

Purificação do Estanho Comercial pelo Processo de Fusão Zonal

PAULO ROBERTO MEI(1)
TREVOR WILLIAM CLYNE(2)
MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO(3)

É apresentado um estudo sobre a purificação do estanho de pureza comercial por aquecimento prolongado em alto vácuo, com bombeamento contínuo e por fusão zonal. A análise quantitativa por espectroscopia de emissão revelou um total de impurezas de 150 ppm possibilitando avaliar o coeficiente de distribuição das impurezas. A análise macro e micrográfica do ligante obtido revelou uma estrutura monocristalina em sua região central e estruturas subcelulares e celulares nas extremidades.

1. INTRODUÇÃO

Os metais ultra puros (pureza química entre 99,99 e 99,9999%) apresentam uma gama bastante variada de aplicações na indústria eletrônica: fios capilares para interligação de componentes eletrônicos; dopagem de semicondutores; Filamentos emissores de elétrons; fabricação de compostos semicondutores; fabricação de intermetálicos supercondutores; ligas para fabricação de contatos e termopares; etc.

Embora esses materiais tenham um consumo cada vez maior no Brasil não são aqui produzidos, sendo importados a custos elevadíssimos. Um dos exemplos disso é o estanho, metal com várias aplicações no campo da eletrônica. Produção no País com uma pureza comercial (~ 99,9%, ou 1000 ppm de impurezas) tem um custo de US\$ 20/kg, sendo importado a US\$ 800/kg no estado monocristalino com pureza de 99,9995% (5 ppm de impurezas).

Ao lado de sua importância econômica, a produção de metais ultra puros envolve processos com alta densidade tecnológica, controlados por um pequeno grupo de países desenvolvidos, o que lhes permite um controle estrito de fornecimento, condicionado aos seus interesses econômicos e/ou estratégicos(1).

2. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO

Os metais com pureza comercial são, em geral, purificados primeiramente por fusão a vácuo. Esse processo consiste no aquecimento prolongado do metal líquido em alto vácuo, com bombeamento contínuo, provocando a retirada de suas impurezas mais voláteis e fazendo com que o grau de pureza passe de 98-99,5% a 99,7-99,9995%, dependendo do material e das impurezas(2).

O metal obtido é então purificado por um processo de caráter metalúrgico denominado solidificação fracionada, mais conhecido como fusão zonal, o qual visa elevar sua pureza para 99,99-99,9999%(3,4). Neste processo uma pequena zona fundida é produzida no metal por meio de uma fonte de aquecimento. Essa pequena zona líquida desloca-se

de uma extremidade a outra do lingote, sob velocidade suficientemente baixa, para manter uma interface plana de solidificação (5 a 50 mm/h). Isto é repetido várias vezes e no mesmo sentido, como ilustra a figura 1. Esse processo provoca a segregação de impurezas com $K < 1$ (K = coeficiente de distribuição de soluto) para o final do lingote e as de $K > 1$ para o início deste.

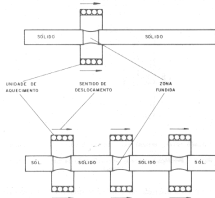


Fig. 1 - Esquema básico de um processo de purificação por fusão zonal com: a) uma fonte de aquecimento, e b) três fontes de aquecimento.

Os sistemas operacionais principais para a purificação por fusão zonal são o horizontal com cadinho e o vertical sem cadinho (zona flutuante). No sistema horizontal o metal colocado dentro de um cadinho (geralmente de quartzo, grafita, alumina ou pyrex) é alojado dentro de um tubo de quartzo, onde se injeta um fluxo de gás inerte, para impedir a oxidação do metal (Fig. 2).

Uma variante deste processo é aplicada em metais de baixo ponto de fusão ($< 4000^{\circ}\text{C}$); consiste em se encapsular a vácuo o metal num tubo de pyrex. Para metais que apresentam grande reatividade com o cadinho ou alto ponto de fusão, como o tântalo (P.F. = 2996°C), utiliza-se o sistema de zona flutuante, onde o metal é preso apenas pelas extremidades, não tendo contato na forma líquida com nenhum outro material. Esse sistema, por ser de construção

Contribuição Técnica nº 1547, Apresentada ao XXXIV Congresso Anual da ABM, Porto Alegre RS; julho de 1979.

(1) Membro da ABM, Engenheiro Mecânico, Pesquisador do Projeto UNICAMP/TELEBRAS/MEC, Campinas SP.

(2) Membro da ABM, Doutor em Ciência dos Materiais; Professor e Pesquisador da Faculdade de Engenharia de UNICAMP, Campinas SP.

(3) Membro da ABM, Doutor em Engenharia; Professor, Pesquisador e Diretor da Faculdade de Engenharia da UNICAMP, Campinas SP.

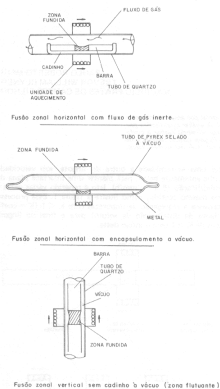


Fig. 2 - Principais sistemas de purificação de metais por fusão zonal.

mais difícil e onerosa, só é aplicado quando o método horizontal não é viável.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O metal utilizado em nossas experiências foi o estanho, por ser um material produzido no Brasil com pureza comercial e devido às suas crescentes aplicações no campo da eletrônica e da supercondutção. Esse estanho é produzido pela CESBRA - Companhia Estanifera Brasileira, sendo o tipo eletrolítico A-A com pureza sólida de 99,935% (~ 650 ppm de impurezas).

Primeiramente procedeu-se a purificação por aquecimento a vácuo, onde um lingote de 150 g foi colocado num cadinho de quartzo e aquecido a 900°C e $1,33 \cdot 10^{-3}$ N.m⁻² (10^{-3} torr) por 10 h.

Em seguida esse lingote foi encapsulado a vácuo ($0,133$ N.m⁻² = 10^{-3} torr), em tubo de pyrex com 20 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. Foram realizadas 20 passadas de fusão zonal com velocidade de 10 mm/h e tamanho de zona de 4 cm, em forno horizontal com aquecimento por resistor elétrico.

O lingote final foi atacado com HCl concentrado (37%), fotografado, sendo depois serrado em fatias alternadas de 3 e 30 mm. As primeiras amostras destinavam-se à micrografia e foram polidas eletroliticamente. Este polimento é o mais indicado por que não contamina a amostra, não deforma a superfície e não produz recristalização.

As amostras maiores foram fundidas em vácuo de $1,33 \cdot 10^{-3}$ N.m⁻² (10^{-3} torr) em molde de pyrex (Fig. 3), para fabricação das barras com o diâmetro necessário para análise por espectroscopia de emissão. Também foi tentada a preparação por extrusão, porém este método provocou uma contaminação nas amostras pelo ferro da matriz. O molde de pyrex é aplicável a materiais de baixo ponto de fusão, como o estanho (P.F. = 232°C), pois deforma acima de 300°C e sob vácuo.

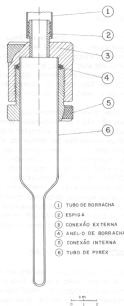


Fig. 3 - Montagem utilizada para obtenção de amostras de estanho por fusão a vácuo.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Na figura 4 observa-se o perfil de concentração das impurezas ao longo do lingote de estanho. A quantidade de impurezas do estanho inicial é representada pela linha "original" e a do estanho depois da purificação a vácuo, pela linha "fundido a vácuo". Como a análise por espectroscopia só conseguiu analisar impurezas com concentração maior do que 10 ppm (exceto para As > 50 ppm), abaixo desses valores utilizaram-se critérios semi-quantitativos (< 10 ppm) e traços (<< 10 ppm). A sigla N.D. significa não detectado.

A macro e a microestrutura do lingote são mostradas na figura 5, com aumento de 1,1; 50 e 100 X, respectivamente.

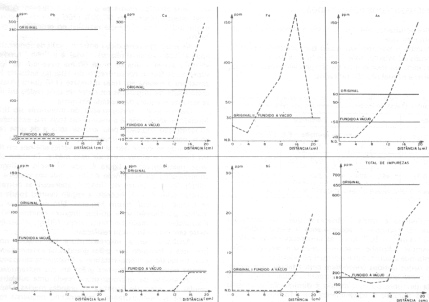


Fig. 4 - Resultados de análise por espectroscopia de emissão de amostras de estanho purificado por aquecimento a vácuo e fusão zonal.

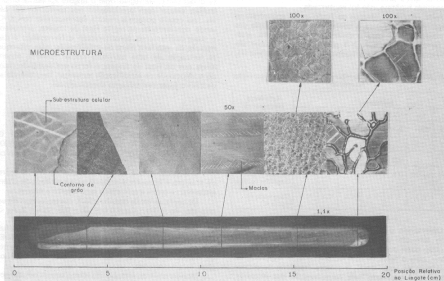


Fig. 5 - Micro e micrografia de um lingote de estanho purificado por fusão zonal.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pelos resultados obtidos na fusão a vácuo (Fig. 4), pode-se observar que:

- Chumbo e bismuto são fases que completamente retirados do estanho após 10 h de fusão a vácuo.
- Arsênio, antimônio e cobre são parcialmente retirados.
- Ferro e níquel não são retirados.

TABELA I — Ponto de ebulição das impurezas encontradas no estanho. O arsênio foi tabelado separado por falta de dados.

Pressão $N.m^{-2} \cdot 10^{-2}$ (torr)	Elementos						
	Ponto de ebulição — P.E. (°C)						
	Sb	Bi	Pb	Sn	Cu	Fe	Ni
$1,33 \cdot 10^{-4}$	525	536	548	922	1035	1195	1257
$0,13 \cdot 10^{-2}$	466	474	483	823	946	1094	1157

Obs.: As = 372°C (sublimação) a $1,33 \cdot 10^2$ N.m⁻² (11 torr)

Analisando a tabela I observa-se que, nas condições em que foi realizado o aquecimento a vácuo (900°C e $1,33 \cdot 10^{-2}$ N.m⁻² = 10^{-4} torr), as impurezas como antimônio, bismuto, chumbo e arsênio deveriam ser arrastadas, enquanto que o cobre, ferro e níquel não deveriam.

Os dados obtidos concordam com a tabela, com excesso do cobre que foi retirado durante o aquecimento. Essa retirada de cobre ocorreu devido à diminuição da pressão do forno durante o aquecimento e/ou formação de um composto de cobre com ponto de ebulição mais baixo do que este. A primeira hipótese é razoável, pois notou-se que as paredes do forno ficaram estanhadas após o tratamento, indicando que a pressão foi menor do que 10^{-4} torr. Quanto à segunda hipótese, não foi confirmada.

Pelos resultados obtidos na fusão zonal encontram-se os seguintes valores para o coeficiente de distribuição das impurezas: $K < 1$ para o chumbo, cobre, bismuto, arsênio, ferro e níquel, e $K > 1$ para o antimônio, que são coincidentes com os encontrados na literatura (Tabela II).

TABELA II — Coeficiente de distribuição das impurezas encontradas no estanho.

Elementos							Referência bibliográfica
Pb	Cu	Bi	Sb	As	Fe	Ni	
0,08	0,01	0,25	3	<1	<1	~ 0,1	(5)
<1	<1	0,5	1,5		<1		(6)
							(7)
0,07	0,009	0,5	1,2				Calculado pelo diagrama de fase
<1	<1	<1	>1	<1	<1	<1	Observado na figura 4

Observando o gráfico do ferro nota-se que este elemento tem um comportamento anômalo, pois sua concentração passa por máximos e mínimos que não deveriam ocorrer, pois o perfil de distribuição de uma impureza, independente do valor de K_0 , é sempre crescente ou decrescente. Isso é explicado pela contaminação das amostras, durante o corte com serra de ferro ou durante a análise. Um meio de evitar esse problema seria cortar as amostras

com uma serra de diamante ou por eletroerosão. A pureza final chega próximo de 99,99% (100 ppm de impurezas) o que indica uma eficiência razoável no processo de purificação.

As áreas compreendidas entre o perfil de concentração após a fusão zonal (linha tracejada) e a linha "fundido a vácuo", acima e abaixo desta última deveriam ser iguais, supondo-se que a concentração do estanho antes da fusão zonal era a mesma em todo o lingote (180 ppm). Assim, a quantidade de impurezas retiradas de uma região do lingote seria igual àquela depositada em outra.

Ocorre que a concentração de impurezas do lingote fundido a vácuo não é a mesma em toda sua extensão e a concentração indicada pela análise seria a de uma região com concentração de impurezas abaixo da média. Uma maneira de se evitar isso seria fazer várias análises em lingotes fundidos a vácuo e extrair uma média. Também observou-se, pelas curvas da figura 4, que no início do lingote a concentração de antimônio é alta, e, quando começa a diminuir (para o centro do lingote), aparecem as zonas impurezas com $K < 1$, ficando a região central (onde ocorre a maior pureza) muito pequena. Um meio de se obter melhor purificação seria utilizar lingotes maiores (80 cm) e aquecê-los a vácuo por mais tempo (30 h). Experiências neste sentido estão sendo realizadas.

Analisando-se a microestrutura do lingote nota-se que este é formado por grãos grandes na extremidade inicial, tornando-se monocristalino e finalmente apresentando grande número de pequenos grãos em sua extremidade final. A análise da microestrutura revela uma subestrutura celular no início do lingote com grandes maclas. Depois a estrutura é monocristalina apresentando pequenas maclas em grande quantidade. Estas são favorecidas pela estrutura de baixa simetria do estanho (tetragonal de corpo centrado) e pelas tensões introduzidas na amostra durante o seu corte. Na região final o lingote apresenta uma estrutura celular com precipitados nos contornos das células. Isso ocorre porque a maioria das impurezas tem $K < 1$, sendo concentradas na região final do lingote, provocando o super-resfriamento constitucional e fornecendo a degeneração da interface plana de solidificação, com subsequente formação de uma estrutura celular. Deve-se observar ainda que no final do lingote o forno era desligado, fazendo a velocidade de solidificação aumentar, favorecendo ainda mais o super-resfriamento constitucional.

6. CONCLUSÕES

A quantidade de impurezas sólidas baixou de 650 para 180 ppm após 10 h de aquecimento a vácuo, a 900°C e $1,33 \cdot 10^{-2}$ N.m⁻² (10^{-4} torr) num lingote de estanho com 150 g.

O aquecimento a vácuo é bastante eficiente na retirada de chumbo e bismuto; é razoável para a retirada de arsênio, antimônio e cobre e sem efeito para o ferro e níquel.

Os coeficientes de distribuição K das impurezas do estanho são: Pb = 0,07; Cu = 0,009; Bi = 0,5; Sb = 1,2; As < 1; Fe < 1, e Ni < 1.

A quantidade mínima de impurezas sólidas após fusão zonal foi de 150 ppm e ocorreu no centro do lingote. Esta quantidade deve corresponder aproximadamente ao total de impurezas, visto que durante o aquecimento a vácuo os gases foram retirados.

Monocristais de estanho são muito suscetíveis a maclas, com facilidade para inrustação de impurezas, devendo ser cortados por eletroerosão e polidos eletricamente.

A preparação de amostras para espectroscopia de emissão apresentou melhores resultados com fusão a vácuo em moldes de pyrex do que por extrusão.

Agradecimentos

O presente trabalho contou com o suporte financeiro da TELEBRÁS - Telecomunicações Brasileiras S.A., através do Projeto MCE - Materiais de Graú Eletrônico, que está sendo desenvolvido na Faculdade de Engenharia da UNICAMP.

BIBLIOGRAFIA

1. PRATES, M. - Dados e idéias; 3 (6): 24-32; jun/jul.; 1978.

2. Materials Research Corporation - Advanced materials; Nova York; out.; 1969.
3. PFANN, W.G. - Zone melting; 2ª ed.; Nova York; John Wiley; 1966.
4. WILCOX, W.R.; & ZIEF, M. - Fractional solidification; v. 1; Nova York; Marcel Dekker; 1967.
5. ALEKSANDROV, B.N.; & UDVOIKOV, V.J. - Izv. Akad. Nauk, SSSR; Metal, (4): 75-8; 1971.
6. TANENBAUM, M.; GOSS, A.J.; & PFANN, W.G. - Trans. AIME, p. 762-3, jun., 1954.
7. WEINBERG, F. - Trans. AIME, 227: 231-38; fev.; 1963.
8. HANSEN, M. - Constitution of binary alloys; 2ª ed.; Nova York; McGraw Hill; 1958.

DEBATE

ARNO MÜLLER⁽¹⁾ - Há possibilidades deste trabalho se ampliar no futuro?

PAULO ROBERTO MEI - As pesquisas estão sendo financiadas pela TELEBRÁS e o contrato termina no fim de 1979. Esperamos que o projeto tenha continuidade, sendo todo o esforço destes três anos seria perdido.

A. MÜLLER - Foi feito algum estudo sobre a energia gasta durante o processo?

P.R. MEI - Não. Nesta primeira fase do projeto foi experimentada apenas a viabilidade tecnológica. Agora que conseguimos desenvolver a faremos um estudo econômico para sua implantação industrial.

A. MÜLLER - O processo van Arkel, nesse caso, não é utilizado?

P.R. MEI - Não, para produzirmos metais com alta pureza o método mais indicado é o de "fusão zonal".

A. MÜLLER - Para diminuir a contaminação durante o zone do lingote de estanho, não seria melhor usar uma face bem afiada da zona de lerra?

P.R. MEI - Não conseguimos cortar com faca porque o lingote era muito grosso. O que se fazia depois de serrar uma régua, era facá-la no torno, para retirar o ferro proveniente da serra.

IDUVIRGES LOURDES MÜLLER⁽¹⁾ - Durante a fusão zonal houve controle no tamanho da zona líquida?

P.R. MEI - Sim. Desenvolvemos um controlador automático de tamanho de zona que utiliza os sinais emitidos por termopares

colocados nas extremidades do cadinho e no resistor de aquecimento do forno.

EDUARDO BARCHESI⁽²⁾ - Na figura 4, o bismuto errado do para o final do lingote não deveria ser igual ao retirado de seu início? Porque isso não aparece ilustrado?

P.R. MEI - Sim. Ocorre que para concentrações menores do que 10 ppm o aparelho de espectroscopia de emissão não tem sensibilidade quantitativa e por isso os resultados apresentam discrepâncias deste tipo.

I.L. MÜLLER - Era de se esperar que o cobre fosse retirado no aquecimento a vácuo?

P.R. MEI - Não, neste forno não há controle de pressão e esta alcança valores menores do que o previsto (10^{-4} torr), provocando a saída do cobre e também do estanho, o que em parte foi bom para a purificação.

I.L. MÜLLER - Durante o encapsulamento do estanho para a fusão zonal, não há saída apreciável de impurezas?

P.R. MEI - Não, pois o encapsulamento é feito a trio a 10^2 torr e a purificação anterior à fusão zonal, a 900°C , 10^4 torr, por 10 h. Portanto, a saída de impurezas durante o encapsulamento não é significativa.

- (1) Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico e Doutor; UFRGS/PPGEMM, Porto Alegre RS.
- (2) Membro da ABM, Engenheira Elettricista e Doutora; UFRGS; Porto Alegre RS.
- (3) Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico; Escola Politécnica da USP; São Paulo SP.

Físico-Química Metalúrgica

Autores: Dr. Eng^o Álvaro Lúcio e Eng^o Ferdinando Luiz Cavallante.

- Primeiro e segundo princípios da termodinâmica. Aplicações.
- Termodinâmica de sistemas abertos e de fases gasosas ideais.
- Equilíbrio de fases gasosas, de misturas gasosas complexas e de fases condensadas.

Preço: Cr\$ 350,00

Para sócios da ABM: Cr\$ 220,00

Pedidos com cheque para: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS
Caixa Postal 22.161 - 01311 São Paulo SP

Controle Químico em Siderurgia

Nova Publicação

Um ano após a realização do 19 Simpósio de Controle Químico em Siderurgia, ocorrido em março de 79 em Serra Negra, a COEMA preparou um segundo encontro: em Guarujá SP, entre 25 e 28 do mês passado.

Na oportunidade foi editado e distribuído aos participantes o volume **Controle Químico em Siderurgia**, com 189 páginas e contendo as seguintes contribuições técnicas apresentadas ao evento:

- Análise de síter e minério de ferro por espectrofotometria de absorção atômica.
- Determinação de molibdênio em aço por espectrofotometria de absorção atômica, pelo método de correção de matriz.
- Determinação do teor de cinzas e sua composição química em carvões e coque por espectrofotometria de absorção atômica.
- Determinação espectrofotométrica de boro em aços pelo método da diantrimidá.
- Desenvolvimento de um método para análise de ferro titânio pela técnica de pérolas por fluorescência de Raio X.
- Análise de ferro manganês e ferro silício-manganês utilizando-se o processo de briquetagem direta.
- Determinação teórica do coeficiente de efeito matriz em minério de ferro.
- Determinação volumétrica de vanádio em aços.
- Confiabilidade metrológica.
- Determinação do teor de naftaleno de óleo "Solvay" por espectrofotometria no infra-vermelho.
- Experiência com a coquilha de sucção para a determinação do hidrogênio no aço líquido.
- Análise de antraceno, fenantraceno e carbazol no antraceno bruto por espectrofotometria no infra-vermelho.
- Determinação volumétrica de nitrogênio em aços.
- Determinação rápida e com precisão do teor de enxofre em combustíveis sólidos e líquidos.

A publicação pode ser adquirida na sede da Associação e nas regionais pelo preço de Cr\$ 500,00. Para os sócios da ABM o preço é de Cr\$ 350,00.

Siderurgia Brasileira e Matérias-Primas

Volume com mais de 500 páginas contendo 27 contribuições apresentadas ao simpósio de Salvador BA, englobando os seguintes tópicos:

- Siderurgia a Carvão Vegetal - a empresa; a usina de grande porte; reforestamento e aproveitamento de finos
- Carvão para Siderurgia - carvão brasileiro; importação de carvão; coque moldado e preparação de carvão
- Fabricação de Coque - resfriamento a seco; deposição de carbono; repeneiramento de coque fino e absorção de óleos leves
- Sinterização - resfriamento sobre esteira e na máquina de sinterização; microestrutura dos sínteres e sínter auto-fundente
- Altos-Fornos - redutores; recuperadores de energia; canais de corrida e reforma da estrutura
- Matérias-Primas - carvão-vapor; redução do consumo de coque; uso de sucata e ferro-esponja e minério de manganês

Preço: Cr\$ 500,00

Para sócios da ABM: Cr\$ 350,00

Pedidos com cheque para: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS
Caixa Postal 22.161 - 01311 SÃO PAULO SP