
- 5.4. Microscopia ótica
- 5.5. Macroscopia
- 5.6. Dureza
- 5.7. Perda de massa
- 5.8. Microssonda eletrônica

No ítem 5.9 são apresentados os métodos de preparação das amostras e no ítem 5.10 um resumo geral dos métodos de análise.

5.1. RESISTIVIDADE ELÉTRICA (21)

5.1.1. Introdução

A característica de conduzir elétrons é uma das mais importantes nos metais. Isto é devido a presença de um grande número de elétrons quase livres, que em presença de um campo elétrico podem deslocar-se na estrutura metálica.

Se não houvessem perturbações nesta rede a condutividade seria infinita, mas na prática elas existem e impedem o fluxo de elétrons, espalhando-os. Esta resistência que as perturbações impõem ao fluxo eletrônico é chamada de resistividade elétrica.

5.1.2. Fontes de perturbações

As principais fontes de perturbações são:

a) Vibrações térmicas:

Com o aumento de temperatura há um aumento na amplitude das vibrações dos átomos da rede metálica em torno de seus pon

tos de equilíbrio. Com isto aumenta a probabilidade de espalhamento dos elétrons, aumentando a resistividade elétrica.

Esse espalhamento é devido a interações elétron-fonon de duas espécies: normal e UMKLAPP (ou FLIP-OVER). O processo normal é a interação elétron-fonon, que resulta no aniquilamento do fonon e espalhamento de elétron num ângulo menor que 79° . Em baixas temperaturas (perto do zero absoluto) o ângulo de espalhamento é pequeno, sendo então, essas regiões denominadas de "regiões de espalhamento de baixo ângulo".

O processo UMKLAPP causa espalhamento com grandes ângulos (79 a 180°). Em tais tipos de interação o elétron, sendo espalhado por um fonon, sofre uma reflexão de BRAGG num contorno de zona de BRILLOUIN.

(Fonon é definido como um quantum de energia de vibração do látice).

b) Outras fontes

- b.1) Defeitos físicos - Defeitos de ponto, linha ou superfície introduzem tensões na rede metálica deformando-a. Logo, o trabalho mecânico aumenta a resistividade.
- b.2) Impurezas - Átomos estranhos à rede deformam-na aumentando a resistividade. Porém, para que este defeito seja notado, os átomos estranhos devem estar dissolvidos na matrix, formando uma solução sólida. Se eles formarem uma segunda fase ou acumularem-se nos contornos de grão a influência na resistividade será menor que a esperada. SMART e SMITH (22) observaram que amostras de cobre comercial apresentavam menor resistividade que as de cobre ultra puro na temperatura de 4.2 K. O oxigênio das primeiras formavam óxidos com as impurezas dissolvidas, diminuindo a resistividade.
- b.3) Pressão - Em geral, aumentando-se a pressão no material aumenta-se sua resistividade.
- b.4) Radioatividade - Se o material contiver diferentes isótopos radioativos, isto seguramente afetará sua resistividade. Também se o material for bombardeado por partículas de alta energia (neutrons, deuterons, etc) haverá variação no número de defeitos existentes (vacâncias, discordâncias, etc) afetando sua resistividade.
- b.5) Magnetismo - Transformações magnéticas por que passam os metais alteram sua resistividade elétrica.

- b.6) Outras - Todos os outros fenômenos físicos e químicos por que passam os materiais, como transformações ordem-desordem, etc...
- b.7) Interação entre essas fontes - Essas fontes não podem ser consideradas isoladamente. Por exemplo, a interação entre os átomos dissolvidos e vacâncias pode aumentar ou diminuir a resistividade em função das tensões que provocam na matriz.

5.1.3. Regra de MATTHIESSEN (23)

A resistividade total de um metal pode ser decomposta em duas partes; a dependente exclusivamente das vibrações térmicas dos átomos e a dependente de todos os outros fatores como impurezas, defeitos estruturais, radioatividade, pressão, etc. Essa regra foi proposta por MATTHIESSEN, em 1860, e em geral é válida.

$$\rho_T = \rho_0 + \rho_i \quad (5.1.1)$$

A parte dependente exclusivamente da temperatura é chamada de resistividade ideal, térmica, intrínseca, de rede, do fonon, etc, sendo identificada por ρ_i .

A parte dependente de outros fatores como impurezas, defeitos na estrutura cristalina, pressão, etc, é chamada de resistividade residual, sendo identificado por ρ_0 .

5.1.4. Efeito da estrutura

A resistividade de um metal cúbico policristalino é a soma da resistividade de um monocristal desse metal com a contribuição da resistividade dos contornos de grão do policristal.

Em metais com estrutura não cúbica, a resistividade depende da orientação do monocristal, ou seja, se o monocristal for medido em direções diferentes apresentará diferentes valores de resistividade elétrica.

Do mesmo modo, um policristal com orientação preferencial devido a laminação, extrusão, etc, apresenta resistividade dependente da orientação usada na medida. Pode-se remover esta estru

tura preferencial de amostra policristalinas por meio de recozimento.

5.1.5. Características das medidas de resistividade em metais

A partir do estudo de resultados experimentais chegou-se às seguintes conclusões sobre a resistividade dos metais:

- a) Metais possuem resistividade entre 1,5 e 150 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ à temperatura ambiente, enquanto semicondutores entre 10^6 e 10^{12} $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, e isolantes na faixa de 10^{12} a 10^{24} $\mu\Omega \cdot \text{cm}$.
- b) Em primeira aproximação a resistividade varia linearmente com a temperatura para a maioria dos metais, em temperaturas maiores que $0,5 \theta$ (θ = temperatura de Debye. Para o estanho $\theta=212$).
- c) Para temperaturas menores que $0,25\theta$ a resistividade térmica (ρ_i) decresce proporcionalmente a T^3 ou T^5 dependendo do metal, onde T é a temperatura absoluta. (O estanho varia com T^5).
- d) A regra de MATTHIESSEN, em geral, é válida.
- e) Existe alguma dependência entre a resistividade e a posição dos elementos na tabela periódica, assim como alguma dependência em função da valência.
- f) Alguns metais puros como Cu, Ag, Au e Mg apresentam um mínimo de resistividade entre 5 e 15 K, ainda não suficientemente explicado. (Este fenômeno não ocorre com o estanho).
- g) Aproximadamente metade dos metais e muitas ligas tornam-se supercondutores a baixas temperaturas (menor que 20K).
- h) A resistência da maioria de metais decresce com o aumento de pressão.
- i) Existe uma relação entre condutividade elétrica, σ , ($\sigma = \frac{1}{\rho}$) e condutividade térmica, K , expressa por $\frac{K}{\sigma T} = L$, onde T é a temperatura absoluta e L o número de Lorenz.

5.1.6. Supercondutividade (24)

É sabido que a resistividade elétrica dos metais diminui quando a temperatura decresce, porém alguns apresentam resistividade praticamente nula em temperaturas próximas do zero absoluto. Diz-se então, que o material torna-se supercondutor (sua resistividade fica menor que 10^{-17} $\mu\Omega \cdot \text{cm}$). Lembrando-se que em geral os metais

não supercondutores apresentam uma resistividade mínima de $10^{-5} \mu\Omega$ cm próximo ao zero absoluto conclui-se que a resistividade dos supercondutores é praticamente nula.

Isto é melhor explicado observando-se a fig. 5.1.a(25) A temperatura na qual ocorre esta mudança brusca de resistividade chama-se temperatura crítica ou de transição (T_c). Um material supercondutor em temperaturas menores que T_c é dito estar no estado supercondutor e em temperaturas maiores que T_c é dito estar no estado normal. A transição entre o estado supercondutor e o estado normal (ΔT_c) pode ser bem pequena (milésimos de grau) ou grande (vários K) dependendo da pureza e estrutura do material.

A supercondutividade envolve fenômenos elétricos e magnéticos de maneira inseparável. A relação entre estes fenômenos é explicada pelo Efeito MEISSNER; "Se um material é um condutor perfeito, não apresentando resistência elétrica, ele não será penetrado pelas linhas de um campo magnético quando estiver imerso neste campo". A razão para isso é que quando o fluxo magnético penetra na amostra supercondutora, correntes elétricas são induzidas na superfície desta e um campo magnético oposto é produzido. Como a corrente elétrica não é dissipada pois não há resistência a sua passagem, o campo magnético oposto persiste e o campo magnético aplicado não penetra na amostra. Isto é visualizado na fig. 5.1.b Porém esse fenômeno só ocorre para um campo magnético com intensidade menor que um certo valor crítico, H_c . Se aplicarmos um campo magnético maior que H_c numa dada temperatura, o material deixa de ser supercondutor como é mostrado na fig. 5.1.c. Aplicando-se um campo magnético maior que H_0 , em qualquer temperatura, o material deixa de ser supercondutor. Logo existe uma relação entre campo magnético e temperatura absoluta que define se o material é ou não supercondutor. Essa relação é :

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (5.1.2)$$

O estado supercondutor pode ser destruído aumentando-se a temperatura acima de T_c ou aplicando um campo magnético maior que H_0 . Como podemos associar uma corrente elétrica a um campo magnético, diz-se então, que a supercondutividade pode ser destruída se a intensidade de corrente aplicada no material supercondutor -

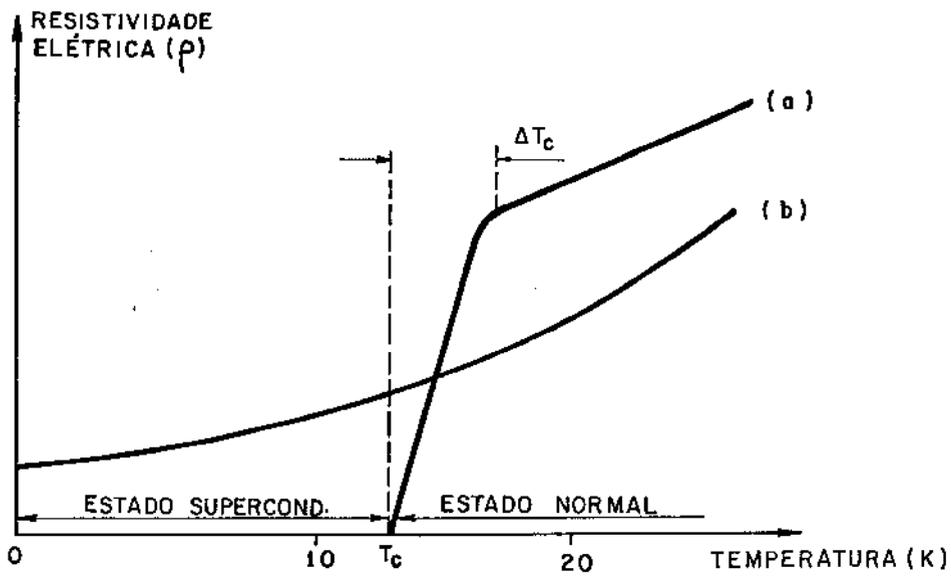


Fig. 5.1.a. Variação da resistividade elétrica em função da temperatura para:
(a) Material supercondutor
(b) Material não supercondutor

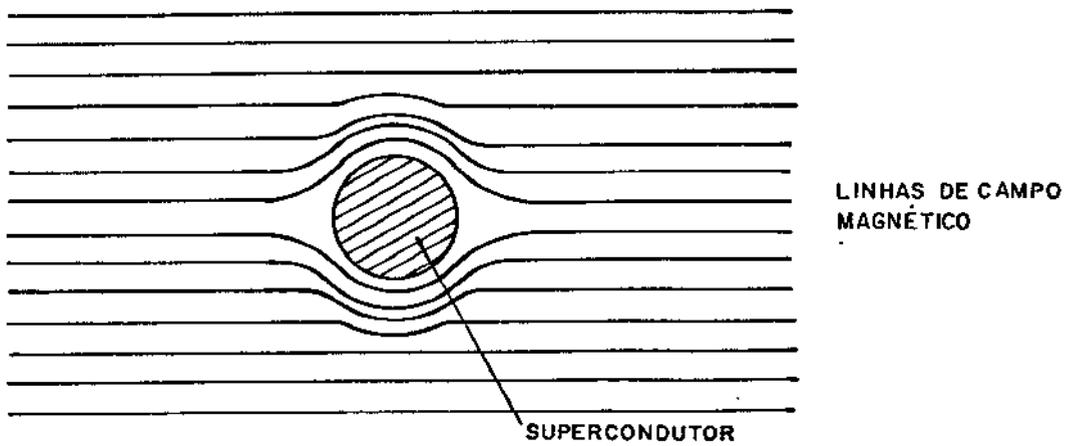


Fig. 5.1.b. Efeito MEISSNER. Não há penetração do campo magnético em um condutor perfeito.

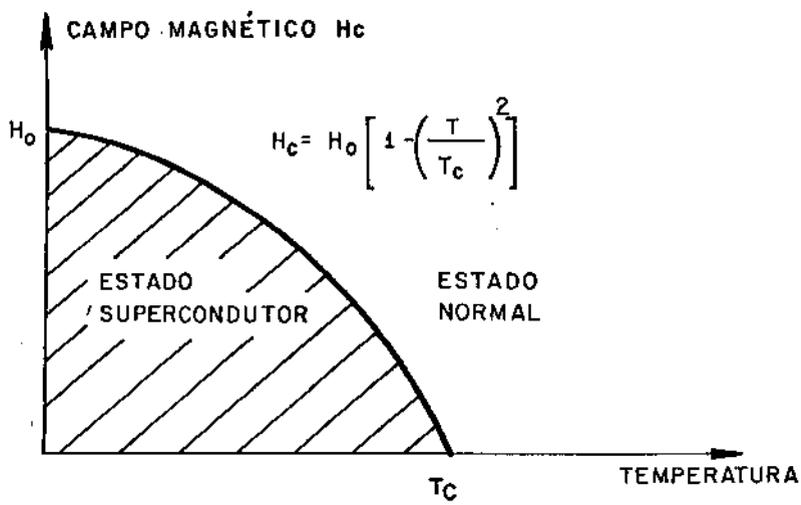


Fig. 5.1.c. Relação entre o campo magnético aplicado e a temperatura, para materiais supercondutores.

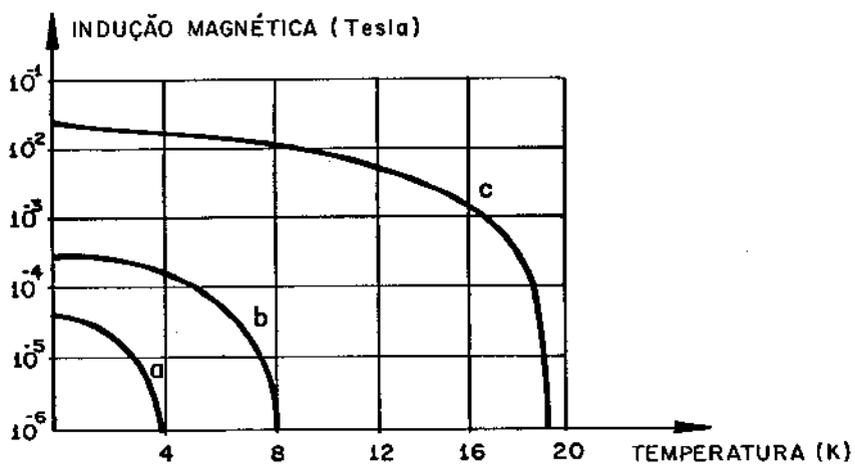


Fig. 5.1.e. Características supercondutoras do:

- a - Sn
- b - Nb
- c - Nb_3Sn

exceder um valor crítico, J_c , para uma dada temperatura, ou J_0 , para qualquer temperatura.

Na prática, o que se deseja é obter materiais com maiores valores possíveis de H_0 e T_c . Isto possibilita a passagem de grandes corrente elétrica nestes materiais em temperaturas maiores.

A classificação dos supercondutores é baseada na maneira em que ocorre a transição entre o estado normal e o estado supercondutor. Porém, a grosso modo, pode-se dizer que supercondutor "mole" é aquele em que a supercondutividade é destruída por baixa densidade de corrente, e supercondutor "duro" onde ocorre o inverso.

Existem cerca de 30 elementos e centenas de compostos intermetálicos que apresentam supercondutividade. O de maior temperatura de transição encontrado até agora é o Nb_3Sn ($T_c=18,05$ K) - (21).

Na tabela 5.1.d (26) são transcritos os valores de H_0 e T_c para alguns supercondutores.

Material	Campo Magnético (H_0) a 0K (A/m)	Temperatura de transição (T_c) na ausência do campo. (K)
Al	106 x 80	1,2
Hg	413	4,2
Nb	2000	9,2
Sn	305	3,7
Ti	20	0,4
V	1310	5,0
Nb_3Sn	5000	18,1
V_3Si		17,1
NbN		16,0
MoC		8,0
CuS		1,6

Tabela 5.1.d. Características de alguns supercondutores atualmente utilizados.

No gráfico 5.1.e (27) observa-se as regiões supercondutoras do Sn, Nb e Nb₃Sn.

A utilização do estanho como supercondutor não é muito viável, porém a do Nb₃Sn já é uma realidade (28). No Instituto de Física da UNICAMP, foram confeccionados cabos multifilamentares - (7000 fios de Nb₃Sn em um cabo de 1 mm de diâmetro) para condução em baixas temperaturas com bons resultados. Esta é uma das aplicações do estanho de alta pureza.

Os supercondutores tem várias aplicações em eletrônica, como; lentes magnéticas para microscopia eletrônica, amplificados - res sem ruído, aparelhos de chaveamento de alta precisão para computadores, etc.

5.1.7. Influência do tamanho da amostra na medida

A distância média percorrida por um elétron entre dois espalhamentos consecutivos é denominada caminho livre médio do elétron.

Na temperatura ambiente, este caminho, para metais, é em torno de 10⁻⁴ a 10⁻⁵ mm e usando amostras com 1 mm de diâmetro não existem problemas na medição.

Porém em temperaturas baixas (< 20K) o caminho livre - médio chega a 0,1 mm ou mais e medidas em amostras com 1 mm de diâmetro indicarão um aumento de resistividade devido ao espalhamento pela superfície desta.

Isto é particularmente crítico no caso do estanho, onde ZERNOV e SHARVIN (21) calcularam o caminho livre médio em torno de 3 mm para amostras de altíssima pureza (obtido por fusão zonal com 166 passadas). RENTON e KUNZLER (28) estimaram o caminho livre médio em 0,45 mm para amostras com:

$$\frac{R_{4,2}}{R_{273}} = 3,5 \times 10^{-5}$$

5.1.8. Uso da resistividade elétrica para determinar a concentração de impurezas

A resistividade elétrica é uma ferramenta analítica mui

to útil na determinação da pureza de metais. O que se deseja medir é a resistividade residual, ρ_o , só devido aos átomos de soluto. Para isso é necessário que as "outras fontes de perturbação" não estejam atuando, ou seja:

- não deve ocorrer transformações magnéticas na temperatura medida.
- a amostra não pode estar sob pressão.
- não deve conter isótopos radioativos.
- não pode conter defeitos físicos.

Como as três primeiras fontes geralmente não atuam, a única que aumenta a resistividade é a devido aos defeitos físicos. Esses defeitos podem ser eliminados por um recozimento prolongado, embora se saiba que nem todos são eliminados, apenas a maioria deles.

Mede-se a resistividade na temperatura ambiente (ρ_{300K}) e na temperatura do hélio líquido ($\rho_{4,2K}$).

Para metais puros, na temperatura ambiente, a parcela da resistividade devido a vibrações térmicas é muito maior que a devido a impurezas, logo $\rho_{300} \approx \rho_i(300)$. Em temperaturas próximas à do zero absoluto ocorre o contrário pois a vibração térmica dos átomos é muito pequena e a resistividade é quase que totalmente devido a impurezas dissolvidas ($\rho_{4,2} \approx \rho_o(4,2)$).

Utilizando-se amostras puras, com menos de 0,5% de impurezas, temos que a resistividade à temperatura ambiente para todas elas será praticamente a mesma (29). Então a taxa $\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}}$

$$\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} \approx \frac{\rho_o(4,2)}{\rho_i(300)} = A \cdot \rho_o(4,2) \tag{5.1.3}$$

A = constante

será função da quantidade de soluto dissolvido na amostra; quanto mais soluto ela contiver, $\rho_o(4,2)$ será maior, e taxa $\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}}$ também será.

Para se obter a taxa $\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}}$, o que se mede na prática é a taxa de resistência $\frac{R_{4,2}}{R_{300}}$. Numa amostra com área transversal constante (A) aplica-se uma corrente nas extremidades (I) e me

de-se a queda de potencial (ΔV) entre dois pontos na amostra (l).
(Fig. 5.1.f).

Temos que:

$$R = \frac{\Delta V}{I} = \rho \frac{l}{A} \quad \text{e} \quad \rho = \frac{RA}{l}$$

A medida da resistividade absoluta apresenta algumas -
dificuldades experimentais como:

- a seção transversal da amostra deve ser constante
- a distância " l " deve ser medida precisamente, e quando os fios de potencial são soldados fica difícil de se saber onde foi feito o contato com a amostra.
- ao se soldar os fios de potencial introduz-se a resistividade da solda.

Devido a esses inconvenientes o que faz é medir a taxa de resistividade eliminando-se assim os fatores geométricos da amostra. Temos que:

$$\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} = \left[\frac{A_{4,2}}{A_{300}} \cdot \frac{l_{300}}{l_{4,2}} \right] \cdot \frac{R_{4,2}}{R_{300}}$$

A relação

$$\left[\frac{A_{4,2}}{A_{300}} \cdot \frac{l_{300}}{l_{4,2}} \right] \approx 1 \quad (\text{n\~{a}o \u00e9 exatamente igual a 1$$

devido a variação no coeficiente de expansão térmica). Logo:

$$\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} = \frac{R_{4,2}}{R_{300}}$$

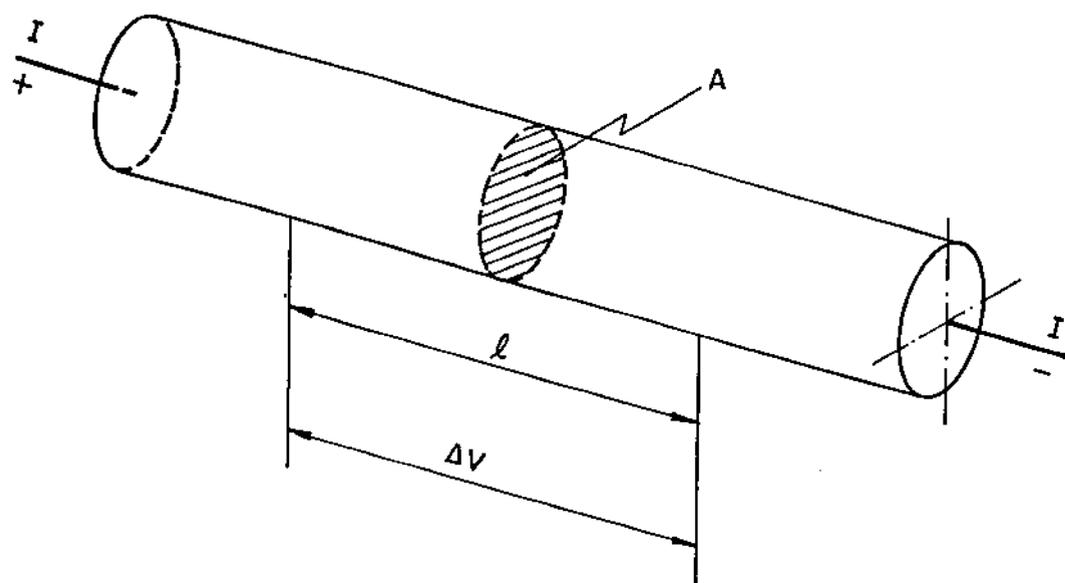


Fig. 5.1.f. Formato da amostra utilizada para as medidas de resistividade.

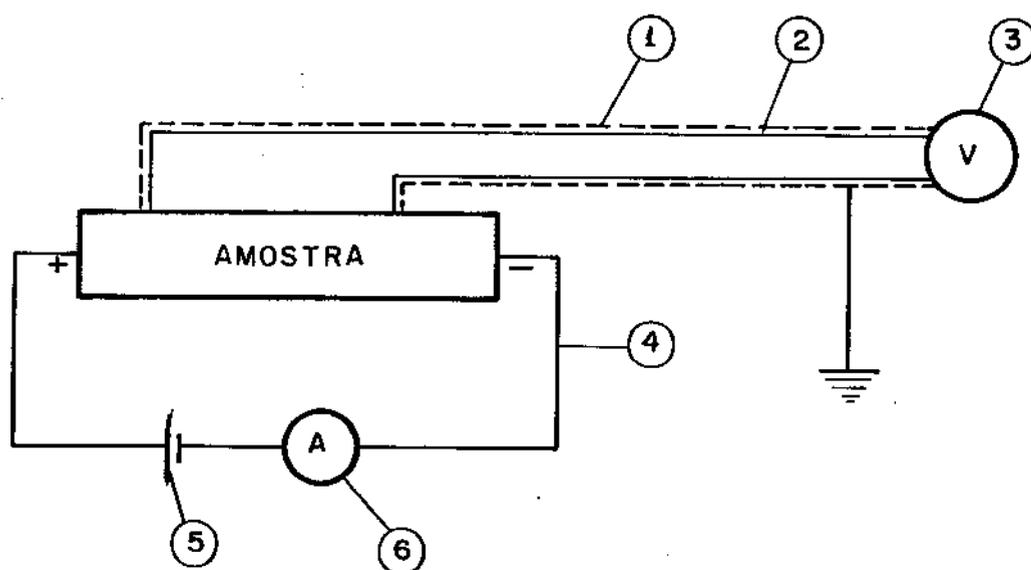


Fig. 5.1.h. Amostra preparada para medida de resistividade.

1. Blindagem
2. Fio de potencial
3. Nanovoltímetro
4. Fio de corrente
5. Fonte de potência
6. Amperímetro

5.1.9. Técnica experimental

As amostras utilizadas nas medidas de resistividade foram obtidas por extrusão ou fusão a vácuo (ver ítem 5.9.) e recozidas a 110°C por 48 horas para eliminação de defeitos estruturais.

A princípio foi utilizado o porta amostra da fig.5.1.g, mas devido a maior contração térmica do estanho em relação ao celeron havia perda de contacto dos fios. Para compensar a contração - os parafusos que fazem contacto entre a amostra e os fios eram mais apertados o que deformava a amostra e introduzia uma resistência - extra de contacto.

Para se contornar este problema os fios foram soldados utilizando uma liga Sn60 Pb40. Como o material da solda era o mesmo da amostra a soldagem foi facilmente realizada.

O fio usado foi o ISOFIL (fio isolado com esmalte) da PIRELLI com diâmetro de 0,6mm (terminais de corrente) e 0,25mm (terminais de potencial).

A fonte de corrente utilizada foi a HP-POWER SUPPLY modelo 6271B, sendo a tensão medida com um nanovoltímetro da KEITHLEY modelo 148. Os fios de potencial eram blindados, sendo a blindagem aterrada (fig. 5.1.h).

Aplicava-se correntes de 1, 2 e 3 ampères e media-se a queda de potencial na amostra, calculando-se a resistência. Colocava-se então a amostra e os fios num DEWAR de hélio líquido, repetindo-se o procedimento.

5.1.10. Vantagens e desvantagens do método

A desvantagem do método é que ele não analisa a influência isolada de cada impureza.

Suas vantagens são:

- Alta sensibilidade - (até 0,1 ppm, embora varie com a impureza)
- Grande rapidez na medida
- Baixo custo do equipamento
- Fornece um dado sobre a influência global das impurezas

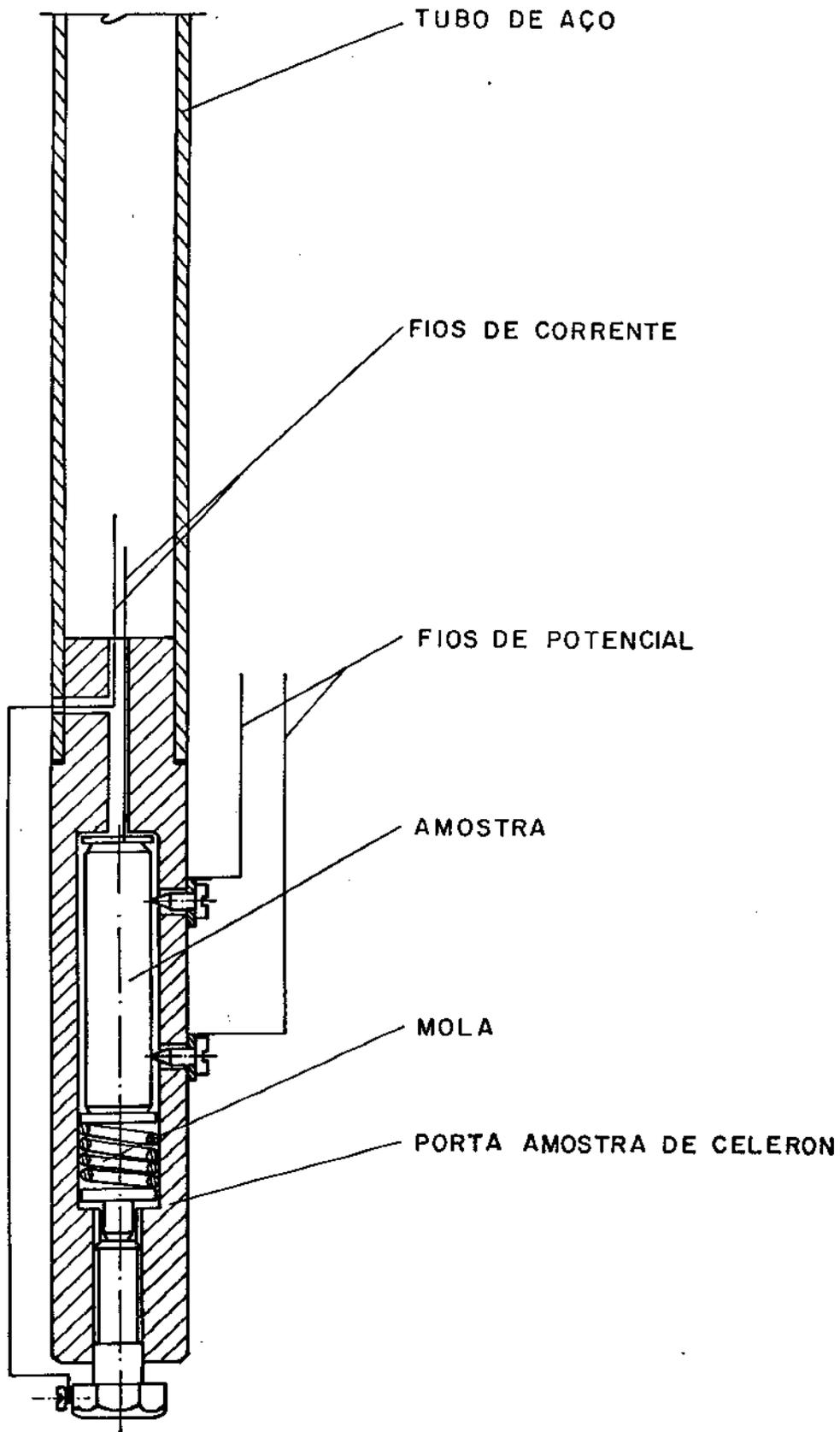


Fig. 5.1.g. Porta Amostra para medida de resistividade dentro de um DEWAR.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR FAISCAS (30)

5.2.1. Introdução

A espectroscopia baseia-se no princípio de que os átomos de elementos metálicos, e alguns não metálicos, ao serem excitados, emitem radiações com comprimentos de onda característicos. Em alguns, como sódio e potássio, os espectros de cada emissão são simples, constituído de apenas alguns comprimentos de onda, enquanto que em outros, incluindo ferro e urânio, estão presentes centenas de comprimentos de onda distintos e reprodutíveis.

As análises quantitativas baseiam-se na relação entre a potência da radiação emitida em um certo comprimento de onda e a quantidade do elemento correspondente na amostra. Esta relação é empírica, pois até agora não se desenvolveu uma teoria que pudesse calculá-la. A potência radiante é influenciada por vários fatores como, temperatura e tamanho do arco excitante, forma e material do eletrodo, etc. Por esta razão, os procedimentos devem ser rigorosamente padronizados e os espectros desconhecidos devem ser sempre comparados àqueles de amostras padrões, obtidos pelo mesmo espectrógrafo, sob as mesmas condições e de preferência na mesma chapa fotográfica (devido a diferença de revelação que pode ocorrer entre elas).

A excitação da amostra é feita por arco elétrico c.a. ou cc, por faíscas (descarga capacitiva sincronizada), por laser, etc.

5.2.2. Análise qualitativa

A radiação emitida pela amostra excitada passa por uma fenda e incide num prisma que separa os vários comprimentos de onda. Esses vários comprimentos de onda atingem uma chapa fotográfica, impressionando-a (fig. 5.2.a).

Na análise qualitativa descobre-se os elementos contidos na amostra pela comparação dos espectros obtidos e os espectros dos elementos puros.

Todos os elementos possuem seus espectros tabelados e conhecendo-se as características do aparelho (distância entre o prisma e a chapa, curva de dispersão do prisma) pode-se calcular - para uma linha da chapa fotográfica, qual o comprimento de onda cor

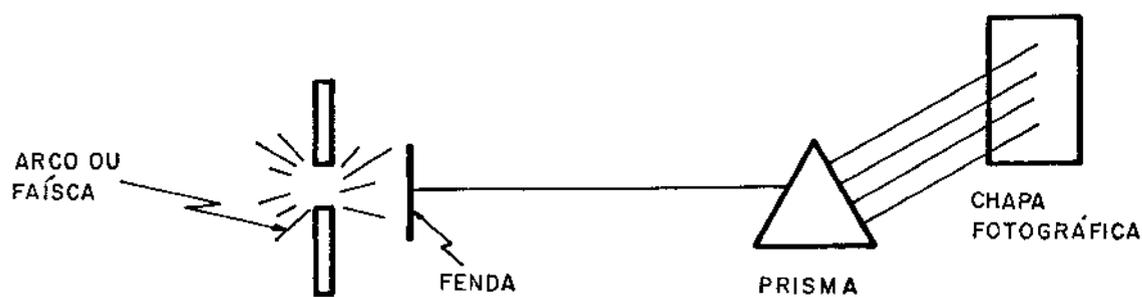


Fig. 5.2.a. Princípio da espectroscopia por arco ou faísca.

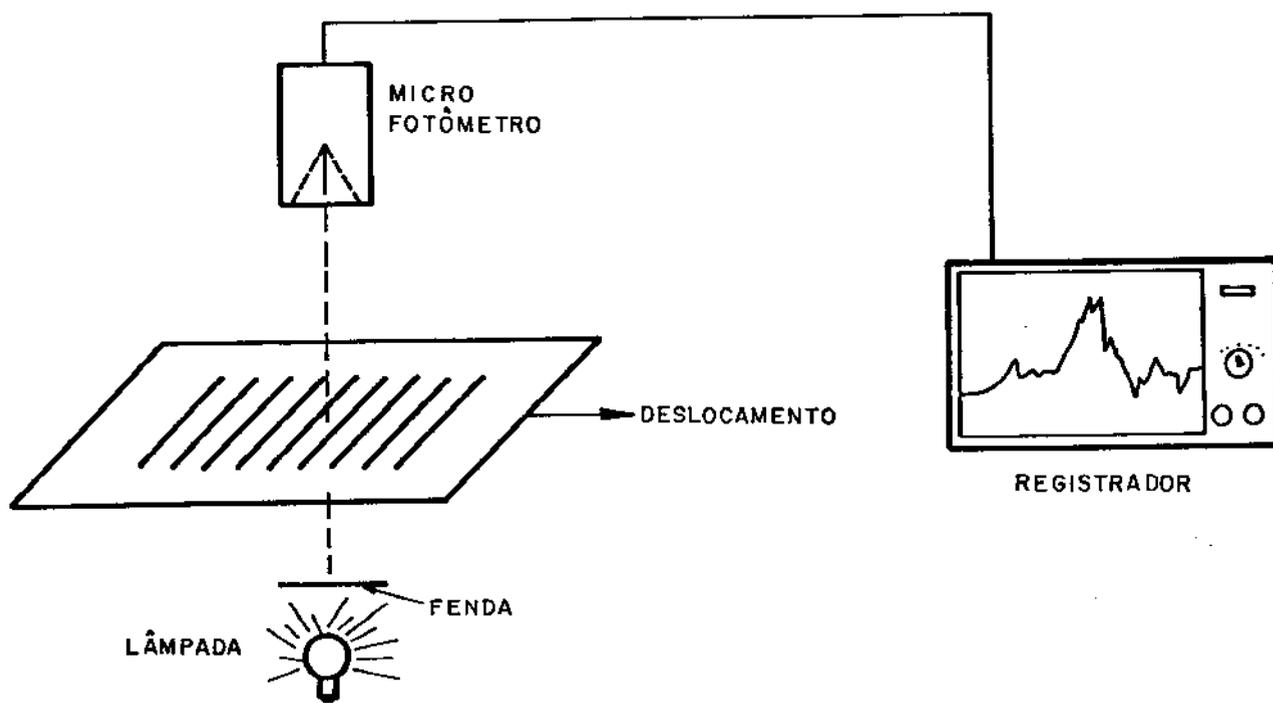


Fig. 5.2.b. Princípio do densitômetro com saída gráfica.

respondente, e qual o elemento que a emitiu. Na prática isto é difícil se realizar com bastante precisão, e o que se faz é comparar os espectros de elementos desconhecidos com os de elementos puros, obtidas na mesma chapa.

5.2.3. Análise quantitativa

Depois de identificado o elemento, sua quantidade é determinada comparando-se a densidade ótica das linhas de seu espectro com as de amostras padrões, com porcentagens de elementos bem conhecidas. Densidade ótica é o grau de transparência da linha obtida na chapa fotográfica. Quanto maior for a quantidade do elemento mais escura (menos transparente) será a linha. Então, este método consiste simplesmente em comparar visualmente (ou eletronicamente por meio de um fotômetro) se a linha X do elemento A é mais clara ou mais escura que as linhas desse mesmo elemento nas amostras padrões. Obviamente só se pode analisar o elemento se ele estiver dentro das faixas de concentrações dos padrões.

Utilizando-se um fotômetro para a comparação de densidade ótica pode-se acoplá-lo a um registrador e, movimentando com velocidade constante a chapa fotográfica sob o fotômetro obtém-se o perfil de intensidade da linha espectral. Isto é demonstrado no esquema 5.2.b. A montagem deve ser feita com precisão porque a linha a ser medida é muito estreita. (ver fig. 5.2.c, que é uma foto de uma chapa fotográfica. Cada conjunto de linhas horizontais é o espectro de emissão de cada amostra).

5.2.4. Técnica experimental

A análise por espectroscopia de emissão do estanho foi feita na Cesbra - Companhia Estanífera Brasileira (RJ).

Utilizou-se de chapas fotográficas e comparação visual da densidade ótica. Em geral o método é sensível para elementos com mais de 10 ppm, exceto o As cuja detecção mínima é 50 ppm.

Abaixo desses limites utilizou-se os seguintes critérios de pureza; < 10 ppm, traços, ND onde; < 10 - significa pouco menor que 10 ppm; traços - significa muito menor que 10 ppm (<1ppm), ND-quando o elemento não foi detectado.

As amostras enviadas para análise eram circulares com

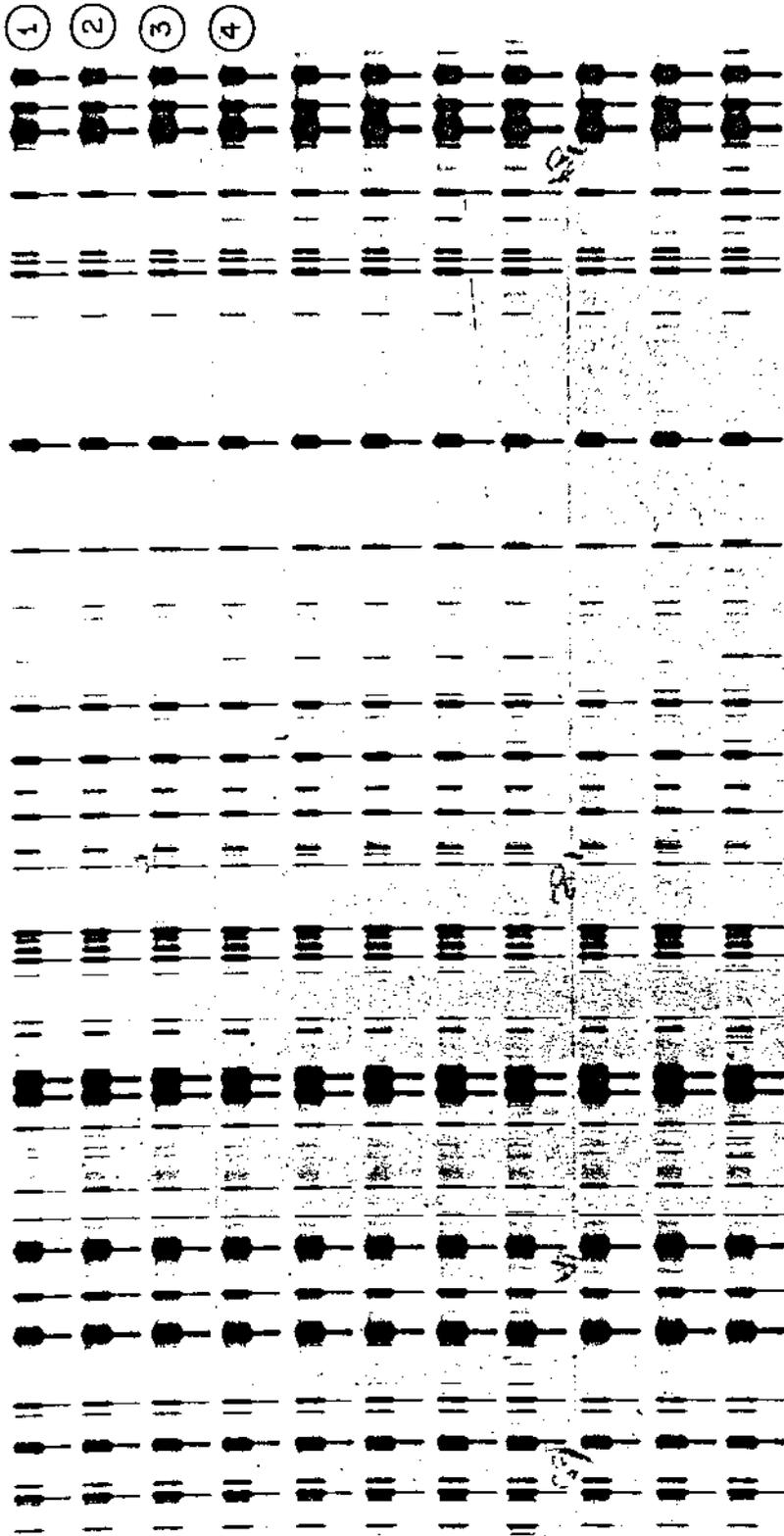


Fig. 5.2.c. Foto de uma chapa fotográfica após o uso em espectroscopia de emissão. Cada conjunto de linhas é o resultado de uma análise (11 no total). Quanto mais escura é a linha, maior é a quantidade do elemento correspondente.

6 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento. Foram preparadas por extrusão ou fusão à vácuo (item 5.9.).

A maioria das impurezas foi analisada por espectroscopia de emissão exceto o ferro e algumas vezes o Cu e Pb, que foram analisados por espectrofotometria de absorção.

5.2.5. Vantagens e desvantagens do método

As desvantagens deste método são:

* apenas analisa as impurezas metálicas, não sendo sensível a outros elementos, como por exemplo, os gases e o carbono. A quantidade do estanho é calculado subtraindo-se de 100% as porcentagens dos elementos encontrados. Isto fornece um resultado não muito correto pois não leva em conta o carbono, os gases dissolvidos e os elementos não detectados.

* não serve para analisar impurezas com concentração menor que 10 ppm.

As vantagens são:

* método rápido de análise.

* fornece dados qualitativos e quantitativos sobre as impurezas.

* analisa com boa precisão impurezas com concentração maior que 10 ppm.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE CHAMA

5.3.1. Introdução

Uma chama serve como fonte de linhas de emissão atômica e também como meio absorvente para essas linhas. Nestes princípios baseiam-se os processos de espectroscopia de chama por emissão (fig. 5.3.a) e por absorção (fig. 5.3.b).

No processo de emissão a chama ativa uma fração dos átomos do metal e quando eles retornam ao estado primitivo emitem um fóton de radiação com comprimento de onda característico, que é identificado por um fotômetro adequado.

No outro processo os átomos não excitados estão aptos a absorverem a radiação de uma fonte externa, nos mesmos comprimen

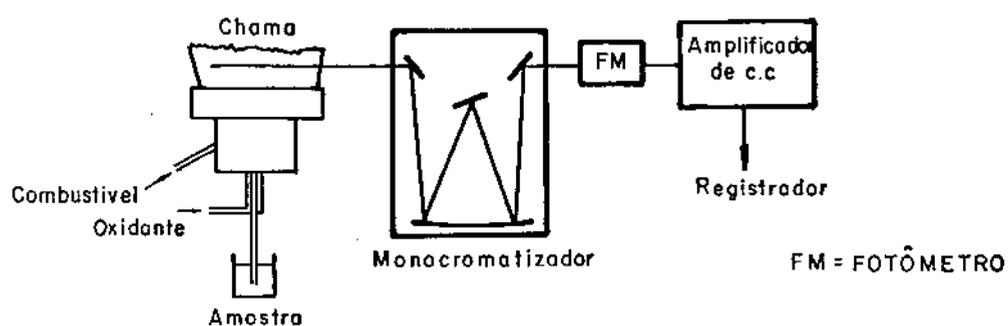


Fig. 5.3.a. Princípio do espectrofotômetro de chama por emissão,

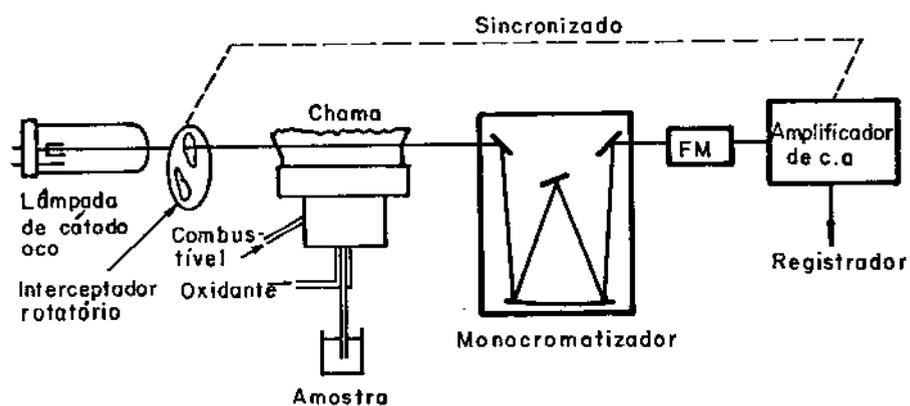


Fig. 5.3.b. Princípio do espectrofotômetro de chama por absorção.

tos de onda característicos.

Para qualquer método analítico baseado na espectroscopia de chama a amostra deve estar em solução líquida. Essa solução é aspirada por um tubo de Venturi e soprada sob a forma de gotículas sobre a chama (fig. 5.3.c).

5.3.2. Absorção atômica

A fonte de radiação é uma lâmpada de cátodo oco. Esse cátodo é construído com um elemento (ou liga deste) que irá fornecer os comprimentos de onda desejados. O material do ânodo não é crítico. A lâmpada é preenchida com um gás nobre a baixa pressão. Uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo provoca a descarga luminosa.

As radiações emitidas consistem de linhas discretas do metal do cátodo mais as do gás de preenchimento. O gás é escolhido de modo a fornecer o mínimo possível de interferências espectrais com o referido metal. O espectro de uma lâmpada de níquel é mostrado na fig. 5.3.d, onde observa-se que a linha mais forte ocorre a 2320 Å, sendo cercada por numerosas outras linhas. Utilizando-se um monocromador pode-se isolar uma certa linha desejada com uma largura de 2 Å.

Quando o aparelho de absorção por chama é acoplado a um fotômetro a análise recebe o nome de espectrofotometria de absorção atômica.

5.3.3. Técnica experimental

As amostras de estanho eram dissolvidas em uma mistura de ácido bromídrico (HBr) e bromo (Br₂). Esta mistura forma um complexo volátil com o Sn, As e Sb, retirando-os da solução. As análises foram realizadas na CESBRA, onde o espectrofotômetro usado possui limite de detecção entre 0,5 e 3 ppm. (PERKIN-ELMER).

O ferro foi sempre analisado por este método enquanto que cobre e chumbo o foram quando suas concentrações excediam 300 ppm (devido a falta de padrões para espectroscopia de emissão por faísca com estas concentrações).

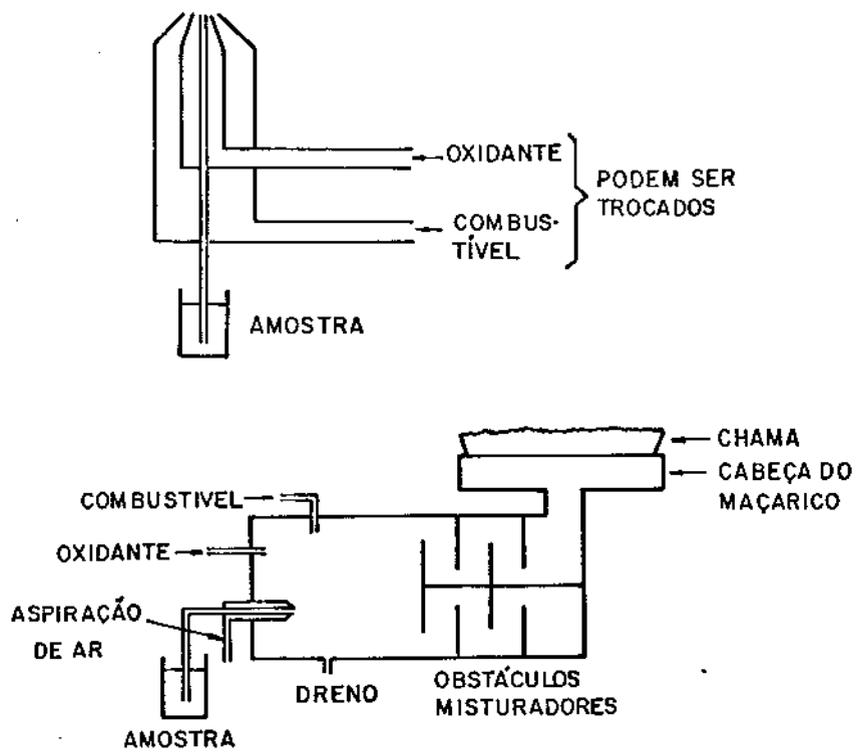


Fig. 5.3.c. Métodos empregados na espectrofotometria de chama para pulverizar a amostra.

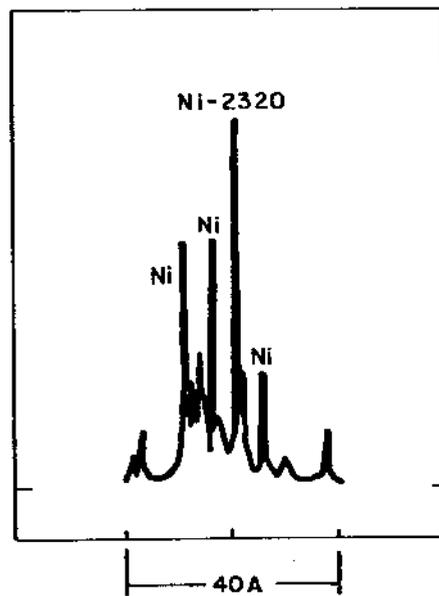


Fig. 5.3.d. Espectro de emissão de uma lâmpada de níquel.

5.3.4. Vantagens e desvantagens do método

As desvantagens deste método são:

A amostra tem que estar em solução líquida. Então durante a dissolução de uma amostra sólida há contaminação com as impurezas - contidas nos reagentes utilizados.

Maior tempo de preparação da amostra. Por exemplo, no caso do estanho, o solvente utilizado ($\text{HBr} + \text{Br}_2$) complexa além do Sn, o As e o Sb. Isto já toma um certo tempo. Porém, se quisermos analisar o Sb, precisaríamos recuperar este complexo e isolar o Sb do As e do Sn, o que demoraria muito.

Maior tempo gasto na análise.

Para cada elemento analisado de uma solução é preciso trocar a lâmpada o que torna o processo moroso (embora, atualmente são fabricadas lâmpadas que servem para conjuntos de 2 a 6 elementos).

As vantagens do método são:

Alta sensibilidade. Quanto a impureza está com concentração muito baixa pode-se fazer concentrações sucessivas na solução (evaporando-se o solvente) até chegar em um nível que seja detectável pelo aparelho (embora a medida que se concentra a solução, as impurezas provenientes dos reagentes também vão sendo concentradas).

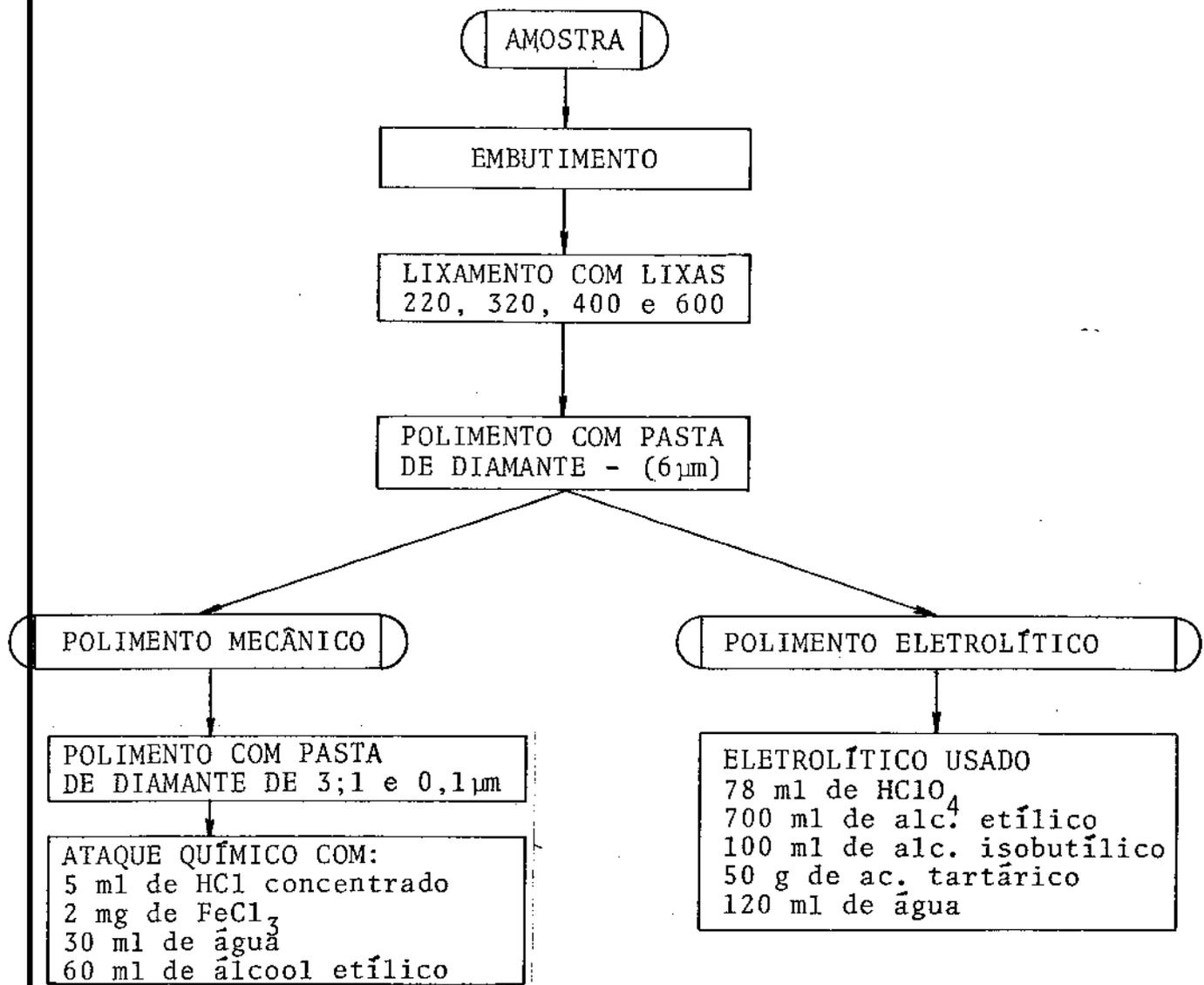
Não precisa de uma série de padrões. Se tivermos uma solução com concentração bem conhecida podemos fazer outros padrões por concentração ou diluição desta.

5.4. MICROSCOPIA ÓTICA

5.4.1. Introdução

As amostras a serem analisadas eram embutidas a frio - em resina, sendo posteriormente lixadas e polidas. O polimento utilizado foi o mecânico e/ou eletrolítico.

A sequência de preparação da amostra para análise microscópica é mostrada a seguir.



O polimento eletrolítico foi feito na POLISEC-C20 da PRESI.

O microscópio utilizado foi um OLYMPUS-TOKYO-PME, com sistema fotográfico OLYMPUS - 35 mm. Os filmes de 120 mm foram obtidos com uma câmara fotográfica de fabricação própria.

5.4.2. Polimento mecânico - Vantagens e desvantagens

As desvantagens apresentadas pelo polimento mecânico no caso do estanho são:

Contaminação da amostra

Sendo o estanho um material muito mole, as partículas abrasivas do feltro da politriz, incrustam-se facilmente na superfície polida.

Se esta amostra for usada para uma análise de impurezas, por exemplo, na microsonda, revelará impurezas que não são da amostra.

* Recristalização durante o polimento

Devido ao fato do estanho ter baixo ponto de fusão (232°C) sua temperatura de recristalização é baixa (temperatura ambiente).

Porém como as amostras utilizadas eram de alta pureza e às vezes monocristalinas a temperatura de recristalização ficava menor - ainda (menor que 0°C). Isto tornava muito difícil o polimento manual pois o calor desenvolvido pelo atrito com o feltro da politriz provocava a recristalização da amostra.

As fotos 5.4.a e 5.4.b são de uma mesma amostra de estanho, com 70 x de aumento, polidas mecânica e eletroliticamente. Observa-se uma grande recristalização na amostra depois de um polimento mecânico (5.4.a).

As vantagens do polimento mecânico são:

pode ser feito em amostras muito pequenas.

a amostra fixa exatamente plana.

5.4.3. Polimento eletrolítico - Vantagens e desvantagens

As desvantagens desse método são:

não pode ser aplicado em regiões pequenas ($<4\text{ mm}^2$) pois o eletrólito corroi a resina do embutimento depositando-a sobre o metal. Na foto 5.4.c observa-se uma amostra pequena polida eletroliticamente com uma estrutura celular. A foto 5.4.d mostra a mesma região após um polimento mecânico. O arraste da resina de embutimento durante o polimento eletrolítico provocou o aparecimento de uma falsa estrutura celular.

a amostra não fica exatamente plana.

As vantagens que ele apresenta são:

* não produz recristalizações nas amostras.

* não deforma a amostra superficialmente (por isso ele é indicado para medidas de dureza).

* não contamina a amostra.

5.5. MACROGRAFIA

As barras de estanho logo após a fusão zonal eram atacadas com HCl concentrado (37%). A finalidade era de se fazer uma limpeza superficial retirando a camada de óxido formada durante a fu

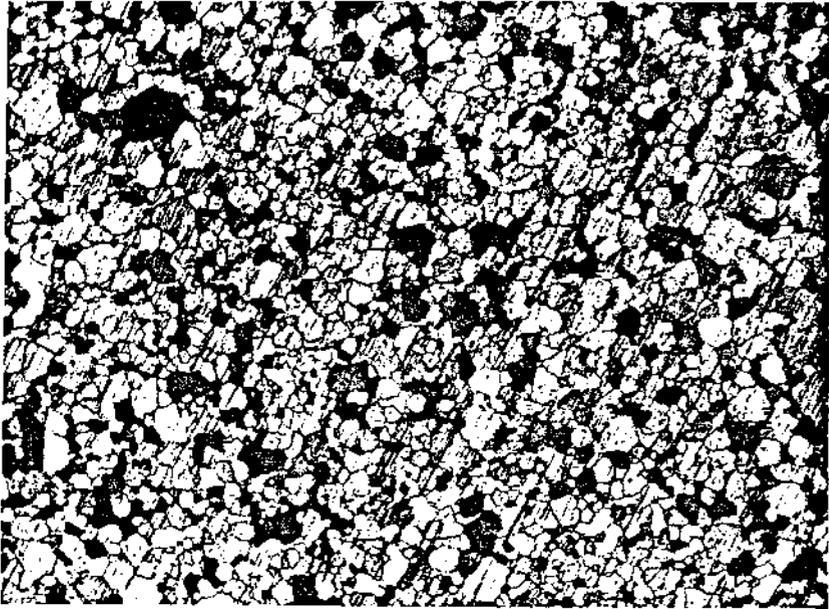


Fig. 5.4.a. Recristalização copiosa em amostra de estanho de alta pureza, devido ao polimento mecânico. Aumento de 70 x.

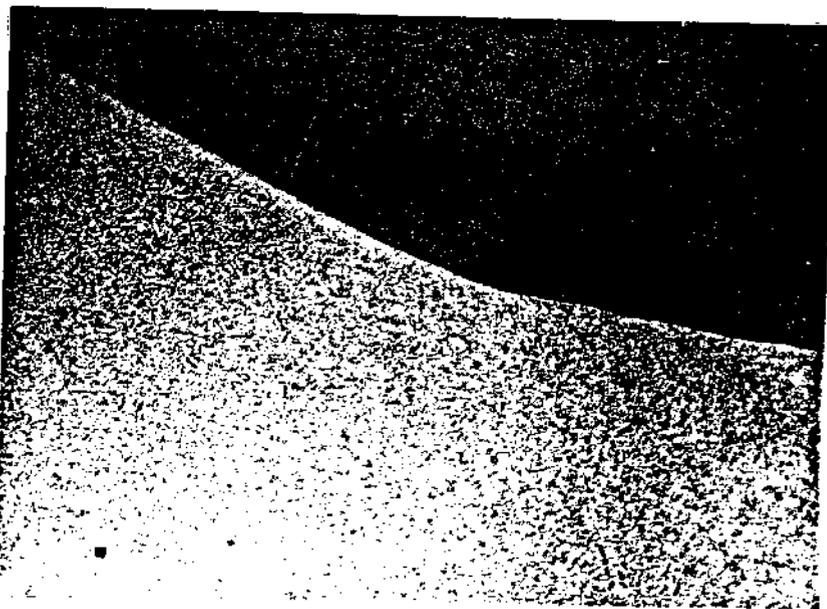


Fig. 5.4.b. Mesma amostra anterior após um polimento eletrolítico. Aumento de 70 x.

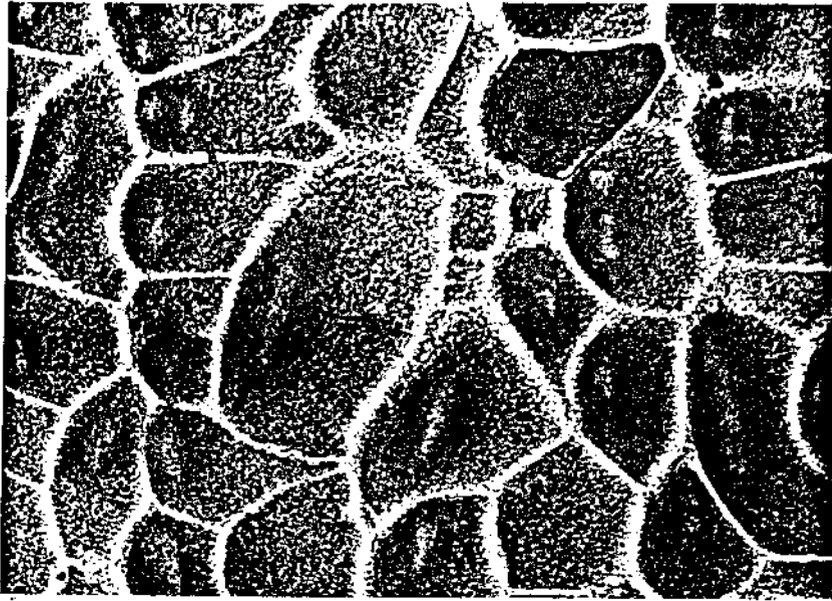


Fig. 5.4.c. Falsa estrutura celular em amostras de estanho, devido a deposição da resina do embutimento durante o polimento eletrolítico. Aumento de 70x.

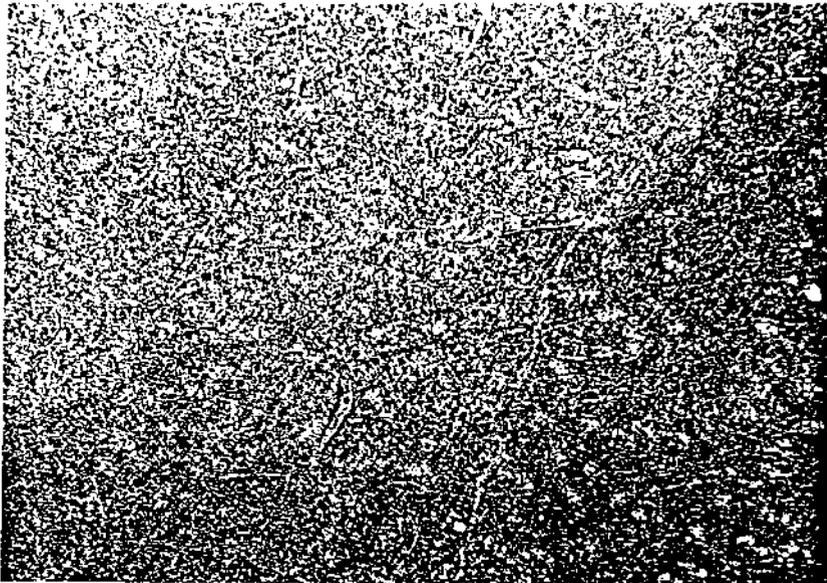


Fig. 5.4.d. Mesma amostra anterior após polimento mecânico e ataque. Aumento de 70 x.

são zonal e de revelar a estrutura.

Embora se tenha feito ataque com HCl em todos os lingotes, o único que foi fotografado foi o C.

5.6. DUREZA

5.6.1. Introdução

O significado de dureza é amplo e depende do tipo de teste realizado; 1) por penetração, 2) por choque e 3) por risco.

Por penetração temos vários tipos de ensaios; BRINELL, ROCKWELL, VICKERS, KNOOP e MEYER (31)

Por choque temos a dureza SHORE.

Para determinação da dureza em função do risco temos a escala MOHS, em que os materiais são colocados em ordem crescente da possibilidade de serem riscados pelo material seguinte.

5.6.2. Dureza VICKERS

O penetrador usado é uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas. A forma da impressão é um losango regular. Pela média de suas diagonais, L,

$$L = \frac{L_1 + L_2}{2} \quad (\text{fig. 5.6.a}).$$

obtem-se a dureza VICKERS usando a relação

$$HV = \frac{\text{carga}}{\text{área superficial}} = \frac{2 Q \operatorname{sen} \frac{136}{2}}{L^2} = \frac{1,8544 Q}{L^2}$$

onde L = mm Q = Kgf (1 Kgf = 9,807 N)

Esse tipo de dureza fornece uma escala contínua (HV = 5 até 1000) para cada carga usada. Para se medir as diagonais existe um microscópio acoplado à máquina sendo a medida feita com precisão de 1 μm .

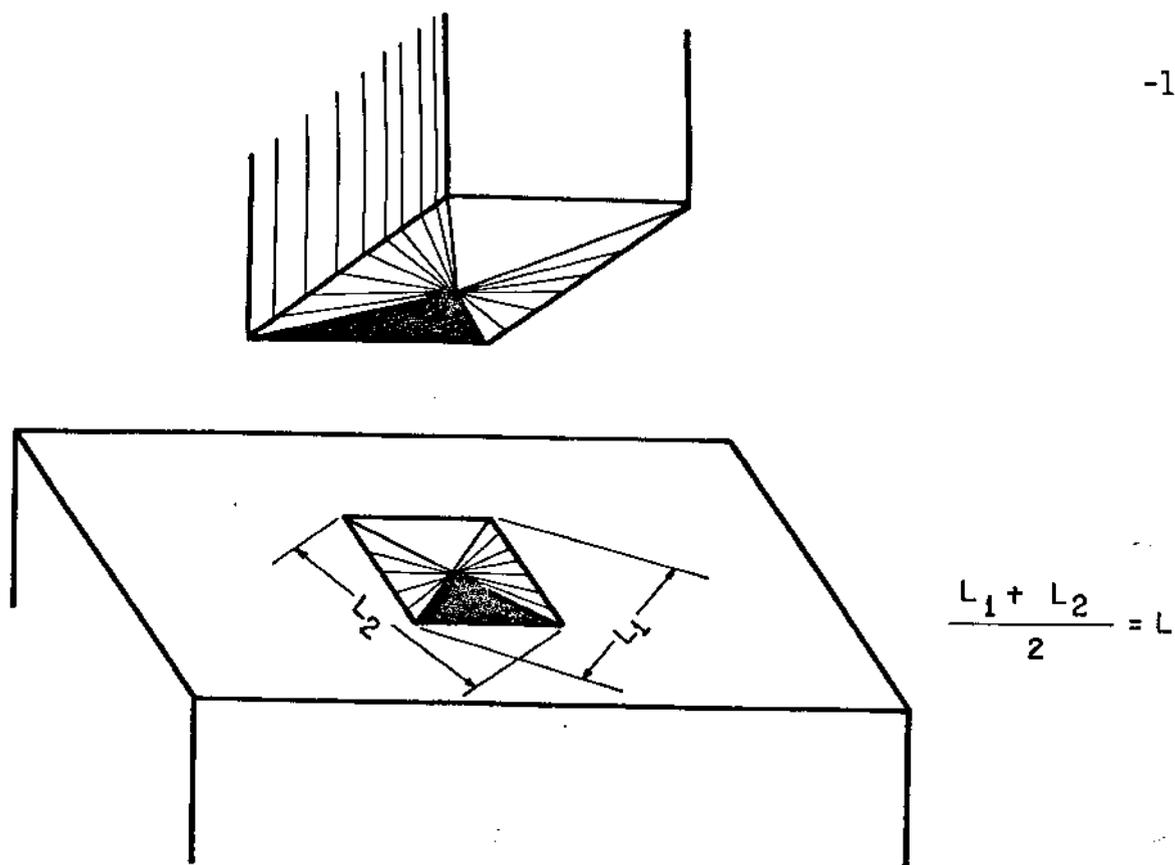


Fig. 5.6.a. Impressão VICKERS e fórmula para o cálculo da diagonal.

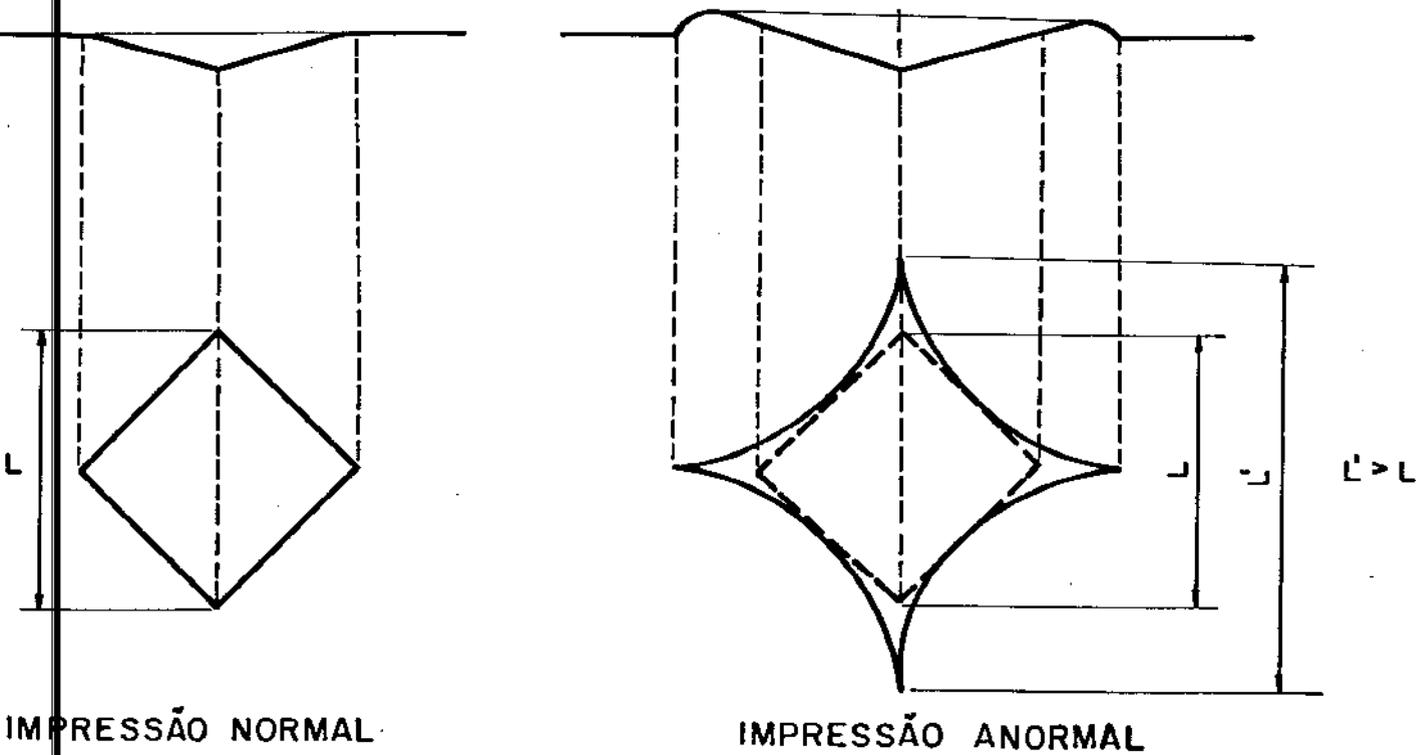


Fig. 5.6.b. Impressões normais e anormais que ocorrem na medida da dureza VICKERS.

Para cargas entre 1 e 120 Kgf a medida é chamada de dureza VICKERS e para cargas entre 10 gf e 1 kgf é chamada de micro dureza VICKERS.

Quando se utiliza um material mole, ocorre, às vezes, um afundamento em torno do penetrador resultando num valor de diagonal maior que o real, e conseqüentemente uma dureza menor (fig. 5.6.b). Essa anomalia pode aumentar a dureza em até 10% do valor real. Isto ocorre em medidas de estanho de alta pureza, - porém, de maneira pouco pronunciada.

5.6.3. Técnica experimental

As amostras utilizadas foram as mesmas preparadas para microscopia ótica, com polimento eletrolítico. Utilizou-se este polimento porque as amostras apresentavam dureza 1,5% menor na região polida eletroliticamente que na polida mecanicamente. Além do polimento eletrolítico não deformar a amostra ele torna a impressão mais nítida para medida das diagonais. A carga usada foi sempre de 50 gf (portanto microdureza) e o tempo de manutenção da mesma por volta de 20 segundos. Este procedimento visava uma padronização nas medidas, evitando-se erros. O durômetro utilizado foi o da LEITZ-WETZLAR modelo 60-366-007.

As durezas medidas em regiões diferentes da mesma amostra apresentavam valores diferentes. Isto ocorre porque a impres - são é muito pequena ($L \approx 100 \mu\text{m}$) atingindo grãos com orientações - diferentes em cada medida e conseqüentemente apresentando valores diferentes de dureza. Realizou-se então 7 medidas de dureza em cada amostra, calculando-se o valor médio e o desvio padrão. Em geral o desvio padrão foi de $\pm 1,5\%$, chegando ao máximo em $\pm 3\%$.

Como há uma ligeira descalibragem do sistema de medi - ção foram repetidas algumas medidas após um uso prolongado da mãquina e os valores diferiam menos de 3%.

As amostras foram medidas logo após a fusão zonal e depois de recozidas a 110°C por 2 dias.

5.6.4. Vantagens e desvantagens do método

As vantagens da dureza VICKERS sobre os outros tipos - de dureza são:

* escala contínua

- * impressões extremamente pequenas que não inutilizam a peça.
- * grande precisão de medida,
- * deformação nula no penetrador (diamante).
- * existência de apenas uma escala de dureza.

As desvantagens são:

- * preparação cuidadosa e demorada da peça
- * ocorrência de anomalias de impressão em materiais muito moles ou muito duros.

As vantagens de se utilizar medidas de dureza para a -
caracterização da pureza do material são:

- * rapidez de medida
- * custo médio do equipamento.

Suas desvantagens são:

- * correlaciona apenas o total de impurezas com a dureza, não se -
tendo idéia das influências individuais.
- * a dureza tem uma forte dependência em relação ao tamanho do grão ,
defeitos estruturais, etc.
- * pouca precisão na correlação dureza-impureza.

5.7. PERDA DE MASSA

Durante a purificação por aquecimento a vácuo a saída de materiais com ponto de ebulição menor que o do estanho ocasionam uma diminuição de massa na amostra.

A técnica seria medir a massa da amostra com bastante precisão (0,0001 g) antes e depois do aquecimento a vácuo, e comparar com os dados da análise química para saber se há uma correlação entre as horas que a amostra é aquecida a vácuo e a quantidade dos elementos retirados.

Depois de alguns testes o método mostrou-se inoperante, pois durante o aquecimento a vácuo pequenas esferas de estanho - eram atiradas fora do cadinho, provavelmente devido a evaporação - violenta de algumas impurezas. Isto tornou impossível a utilização do método de pesagem.

5.8. MICROSSONDA ELETRÔNICA

Foram utilizadas algumas medidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura CAMBRIDGE-S4-10, com detetor de energia não dispersiva da LINK para micro análise.

A análise qualitativa revelou apenas algumas impurezas esperadas. A análise quantitativa revelou a mesma quantidade de estanho ao longo do lingote. Embora o método utilizado de comparar pulsos emitidos para uma das raias do Sn não parece ser o mais indicado. Talvez o mais correto seria analisar quantitativamente as impurezas e obter a concentração do estanho por diferença (método utilizado na espectroscopia de emissão).

5.9. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE

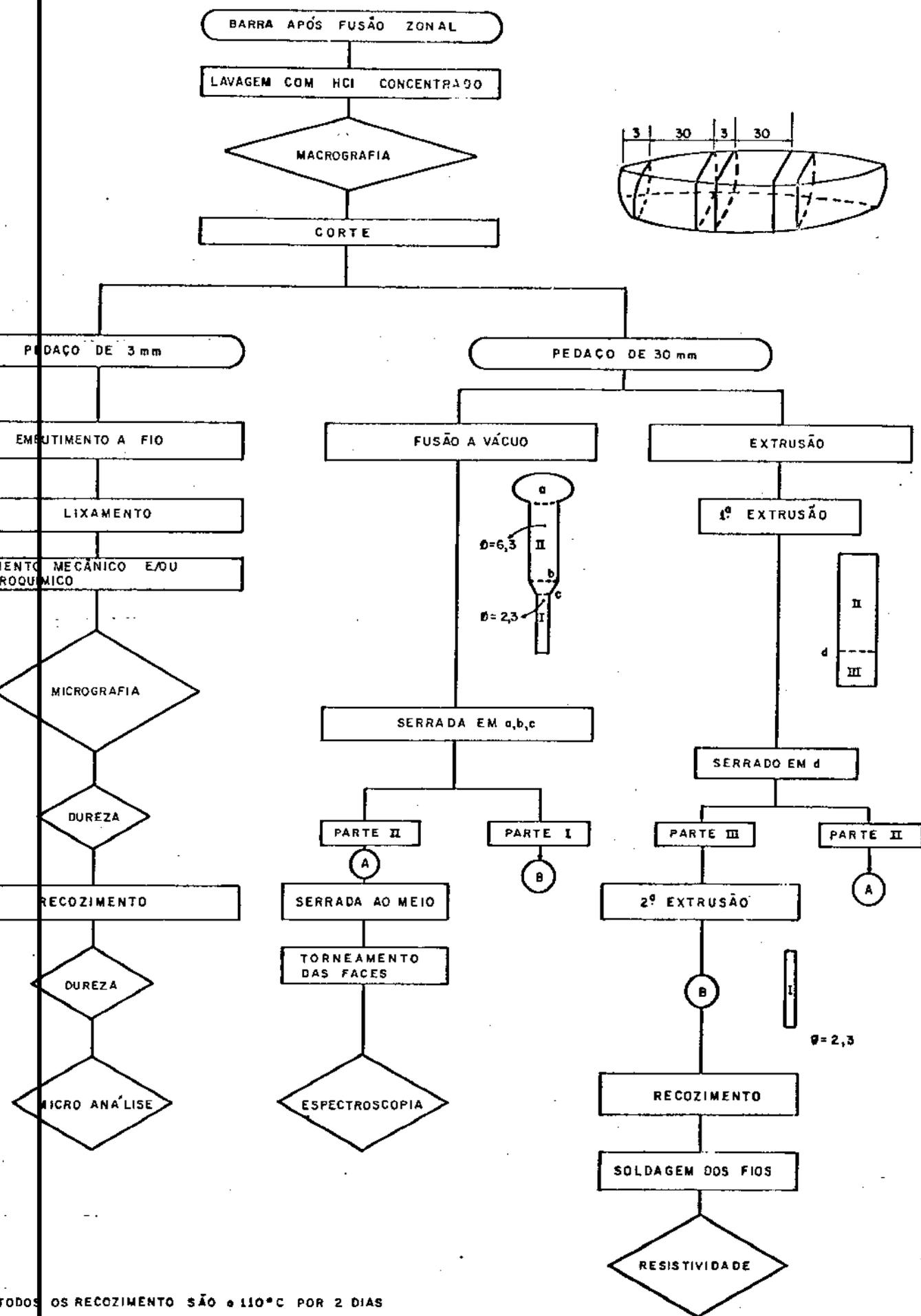
5.9.1. Introdução

As barras de estanho obtidas por fusão zonal, após observação macroscópica foram preparadas para análise da seguinte maneira:

- Serrou-se fatias de 3 mm, que foram embutidas e usadas para observações microscópicas, medidas de dureza e microanálise.
- Sucessivamente às fatias de 3 mm, serrava-se fatias de 3 cm, que eram preparadas por extrusão ou fusão a vácuo. Essas amostras destinavam-se a análise por espectroscopia e resistividade.

O ideal seria cortar a amostra por um processo que não a contaminasse e nem a deformasse, como o corte por eletroerosão. Na impossibilidade de utilizar este processo tentamos o corte da barra de estanho com um resistor elétrico alojado dentro de um tubo fino de quartzo ($\phi = 3\text{mm}$). Como o corte é muito lento há oxidação na amostra além da mudança na estrutura da região cortada devido ao aquecimento. Utilizou-se então de uma serra fina de aço para o corte.

A preparação das amostras seguiu o procedimento mostrado na figura 5.9.a.



TODOS OS RECOZIMENTO SÃO A 110°C POR 2 DIAS
 MEDIDAS EM mm

Fig. 5.9.a. Sequência de preparação das amostras de estanho para as análises realizadas.

5.9.2. Preparação de amostra por extrusão

Consiste em duas extrusões consecutivas a fim de obter as barras utilizadas nas análises de espectroscopia e resistividade. As matrizes de extrusão são mostradas na fig. 5.9.b e 5.9.c. Seu cálculo foi empírico e o aço utilizado foi o ABNT-1040, com maço temperado.

As desvantagens deste processo são:

- * contaminação da amostra pelo ferro da matriz
- * grande deformação no material, o que ocasiona dificuldade na preparação da amostra para medida de resistividade. Medidas de resistividade feitas em estanho puro, mostraram uma taxa

$$\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ em amostras preparadas por extrusão}$$

e

$$\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ em amostras preparadas por fusão à}$$

vácuo. Mesmo com um aumento de tempo de recozimento a taxa de resistividade para amostras extrudadas não decresce até o valor encontrado para as fundidas a vácuo. Ocorrem aí duas hipóteses; ou não foi retirado toda a deformação das amostras extrudadas pelo recozimento ou o oxigênio absorvido pelas amostras fundidas a vácuo combinou-se com as impurezas diminuindo a resistividade. A mais provável, é a primeira hipótese visto que o estanho utilizado era de altíssima pureza (< 5 ppm de metálicos) não possuindo impurezas suficientes para formar grande quantidade de óxidos, além do que a fusão foi feita a 10^{-2} torr (1,33 Pa), ou seja, o oxigênio disponível era muito pouco.

- * Difícil limpeza do estanho após cada extrusão.

As vantagens são o bom acabamento superficial da barra produzida e o trabalho ser à temperatura ambiente.

5.9.3. Preparação de amostras por fusão a vácuo

Devido aos inconvenientes apresentados pela extrusão -

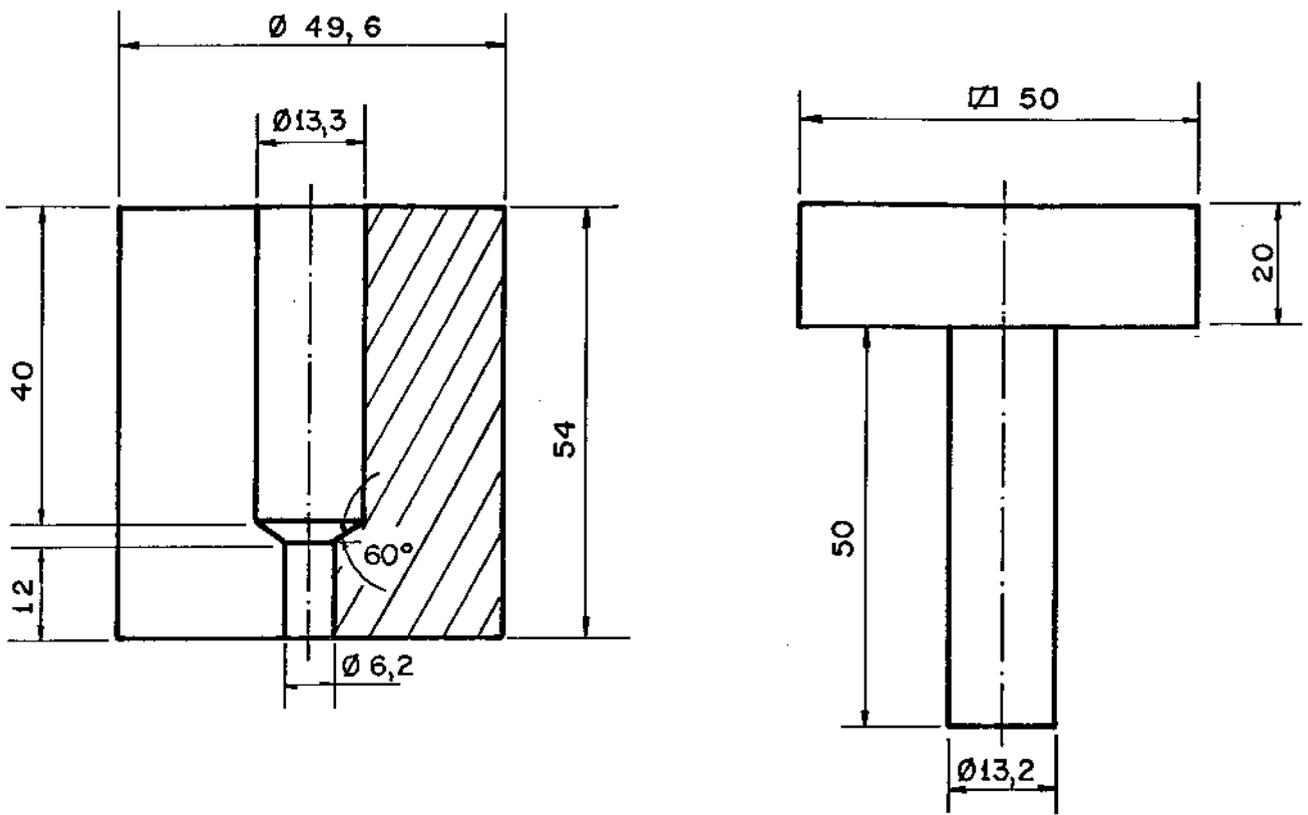


Fig. 5.9.b. Matrix para a 1.^a extrusão do estanho

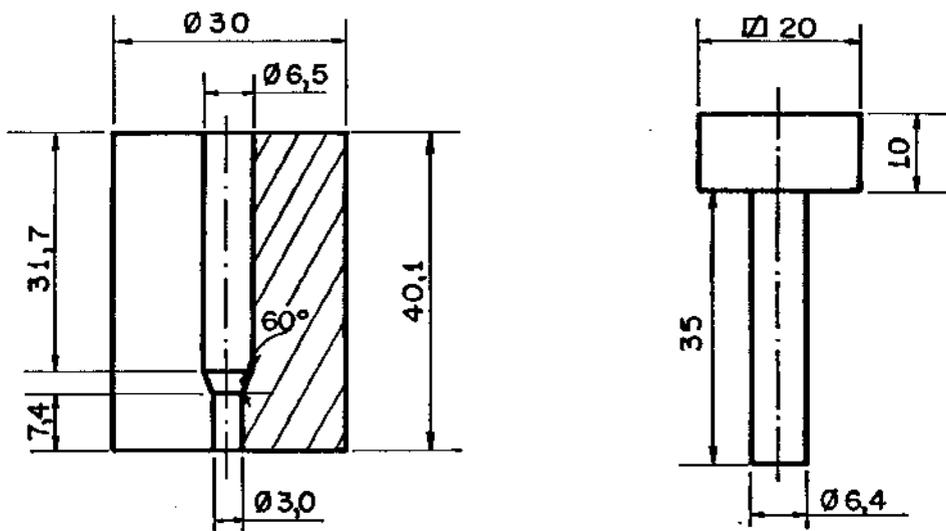


Fig. 5.9.c. Matrix para a 2.^a extrusão do estanho.
Todas as medidas em mm.

desenvolveu-se uma técnica de fusão a vácuo, a qual possui grandes vantagens em relação a anterior.

Consiste em colocar a amostra de estanho num molde de pyrex, conforme a fig. 5.9.d. Esse molde é conectado a um sistema de vácuo, no caso, uma bomba mecânica. Depois que o vácuo desejado é alcançado, no caso 10^{-2} torr (1,33 Pa), introduz-se o molde num forno tipo poço, conforme fig. 5.9.e, a 250°C . Se a temperatura do forno for maior que 250°C o molde de pyrex não resiste ao vácuo, deformando-se.

Após um certo tempo, em torno de 5 minutos, o estanho fundi-se e preenche o molde. Retira-se então o molde do forno e aplica-se ligeiras pancadas, para facilitar seu preenchimento evitando-se as falhas superficiais. Depois do molde atingir a temperatura ambiente o sistema de vácuo é desligado e desconectado. Quebra-se o molde retirando-se a barra de estanho.

O molde antes de ser utilizado é limpo por imersão em mistura sulfocrômica por 1 hora, lavado com água destilada e seco em estufa.

As vantagens deste método são:

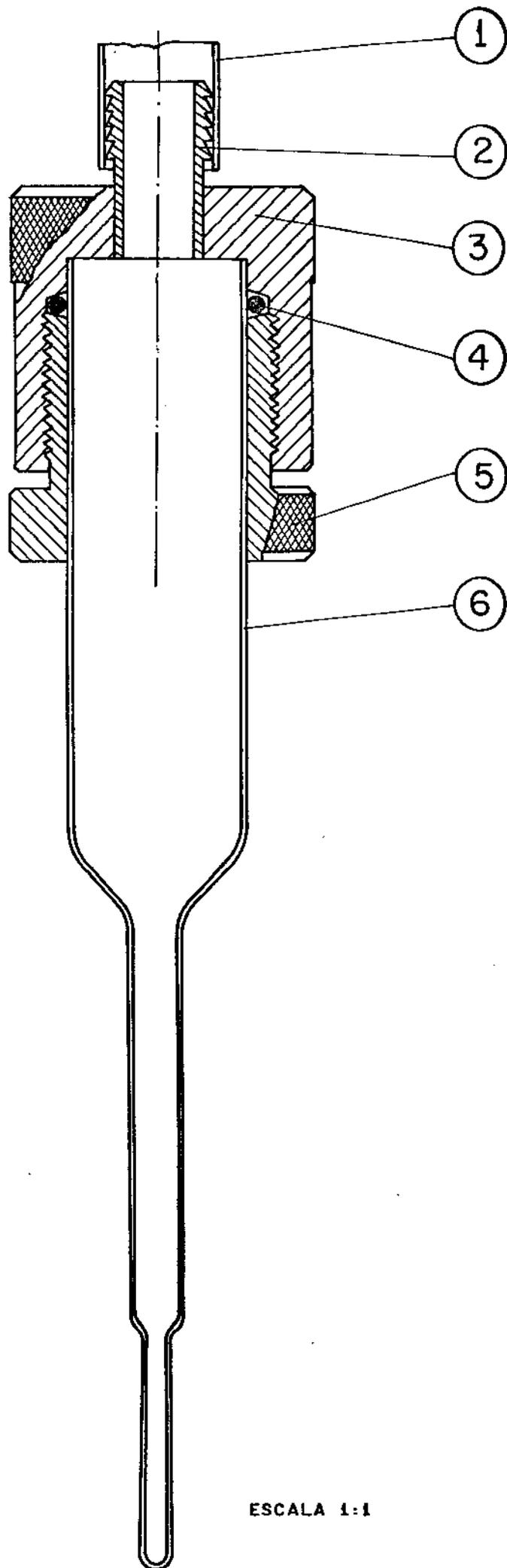
- * não contamina a amostra
- * produz um material com pouca deformação. Embora quando o molde é quebrado introduz-se uma pequena deformação no estanho.
- * pode-se variar o comprimento e o diâmetro da amostra simplesmente trocando os tubos usados no molde. Na extrusão, cada vez que se quer variar o diâmetro da barra produzida tem que se fazer uma nova matrix.

Suas desvantagens são:

- * contaminação por gases
Isso pode ser resolvido usando um sistema de vácuo mais potente (uma bomba de difusão junto com a mecânica), porém aumentaria muito o tempo necessário para se produzir o vácuo.
- * utilizável para materiais de baixo P.F. O pyrex amolece acima de 400°C e isto limita o processo a materiais de baixo P.F. Também pode-se contornar este problema utilizando-se tubos de quartzo - em vez de pyrex, só que o custo seria elevadíssimo.

5.10. Resumo geral dos métodos de análise

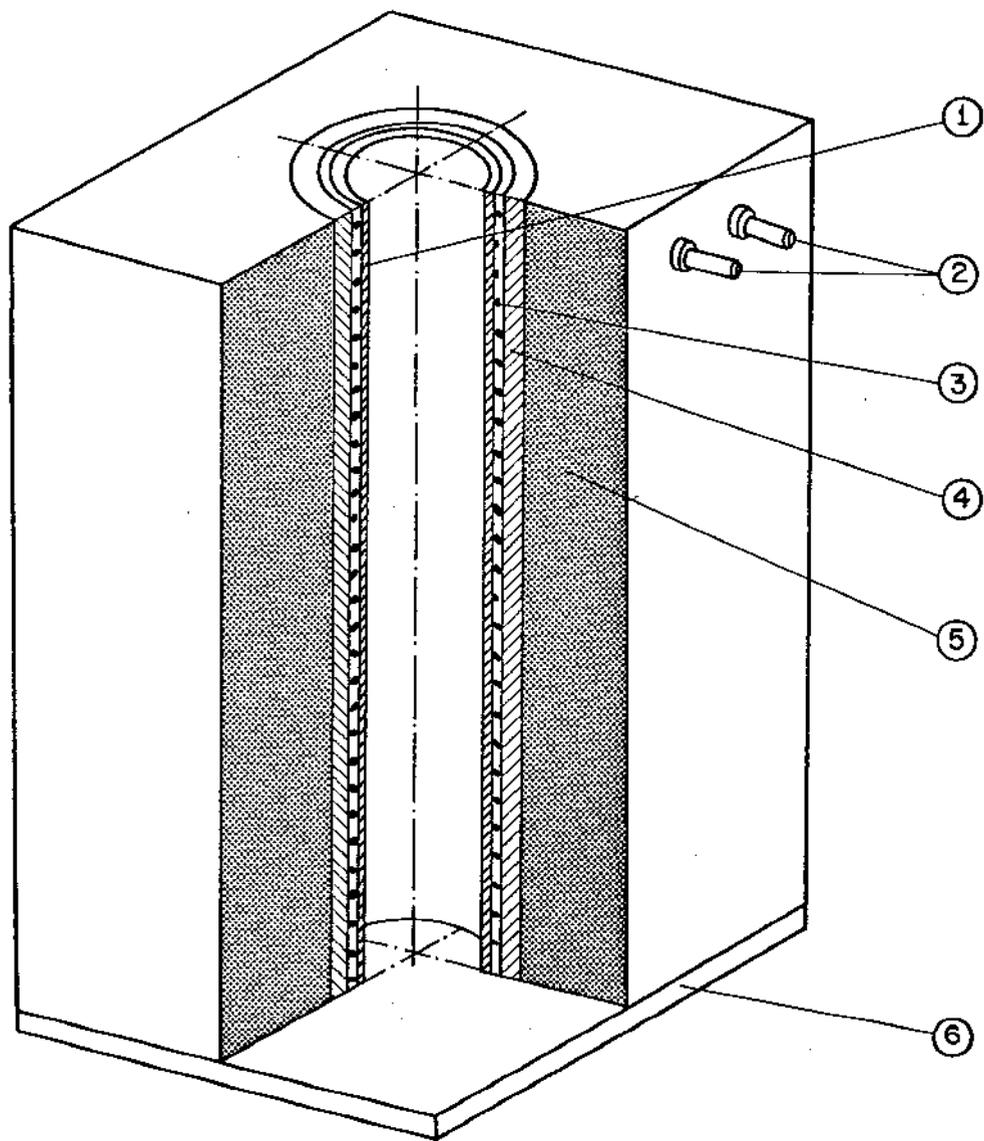
Alguns métodos importantes de análise química não fo -



- ① TUBO DE BORRACHA
- ② ESPIGA
- ③ CONEXÃO EXTERNA
- ④ ANEL-O DE BORRACHA
- ⑤ CONEXÃO INTERNA
- ⑥ TUBO DE PYREX

ESCALA 1:1

Fig. 5.9.d. Montagem utilizada para obtenção de amostras de estanho por fusão a vácuo.



- ① FOLHA DE AMIANTO
- ② CONECTORES DO RESISTOR
- ③ RESISTOR
- ④ MANTA CERÂMICA
- ⑤ TIJOLO REFRACTÁRIO
- ⑥ CHAPA DE AMIANTO

Fig. 5-9-e- Forno poço utilizado na preparação de amostras de estanho por fusão a vácuo.

ram utilizados pois não eram disponíveis. Entre eles podemos citar,

* Espectrografia de massa para sólidos:

É um dos métodos mais sensíveis para a análise de impurezas (0,001 ppm) e numa única análise fornece dados sobre todos os elementos sólidos, embora a precisão da análise dependa dos padrões utilizados. Este método não é recomendado para elementos gasosos.

* Espectroscopia de massa para gases

Fundi-se o metal em vácuo e analisa-se os gases "in situ" por espectroscopia de massa. Este método é utilizado para analisar O_2 , N_2 e H_2 sendo bastante sensível (0,1 ppm).

* Métodos para análise de carbono

O carbono geralmente é analisado por método condutométrico (1ppm) embora o método volumétrico também seja empregado.

Uma coisa que deve ficar bem clara quando descrevemos pureza em função do número de nove do material (p.ex., 99,999% ou 5 nove) é que estamos nos referindo às impurezas analisadas. Assim um mesmo material analisado por espectroscopia de massa e de emissão pode apresentar purezas diferentes, por exemplo 99,999 e 99,9999, respectivamente. Ocorre que na espectroscopia de emissão não se detecta carbono, gases (O_2 , N_2 , H_2 , etc) e elementos com concentração muito baixa (menor que 1 ppm). Como o número de nove é obtido subtraindo-se de 100% as quantidades de impurezas encontradas, a análise por espectroscopia de emissão indica uma pureza maior que a indicada pela espectroscopia de massa, por ser este último método mais sensível. Como nossas análises foram feitas por espectroscopia de emissão ao indicar o número de nove devemos ter em mente o que foi explicado acima.

Na tabela 5.10.a temos as características dos métodos utilizados no trabalho e dos não utilizados, porém recomendados para análise de metais de alta pureza. Observa-se que o método mais sensível é o de espectroscopia de massa porém devido a falta de equipamentos de análise e/ou de padrões no país não se pode utilizá-lo. Para a análise por espectroscopia de emissão existem aparelhos no país, porém não existem padrões de alta pureza. Esta situação torna a análise quantitativa de materiais de grau eletrônico extremamente difícil e na maioria das vezes impossível.

MÉTODO	CUSTO DO EQUIPAMENTO	CUSTO DA ANÁLISE	RESOLUÇÃO PPM	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Resistividade elétrica	BAIXO	BAIXO	0,1	Fornecer dado global sobre impurezas Rápido, preciso	Não analisa impurezas separadamente
Espectroscopia de emissão por faísca	ALTO	MÉDIO	10	Geral Rápido	Não analisa gases Não analisa traços
Espectroscopia de chama	MÉDIO	MÉDIO	1	Geral Não usa muitos padrões	Lento Amostra em sol. líquida
Microsonda	ALTO	ALTO	1000	Análise pontual (área de $4 \mu\text{m}^2$)	Baixa sensibilidade
Espectroscopia de massa para sólidos	ALTO	ALTO	0,001	Alta resolução	Alto custo do equipamento e análise
Condutométrico	BAIXO	BAIXO	10	Baixo custo Simples	Pouco sensível Só aplicável a carbono (no caso de metais puros)
Volumétrico para gases	BAIXO	BAIXO	100	Baixo custo	Pouco preciso, manipulação cuidadosa
Dureza	MÉDIO	BAIXO	-	Baixo custo, rápido, não destrutivo	Baixíssima sensibilidade. Preparação cuidadosa da amostra

Tabela 5.10.a . Métodos de análise empregados na caracterização de metais puros.

CAPÍTULO 6

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO DO ESTANHO

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos na purificação por aquecimento a vácuo e por fusão zonal, na seguinte sequência:

- 6.1. Resultados obtidos na purificação por aquecimento a vácuo
- 6.2. Discussão dos resultados
- 6.3. Resultados obtidos na purificação por fusão zonal.
- 6.4. Discussão dos resultados.

6.1. RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO POR AQUECIMENTO A VÁCUO

6.1.1. Análise por espectroscopia

Foram analisadas as quantidades de impurezas dos lingotes para os vários tempos de aquecimento a vácuo utilizados. Estas impurezas foram:

Pb - chumbo	fig. 6.1.a
Bi - bismuto	fig. 6.1.b
Cu - cobre	fig. 6.1.c
Sb - antimônio	fig. 6.1.d
As - arsênio	fig. 6.1.e
Fe - ferro	fig. 6.1.f
Co,Cd,Ag - cobalto, cádmio, prata	fig. 6.1.g
Ni - níquel	fig. 6.1.h

Na fig. 6.1.i observa-se o total de impurezas retirados em função do tempo de aquecimento a vácuo. Neste gráfico foi arbitrada como 0,003% (30 ppm) a quantidade de ferro, pois de acordo com a figura 6.1.f nota-se que houve contaminação por este elemento nas amostras preparadas para a análise.

6.1.2. Resistividade elétrica

As amostras utilizadas nas medidas da taxa de resisti-

vidade foram preparadas por extrusão (ver ítem 5,9). Para efeito - comparativo utilizou-se um estanho de alta pureza produzida pela WACKER-CHEMITRONIC com a seguinte quantidade de impurezas sólidas:

<u>elemento</u>	<u>concentração (ppm)</u>
Bi - bismuto	< 1
Cu - cobre	< 1
Ge - germânio	< 1
In - índio	< 1
Pb - chumbo	< 1

Este estanho foi utilizado como padrão e designado por

MGE.

As taxas de resistividade $\frac{\rho_{4,2K}}{\rho_{300K}}$ para os vários -

tempos de aquecimento são encontrados na fig. 6.1.j.

6.1.3. Dureza VICKERS

Medidas de micro dureza VICKERS efetuadas nos vários - lingotes, obtidos com vários tempos de aquecimento a vácuo, são mos trados na fig. 6.1.k.

6.1.4. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise

Na fig. 6.1.l tem-se os resultados obtidos pelos vários métodos de análise utilizados.

6 2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.2.1. Análise por espectroscopia

Na tabela 6.2,a. encontram-se as temperaturas de ebuli ção das impurezas encontrados no estanho na faixa de pressão em que foi feito o aquecimento a vácuo.

PRESSÃO $N.m^{-2} \cdot 10^2$ (torr)	ELEMENTOS								
	PONTO DE EBULIÇÃO - P.E. ($^{\circ}C$)								
	Cd	Sb	Bi	Pb	Ag	Sn	Cu	Fe	Ni
$1,33 (10^{-4})$	180	525	536	548	848	922	1035	1195	1257
$0,13 (10^{-5})$	148	466	474	483	767	823	946	1094	1157

Co = $1894^{\circ}C$ a $0,133 N.m^{-2} (10^{-3} \text{ torr})$

As = $817^{\circ}C$ a $1,33 \cdot 10^2 N.m^{-2} (1 \text{ torr})$

Tabela 6.2.a. Ponto de ebulição das impurezas encontradas no estanho (Co e As foram tabelados separadamente por falta de dados).

Pela leitura da tabela 6.2.a. notamos que elementos como As, Cd, Sb, Bi, Pb e Ag devem ser retirados do estanho durante o aquecimento a $900^{\circ}C$ e $1,33 \cdot 10^{-2} N.m^{-2} (10^{-4} \text{ torr})$, enquanto que outros como Cu, Fe, Ni e Co devem permanecer.

Observando-se agora os gráficos 6.1.a a 6.1.h vemos que:

- Pb é quase que totalmente retirado após 5 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual < 10 ppm.
- Depois de 10 horas do aquecimento quase todo Bi é retirado, permanecendo com uma taxa residual < 10 ppm.
- Cu, ao contrário do esperado, foi parcialmente retirado nas primeiras 10 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 35 ppm.

Essa retirada de cobre foi devido a diminuição da pressão do forno durante o aquecimento e/ou formação de um composto de cobre com baixo ponto de ebulição. A primeira hipótese é bem razoável pois não há controle da pressão do forno e esta flutua durante o aquecimento. Notou-se também que depois do aquecimento as paredes do forno ficavam metalizadas com estanho, porém segundo a tabela 6.2.a e as condições de operação ($900^{\circ}C$ e 10^{-4} torr) isto não deveria ocorrer. Como a temperatura do forno é controlada o que se supõe é que houve realmente diminuição da pressão. Quanto a segunda hipótese ela só poderia ser confirmada com a análise das impurezas retiradas. Como isto não era possível com nosso forno esta hipótese

não pode ser comprovada.

- d) Sb é bastante retirado nas primeiras 7 horas de aquecimento permanecendo depois com uma taxa residual de 65 ppm.
- e) As foi retirado entre 5 e 10 horas de aquecimento permanecendo com uma taxa residual de 50 ppm.
- f) Fe apresentou comportamento anômalo, pois pelo seu gráfico a única conclusão que se pode tirar é que houve contaminação das amostras, pelo ferro da serra, durante o corte do lingote, supondo - que a análise foi precisa. Se a concentração do ferro fosse sempre crescente poder-se-ia pensar que este estava sendo concentrado no lingote durante o aquecimento (pela perda do estanho) mas como sua concentração passa por um máximo e decresce esta hipótese é descartada.
- g) O Co, Cd, Ag e Ni não puderam ser analisados por estarem fora da faixa de detecção do aparelho.
- h) Como o aparelho só fornece dados quantitativos para impurezas com concentração > 10 ppm (exceto As, > 50 ppm), quando estas encontram-se abaixo desse valor a análise fornece apenas dados estimativos como < 10 ppm ou traços, não sendo possível acompanhar a retirada das impurezas. A análise indica então uma taxa residual fixa quando na realidade é decrescente. Isto acontece com o Pb, Bi, As, Co, Cd, Ag e Ni.
- i) Também como o aparelho tem uma resolução entre 5 ppm e 10 ppm - os valores intermediários entre, por exemplo, 40 e 50 ppm não são possíveis de serem resolvidos e se a concentração da impureza variar pouco (menos que 10 ppm) de uma medida para a outra a análise vai indicar também uma taxa residual fixa quando na realidade ela é decrescente. Isto ocorre com o Cu e o Sb.

Analisando agora o total de impurezas (fig. 6.1.i) nota-se que a retirada destas é bem acentuada nas primeiras 10 horas de aquecimento permanecendo depois com uma taxa residual de 170 ppm. Porém como já foi observado, esta curva deveria continuar a decrescer depois das 10 horas e não o faz devido a falta de sensibilidade da análise.

Na tabela 6.2.b observa-se a eficiência da retirada de impurezas do estanho pelo aquecimento a vácuo. Elementos como Fe, Ni, Ag, Co e Cd não foram colocados pelas razões já explicadas. A eficiência foi definida como:

$$\eta = \left(\frac{\text{valor inicial} - \text{valor depois de 10h de aquecimento}}{\text{valor inicial}} \right) \cdot 100 \quad (6.1.1)$$

	ELEMENTO					
	Pb	Bi	Cu	Sb	As	TOTAL(1)
CONCENTRAÇÃO (ppm)						
Inicial (Co)	280	30	130	110	60	610
Depois de 10 h. (DG)	5	5	35	65	25	135
Eficiência (η)	98	83	73	40	58	77

(1) Total refere-se a soma dos elementos da tabela e não a do gráfico 6.1.i.

Tabela 6.2.b. Eficiência na retirada de impurezas do estanho por aquecimento a vácuo.

Nota-se que o elemento mais fácil de ser retirado é o chumbo (98% retirado) e que a porcentagem total de impurezas retiradas foi de 77%.

6.2.2. Resistividade elétrica

Pelo gráfico 6.1.j nota-se que a taxa de resistividade de $\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}}$ decresce bastante nas primeiras 10 horas de aquecimento a vácuo, e depois mais lentamente, mostrando que as impurezas continuam a ser retiradas, porém em menor quantidade. A eficiência deste processo, indicada pela equação 6.1.1, é de 41%.

6.2.3. Dureza VICKERS

Pelo gráfico de dureza (fig. 6.1.k) observa-se uma saturação na retirada de impurezas com 7 horas de aquecimento a vácuo e a eficiência calculada pela equação 6.1.1 é de 13%.

6.2.4. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise

Observando-se a fig. 6.1.2 nota-se que a análise de impurezas por espectroscopia indica uma saturação na quantidade de impurezas retiradas com 10 horas de aquecimento, a dureza indica 7 horas e a taxa de resistividade não indica saturação até 20 horas. A razão disto é que medidas de dureza e de espectroscopia só conseguem detectar impurezas acima de uma certa concentração. Como as medidas de resistividade tem maior resolução elas conseguem acompanhar melhor as pequenas variações na concentração das impurezas.

Na tabela 6.2.c temos uma comparação entre a sensibilidade dos métodos empregados. Nesta tabela tem-se:

Co - estanho eletrolítico A-A

DG - estanho eletrolítico A-A aquecido a 900°C , $1,33 \cdot 10^{-2} \text{N.m}^{-2}$ (10^{-4} torr) por 10 horas.

MGE- estanho ultra puro. (a análise deste estanho pela WACKER-CHEMITRONIC revelou uma concentração de impurezas sólidas < 5 ppm e a análise da CESBRA revelou 10 ppm. Como todas as análises do trabalho foram feitas pela CESBRA utilizou-se na tabela o valor 10 ppm).

MÉTODO	ESTANHO TIPO				
	Co	DG	MGE	Co/DG	Co/MGE
Dureza VICKERS	7,84	6,86	6,46	1,14	1,21
Espectroscopia (ppm impureza)	650	170	10	3,82	65
Resistividade $\left(\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} \cdot 10^5\right)$	338	200	6,5	1,69	52

Tabela 6.2.c. Sensibilidade dos métodos empregados na análise de impurezas do estanho.

Nesta tabela nota-se que a dureza é um método de baixíssima sensibilidade, seguido pelos de resistividade e espectroscopia, ambos com alta sensibilidade. Embora a tabela indique que a análise espectroscópica é o método mais sensível, isto só é válido para concentrações maiores de 10 ppm. Abaixo deste valor o único método que conseguiu detectar quantitativamente as impurezas foi o de resistividade.

Pb

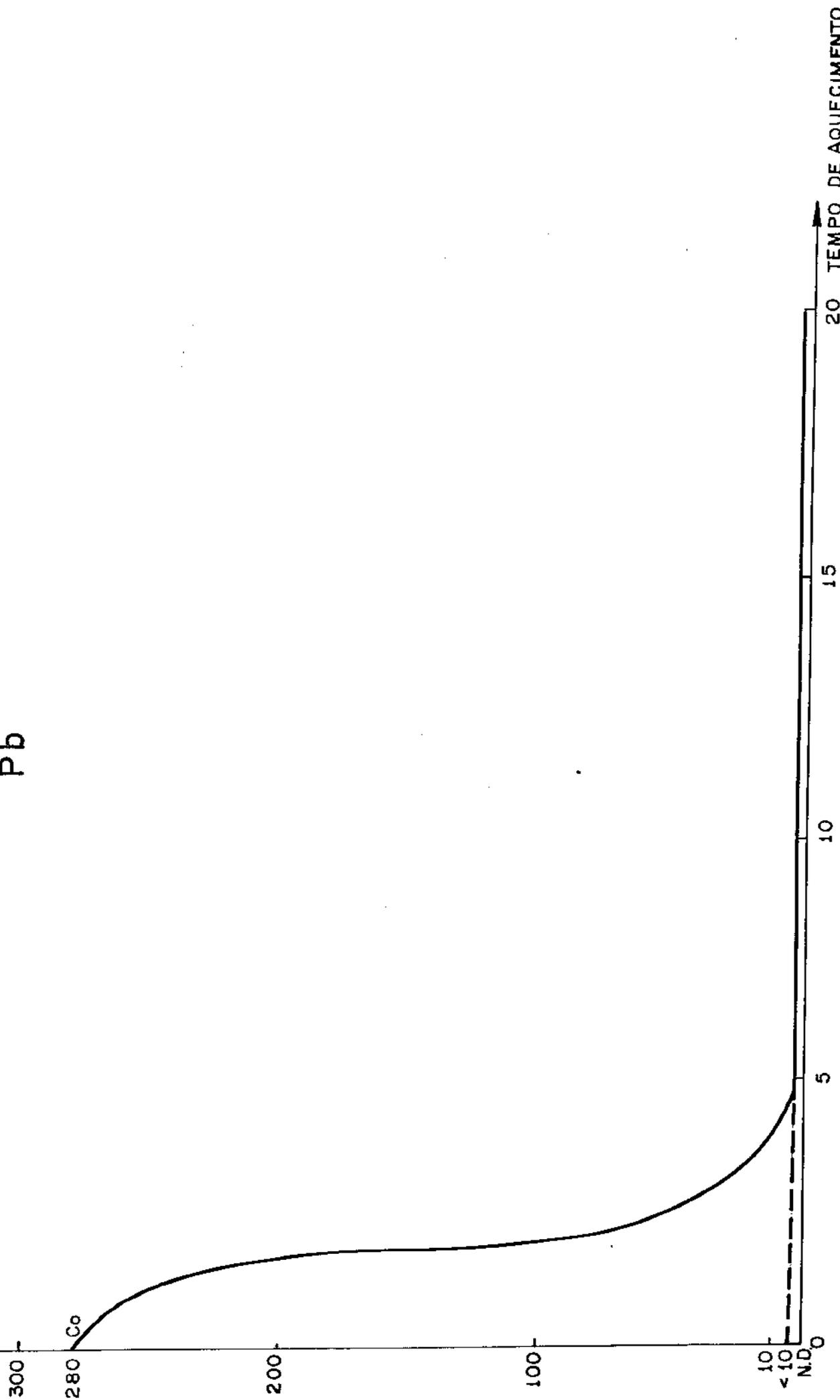


Fig. 6.1.a

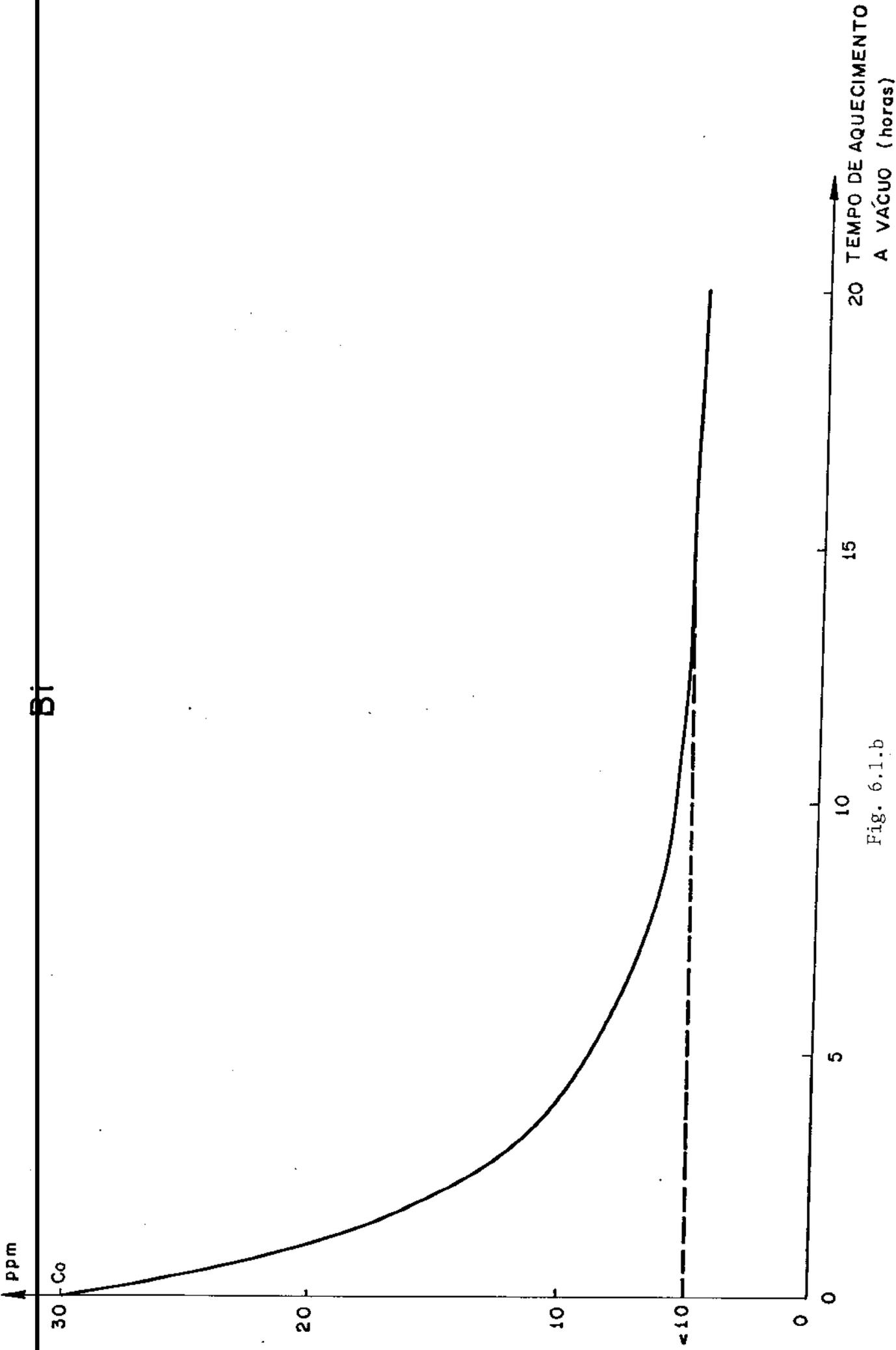


Fig. 6.1.1.b

Bi

30 - Co

20 TEMPO DE AQUECIMENTO
A VÁCUO (horas)

ppm

20

10

<10

0

0

5

10

15

20

Cu

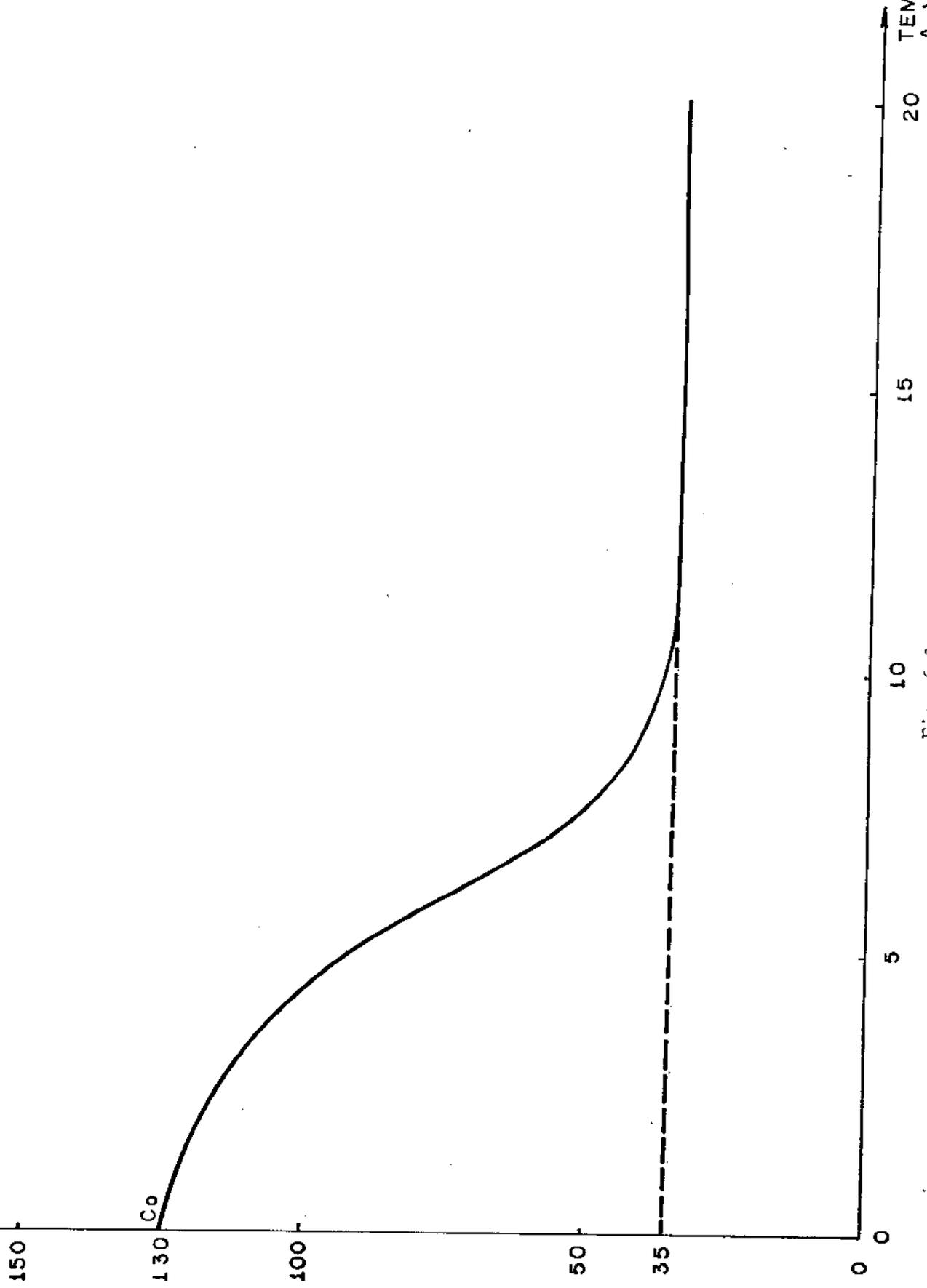


Fig. 6.1.c

Sb

150

110 Co

100

65

50

0

0

5

10

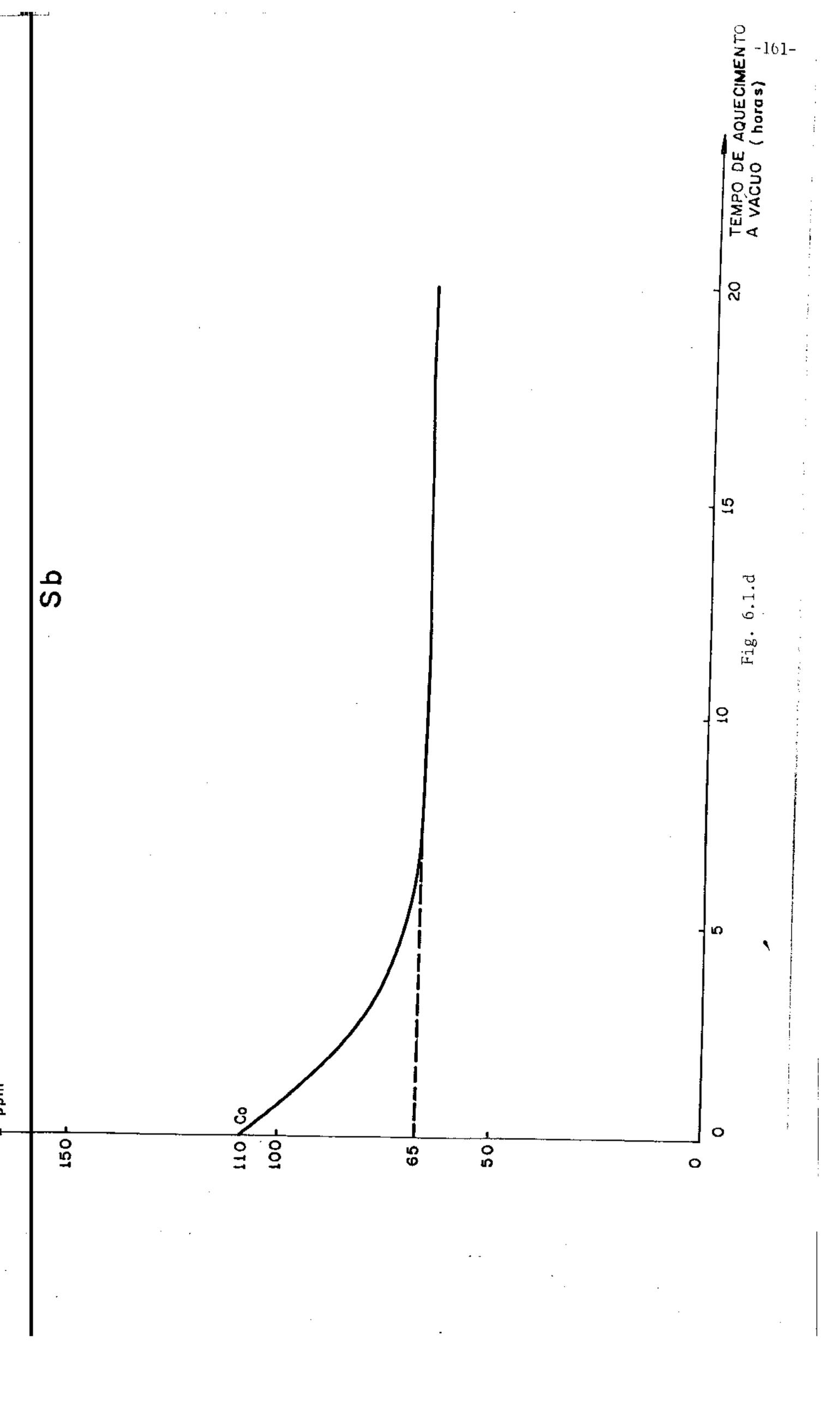
15

20

TEMPO DE AQUECIMENTO
A VACUO (horas)

Fig. 6.1.d

ppm



ppm

75

60
Co

50

<50

0

5

10

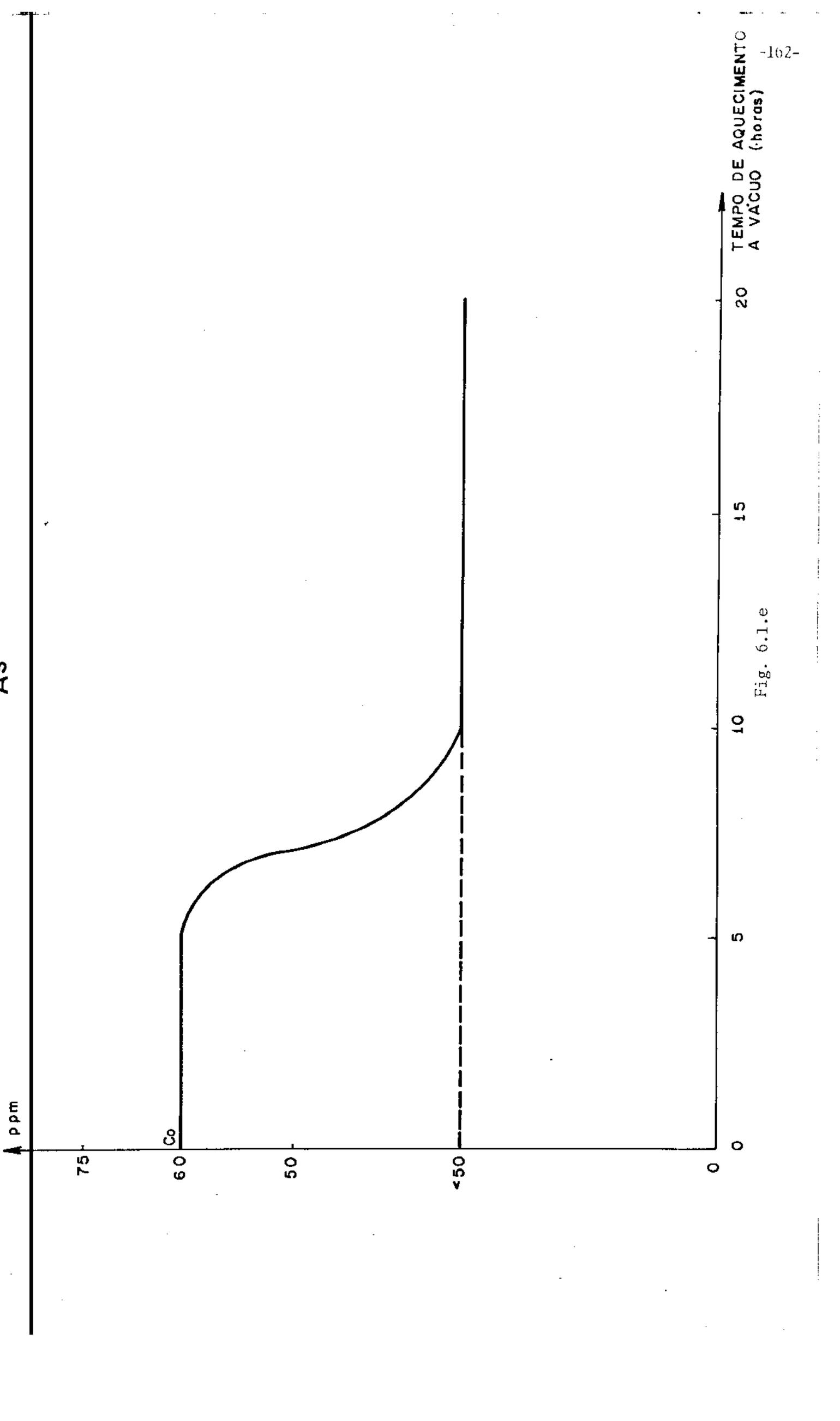
15

20

TEMPO DE AQUECIMENTO
A VÁCUO (horas)

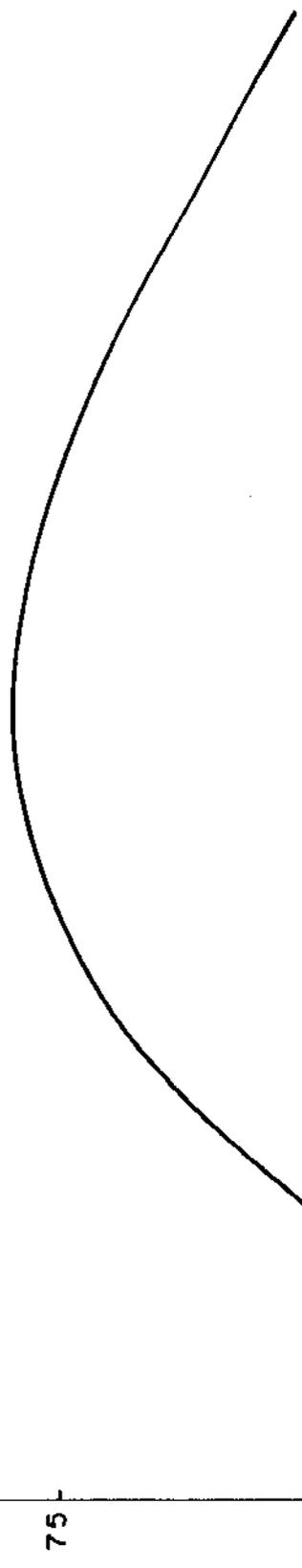
Fig. 6.1.e

Fig. 6.1.e



Fe

ppm



TEMPO DE AQUECIMENTO
A VÁCUO (horas)

20

15

10

5

0

Fig. 6.1.f

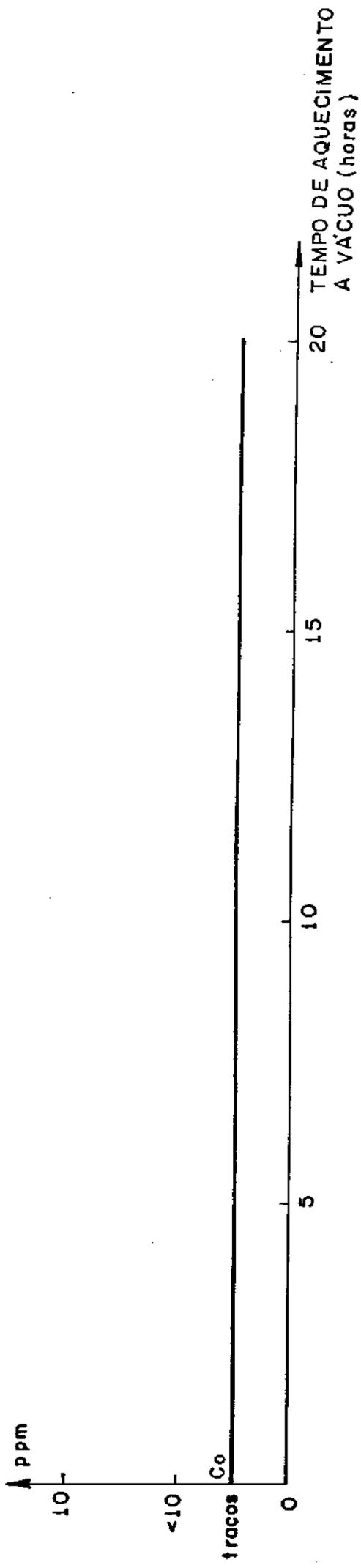


Fig. 6.1.g

Ni

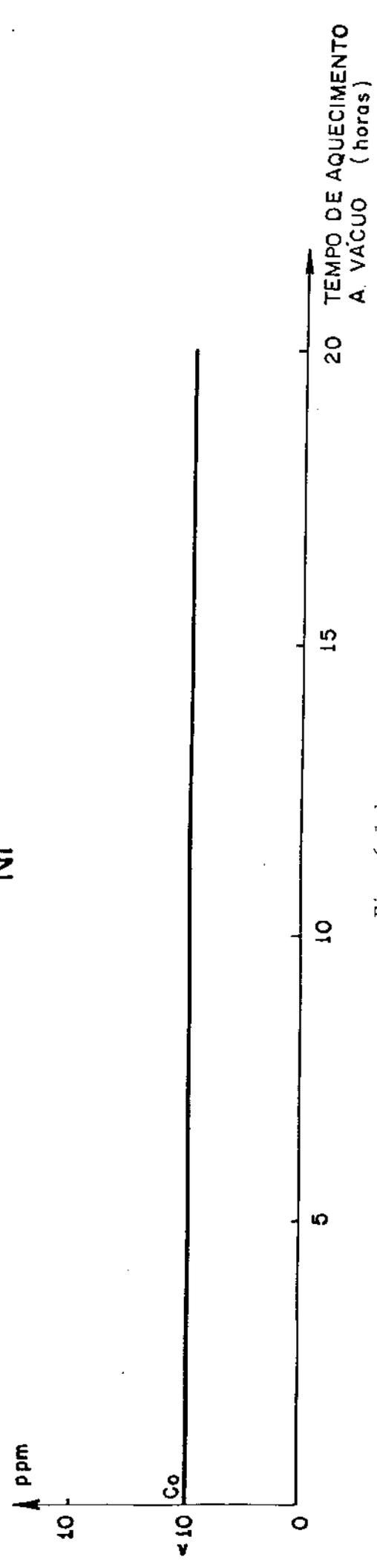


Fig. 6.1.h

TOTAL DE IMPUREZAS

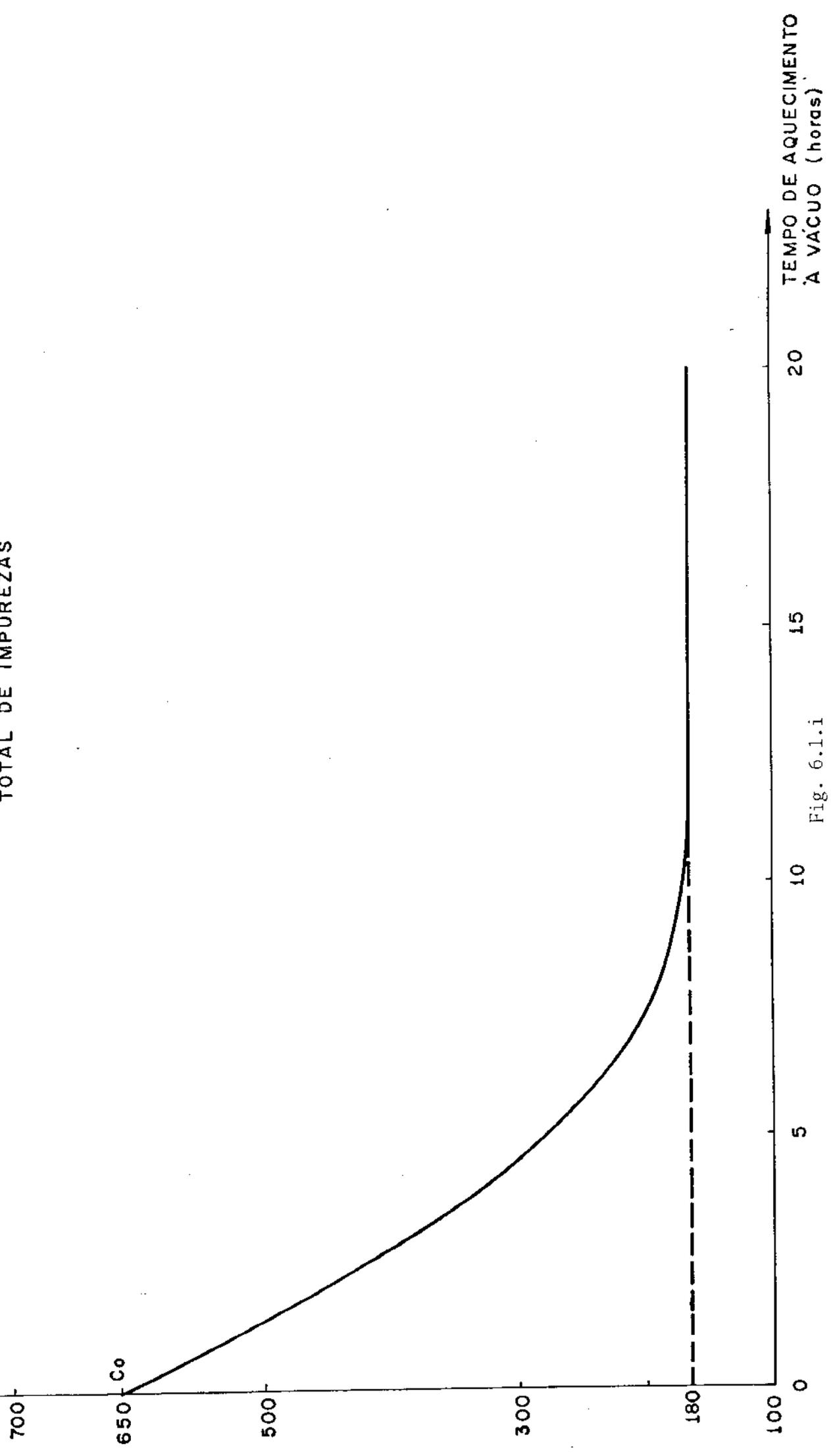


Fig. 6.1.i

P300

338

300

200

100

65

0

AMOSTRAS PREPARADAS POR EXTRUSÃO

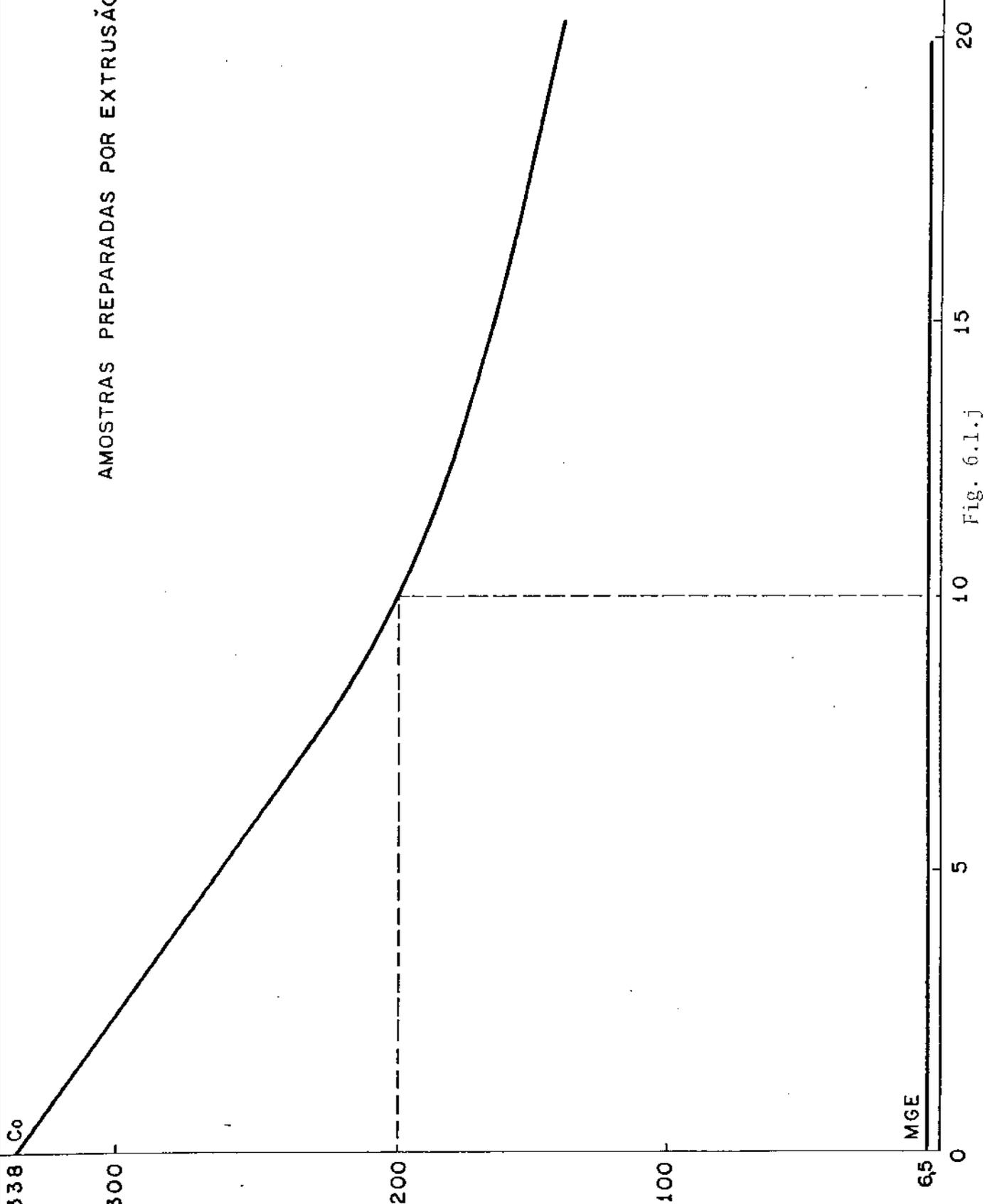


Fig. 6.1.1.j

20

15

10

5

0

TEMPO DE AQUECIMENTO À VACUO (horas)

MGE

DUREZA VIKERS

9

8

7,84 Co

7

6,86 DG

6,46 MGE

6

5

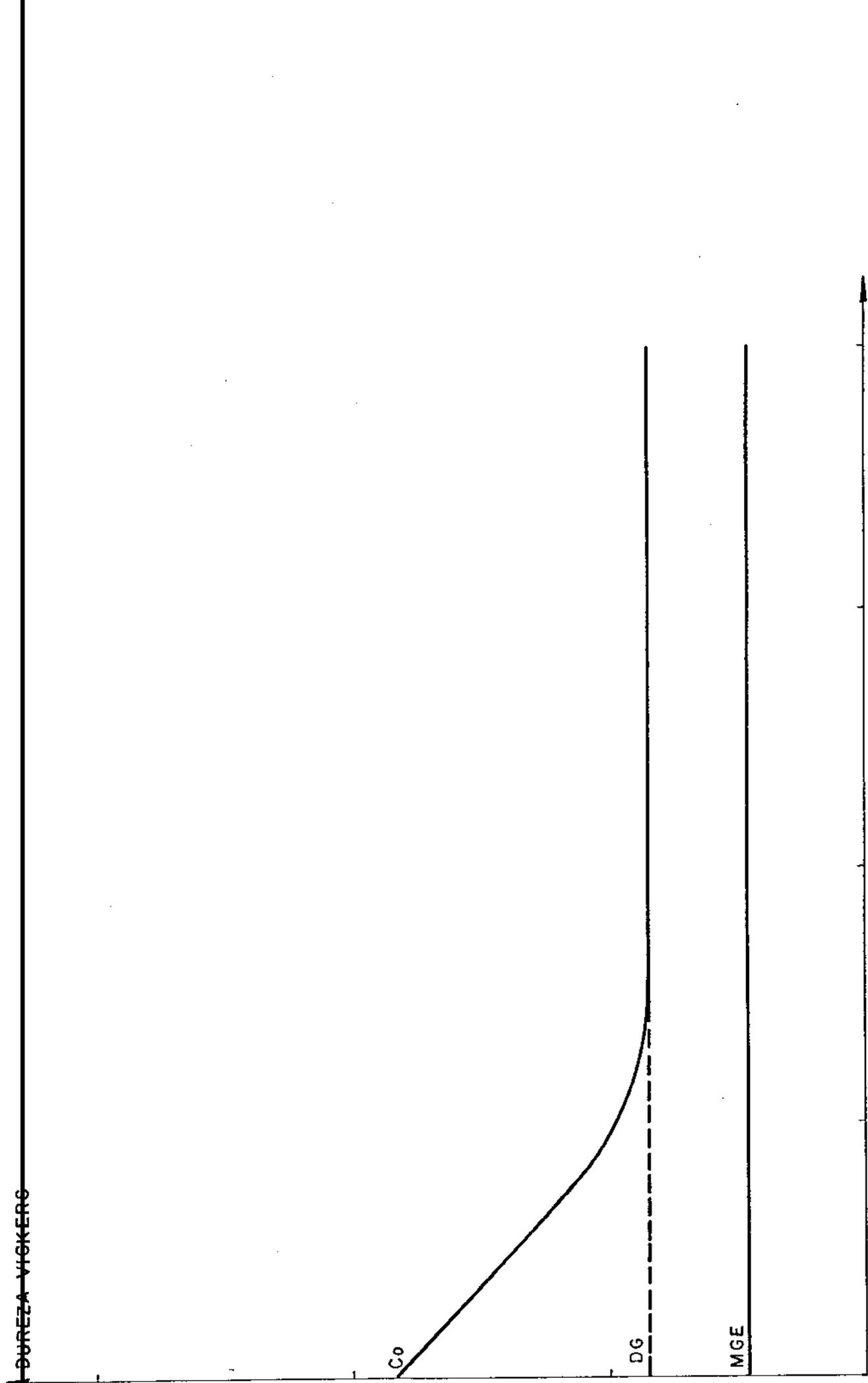
10

15

20

TEMPO DE AQUECIMENTO
A VÁCUO (horas)

Fig. 6.1.1.k



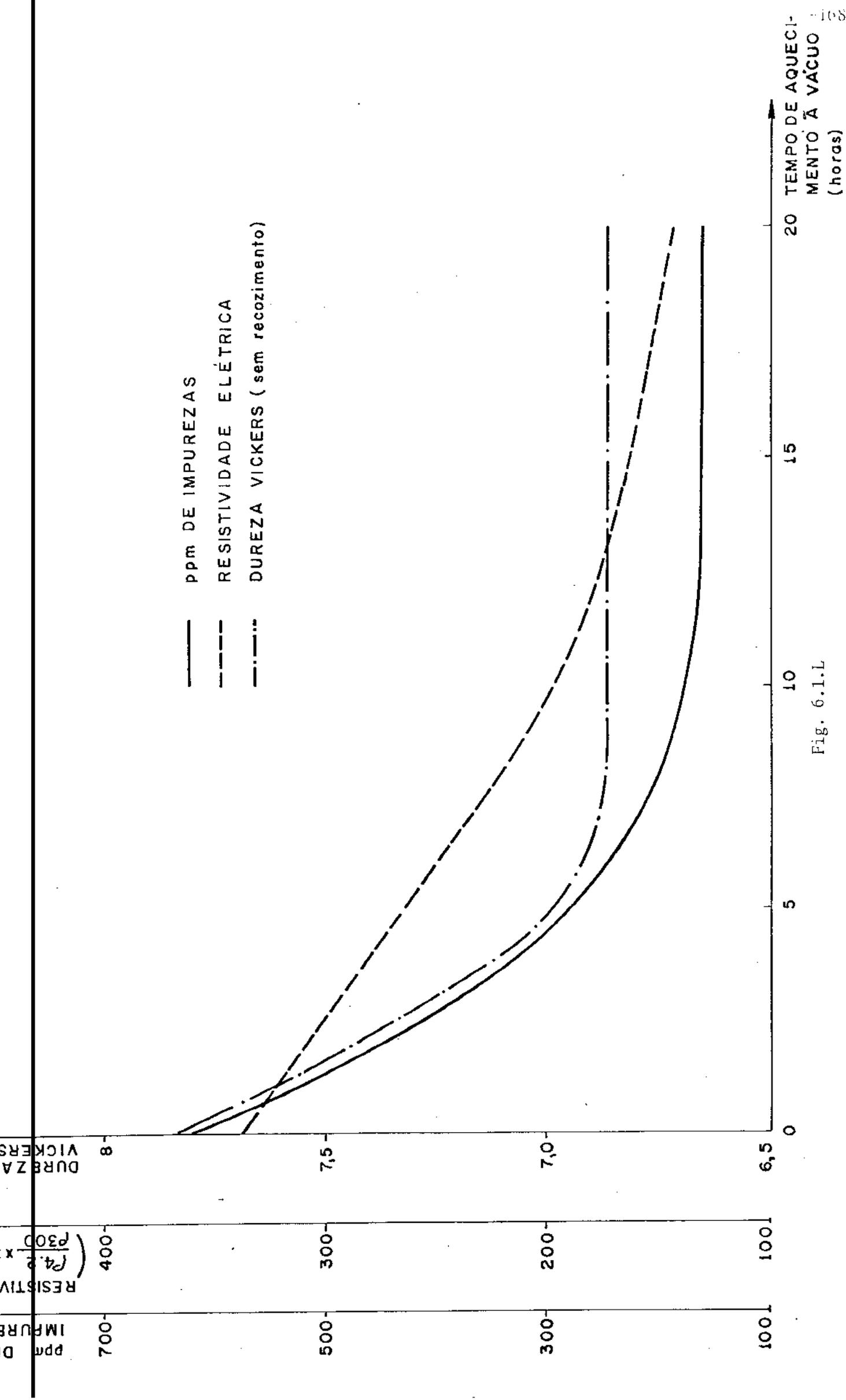


Fig. 6.1.1.L

6.3. RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL

6.3.1. Análise por espectroscopia

Os lingotes purificados por fusão zonal foram analisados em diversos pontos para se verificar como varia a concentração das impurezas ao longo destes. As impurezas analisadas foram:

- Pb fig. 6.3.a.
- Bi fig. 6.3.b.
- Cu fig. 6.3.c.
- Sb fig. 6.3.d.
- As fig. 6.3.e.
- Fe fig. 6.3.f.
- Ni fig. 6.3.g.
- Cd, Co, Ag fig. 6.3.h.

A concentração total das impurezas é mostrado na fig. 6.3.i. Na fig. 6.3.j é apresentado a soma das concentrações de todas as impurezas exceto Sb e na fig. 6.3.k a soma total das impurezas com exceção do Sb e do Fe, por motivos que serão explicados na discussão dos resultados.

A convenção utilizada em todos estes gráficos é:

- lingote A
- lingote B
- . — . — lingote C

Para se conhecer as características dos lingotes deve-se consultar o item 4.3.

6.3.2. Micrografia

São apresentados os resultados micrográficos dos lingotes obtidos com aumento de 50 x na seguinte ordem:

- lingote A fig. 6.3.l
- lingote B fig. 6.3.m
- lingote C fig. 6.3.n

Uma macrografia do lingote C (aumento 1,1x) é apresentada para se ter uma idéia do monocristal obtido.

6.3.3. Resistividade elétrica

Na figura 6.3.o são apresentadas as curvas da taxa de resistividade para os vários lingotes. As amostras do lingote A foram preparadas por extrusão e as do lingote B e C por fusão a vácuo. Também é mostrado a diferença da taxa de resistividade para estanho ultra puro em amostras obtidas por extrusão (MGE-E) e por fusão a vácuo (MGE-F).

6.3.4. Dureza VICKERS

Foram feitas medidas de dureza nas amostras retiradas do lingote depois da fusão zonal e depois de um recozimento a 110°C por 48 horas. Os dados são apresentados na sequência:

- lingote A fig. 6.3.p.
- lingote B fig. 6.3.q.
- lingote C fig. 6.3.r.

Na figura 6.3.s são comparadas as medidas de dureza efetuadas nos três lingotes.

6.3.5. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise

Os resultados obtidos para os vários lingotes são apresentados nas figuras:

- lingote A fig. 6.3.t.
- lingote B fig. 6.3.u.
- lingote C fig. 6.3.v.

6.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.4.1. Análise por espectroscopia

Analisando as curvas das figuras 6.3.a a 6.3.h observamos que:

a) Os coeficientes de distribuição das impurezas encontradas no estanho são:

$K < 1 = \text{Pb, Cu, Bi, As, Fe, Ni, Cd, Ag, Co}$

$K > 1 = \text{Sb}$

Utilizando os diagramas de fase do apêndice II calculamos os valores dos coeficientes de distribuição das impurezas do estanho:

<u>elemento</u>	<u>K_o</u>	
Pb	0,066	As, Fe e Ni não foram calculados por falta de dados. Co não pode ser calculado, embora o diagrama indique $K_o < 1$.
Bi	0,50	
Cu	0,086	
Sb	1,20	
Cd	0,23	
Ag	0,017	

Os valores calculados pelos diagramas de fase e deduzidos das análises por espectroscopia foram comparados com os da literatura através da tabela 6.4.a. Nesta tabela observa-se que os valores encontrados neste trabalho concordam com os da literatura e que a eficiência da purificação (η) foi boa ($> 92,00\%$ para os elementos onde se foi possível fazer a análise quantitativa: Pb, Bi, Cu, Sb e As).

- b) Em todos os gráficos observa-se que o lingote B apresenta uma concentração de impurezas no início maior que a esperada. Isto foi devido ao carvão colocado em suas extremidades para se obter um melhor controle do tamanho de zona. Durante a 1ª passada o estanho líquido penetrou embaixo do carvão (que não era perfeitamente assentado no cadinho), formando ali um depósito que serviu como uma fonte de impurezas, devido a sua solidificação com interface não plana. Assim toda vez que se iniciava uma passada esse depósito era fundido e liberava impurezas para o lingote.
- c) O gráfico de ferro (fig. 6.4.f) apresentou um coeficiente de distribuição não definido para os lingotes A e B devido a contaminação que ocorreu na preparação das amostras (ver item 6.2.1), aliado ao fato de que o seu coeficiente de distribuição é próximo de 1 (ver tabela 6.4.a). Já no lingote C como a preparação das amostras foi mais cuidadosa e utilizando-se de um maior número de passadas constatou-se que o seu coeficiente era menor que 1.
- d) As impurezas foram classificadas segundo a concentração máxima alcançada em quatro faixas:

Nº	N	V	L	D	CADINHO	ATM	IMPUREZAS											OBS	REF
							Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Co	Cd	Ag	Ni			
1	38	2,5	6	90	<30	pyrex	argon.	0,08	0,25	0,01	3	<1	<1	I	0,3	0,02	<1	K	32
2	1	5	6	76	-	pyrex										0,03		K	33,34
																4600		Cmax	
																10		Cmin	
																99,78		η	
								<1		<1			<1					K	
3	40	-	-	25	-	pyrex	vácuo	300		10			20					Cmax	35
								1		1			2					Cmin	
								99,67		90,00			90,00					η	
4	10		25	0,5 a 20	pyrex	vácuo		0,5			1,5					0,03		K	36
5								0,066	0,49	0,0086	1,17			<1	0,23	0,017		K ₀	Este tra- balho
6	6	10	4	20	25	pyrex	vácuo	<1	<1	<1	>1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	K	Este tra- balho
								1000	70	200	120	60						Cmax	
								5	5	1	5	1						Cmin	
								99,50	92,86	99,50	95,83	98,33						η	

n° = nº da experiência
 N = nº de passadas
 V = velocidade do forno (mm/h)
 L = comprimento da zona (mm)

$$\eta = \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{max}} \times 100$$
 <1 - pouco menor
 I - insolúvel
 Cmax- conc. max. alcançada (ppm)
 Cmin- conc. min. alcançada (ppm)

Tabela 6.4.a. Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os da literatura.

de 200 a 1000 ppm	Pb - Cu
de 100 a 200 ppm	Fe - As - Sb
de 50 a 100 ppm	Bi
< 50 ppm	Cd - Ag - Co - Ni

Embora o Cu e o Pb sejam os elementos que apresentam maior concentração no estanho, eles são facilmente separados por fusão zonal por terem um pequeno coeficiente de distribuição; 0,01 e 0,08 respectivamente.

e) Observando as concentrações dos materiais de partida (Co para o lingote A e DG para os lingotes B e C) observa-se que, às vezes, elas não indicam a linha média da curva de concentração de uma impureza, como deveriam fazer. Isto é bem visível na curva do As para o lingote A. As áreas entre a curva de concentração e a linha Co no início e no fim do lingote deveriam ser iguais, indicando que a quantidade de As arrastada do início do lingote foi depositada no final deste. Ocorre que as concentrações dos materiais de partida indicadas no gráfico representam um valor médio das medidas obtidas, havendo variações entre elas. A concentração inicial de As no lingote A era provavelmente um pouco inferior a indicada na fig. 6.3.e.

Analisando o total de impurezas (fig. 6.3.i) notamos que a região mais pura é a parte central dos lingotes e a mais impura a parte final deles. Isto era de se esperar pois a maioria das impurezas tem $K < 1$. Observa-se também que o lingote A foi que apresentou a maior pureza, contrariamente ao que era de se esperar. Para explicar este comportamento traçou-se um gráfico com o total das impurezas com $K < 1$ (fig. 6.3.j). Neste gráfico observa-se que os lingotes A e C apresentam uma pureza $> 99,99\%$ na sua primeira metade. O lingote B continua a apresentar uma alta concentração de impurezas no seu início devido ao problema já citado, (carvão nas extremidades do lingote). Com este gráfico, conclui-se que se conseguíssemos retirar o Sb antes da fusão zonal a purificação seria bem mais efetiva. Ainda na fig. 6.3.j observa-se que a 4 cm ocorre um mínimo de impurezas no lingote C, o que não deveria acontecer, visto que só foram computadas as impurezas com $K < 1$. Pensou-se então na contaminação por ferro e uma nova curva com a concentração de todas as impurezas exceto Sb e Fe foi traçada (fig. 6.3.k). Confirmou-se então que aquele mínimo era devido a um falso valor da quantidade de ferro da amostra analisada, e a única maneira de se evitar isto seria cortar as mostras por

eletro-erosão. Este gráfico é bem coerente pois mostra que o lingote C é aquele onde deveria haver maior purificação.

6.4.2. Micrografia

As amostras dos lingotes A e C foram polidas eletroliticamente e as do lingote B mecanicamente, isto porque as amostras das extremidades do lingote B eram muito pequenas e não se conseguia um bom polimento eletrolítico.

LINGOTE A (Fig. 6.3.l)

No início o lingote apresenta estrutura celular com alguns precipitados nos contornos intercelulares, provavelmente de Sb. Logo depois aparecem grãos grandes, tornando-se um monocristal em sua região central. Neste monocristal aparecem maclas pequenas e em grande quantidade, devido a estrutura de baixa simetria do Sn (tetragonal de corpo centrado), a qual favorece este tipo de transformação. Essas maclas foram induzidas pela deformação que o lingote sofreu durante o corte. A região final apresenta células pouco simétricas, com grande quantidade de precipitados nas regiões intercelulares. Isto deve-se a grande quantidade de impurezas arrastadas para o final do lingote que provocam o superresfriamento constitucional e a degeneração da interface plana de solidificação.

LINGOTE B (fig. 6.3.m)

No início do lingote tem-se uma região de grãos grandes apresentando uma sub-estrutura celular de difícil observação microscópica devido ao tipo de polimento usado (mecânico). Os pequenos pontos brancos que aparecem são grãos recristalizados durante o polimento. Sua região central apresenta grãos grandes porém não chega a ser monocristalina como nos dois outros lingotes. Isto deve-se ao fato de que o carvão colocado nas extremidades da amostra alterou o regime de extração de calor, orientando o crescimento de grãos paralelos, no sentido longitudinal do lingote. No final observa-se o início da degeneração da interface plana (penúltima foto), com a estrutura começando a tornar-se celular, e a estrutura final (última foto) com uma estrutura celular bem característica e alta concentração de precipitados nos contornos das células.

LINGOTE C (fig. 6.4.n)

No início do lingote (1ª foto) observa-se uma sub-estrutura celular dentro de um grão, cortada por algumas maclas. De

pois aparecem dois grãos grandes e com o crescimento há o desaparecimento de um deles, tornando-se monocristalina em grande parte do lingote. Este monocristal apresenta-se maclado. No final a estrutura é celular com maclas no interior das células e precipitado entre elas.

Deve-se observar ainda que no final de todos os lingotes o forno era desligado, fazendo a velocidade de solidificação aumentar e favorecendo ainda mais o superresfriamento constitucional.

6.4.3. Resistividade elétrica

Observando-se a fig. 6.3.o nota-se que:

- a) No lingote C houve maior purificação que nos outros, como era previsto.
- b) A parte inicial dos lingotes apresenta uma taxa de resistividade maior que a parte central devido a dois fatores; impurezas - com $K > 1$ (Sb, já comprovado pela análise por espectroscopia) e oxidação. No início da fusão zonal os gases existentes no tubo de pyrex são absorvidos pelo estanho durante sua fusão. Embora o tubo seja selado a $1,33 \cdot 10^{-2}$ torr) ainda existem gases - em seu interior. A comprovação desta hipótese pode ser feita observando o lingote C da fig. 4.3.a, cuja extremidade esquerda serviu de início para a fusão zonal. Nota-se uma oxidação nesta região, o que não ocorre no final deste. Sugere-se, então, o seguinte procedimento experimental: "Antes de se iniciar a fusão zonal de lingotes encapsulados a vácuo aquece-se primeiramente a região onde se espera a maior concentração de impurezas depois da fusão zonal (no final do lingote se $K < 1$). Isto fará com que os gases sejam absorvidos por esta região que será desprezada depois da fusão zonal". Outra maneira de se eliminar isto é fazer uma nova fusão a vácuo na região mais pura do lingote, depois da fusão zonal.
- c) Sendo Co o material de partida do lingote A notou-se uma boa purificação, porém ocorreu um decréscimo de resistividade na região final do lingote. Como as amostras dos lingotes B e C foram preparados por fusão a vácuo, provavelmente houve uma dissolução das impurezas concentradas nos contornos de células das regiões finais dos lingotes, o que não ocorreu para as impurezas amarradas do lingote A que foi preparado por extrusão. Então

as impurezas do lingote A em forma de precipitados forneceram - um valor de resistividade menor do que deveriam fornecer se es tivessem em solução sólida (ver item 5.1.1-b.2).

- d) O lingote B mostrou uma boa purificação mesmo com a grande quantidade de impurezas introduzidas em seu início devido ao pedaço de carvão lá colocado.

Na tabela 6.4.b são comparados os valores de taxa de resistividade encontrados na literatura e os obtidos neste trabalho. Observa-se que:

- a) A taxa de resistividade para o mesmo estanho (MGE) é menor quando a amostra é preparada por fusão a vácuo do que por extrusão. Isto decorre do fato de que na extrusão a amostra é contaminada pelo ferro da matrix e as tensões introduzidas pelo trabalho mecânico são grandes. Mesmo com um recozimento prolongado não se pode dizer que todas as tensões internas são eliminadas.
- b) Os lingotes A e C indicaram pouca diferença na taxa de resistividade.
- c) A eficiência das experiências deste trabalho foram menores que as encontradas na literatura. Observando-se as experiências nº 5 e nº 11 vemos que elas utilizaram o mesmo material de partida e condições operacionais praticamente equivalentes. sendo a única diferença notável entre as duas, o tamanho do lingote. A nº 5 utilizou um lingote com tamanho 4 vezes maior que a nº 11 e obteve uma eficiência bem maior. Isto nos leva a crer que com as mesmas condições operacionais utilizadas neste trabalho mas com um lingote bem maior (80 cm, por exemplo) teríamos uma purificação mais eficiente. (Isto também foi comprovado pelas análises por espectroscopia onde se observa que a região central do lingote, de maior pureza, é muito pequena). Assim, no início do lingote onde a concentração de impurezas com $K > 1$ (Sb) começa a diminuir aparecem as impurezas com $K < 1$ e a região central, pura fica muito pequena.

6.4.4. Dureza VICKERS

O propósito de se realizar medidas de dureza logo após a fusão zonal e depois de um recozimento a 110°C por 48 horas foi de se tentar avaliar a quantidade de deformação mecânica que sofre o lingote durante o corte para a retirada das amostras.

Nº	Sn ORIGINAL		Sn AQUECI DO A VÁCUO		Sn PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL					OBSERVAÇÃO	REF
	δ	δ	δ	δ	N	L	V	Z	δ _{min}		
1	800	200	60	55	20	30	80	98,67	6000	Recomenda cadinho de Al ₂ O ₃ quando se trava	38
2	47	15	50	55	20	30	9	99,10	1000	lha com Sn de alta pureza (> 99,999%)	38
3	18	4	50	55	20	30	1,8	-	-		38
4	4	2	55	55	20	30	1,6	92,00	20		38
5	207	-	10	76	5	65	75	93,75	1200	Concluíram que o pyrex não contamina o Sn	39
6	10	-	10	76	5	65	2,5	98,33	150		39
7	150	-	-	-	20	-	27	-	-		40
8	-	-	-	-	-	-	3,5	-	-	Caminho livre médio= 0,45mm	28
9	-	-	166	-	-	-	0,37	-	-	Menor valor de resistividade encontrado p/Sn	21
10	338	-	6	20	10	40	135	65,38	390	Lingote A	A
11	338	200	20	20	10	40	120	72,10	430	Lingote C	A
12	MGE	-	-	-	-	-	6,5	-	-	Sn preparado por extrusão	A
13	MGE	-	-	-	-	-	5,4	-	-	Sn preparado por fusão a vácuo	A

Nº = nº da experiência

δ = $\frac{\rho_{300}}{\rho_{4,2}} \times 10^5$

N = nº de passadas

L = tamanho do lingote (cm)

V = velocidade do forno (mm/h)

Z = tamanho da zona (mm)

A = resultados obtidos neste trabalho

MGE = Estanho produzido pela WACKER-CHEMTRONIC (99,9995%)

$$\eta = \frac{\delta_{\max} - \delta_{\min}}{\delta_{\max}} \times 100$$

Tabela 6.4.b. Comparação dos dados obtidos neste trabalho com os da literatura para a resistividade do estanho.

LINGOTE A (fig. 6.3.p)

As medidas de dureza feitas antes e depois do recozimento são concordantes no início e no meio do lingote. A discordância de resultados no final do lingote foi devido, provavelmente, a uma maior concentração de tensões que havia e que foram aliviadas durante o recozimento. Em vista disto conclui-se que as medidas de dureza são fortemente influenciadas pelas tensões internas do material. Sendo o estanho de partida o Co, nota-se que houve uma grande purificação na amostra.

LINGOTE B (fig. 6.3.q)

Nota-se uma razoável concordância das curvas de dureza com excessão na região inicial do lingote, provavelmente devido ao motivo já explicado.

A região a 11 cm do início do lingote depois de recozida apresenta uma dureza menor que a do estanho ultra puro (MGE), embora pelos resultados de espectroscopia e resistividade saiba-se que esta região é muito mais impura que o padrão de estanho utilizado (MGE). Isto comprova que a dureza é fortemente influenciada pelas tensões internas do material e que os resultados obtidos nas medidas devem ser analisados com cuidado. Também este fato indica a baixa sensibilidade da dureza em relação a quantidade de impurezas do material, pois o resultado apresentado pelo material puro é bem próximo do impuro.

Sendo DG o estanho de partida nota-se que a purificação não foi efetiva.

LINGOTE C (fig. 6.3.r)

As curvas de dureza tomadas antes e depois do recozimento apresentam uma boa concordância embora todo o lingote apresente uma dureza maior que o estanho de partida (DG). Isto mais uma vez indica a baixa confiabilidade deste método na análise de impurezas.

LINGOTES A, B e C (fig. 6.3.s)

Comparando-se as curvas observa-se que o lingote mais puro é o B seguido pelo A e por último o C, ou seja, na ordem inversa esperada. Isto indica que o método de dureza serve apenas para medidas relativas no mesmo lingote mas não como medida absoluta para comparação entre vários lingotes.

6.4.5. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise

LINGOTE A (fig. 6.3.t)

Observa-se uma boa concordância entre as medidas de resistividade e espectroscopia no início e no meio do lingote, sendo que no fim a resistividade apresenta um valor menor que o esperado por motivo já explicado. A dureza não acompanha as outras curvas - embora indique um aumento de impurezas do início para o fim do lingote como realmente acontece.

LINGOTE B (fig. 6.3.u)

As medidas de dureza, espectroscopia e resistividade são razoavelmente concordantes em toda a extensão do lingote.

LINGOTE C (fig. 6.3.v)

As medidas de resistividade e espectroscopia são concordantes ao longo do lingote e a dureza apresenta valores maiores que os esperados comparativamente às outras curvas.

Na tabela 6.4.c observa-se a sensibilidade dos vários métodos de análise empregados nos três lingotes. Observa-se que a sensibilidade(S) da dureza em relação a quantidade de impureza é muito baixa (em torno de 20%). A resistividade e a análise por espectroscopia indicam uma alta sensibilidade (> 60%). Para lingotes com alta quantidade de impurezas (lingote A) a espectroscopia é o método mais sensível, porém a medida que vai se trabalhando com lingotes mais puros essa sensibilidade diminui pois o método não consegue detectar impurezas com baixa concentração. Com o método de resistividade ocorre o inverso, ou seja, para lingotes muito impuros a sensibilidade é baixa devido a diminuição de resistividade causada pelas impurezas em forma de precipitados, porém a medida que o metal vai tornando-se mais puro esse efeito desaparece e o método vai ficando mais sensível.

MÉTODO	LINGOTE A			LINGOTE B			LINGOTE C		
	Vmin	Vmax	S	Vmin	Vmax	S	Vmin	Vmax	S
Dureza VICKERS	7,2	8,6	16,3	6,8	8,2	12,1	7,4	9,8	24,5
Resistividade (δ)	140	370	62,2	130	400	67,5	120	440	72,7
Espectroscopia (ppm de impurezas)	130	1700	92,4	140	860	83,7	150	560	73,2

Vmin = valor mínimo

Vmax = valor máximo

$$\delta = \frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} \cdot 10^5$$

$$S = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\max}} \cdot 100\%$$

Tabela 6.4.c. Sensibilidade(S) dos métodos utilizados na análise do esta-
nho purificado por fusão zonal.

Deve-se notar que embora o método de resistividade se
ja bastante sensível, ao utilizá-lo é necessário conhecer o históri-
co da amostra, ou seja; seu tamanho, o método utilizado para prepa-
rá-la, o tempo e a temperatura de recozimento, sua microestrutura,
etc. Por isso a análise conjunta dos resultados obtidos pelos vá-
rios métodos é muito importante, pois um resultado auxilia na ex-
plicação do outro e vice-versa. Por exemplo, a análise por espec-
troscopia determina a concentração de impurezas e auxilia na ex-
plicação do tipo de microestrutura formada em função do superres-
friamento constitucional. A microestrutura fornece dados para a com-
preensão das alterações dos valores de resistividade, devido a for-
mação de precipitados ou defeitos estruturais. As medidas de resis-
tividade detectam as pequenas variações na concentração das impu-
rezas que a análise por espectroscopia de emissão não consegue re-
velar, e assim sucessivamente os resultados vão se complementando.
Em vista disso é essencial conhecer profundamente os fundamentos
dos métodos de análise, para se poder interpretar corretamente os
resultados obtidos, e saber correlacioná-los.

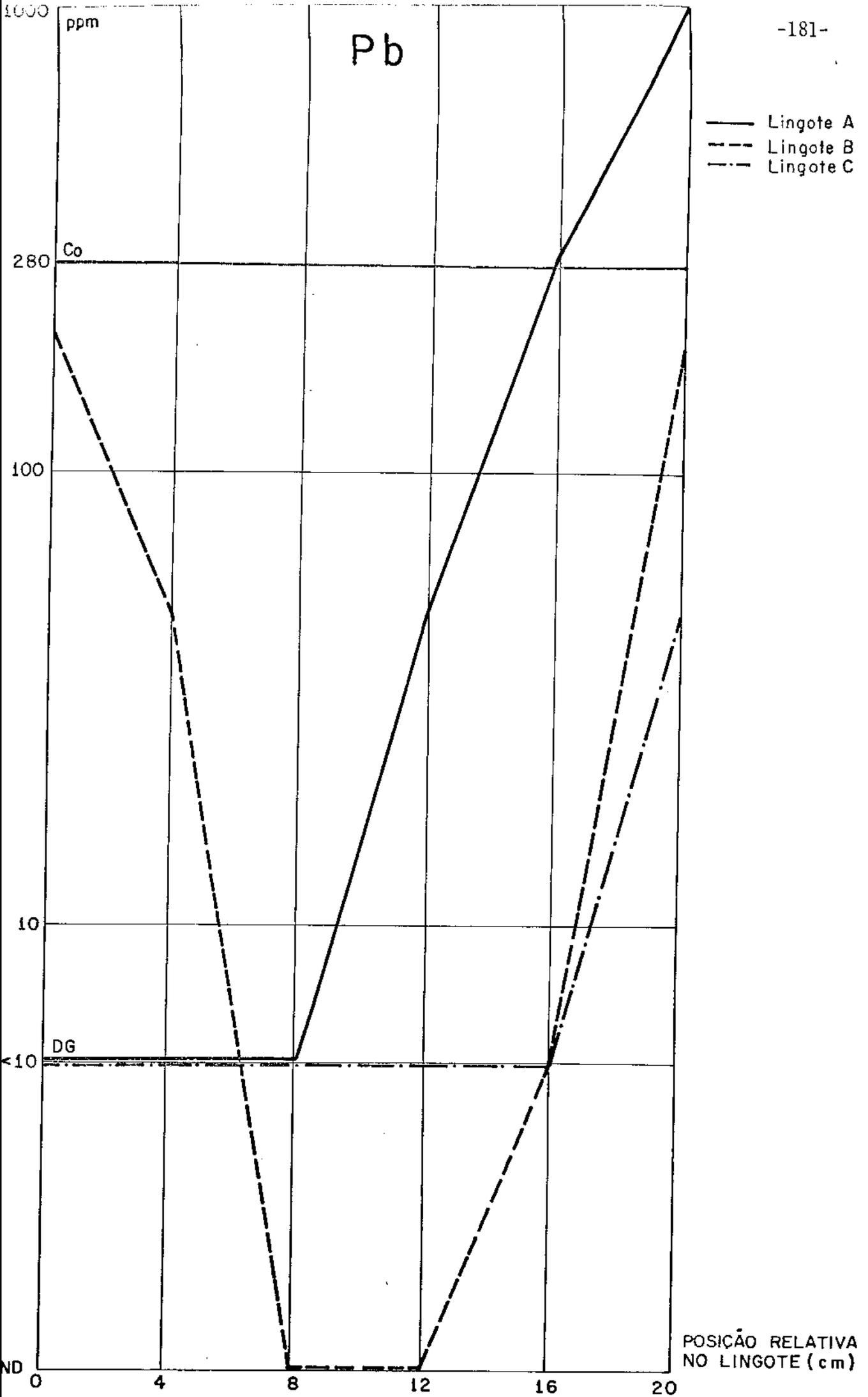


Fig. 6.3.a

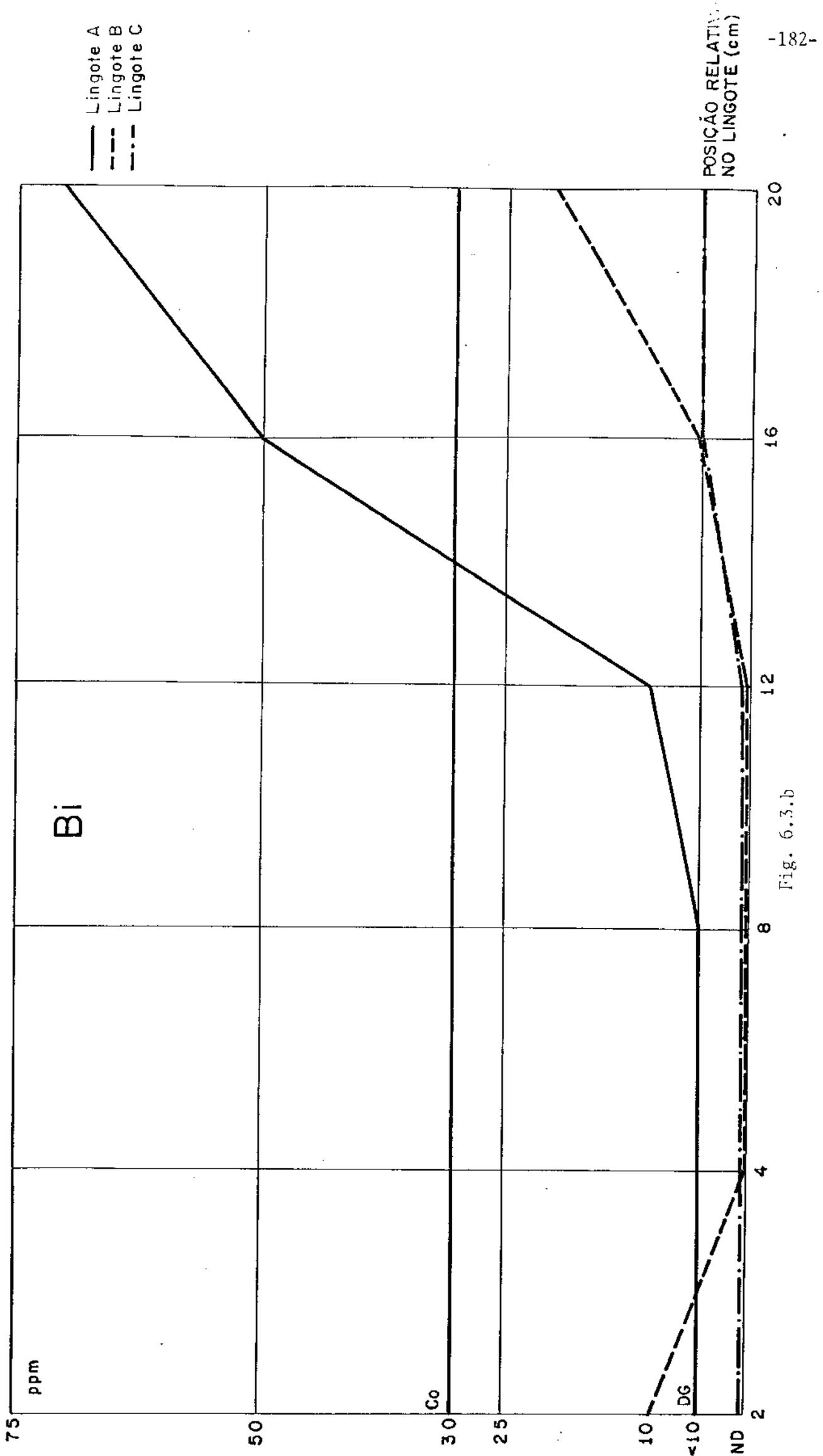


Fig. 6.3.b

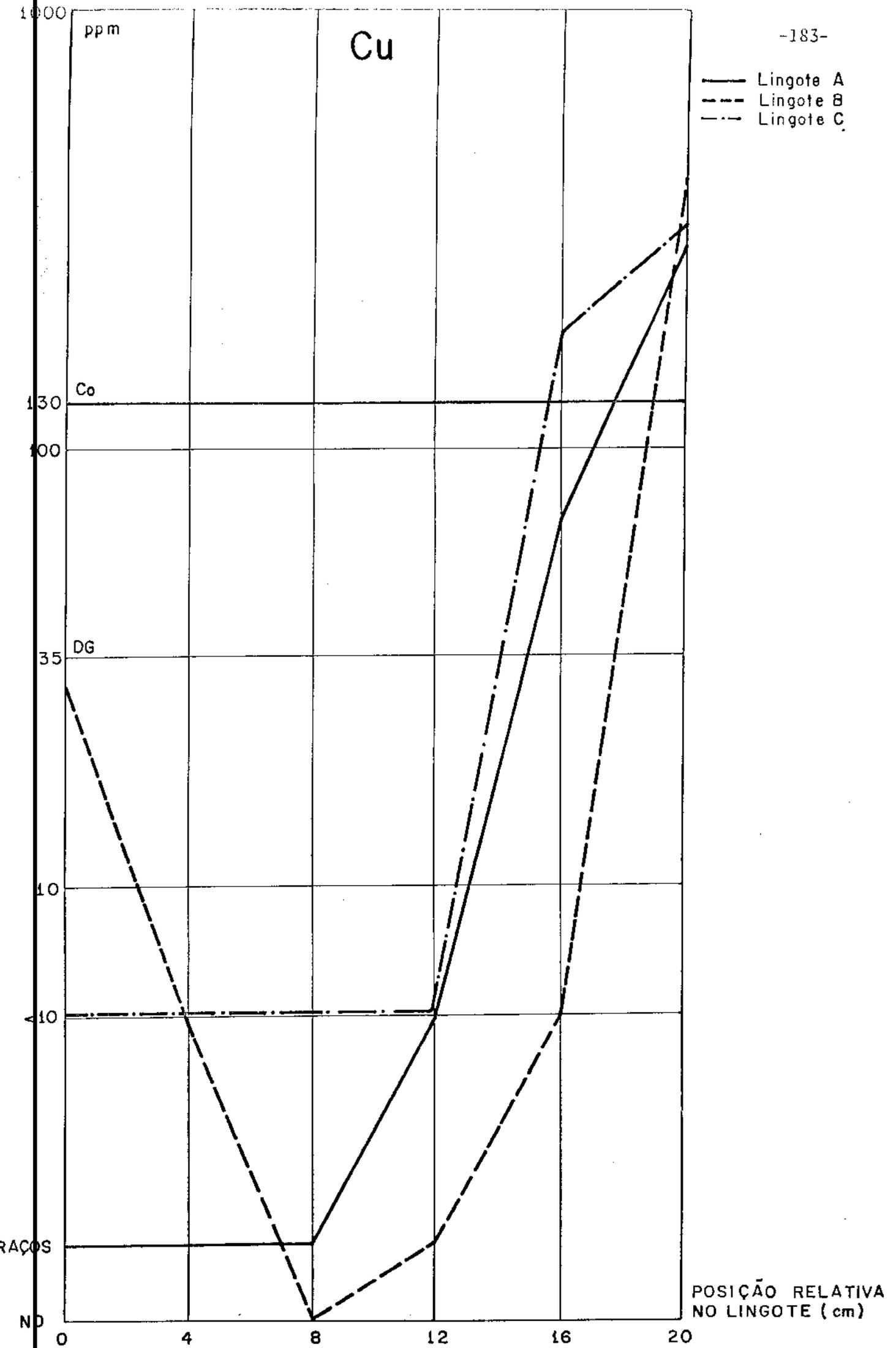
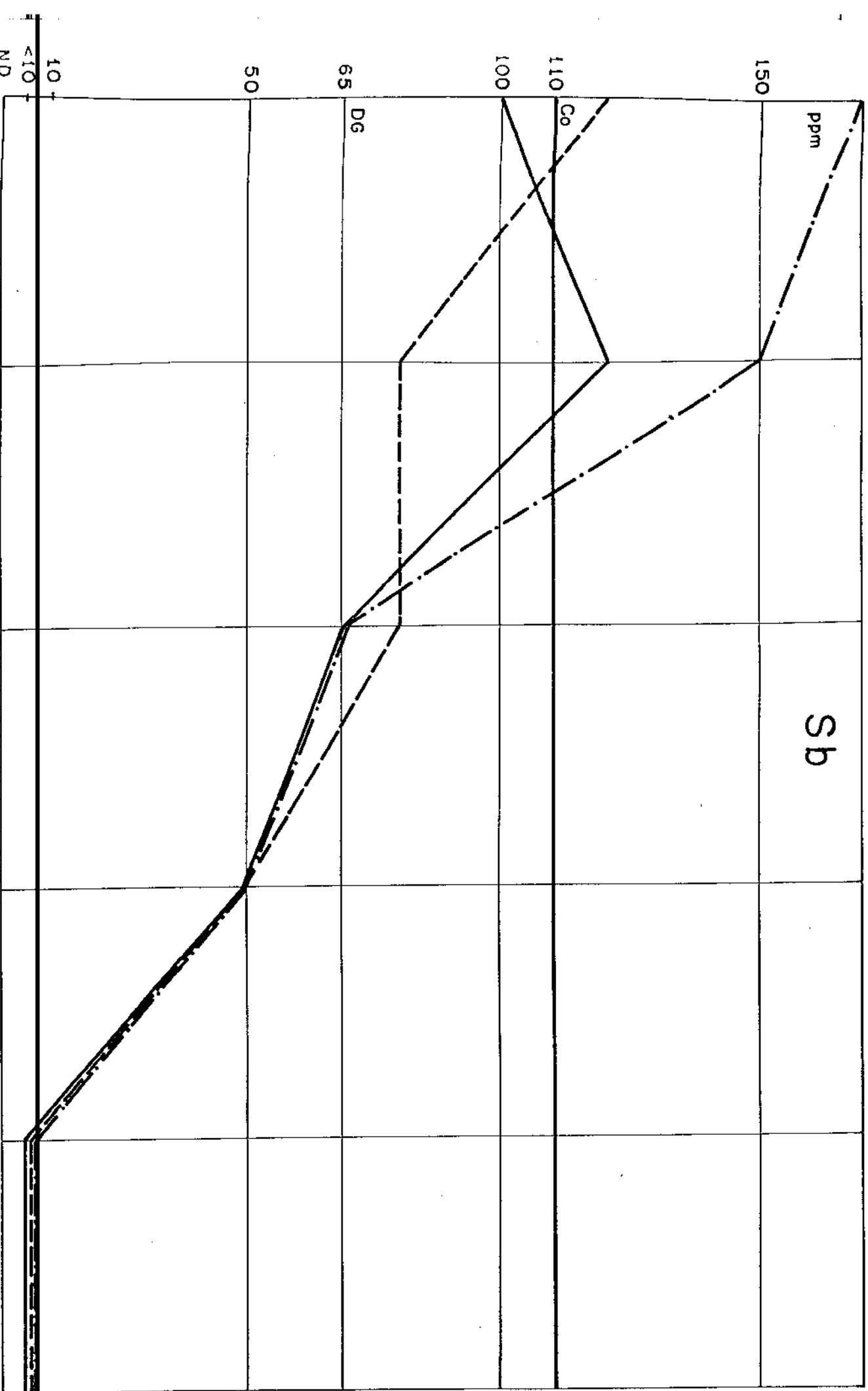


Fig. 6.3.c



— Lingote A
--- Lingote B
-.-.- Lingote C

POSIÇÃO RELATIVA
NO LINGOTE (cm)

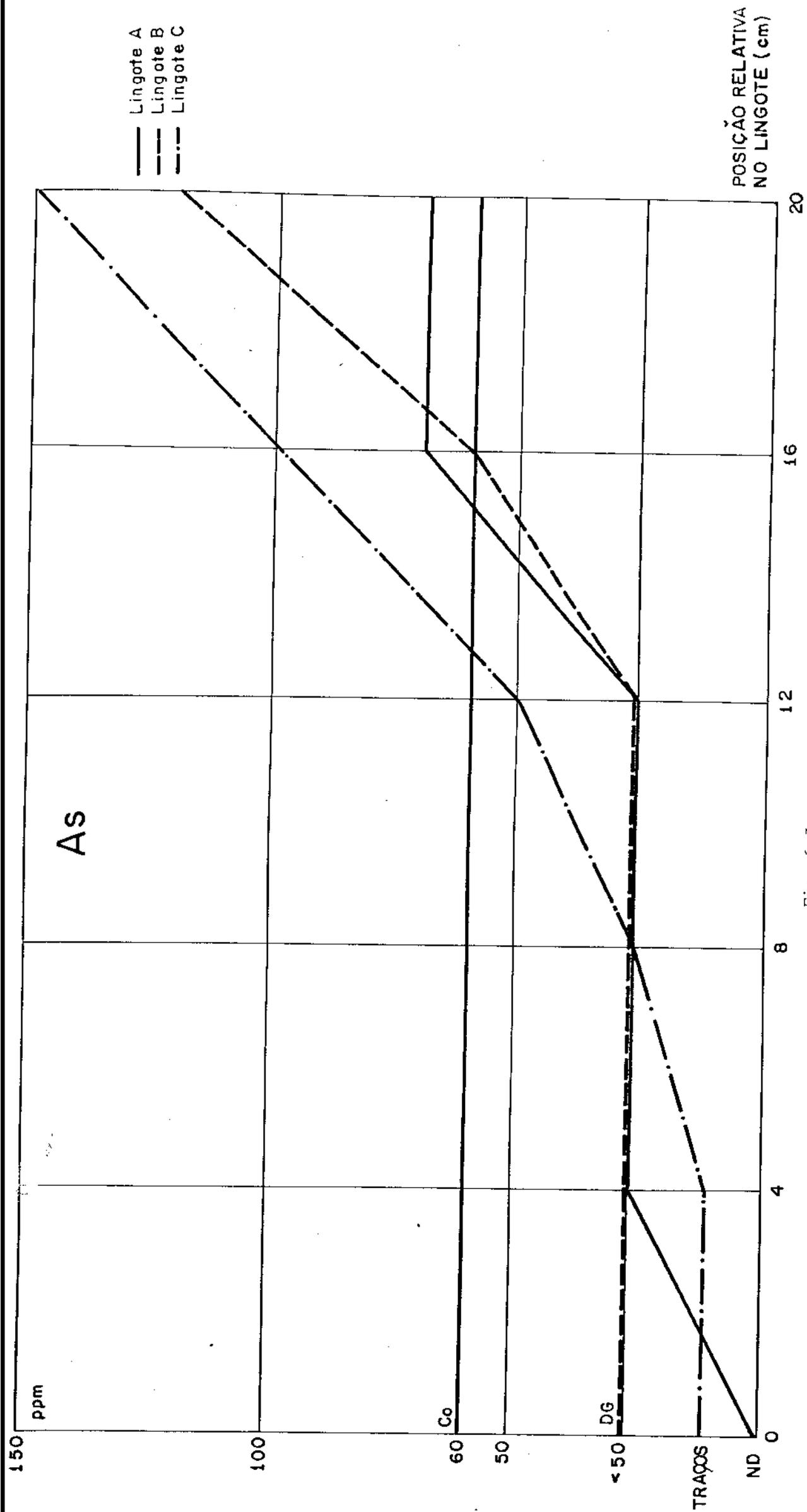


Fig. 6.3.e

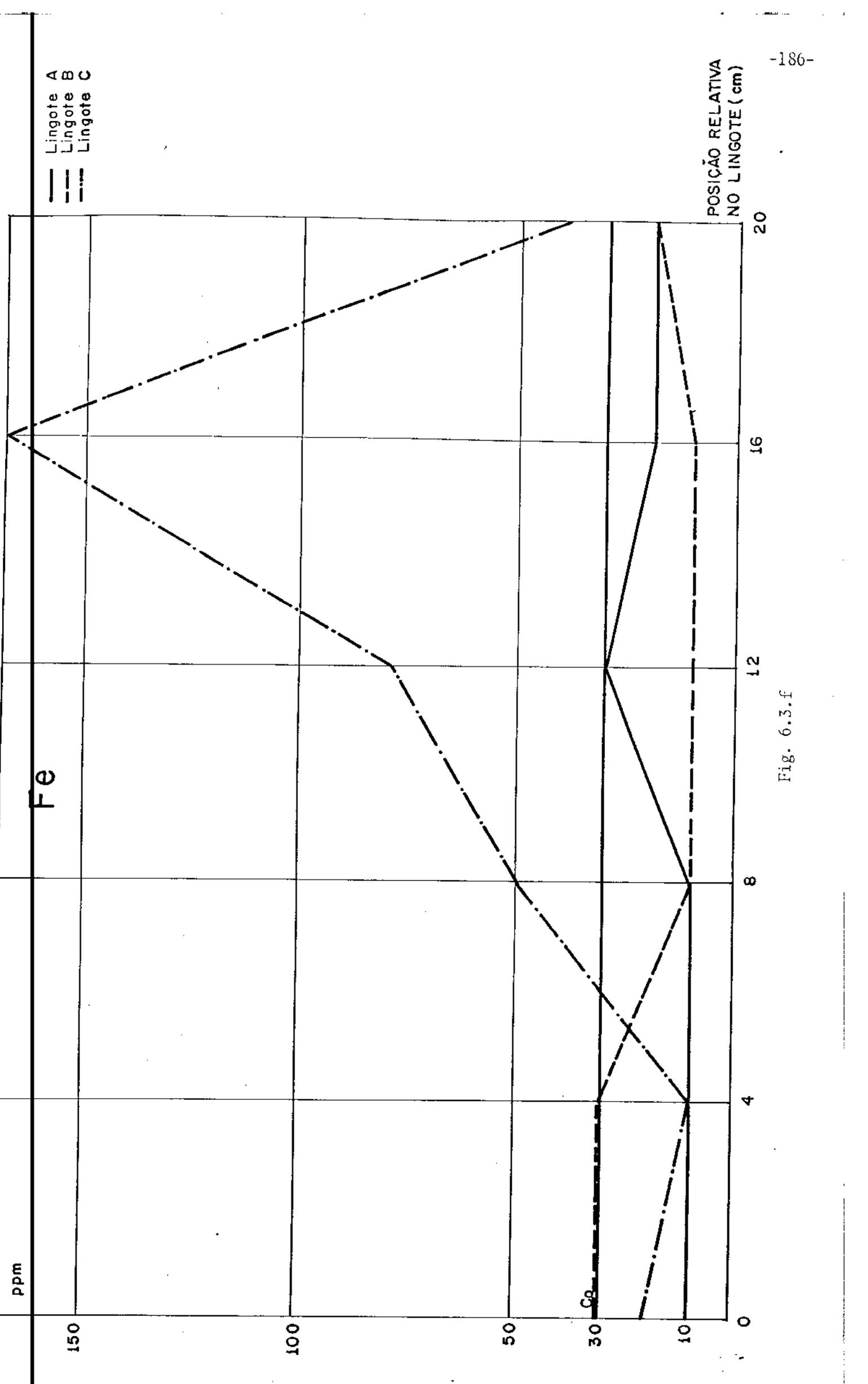


Fig. 6.3.f

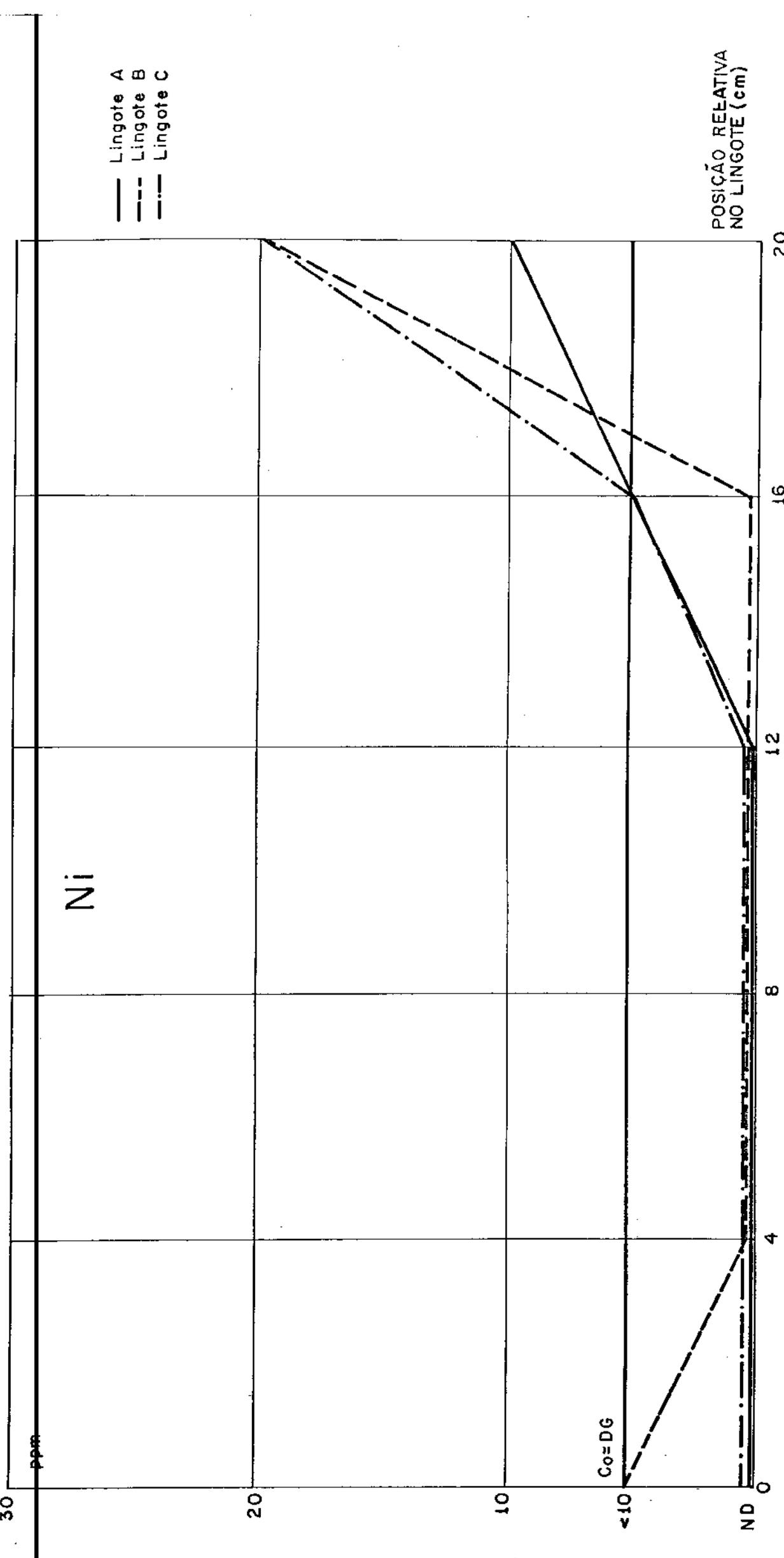


Fig. 6.3.g

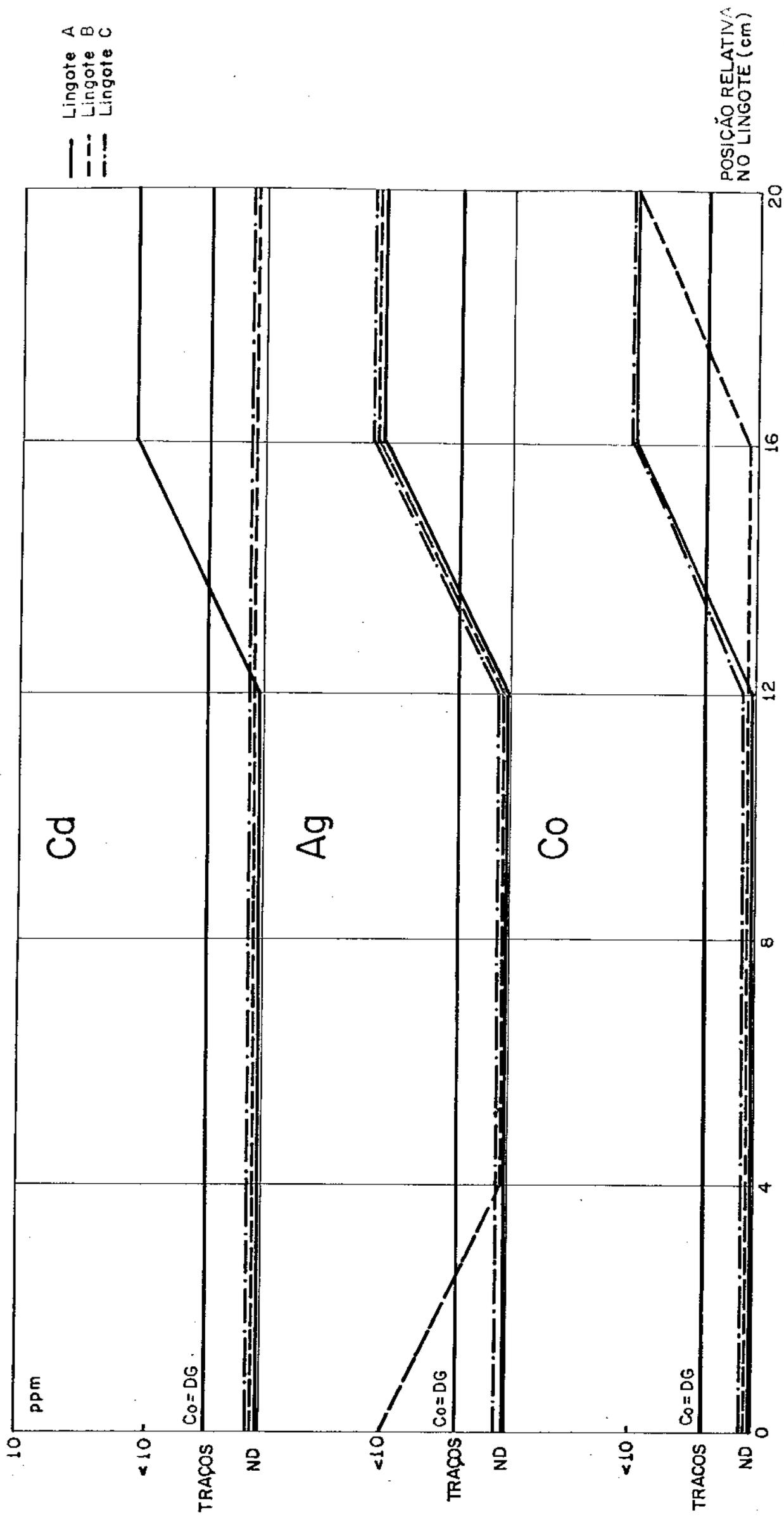


Fig. 6.3.h

TOTAL DE IMPUREZAS (PUREZA %)

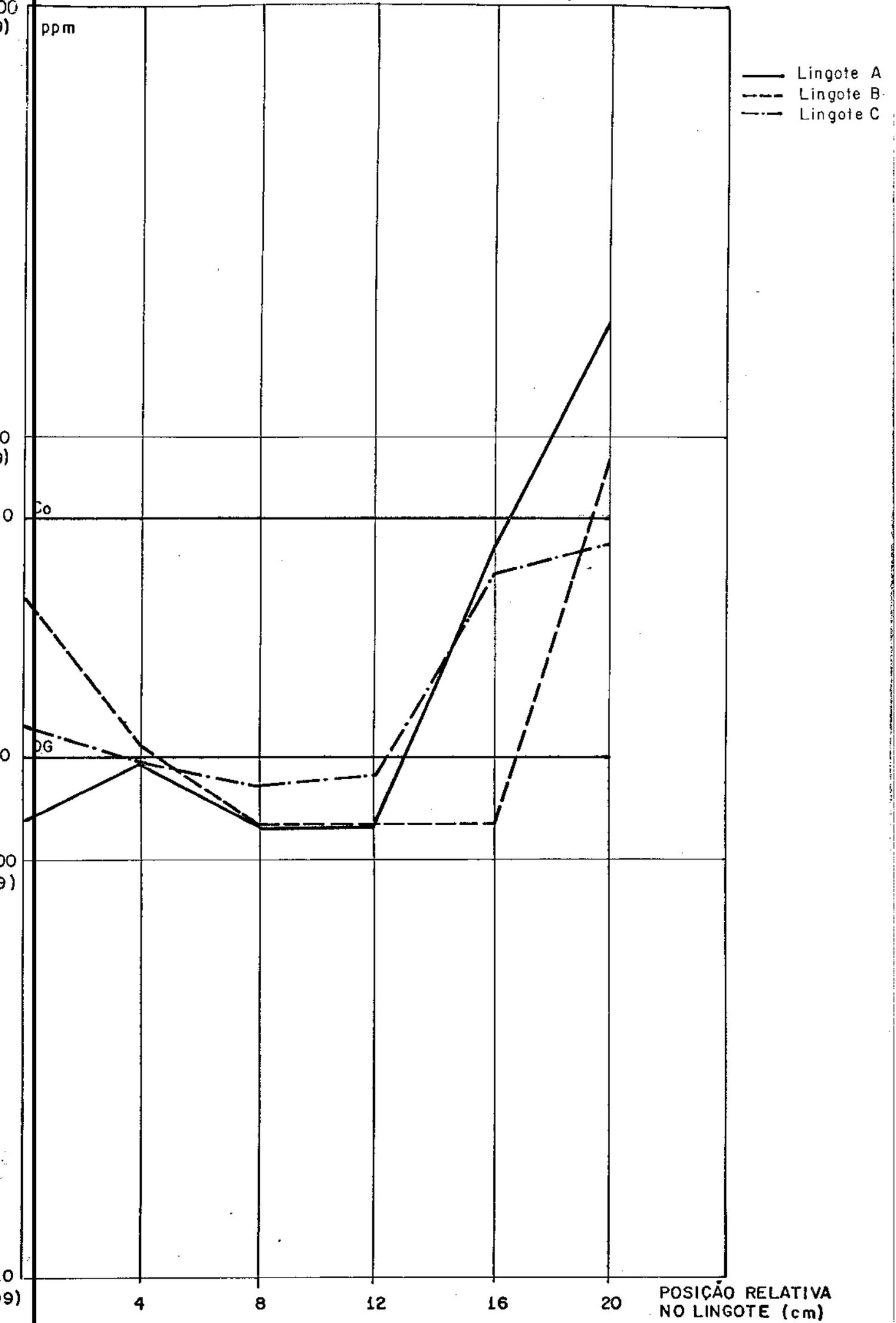


Fig. 6.3.i

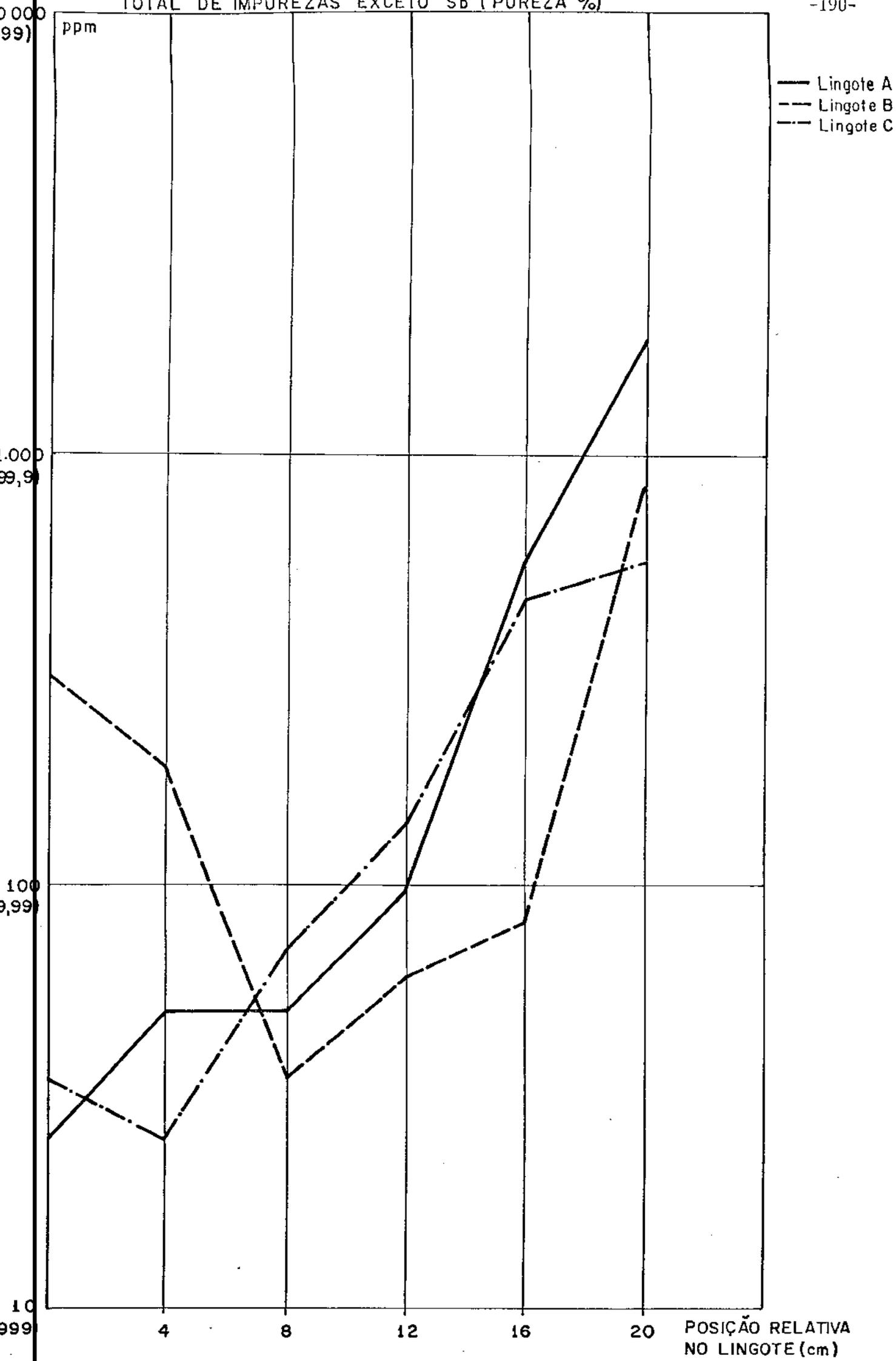


Fig. 6.3.j

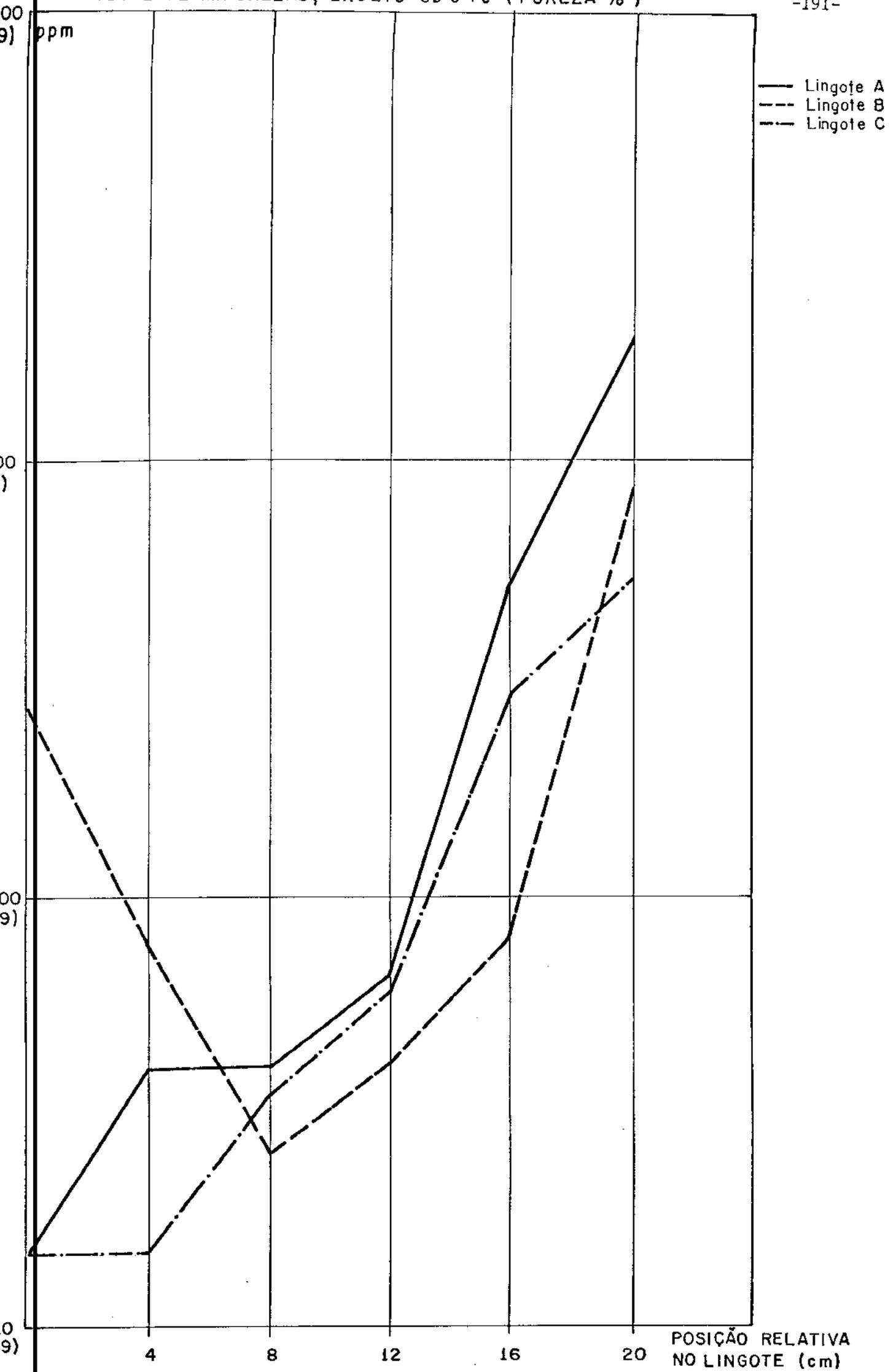


Fig. 6.3.k

MICROESTRUTURA - LINGOTE A

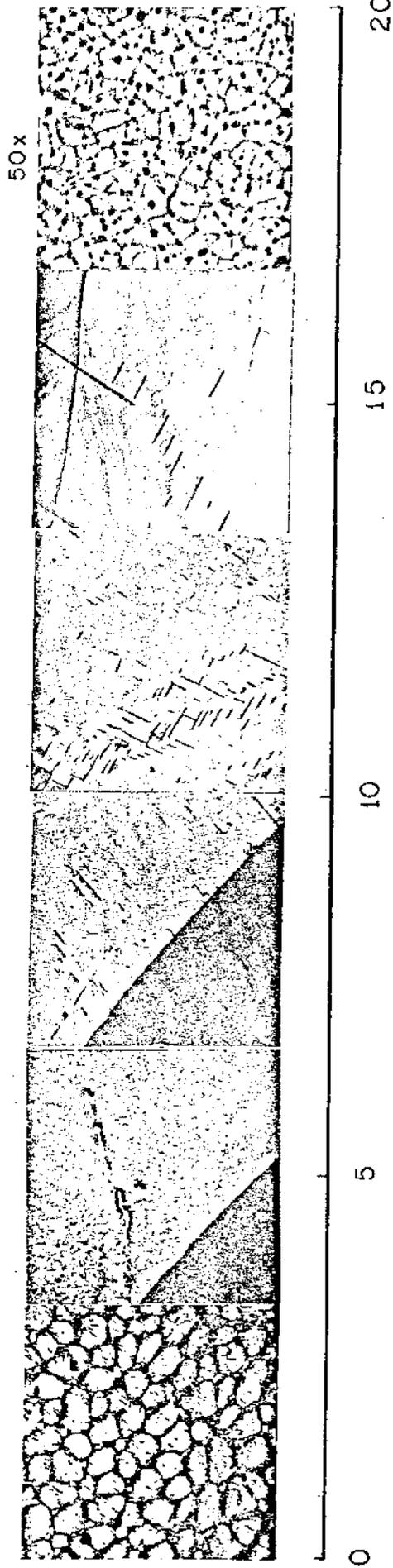


Fig. 6.3.2

MICROESTRUTURA - LINGOTE B

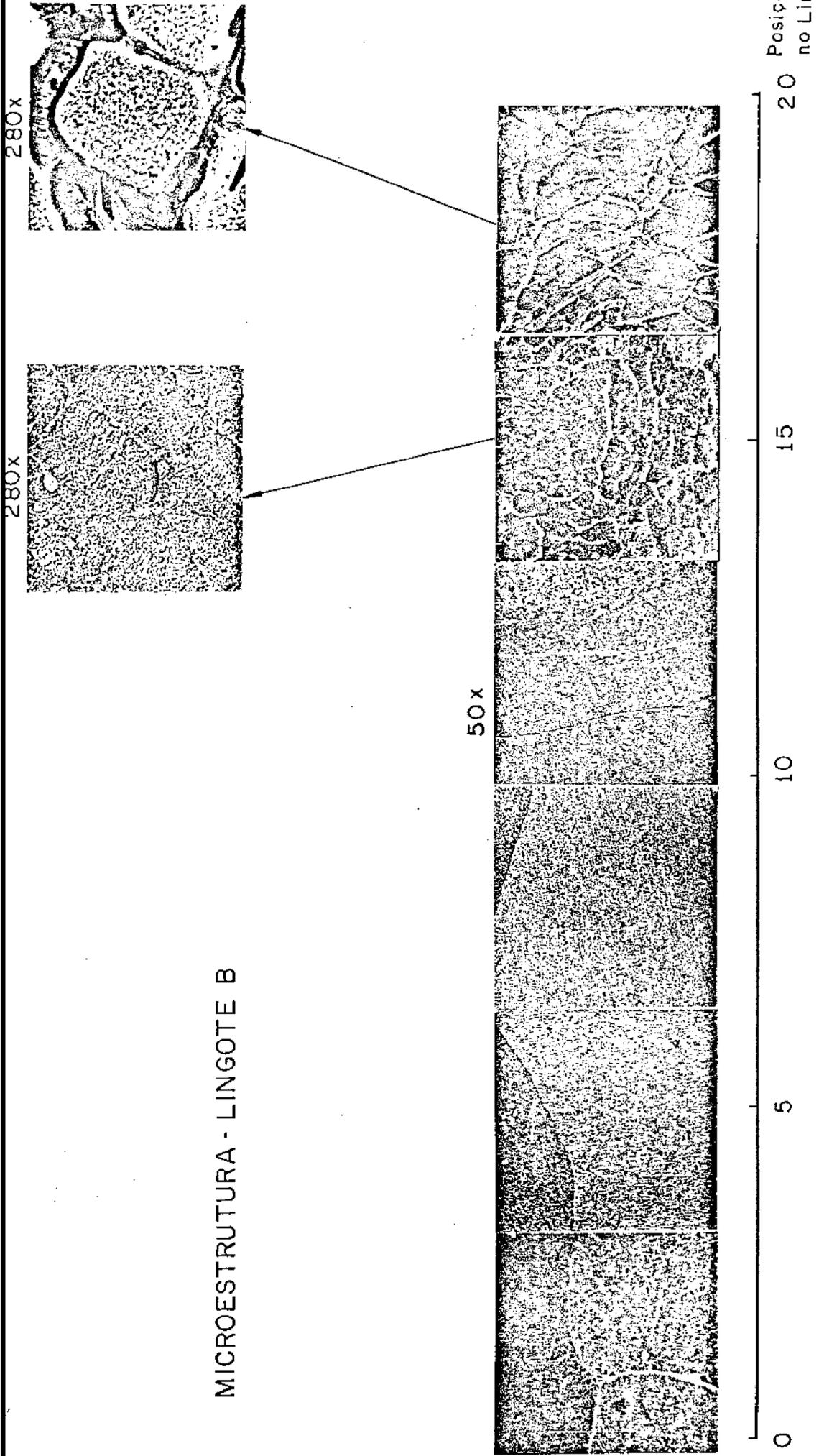


Fig. 6. 3. m

MICROESTRUTURA - LINGOTE C

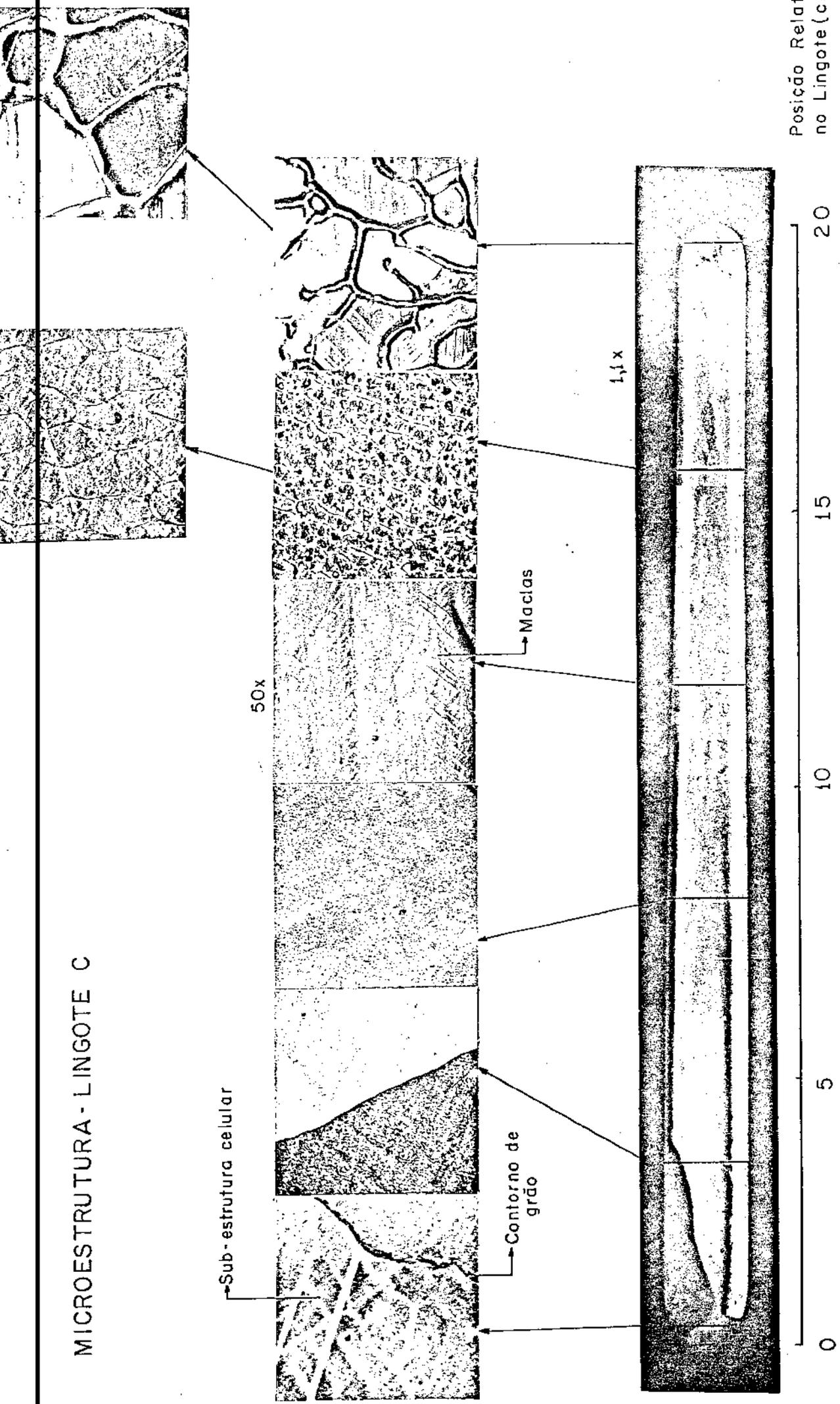


Fig. 6.3.n

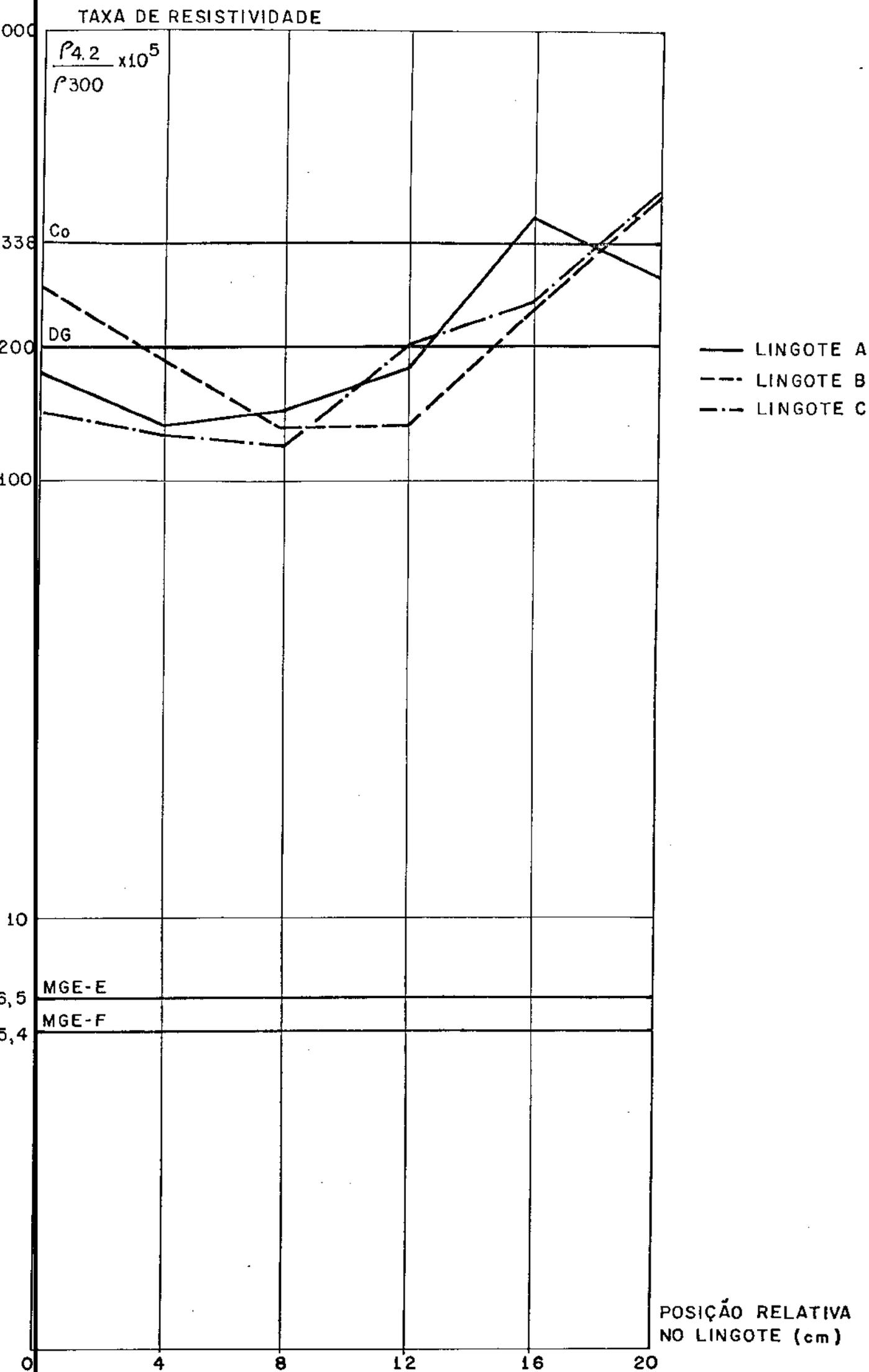


Fig. 6.3.0

A DUREZA VICKERS

SEM RECOZIMENTO

COM RECOZIMENTO

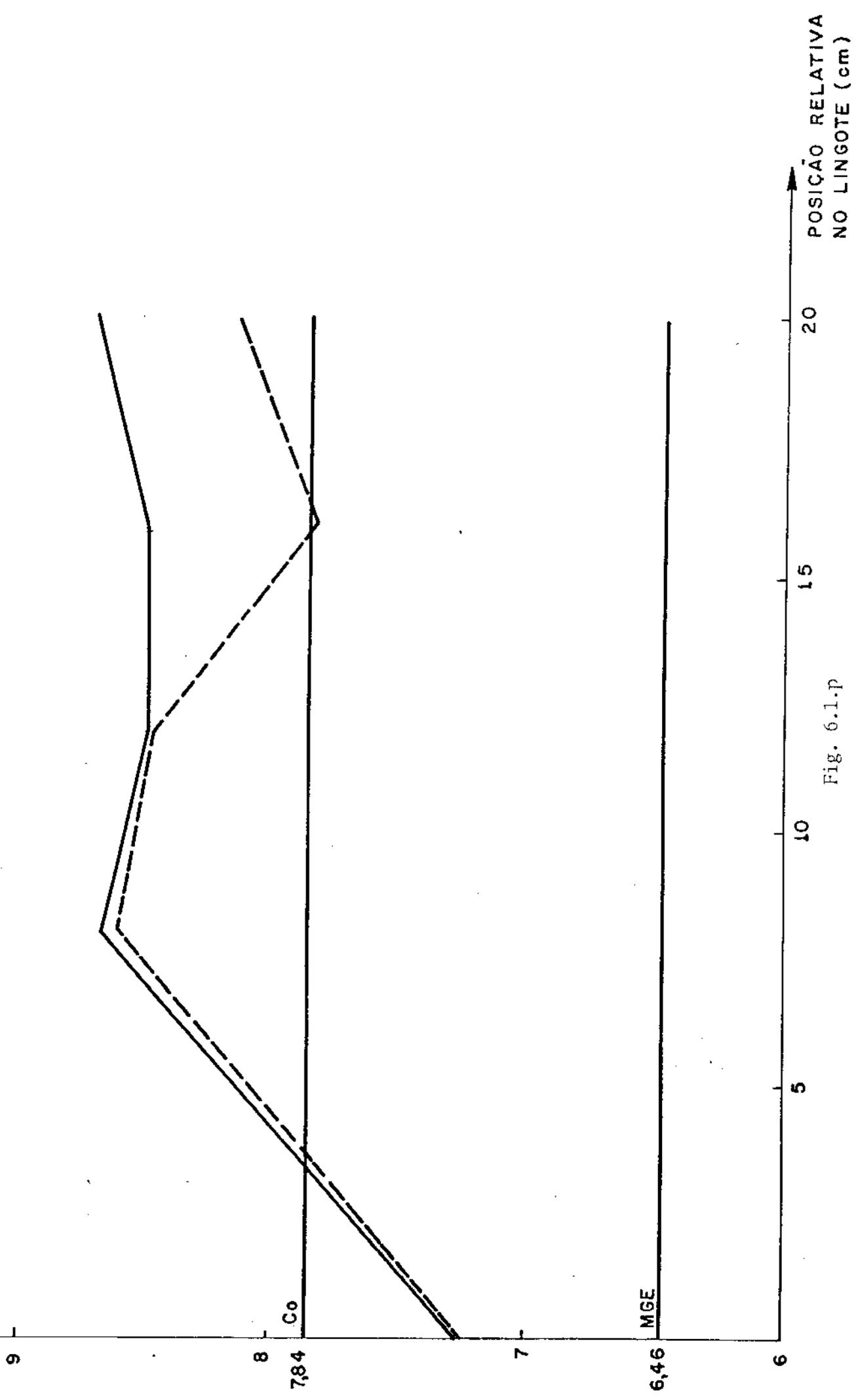


Fig. 6.1.p

DUREZA VICKERS

LINGOTE B

— SEM RECOZIMENTO

- - - COM RECOZIMENTO

9

8

7,84
Co

7

6,86
DG

6,46
MGE

6

20 POSIÇÃO RELATIVA
NO LINGOTE (cm)

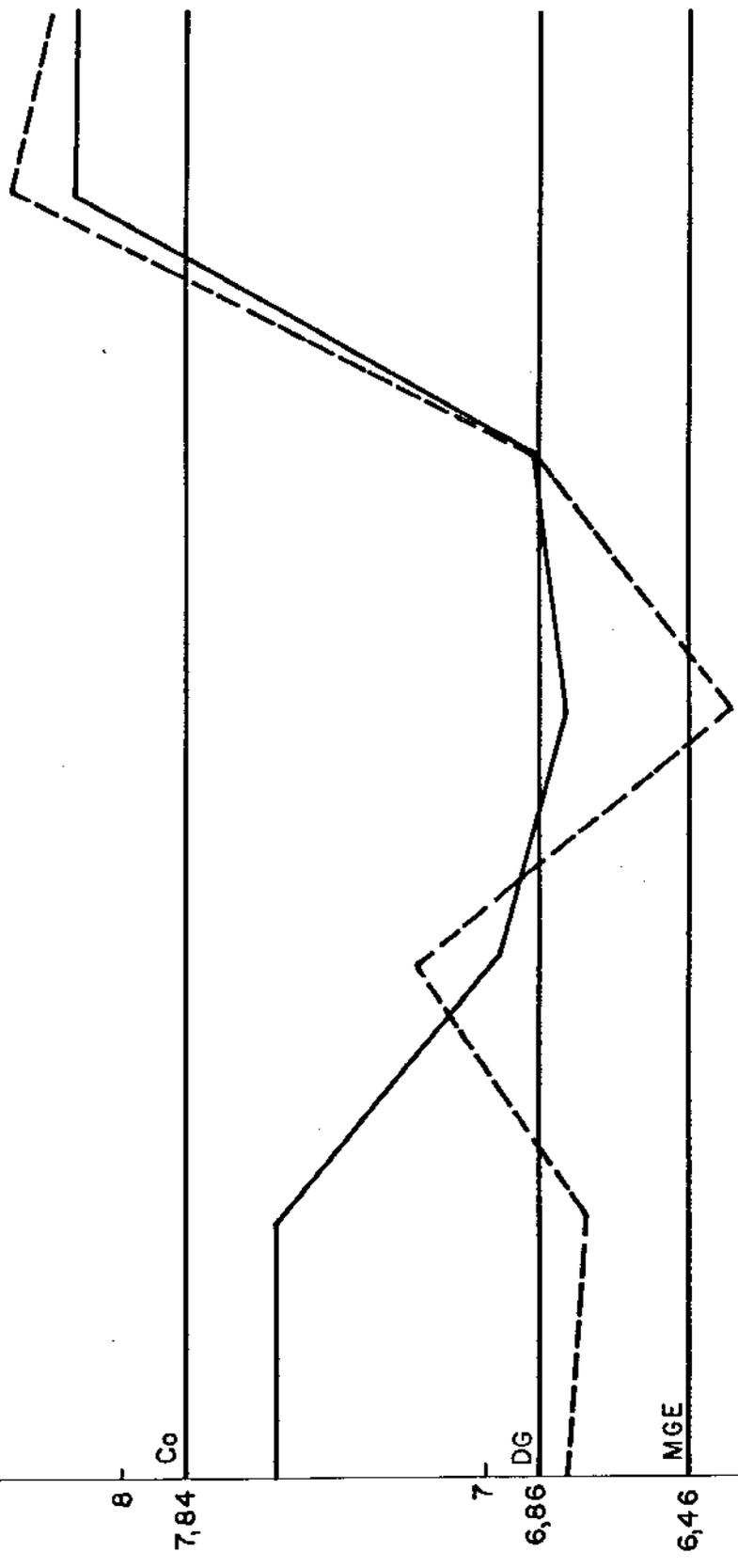
15

10

5

0

Fig. 6.3.q



DUREZA VICKERS

LINGOTE C

— SEM RECOZIMENTO

- - - COM RECOZIMENTO

10,0

9,0

8,0

7,84

7,0

6,86

6,46

0

Co

DG

MGE

20

15

10

5

POSIÇÃO RELATIVA
NO LINGOTE (cm)

Fig. 6.5.F

MEDIDAS FEITAS ANTES
DO RECOZIMENTO

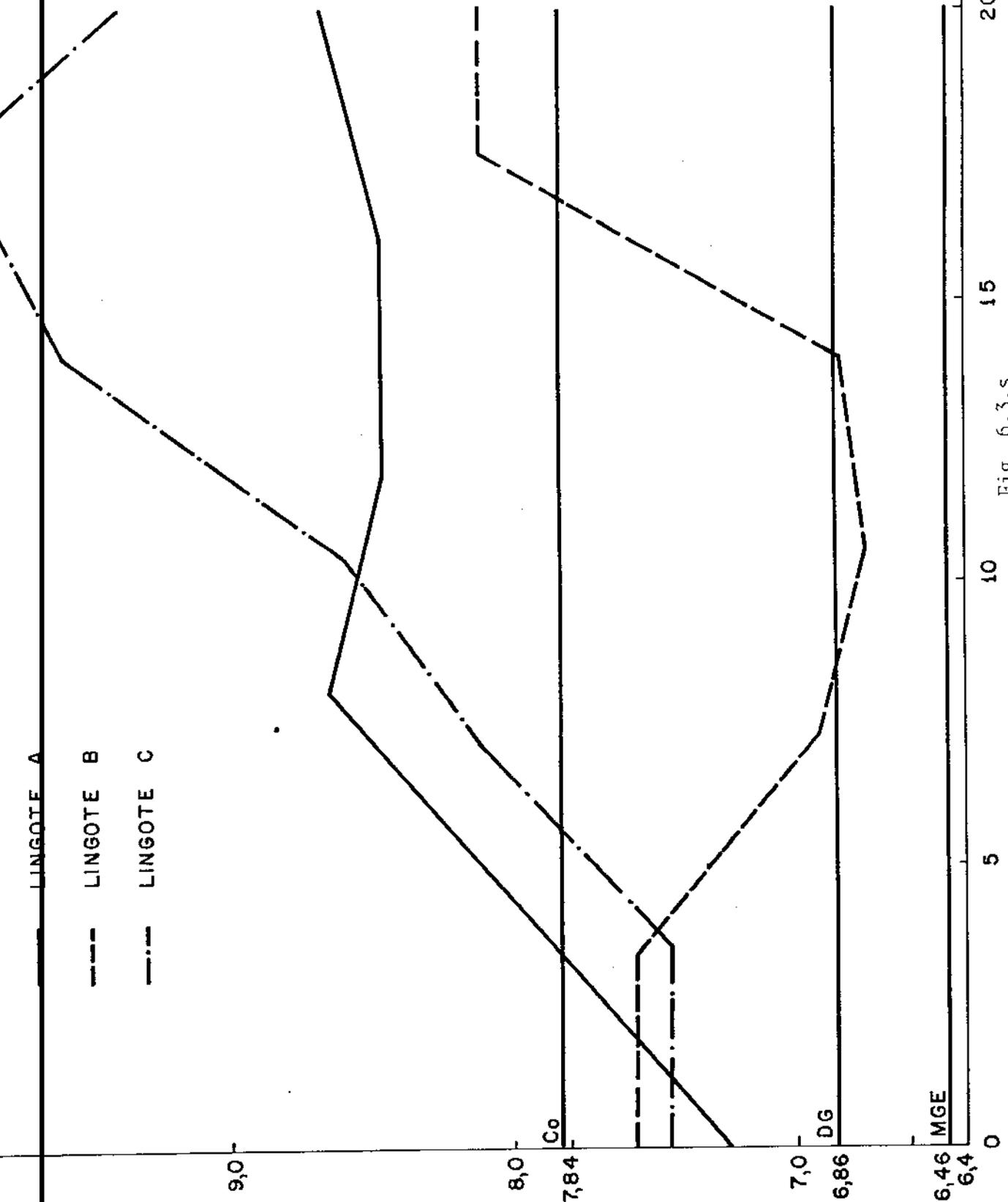


Fig. 6.3.s

6,46 MGE
6,4

8,0 Co
7,84

7,0 DG
6,86

0

5

10

15

20

POSIÇÃO RELATIVA
NO LINGOTE (cm)

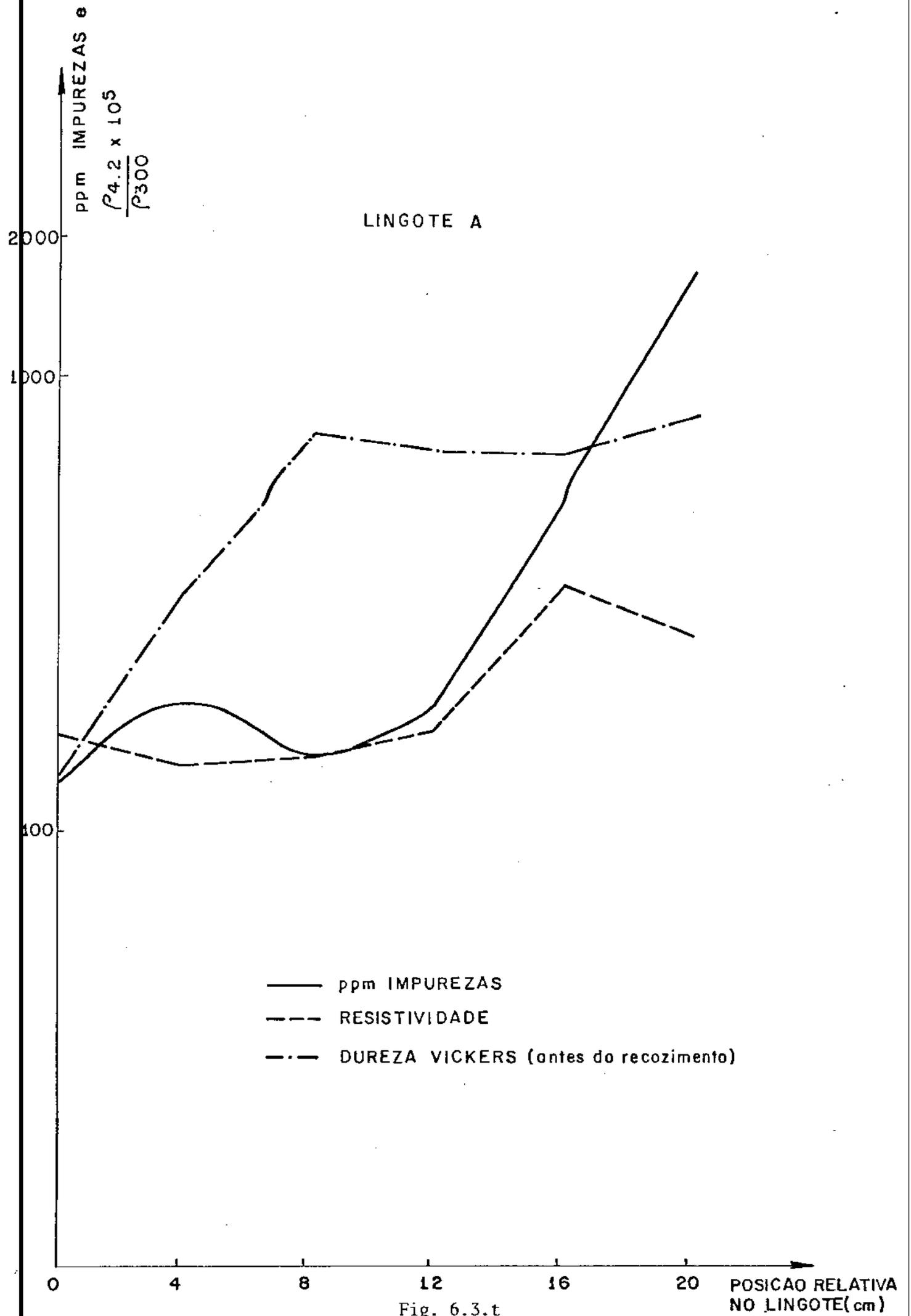
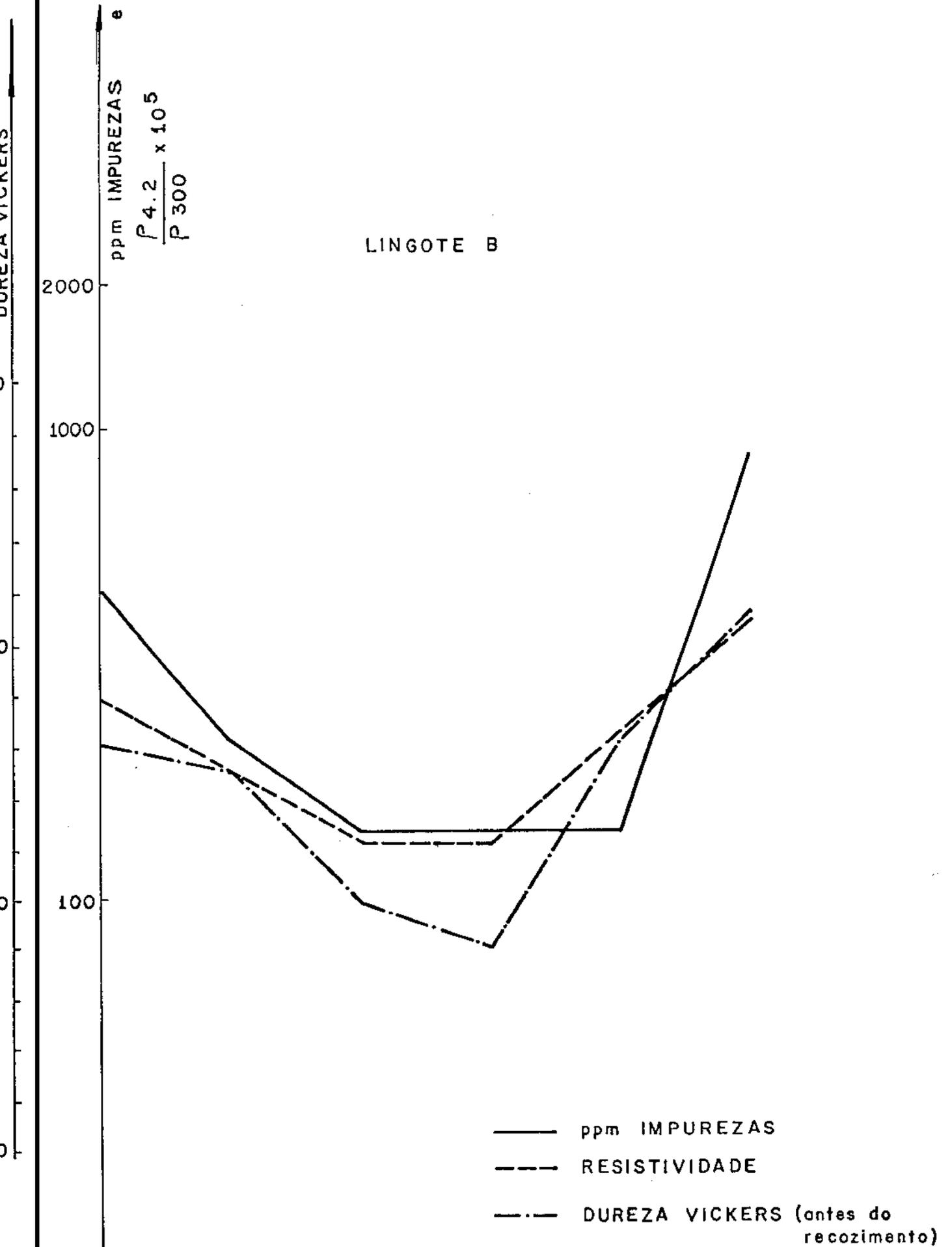


Fig. 6.3.t



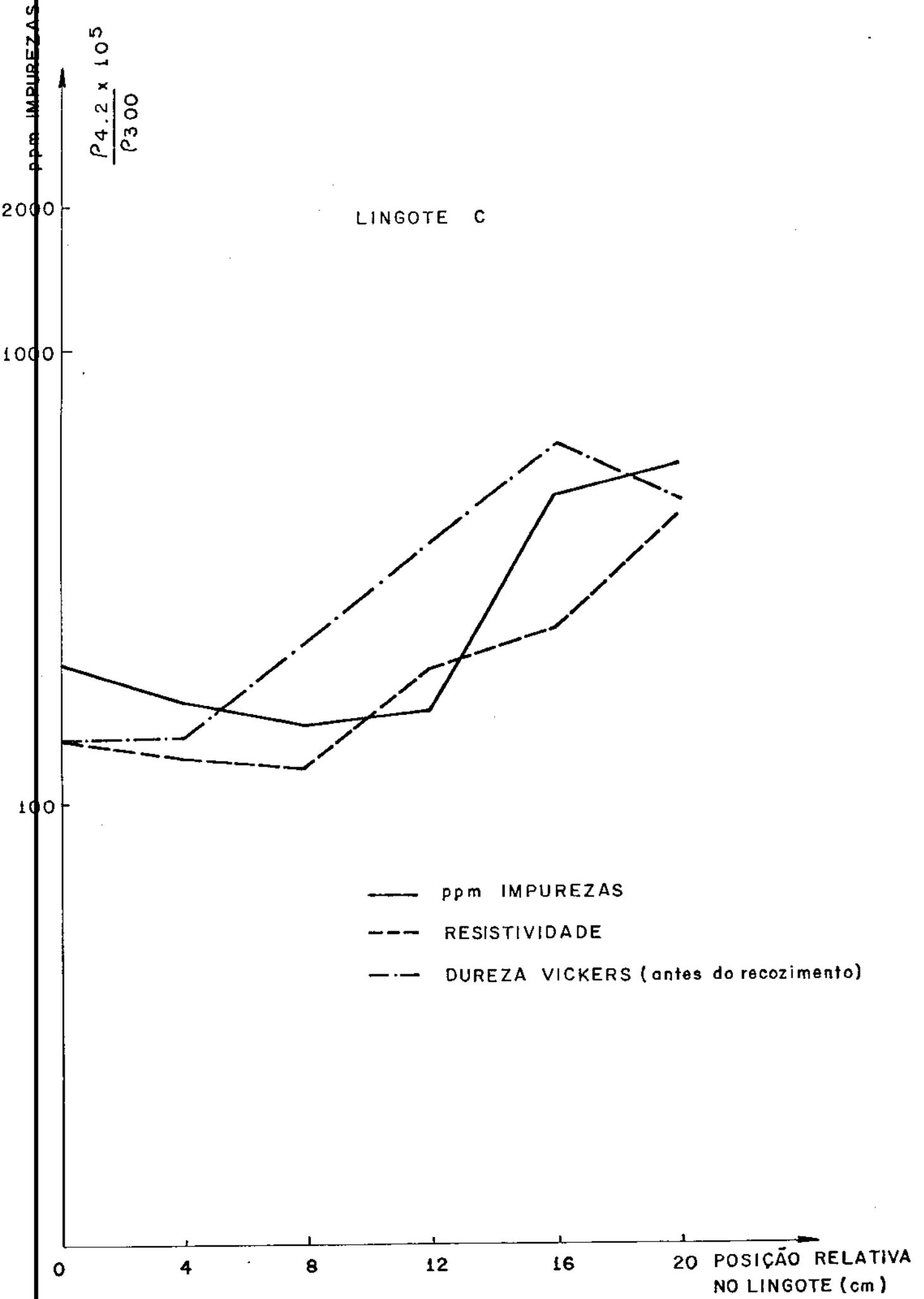


Fig. 6.3.v

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

As conclusões foram agrupadas por itens para melhor situá-las no trabalho.

7.1. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

- a) Os equipamentos construídos demonstraram ser adequados à purificação do estanho e poderão ser utilizados na purificação de outros materiais devido a versatilidade de controle dos seus parâmetros operacionais. Com aquecimento resistivo poderão ser purificados os materiais com ponto de fusão menor que 700°C e adaptando-se uma fonte de aquecimento indutivo os com ponto de fusão mais elevado. Dentre os parâmetros operacionais que podem ser controlados no processo temos; velocidade de solidificação, tamanho de zona, taxa de extração de calor, potência térmica do resistor, etc.
- b) O dispositivo construído para o controle do tamanho de zona conseguiu limitar a variação desta em 8% durante a fusão zonal do estanho. Esse dispositivo poderá ser utilizado no processo BRIDGEMAN de crescimento de monocristais e na fusão zonal vertical.
- c) A refrigeração com água para o processo de fusão zonal é mais eficiente que com ar embora devido a um maior controle necessário para a sua operação e o perigo de curto-circuito, a refrigeração com ar é mais fácil de ser aplicada.
- d) Para se evitar a quebra do cadinho de quartzo durante a retirada do estanho solidificado deve-se aplicar no cadinho o processo de jateamento com areia seguido de polimento químico.

7.2. MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO ESTANHO

- a) Para a produção de amostras cilíndricas de estanho a serem utilizadas na análise de espectroscopia de emissão por faísca e resistividade elétrica o método de fusão a vácuo é o mais indicado pois apresenta as seguintes vantagens sobre o de extrusão; não contamina a amostra, introduz deformação desprezível e dissolve as impurezas -

aglomeradas. Amostras de estanho que se destinam a análise por microsonda, dureza VICKERS e microscopia ótica devem receber um polimento eletrolítico, o qual apresenta as seguintes vantagens sobre o mecânico; não contamina a amostra, não provoca recristalização e não a deforma superficialmente. Apresenta, entretanto, dificuldades no polimento de amostras pequenas (área menor que 4 mm^2).

b) O método mais sensível para a análise de impurezas em metais é o de espectroscopia de massa, porém sua utilização no Brasil é muito restrita devido à falta de equipamentos e/ou padrões. Dos métodos utilizados na análise do estanho os que apresentaram melhores resultados foram o de espectroscopia de emissão por faísca e o de resistividade elétrica. O primeiro detecta quantitativamente as impurezas sólidas com mais de 10 ppm sendo a análise rápida e precisa. Para impurezas com concentração menor que 10 ppm a análise é qualitativa. A taxa de resistividade elétrica ($\rho_{4,2K}/\rho_{300K}$) é bastante sensível à quantidade de impurezas dissolvidas em metais puros ($> 99,5\%$), embora ao utilizá-la deva-se conhecer a microestrutura, o processo de fabricação e os tratamentos térmicos realizados na amostra. É um método rápido, barato e fornece um dado sobre a quantidade global de impurezas. A microdureza VIKERS detecta variações na quantidade de impurezas do estanho, sendo um método barato e praticamente não-destrutivo, porém de pequena sensibilidade. A espectroscopia de absorção atômica tem alta sensibilidade, entretanto a análise é lenta e sujeita à contaminação pelas impurezas dos reagentes utilizados para dissolver a amostra.

7.3. RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO DO ESTANHO

a) Com aquecimento do estanho a vácuo, a quantidade de impurezas sólidas abaixou de 650 para 180 ppm, sendo o chumbo e o bismuto as mais retiradas, seguidas pelo cobre, antimônio e arsênio. A taxa de resistividade elétrica ($\rho_{4,2K}/\rho_{300K}$) diminui de $338 \cdot 10^{-5}$ para $200 \cdot 10^{-5}$ e a microdureza VICKERS de 7,84 para 6,86.

b) Um lingote de 20 cm de comprimento, pré-purificado por aquecimento a vácuo e submetido a 20 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 cm/h e tamanho de zona médio de 3 cm, apresentou os seguintes valores mínimos:

- impurezas sólidas (spect. emissão faísca) = 150 ppm

- $\rho_{4,2K}/\rho_{300} = 120 \cdot 10^{-5}$

dureza VICKERS = 7,42

c) Os lingotes de estanho purificados por fusão zonal apresentavam uma região central monocristalina, com grande quantidade de maclas produzidas durante o corte das amostras com serra, e uma estrutura celular ou sub-celular nas extremidades. Essa região central é que apresenta maior pureza visto que as impurezas com $K < 1$ (Pb, Bi, Cu, As, Co, Cd, Ag, Ni e Fe) foram segregadas no final do lingote e as de $K > 1$ (Sb) no início deste. Não houve muita variação no perfil de concentração de impurezas nos lingotes purificados com 6 e 20 passadas de fusão zonal. A distribuição do soluto foi alcançada com baixo número de passadas (6) provavelmente devido ao pequeno comprimento do lingote.

d) Os perfis de concentração de impurezas obtidos pelas análises de espectroscopia de emissão por faísca e taxa de resistividade elétrica para os lingotes de estanho, purificados por aquecimento a vácuo e fusão zonal foram concordantes. Os de microdureza concordaram apenas razoavelmente com os dois anteriores.

7.4. CONCLUSÃO FINAL

Os equipamentos construídos demonstraram ser adequados à purificação do estanho, produzindo um material com pureza nominal - de 99,99%. Os métodos de análise mais indicados para a caracterização do estanho são o de espectroscopia de emissão por faísca, a taxa de resistividade elétrica e o de espectroscopia de massa, sendo o último quase que inacessível no país. A tecnologia desenvolvida a partir dos equipamentos construídos, das técnicas experimentais e dos métodos de análise permite-nos passar para a purificação de outros materiais com ponto de fusão menor que 700°C imediatamente, e para os com ponto de fusão entre 700 a 1500°C em curto prazo, com a adaptação de uma fonte de aquecimento indutivo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CAMPOS Fº, M.P. - Dados e Idéias, 3(6):24-32, Jun/Ju1, 1978.
- (2) MATERIALS RESEARCH CORPORATION - Advanced Materials - England. Oct. 1969.
- (3) HANNAY, N.B. & COLOMBO, U. - Electronic Materials. N.York, Plenum Press, 1973.
- (4) HANNAY, N.B. - Semiconductors. N.Y., Reinhold, 1959.
- (5) RUNYAN, W.R. - Silicon Semiconductor Technology, McGraw-Hill, _____
- (6) HANDBOOK of Chemistry and Physics. 58 ed. Ohio, CRC Press, 1977.
- (7) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. - Specialty gases and equipment catalog, USA. Nov. 1976.
- (8) MATHELSON GAS PRODUCTS - Catalog nº 30, New Jersey, Jul., 1975.
- (9) MEI, L. - Electronic Grade Materials. Campinas, Universidade Estadual, Faculdade de Engenharia, Projeto Telebrás - MGE, 1977.
- (10) GILMAN, J.J. ed. - The art and science of growing crystal, N.Y. Wiley, 1963.
- (11) HOGARTH, C.A. - Material used in semiconductors devices. N.Y., Interscience, 1965.
- (12) PFANN, W.G., Trans. AIME, 194: 747, Jul, 1952.
- (13) FLEMINGS, M.C. - Solidification Processing. N.Y., McGraw-Hill, 1974.
- (14) WILCOX, W.R. & ZIEF, M. - Fractional Solidification, v.1, N.Y. Marcel Dekker, 1967.

- (15) BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. - J. Chem. Phys, - 21: 1987, 1953.
- (16) TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.; RUTTER, J.W.; CHALMERS, B. - Acta Met., 1: 428, 1953.
- (17) PFANN, W.G. - Zone Melting. 2 ed., N.Y., Wiley, 1966.
- (18) SCHILDKECHT, H. - Zone melting. Germany, Verlag Chemie, 1966.
- (19) CLYNE, T.W. - Zone melting and crystal growth. Campinas, Universidade Estadual, Faculdade de Engenharia, Projeto Telebrás - MGE, 1977.
- (20) CHALMERS, B. - Principles of solidification. N.Y., Wiley, 1964.
- (21) MEADEN, G.T. - Electrical resistance of metals - N.Y., Plenum Press, 1965.
- (22) SMART Jr., J.S. & SMITH, A.A. - J. Trans. AIME, 147: 48, 1942.
- (23) MOTT, N.F. & JONES, H. - The theory of the properties of metals and alloys. N.Y., Dover, 1958.
- (24) SCURLOCK, R.G. - Low temperature behavior of solids, An introduction - London, Routledge and Kegan Paul, _____
- (25) TETELMAN, A.S.; NIX, W.D.; BARRETT, C.R. - The principles of Engineering Materials. New Jersey, Prentice Hall, 1973.
- (26) VAN VLACK, L.H. - Princípios de Ciência dos Materiais. Trad. de Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo, Edgard Blücher, 1970.
- (27) GUY, A.G. - Physical Metallurgy for Engineers. N.Y., Addison Wesley, 1962.
- (28) RENTON, C.A. & KUNZLER, J.E. - Phys. Rev. 108: 1397, 1957.
- (29) KUNZLER, J.E. & WERNICK, J.H. Trans. AIME, 212: 856-60, 1958.

- (30) EWING, G.W. - Métodos instrumentais de análise química. Trad. de Aurora Giora Albanese - v.1, São Paulo, Edgard Blücher, 1972.
- (31) SOUZA, S.A. - Ensaio mecânicos de materiais metálicos, São Paulo, Edgard Blücher, 1974.
- (32) ALEKSANDROV, B.N. & UDOVIKOV, V.I. - Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metal., 4: 75-8, 1971.
- (33) REICH, R. & MONTARIOL, F. - Compt. Rend., 252: 122-4, 1961.
- (34) REICH, R. & MONTARIOL, F. - Compt. Rend., 251: 2941-3, 1960.
- (35) TANENBAUM, M.; GOSS, A.J.; PFANN, W.G. - Trans. AIME, June, p. 762, 1954.
- (36) WEINBERG, F. - Trans. AIME, 227: 231-8, 1963.
- (37) HANSEN, M. - Constitution of binary alloys, 2 ed., N.Y., McGraw-Hill, 1958.
- (38) ALEKSANDROV, B.N. - Fiz. metal. metalloved, 9(1): 53-6, 1960.
- (39) REICH, R. & MONTARIOL, F. - Compt. Rend., Nov., p. 2350-2, 1960.
- (40) ALEKSANDROV, B.N.; VERKINE, B.I.; LAZAREV, B.G. - In: Nouvelles propriétés physiques y chimiques des métaux de très haute pureté. Paris. Centro National de la Recherche Scientifique, 1960, p. 66-7.
- (41) BRASIL. Instituto Nacional de Pesos e Medidas - Sistema Internacional de Unidades, INPM, 1971.
- (42) HEDGES, E.S. ed. - Tin and its alloys, London, Edward Arnold, 1960.

APÊNDICE I

SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (S.I.) (41)

1. Unidades S.I. de base

GRANDEZA	NOME	SÍMBOLO
Comprimento	metro	m
Massa	kilograma	kg
Tempo	segundo	s
Intensidade de corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	Kelvin	K
Intensidade luminosa	candela	cd
Quantidade de matéria	mol	mol

- a) Os símbolos das unidades são expressos em caracteres romanos minúsculos, exceto se derivam de nomes próprios (primeira letra maiúscula).
- b) Os símbolos não são seguidos por pontos.
- c) Os símbolos das unidades não mudam no plural.
- d) Além da temperatura termodinâmica, expressa em Kelvin (K) utiliza-se também da expressa em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), definida como $^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$.

2. Unidades S.I. derivadas a partir das unidades de base

GRANDEZA	UNIDADE S.I.	
	NOME	SÍMBOLO
superfície	metro quadrado	m^2
volume	metro cúbico	m^3
velocidade	metro por segundo	m/s
aceleração	metro por segundo ao quadrado	m/s^2
número de ondas	1 por metro	m^{-1}
massa específica	quilograma por metro cúbico	kg/m^3
concentração (de quantidade de matéria)	mol por metro cúbico	mol/m^3
atividade (radioativa)	1 por segundo	s^{-1}
volume específico	metro cúbico por quilograma	m^3/kg
luminância	candela por metro quadrado	cd/m^2

LINHAS DE PESQUISA DECORRENTES DESTE TRABALHO

Dentre as linhas de pesquisa que decorrem deste trabalho podemos citar:

a) Determinação dos parâmetros operacionais ótimos para a purificação de outros metais de interesse na indústria eletro-eletrônica, tais como;

- * gálio, índio, bismuto, cádmio, chumbo e zinco (P.F. < 500°C) com encapsulamento a vácuo em pyrex e aquecimento resistivo (do mesmo modo que foi feito para o estanho).
- * antimônio e alumínio (P.F. entre 500 e 700°C) com cadinho de alumina ou grafite, aquecimento resistivo e fluxo de gás inerte.
- * antimônio, alumínio, prata, ouro e cobre (P.F. entre 500 e 1500°C) com cadinho de alumina, grafite ou quartzo, aquecimento indutivo e fluxo de gás inerte.

b) Utilização dos equipamentos construídos para estudos teóricos-práticos de solidificação unidirecional visando a determinação do coeficiente de distribuição do soluto (K) ou para estudos de crescimento de eutéticos.

c) Crescimento de monocristais pelo processo BRIDGEMAN e por fusão zonal.

d) Estudo teórico-prático da influência dos parâmetros operacionais da fusão zonal na eficiência do processo de purificação. Dentre estes parâmetros poderíamos citar; velocidade de solidificação, taxa de extração de calor (utilizando água ou ar comprimido com vazão controlada), tamanho de zona (utilizando o circuito controlador construído), tamanho e material do cadinho, aplicação de vácuo ou de atmosfera de gás inerte, etc.

3. Unidades S.I. derivadas possuidoras de nomes próprios

GRANDEZA	UNIDADE S. I.			
	NOME	SÍMBOLO	EXPRESSÃO EM OUTRAS UNIDADES SI	EXPRESSÃO EM UNIDADES SI DE BASE
frequência	hertz	Hz		s^{-1}
força	newton	N		$m.kg.s^{-2}$
pressão	pascal	Pa	N/m^2	$m^{-1}.kg.s^{-2}$
energia, trabalho, quantidade de calor	joule	J	N.m	$m^2.kg.s^{-2}$
potência, fluxo energético	watt	W	J/s	$m^2.kg.s^{-3}$
quantidade de eletricidade, carga elétrica	coulomb	C	A.s	s.A
tensão elétrica, potencial elétrico	volt	V	W/A	$m^2.kg.s^{-3}.A^{-1}$
capacidade elétrica	farad	F	C/V	$m^{-2}.kg^{-1}.s^4.A^2$
resistência elétrica	ohm	Ω	V/A	$m^2.kg.s^{-3}.A^{-2}$
condutância	siemens	S	A/V	$m^{-2}.kg^{-1}.s^3.A^2$
fluxo de indução magnética	weber	Wb	V.s	$m^2.kg.s^{-2}.A^{-1}$
indução magnética	tesla	T	Wb/m ²	$kg.s^{-2}.A^{-1}$
indutância	henry	H	Wb/A	$m^2.kg.s^{-2}.A^{-2}$
fluxo luminoso	lumen	lm		cd.sr
iluminamento ou aclaramento	lux	lx		$m^{-2}.cd.sr$

a) O produto de duas ou várias unidades é indicado, de preferência, por ponto como sinal de multiplicação. Este ponto pode ser suprimido quando não exista possibilidade de confusão com outro símbolo de unidade.

Por exemplo: N.m ou Nm porém não mN.

b) Quando uma unidade derivada é constituída pela divisão de uma unidade por outra, pode-se utilizar a barra inclinada (/), o traço horizontal, ou potências negativas.

Por exemplo: m/s, $\frac{m}{s}$ ou $m.s^{-1}$

c) Nunca repetir na mesma linha mais de uma barra inclinada, não ser com o emprego de parênteses, de modo a evitar quaisquer ambiguidades. Nos casos complexos devem utilizar-se pa -

rênteses ou potências negativas.

Por exemplo: m/s^2 ou $m.s^{-2}$, porém não $m/s/s$

4. Unidades SI suplementares

GRANDEZA	UNIDADE SI	
	NOME	SÍMBOLO
ângulo plano	radiano	rad
ângulo sólido	esteradiano	sr

5. Unidades SI derivadas das unidades suplementares

GRANDEZA	UNIDADE SI	
	NOME	SÍMBOLO
velocidade angular	radiano por segundo	rad/s
aceleração angular	radiano por segundo quadrado	rad/s ²
intensidade energética	watt por esteradiano	W/sr
luminância energética	watt por metro quadrado esteradiano	W.m ⁻² .sr ⁻¹

6. Prefixos SI

FATOR	PREFIXO	SÍMBOLO	FATOR	PREFIXO	SÍMBOLO
10 ¹²	tera	T	10 ⁻¹	deci	d
10 ⁹	giga	G	10 ⁻²	centi	c
10 ⁶	mega	M	10 ⁻³	mili	m
					cont.

cont.

FATOR	PREFIXO	SÍMBOLO	FATOR	PREFIXO	SÍMBOLO
10^3	quilo	k	10^{-6}	micro	μ
10^2	hecto	h	10^{-9}	nano	n
10^1	deca	da	10^{-12}	pico	p
			10^{-13}	femto	f
			10^{-18}	atto	a

a) Os símbolos dos prefixos são impressos em caracteres romanos - (verticais), sem espaçamento entre o símbolo do prefixo e o símbolo da unidade.

b) Se um símbolo que inclui um prefixo é ditado de expoente, isto significa que o múltiplo ou o submúltiplo da unidade é elevado à potência expressa pelo expoente; por exemplo:

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$$

c) Os prefixos complexos devem ser evitados; por exemplo:

1 nm porém não 1 m μ m

7. Unidades não pertencentes ao Sistema Internacional porém admitidas para uso conjunto com este.

NOME	SÍMBOLO	VALOR EM UNIDADE SI
minuto	min	1 min=60s
hora	h	1h= 60 min=3600s
dia	d	1d=24h=86400s
grau	o	1 ^o =(π /180)rad
minuto	'	1'=(1/60) ^o =(π /10800)rad
segundo	"	1''=(1/60)'=(π /648000)rad
litro	l	1l=1dm ³ =10 ⁻³ m ³
tonelada	t	1t=10 ³ kg
elétronvolt	eV	1eV=1,602.10 ⁻¹⁹

cont.

cont.

NOME	SÍMBOLO	VALOR EM UNIDADE SI
unidade (unificada) de massa atômica	u	1u=1,66053.10 ²⁷ kg
unidade astronômica	UA	1UA=149600x10 ⁶ m
parsec	pc	1pc=30857 x 10 ⁻¹² m

8. Unidades admitidas temporariamente com o Sistema Internacional

NOME	SÍMBOLO	VALOR EM UNIDADE SI
milha marítima		1852m
nó		1 milha marítima/hora= =(1852/3600)m/s
angstrom	A	0,1nm=10 ⁻¹⁰ m
are	a	1dam ² =10 ² m ²
hectare	ha	1hm ² =10 ⁴ =10 ⁴ m ²
barn	b	100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²
bar	bar	0,1MPa=10 ⁵ Pa
atmosfera normal	atm	101325Pa
gal	Gal	1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²
curie	Ci	3,7x10 ¹⁰ s ⁻¹
rontgen	R	2,58x10 ⁻⁴ C/kg
rad	rad	10 ⁻² J/kg

9. Unidades CGS de nomes particulares não pertencentes ao Sistema Internacional

NOME	SÍMBOLO	VALOR EM UNIDADE SI
erg	erg	10 ⁻⁷ J
dyne	dyn	10 ⁻⁵ N
poise	P	1dyn.s/cm ² =0,1Pa.s
stokes	St	1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
gauss	Gs,G	corresponde a 10 ⁻⁴ T
oersted	Oe	corresponde a $\frac{1000}{4\pi}$ A/m

cont.

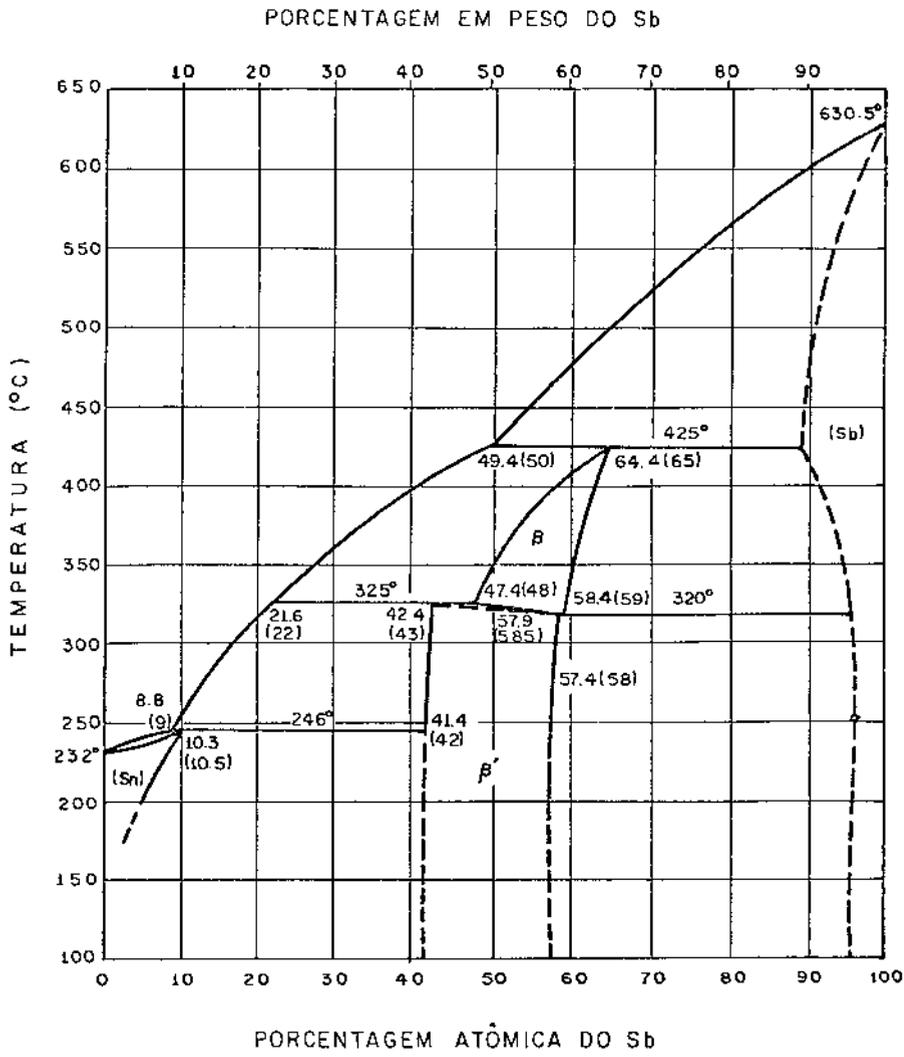
cont.

NOME	SÍMBOLO	VALOR EM UNIDADE SI
maxwell	Mx	corresponde a 10^{-8} Wb
stilb	sb	$1 \text{cd/cm}^2 = 10^4 \text{cd/m}^2$
phot	ph	10^4lx

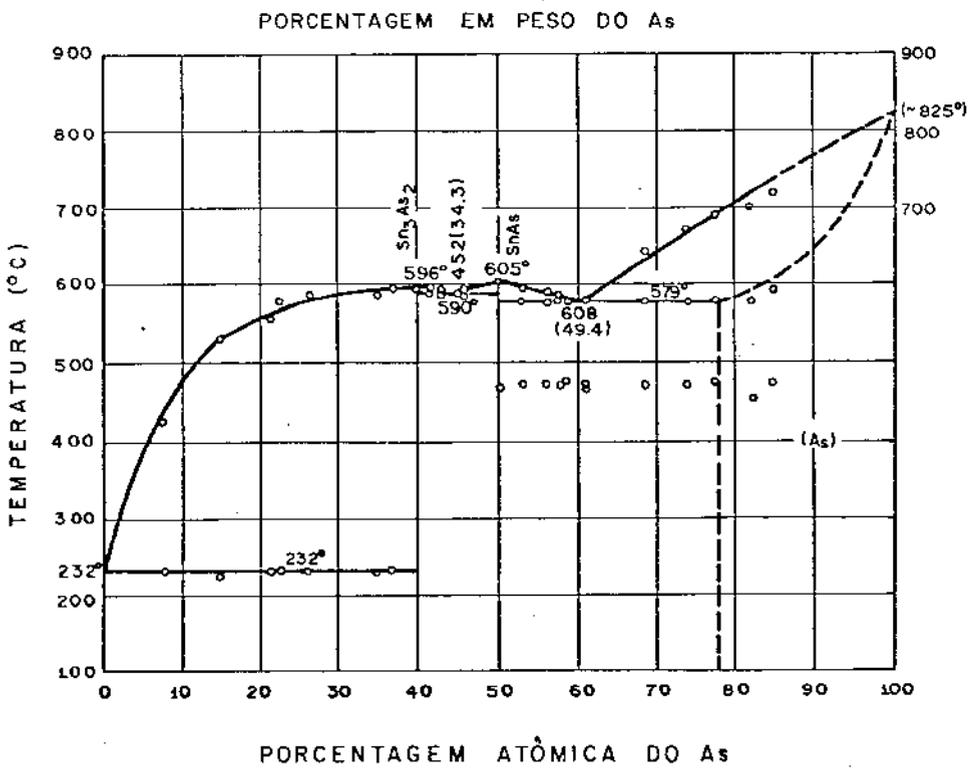
10. Unidades desaconselhadas pelo Sistema Internacional

NOME	VALOR EM UNIDADE SI
fermi (fm)	10^{-15}m
quilate métrico	$200 \text{mg} = 2 \times 10^{-4} \text{kg}$
torr	$\frac{101325}{760} \text{Pa}$
quilograma-força (kgf)	9,806 65N
caloria (cal)	4,186 8J
micron (μ)	$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$

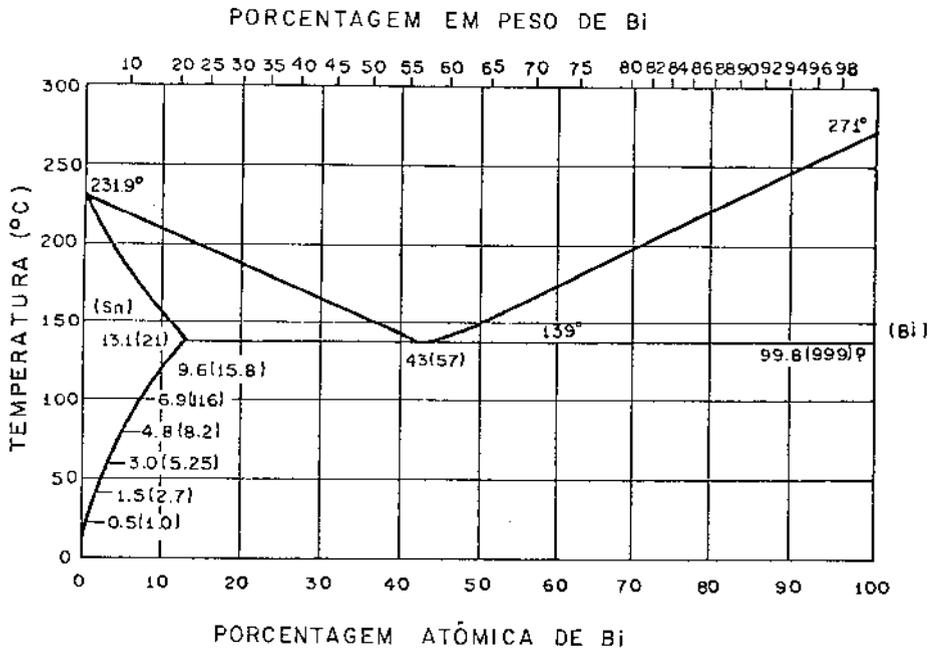
ANTIMÔNIO Sb



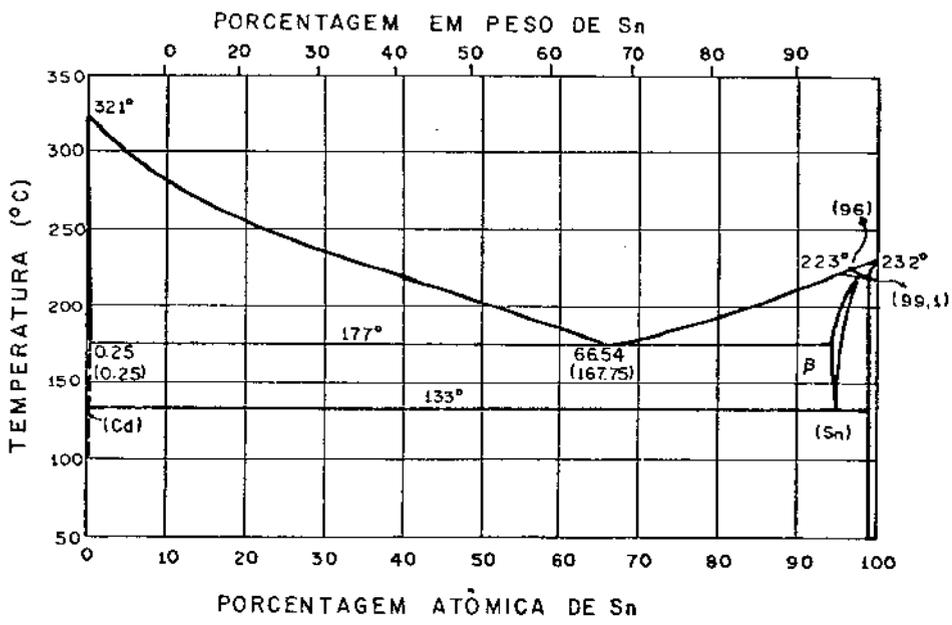
ARSÊNIO - As



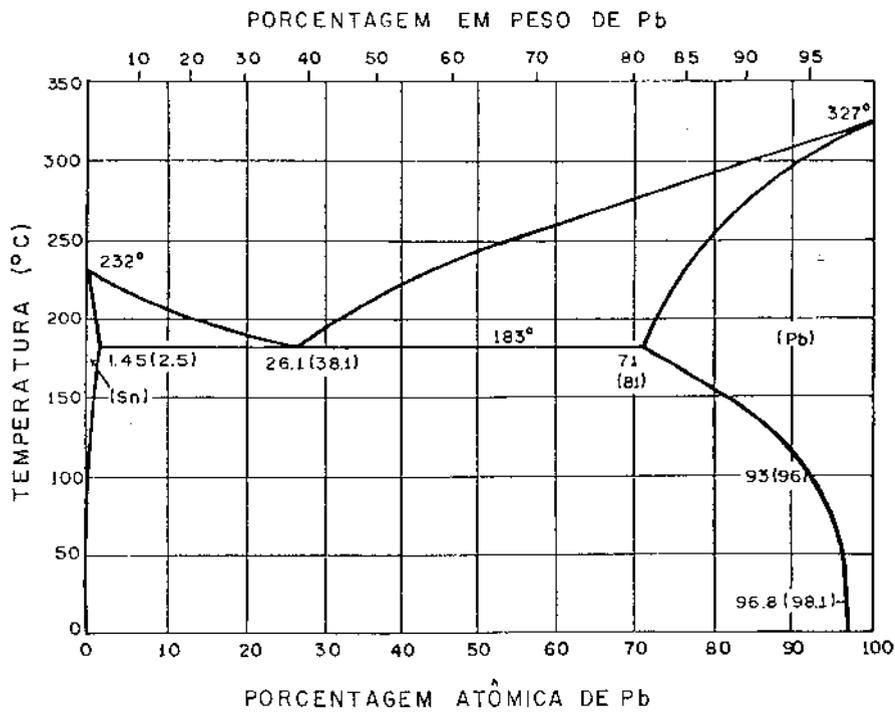
BISMUTO - Bi



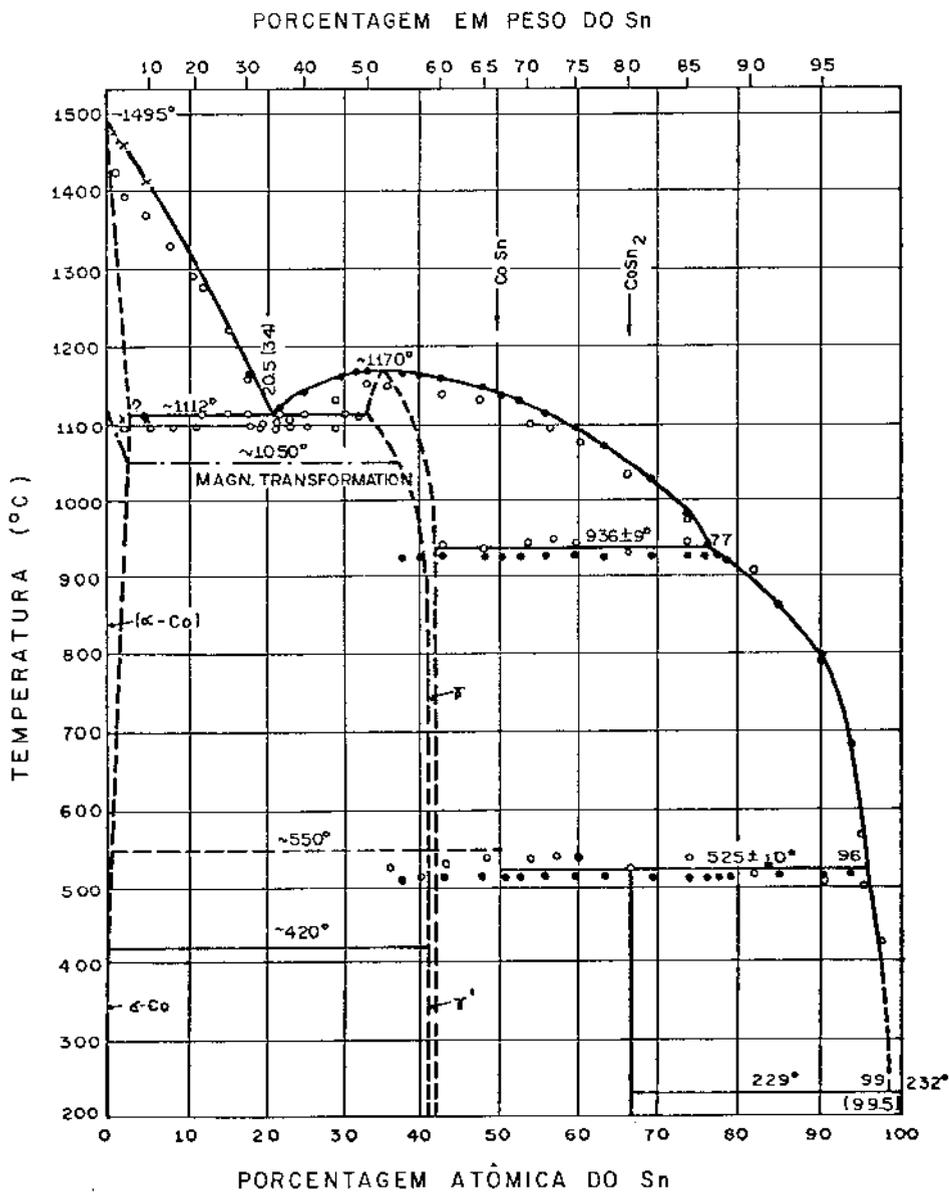
CÁDMIO - Cd



CHUMBO - Pb

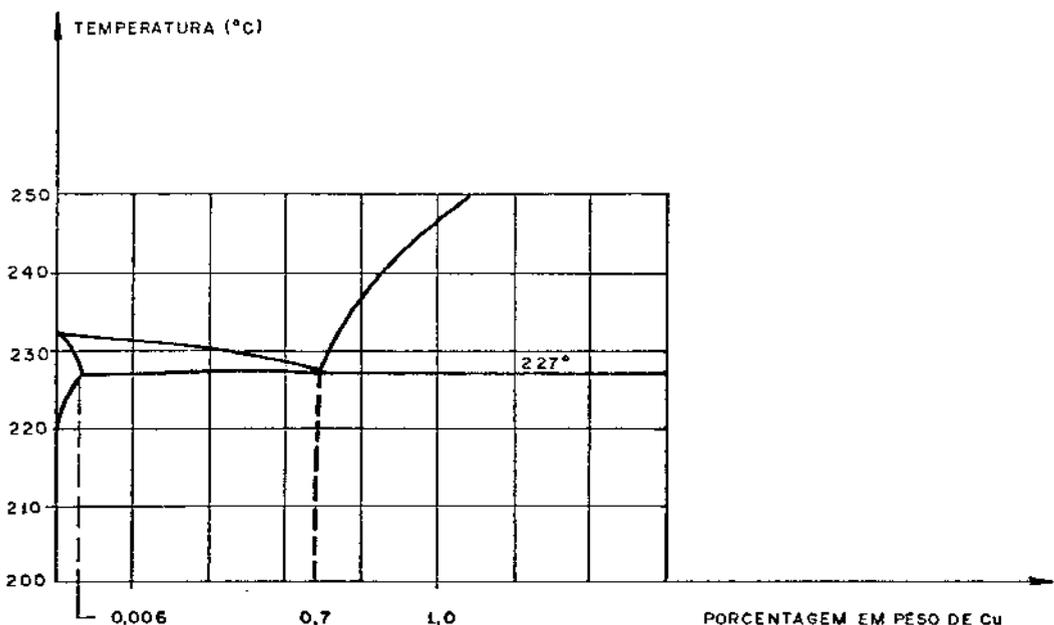
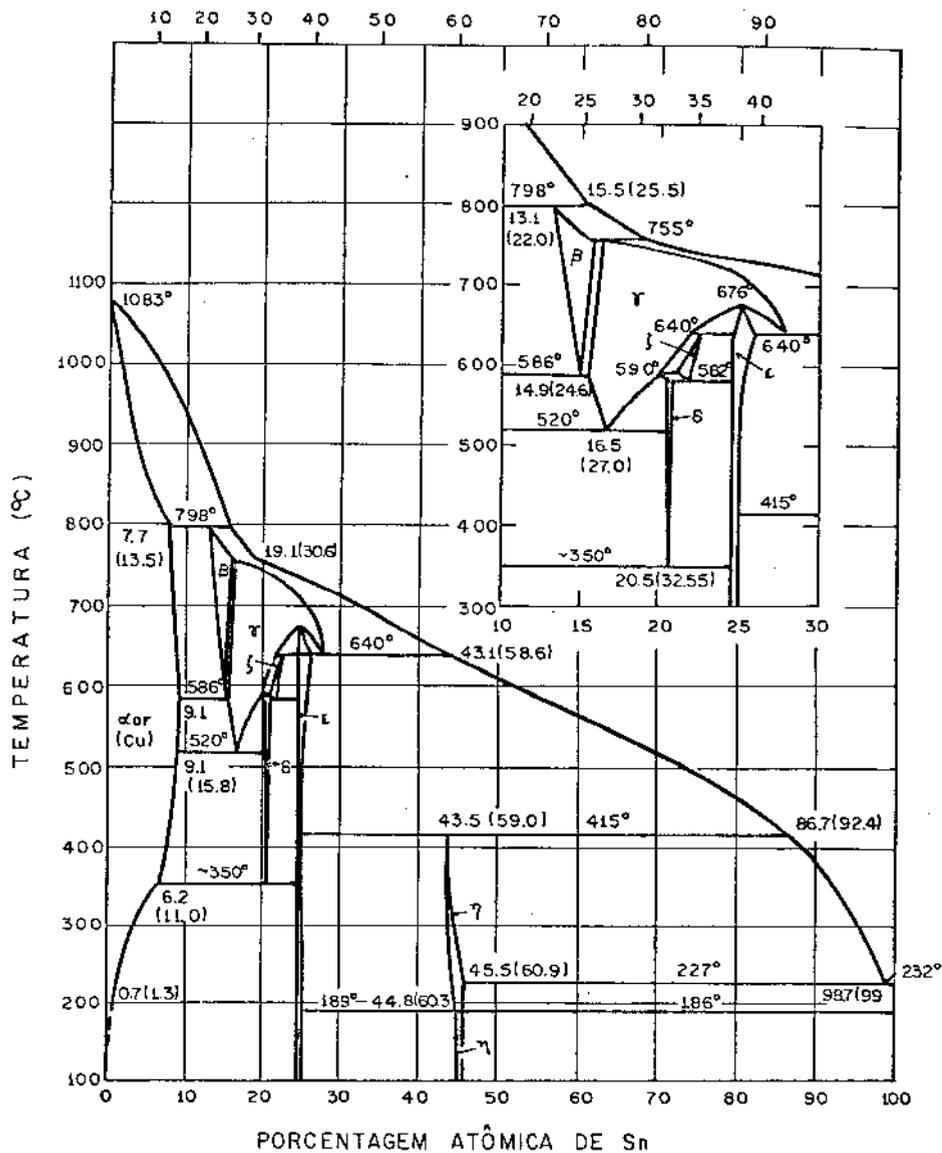


COBALTO - Co

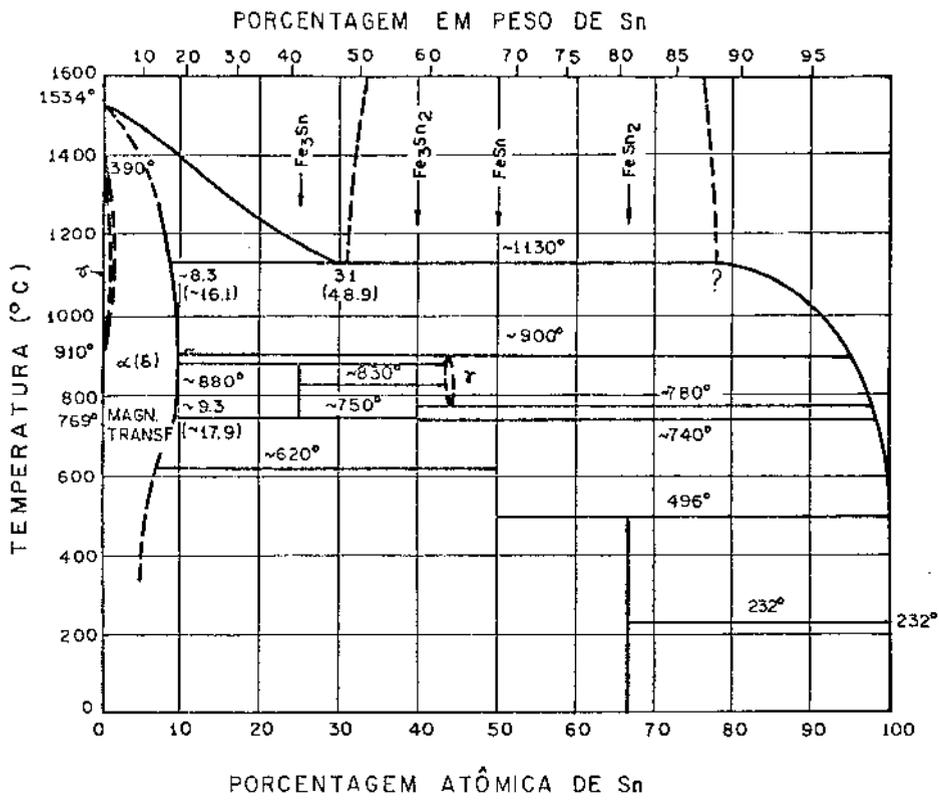


COBRE Cu

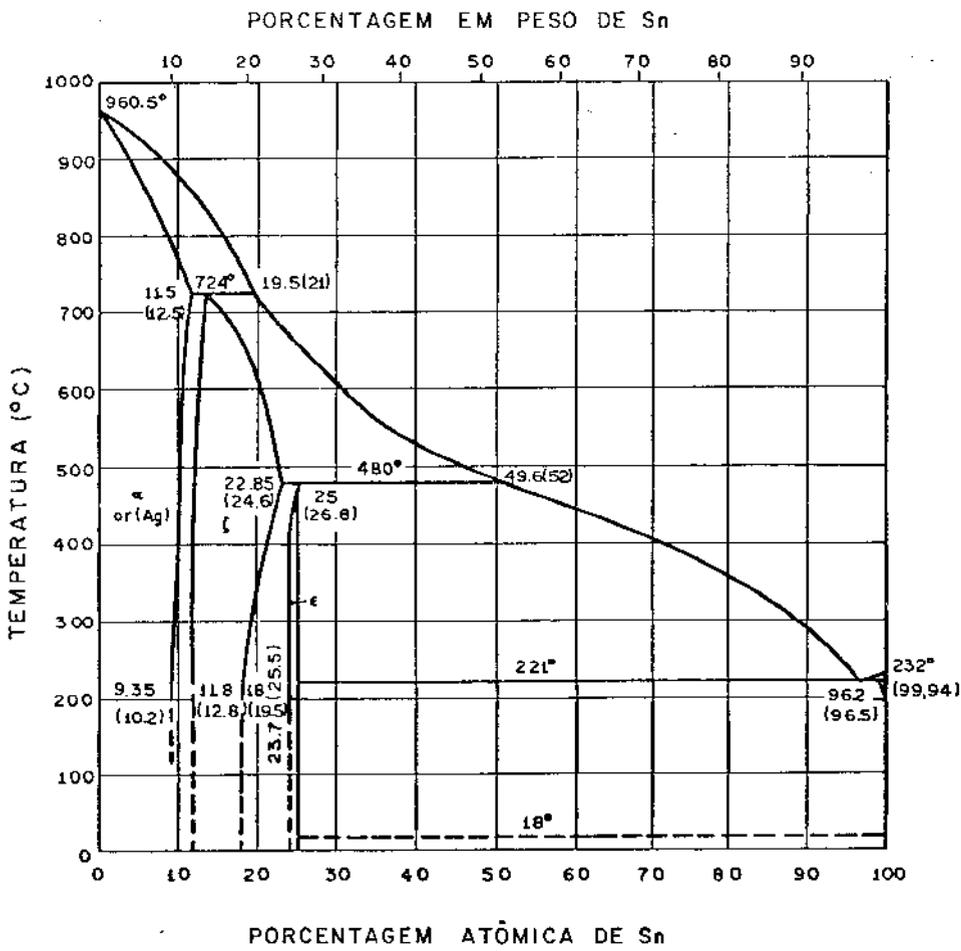
PORCENTAGEM EM PESO DE Sn



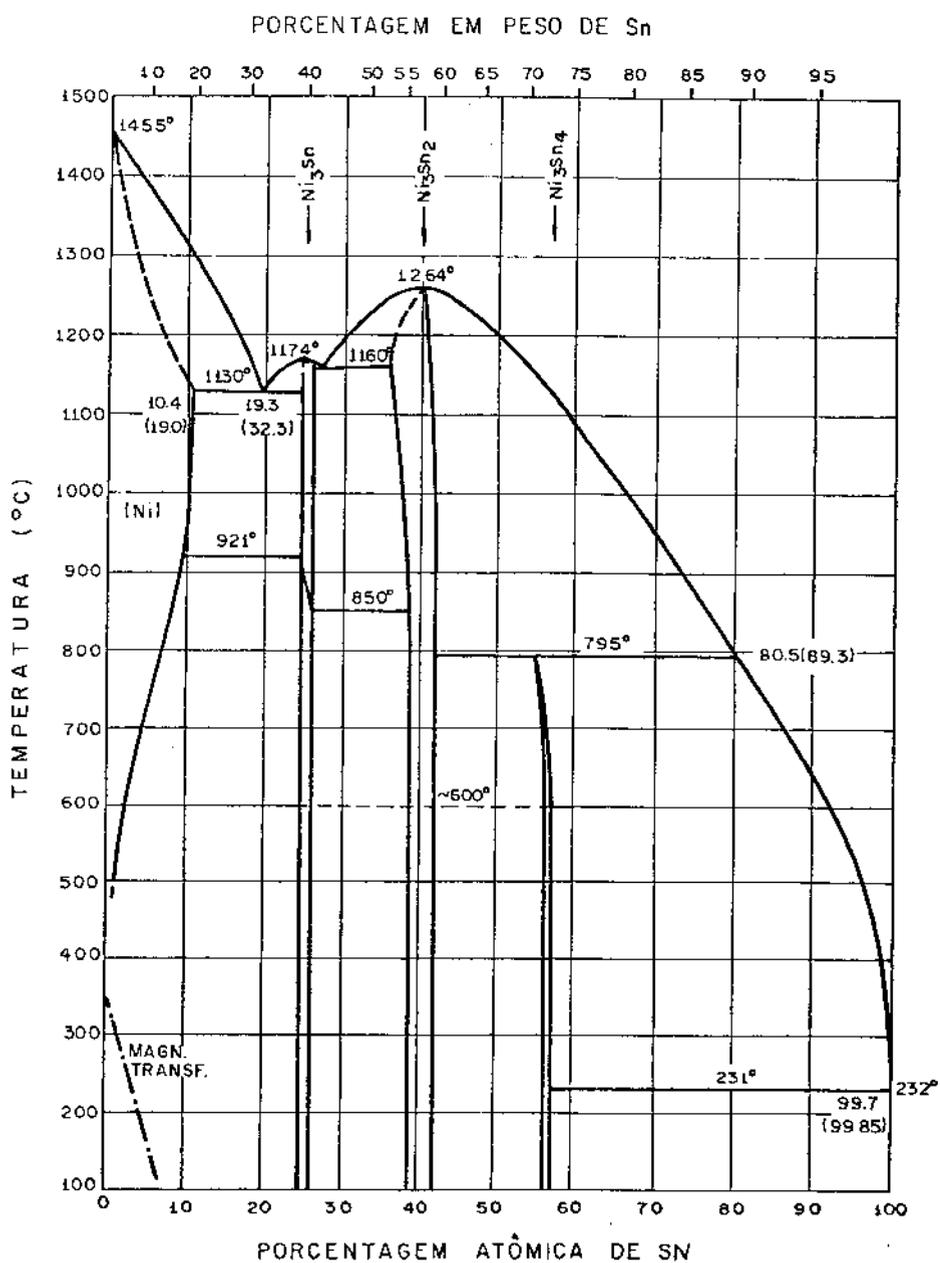
FERRO - Fe



PRATA - Ag



NÍQUEL - Ni



PROPRIEDADES	UNIDADE	VALOR	OBSERVAÇÃO
Calor Específico	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	221,86 205,12	Sn Branco (25°C) Sn Cinza (10°C)
Calor Latente de Fusão	$J \cdot kg^{-1}$	58938	
Calor de Transformação	$J \cdot kg^{-1}$	1764	Sn Branco \leftrightarrow Sn Cinza
Coeficiente De Expansão Térmica Linear	K^{-1}	$13,5 \cdot 10^{-6}$	Policristal (150°C)
		$4,7 \cdot 10^{-6}$	Sn Cinza (10°C)
		$38,4 \cdot 10^{-6}$	Monocristal // eixo c (150°C)
Coeficiente de Expansão Térmica Volumétrica	K^{-1}	$80,2 \cdot 10^{-6}$	Policristal (150°C)
		$14,1 \cdot 10^{-6}$	Sn Cinza (10°C)
		$19,2 \cdot 10^{-6}$	Monocristal eixo c (150°C)
		$106 \cdot 10^{-6}$	Líquido (P.F. a 400°C)
Coeficiente de Difusão (Auto Difusão em Monocristais)	$cm^2 \cdot s^{-1}$	$26,5 \cdot 10^{-11}$	eixo c (223°C)
		$9,24 \cdot 10^{-11}$	eixo a (223°C)
Condutividade Térmica	$W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	0,67	(25°C) Policristal
Contração na Solidificação	%	2,8	
Densidade	$g \cdot cm^{-3}$	7,29	Branco (15°C)
		5,77	Cinza (13°C)
		6,97	Líquido (P.F.)
Estrutura		C.C.C	Cinza (α) (< 13,2°C)
		T.C.C	Branca (β) (> 13,2°C)

cont.

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR	OBSERVAÇÃO
Isótopos		Sn ¹⁰⁸ a Sn ¹²⁸	maior ocorrência natural 50 Sn ¹²⁰ (38,85%)
Número Atômico		50	
Peso Atômico		118,69	
Ponto de Ebulição	°C	2270	P.E. (a 1 atmosfera)
Ponto de Fusão	°C	231,96	P.F.
Pressão de Vapor	torr	1 10 ⁻¹ 10 ⁻² 10 ⁻³ 10 ⁻⁴ 10 ⁻⁵	(1609°C) (1373°C) (1189°C) (1042°C) (922°C) (823°C)
Raio Atômico	$\bar{R}=10^{-10}$ m	1,58	
Raio Iônico	$\bar{R}=10^{-10}$ m	0,93 0,74	⁺² Sn Sn ⁺⁴ An
Resistividade Elétrica	$\mu \Omega \cdot \text{cm}$	300 11 15,5 20,0 45,0 51,5	Sn Cinza (0°C) Sn Branco (11°C) Sn Branco (100°C) Sn Branco (200°C) P.E. Líquido.

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR	OBSERVAÇÃO
Supercondução (Temperatura de Transição)	K	3,73	Sn Branco
Temperatura de Transformação	$^{\circ}\text{C}$	13,2	Sn Branco \leftrightarrow Sn Cinza
Tensão Superficial	$\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$685\cdot 10^{-5}$	(215 $^{\circ}\text{C}$)
Valência		+ 2, +4	