

1. O equipamento utilizado neste trabalho satisfaz as exigências da caracterização do zircaloy-4 para a extração de gases.
2. A análise quantitativa do hidrogênio e oxigênio ocultos no zircaloy-4, para ambos os lotes, estão abaixo do limite máximo estabelecido pela ASTM.
3. A análise quantitativa do nitrogênio oculto do zircaloy para ambos os lotes, está ainda do limite máximo estabelecido pela ASTM.
4. Os dois lotes de zircaloy apresentam características similares no que diz respeito a caracterização dos gases ocultos no material.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a colaboração do Dr. S.S.Iyer, S.C.Mouza e S.Galego.

BIBLIOGRAFIA

1. J.G.Van Raaphorst, A.Kout; *J.Anal.Chem.* (jul.1978) v 291 (4) p.324.
2. B.G.Parfenov, V.V.Gerasimov, G.J.Venedictova; "Corrosion Zirconium and Zirconium Alloys" Israel Program for Scientific Translation, 1969.
3. A.G.Weindiger; "Status of Process and Product Control in Zircaloy Technology for Nuclear Fuel Application" In: IAEA Quantity in Nuclear Fuel Technology: Regional Seminar, Buenos Aires, Nov. 19-22, 1979.
4. American Society for Testing and Materials; "Corrosion of Zirconium Alloys" ASTM Special Technical Publication n° 368.
5. C.E.Ellis; *The Metallurgical Society of CIM. Annual Volume 1978.*
6. I.M.Sato, K.Imakura, V.L.R.Salvador; IPEN-Pub. -18-1981.

PURIFICAÇÃO DE ESTANHO POR AQUECIMENTO PROLONGADO EM VÁCUO

Paulo R. Mei e Maurício P. de Campos Filho
 Depto. de Engenharia Mecânica, UNICAMP
 C.P. 1179, Campinas - SP.

Foi realizado um estudo sobre a quantidade de impurezas retiradas do estanho por aquecimento a 900°C e 10⁻⁵ torr, por vários períodos de tempos, utilizando espectroscopia de emissão por faísca para tal caracterização. A quantidade total de impurezas sólidas abaixo de 650 para 180 ppm após 20 horas de aquecimento, mostrando que o método é bastante eficiente para a purificação de metais.

Estanho, Desgasificação, Purificação

1 - INTRODUÇÃO

Os metais de grau eletrônico (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, metalização dos circuitos integrados, fabricação de filmes finos, fabricação e dopagem dos compostos semicondutores, ligas especiais para fabricação de contactos elétricos e termopares, etc (1). Embora esses materiais tenham um consumo cada vez maior no Brasil, não são aqui produzidos, sendo importados a custos elevadíssimos. Vejamos o exemplo do alumínio, um metal com várias aplicações na indústria eletrônica; produzido no país com uma pureza comercial de 99,58 em um custo de US\$ 3 /Kg, porém é importado no estado policristalino com pureza de 99,999% a US\$ 1000 /Kg (2).

Os metais com pureza comercial são purificados em duas

etapas: aquecimento a vácuo e fusão zonal. Na primeira o metal é colocado em um cadinho e aquecido num forno a vácuo por um grande período de tempo, retirando-se os gases e impurezas voláteis mais voláteis. Depois o metal é submetido a fusão zonal (3,4) para a retirada das impurezas restantes.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O forno a vácuo utilizado nestes experiências foi construído em nossos laboratórios e é apresentado na figura 1, possuindo as seguintes características:

Dímetro interno do tubo de quartzo (mm)	30
Comprimento útil de aquecimento (mm)	600
Temperatura máxima de trabalho (°C)	1000
Vácuo { torr (mmHg)	10^{-4} a 10^{-5}
{ Pascal (N/m ²)	$1,33 \cdot 10^{-2}$ a $1,33 \cdot 10^{-3}$

O metal utilizado nas experiências foi o estanho eletrolítico grau A-A, produzido pela CEBRRA (Companhia Estanho e Brasileira-R.J.), cuja análise química é encontrada na tabela 1.

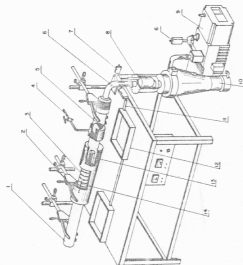
TABELA 1 - Composição química do estanho utilizado

ELEMENTOS (PORCENTAGEM EM PESO)							
Sb	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Co, Cd, Ag
99,935	0,028	0,003	0,013	0,011	0,006	0,003	traços
							<0,001

Lingotes com 150g foram colocados em cadinhos de quartzo, com 20 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, e aquecidos a 900°C e 10^{-5} torr ($1,33 \cdot 10^{-2}$ N/m²). Os tempos de manutenção dos lingotes no forno foram de 1,5, 10, 15 e 20 horas e a finalidade da experiência era de se medir a quantidade de impurezas retiradas ao longo do tempo.

- 11 TENSÃO (e fonte de alimentação)
- 12 LIGANDO COM ESTANHO
- 13 COLUTOR DA ÁGUA DE REFRIGERAÇÃO
- 14 BOMBA DE VÁCUO DE REFRIGERAÇÃO
- 15 BOMBA DE VÁCUO DE REFRIGERAÇÃO
- 16 BOMBA VACUÍCA
- 17 ARMADILHA DE SUPORTE DO LINGOTO
- 18 TUBO DE QUARTZO
- 19 SEÇÃO TÉRMICA
- 20 SEÇÃO TÉRMICA
- 21 CONDENSADOR DE PARTÍCULAS SÓLIDAS
- 22 RESISTOR CONTROLADOR DE ÁGUA
- 23 TUBO REFRATÓRIO (LIGAMENTO)
- 24 TUBO REFRATÓRIO
- 1 TUBO DE QUARTZO

Fig. 1. FORNO PARA FUSÃO A VÁCUO



Nestas experiências houve 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 (1).

Das lingotas produzidas foram retiradas amostras que depois de embutidas a frio e polidas eletroliticamente foram utilizadas para medidas de microdureza Vickers (5). Foram também retiradas amostras para a produção de barras a serem analisadas por taxa de resistividade elétrica ($4,2 \times 10^{-3}$) (6) e por espectroscopia de emissão por faísca (exceto o ferro, analisado por espectrometria de absorção de chama) (1).

3 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pela tabela II notamos que alguns elementos como; Au, Cd, Sb, Bi, Pb e Ag deveriam ser retirados do estanho durante o aquecimento a 900°C e $1,33 \cdot 10^{-3}$ N.m⁻² (10^{-5} torr), enquanto que outros como; Cu, Fe, Ni e Co deveriam permanecer. Também deveria ocorrer a evaporação de estanho, o que depois foi comprovado experimentalmente.

TABELA II - Ponto de ebulição das impurezas encontradas no estanho. (As foi tabelado separadamente por faixa de dados). (7)

PRESSÃO	torr	ELEMENTOS									
		PONTO DE EBULIÇÃO - P.E. ($^{\circ}\text{C}$)									
N.m ⁻² · 10 ⁻²		Cd	Sb	Bi	Pb	Ag	Sn	Cu	Fe	Ni	Co
1,33	10^{-4}	180	525	536	548	848	922	1035	1195	1257	1362
0,13	10^{-5}	148	466	474	483	767	823	946	1094	1157	1249

As = 817°C a $1,33 \cdot 10^5$ N.m⁻² (1 torr)

Analisando-se os resultados experimentais (figura 2) observa-se que:

(a) O Pb foi quase que totalmente retirado após 5 horas de

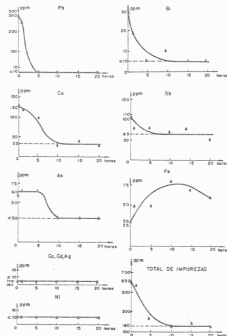


Fig. 2 - Purificação do Estanho por Aquecimento em Vácuo

- aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual < 10 ppm.
- (b) Depois de 10 horas do aquecimento quase todo Bi foi retirado, permanecendo com a taxa residual < 10 ppm.
- (c) O Cu, ao contrário do esperado, foi parcialmente retirado nas primeiras 10 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 35 ppm. Isto se deveu provavelmente a um abaixamento da pressão dentro do forno ($\sim 10^{-3}$ torr), já que esta não era controlada.
- (d) O Sb foi bastante retirado nas primeiras 7 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 65 ppm.
- (e) O As foi bastante retirado nas primeiras 10 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 50 ppm.
- (f) O Fe apresentou um 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. 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 depois 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 fornecia resultados quantitativos para impurezas com concentração > 10 ppm (exceto As, > 50 ppm), algumas análises indicaram uma taxa residual fixa quando na realidade esta era decrescente. Isto aconteceu com o Pb, Bi, As, Co, Cd, Ag e Ni.
- (i) Também como o aparelho possuía uma resolução entre 5 ppm e 10 ppm, os valores intermediários entre, por exemplo, 40 e 50 ppm não eram possíveis de serem resolvidos. Se a concentração da impureza variava pouco (menos que 10 ppm) de uma medida para a outra, a análise indicava

o mesmo resultado. Isto ocorreu com o Cu, Sb e As.

Analisando agora o total de impurezas nota-se que a retirada destas é bem acentuada: nas primeiras 10 horas de aquecimento, permanecendo depois com uma taxa residual de 180 ppm. Porém como já foi observado, esta curva deveria continuar a decrescer depois das 10 horas e, se não o faz, é devido a falta de sensibilidade do aparelho de análise.

Na tabela III observam-se a eficiência da retirada de impurezas do estanho pelo aquecimento a vácuo. Elementos como o Fe, Ni, Ag, Co e Cd não foram colocados pelas razões já explicadas. A eficiência do processo de purificação foi de 77%, sendo que o chumbo foi o elemento mais retirado.

TABELA III - Eficiência na retirada de impurezas do estanho por aquecimento a vácuo.

	ELEMENTO					TOTAL (1)
	Pb	Bi	Cu	Sb	As	
CONCENTRAÇÃO (ppm)						
Inicial	280	30	130	110	60	610
Depois de 10h.	5 ⁽²⁾	5	35	65	25	135
Eficiência (%) ⁽²⁾	98	83	73	40	58	77

(1) Total refere-se à soma dos elementos da tabela e não os da Figura 2.

$$(2) \eta = \left[\frac{\text{conc. inicial} - \text{conc. depois de 10h. de aquec.}}{\text{conc. inicial}} \right] \cdot 100$$

(3) $< 10 = 5$ e $< 50 = 25$ para efeito de cálculo.

4 - CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos podemos concluir que:

- (a) Para se evitar a quebra do cadinho de quartzo durante a retirada do estanho solidificado deve-se aplicar no mesmo um jateamento com arcoia seguido de um polimento químico.
- (b) A eficiência na retirada das impurezas do estanho em tratamento submetido a um aquecimento a 900°C e 10^{-5} torr, por 10 horas foi de; Pb=98%, Bi=83%, Cu=73%, As=58% , Sb=40% e total = 77%. Essa eficiência é definida como
- $$= \left[\frac{\text{conc. inicial} - \text{conc. depois de 10 horas de aquec.}}{\text{conc. inicial}} \right] \cdot 100$$

e, os dados foram fornecidos por análise espectroscópica de emissão por faísca. Esses resultados exprimem a grande eficiência deste método para a purificação de metais.

- (c) A espectroscopia de emissão por faísca é um método sensível para caracterização de impurezas no estanho com concentração maior que 10 ppm (exceto As, > 50 ppm) e tem uma resolução em torno de 10 ppm. Para concentrações menores que 10 ppm a análise deveria ser feita por plasma (resolução de 0,1 ppm) ou espectroscopia de massa (resolução de 1 ppb), porém devido a falta de equipamentos e/ou padrões puros no país, estas análises são extremamente difíceis de serem realizadas, quando não impossíveis.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho contou com o suporte financeiro da TELBRÁS - Telecomunicações Brasileiras S.A. através do Projeto MDE - Materiais de Grau Eletrônico, que está sendo desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica de UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MEI, P.R. - Tese de Mestrado - Depto. de Engenharia Mecânica - UNICAMP, 1979
- (2) MATERIALS RESEARCH CORPORATION - Materials for research, 2 ed., New York, 1979
- (3) PFANN, W.G. - "Zone Melting", 2 ed., New York, John Wiley, 1966
- (4) MEI, P.R.; CLINE, T.W.; FRATES, M. - "Purificação do estanho comercial pelo processo de fusão zonal". 34º Congresso Anual da ABM/Comissão Técnica de "Metais não ferrosos". Porto Alegre, 1979
- (5) MEI, P.R.; CLINE, T.W.; FRATES, M. - "Utilização de medidas de microdureza para caracterização do estanho de alta pureza". 1ª Conferência Regional Sobre Ensayos No Destructivos - CNEA - Buenos Aires, 1979
- (6) MEI, P.R.; FRATES, M. - "Utilização de medidas de resistividade elétrica para a caracterização de metais de alta pureza" - 5º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica - Campinas, 1979
- (7) HANDBOOK of Chemistry and Physics. 58 ed., Ohio, CRC Press, 1977, p. G-182