

Projeto MGE - Materiais de Grau Elet-ônico, que está sendo desenvolvido na Faculdade de Engenharia da UNICAMP.

Bibliografia

- [1] MEADEN, G.T. - Electrical resistance of metals. N.Y., Plenum Press, 1965.
- [2] MOTT, N.F. & JONES, H. - The theory of the properties of metals and alloys. N.Y., Dover, 1968.
- [3] SCURLOCK, R.G. - Low temperature behaviour of solids, an introduction - London, Routledge and Kegan Paul, _____
- [4] SMART Jr, J.S. & SMITH, A.A. - J. Trans. AIME, 147:48, 1942.
- [5] MEI, P.R., CLYNE, T.W., PRATES, M. "Utilização de medidas de microdureza para caracterização do estanho de alta pureza" - In: 1ª Conferencia Regional sobre Ensaio Não-Destrutivos/CNEA - Buenos Aires, 1979.
- [6] PFANN, W.G. - Zone Melting. 2 ed., N.Y., Wiley, 1960.
- [7] MEI, P.R., CLYNE, T.W., PRATES, M. "Purificação do estanho comercial pelo processo de fusão zonal" In: XXXIV Congresso Anual da ABM/Comissão Técnica "Metais Não Ferrosos". Porto Alegre, 1979.



COBEM 79
V CONGRESSO BRASILEIRO DE
ENGENHARIA MECANICA
CAMPINAS, 12-13-14 e 15 DEZEMBRO 1979

PROCEEDINGS

TRABALHO TECNOLÓGICO N.º BT-13
RESEARCH PAPER

P.P. 262-272

UTILIZAÇÃO DE MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA PARA A CARACTERIZAÇÃO DE METAIS DE ALTA PUREZA

Paulo Roberto Mei

Eng.Mec., M.Sc., Pesquisador do Projeto MGE
TELEBRÁS-UNICAMP

Fac.Eng. UNICAMP - CAMPINAS - SP - BRASIL

Maurício Prates de Campos Filho

Dr.Eng., Coordenador do Projeto MGE-TELEBRÁS
Prof.Titular e Diretor da Fac.de Eng.UNICAMP

Fac.Eng.UNICAMP - CAMPINAS - SP - BRASIL

SUMÁRIO

Foi feito um estudo sobre a viabilidade de se utilizar medidas de taxa de resistividade elétrica ($\rho_{4,2}/\rho_{300}$) para caracterizar o nível global de impurezas em estanho ultra puro. Comparou-se os resultados da taxa $\rho_{4,2}/\rho_{300}$ com os de espectroscopia quantitativa de emissão por faísca em amostras de estanho purificadas por aquecimento a vácuo e fusão zonal horizontal, obtendo-se uma correlação satisfatória entre eles. O método é simples, fornece uma rápida indicação da quantidade global de impurezas, é não destrutivo e de alta sensibilidade.

SUMMARY

A study has been made of the practicability of using electrical resistivity ratio ($\rho_{4,2}/\rho_{300}$) to characterize the total impurity level of high purity tin. A comparison was made between $\rho_{4,2}/\rho_{300}$ and results from spark emission quantitative spectroscopy carried out on a series of specimens of tin purified by vacuum heating and zone melting, and a satisfactory correlation was obtained. The method is simple, gives a rapid indication of the total quantity of impurities, is non-destructive and has a high sensibility.

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 rede metálica. Se não houvessem perturbações nesta rede a condutividade seria infinita, porém na prática elas existem e impedem o fluxo eletrônico, o que é denominado resistividade elétrica [1,2,3].

A resistividade elétrica total (ρ) de um metal pode ser entendida como a soma de duas componentes; a proveniente das vibrações térmicas dos átomos na rede chamada de resistividade térmica (ρ_1), e a dependente de outros fatores - (defeitos estruturais, impurezas, radioatividade, etc), chamada de resistividade residual (ρ_0). Essa regra foi proposta por MATTHIESSEN, em 1860, e em geral é válida ($\rho = \rho_0 + \rho_1$).

Neste trabalho procurou-se medir o aumento da resistividade residual devido à presença de impurezas dissolvidas num metal. Para que isso seja possível não devem atuar outros fatores que contribuam para a resistividade residual, ou seja:

- a) Não deve ocorrer transformação magnética na amostra na temperatura de medida
- b) a amostra não deve estar sob pressão
- c) não deve conter isótopos radioativos
- d) não deve apresentar defeitos estruturais
- e) os átomos estranhos à rede devem estar dissolvidos formando solução sólida.

Como os itens a), b) e c) geralmente não ocorrem o problema situa-se em conseguir os outros dois. Para se eliminar os defeitos estruturais (ponto, linha ou superfície) deve-se preparar as amostras pelo mesmo processo para se padronizar a tensão introduzida e depois recozê-las por um grande período de tempo para se eliminar os defeitos estruturais, embora se saiba que nem todos os defeitos são eliminados pelo recozimento. A diferença de raio entre os átomos das impurezas e os da rede levam a distorções desta e conseqüentemente a um aumento de resistividade elétrica, porém se estes átomos se acumularem em certas regiões da amostra (contor -

nos de células, por exemplo) ou formarem segunda fase poderão provocar uma distorção na rede menor que a esperada e consequentemente a amostra apresentará uma menor resistividade elétrica. Isto foi observado por SMART e SMITH [4] em amostras de cobre.

Como é difícil obter a resistividade residual isolada, o que se faz é medir a resistividade total na temperatura ambiente $\rho_{(300K)}$ e na temperatura do hélio líquido $\rho_{(4,2K)}$. Para metais puros (com menos de 0,5% de impurezas) a resistividade térmica (ρ_i) na temperatura ambiente é muito maior que a resistividade residual (ρ_o), logo $\rho_{(300)} \approx \rho_i(300)$. Em temperaturas próximas à do zero absoluto ocorre o contrário ou seja $\rho_{(4,2)} \approx \rho_o(4,2)$. Como a resistividade total à temperatura ambiente de amostras puras é praticamente a mesma temos que:

$$\frac{\rho_{(4,2)}}{\rho_{(300)}} = \frac{\rho_o(4,2)}{\rho_i(300)} = \alpha \rho_o(4,2)$$

ou seja a taxa de resistividade ($\rho_{4,2}/\rho_{300}$) é proporcional à quantidade de impurezas formando solução sólida em um metal.

2. Preparação das Amostras

O metal utilizado no trabalho foi o estanho eletrolítico, grau A-A, produzido pela CESBRA (Companhia Estanífera Brasileira) e cuja composição é mostrada na tabela I.

Amostras com 150 g colocadas em cadinhos de quartzo foram aquecidas a 900°C e 10^{-4} torr (1 torr = 133 N/m^2) por vários períodos de tempo. Estas amostras foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia quantitativa de emissão por faísca, microdureza VICKERS [5] e taxa de resistividade elétrica ($\rho_{4,2}/\rho_{300}$). Esse tipo de material será denominado de "Estanho purificado por aquecimento a vácuo".

A seguir procedeu-se à purificação por fusão zonal horizontal [6] de um lingote de 150 g de estanho pré-purificado por aquecimento a vácuo (900°C , 10^{-4} torr, 10 horas).

Foram realizadas 20 passadas com tamanho de zona igual a 3 cm, velocidade de 1 cm/h, em um cadinho de pyrex selado a vácuo (10^{-2} torr). O lingote utilizado tinha a forma semicircular com diâmetro máximo de 2 cm e 20 cm de comprimento. Esse lingote foi caracterizado pelos métodos já descritos e também por microscopia ótica [7], e será designado de "Estanho purificado por fusão zonal".

Dos lingotes purificados foram retiradas amostras e colocadas num molde de pyrex (figura 1) onde se fazia vácuo (10^{-2} torr). Alcançado o vácuo o molde era introduzido num forno poço a 300°C (o ponto de fusão de estanho é de 232°C). Para a retirada das amostras o molde era quebrado sendo estas serradas nas regiões a e b da figura 1. A parte I era utilizada para medidas de espectroscopia e a II para a taxa $\rho_{4,2}/\rho_{300}$. As vantagens de se utilizar a fusão a vácuo em lugar da extrusão para a preparação das amostras são: não há contaminação, pequena deformação no material e dissolve as impurezas aglomeradas. Sua desvantagem é que só pode ser utilizada em materiais de baixo ponto de fusão ($< 400^\circ\text{C}$), pois acima desta temperatura, o molde de pyrex sob vácuo, se deforma (pode-se contornar isto utilizando um molde de quartzo, porém seu custo seria elevadíssimo).

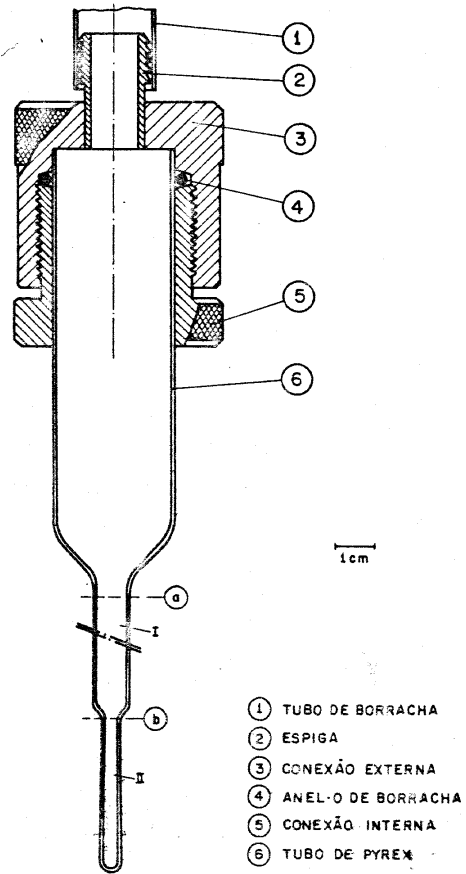
3. Técnica Experimental

Para se obter a taxa $\rho_{4,2}/\rho_{300}$ o que se mede na prática é a taxa de resistência $R_{4,2}/R_{300}$. Numa amostra com seção transversal A constante, aplica-se uma corrente (I) pelas suas extremidades e mede-se a queda de potencial (ΔV) entre dois pontos da amostra (l), conforme o ilustram as figuras 2 e 3.

Sendo $R = \frac{\Delta V}{I}$ e $\rho = \frac{RA}{l}$, obtemos

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

B-266



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

Fig. 1 - Montagem utilizada para obtenção de amostras de estanho por fusão a vácuo.

B-267

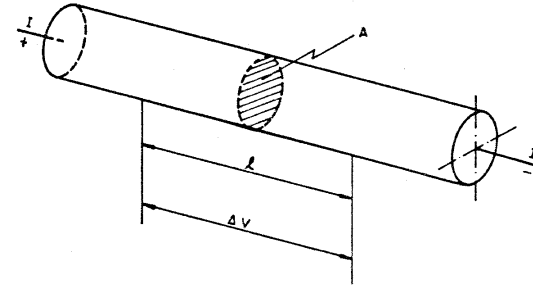


Fig. 2 - Formato da amostra utilizada para as medidas de resistividade.

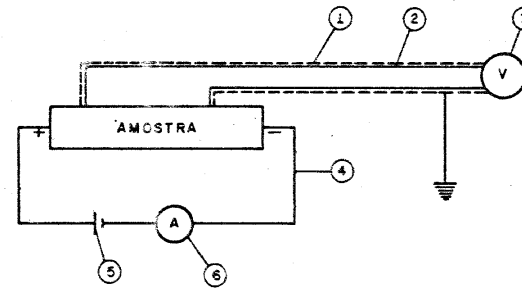


Fig. 3 - Amostra preparada para medida de resistividade.

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

Como

$$\left[\frac{A_{4,2} \cdot R_{300}}{A_{300} \cdot R_{4,2}} \right] = 1$$

(não é exatamente 1 devido à variação no coeficiente de expansão térmica), temos que:

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

Utilizando a mesma corrente elétrica nas medidas de resistividade à temperatura ambiente (300K) e nas do hélio líquido (4,2K) chega-se a:

$$\frac{\rho_{4,2}}{\rho_{300}} = \frac{\Delta V_{4,2}}{\Delta V_{300}}, \text{ ou seja a medida é independente -}$$

da geometria da amostra.

As amostras utilizadas eram cilíndricas com 2,5 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento e foram recozidas por 2 dias a 110°C para o alívio de tensões. Os fios de corrente e potencial eram cobre, isolados com esmalte, e diâmetro de 0,6 e 0,25 mm respectivamente, sendo soldados nas amostras com uma liga Sn60 Pb40. Aplicava-se uma corrente de 2 ampères - na amostra à temperatura ambiente e media-se a diferença de potencial com um nanovolímetro KEITHLEY-148. Depois introduzia-se a amostra num DEWAR com hélio líquido e media-se a nova diferença de potencial.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

As concentrações das impurezas analisadas para os vários tempos de aquecimento a vácuo são apresentadas na tabela I junto com os dados de taxa de resistividade elétrica. Com estes dados construiu-se o gráfico da figura 4. Observa-se que a análise quantitativa por espectroscopia de emissão por faísca indica uma saturação na quantidade de impurezas retiradas após 10 horas de aquecimento a vácuo e a taxa

de resistividade elétrica não indica essa saturação até 20 horas de aquecimento. Isto é devido ao fato de que abaixo de um certo valor (50 ppm para o As e 10 ppm para os outros elementos) a análise espectroscópica indica apenas o valor < 10 ou < 50, ou seja, se uma amostra contiver 20 ou 40ppm de As, o resultado da análise será o mesmo. É por isso que análise por espectroscopia indica uma saturação na retirada de impurezas com 10 horas de aquecimento, embora se saiba que as impurezas continuam ser retiradas com o aquecimento a vácuo, o que é mostrado pela taxa de resistividade elétrica, indicando ser neste caso um método de maior sensibilidade.

As concentrações de impurezas nas várias regiões do lingote de estanho purificado por fusão zonal são apresentados na tabela II junto com os resultados da taxa $\rho_{4,2}/\rho_{300}$ sendo estes resultados mostrados no gráfico da figura 5. Observa-se uma boa concordância entre as duas curvas sendo que as pequenas variações são devidas ao fato de que a resistividade elétrica fornece um dado sobre a quantidade global de impurezas na amostra e a espectroscopia apenas das impurezas em maior quantidade, não analisando por exemplo a quantidade de gases dissolvidos.

5. Conclusões

Medidas da taxa de resistividade elétrica ($\rho_{4,2}/\rho_{300}$) realizadas em lingote de estanho de alta pureza indicaram que este método fornece resultados compatíveis com o total de impurezas analisadas por espectroscopia de emissão por faísca. O método não requer equipamentos custosos ou técnicos especializados, é rápido, tem alta sensibilidade e principalmente apresenta a vantagem de não necessitar de padrões para as análises. Pode ser utilizado para caracterizar metais de alta pureza desde que se faça uma preparação padrão de amostras e se conheça sua microestrutura.

Agradecimentos

O presente trabalho contou com o suporte financeiro da TELEBRÁS - Telecomunicações Brasileiras S/A através do

B-270

CARACTERIZAÇÃO	TEMPO (HORAS)					
	0 (ORIGI - NAL)	1	5	10	15	20
ELEMENTO (ppm) ⁽¹⁾						
Pb	280	250	<10 ⁽³⁾	<10	<10	<10
Cu	130	120	100	30	30	30
Sb	110	100	70	60	60	60
As	60	60	50	<50	<50	<50
Fe	30	30	30	30	30	30
Bi	30	20	10	<10	<10	<10
Total	640	580	265	155	155	155
RESIST. ELÉTRICA ⁽²⁾	338	320	251	218	156	172

(1) Espectroscopia de emissão por faísca

(2) $|\rho_{4,2}/\rho_{300}| \times 10^5$

(3) <10=5 <50=25 para o cálculo do total

Tabela I - Concentração de impurezas e taxa de resistividade elétrica para estanho purificado por aquecimento a vácuo.

CARACTERIZAÇÃO	POSIÇÃO NO LINGOTE (cm)					
	0	4	8	12	16	20
ELEMENTO (ppm)						
Pb	<10	<10	<10	<10	<10	50
Cu	<10	<10	<10	<10	180	320
Sb	170	150	65	50	<10	<10
As	<10	<10	<50	50	100	150
Fe	10	10	50	70	170	40
Bi	<10	<10	<10	10	50	75
Total	200	180	180	190	500	635
RESIST. ELÉTRICA	142	126	121	202	248	445

Tabela II - Concentração de impurezas e taxa de resistividade elétrica para estanho purificado por fusão zonal.

B-271

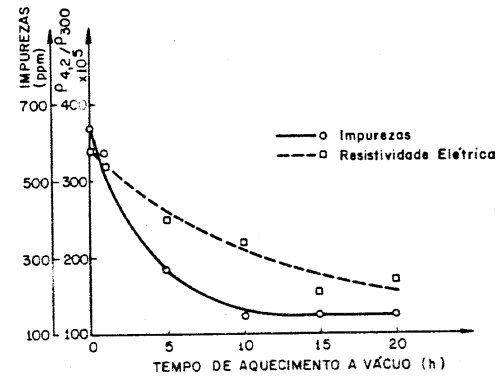


Fig. 4 - Quantidade de impurezas e taxa de resistividade elétrica em amostras de estanho purificadas por aquecimento a vácuo.

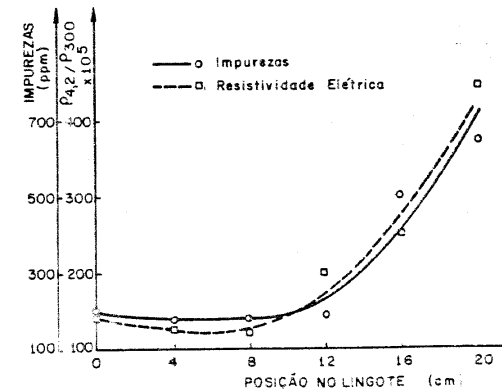


Fig. 5 - Quantidade de impurezas e taxa de resistividade elétrica num lingote de estanho purificado por fusão zonal.