

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2002



***"Otimização do Refino de Chumbo
(PB) a Grau Eletrônico em Atmosfera
Controlada Sob Vácuo com
Fluxo de Gases em Forno
de Fusão Zonal Horizontal"***

PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO

173



PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO

**“OTIMIZAÇÃO DO REFINO DE CHUMBO (PB) A GRAU
ELETRÔNICO EM ATMOSFERA CONTROLADA SOB VÁCUO
COM FLUXO DE GASES EM FORNO DE FUSÃO ZONAL
HORIZONTAL”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da
Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá,
para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica
(Área de Concentração: Materiais).

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos de Moura Neto

MARÇO DE 2002

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ

BIBLIOTECA



Data: 24/6/02
Valor: R\$20,00
C/D/T: D

Ficha catalográfica preparada na Seção de Aquisição e Tratamento da informação da Biblioteca – FEG/UNESP

ARAÚJO FILHO, Patrício Moreira

A663p Otimização do refino de chumbo (Pb) a grau eletrônico em atmosfera controlada sob vácuo com fluxo de gases em forno de fusão zonal horizontal / Patrício Moreira de Araújo Filho. Guaratinguetá, 2002.

268 p.:il.; 30cm

Bibliografia: f. 232-252

Inclui apêndice

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia Mecânica, Guaratinguetá, 2002.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos de Moura Neto

1 Purificação de chumbo, 2. Fusão sob vácuo em forno elétrico, 3. Fusão zonal I. Título

CDU:669-405



**“OTIMIZAÇÃO DO REFINO DE CHUMBO (PB) A GRAU ELETRÔNICO EM
ATMOSFERA CONTROLADA SOB VÁCUO COM FLUXO DE GASES EM FORNO
DE FUSÃO ZONAL HORIZONTAL”**

PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

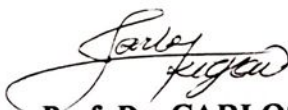


Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

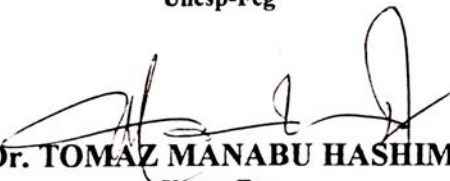
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. CARLOS KIYAN
Unesp-Feg



Prof. Dr. TOMAZ MANABU HASHIMOTO
Unesp-Feg



Prof. Dr. AMAURI GARCIA
UNICAMP



Prof. Dr. NEIDE APARECIDA MARIANO
UFSCAR

Março de 2002

DADOS CURRICULARES
PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO

NASCIMENTO	10. 01. 1969 – SÃO LUIS/MA
FILIAÇÃO	Patrício Moreira de Araújo Alzerina Moura de Araújo
1985/1987	Curso Téc.: Mecânica Escola Técnica Federal do Maranhão São Luis – MA
1991/1996	Curso de Graduação: Física Universidade Federal do Maranhão São Luis – MA
1996/2002	Pesquisador (Estagiário) Centro Técnico Aeroespacial Instituto de Aeronáutica e Espaço Divisão de Materiais São José dos Campos – SP
1996/1998	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista Guaratinguetá - SP

À minha mãe e amiga Alzerina Moura de Araújo pela paciência e incentivo.

À minha querida esposa, Jacimar de Jesus Pereira Viana de Araújo, pela compreensão, cumplicidade, esforço, dedicação, otimismo, companheirismo e auxílio prestado durante esta jornada.

Aos meus familiares e amigos.

In memóriam aos meus tios Wilson Ribeiro Moura e César Augusto Ribeiro Moura.



AGRADECIMENTOS

Atualmente no meio acadêmico, um trabalho de tese não teria valor científico sem a participação ativa de técnicos, engenheiros, especialistas, colaboradores e acima de tudo, orientação adequada. Por isso, prestamos aqui os nossos agradecimentos e homenagens ao apoio e cooperação de diversas pessoas e entidades as quais, sinceramente, sem elas não poderia ser realizado o referido:

ao Projeto “Prata da Casa”, por intermédio do Prof. Dr. José Erasmo Campello, da Universidade Federal do Maranhão, por me ter incentivado e estimulado através do programa de capacitação de recém graduados à formação de mão-de-obra técnico-científico para o quadro docente das Instituições de Ensino daquela região.

a todos os professores, funcionários e colegas da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, pelo incentivo e fornecerem suporte para que este trabalho fosse realizado.

ao Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP, pela valiosa orientação deste trabalho e incentivo, e também pelo interesse demonstrado durante o desenvolvimento do mesmo.

ao Prof. Dr. Carlos de Moura Neto, do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), que foi meu coorientador e sempre esteve presente no decorrer das etapas de trabalho supervisionando e incentivando a produção de trabalhos especializados.



ao Chefe da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial, Ten. Cel. Eng. Cosme Roberto Moreira da Silva, pelo suporte técnico no desenvolvimento experimental deste trabalho.

ao gerente do Projeto SINFRA\AMR\IAE\CTA, Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo pelo apoio , incentivo e amizade demonstrado durante a realização desta Tese.

aos amigos do Projeto SINFRA\AMR\IAE\CTA pelo convívio e discussões de alguns resultados.

aos Doutores Olivério M. Macedo, Mário Lima Alencastro Graça e César Salgado do AMR\IAE\CTA, pela colaboração e amizade prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

ao técnico em eletrônica Ronaldo Rodrigues da Cunha pela montagem dos componentes elétrico do forno de fusão zonal.

ao sargento da Aeronáutica Jefferson Rodrigues Tavares pelo trabalho fotográfico dos equipamentos e informações adicionais sobre manipulação das fotografias.

aos técnicos Claudemir Patuci e Alexandre de Oliveira Santos pelo apoio na parte laboratorial.

ao Dr. Eng. Mec. José Rubens Camargo pela amizade e ajuda na fase inicial de pesquisa.

ao Dr. Eng. Mec. Tetunori Kajita pela amizade e ajuda na fase das medidas de quantificação elétrica.

ao Mc Eng. Mec. Renato Chaves Souza , pelo companheirismo nestes onze anos de luta desde a Graduação na Universidade Federal do Maranhão.

ao programa CAPES pela concessão das bolsas de Mestrado por intermédio da Universidade Federal do Maranhão, utilizada por 28 meses, e a de Doutorado que foi concedida por intermédio da Universidade



Estadual Paulista, utilizada por 30 meses. Este suporte financeiro serviu para o desenvolvimento científico e tecnológico da pesquisa na área do refino de materiais não ferrosos e culminarão em registro de patente no Instituto Nacional de Patente Industrial (INPI).

ao casal José Leal Viana e Sr^a Raimunda Matilde Pereira Viana pela ajuda e cooperação durante o estágio final deste trabalho.

aos amigos Nabor Amaral e Cícera da Silva por todo auxílio prestado.

aos amigos Manuel Trajano e Lenimara Motta pelo apoio na reprodução deste trabalho.

a todos aqueles que indiretamente colaboraram para que este trabalho fosse concretizado.

a Deus, que sempre esteve presente em todas as minhas ações dentro e fora do ambiente de trabalho.



*“A possibilidade que se tem de observar
ou não uma coisa depende da teoria
que se usa. É a teoria que decide o que
pode ser observado.”*

Albert Einstein, 1926.



Perguntaram a Duke Ellington sobre a grande variedade dos músicos em sua orquestra. Ele respondeu: “ Alguns dos músicos tocam 99% do instrumento, e o som é maravilhoso. Alguns só tocam 10% do instrumento, mais o que fazem com esses 10% ninguém mais pode fazer.”

*Humphrey Lyttelton em Rádio 2
(Londres), Junho de 1999.*



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

1 – INTRODUÇÃO.....	32
1.1 – Considerações históricas sobre o emprego de chumbo.....	32
1.2 – Aspectos gerais sobre a situação da produção de chumbo.....	36
1.3 – Materiais de grau eletrônico (MGE) na indústria.....	37
1.4 – Objetivo do trabalho.....	42
 2 – REVISÃO DA LITERATURA.....	 44
2.1 – Estrutura dos lingotes solidificados.....	44
2.1.1 – Defeitos na estruturas de lingotes solidificados.....	46
2.1.1.1 – Átomos de impurezas e solutos.....	46
2.1.1.1.1 – Segregação normal.....	47
2.1.1.1.2 – Segregação dendrítica (zoneamento).....	48
2.1.1.1.3 – Segregação inversa.....	48
2.1.1.2 – Lacunas e discordâncias.....	49
2.1.1.3 – Contornos de grão.....	51
2.2 – Difusão.....	51
2.2.1 – Considerações gerais.....	51
2.2.2 – Introdução.....	52
2.2.3 – Análise matemática da fusão.....	53

2.2.4 – Medidas experimentais de difusão.....	55
2.2.5 – Tipos de difusão.....	55
2.2.6 – Difusão em metais puros.....	57
2.3 – Processos de purificação do chumbo.....	57
2.3.1 – Purificação sob vácuo.....	58
2.3.1.1 – Aspectos gerais.....	58
2.3.1.2 – Destilação sob vácuo.....	59
2.3.1.3 – Técnica de evaporação de metais sob vácuo.....	60
2.3.2 – Processos de refino do chumbo a grau eletrônico (MGE)....	61
2.3.2.1 – Processo de purificação por fusão zonal.....	63
2.3.2.2 – Aspectos históricos.....	63
2.3.2.3 – Solidificação normal.....	68
2.3.2.4 – A técnica de refino zonal.....	72
2.3.2.4.1 – Segregação de soluto.....	76
2.3.2.4.1.1 – Coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0	76
2.3.2.4.1.2 – Coeficiente efetivo de distribuição, k	78
2.3.2.4.1.3 – Fontes de aquecimento para purificação de metais.....	81
2.3.2.4.1.4 – Sistemas operacionais mais usados.....	84
2.4 – Resistividade elétrica.....	89
2.5 – Espectrometria de absorção atômica.....	93
2.5.1 – Introdução.....	93
2.5.2 – Aplicação.....	94
2.6 – Difração de raios – X.....	94
 3 – MATERIAL E MÉTODO.....	 96
3.1 – Considerações iniciais.....	96
3.2 – Material utilizado.....	96
3.2.1 – Confeção de corpos – de – prova.....	96

3.2.2 – Emprego de cadinhos.....	97
3.2.2.1 – Ataque químico nos CPD'S e cadinhos de quartzo.....	98
3.3 – Método.....	101
3.3.1 – Introdução.....	101
3.3.2 – Delimitação de ensaio por lingote.....	102
3.3.3 – Refino sob alto vácuo.....	110
3.3.3.1 – Equipamento para fusão sob alto vácuo.....	110
3.3.3.2 – Parâmetros de processo para a pré-purificação das barras de chumbo.....	112
3.3.4 – Purificação pelo processo de fusão zonal otimizado.....	114
3.3.4.1 – Método SRZ, DRZ e TRZ.....	115
3.3.4.2 – Equipamento de fusão zonal.....	118
3.3.4.2.1 – Dispositivo de aquecimento.....	119
3.3.4.2.2 – Dispositivo de potência.....	119
3.3.4.2.3 – Dispositivo de apoio e deslocamento dos fornos.....	120
3.3.4.3 – Controle de atmosfera de purificação.....	121
3.3.4.4 – Parâmetros de processos para a purificação sob fusão zonal utilizando diferentes procedimentos.....	123
3.3.5 – Método de análise e caracterização.....	124
3.3.5.1 – Aspectos macrográficos.....	124
3.3.5.2 – Ensaio de microdurezas.....	126
3.3.5.3 – Corte dos corpos-de-prova.....	127
3.3.5.4 – Análise química.....	127
3.3.5.5 – Microscopia óptica.....	129
3.3.5.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	129
3.3.5.7 – Energia dispersiva de raios X (EDS).....	130
3.3.5.8 – Método de quantificação da resistividade elétrica.....	130
3.3.5.9 – Avaliação numérica dos perfis experimentais de	

concentração de impurezas nos lingotes de chumbo.....	132
4 – RESULTADOS.....	134
4.1 – Considerações gerais.....	134
4.2 – Resultados dos ensaios de análise química e dureza realizadas nas barras AA1 e BB1.....	134
4.3 – Resultados dos ensaios de análise química e dureza realizadas nas barras CC1 e DD1.....	139
4.4 – Resultados dos ensaios de análise química e dureza realizadas nas barras EE1 e FF1.....	143
4.5 – Resultados dos ensaios de análise química e dureza realizadas nas barras GG1 e HH1.....	151
4.6 – Resultados das quantificações elétricas nos lingotes de chumbo purificado.....	159
4.7 – Resultado da macrografia realizada nos lingotes de chumbo purificados.....	165
4.8 – Resultados da micrografia realizada nos lingotes de chumbo purificados.....	167
5 – DISCUSSÕES.....	176
5.1 – Considerações gerais.....	176
5.2 – Análise das barras de chumbo utilizadas como material de partida.....	176
5.3 – Análise das barras de chumbo purificada por fusão sob alto vácuo.....	178
5.4 – Análise das barras de chumbo purificada por fusão zonal.....	185
5.4.1 – Refino de chumbo comercial sem pré-purificação.....	186
5.4.2 – Refino de chumbo comercial com pré-purificação.....	189



5.4.3 – Refino de chumbo comercial com fluxo de nitrogênio.....	198
5.4.4 – Refino de chumbo comercial com fluxo de hidrogênio.....	207
5.5 – Análise das curvas teóricas e experimental do perfil de impurezas dos lingotes de chumbo obtido após refino zonal.....	215
5.5.1 – Resultado geral das simulações numéricas.....	224
6 – CONCLUSÕES.....	226
6.1 – O chumbo purificado.....	226
6.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	230
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	232
APÊNDICE.....	253
Apêndice A – Propriedades Físico-Químicas do chumbo com nível de impurezas discreto de 0,01% (Incropera,1990;Boyer, 1986; Alcock, 1976; Seitz, 1940).....	254
Apêndice B – Desenho esquemático do sistema a ser usado para purificação otimizado via PC.....	259
Apêndice C – Desenho esquemático do sistema de fluxo de gases a ser usado para purificação.....	260
Apêndice D – Programa na linguagem FORTRAN 77 para avaliar níveis de pureza (Chaves, 1997).....	261
Apêndice E – Ficha técnica de operação do equipamento de Espectrometria de absorção atômica, SPECTRA – AA 20 PLUS VARIAN.....	265
Apêndice F – Diagrama de fases do chumbo e elementos.....	266

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Aplicações industriais do chumbo (Araújo Filho, 1998).....	35
Figura 1.2 – Classificação de materiais puros (Araújo Filho, 1998).....	40
Figura 2.1 – Zonas comuns em lingotes brutos (Campos Filho e Davies, 1978).....	45
Figura 2.2 – Gráfico esquemático do fluxo de difusão (Brophy, 1964).....	54
Figura 2.3 – Diagrama esquemático de um processo de solidificação normal (Araújo Filho, 1998).....	70
Figura 2.4 – Curvas de redistribuição de soluto no processo de solidificação normal com mistura total na fase líquida (Silva, 1991 e 1994).....	71
Figura 2.5 – Esquema da técnica de fusão zonal, utilizando um aquecedor.....	73
Figura 2.6 – Diagramas esquemático do coeficiente de distribuição de soluto, $k_0 < 1$.....	75
Figura 2.7 – Diagramas esquemático do coeficiente de distribuição de soluto, $k_0 > 1$.....	75
Figura 2.8 – Concentração de soluto próxima a interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço.....	79
Figura 2.9 – Fusão zonal horizontal com fluxo de gás inerte	86
Figura 2.10 – Fusão zonal horizontal com encapsulamento a vácuo.....	87
Figura 2.11 - Fusão zonal vertical sem cadinho a vácuo (zona flutuante).....	87

Figura 3.1 – Cadinho de Quartzo.....	97
Figura 3.2 – Formação irregular na interface metal/molde.....	99
Figura 3.3 – Geometria do cadinho de grafite utilizado para a pré-purificação e refino zonal.....	99
Figura 3.4 – Fotografia do cadinho de grafite utilizado no refino de chumbo.....	100
Figura 3.5 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote AA1.....	101
Figura 3.6 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote BB1.....	102
Figura 3.7 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote CC1.....	103
Figura 3.8 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote DD1.....	104
Figura 3.9 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote EE1.....	105
Figura 3.10 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote FF1.....	106
Figura 3.11 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote GG1.....	107
Figura 3.12 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote HH1.....	108
Figura 3.13 – Sistema de vácuo e forno elétrico para desgaseificação.....	110
Figura 3.14 – Equipamento para desgaseificação sob vácuo.....	111
Figura 3.15 – Esquema para aplicação do SRZ em um forno de fusão zonal horizontal.....	114
Figura 3.16 – Desenho esquemático do método: a) SRZ, b) DRZ e	

c) TRZ, utilizando gás de arraste.....	116
Figura 3.17 – Fotografia do equipamento de fusão zonal.....	117
Figura 3.18 – Fotografia mostrando o detalhe do carro porta-forno.....	120
Figura 3.18 – Fotografia mostrando o detalhe do microrelê no fim do percurso do forno e dispositivo de contagem mecânico do número de passadas “N”.....	120
Figura 3.20 – Forno de fusão zonal acoplado a sistema de controle de atmosfera de purificação por gás de arraste.....	121
Figura 3.21 – Detalhe das válvulas para adição de Hidrogênio, Nitrogênio e Argônio na extremidade esquerda do forno de fusão zonal.....	122
Figura 3.22 – Detalhe das válvulas de saída do sistema de gases na extremidade direita do forno de fusão zonal.....	122
Figura 3.23 – Microscópio estereoscópio da marca STEMI-ZEISS, modelo SV11.....	124
Figura 3.24 – Durômetro digital Microhardness Tester – FM.....	125
Figura 3.25 – Procedimento para corte de CDP’S de chumbo purificado.....	126
Figura 3.26 – Espectrofotômetro de absorção atômica SPECTR – AA 20 PLUS VARIAN.....	127
Figura 3.27 – Microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo DSN 950.....	128
Figura 3.28 – Equipamento de raios X da marca Tracor Northen	129
Figura 3.29 – Disposição dos equipamentos para avaliar a resistividade elétrica.....	130
Figura 4.1 – Macroestrutura representativa dos lingotes de chumbo mostrando a formação de campo de segregação.	



Aumento 10X.....	164
Figura 4.2 – Macrografia de um lingote de chumbo purificado mostrando maclas devido à manipulação laboratorial. Aumento 20X.....	164
Figura 4.3 – Macrografia representativa dos campos de impressão de microdureza Vickers sobre os lingotes purificados. Aumento de 200X.....	165
Figura 4.4 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo pré-purificados. Aumento de 100X.....	166
Figura 4.5 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão sem fluxo de gás. Aumento de 100 X.....	167
Figura 4.6 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + N ₂ . MEV. Aumento de .1000X e 1500X.....	168
Figura 4.7 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + N ₂ . MEV. Aumento de 1500X. Espectro de energia dispersiva de raios – X.....	169
Figura 4.8 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + H ₂ . Ataque HNO ₃ + H ₂ O (5 min).....	170
Figura 4.9 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + H ₂ . Ataque: HNO ₃ + H ₂ O (5 min)	171
Figura 4.10 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + H ₂ . Ataque: HNO ₃ + H ₂ O (5 min).Espectro de energia dispersiva de raios - X.....	173
Figura 5.1 – Perfil dos lingotes utilizados antes da pré-purificação.....	177

Figura 5.2 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdurezas na barra BB1.....	179
Figura 5.3 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdurezas na barra CC1.....	180
Figura 5.4 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdurezas na barra DD1.....	181
Figura 5.5 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdurezas na barra EE1.....	182
Figura 5.6 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdurezas na barra FF1.....	183
Figura 5.7 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdurezas na barra GG1.....	184
Figura 5.8 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdurezas na barra HH1.....	185
Figura 5.9 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra AA1 refinada por fusão zonal	188
Figura 5.10 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra AA1 refinada por fusão zonal	188
Figura 5.11 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra BB1 refinada por fusão zonal	191
Figura 5.12 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra BB1 refinada por fusão zonal	191
Figura 5.13 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra CC1 refinada por fusão zonal	194
Figura 5.14 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra CC1 refinada por	



fusão zonal	194
Figura 5.15 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra DD1 refinada por fusão zonal	197
Figura 5.16 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra DD1 refinada por fusão zonal	197
Figura 5.17 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra EE1 refinada por fusão zonal	202
Figura 5.18 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra EE1 refinada por fusão zonal	202
Figura 5.19 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra FF1 refinada por fusão zonal .	206
Figura 5.20 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra FF1 refinada por fusão zonal	206
Figura 5.21 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra GG1 refinada por fusão zonal	210
Figura 5.22 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra GG1 refinada por fusão zonal	210
Figura 5.23 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra HH1 refinada por fusão zonal	214
Figura 5.24 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra HH1 refinada por fusão zonal	214
Figura 5.25 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote AA1 purificado por fusão.zonal.....,,,	215



Figura 5.26 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote BB1 purificado por fusão.zonal.....	216
Figura 5.27 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote CC1 purificado por fusão.zonal.....	217
Figura 5.28 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote DD1 purificado por fusão.zonal.....	218
Figura 5.29 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote EE1 purificado por fusão.zonal.....	219
Figura 5.30 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote FF1 purificado por fusão.zonal.....	220
Figura 5.31 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote GG1 purificado por fusão.zonal.....	221
Figura 5.32 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com lingote HH1 purificado por fusão.zonal.....	222
Figura F1 – Diagrama de Fases do Bi – Pb.....	265
Figura F2 – Diagrama de Fases do Fe – Pb.....	265
Figura F3 – Diagrama de Fases do Cu – Pb.....	266
Figura F4 – Diagrama de Fases do Pb – Sb.....	266

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Técnicas de análise empregadas na caracterização de materiais MGE (Araújo Filho, 1998; Crivelenti, 1997; Mei, 1979).	39
Tabela 1.2 – Propriedades de alguns compostos de Pb utilizados na indústria (Araújo Filho, 1998; Siemens, 1990; Kittel, 1990)	41
Tabela 2.1 – Equações de difusividade a quente para alguns metais puros.....	57
Tabela 2.2 – Grupo de materiais classificados quanto ao ponto de fusão e método de purificação a grau eletrônico (Silva, 1994).....	62
Tabela 2.3 – Trabalhos científicos sobre a técnica de refino zonal..	64
Tabela 2.4 – Valor de α segundo Kurz et al (1992) para a interface dos metais.....	68
Tabela 2.5 – Fontes de aquecimento usadas na fusão zonal de metais.....	82
Tabela 2.6 – Pureza nominal e quantidade máxima de impurezas aceitáveis.....	83
Tabela 2.7 – Grupos de aplicação de medidas de resistividade elétrica segundo Chalmers e Quarrel (1960).....	89
Tabela 3.1 – Aspectos iniciais dos CDP'S de chumbo utilizados.....	96
Tabela 3.2 – Principais impurezas encontradas no chumbo (MGM) e seus respectivos pontos de fusão (PF) e ponto de ebulição (PE) à pressão de $1,03 \times 10^{-6}$ Pa.....	112
Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas do chumbo para a barra AA1, material de partida.....	134



Tabela 4.2 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote AA1, purificado por fusão zonal.....	134
Tabela 4.3 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra AA1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.....	135
Tabela 4.4 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote BB1, material de partida.....	135
Tabela 4.5 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote BB1, purificado sob alto vácuo.....	136
Tabela 4.6 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote BB1, purificado por fusão zonal.....	137
Tabela 4.7 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra BB1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.....	137
Tabela 4.8 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote CC1, material de partida.....	138
Tabela 4.9 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote DD1, material de partida.....	139
Tabela 4.10 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote CC1, purificado sob alto vácuo.....	139
Tabela 4.11 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote DD1, purificado sob alto vácuo.....	140
Tabela 4.12 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote CC1, purificado por fusão zonal.....	140
Tabela 4.13 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra CC1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino..	141
Tabela 4.14 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote DD1, purificado por fusão zonal.....	141
Tabela 4.15 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra DD1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino..	142



Tabela 4.16 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, material de partida.....	143
Tabela 4.17 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, material de partida.....	143
Tabela 4.18 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificado sob alto vácuo.....	144
Tabela 4.19 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificado sob alto vácuo.....	144
Tabela 4.20 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificado por fusão zonal (SRZ).....	145
Tabela 4.21 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificado por fusão zonal (SRZ).....	145
Tabela 4.22 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificação por fusão zonal (DRZ).....	146
Tabela 4.23 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificação por fusão zonal (DRZ).....	146
Tabela 4.24 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificação por fusão zonal (TRZ).....	147
Tabela 4.25 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificação por fusão zonal (TRZ).....	147
Tabela 4.26 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra EE1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino..	148
Tabela 4.27 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra FF1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino..	149
Tabela 4.28 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, material de partida.....	150
Tabela 4.29 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, material de partida.....	151

Tabela 4.30 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificado sob alto vácuo.....	151
Tabela 4.31 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, purificado sob alto vácuo.....	152
Tabela 4.32 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificado por fusão zonal (SRZ).....	153
Tabela 4.33 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1 purificado por fusão zonal (SRZ).....	153
Tabela 4.34 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificação por fusão zonal (DRZ).....	154
Tabela 4.35 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, purificação por fusão zonal (DRZ).....	154
Tabela 4.36 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificação por fusão zonal (TRZ).....	155
Tabela 4.37 – Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, purificação por fusão zonal (TRZ).....	155
Tabela 4.38 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra GG1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino..	156
Tabela 4.39 – Medidas de dureza Vickers realizada na barra HH1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino..	157
Tabela 4.40 – Avaliação da resistividade elétrica da barra AA1 de chumbo purificado.....	158
Tabela 4.41 – Avaliação da resistividade elétrica da barra BB1 de chumbo purificado.....	158
Tabela 4.42 – Avaliação da resistividade elétrica da barra CC1 de chumbo purificado.....	159
Tabela 4.43 – Avaliação da resistividade elétrica da barra DD1 de chumbo purificado.....	159



Tabela 4.44 – Avaliação da resistividade elétrica da barra EE1 (SRZ) de chumbo purificado.....	159
Tabela 4.45 – Avaliação da resistividade elétrica da barra EE1 (DRZ) de chumbo purificado.....	160
Tabela 4.46 – Avaliação da resistividade elétrica da barra EE1 (TRZ) de chumbo purificado.....	160
Tabela 4.47 – Avaliação da resistividade elétrica da barra FF1 (SRZ) de chumbo purificado.....	160
Tabela 4.48 – Avaliação da resistividade elétrica da barra FF1 (DRZ) de chumbo purificado.....	161
Tabela 4.49 – Avaliação da resistividade elétrica da barra FF1 (TRZ) de chumbo purificado.....	161
Tabela 4.50 – Avaliação da resistividade elétrica da barra GG1 (SRZ) de chumbo purificado.....	161
Tabela 4.51 – Avaliação da resistividade elétrica da barra GG1 (DRZ) de chumbo purificado.....	162
Tabela 4.52 – Avaliação da resistividade elétrica da barra GG1 (TRZ) de chumbo purificado.....	162
Tabela 4.53 – Avaliação da resistividade elétrica da barra HH1 (SRZ) de chumbo purificado.....	162
Tabela 4.54 – Avaliação da resistividade elétrica da barra HH1 (DRZ) de chumbo purificado.....	163
Tabela 4.55 – Avaliação da resistividade elétrica da barra HH1 (TRZ) de chumbo purificado.....	163
Tabela 5.1 – Coeficiente de distribuição de soluto específico para o chumbo nos lingotes purificados.....	224



LISTA DE ABREVIATURAS

A C	= Anos a.C.
A D	= Anos d. C.
SINFRA	= Sensores Infravermelho
AMR	= Divisão de Materiais
IAE	= Instituto de Aeronáutica e Espaço
CTA	= Centro Técnico Aeroespacial
BNDES	= Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social
EUA	= Estados Unidos da América
M.G.E	= Material de Grau Eletrônico
G.S.P	= Grupo do Sistema Periódico
GRS	= Ganho na Redistribuição de Solutos
ppm	= partes por milhão
SRZ	= Simples Refino Zonal
DRZ	= Duplo Refino Zonal
TRZ	= Triplo Refino Zonal
CDP'S	= Corpos de Prova
N.A	= Não analisado
N.D	= Não detectado
MHV	= Medida de Microdureza Vickers
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura
EDS	= Energy Dispersive Spectrometry
MBE	= Molecular Beam Epitaxy



LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

T – Temperatura absoluta	[K]
A – Área de seção transversal	[m²]
C – Concentração do soluto	[ppm]
C₀ - Composição inicial da amostra	[ppm]
C_L – Concentração do soluto no líquido	[ppm]
C_S – Concentração do soluto no sólido	[ppm]
d – Intervalo entre fornos	[m]
D – Coeficiente de difusão do soluto	[m²/s]
F_S – Fração solidificada	[adimensional]
V – Velocidade de solidificação	[m/s]
F – Número de fornos	[adimensional]
I – Corrente elétrica	[Ampère]
K – Coeficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
K₀ - Coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio	[adimensional]
K_c - Coeficiente específico de distribuição de soluto	[adimensional]
L – Comprimento do lingote	[m]
l – Distância percorrida pela zona líquida	[m]
N – Número de passada	[Ω]
V_x – Velocidade de avanço do líquido na direção x	[m/s]
V – Velocidade de crescimento	[m/s]
X – Posição a partir da extremidade da amostra	[m]
C_s/C₀ – Índice de Segregação do soluto	[adimensional]

ARAÚJO FILHO, P. M. *Otimização do refino de chumbo (Pb) a grau eletrônico em atmosfera controlada sob vácuo com fluxo de gases em forno de fusão zonal horizontal*. Guaratinguetá, 2002, 268p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

RESUMO

No presente trabalho são realizadas as purificações de oito barras de chumbo comercialmente puro, 99,96%. Na purificação dos lingotes são realizadas desgaseificações sob alto vácuo e refino zonal com controle da atmosfera interna do forno. São utilizados gases ultrapuros (argônio, nitrogênio e hidrogênio) para remoção de impurezas metálicas volatilizadas no forno de fusão zonal. Este estudo revela que o nível de soluto é severamente afetado nas diversas etapas de processo. A caracterização do chumbo durante as etapas de processo são realizadas por meio de técnicas metalográficas, avaliação da microdureza, microscopia óptica e eletrônica, análises de espectrometria de absorção atômica, energia dispersiva de raios X, resistividade elétrica e comparação do perfil teórico e experimental da concentração de soluto do chumbo purificado. São realizados vários procedimentos, com objetivo de determinar novos parâmetros de processo, na purificação de chumbo. Nas análises químicas observa-se que as impurezas: ferro é do tipo $K > 1$ (segrega no início dos lingotes) e bismuto, cobre e antimônio são do tipo $K < 1$ (segrega no final dos lingotes). Nos lingotes refinados sob fluxo de nitrogênio obtêm-se melhor rendimento na redução do nível de impurezas do que os lingotes purificados sob fluxo de hidrogênio. O menor nível de impurezas após refino zonal é de 59ppm

(99,994%) e o maior é de 3684ppm (99,63%). As impurezas bismuto, cobre e antimônio, em grande concentração, influenciam as medidas de resistividade realizadas em diversos estágios de refino. Por meio de simulação numérica são calculados os valores do coeficiente de distribuição de soluto K_0 e K_e .

Palavras chave: chumbo ; purificação; fusão zonal; purga.



ARAÚJO FILHO, P. M. **Optimization the refining of lead (Pb) a degree electronic in atmosphere control in vacuum with flow of gases in a zonal melting furnace horizontal.** Guaratinguetá, 2002, 268p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

ABSTRACT

In this work, eight bars of commercially pure lead are purified, 99.96% pure. In this operation, degaseification in high vacuum and zonal refining with furnace internal atmosphere control are realized, Ultra pure gases (argon, nitrogen and hydrogen) are used to remove metall impurities that are volatilized in a zonal melting furnace. This study reveals that solute levels in the different steps of the process are strongly affected. Lead characterization is conducted by metallographic techniques, microhardness evolution, optical and electronic microscopy, atomic absorption spectrometry analyses, RX dispersive energy, electrical resistivity and theoretical and experimental profiles comparison of solute concentration in the purified lead. Several procedures are realized. Using chemical analyses, it is observed the types of the impurities: iron, with $K > 1$ (with segregation in the beginning of the ingots) and bismuth, copper and antimony with $K < 9$ (with segregation in the end of the ingots). The better yield in impurities level reduction is obtained in refined ingots under nitrogen flux. The lower impurities level after zonal refining is 59ppm (99.994%) and the bigger is 3684ppm (99.63%). The impurities bismuth, copper and antimony in great concentration have influence in resistivity measures conducted in different



periods of refining. By numerical simulation technique, the values of the coefficient of distribution (k_0 and K_c) are calculated.

Keywords: lead; purification; zonal melting; purge.

1 – Introdução

1.1 - Considerações históricas sobre o emprego do chumbo

Nos compêndios da história dos materiais é de fácil constatação que a organização da civilização é tão antiga quanto o conhecimento da técnica de fundição dos metais. Este conhecimento, durante vários estágios da evolução, foi utilizado para produzir com excelente qualidade uma vasta gama de utensílios e ferramentas que ajudaram o homem ao longo de milênios (Greenfield, 1999; Araújo Filho, 1998; Ziegfeld, 1997; Padilha *et al*, 1996; Woodbury, 1985).

Fazendo-se um breve retrospecto de utilização de metais pelo homem, verifica-se que antropólogos descobriram que o cobre e ouro já eram utilizados por povos que viviam próximos ao Golfo Pérsico, por volta de 5000 anos A.C. (Padilha *et al*, 1996). O conhecimento da aplicação de chumbo é tão antigo quanto a história de várias civilizações da antiguidade.

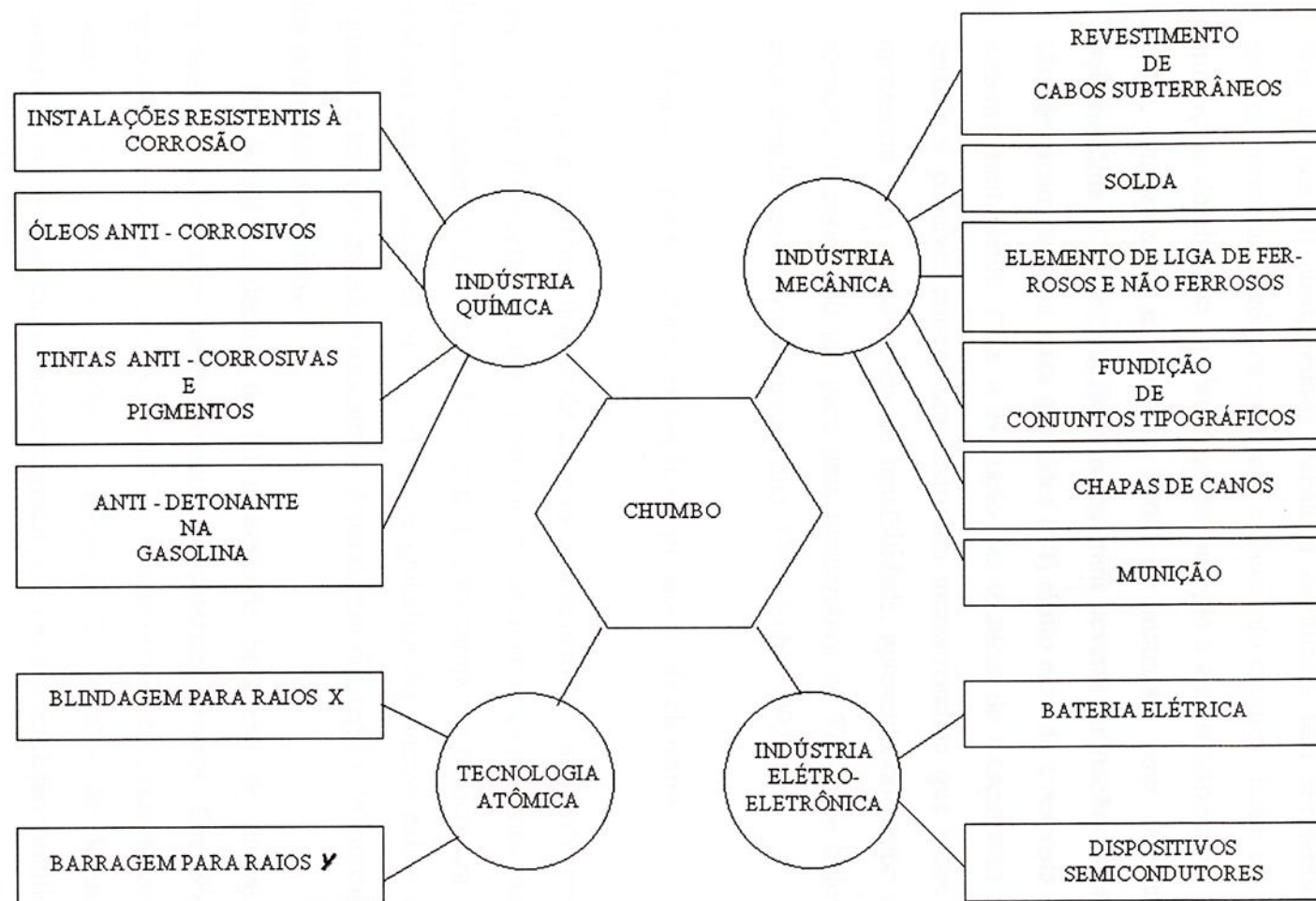
Obedecendo à cronologia desde os primeiros relatos sobre o metal até a atualidade, podem ser ressaltados os seguintes fatos:

- (a) Há 5000 anos, A.C., o chumbo foi utilizado nas instalações prediais israelitas da antiga União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (Woodbury, 1985).
- (b) Aproximadamente há 5000 anos, A.C., os Egípcios e Sumérios usavam sulfeto de chumbo para maquiagem e os artesões dos faraós usavam chumbo na vitrificação de cerâmicas (Woodbury, 1985).
- (c) Há 3000 anos, A.C., os Chineses e Numidians cunharam moedas de chumbo de boa qualidade (Araújo Filho, 1998; Ziegfeld, 1997; Woodbury, 1985).
- (d) Aproximadamente há 3000 anos, A.C., o chumbo foi utilizado para proteger e fixar presilhas de bronze e ferro na construção de pontes por toda a região da Ásia Menor (Woodbury, 1985).
- (e) Há 2300 anos, A.C., as minas de chumbo de Chipre, Sardenha e Espanha foram exploradas pelos Fenícios (Araújo Filho, 1998; Ziegfeld, 1997; Woodbury, 1985).
- (f) Aproximadamente há 500 anos, A.C., os Assírios já soldavam folhas de chumbo nos Jardins Suspensos da Babilônia (Woodbury, 1985).
- (g) Há 100 anos, A.C., nas edificações da classe dominante do Império Romano, era comum usar canos de chumbo em instalações (Araújo Filho, 1998; Ziegfeld, 1997; Woodbury, 1985).
- (h) Na Idade Medieval, o chumbo foi extensivamente usado como material de construção (Woodbury, 1985).
- (i) Aproximadamente há 1400 anos, D.C., pela primeira vez o chumbo foi usado como munição em armas de fogo (Ziegfeld, 1997; Woodbury, 1985).



- (j) Há 1450 anos, D.C., Johannes Gutemberg escreveu o primeiro relato sobre o chumbo para publicação em livro científico (Woodbury, 1985).
- (k) Há 1800 anos, D.C., o chumbo começa a ser usado com o propósito óptico (Ziegfeld, 1997; Woodbury, 1985).
- (l) Em 1833, Hugh Lee Pattinson desenvolve o primeiro processo de refino do chumbo (Araújo Filho, 1998).
- (m) Em 1852, o chumbo é mais bem refinado em um processo que permite a eliminação total de ouro, cobre e prata. Este processo é conhecido como o processo Parkes (Araújo Filho, 1998).
- (n) Em 1902, o chumbo é refinado pela primeira vez em um processo eletrolítico designado por Betts. Pela primeira vez na história do refino de chumbo, o metal refinado recebe um certificado de pureza, 99,99% (Araújo Filho, 1998).
- (o) Em 1922, um processo de refino do chumbo (chamado Kroll) elimina bismuto por adição de cálcio e magnésio no material processado (Araújo Filho, 1998).
- (p) Em 1949, são utilizados pela primeira vez, com acentuado êxito, fornos em atmosfera de alto vácuo para eliminação de impurezas no chumbo desargenteado Parkers. Este processo é conhecido pelo nome de Isabell, em homenagem à fábrica onde foi refinado o chumbo (Araújo Filho, 1998).
- (q) Nos tempos modernos, o chumbo vem sendo empregado em função de suas propriedades (vide Apêndice A) conforme o fluxograma da Figura 1.1 (Bube, 1992).

Figura 1.1 – Aplicações industriais do chumbo (Araújo Filho, 1998)



(r) Nos últimos 50 anos, muitos trabalhos científicos têm apresentado estudos sobre propriedades químicas e físicas do chumbo. Entre esses, aplicações do chumbo em detetores de radiação é a mais importante de todas. Inicialmente utilizado a partir de materiais com estrutura policristalina e baixa pureza, apresentaram severas limitações. Entre elas destacam-se: uma faixa de ruídos ($1/f$) muito elevado e resposta ao sistema muito lenta. Com a evolução das técnicas de crescimento de cristais é possível crescer uma estrutura monocristalina que passe a apresentar uma ampla banda de sensibilidade, apresentando tempo de resposta inferior a 50 μ s, para uma temperatura de 77K, que hoje é considerado satisfatório (Araújo Filho, 1998; Bube, 1992).

1.2 – Aspectos gerais sobre a situação da produção de chumbo

O progresso tecnológico de um país está relacionado implicitamente com o apoio financeiro e matéria-prima para sustentar a pesquisa nos mais diversos segmentos da ciência. Em particular, no campo da manufatura de produtos para a indústria, após o efeito da globalização, muitos países de segundo e terceiro mundo tornaram-se dependentes das regras de mercado dos países desenvolvidos.

No Brasil na década de 90 a indústria brasileira de fundição apresentou sensível crescimento no setor de materiais ferrosos. Em 1999, segundo relatório do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), foi registrado um lucro de 2,5 bilhões de dólares, ocupando o nono lugar em uma escala abrangendo toda a fundição mundial, ficando à frente de países de renomada tradição tais como: Coréia do Sul, Espanha e Turquia (BNDES, 2000). Porém, apresenta vertiginosa fragilidade no campo da manufatura de materiais não-ferrosos. Este é o



caso do minério de chumbo (Order and progress, 2000). Estudo científico sobre o futuro da indústria do chumbo, (Woodbury, 1985), alerta que a dependência dos países de segundo e terceiro mundo seriam crescentes para os próximos 20 anos, porque os principais países que mais refinam o minério de chumbo são, Estados Unidos da América e Rússia, seguidos por Japão, Austrália e a Alemanha (Woodbury, 1985).

As minas brasileiras de chumbo apresentam volume reduzido e de baixo teor (média de 1,8% de Pb) razão pela qual a produção nacional deste concentrado apresenta custo elevado. Essas circunstâncias e as baixas cotações do metal no mercado internacional levaram as empresas “Mineração São Braz” e “Plumbum S.A” deixarem de produzir o concentrado de chumbo MGM (material de grau metalúrgico) desde 1995. A partir de então, o país tem importado grandes quantidades do concentrado para suprir necessidades internas da indústria (Order and progress, 2000; BNDES, 2000).

1.3 – Materiais de grau eletrônico (MGE) na indústria

Um material é designado MGE quando a sua pureza espectrográfica é maior e nunca igual a 99,99% (Paula, 1997). A utilização desses materiais na indústria é motivada por novas exigências tecnológicas. No início da industrialização materiais com baixo grau de pureza dominavam as aplicações mais diversas na indústria moderna. Com o surgimento da indústria de produtos eletroeletrônicos, muitos materiais tiveram que ser novamente reprocessados para suprir às novas tendências. Propriedades tais como: resistência a fluência e à fadiga, resistência à corrosão, comportamento eletro-químico (em face de determinadas condições), superplasticidade, condutividade, mobilidade, efeito Hall, etc., foram



algumas das propriedades exibidas pelos novos materiais (Araújo Filho *et al.*, 2000).

A obtenção de materiais MGE é um processo meticuloso e requer diversos cuidados, não se constituindo uma tarefa fácil. Deve-se promover a separação, difusão, e / ou eliminação de impurezas na estrutura do metal ao nível de traços o que, economicamente, nem sempre é rentável. O principal motivo para esse fato é que o sistema de controle rigoroso do processo de purificação e técnicas de caracterização e quantificação podem influir na determinação de traços de impurezas e muitas vezes não acessíveis (Araújo Filho *et al.*, 2000; Araújo Filho *et al.*, 2001; Araújo Filho, 1998). Em alguns casos, a proposição de novos equipamentos e metodologias de análise para material puro surge de tais dificuldades.

A questão mais simples que um analista pode responder a respeito da composição química de uma amostra é “quais elementos estão presentes e em que concentrações”. Como há apenas 107 elementos conhecidos e milhões de moléculas diferentes, distinguir entre os elementos é mais fácil do que entre moléculas. Além disso, a composição elementar de uma amostra é quase sempre uma parte importante da informação necessária para avaliar suas propriedades e, conseqüentemente, suas aplicações (Paula, 1997).

Existem vários exemplos sobre a importância e a necessidade da determinação de concentrações ao nível de traços de elementos nas amostras (< 5 ppm) e resíduos (< 1 ppm). Para as determinações desses baixos teores é necessária uma instrumentação científica de ultra-alta sensibilidade (Araújo Filho *et al.*, 2000). Entre as técnicas de análise que mais são empregadas na pesquisa de materiais de elevada pureza, as mostradas na Tabela 1.1 são altamente difundidas na literatura (Araújo Filho, 1998; Crivelenti, 1997; Mei, 1979).

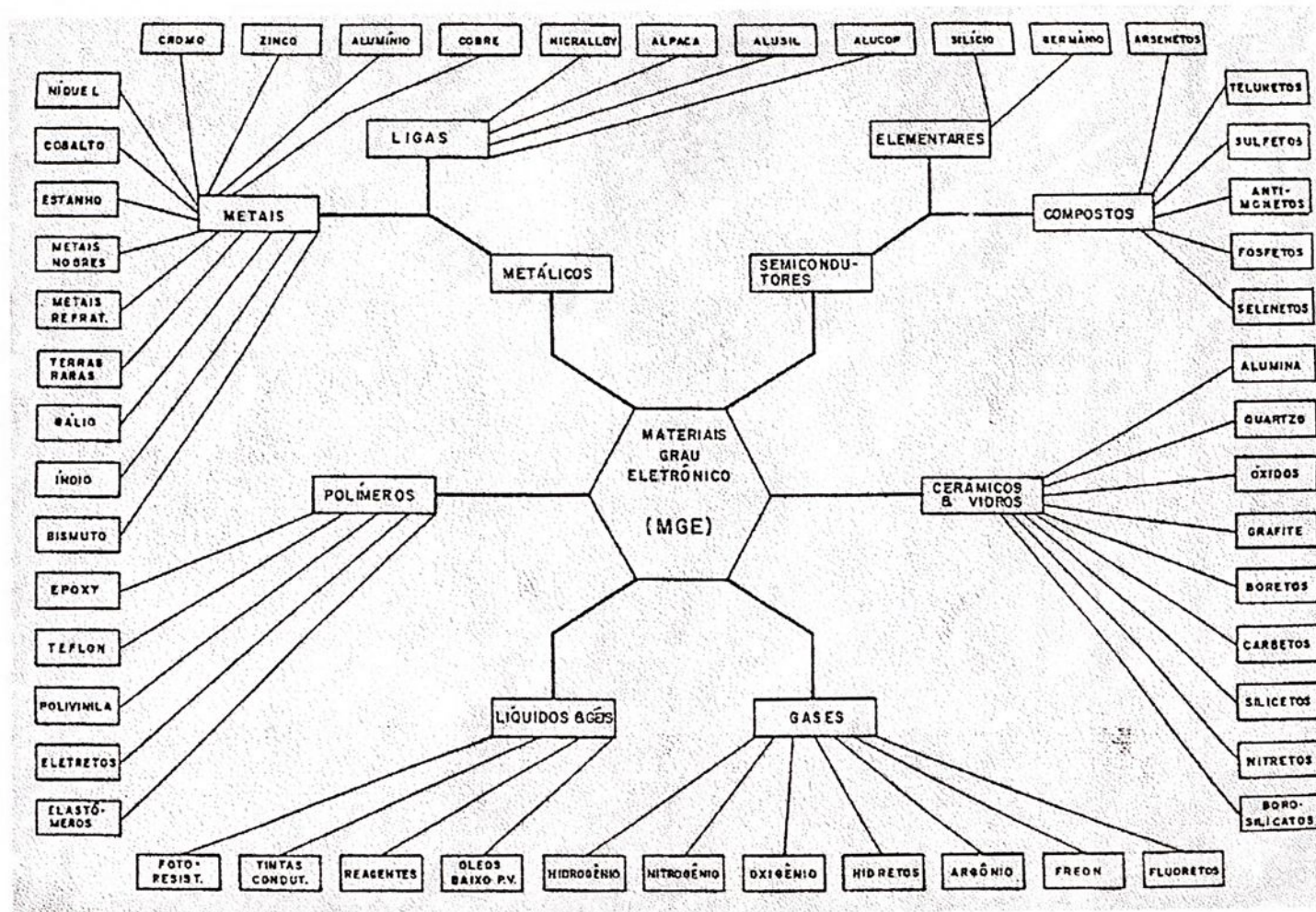


Tabela 1.1 – Técnicas de análise empregadas na caracterização de materiais MGE (Araújo Filho, 1998; Crivelenti, 1997; Mei, 1979)

Técnica	Custo do Equipamento	Custo da Análise	Resolução (ppm)	Vantagem	Desvantagem
Espectroscopia de emissão por faísca	Alto	Médio	10	Geral Rápido	Não analisa gases e traços
Espectroscopia de chama	Médio	Médio	1	Geral e não usa vários padrões	Lento. Amostra em solução química
Espectroscopia de massa	Alto	Alto	0,001	Alta resolução	Alto custo do equipamento
Resistividade elétrica	Baixo	Baixo	0,1	Fornecer dados globais sobre as impurezas	Não analisa impurezas em separado
Condutometria	Baixo	Baixo	10	Baixo custo Simples	Pouco sensível Só aplicável a carbono(no caso de metais puros)
Volumétrica para gases	Baixo	Baixo	100	Baixo custo	Pouco preciso, manipulação cuidadosa
Microsonda	Alto	Alto	1000	Análise pontual(área de $4\mu\text{m}^2$)	Baixa sensibilidade
Dureza	Médio	Baixo	-----	Baixo custo Rápido e não destrutivo	Baixíssima sensibilidade
Espalhamento Raman por pontos quânticos	Alto	Ultra - alto	-----	Altíssima resolução. Estuda a distribuição de nanocristais	Elevado custo

Os materiais MGE possuem diversas aplicações na indústria dentre as quais se destacam as ilustradas na Figura 1.2.

Figura 1.2 – Classificação de materiais puros (Araújo Filho, 1998)



Na atualidade, o chumbo de alta pureza vem sendo usado em aplicações eletroeletrônicas, tais como:

- (a) fabricação de filmes ultra-finos por meio de eptaxia de feixe molecular (μm e nm);
- (b) fabricação de compostos semicondutores, conforme mostra a Tabela 1.2 (Araújo Filho, 1998; Siemens, 1990; Kittel, 1990).

Tabela 1.2 – Propriedades de alguns compostos de Pb utilizados na indústria (Araújo Filho, 1998; Siemens, 1990; Kittel, 1990).

Material	P_f ($^{\circ}\text{C}$)	ρ (g/cm^3)	ϵ	$\Delta\lambda$	μ_e (cm^2/Vs)	μ_l (cm^2/Vs)
GaAs	1237	5,32	11,1	1,470	8600	250
Si	1417	2,33	11,7	1,107	1400	380
PbS	1077	7,50	205	0,370	600	200
PbSe	1062	8,15	280	0,260	1400	1400
PbI ₂	413	--	--	--	--	--
Pb _{1-x} Sn _x Se	--	--	$\simeq 428$	7,0	--	--
Pb _{1-x} Te _x	904	8,16	400-1300	0,290	6000	4000
Pb _{1-x} Sn _x Te	--	8,16	--	0,290	6000	4000

Onde:

P_f = Ponto de fusão

ϵ = Constante dielétrica

μ_e = Mobilidade dos elétrons

ρ = Massa específica do metal

$\Delta\lambda$ = Separação entre faixas

μ_l = Mobilidade das lacunas



Há diversos compostos de chumbo que ainda estão sendo estudados, como os monocristais: PbTiO_3 , PbZrO_3 , PbHfO_3 , $\text{PbHf}_{0,2} \text{Ti}_{0,8} \text{O}_3$, $\text{PbHf}_{0,4} \text{Ti}_{0,6} \text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0,52} \text{Ti}_{0,48} \text{O}_3$ e $\text{Pb}_{1-x} \text{Ca}_x \text{TiO}_3$ que apresentam importante transição dos estados para-, ferro-, e antiferroeléticas, respectivamente. Estes estados de transição são de grande importância na aplicação de metais em ligas semicondutoras. Já o monocristal de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ tem revelado interessante transição ferromagnética para ferroelástica sob determinadas condições e o PbI_2 vem sendo amplamente utilizado como detector de radiação na indústria de laticínios para identificação de fungos e bactérias (Araújo Filho, 1998; Siemens, 1990; Kittel, 1990; Bedoya *et al*, 2001).

1.4 - Objetivos do Trabalho

As atividades desenvolvidas neste trabalho enquadram-se num grupo de tarefas que estão sendo desenvolvidas no “Projeto Sensores de Infravermelho” (SINFRA) em andamento na Divisão de Materiais (AMR), do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) e tem por objetivos:

a) Desenvolver método de purificação a partir do chumbo comercial ao nível de pureza igual ou superiores a 99,999%, porque somente assim este metal poderá ser utilizado em aplicações de cunho científico.

b) Determinar experimentalmente a influência do processo de Fusão Zonal Otimizado, aqui sugerido, na purificação do chumbo, e comparando com a literatura.

c) Caracterizar a pureza do chumbo, através de métodos diretos de análise da concentração química das impurezas e métodos indiretos como,



medidas de dureza, resistividade elétrica e aspectos macrográficos da superfície dos lingotes.

d) Estudar a influência do nível de impurezas na determinação da resistividade elétrica das barras de chumbo purificadas.

e) Verificar a influência do tamanho de grão do metal solidificado por Fusão Zonal Otimizada.

f) Estudar a influência do vácuo, nitrogênio e hidrogênio no processo de purificação do chumbo frente às várias impurezas existentes no metal de partida.



2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - Estrutura dos lingotes.

Na pesquisa básica não é de hoje que existe a preocupação com a qualidade do material de partida. Para Biloni (1970), estruturas previamente selecionadas de metais podem ter influenciado na redução do custo de processos de fundição. Considerando esse fator, Biloni (1970), observou que as propriedades físicas e mecânicas do metal solidificado foram alteradas em comparação a materiais sem prévia seleção de estrutura. Julião (1971), após diversos ensaios, considerou que para um metal ser refinado por meio da técnica de fusão zonal, além de seleção adequada, o metal deveria passar por um processo inicial de refino e em seguida ser submetido ao refino zonal.

Para Campos Filho e Davies (1987), um lingote geralmente apresenta três regiões distinguíveis macrograficamente: uma mais externa, chamada de zona “chill” ou zona coquilhada, outra intermediária, zona colunar, e, finalmente, uma zona de cristais equiaxiais, no centro do lingote.



Porém, muitos lingotes podem não exibir necessariamente as três zonas identificadas na Figura 2.1.

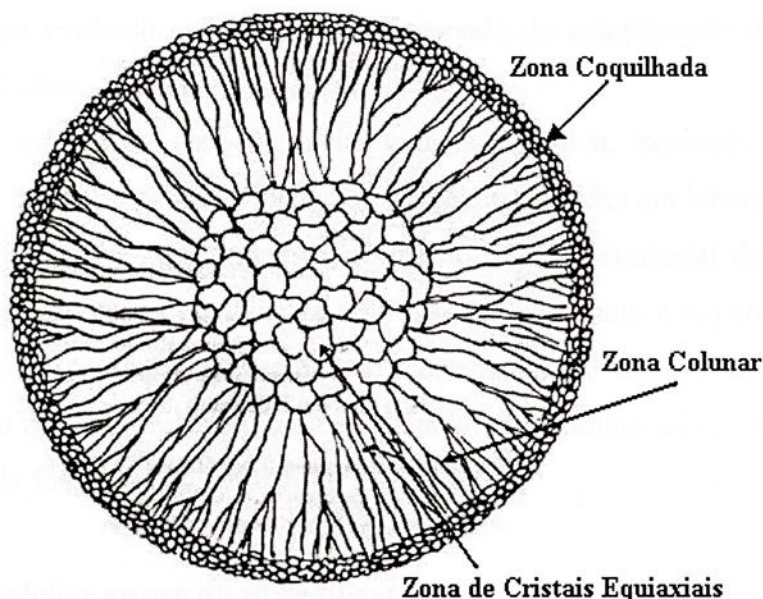


Figura 2.1 - Zonas comuns em lingotes brutos

Segundo Julião (1971), geralmente é desejável uma estrutura inteiramente equiaxial para aplicações refinadas do material. Isto pode reduzir os esforços em controlar o crescimento de estruturas na interface sólido-líquido.

A zona coquilhada é formada por nucleação copiosa que ocorre no líquido solidificado junto à interface metal molde. No caso de recobrimento do molde, ou diante de correntes de convecção violentas, o processo de multiplicação de dendritas também contribui para a formação da zona coquilhada.

O crescimento da zona colunar é condicionado por fatores térmicos e cristalográficos (Krane e Incropera, 1995 e 1996). Os primeiros cristais formados num líquido são orientados ao acaso, mas aqueles em que a direção de crescimento dendrítico coincide com a direção do máximo

gradiente de temperatura, crescem muito mais rápido e acabam dominando a interface sólido-líquido. A zona colunar apresenta orientação preferencial; seus cristais são grandes e alongados, tendo estrutura celular dendrítica, tanto mais evidente quanto maior o intervalo de solidificação do lingote (Kurz e Fisher, 1992).

A origem da zona equiaxial é mais discutida, existindo teorias a respeito, baseadas principalmente em evidências obtidas em laboratório. Na produção industrial de lingotes, a formação da zona equiaxial deve provir de núcleos formados ou da hora do vazamento ou junto à superfície livre dos lingotes. Os grãos são geralmente orientados ao acaso e são maiores que os da zona coquilhada, pois o crescimento predomina sobre a nucleação quando da formação dos primeiros grãos.

2.1.1 - Defeitos na estrutura de lingotes solidificados

Em laboratório as condições para obter-se um cristal perfeito são as mais diversas possíveis. Para cristais perfeitos, mesmo em tais condições de crescimento e controle, haverá uma singularidade, sempre na sua superfície. Segundo Müller (1967) e Kittel (1990) os defeitos são desejáveis em alguns casos na metalurgia de semicondutores, por exemplo:

- a) átomos de impurezas e solutos;
- b) lacunas e discordâncias;
- c) contornos de grão.

2.1.1.1 - Átomos de impurezas e solutos

A estrutura de defeitos cristalinos está diretamente interligada à difusão de impurezas e transformações de fase no estado sólido. Os



mecanismos que promovem a homogeneização da estrutura são sensivelmente afetados.

Para Fleming (1973), a segregação de soluto determina em parte o comportamento mecânico e caracteriza a microestrutura e a macroestrutura de um lingote. Este fenômeno, diversas vezes observado em laboratório, resulta da rejeição de soluto ou de líquido mais puro pelo sólido em crescimento. Numa abordagem de Chalmers (1964), o fenômeno de segregação em lingotes pode ser estudado com os seguintes enfoques:

- a) segregação normal;
- b) segregação dendrítica;
- c) segregação inversa.

2.1.1.1.1 - Segregação normal

Este tipo de segregação é caracterizado pela distribuição de soluto na direção paralela à de solidificação, desprezando-se eventuais gradientes transversais de concentração de elementos de liga e impurezas em função da distância à parede do molde. Técnicas macrográficas comuns podem dar indicações qualitativas sobre a segregação normal.

Talvez a segregação normal mais facilmente visível seja a de gases, que geralmente têm coeficiente de partição entre sólido e líquido muito pequeno.

A segregação normal deve ser minimizada, para uma certa composição química, pela técnica de lingotamento. Uma homogeneização não pode ter efeito sensível sobre esta segregação, pois as distâncias de difusão envolvidas na sua redistribuição sempre são muito grandes.



2.1.1.1.2 - Segregação dendrítica (zoneamento)

A rejeição de soluto pelo sólido ocorre também em escala menor, ao nível de cada cristal. O primeiro sólido formado numa liga A-B de composição X tem um teor de B igual à C_S , sendo mais pobre que o líquido inicial em soluto. Isto vai ocorrer em todas as ligas onde o coeficiente de partição de soluto entre sólido e líquido é menor que 1. Este coeficiente de partição é definido pela relação C_S/C_L , sendo C_S e C_L , respectivamente, as concentrações de soluto no sólido e no líquido que coexistem a cada temperatura.

A segregação dendrítica pode dar margem à presença de precipitado interdendrítico, que não ocorreria em condição de equilíbrio numa liga de composição qualquer ou aumentar a quantidade de eutético em relação a de equilíbrio numa liga de outra composição.

2.1.1.1.3 - Segregação Inversa

Este tipo de segregação resulta de um processo diferente do que dá origem às segregações normal e dendrítica.

A segregação inversa caracteriza-se por uma concentração de soluto maior na periferia do lingote que no centro, quando a liga apresenta um coeficiente de partição de soluto entre sólido e líquido menor que um. Em casos extremos, especialmente em ligas de grandes intervalos de solidificação, a segregação inversa pode estar associada a exudações muito ricas em soluto, na superfície do lingote.

A segregação inversa é tanto mais intensa quanto mais colunar for a estrutura, maior for o intervalo de solidificação e mais gás estiver



dissolvido no líquido. O fenômeno não é observado em ligas que se expandem na solidificação.

Na literatura, o mecanismo que explica o fenômeno da segregação inversa deve-se a Brenner e Roth (1940) e pode ser resumido da seguinte maneira: durante a solidificação, os canais interdendríticos contêm líquido com alta concentração de soluto (proveniente de segregações normal e dendrítica), que é elevado para a periferia por estes mesmos canais quando a parte já sólida da liga se contrai. Esta explicação ajusta-se às observações experimentais já mencionadas: pressão de gases, longos canais entre grãos colunares e grande tempo de coexistência de sólido com líquido favorecem a movimentação do líquido residual para a periferia do lingote. A expansão do sólido, quando ocorre, além de fechar canais interdendríticos, contraria o efeito de pressão de gases.

2.1.1.2 - Lacunas e discordâncias

Embora transitoriamente um metal recém-solidificado contém um excesso de lacunas em relação à concentração de equilíbrio, a mobilidade delas é suficiente para que elas se agreguem, formando outros tipos de defeitos, ou desapareçam em sumidouros como discordâncias, contornos de grãos e a superfície da peça ou lingote, até que se atinja a concentração de equilíbrio.

Assim, o excesso de lacunas retido temporariamente após a solidificação afeta a estrutura apenas por facilitar a difusão, ainda no resfriamento, e origina outros tipos de defeitos.

A origem de discordâncias no crescimento de cristais a partir do líquido ainda é discutível. Existem diversos mecanismos possíveis para a formação daquele defeito e é provável que em lingotes industriais



coexistam diversos mecanismos. A importância do problema cresceu mais em função da aplicação de cristais perfeitos na indústria microeletrônica.

Atualmente, sabe-se que existem diversos mecanismos que contribuem para a formação de discordâncias quando as frentes de crescimento de dois cristais, sejam elas de mesma natureza ou não, se encontram durante a solidificação.

- a) O primeiro mecanismo está relacionado com altas temperaturas, quando especialmente o núcleo do lingote ainda é bastante plástico, e as tensões resultantes do resfriamento mais rápido da periferia devem ser suficientes para provocar deformação plástica, isto é, criar discordâncias.
- b) Um outro mecanismo é a possibilidade da formação de anéis de discordâncias por meio da precipitação do excesso de lacunas (durante a passagem do líquido para sólido) junto à frente de solidificação. Quando o plano do anel coincide com a direção de crescimento do cristal, o anel pode alongar-se nessa direção e formar um dipolo de discordância em cunha. Segundo Teghtsoonian e Chalmers (1951), como na interface sólido-líquido a temperatura é alta, a mobilidade de discordância é muito grande, o que facilita a formação de sub-contornos de grão. Esta talvez seja a causa da formação de subestruturas, sendo muito observada em materiais de alta pureza. Deve-se esperar que a importância deste mecanismo diminua com o tamanho de grão decrescente, pois o contorno de grão é um sumidouro de lacunas, e a velocidade com que se desloca a interface sólido-líquido é suficiente para reter as lacunas no sólido. Em metais impuros, a formação de subestruturas é dificultada pela segregação de soluto junto às discordâncias.

- c) Perturbações (agitação no líquido e corrente de convecção) durante a solidificação podem colocar junto à frente de crescimento um líquido que deposite um sólido de composição muito diferente do que vinha crescendo. O desajuste pode ser muito maior, aumentando o número de discordâncias para acomodá-lo (Bergman *et al*, 1997).

2.1.1.3 - Contornos de grão

Na estrutura bruta de solidificação de ligas não eutéticas, os contornos de grão coincidem com os contornos e pontos. Estes contornos caracterizam-se pela presença de precipitados interdendríticos.

Devido à forma muito compacta das dendritas, a interface entre cristais primários ocorre muito cedo no processo de solidificação. As superfícies entre estes cristais, portanto, têm menos segregação que as arestas entre três cristais. Ainda como do resultado do tipo de crescimento durante a solidificação, os contornos de grão são muito mais sinuosos em comparação com contornos de grão em metais recozidos.

2.2 – Difusão

2.2.1 - Considerações gerais

A matéria pode ser transportada através de um sólido por meio de um fluxo de moléculas, partículas, átomos ou íons de um ponto para o outro no interior da rede cristalina do material que os abriga. A difusão, em termos termodinâmicos, reduz o gradiente de energia livre na escala atômica, este é o efeito da rede sobre o movimento aleatório atômico.



Nestes casos essa é ativada por energia térmica (Brophy, 1964; Callister, 1996).

A formulação matemática do modo em que diferentes concentrações migram de um lado para o outro é definida pelas leis de Fick. De uma forma geral, o material pode ser transportado por movimento de difusão ao longo da sua superfície, contornos de grão, e através do volume dos sólidos. O mecanismo fundamental para que os átomos movam-se através dos cristais depende da estrutura cristalina, tamanho dos átomos e a existência de defeitos na rede cristalina. Análises diretas da difusividade e do diagrama de fases é necessário para melhor entendimento dos efeitos de difusão (Brophy, 1964).

2.2.2 - Introdução

A difusão é o mecanismo por meio do qual átomos, partículas e moléculas são transportados de um ponto para o outro no interior de um material. Por causa do movimento de cada átomo ou partícula é sempre obstruída por átomos ou partículas mais próximas. Este movimento praticamente aleatório provoca uma série de espalhamentos e colisões. De qualquer modo, o resultado na rede em virtude desses eventos é um grande deslocamento de matéria. Uma característica do processo de difusão é que eles são irreversíveis e, portanto, aumentam a entropia do sistema (Callister, 1996).

Os movimentos aleatórios da molécula no fluido (líquido) e gases causam um desaparecimento relativamente rápido de diferenças na concentração.

Na maior parte dos sólidos, e particularmente em um único cristal, os átomos são mais próximos da sua posição de equilíbrio. Isso não significa ausência total de movimento. De qualquer modo, sobre eles ainda

permanece um elemento de incerteza causado por uma vibração térmica ocorrida no sólido que permite a alguns átomos movimentarem-se através de um caminho aleatório.

Um grande número de movimentos semelhantes resulta em transporte significativo de matéria. Esses fenômenos são causados pela difusão no estado sólido. Mesmo em substâncias puras, um átomo ou partícula não fica em um estado de equilíbrio definitivo. Até certo ponto, ele migra de um lugar para o outro no material. Em metais puros, movimento semelhante é conhecido por auto-difusão, e pode ser detectado experimentalmente por traçadores radioativos. Na mistura de mais de um componente, tanto como uma liga metálica binária, ocorre o processo de interdifusão, que é a difusão de um componente através da rede do outro. Os vários tipos de difusão são importantes nos seguintes casos aqui relacionados (Brophy, 1964; Rosenqvist, 1978; Alexandrov e Ivanov, 2000).

- a) nas reações de estado sólido;
- b) transformações de fases;
- c) nucleação homogênea e heterogênea;
- d) processos de solidificação e recristalização.

2.2.3 - Análise matemática da difusão

Num meio isotrópico a mobilidade de um átomo ou partícula é influenciada por um único parâmetro, o coeficiente de difusão (D). Este índice é definido em termos de quantidades mensuráveis:

- (a) fluxo resultante dos átomos que se difundem;
- (b) gradiente da concentração.



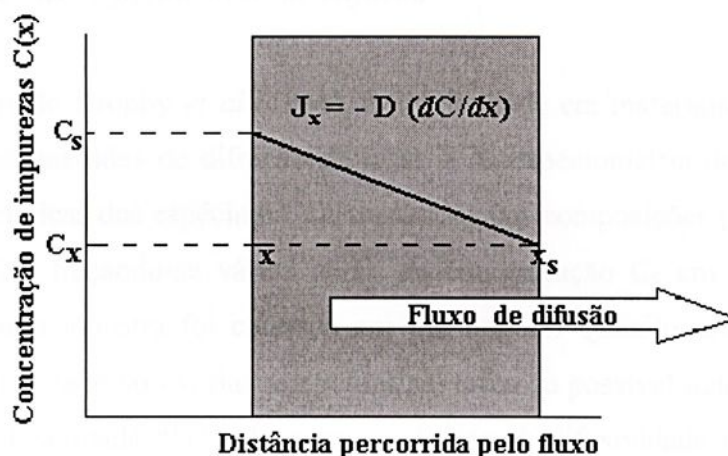


Figura 2. 2 – Gráfico esquemático do fluxo de difusão (Brophy, 1964).

O gráfico da Figura 2.2 mostra que o fluxo de difusão J_x da espécie é positivo deslocando-se da esquerda para a direita com o movimento de uma alta concentração C_s para um ponto de baixa concentração C_x , sobre uma distância $x - x_s$. Portanto, a relação entre estas quantidades é dada pela expressão matemática conhecida como a 1ª lei de Fick:

$$J_x = -D \left(\frac{dC}{dx} \right), \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde J é o vetor fluxo da espécie que se difunde, em $[\text{átomos cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$ ou $[\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$. Em termos físicos, J expressa a velocidade com que a espécie difundente passa através de uma área unitária perpendicularmente à direção do vetor fluxo. A concentração C da espécie que se difunde é dada em termos de $[\text{átomos.cm}^{-3}]$ ou $[\text{g.cm}^{-3}]$ e o dC/dx é o gradiente espacial da concentração. O coeficiente D tem unidades de $[\text{cm}^2.\text{s}]$. Para concentrações muito baixas da espécie que se difunde no sólido, D é independente de C . Para um sistema particular D pode depender do estado térmico, $D(T)$.

2.2.4 - Medidas Experimentais de Difusão

Segundo Brophy *et al* (1964), a difusividade em materiais pode ser avaliada por medidas de difração de raios – X, espectrometria de massa e análises químicas dos espécimes. Os resultados das composições podem ser confrontados, traçando-se vários perfis da concentração C_S em relação à posição que a amostra foi coletada em um lingote. Quando este tipo de medida é realizado sob várias temperaturas, torna-se possível determinar o valor da difusividade “D” sob essas condições. A difusividade de muitos materiais pode ser obtida através da equação de Arrhenius (Brophy *et al*, 1964):

$$D = D_0 \exp (-Q/RT), \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde os termos D e Q podem ser avaliados por métodos gráficos de comparação. A Equação 2.2 especifica o processo de difusão, deixando, a investigação dos efeitos: tempo, distância e temperatura para serem avaliados por meio das leis de Fick.

2.2.5 - Tipos de difusão

Em geral um conjunto de barreiras ou obstáculos que dificultam a migração do fluxo de átomos é muito mais acentuada nos sólidos do que nos líquidos e gases. Essa aparente dificuldade é refletida no nível de energia Q (energia de ativação) que pode apresentar diferentes valores dependendo do sólido considerado. Em resumo, na literatura, é comum mencionar três tipos distintos de difusão (Brophy, 1964; Callister, 1996; Chaves, 1997; Camargo, 2001):



- a) Difusão de volume, onde os átomos migram através de um volume no material;
- b) Difusão de superfície, onde os átomos migram ao longo da superfície de uma fase: na interface sólido - vapor;
- c) Difusão nos contornos de grão, onde a migração atômica predomina ao longo dos contornos de grão.

A relação existente entre a energia de ativação para cada caso particular pode ser resumida conforme o esquema:

$$Q_{\text{volume}} > Q_{\text{contorno de grão}} > Q_{\text{superfície}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Em um sistema onde as três energias de ativação possam ser determinadas, seus valores relativos assumem a proporção:

$$Q_{\text{volume}} : Q_{\text{contorno de grão}} : Q_{\text{superfície}} \cong 4 : 3 : 2 \text{ ou } 4 : 2 : 1. \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Decorrente destes dados, simultaneamente, os valores de D_0 podem ser assim relacionados:

$$D_{0 \text{ volume}} > D_{0 \text{ contorno de grão}} > D_{0 \text{ superfície}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

e estão situados na faixa entre 0,1 e 1,0 cm^2/s . Assim, os três coeficientes de difusão assumem, para a temperatura de interesse em relação ao estado sólido, a seguinte relação:

$$D_{\text{superfície}} > D_{\text{contorno de grão}} > D_{\text{volume}} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

2.2.6 - Difusão em metais puros

O movimento de átomos dentro de metais puríssimos a uma temperatura acima do ponto de fusão pode ser melhor avaliado por meio do coeficiente de difusão a quente. Geralmente, esse coeficiente assume, valor de aproximadamente igual a $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ próximo do ponto de fusão (Alcock, 1976). Segundo Campos Filho e Davis (1978), o valor do coeficiente de difusão para todos os metais puros no estado sólido é de $5,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e, acima do estado líquido, o valor do coeficiente coincide com os dados de Alcock (1976).

Segundo Alcock (1976), as equações de Arrhenius listadas na Tabela 2.1, para materiais puros, pode ser aplicada com extrema confiabilidade nas diferentes faixas de temperaturas.

Tabela 2.1 - Equações de difusividade a quente para alguns metais puros (Alcock, 1976).

Metais	Difusão	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Chumbo	$9,75 \exp(-4450/RT)$	600 a 930
Estanho	$3,24 \exp(-2760/RT)$	100 a 220
Gálio	$1,07 \exp(-1120/RT)$	30 a 100
Cobre	$14,6 \exp(-9700/RT)$	1140 a 1260

2.3 - Processos de Purificação do Chumbo

Após atingir um grande sucesso no aperfeiçoamento de métodos e desenvolvimento da tecnologia para equipamentos e fornos capazes de



purificar materiais os métodos de purificação de materiais podem ser classificados em dois grandes grupos (PROTEC, 1991):

I - métodos químicos;

II - métodos físico-químicos.

Pelo método químico, a purificação tem início na presença de solução coprecipitante ou agentes complexos por meios de processos de absorção, troca de íons, extração oxidação e redução seletiva de impurezas, refino eletrolítico, e reações de transporte químico com gás de arraste.

No método físico-químico, a purificação ocorre por diferença de propriedades físico-químicas da matriz em relação às impurezas. Os processos envolvidos são: cristalização do líquido, destilação, redistilação, cristalização por fase gasosa, difusão térmica e recozimento em alto vácuo.

2.3.1 – Purificação sob Vácuo

2.3.1.1 - Aspectos Gerais

Para Bisra (1965), o termo vácuo é geralmente usado para denotar uma porção do espaço em que a pressão é significativamente menor do que 760Torr (100Pa=1mbar = 0,76Torr). A definição que é adotada pelo Instituto Britânico de Medidas é apresentada por Roth (1996):

Baixo vácuo	0,76 Torr
Médio vácuo	0,76 a $0,76 \times 10^{-3}$ Torr
Alto vácuo	$0,76 \times 10^{-3}$ a 10^{-8} Torr
Ultra alto vácuo	$0,76 \times 10^{-8}$ a 10^{-11} Torr ou maior



Do ponto de vista físico, uma situação de alto vácuo existe quando a medida das partes de uma molécula quando calculado para uma pressão é muito maior do que a dimensão linear do vaso. A situação é então dominada por colisões do gás com as paredes e entre gás/gás (Carpenter, 1970).

Para Dennis (1961), a tecnologia de vácuo é originalmente uma ferramenta de pesquisa laboratorial muito usada, por exemplo, para remoção da atmosfera normal dos gases de modo que se podem evacuar o espaço (vácuo) com outras espécies de gases em que esta situação for desejada para o experimento.

Em laboratório, o vácuo vem sendo utilizado como auxílio na investigação de descargas elétricas através de gases a baixa pressão e em que o livre caminho médio dos átomos, íons, e elétron for grande comparado com seus valores em pressão atmosférica. A descoberta do elétron e a determinação de sua relação carga/ massa foi possível por estas medidas.

Atualmente, o alto vácuo é ferramenta de pesquisa tão comum que parece ser difícil encontrar alguma pesquisa laboratorial na área de materiais, que não possua notas de equipamentos processando materiais sob vácuo. (Araújo Filho, 1998; Edenhofer, 1998).

2.3.1.2 - Destilação sob vácuo

A destilação de chumbo sob vácuo teve início em 1949 com o desenvolvimento do processo de desgaseificação conhecido por Isabell, onde eram totalmente separadas impurezas: manganês, magnésio, zinco,



antimônio e prata (Araújo Filho, 2000). Hoje, a tecnologia que envolve aplicações de vácuo vem sendo abordada com interesse crescente na Metalurgia, porque, existem muitos processos metalúrgicos que envolvem calor e a maior parte dos metais quando aquecidos reagem com o ar atmosférico. Em muitos casos, a separação industrial por destilação dos componentes de uma substância impura de diferentes pressões de vapor é dificultada em pressão atmosférica. Já a destilação a vácuo é, em algumas situações, muito vantajosa (Cramb e Byrne, 1990).

A presença de uma atmosfera normal impede a passagem de moléculas para a vizinhança aquecida havendo condensação. Portanto à aproximadamente 10^{-5} cm (760 Torr) de pressão são notadas muitas colisões de espalhamento em trânsito. Logo, reduzindo-se a pressão, aumenta-se a velocidade de destilação. Além do mais, o calor latente de evaporação em pressão atmosférica supera o do vácuo por uma quantidade de trabalho realizado na expansão contra a atmosfera. Além disso, a energia térmica requerida é menor neste caso e a mesma taxa de destilação pode ser alcançada a uma temperatura menor (Araújo Filho, 1998).

2.3.1.3 – Técnica de quantificação da evaporação de metais sob vácuo

A evaporação é um fenômeno de superfície que ocorre por condução, e não por formação de bolhas de vapor na superfície. Em uma profundidade abaixo da superfície, se o líquido for suficientemente térmico condutivo tal como que envolvido pelo metal e supondo que não haverá retorno do material vaporizado para a superfície. Então, a eficiência do processo de volatilização de material pode ser apreciada por meio da taxa de evaporação dada pela Equação de Langmuir, Equação 2.7 (Boyer e Timothy, 1986).



$$W = 0,0585 P (M / T)^{1/2}, \quad (\text{Eq. 2.7})$$

onde P é a pressão de vapor em Torr, M é o peso aparente do material evaporado, T é a temperatura absoluta, K, e W é a quantidade de vapor do material evaporado por unidade de tempo [g/cm² s].

2.3.2 - Processos de refino do chumbo a grau eletrônico (MGE)

No processo de obtenção de materiais de grau eletrônico a partir de materiais de uso comercial, deve-se levar em consideração o ponto de fusão dos metais, pois tal cuidado implica no emprego de métodos específicos de purificação.

O ponto de fusão também é utilizado para sugerir métodos de abordagens diferenciadas. Segundo Castro *et al*, (1996) consideram-se materiais que apresentam baixa temperatura de fusão os metais e ligas que se fundem até 723 °C, limites este proposto por Perepezko e co-autores.

Segundo Silva (1991 e 1994) podem ser classificados em três grandes grupos, quanto ao ponto de fusão (Tabela 2.2).



Tabela 2.2 - Grupo de materiais classificados quanto ao ponto de fusão e método de purificação a grau eletrônico (Silva, 1994).

Materiais	Método de Purificação
1^o Grupo - Chumbo, Telúrio, Estanho, Zinco, Gálio, Índio, Antimônio, Tálio, Cádmio, Metais Alcalinos, etc.	São purificados pelo refino dos seus compostos de partida (óxidos, hidretos, haletos voláteis) usando recristalização, extração, redistribuição e refino zonal. Os métodos utilizados são a redução eletrolítica ou por hidrogênio e refino por fusão zonal.
2^o Grupo - Ferro, Cobalto, Níquel, Cobre, Ouro e Terras Raras.	Com exceção dos cloretos, são purificados por extração ou troca de íons. Os cloretos são pré-refinados e convertidos em metais por eletrólise de solução aquosa. A purificação é completada pelo refino zonal sob vácuo, e por recozimento do metal (o ferro, por exemplo) sob hidrogênio ultra puro, resultando na remoção do carbono, nitrogênio, enxofre, e oxigênio pela hidrogenação a alta temperatura.
3^o Grupo - Tungstênio, Molibdênio, Tântalo, Nióbio, Háfnio, Rênio, Zircônio, Titânio, Cromo e Vanádio.	São purificados por métodos similares aos dos materiais do grupo do ferro. As vezes, um óxido refinado por fusão zonal serve como material de partida e a produção do material é acompanhada pela redução sob hidrogênio puro. A fase final e mais importante é o refino zonal por feixe de elétrons.

A Tabela 2.2 evidencia a grande importância do processo de refino por fusão zonal, que é a etapa final de purificação. A seguir, será abordada sua metodologia para o refino de metais ferrosos.

2.3.2.1 - Processo de purificação por fusão zonal

2.3.2.1 – Aspectos históricos

O processo de fusão zonal foi descoberto não somente uma, mas duas vezes por W.G. Pfann. Na primeira, em 1939, Pfann então trabalhava em um grupo de pesquisa da Companhia Bell Telephone Laboratories em New Jersey onde seu principal trabalho era de preparar metais e ligas para exame metalográfico. A adição de antimônio em alguns monocristais de chumbo crescidos pela técnica Bridgman, levou-o a conhecer o fenômeno de segregação e a pensar em algum método de distribuição do material dopante. Mais tarde, ele conseguiu através do deslocamento de uma coluna líquida que este material fosse distribuído uniformemente, mas por razões de mudança de atividades de pesquisa foi conduzido a abandonar o que hoje se conhece por fusão zonal (Pfann, 1966).

Com o surgimento do primeiro transistor, 1947, William Shockley estimulou aos pesquisadores de materiais a desenvolver monocristais de germânio de alta pureza. Porém, por mais que tentassem crescer monocristais de germânio os problemas com segregação e impurezas persistiam até que um destes pesquisadores, Henry Theuerer, que trabalhava bem próximo a Pfann, contou-lhe sua dificuldade. Nesta época, haviam dificuldades adicionais, e a idéia de trabalhar com cristalização fracionada, levou Pfann a idealizar a fusão zonal, construindo o equipamento e obtendo imediato sucesso no refino de germânio, utilizando como soluto o antimônio radioativo.



Uma vez controlada a composição de determinados materiais através de técnicas de solidificação, Pfann, em 1952, publicou o primeiro estudo sobre fusão zonal, primeiramente aplicada a alguns metais e de ligas ou semicondutores.

Para suprir as necessidades tecnológicas de produção, surgiram outras variações do processo de fusão zonal tais como, fusão zonal com gradiente de temperatura, refusão por zona, refino contínuo por fusão zonal que continuam a ter o mesmo objetivo. A técnica de fusão zonal pode ser aplicada na purificação de materiais, na homogeneização da distribuição de soluto, no crescimento de cristais, na preparação de material para outras técnicas de purificação e na fabricação de junções semicondutoras.

Na atualidade, existem diversos trabalhos na literatura que envolvem a técnica de refino zonal, destacando-se os relacionados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Trabalhos científicos sobre a técnica de refino zonal

Autor	Ano	Publicação
Tiller	1953	Artigo
Reiss	1954	Artigo
Müller	1967	Artigo
Julião	1971	Dissertação
Brandt-Patrik <i>et al</i>	1974	Artigo
Wang	1974	Artigo
Zerweck	1976	Artigo
Wiss	1981	Artigo
Afanas'e e Yelsukova	1984	Artigo
Isshiki	1986	Artigo

Tabela 2.3 (continuação)

Autor	Ano	Publicação
Bollong	1989	Artigo
Froes	1989	Artigo
Kaplan	1989	Artigo
Rodway <i>et al</i>	1989	Artigo
Kondo	1990	Artigo
Lee <i>et al</i>	1990	Artigo
Silva	1991	Dissertação
Katsumata <i>et al</i>	1992	Artigo
Nitsch <i>et al</i>	1993	Artigo
Hashimoto e Ueda	1994	Artigo
Silva	1994	Tese
Hua e Grugel	1995	Artigo
Kato	1995	Artigo
Takaki <i>et al</i>	1995	Artigo
Warrier <i>et al</i>	1995	Artigo
Zhang <i>et al</i>	1995	Artigo
Karpov <i>et al</i>	1996	Artigo
Ho <i>et al</i>	1996	Artigo
Krane e Incropera	1996	Artigo
Kuchar <i>et al</i>	1996	Artigo
Tewari et al	1996	Artigo
Wang e Kim	1996	Artigo
Chaves	1997	Dissertação
Paula	1997	Dissertação
Yoo	1997	Artigo

Tabela 2.3 (continuação)

Autor	Ano	Publicação
Abiko <i>et al</i>	1998	Artigo
Araújo Filho	1998	Dissertação
Camargo	1998	Dissertação
Chaves e Caram	1998	Artigo
Coura <i>et al</i>	1998	Artigo
Guérin <i>et al</i>	1998	Artigo
Ho <i>et al</i>	1998 A	Artigo
Ho <i>et al</i>	1998 B	Artigo
Lan	1998	Artigo
Lan <i>et al</i>	1998	Artigo
Muller	1998	Artigo
Silva Neto <i>et al</i>	1998	Artigo
Verezub	1998	Artigo
Yoo e Kim	1998	Artigo
Brener	1999	Artigo
Coriell	1999	Artigo
Takaki <i>et al</i>	1999	Artigo
Zhao	1999	Artigo
Araújo Filho <i>et al</i>	2000	Artigo
Atwood	2000	Artigo
Cadirli	2000	Artigo
Kamal	2000	Artigo
Lan	2000 A	Artigo
Lan	2000 B	Artigo
Liu	2000	Artigo

Tabela 2.3 (continuação)

Autor	Ano	Publicação
Camargo	2001	Tese

Para Jackson (1958), o crescimento de cristais é influenciado por fatores estáveis, tais como temperatura, pressão, composição química, etc. e a partir de um novo sólido.

Antes de abordar a técnica de refino por fusão zonal desenvolvida inicialmente por Pfann (1966), será feito um breve comentário sobre o refino por meio da solidificação normal para fornecer suporte teórico a futuras discussões.

Na fusão e durante o processo de solidificação vários fatores podem ser alterados, a ponto de serem controláveis e não-controláveis. Os fatores controláveis podem ser alterados facilmente durante a solidificação. Por outro lado, os fatores não-controláveis, que são inerente ao sistema cadinho-material e cujo controle não é facilitado podem provocar o crescimento de diferentes estruturas, (Araújo Filho, 1998):

a) Fatores controláveis:

- ambiente onde ocorre a solidificação;
- pré-purificação do material;
- gradiente de temperatura;
- velocidade de solidificação.

b) Fatores não controláveis:

- índice de segregação;
- coeficiente de difusão de impurezas na fase líquida;



- volatilidade da substância;
- condutividade térmica do sistema;
- reações Químicas, etc...

2.3.2.2 - Solidificação normal

No processo de solidificação normal, uma barra sólida constituída por uma liga metálica é fundida e então solidificada a partir de uma de suas extremidades (Figura 2.3). As alterações na microestrutura e composição do material ao longo da amostra dependem dos seguintes parâmetros:

- velocidade de processamento;
- gradiente térmico na interface sólido/líquido;
- composição inicial;
- coeficiente de distribuição do soluto (k), constante característica da liga.

Para Kurz *et al* (1992), o tipo de crescimento da interface também afeta a microestrutura. Definindo $\alpha = \Delta S_i / R$ como sendo a relação existente a entropia de fusão da interface (ΔS_i) e a constante universal dos gases (R) obtêm-se valores diferenciados para cada tipo de metal apresentados na Tabela 2.4.



Tabela 2.4 – Valor de α segundo Kurz *et al* (1992) para a interface dos metais.

α	Material	Interface
< 2	metais	difusa
$2 < \alpha < 3$	semimetais, semicondutores	difusa / facetada
> 3	cerâmicas	facetada

Para Tiller (1953), na redistribuição de átomos de soluto durante a solidificação de metais, o coeficiente de distribuição do soluto (k) exerce um fator decisivo no estudo da solubilidade de soluto no sólido e no líquido. Esta relação, também estudada por Pfann (1966) e Yoo e Viskanta (1997) envolvem uma descrição matemática refinada e, em alguns casos, um tratamento simplificado. Por exemplo, Pfann (1966) observa que para a condição de mistura total de soluto no líquido, após o processo de solidificação normal, a composição ao longo da amostra é dada pela equação de Scheil, onde C_0 é a composição inicial da amostra, f_s é a fração solidificada, X é a posição a partir da extremidade do lingote e L o comprimento do lingote (Caram, 1983; Pfann, 1966; Tiller, 1953)

$$f_s = \frac{X}{L}, \quad e \tag{Eq. 2.8}$$

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1}. \tag{Eq. 2.9}$$

A determinação experimental da concentração do soluto C_s em função da fração solidificada f_s , pode ser realizada pela solidificação

normal de um lingote. Na Figura 2.4, pode-se observar a evolução de C_s em função da fração solidificada. Analisando a inclinação da linha de segregação descrita pelo índice de segregação C_s/C_0 , nota-se que uma fração significativa da amostra apresenta concentração de soluto menor que a inicial para $k < 1$. Se essa porção é isolada e a seguir refundida, para então sofrer o mesmo procedimento anterior, o resultado seria um fluxo de impurezas minoritárias para uma região da barra. Assim, atingir-se-ia maior grau de pureza com a eliminação parcial de impurezas. Por outro lado, a cada repetição do processo, a quantidade de material purificado seria cada vez menor. O mesmo procedimento pode ser adotado para impurezas com $k > 1$, com a devida diferença no sentido de movimentação das impurezas, concentrando-se na extremidade inicial da barra. Tal dificuldade é contornada pela técnica de purificação por fusão localizada do material.

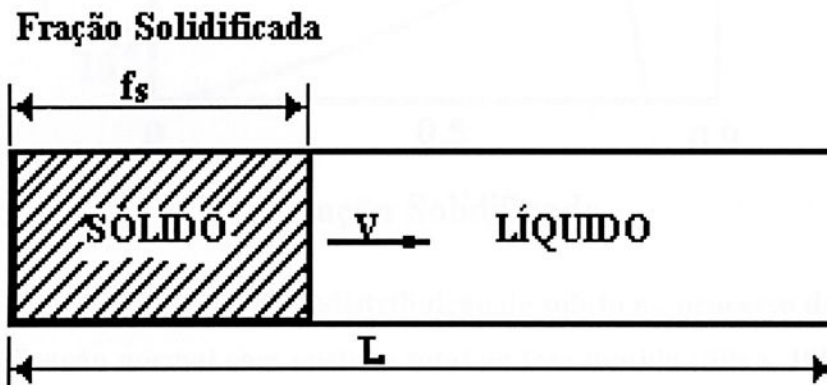


Figura 2.3 - Diagrama esquemático de um processo de solidificação normal (Araújo Filho, 1998).

(v) - velocidade de crescimento

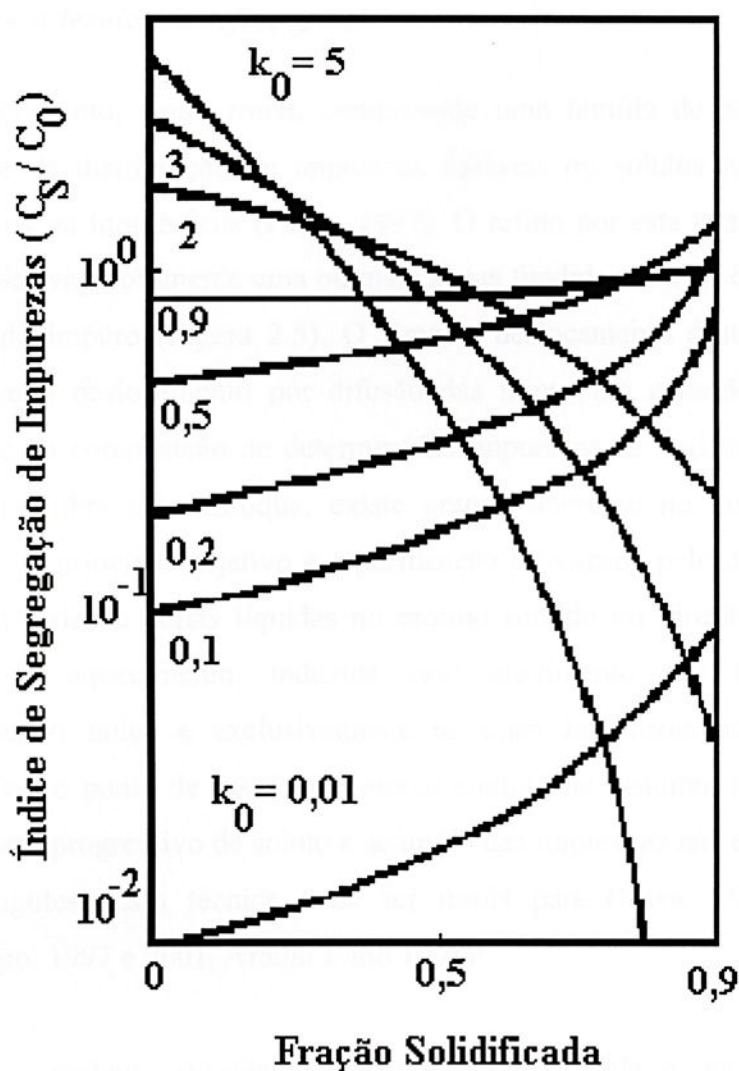


Figura 2.4 - Curvas de redistribuição de soluto no processo de solidificação normal com mistura total na fase líquida (Silva, 1991 e 1994).

2.3.2.3 – A técnica de refino zonal

O termo, fusão zonal, compreende uma família de métodos para controle da distribuição de impurezas solúveis ou solutos nos materiais orgânicos ou inorgânicos (Paula, 1997). O refino por esta técnica consiste em passar vagarosamente uma ou mais zonas fundidas através de uma barra de sólido impuro (Figura 2.5). O simples deslocamento deste aquecedor promove o deslocamento por difusão das impurezas gerando um maior controle da composição de determinadas impurezas na região do material fundido. Sobre este enfoque, existe grande interesse no domínio desta técnica. O principal objetivo é a purificação provocada pelo deslocamento de uma série de zonas líquidas no mesmo sentido ou direção, oposta às zonas de aquecimento, induzida pelo movimento dos aquecedores, dependendo única e exclusivamente se estas impurezas aumentam ou diminuem o ponto de fusão do material contido no cadinho, iniciando um transporte progressivo de soluto e acúmulo das impurezas nas extremidades dos lingotes. Essa técnica pode ser usada para (Silva, 1991 e 1994; Camargo, 1997 e 2001, Araújo Filho 1998):

- qualquer substância que possa ser fundida e que exiba uma diferença na concentração das impurezas entre o líquido e sólido;
- redistribuição de soluto;
- homogeneização da distribuição de soluto;
- crescimento de cristais;
- fabricação de junções semicondutoras.

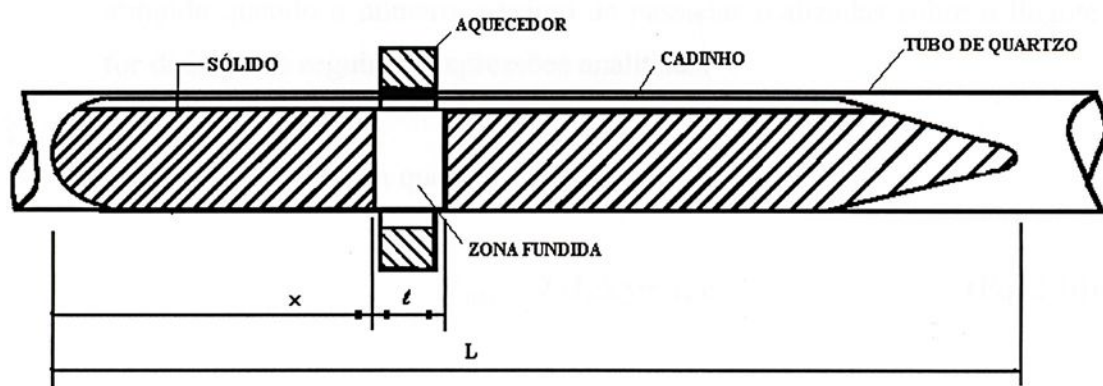


Figura 2.5 - Esquema da técnica de fusão zonal, utilizando um aquecedor (Araújo Filho, 1998).

A zona fundida, mostrada na Figura 2.5, é delimitada por duas interfaces sólido/líquido: uma interface de fusão e uma interface de solidificação. Na interface de fusão, o material sólido é fundido e misturado ao conteúdo da zona líquida. Na interface de solidificação, a concentração do soluto no sólido recém - solidificado geralmente difere da concentração do líquido podendo ocorrer dois casos que serão considerados abaixo (Silva, 1994; Paula, 1997; Camargo, 1998 e 2001; Araújo Filho, 1998):

- quando o soluto abaixa o ponto de fusão do material (Figura 2.6) a concentração no sólido que se forma será inferior à do líquido, implicando em rejeição do soluto pelo sólido, que irá acumular na camada líquida em contato com a interface e depois difundida para a extremidade do lingote;
- quando o soluto eleva o ponto de fusão do solvente (Figura 2.7) será produzido o efeito inverso.

Para Zief *et al* (1967), a eficiência do processo de fusão zonal é

atingida quando o número máximo de passadas realizadas sobre o lingote for dado pelas seguintes expressões analíticas:

- para o caso em que $k < 1$:

$$N_{\text{máx.}} = 2 (L/Z) + 1, \text{ e} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

- para o caso em que $k \cong 1$:

$$N_{\text{máx.}} = 4 (L/Z), \quad (\text{Eq. 2.11})$$

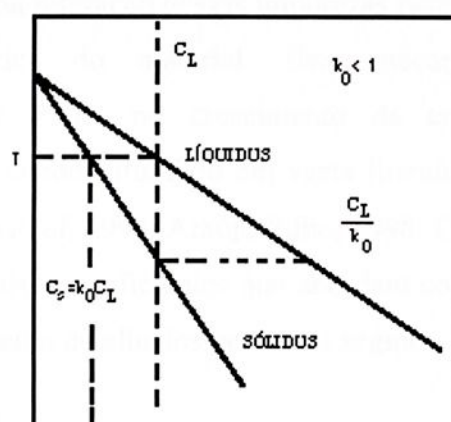
onde L é o comprimento do lingote e Z é o comprimento da zona líquida. Portanto, uma vez obedecido este princípio pode-se prever o número máximo de passadas para cada lingote a ser purificado.

Segundo Ho *et al* (1999), a eficiência do processo de purificação por fusão zonal depende de parâmetros operacionais, tais como:

- tamanho da zona líquida e possível variação do comprimento da zona líquida nas subseqüentes passadas;
- velocidade de avanço da interface sólido/líquido;
- mínima diferença de temperatura na interface de solidificação;
- número de passadas; e
- uma característica intrínseca ao material, conhecido como coeficiente de distribuição do soluto " k ".

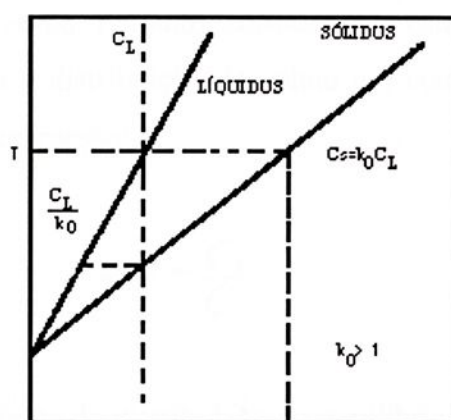
Mei *et al* (1979), recomenda que, para promover uma rápida redistribuição de soluto, é necessário utilizar uma zona líquida de comprimento grande sobre material pré-purificado e só depois variar o

tamanho da zona líquida. Paula (1997) comprova que, para materiais que possuam número inferior a 5% de impurezas é recomendado realizar $N_i=10$ passadas da zona líquida sobre o lingote, em seguida realizar o descarte das extremidades e tornar a realizar um número $N < N_i$.



Concentração do soluto

Figura 2.6 - Diagramas esquemáticos do coeficiente de distribuição de soluto, $k_0 < 1$ (Araújo Filho, 1998).



Concentração do soluto

Figura 2.7 - Diagrama esquemático do coeficiente de distribuição de soluto, $k_0 > 1$ (Araújo Filho, 1998).

2.3.2.3.1 – Segregação de soluto

A segregação de soluto ocorre quando existe uma diferença de solubilidade de impurezas provenientes do material a ser processado ou adicionado propositadamente no processo de dopagem, entre as fases sólida e líquida, e há uma migração dessas impurezas para a fase de menor energia livre característica do material. Este mecanismo foi investigado inicialmente por Pfann no crescimento de cristais de germânio e, atualmente, vem sendo difundido em vasta literatura (Tiller, 1953; Pfann, 1966; Hashimoto *et al*, 1994; Araújo Filho, 1998; Camargo 2001).

Os respectivos coeficientes que abordam condições de equilíbrio ou não - equilíbrio serão detalhados no item a seguir.

2.3.2.3.1.1 - Coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0

Para Pfann (1966), a redistribuição de soluto, no processo de fusão zonal, não será feita exclusivamente por difusão, mas, pela influência de um certo grau de convecção. Portanto, considerando esta influência, Kaddeche *et al* (1996) avalia a distribuição de soluto em condições de equilíbrio e propõe a seguinte expressão:

$$k_0 \text{ T} = \frac{C_s}{C_L}, \quad (\text{Eq. 2.12})$$

onde k_0 é o coeficiente de distribuição no equilíbrio, C_s a concentração de soluto no sólido e C_L é a concentração percentual indicada na fase líquida na mesma temperatura.

Na Figura 2.6, uma solução contendo concentração C_L do soluto está inteiramente líquida na temperatura acima da curva superior, denominada

liquidus. Se a solução é levemente resfriada para a temperatura T , logo abaixo da curva liquidus, ela começa a se solidificar.

Análises de Reiss (1954), Tiller (1953) e subsequente de Lan *et al* (2000) e Lan (2000) observam que os primeiros sólidos a aparecerem, no lingote, terão cristais ricos em solvente contendo concentração C_S do soluto em solução sólida. No lado líquido da interface sólido - líquido, a camada formada recentemente é homogeneizada com a massa líquida remanescente. No lado sólido da interface sólido - líquido, o elemento massa que acaba de solidificar-se é difundido na massa solidificada já existente.

Na Figura 2.6, as curvas solidus e liquidus apresentam tendência para baixo e k_0 é menor do que a unidade o que implica em redução do ponto de fusão do solvente. O contrário é ilustrado na Figura 2.7, onde a inclinação das linhas solidus e liquidus apresentam tendência inversa ao ilustrado na Figura 2.6 consequentemente o ponto de fusão do solvente é maior.

No entanto, o coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0 , pode ser aplicado somente em condições específicas de processo tais como (Mei, 1979 e Paula, 1997)

- na presença de gradiente de temperaturas, na interface sólido/líquido;
- quando a taxa de solidificação muito pequena.

Estes dois fatores permitem por meio do processo de difusão o deslocamento de diferentes impurezas par as extremidades de uma barra. Porém, para descrição dos processos de purificação, k_0 não fornece muitas informações, uma vez que se está interessado em todo o volume e não somente na interface de solidificação. A partir destas informações, deve-se



definir um novo coeficiente de distribuição de soluto que represente as condições mais freqüentes no processo de fusão zonal, tais como (Silva, 1994 e Araújo Filho, 1998):

- gradientes de temperaturas elevado;
- altas concentrações;
- alta taxa de solidificação;
- heterogeneidade da mistura de soluto no líquido.

2.3.2.3.1.2 - Coeficiente efetivo de distribuição, k .

Para grande parte dos processos de fusão a solidificação não ocorre lentamente. Com isso, a rejeição do soluto pelo sólido formado é muito mais rápida do que a sua difusão no líquido (Lange, 1986; An *et al*, 1992; Kononov *et al*, 1997). Esta elevada velocidade de avanço da interface produz reduções substanciais no processo de microsegregação. A causa destas reduções depende dos seguintes fatores (Paula, 1997; Camargo, 2001):

- estrutura cristalina do material; e
- soluto retido no líquido durante avanço da interface;
-

Podemos definir o coeficiente efetivo de distribuição k como a razão da concentração de soluto no cristal crescido pelo volume do nutriente, ou seja, distante da interface solido/líquido dado por meio da razão C_s/C_L (Figura 2.8.a) (Hernandes, 1997).

Na Figura 2.8.b, a interface é considerada estacionária em ($x=0$), e o avanço da frente de solidificação é considerada como o fluxo do líquido em direção à interface, na negativa (x). Para $k < 1$, o soluto é rejeitado pelo

sólido, e um gradiente de concentração é formado no líquido.

A concentração no líquido da interface sólido/líquido é designada por $C_L(0)$. A concentração C_S no sólido é considerada igual a $k_0 C_L(0)$, e observa-se que $C_L(0)$ decresce até que o estado de equilíbrio seja encontrado pelo líquido.

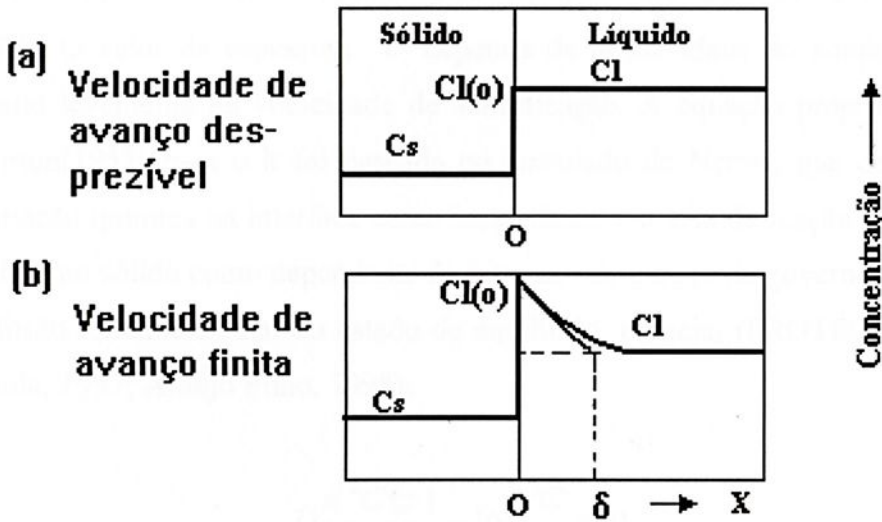


Figura 2.8 - Concentração do soluto próxima à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço (PROTEC, 1991).

a) Velocidade de avanço desprezível.

b) Velocidade de avanço finita.

Burton *et al* (1953) mostram que, se não há fluxo do soluto no líquido, o único processo de transporte é o de difusão. Esse estado de equilíbrio será encontrado quando $C_L(0)$ aumentar para um valor, tal que $C_S = k_0 C_L(0) = C_L$, isto é, tal que ($k=1$). Isso significa que o líquido em contato com o sólido geralmente não é passivo. Haverá algum movimento no líquido, resultante da convecção térmica ou de algum tipo de agitação, tal que o valor de k oscilará entre k_0 e 1.

Se o fluxo no líquido é laminar ou turbulento, haverá uma região laminar muito próxima da interface onde a velocidade do fluxo é tão pequena que a difusão será a razão principal do excesso de soluto transportado do sólido. Nessa região, onde há uma camada de difusão, de espessura δ , predomina o transporte por difusão do soluto e a sua concentração no líquido aproxima-se de C_L , como mostrado na Figura 2.8.b. O valor da espessura δ depende da difusividade do soluto, mas muito levemente da velocidade de solidificação. A equação proposta por Burton(1953) para o k foi baseada no postulado de Nernst, que define a variação química na interface como instantânea, e a taxa de reação líquido-sólido no sólido como dependente do processo de transporte governado pela difusão unidimensional do estado de equilíbrio, ou seja, (PROTEC, 1991; Paula, 1997; Araújo Filho, 1998):

$$D \frac{d^2 C(x)}{dx^2} - V_x \frac{dC}{dx} = 0$$

(Eq. 2.13)

onde,

D = é o coeficiente de difusão do soluto;

C = é a concentração do soluto;

V_x = é a velocidade de avanço do líquido na direção x ; e

$V_x = f + n$, onde f é a velocidade de solidificação e n é a velocidade normal do fluido.

Por meio de criterioso trabalho matemático, Burton (1953) obteve da Equação 2.13, muito similar à equação de fluxo de calor, uma equação para o coeficiente efetivo de distribuição k :

$$k = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) e^{-f \frac{\delta}{D}}} . \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Deve ser observado que , quando $-f \frac{\delta}{D} \gg 1$ e se for considerada que a composição do líquido permanecer C_0 , para o caso em que não exista convecção, o valor de k aproxima-se da unidade. Se f tender ao valor alto e fixo o valor C_0 aumenta porém se f for menor e D for muito grande o valor de k_0 aproxima-se do ideal para a purificação. No entanto, se $-f \frac{\delta}{D} \ll 1$, pode-se esperar uma maior homogeneização da mistura e o valor de k aproxima-se de k_0

2.3.2.3.1.3 - Fontes de aquecimento para purificação de metais

Na Tabela 2.5, estão ilustrados as principais fontes de aquecimento utilizadas, dependendo do ponto de fusão do material e de suas propriedades físicas e químicas, principalmente reatividade e condutividade térmica. Portanto, na seleção de materiais que serão purificados ou homogeneizados deve-se levar em consideração a região onde eles estão inseridos na tabela, pois em muitos casos são indicados dois tipos de aquecimento. A escolha será definida levando-se em consideração os padrões econômicos e a pureza final considerada (PROTEC, 1991).

Para Mei (1979), metais com ponto de fusão abaixo de 600 °C devem ser aquecidos por uma fonte de aquecimento resistivo. Para metais com ponto de fusão entre 600 e 2000 °C, o mais indicado é uma fonte de

indução (rádio-freqüência), que 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 utilizam-se fontes de aquecimento com feixe eletrônico (“electron beam zone melting”). Para se utilizar o feixe eletrônico é necessário trabalhar-se sob vácuo 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 a sua purificação. Isso fica claro ao se observar a Tabela 2.5.



Tabela 2.5 - Fontes de aquecimento usadas na fusão zonal de metais
(Paula, 1997)

ELEMENTO	PONTO DE FUSÃO °C	FONTE DE AQUECIMENTO	PUREZA NOMINAL* (%)
Ga	30	RESISTOR (R.S.)	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		99,999
Au	1063		99,999
Cu	1083		99,999
Ni	1452		99,999
Co	1493	FEIXE ELETRÔNICO (F.E.)	99,99
Fe	1535		99,99
Pt	1769		99,99
Zr	1852		99,99
Cr	1893		99,99
Ir	2454		99,99
Mo	2610		99,99
Ta	2996		99,99
Re	3130		99,99
W	3410		99,999

A pureza nominal, as quantificações a nível discreto até traços, bem como os números máximos aceitáveis de impurezas em uma amostra estão exemplificados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Pureza nominal e quantidade máxima de impurezas aceitáveis (Paula, 1997; Araújo Filho, 1998; Camargo, 2001).

Pureza nominal (%)	Impurezas (ppm)	Máximo de impurezas aceitáveis (ppm)
99,99	100	250
99,999	10	50
99,9999	1	5

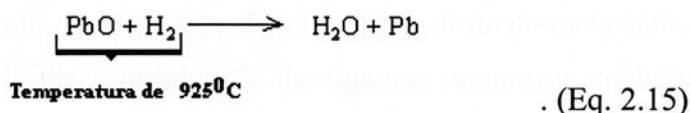
2.3.2.3.1.4 - Sistemas operacionais mais usados

A diversidade dos processos de purificação por fusão zonal reside apenas nas formas de deslocamento da zona líquida e no controle da atmosfera de manuseio do material a ser processado. Entre estas formas, destacam-se, devido a figurarem em muitos trabalhos de pesquisa os seguintes processos: sistema horizontal com cadinho e o sistema vertical sem cadinho (zona flutuante) (Araújo Filho, 1998).

A atmosfera pode ser controlada, no processo executado com cadinho na horizontal, por imersão de uma linha de gás inerte sugada por um sistema de vácuo (Figura 2.9), para possibilitar não só eliminação da possibilidade de contaminação em processos anteriores de pré-purificação, tais como: desidrogenação e desgaseificação sob vácuo. Existe, porém, possibilidade de contaminação por manipulação dos lingotes depois de processados, nas etapas de análise de pureza e caracterização de material.

Podem ser usados, como redutores, o fluxo dos gases argônio e nitrogênio para promover o deslocamento de alguns vapores metálicos durante a purificação e em outra etapa realizar a purificação por meio da combinação dos gases, argônio e hidrogênio. Este último é responsável pela

quebra de ligação de alguns óxidos metálicos tais como: PbO , CuO , FeO e MnO, liberando o íon metálico e produzindo molécula de água:



O processo de purga de um metal consiste em controlar as transições das fases sólido - líquido e líquido - sólido por meio da injeção de gases de altíssima pureza na câmara de fusão da liga e subsequente evacuação das impurezas metálicas voláteis por meio de um sistema de exaustão gasosa. A adição de gases redutores possibilita a fragilização do metal durante a transição da fase sólido - líquido. Dando continuidade à purga, no coalescimento do líquido, para acelerar o processo de purga, efetua-se a injeção de um gás que promova a agitação do líquido. O mesmo cuidado é tomado na fase líquido - sólido. Porém, durante o coalescimento dos primeiros cristais, um outro gás deve ser injetado para garantir que algumas impurezas gasosas remanescentes não retornem para a estrutura do metal (Trefilov *et al*, 1996; Sircar *et al*, 1996; Peres *et al*, 1997; Bianchi *et al*, 1997; Sen, 1998A, B e C; Milkove *et al*, 1998; Grupp *et al*, 1998; Ferreira *et al*, 1999). A injeção de um gás inerte é responsável pela finalização do ciclo de purga. Alguns autores limitam o tempo de purgação do sistema para promover a redução de gastos e apresentaram bons resultados com essa iniciativa. Contudo, somente em sistemas especialmente controláveis se poderá obter o devido eficiência - economia.

O controle da atmosfera de purificação em sistemas aberto, cadinhos tem sido amplamente difundido na literatura. Processos pirometalúrgicos, desenvolvidos principalmente para o refino de cobre e aço, utilizam para promover a desoxidação e a injeção de argônio, sobre a superfície do banho

metálico para evitar contaminação por meio da presença de impurezas oxidas na atmosfera do sistema (Luu *et al*, 1997; Kesavan *et al*, 2000; Tiware *et al*, 2000).

O cadinho sugerido para este tipo de purificação, formato meia cana, aberto para cima, possibilita a eliminação de algumas impurezas voláteis que serão facilmente sugadas para fora do tubo por adição de fluxo gasoso de altíssima pureza, interligado a sistema de vácuo. Este cadinho pode ser, geralmente, de quartzo ou grafite, sendo alojado dentro de um tubo de quartzo conforme (Figura 2.9).

Pode-se por outro lado, controlar a atmosfera do processo, encapsulando os cadinhos sob vácuo e processá-los tanto, em fornos horizontais (Figura 2.10), no caso de materiais de ponto de fusão abaixo de 400°C, quanto em fornos verticais para materiais de ponto de fusão muito alto.

No processo em que o cadinho permanece posicionado na vertical (Figura 2.11), o metal a ser purificado é preso pelas extremidades. Esse 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 a sua utilização: barras mono ou policristalinas, chapas, fios, cápsulas para deposição de vapor, etc.



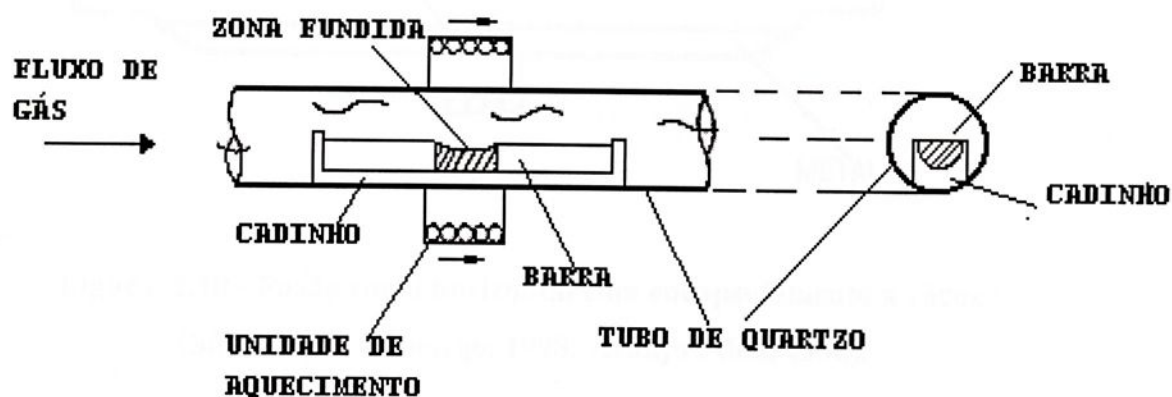


Figura 2.9 - Fusão zonal horizontal com fluxo de gás inerte (Araújo Filho, 1998).

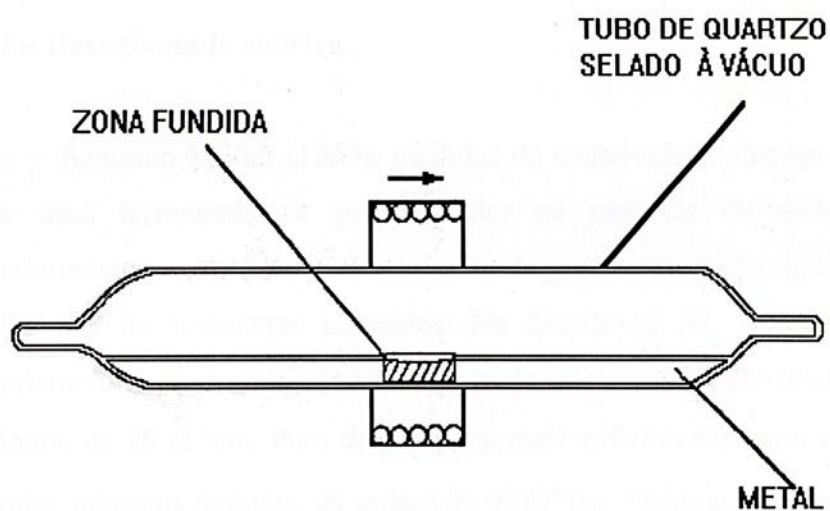


Figura 2.10 - Fusão zonal horizontal com encapsulamento a vácuo
(Silva, 1994; Camargo, 1998; Araújo Filho, 1998).

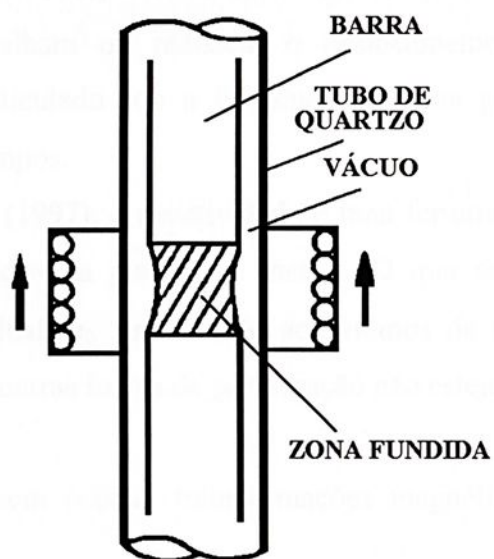


Figura 2.11 - Fusão zonal vertical sem cadinho a vácuo (zona flutuante)
(Silva, 1994; Camargo, 1998; Araújo Filho, 1998).

2.4 – Resistividade elétrica

Segundo Müller (1967), medidas de resistividade elétrica em metais são uma ferramenta de grande valor na pesquisa da metalurgia de semicondutores por fornecer de uma forma geral, informação global sobre a influência de impurezas presentes. Na década de 60, para dispositivos semicondutores comuns, usava-se material com resistividade elétrica mínima de $20 \Omega \cdot \text{cm}$. Para dispositivos mais sofisticados eram necessários limites mínimos maiores, da ordem de $40 \Omega \cdot \text{cm}$. Todavia, hoje em dia estes critérios não estão mais em uso. Condições adversas, segundo Padilha e Siciliano (1996), influenciam diretamente nestes critérios para emprego de cristais semicondutores de elevada pureza. Para estes pesquisadores, resistividade elétrica de um monocristal puro e perfeito, tal qual utilizado em dispositivos refinados, é muito baixa. Este fato deve-se à existência de defeitos que espalham ou reduzem o deslocamento dos elétrons em movimento no reticulado sob a influência de uma perturbação externa, interação entre campos.

Para Paula (1997), a resistividade é uma ferramenta analítica muito útil na determinação da pureza de metais. O que se deseja medir é a resistividade residual, ρ_0 , só devido aos átomos de soluto. Para isso, é necessário que as outras fontes de perturbação não estejam atuando, ou seja:

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



Em um estudo realizado por Chalmers e Quarrel (1960), as medidas de resistividade elétrica podem ser agrupadas em três grandes grupos (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Grupos de aplicação de medidas de resistividade elétrica segundo Chalmers e Quarrel (1960).

Grupo	Emprego	Obs.:
I	- utilizada para compreender o comportamento eletrônico de vários metais	
II	- utilizada indiretamente para fornecer informação sobre os fenômenos que envolvem rearranjos atômicos, que causam modificações de natureza eletrônica.	- reações de ordenação - deformação plástica - endurecimento por precipitação
III	- utilizada em ensaios não-destrutivos	- uma determinada propriedade elétrica é utilizada como meio de detectar o material ou componentes que sejam diferentes em um determinado produto

Para Pascoe (1974), os fatores que afetam as quantificações elétricas são os mesmos descritos na lei de Mattheison. A equação básica descrita originalmente por Mattheison é dada por:

$$\rho = \rho_0 + \rho_T, \quad (\text{Eq. 2.16})$$

onde ρ é a resistividade elétrica total, ρ_0 é a resistividade correspondente a resíduos e ρ_T é a resistividade correspondente ao componente térmico. Em um caso mais específico, para materiais puros, a resistividade elétrica é influenciada por diferentes imperfeições que espalham elétrons e produzem contribuições adicionais tais como:

- a) vibrações térmicas da rede, $\rho(T)$. As vibrações térmicas são caracterizadas por variações de temperatura e pela difusão dos elétrons conduzidos pelas ondas de agitação térmica da rede. Para se evitar essa contribuição, geralmente realizam-se duas leituras de resistividade sob temperaturas diferentes. Uma a temperatura o mais baixo possível onde a perturbação proveniente de $\rho(T)$ pode ser desprezada e outra leitura de resistividade a uma temperatura maior. Para Mott (1958), a resistividade de materiais puros, com menos de 0,5% de impurezas à temperatura ambiente, assume praticamente o mesmo valor. Segundo Ames (1956) e Hake *et al* (1962) a resistividade residual a baixas temperaturas nos metais, $\rho_{0(4,2)}$, é função do teor de impurezas em solução e dos defeitos físicos presentes no metal:
- b) espalhamento causado por átomos de impurezas $\rho(C)$;
- c) espalhamento devido a lacunas, $\rho(L)$;
- d) espalhamento devido a discordâncias, $\rho(d)$; e
- e) espalhamento devido a defeitos de empilhamento e outros, $\rho(\text{def.})$.

Portanto, a equação de Matthiesen para este caso pode ser escrita na forma (Sandim *et al*, 1998):



$$\rho_{\text{(total)}} = \rho \text{ (T)} + \rho \text{ (C)} + \rho \text{ (L)} + \rho \text{ (d)} + \rho \text{ (def.)}. \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Para Meyerhoff (1971), as discordâncias influenciam em alguns metais contribuindo para o acréscimo da resistividade ou seja:

$$\rho \text{ (d)} = 5,0 \times 10^{-19} N, \quad (\text{Eq. 2.18})$$

onde o N é a densidade de discordâncias em cm/cm^3 .

Nos últimos anos, as quantificações de resistividade elétrica são utilizadas com grande margem de sucesso para; investigar variações da resistividade por adição de chumbo na cerâmica supercondutora de Bi-Sr-Ca-Cu-O (Ling, 1992), provar que pulsos elétricos podem inferir na estrutura de solidificação da liga Pb-60% Sn (Jianming *et al*, 1994), analisar a o efeito da taxa de resistividade em alumínio de pureza 99,99%, 99,999%, 99,9999% e 99,99999% (Hashimoto e Ueda, 1994), comparar a resistividade do chumbo e da liga PbSn em alta temperatura (Liu *et al*., 1995), estudar o processos de nucleação e crescimento durante as transformações solido – solido (Liu, 2000), estudar os possíveis efeitos da dispersão de óxidos na liga Nb-TiO₂ (Sandim *et al*, 1998), verificar a variação de composição na liga Ni_{1-x} Zn_x Fe₂ O₄ (Verma *et al*, 1999), investigar a dependência da temperatura na liga Cu-Eu e Cu-Gd (Berezutski e Ivanov, 1999), estudar aspectos intrínsecos de filmes finos e multicamadas (Fenn *et al*, 1999), relacionar resistividade e porosidade (Liu *et al*, 1999), relacionar potencial químico do hidrogênio com a taxa de resistividade (Kandasamy *et al*, 1999), controlar o nível de pureza (Mei, 1970; Silva, 1991; Kato, 1995; Araújo Filho *et al*, 2000), estudar a transição

da fase ferro para a paraelétrica (Bedoya *et al*, 2001) e no estudo da influência da densidade de poros na resistividade em um fibra de carbono que sofreu infiltração por gases (Kajita, 2001).

Segundo Caram (1998), ao estudar a presença de campos elétricos durante a solidificação de eutéticos, foi possível observar que estes podem alterar a composição da interface líquida e desta forma condições de crescimento de cristais.

2.5 - Espectrometria de absorção atômica

2.5.1 – Introdução

A teoria da absorção atômica é conhecida há mais de um século. Entretanto, faz apenas 40 anos que a primeira aplicação dessa teoria foi tentada para análise química. Se nos anos 60 cerca de metade dos elementos químicos podia ser dosada por absorção atômica, atualmente essa técnica é aplicável para grande maioria dos elementos. Hoje, milhares de laboratórios dispõem de um aparelho de absorção atômica. É provável que nenhuma técnica tenha tido um crescimento tão rápido.

Os instrumentos estão baseados em modelos de feixe simples ou feixe duplo. As características instrumentais importantes de um equipamento de um modelo moderno de absorção incluem as seguintes facilidades:

- a) dispositivo capaz de receber, pelo menos, até quatro lâmpadas de cátodo oco, com uma fonte de corrente estabilizada e independente para cada lâmpada;
- b) sistema de amostragem com dispositivo auto-amostrador capaz de operar com atomizadores para chama e forno;

- c) monocromador de alta resolução;
- d) fotomultiplicador que opera sobre um domínio amplo de comprimento de onda de 188 a 800 nm.
- e) unidade de correção do efeito de radiação de fundo, em todos os instrumentos. Praticamente, nos dias de hoje, todos possuem correção de radiação de fundo por arco de deutério.

2.5.2 - Aplicação

O domínio de aplicação da espectrometria de absorção atômica é muito amplo. Esta técnica permite a análise química de materiais como: rocha, águas, óleo lubrificantes, ligas de ferro, etc.. Embora a grande maioria dos elementos seja susceptível de dosagem, alguns são pouco adequados à técnica. O método, embora aplicado unicamente aos metais, permite, por meios indiretos, a dosagem de ânions. Para certos metais a sensibilidade é, contudo, pouco satisfatória em relação aos teores comumente encontrados nos materiais já estudados. Assim, a absorção atômica não pode ser vista com única técnica de emprego em análises químicas.

2.6 – Difração de Raios -X

A utilização de um feixe de nêutrons sobre uma amostra é uma técnica que teve origem no início do século 20, inicialmente foi proposta por Debye e Scherrer na Alemanha em 1916 e por Hull no ano seguinte, nos Estados Unidos da América. Na atualidade existem dois métodos de investigação por difração de raios - X: método do pó e o método de Laue.



No método do pó, o mais utilizado hoje, uma amostra do cristal é reduzida ao tamanho de partículas e em seguida submetida ao bombardeamento do feixe de nêutrons. O resultado é analisado em fichas padronizadas onde se pode afirmar a existência de um ou mais cristais e impurezas presentes no pó (Nuffield, 1966; Warren, 1990; Woolfson, 1997).

Segundo Kittel (1990), o método de Laue consiste em posicionar um cristal sobre um feixe de raios - X com espectro contínuo de comprimento de onda. Os resultados são analisados por meio da equação de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} , \quad (\text{Eq. 2.19})$$

onde n é o número de ordem da difração, λ é o comprimento de onda do feixe de raios - X, θ o ângulo de difração e d é a distância entre cada conjunto de plano atômico do reticulado. Por meio deste método é possível analisar a estrutura e obter a orientação do plano cristalográfico da amostra sem ter que destruí-la. Esse método é muito usado em pesquisas desenvolvidas por físicos que simulam diferentes estruturas na tentativa de obter novas propriedades a partir da orientação dos planos cristalográficos (Guinier, 1994).



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Considerações iniciais

No desenvolvimento de técnicas e métodos para o refino de metais não-ferrosos, a elaboração de procedimentos envolve uma variedade de obstáculos que vão desde a descrição do metal, procedência, pureza nominal e formato (esferas, folhas, pó ou barras), até a sua aplicação final. Estes são apenas alguns aspectos. Entretanto, existem outros tais como: a confecção de cadinhos, propriedades físico-químicas do metal, manipulação laboratorial e critérios de investigação. Considerando-se estes aspectos, desenvolvem-se procedimentos especiais de investigação e acompanhamento da evolução do refino das impurezas encontradas no metal antes e após cada etapa da purificação. O motivo de tais cuidados reside no estudo da compreensão de fenômenos que ocorrem durante a transição da fase sólida para líquida e da fase líquida para sólida, haja visto que o insumo purificado por meio da técnica de refino zonal deverá ser utilizado futuramente no crescimento de filmes monocristalinos ultra fino (μm ou nm).

3.2 – Materiais utilizados

3.2.1 – *Confecção dos corpos-de-prova*

O chumbo usado no presente trabalho foi adquirido da empresa Central dos Metais e Ferragem Ltda, Cambuci – SP – Brasil. O fabricante atestou que a composição nominal do lote de chumbo apresenta traços das seguintes impurezas; Bi, Cu, Sb, Fe, Ag, Cd e Al, cuja pureza total foi



estimada em 99,96%. O lote de chumbo utilizado apresenta uma seção circular de 12,75 mm com 24 kg de peso.

Neste trabalho foi utilizado um total de oito corpos-de-prova (cdp), adequadamente dimensionados para diferentes ensaios de refino e investigação estrutural. Na Tabela 3.1 estão contidas as informações necessárias sobre o dimensionamento e macroestrutura dos cdp's de chumbo utilizado.

Tabela 3.1 – Aspectos iniciais dos cdp's de chumbo utilizados.

Cdp's de chumbo	Dimensão (mm)	Macroestrutura	Material do Cadinho
AA1	12,75x250	Coquilhada + Celular + Equiaxial	Quartzo
BB1	12,75x250		Quartzo
CC1	12,75x100		Quartzo
DD1	12,75x100		Grafite
EE1	12,75x100		Grafite
FF1	12,75x100		Grafite
GG1	12,75x100		Grafite
HH1	12,75x100		Grafite

3.2.2 – Emprego de cadinhos

Os CDP'S indicados na Tabela 3.1 são inicialmente dimensionados no comprimento de 250mm tendo-se em vista a utilização de cadinhos confeccionados em tubos de quartzo da mais alta qualidade. Na Figura 3.1 são ilustradas as geometrias dos cadinhos empregados durante os ensaios de purificação.



Figura 3.1 – Cadinhos de quartzo

3.2.2.1 – Ataque químico nos cdp's e cadinhos de quartzo

Na preparação de CDP'S, antes do processo de purificação, geralmente recomenda-se a total limpeza da superfície do material a ser processado pois a presença de impurezas, devido ao transporte e manuseio, podem gerar dificuldades durante o processo de refino.

A limpeza dos CDP'S e cadinho pode ser realizada por aplicação e imersão de reagentes que apresentam o caráter lento ou profundo, rápido ou superficial na limpeza de superfícies. Enfim, o material a ser processado pode ser atacado por diferentes tipos de reagentes. No entanto, a fim de que se possa obter uma superfície rigorosamente limpa são realizados os seguintes procedimentos de limpeza.

I – Procedimento de limpeza dos CDP'S

- (a) lavagem com pasta da marca Gienex (sabão + areia) + água corrente + fricção com esponja até retirada completa da camada escura de óxido,

- (b) lavagem com água corrente + sabão neutro + fricção com esponja até a retirada dos resíduos da pasta Gienex,
- (c) lavagem com água destilada,
- (d) lavagem com acetona por 5 minutos,
- (e) lavagem com água deionizada,
- (f) secagem em estufas à temperatura de 110°C por 2 horas, e
- (g) decapagem com elemento cortante, estilete de aço inoxidável.

II – Procedimento de limpeza dos cadinhos de quartzo

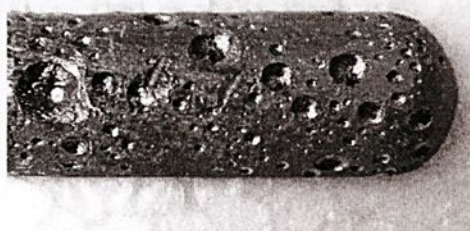
- (a) lavagem com água corrente + sabão neutro + fricção com buchas por 5 minutos,
- (b) lavagem com água destilada,
- (c) ataque com solução de tricloretileno por 10 minutos,
- (d) ataque com solução de metanol por 10 minutos,
- (e) imersão por 60 minutos em solução de :
 - HF – 20ml
 - H_2O – 80ml
 - H_2O_2 – 20ml.
- (f) lavagem com água deionizada, e
- (g) secagem em estufas à temperatura de 110°C por 2 horas.

No desenvolvimento da experiência foram encontrados muitos problemas registrados na interface metal/molde. Os cadinhos de quartzo tiveram que ser deixados de lado. Em uma rápida análise para identificar o problema, descobriu-se que os átomos de chumbo e suas impurezas contribuíam para a mudança cristalina da estrutura dos cadinhos de quartzo. Uma vez em alta temperatura, as barras de chumbo provocavam a redução do ponto de fusão do cadinho e, geralmente o que se tinha após

solidificação, era uma estrutura semelhante à mostrada na Figura 3.2. Este fenômeno dificultou a remoção dos lingotes de chumbo do cadinho pois, ao final do resfriamento, o material ficava aderido ao cadinho.



(a)



(b)

Figura 3.2 – Formação irregular na interface metal/molde

(a) Região central de um lingote de chumbo refinado.

(b) Extremidade direita de um lingote de chumbo refinado.

Para solucionar o problema, foram utilizados cadinhos de grafite de alta qualidade. Nas Figura 3.3 e 3.4 são mostradas a geometria e a fotografia do cadinho de grafite utilizado.

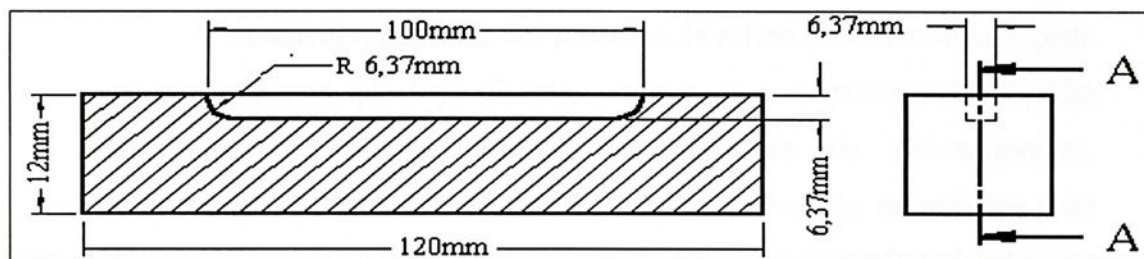


Figura 3.3 – Geometria do cadinho de grafite utilizado para a pré-purificação e refino zonal

00489

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ

BIBLIOTECA

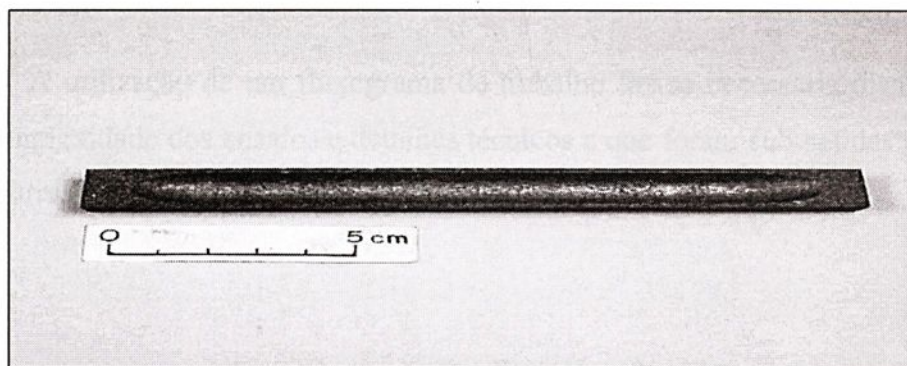


Figura 3.4 – Fotografia do cadinho de grafite utilizado no refino de chumbo

Para adaptar os cadinhos de grafite ao tubo de quartzo do forno de Fusão Zonal (diâmetro interno de 22mm) realizou-se o desbaste das laterais do cadinho em lixadeiras de fita em alta rotação.

3.3 – Método

3.3.1 – Introdução

O desenvolvimento de um processo de refino de materiais não pode ser avaliado sem que haja diversas comparações de processamento. Um detalhado número de experiências, variações de procedimentos, delimitações de rotinas e comparação de resultados são necessários para trazer a luz do espírito científico sobre o processo do refino de chumbo comercial. No presente trabalho serão sugeridas várias rotinas para o processamento de chumbo com o objetivo principal de elevar sua pureza do nível metalúrgico (material de grau metalúrgico - MGM) ao nível eletrônico (material de grau eletrônico - MGE).

3.3.2 – Delimitação de ensaio por lingote

A utilização de um fluxograma de trabalho faz-se necessária diante da complexidade dos ensaios e detalhes técnicos a que foram submetidas as oito barras de chumbo comercial (Figuras 3.5 a 3.12).

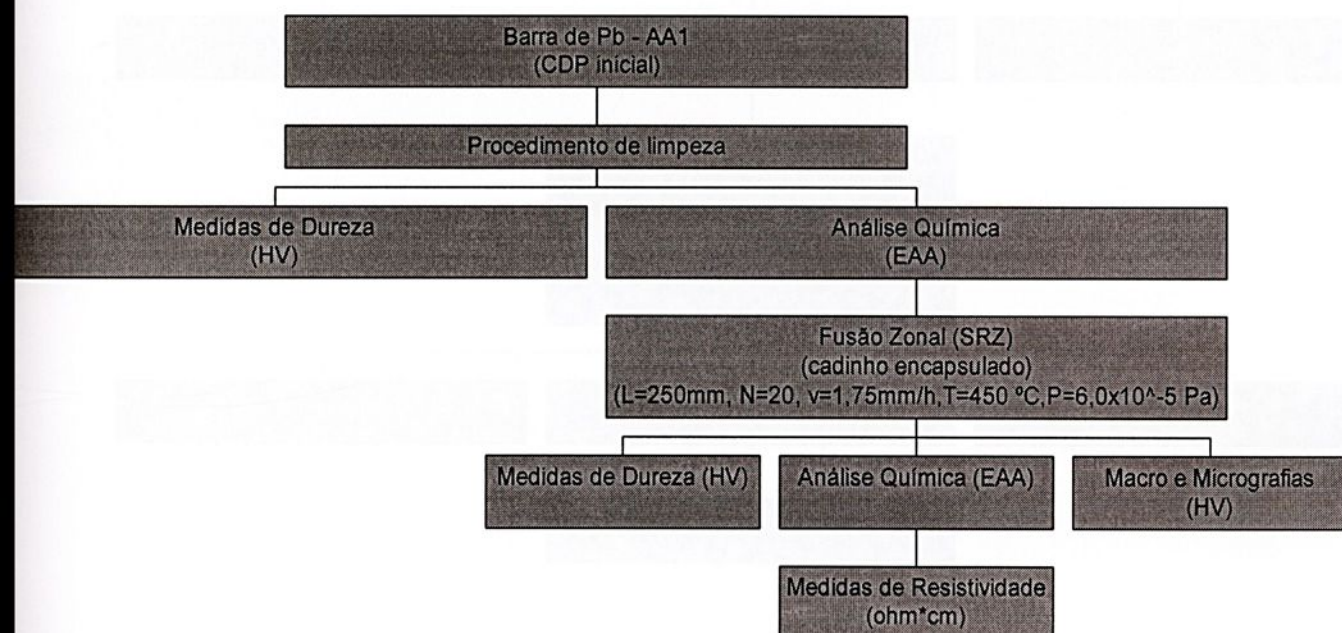


Figura 3.5 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote AA1.

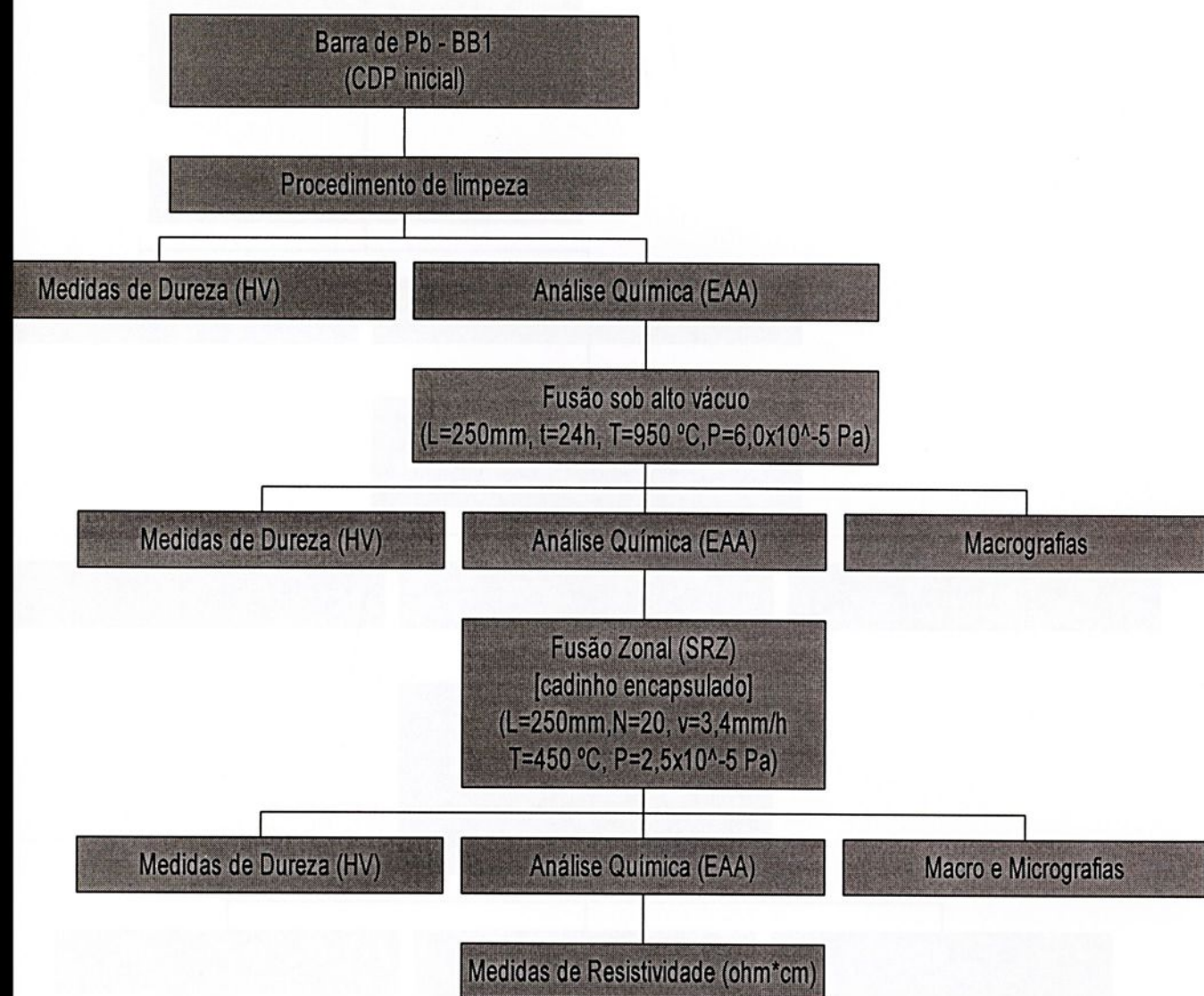


Figura 3.6 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote BB1.

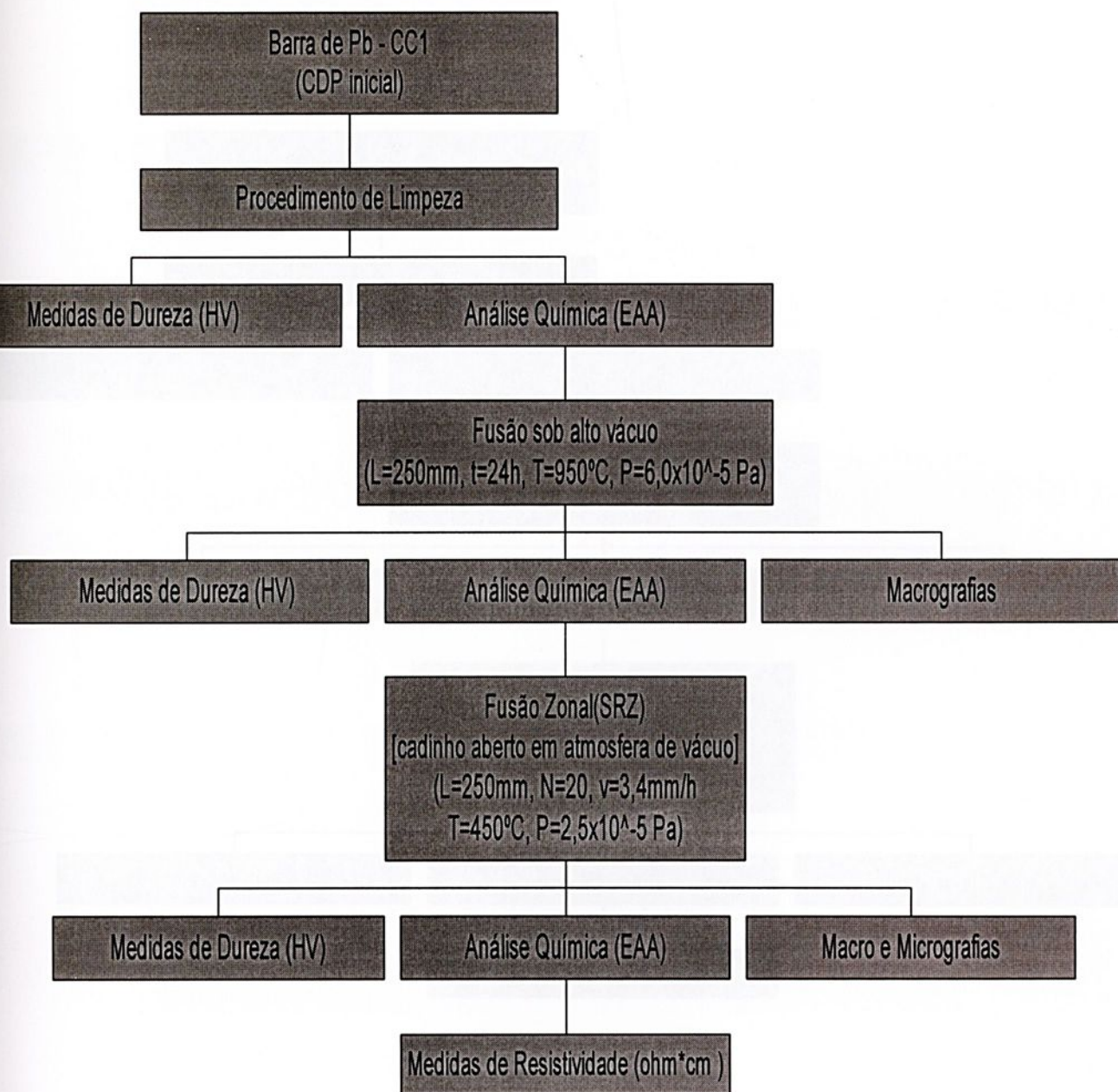


Figura 3.7 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote CC1.

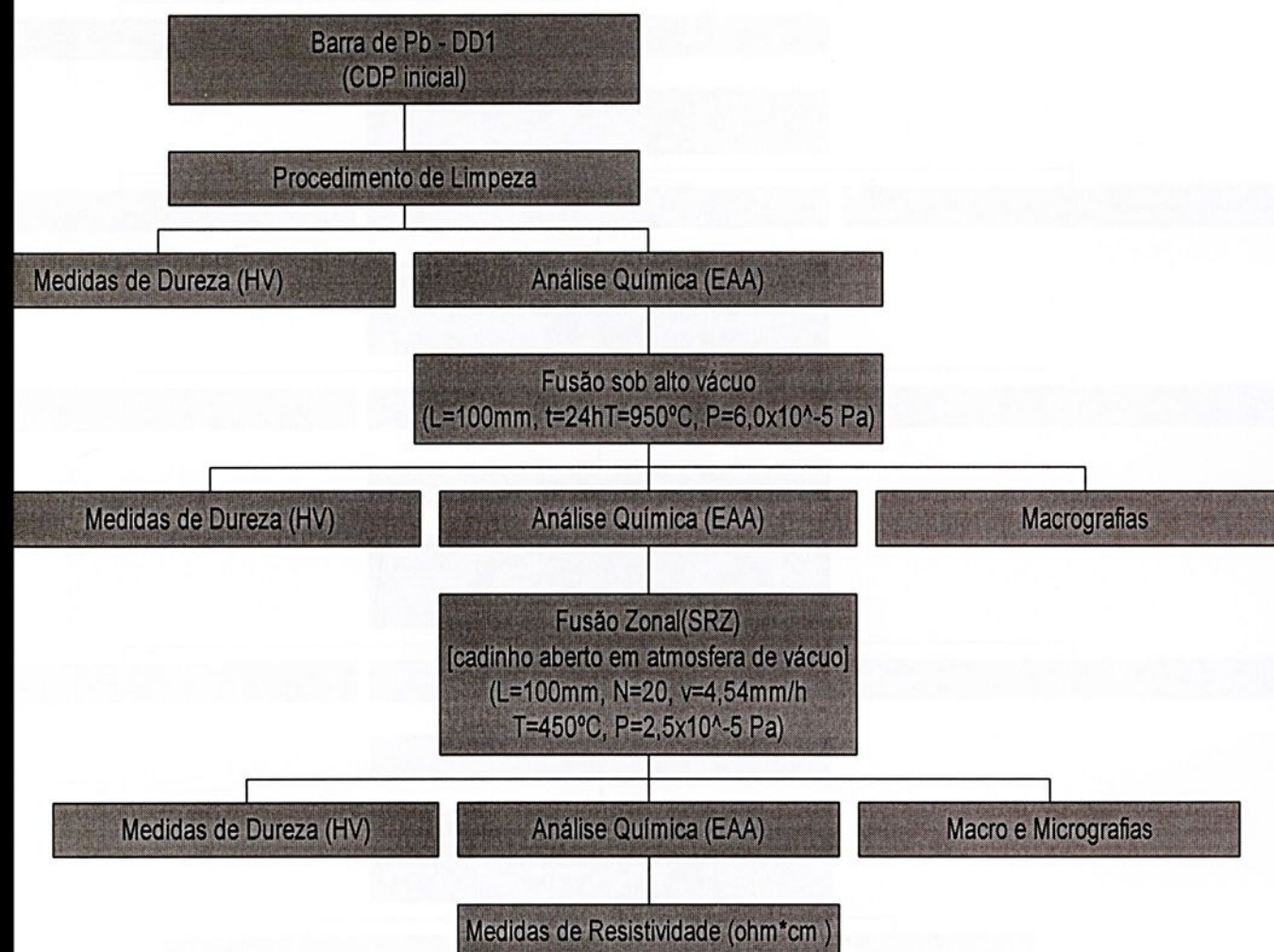


Figura 3.8 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote DD1.

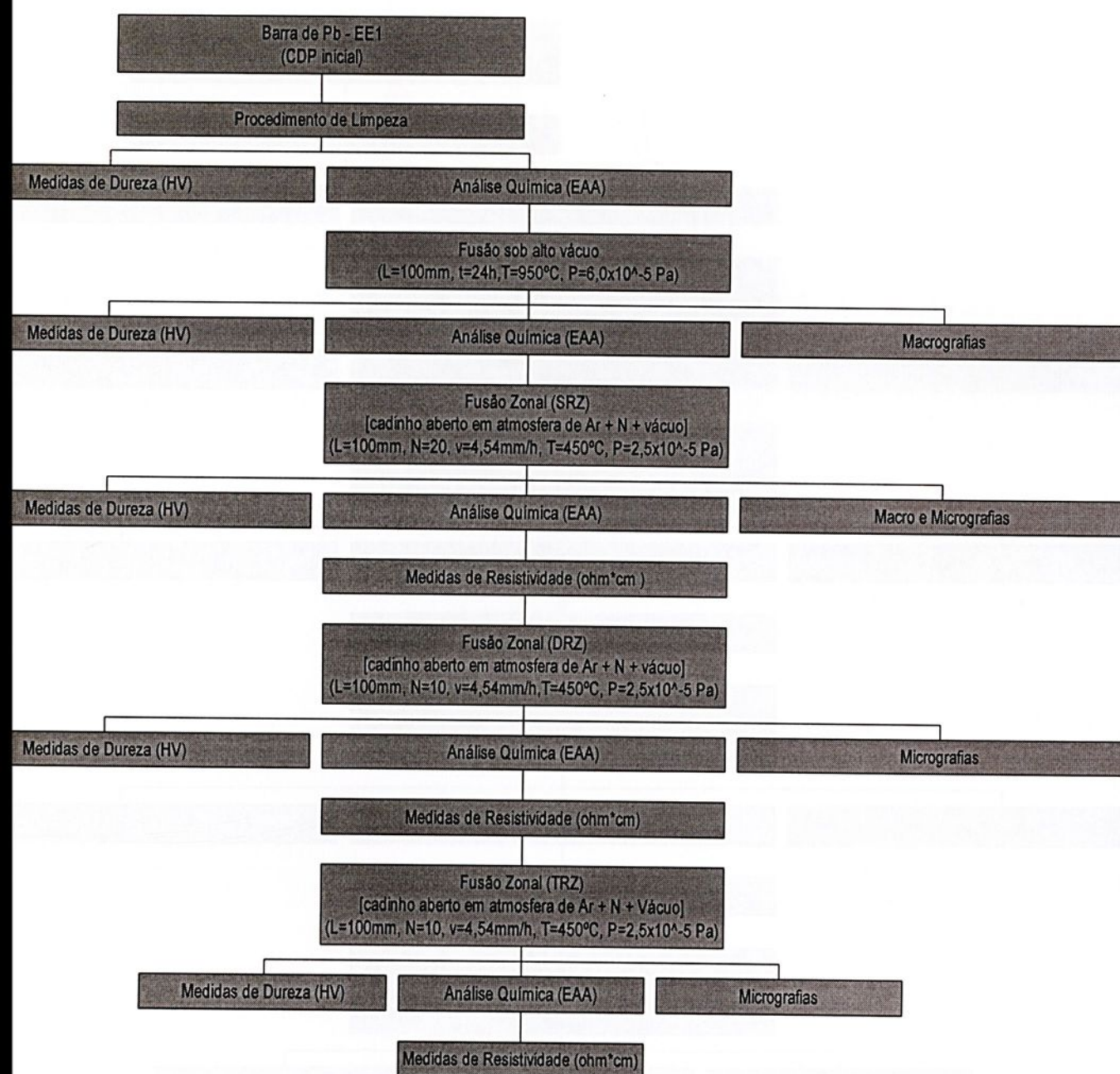


Figura 3.9 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote EE1.

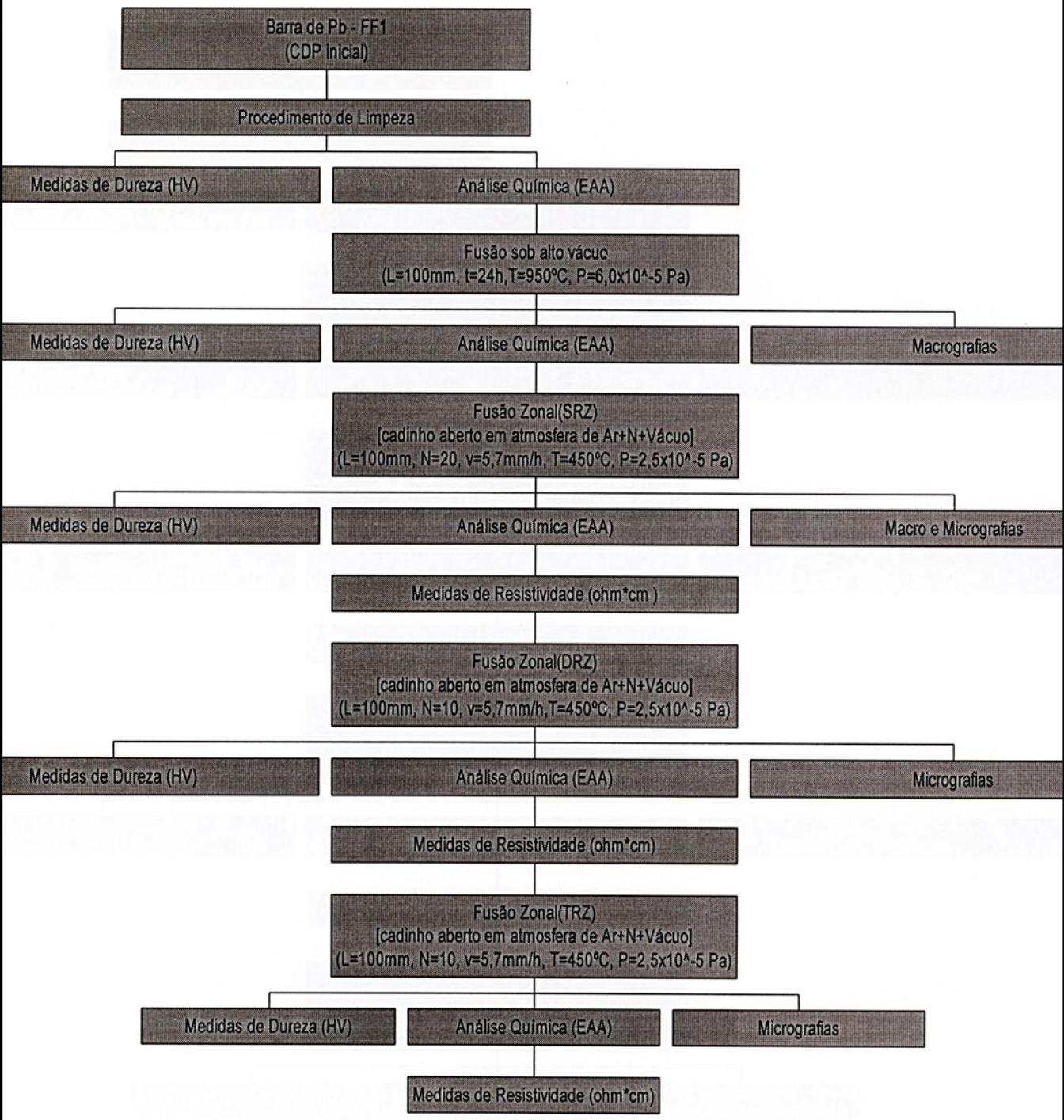


Figura 3.10 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote FF1.

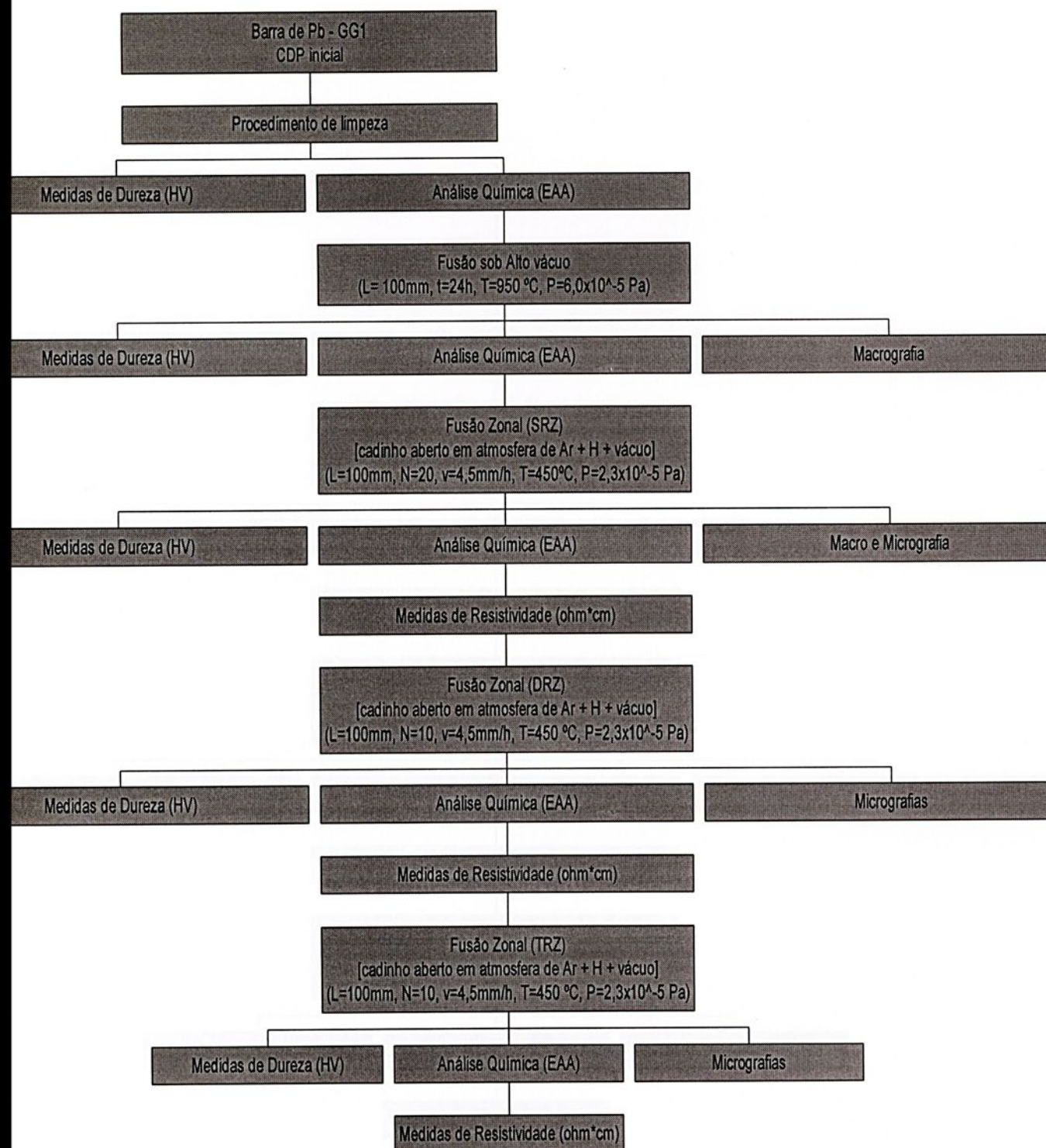


Figura 3.11 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote GG1.

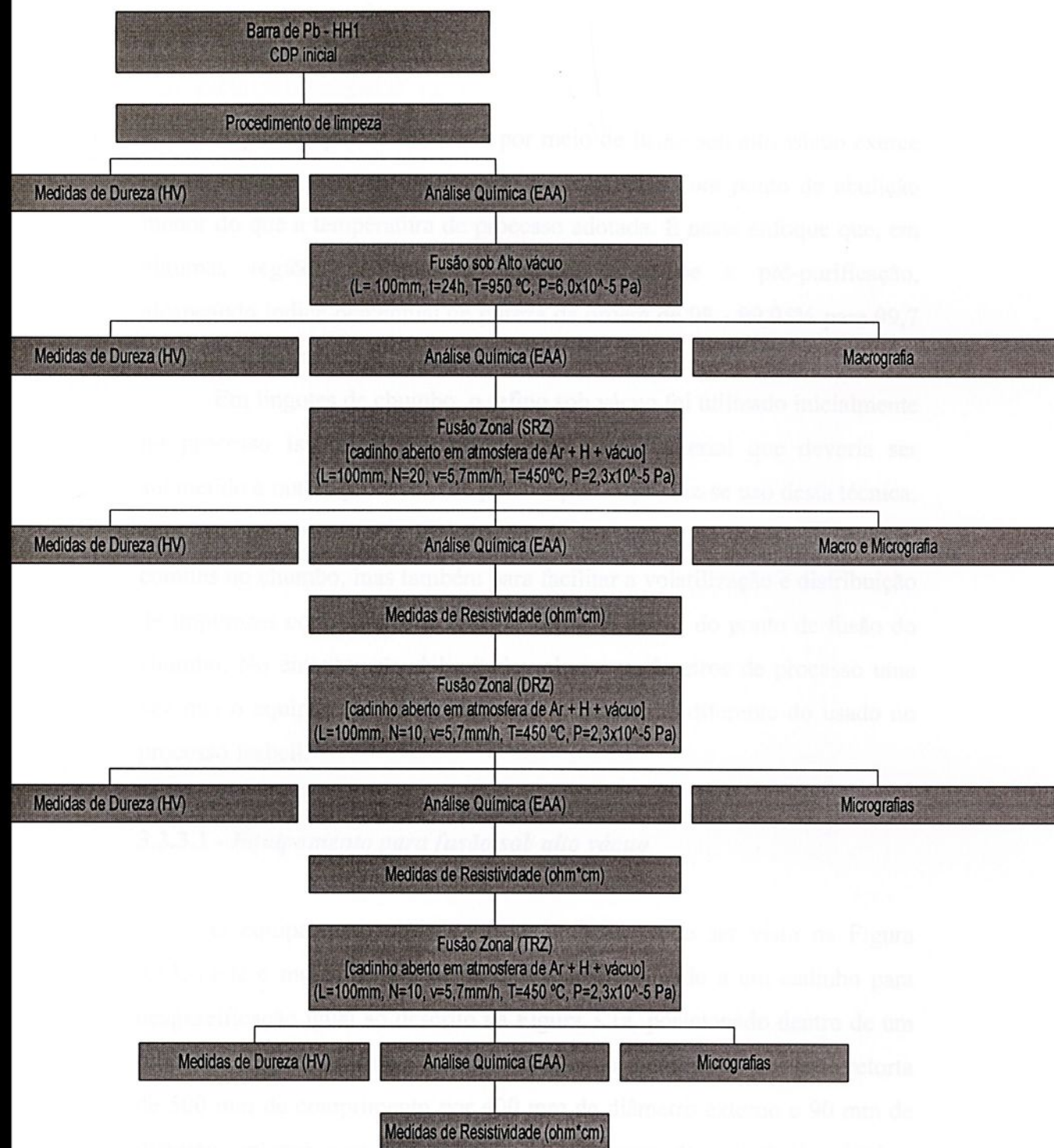


Figura 3.12 – Fluxograma das operações e caracterização do lingote HH1.

3.3.3 – Refino sob alto vácuo

A purificação de materiais por meio de fusão sob alto vácuo exerce um importante fator na distribuição de impurezas com ponto de ebulição menor do que a temperatura de processo adotada. É neste enfoque que, em algumas regiões do material fundido, obtém-se a pré-purificação, alcançando índice percentual de pureza da ordem de 98 - 99,95% para 99,7 - 99,95%, no máximo.

Em lingotes de chumbo, o refino sob vácuo foi utilizado inicialmente no processo Isabell (1949) no preparo deste material que deveria ser submetido a outros processos de purificação. Aqui, faz-se uso desta técnica, para não só promover a eliminação de impurezas na forma de óxidos, comuns no chumbo, mas também para facilitar a volatilização e distribuição de impurezas com pontos de fusão e ebulição acima do ponto de fusão do chumbo. No entanto, são delimitados alguns parâmetros de processo uma vez que o equipamento a ser utilizado é totalmente diferente do usado no processo Isabell.

3.3.3.1 - Equipamento para fusão sob alto vácuo

O equipamento utilizado neste trabalho pode ser visto na Figura 3.13, onde é mostrado o sistema de vácuo interligado a um cadinho para desgaseificação igual ao descrito na Figura 3.1a, posicionado dentro de um tubo de cerâmica no forno elétrico. Este forno é composto por uma retorta de 500 mm de comprimento por 400 mm de diâmetro externo e 90 mm de diâmetro interno com 250 mm de comprimento da resistência elétrica, posicionada no meio do forno e envolta de um tubo de cerâmica. Com uso de um sistema de ajuste regulável de temperaturas é fornecido aquecimento a temperaturas da ordem de 0-1000⁰C (Figura 3.14).



O sistema de vácuo é acionado pela ação conjunta das duas bombas que estão representadas na Figura 3.13. A bomba mecânica inicia o processo de evacuação uma vez que a válvula de segurança for aberta. Alguns minutos depois, a bomba turbo entra em funcionamento para melhorar a eficiência do sistema de evacuação. Todos os gases são removidos pela sucção, sendo direcionados para dentro do sistema e conduzidos para fora do laboratório pela mangueira que está ao lado da bomba mecânica.

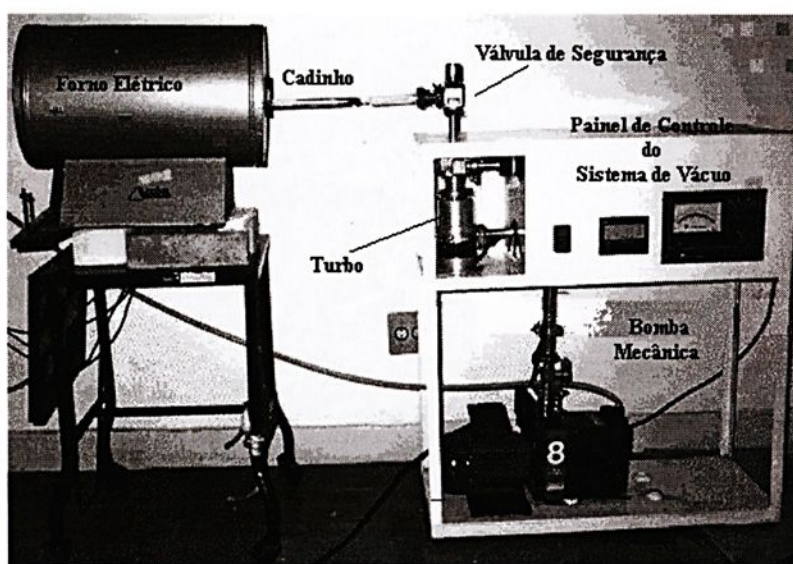


Figura 3.13 - Sistema de vácuo e forno elétrico para desgaseificação

Durante a operação de pré-purificação é aconselhável o isolamento térmico tanto da entrada do tubo, onde o cadinho entra no forno, quanto na saída do tubo. Esta vedação ou isolamento térmico pode ser conseguido com amianto de forma que é minimizada a perda de calor do forno, no material dentro do cadinho. O controle da temperatura de processo e trabalho é feito pelo painel mostrado na Figura 3.14. Aqui, a temperatura de processo é pré-fixada para a temperatura do ponto fusão do material, entre

0-950 °C em um controlador manual para iniciar a pré-purificação. A temperatura de trabalho é obtida através das leituras de termopares que enviam sinal para o relógio digital cuja faixa de operação varia entre 0 a 1000 °C. Neste dispositivo, Araújo Filho (1998) e Camargo (1998) obtiveram redução do nível global de impureza de aproximadamente 2350ppm para lingotes de chumbo e estanho. Portanto a eficiência deste dispositivo é adequada para realização da desgaseificação de metais como primeira etapa de purificação.

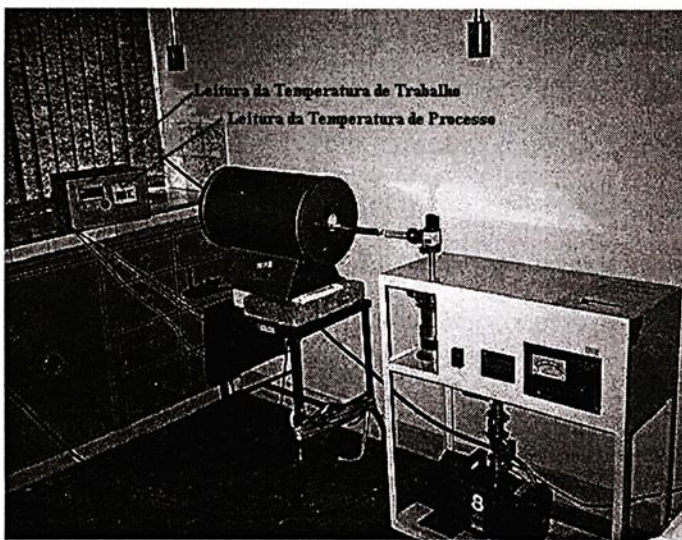


Figura 3.14 - Equipamento para desgaseificação sob vácuo.

3.3.3.2 – Parâmetros de processo para a pré-purificação das barras de chumbo

Uma vez considerados os dados da Tabela 3.2, que relaciona as impurezas normalmente encontradas em barras de chumbo de pureza comercial (MGM) com seus respectivos pontos de fusão e ebulição

correlacionados com os dados fornecidos por Rosebury (1993), podem ser definidos os critérios de ensaio para a pré-purificação do chumbo.

Tabela 3.2 – Principais impurezas encontradas no chumbo (MGM) e seus respectivos pontos de fusão (PF) e ponto de ebulição (PE) à pressão de $1,03 \times 10^{-6}$ Pa.

Metal	PF(°C)	PE(°C)	Observação
Zinco	419,5	906	evaporação processada rapidamente a 623 °C
Magnésio	651,0	1107	evaporação processada rapidamente a 712 °C
Bismuto	271,3	1420	evaporação processada rapidamente a 913 °C
Antimônio	630,5	1380	evaporação processada rapidamente a 973 °C
Chumbo	327,4	1725	evaporação processada rapidamente a 1000 °C
Estanho	231,9	2270	evaporação processada rapidamente a 1148 °C
Prata	960,5	2210	evaporação processada rapidamente a 1319 °C
Alumínio	660,0	2450	evaporação processada rapidamente a 1461 °C
Cobre	1083,0	2595	evaporação processada rapidamente a 1542 °C
Ferro	1540,0	3000	evaporação processada rapidamente a 1694 °C
Níquel	1455,0	2730	evaporação processada rapidamente a 1717 °C

Araújo Filho(1998) apresenta dados de pré-purificação de barras de chumbo utilizando parâmetros com base nos dados da Tabela 3.2 e de equipamento que dispunha.

- emprego de cadinhos de quartzo com a parte interna polida por ação de prévio lixamento e ataque químico de HF por 60 minutos;
- temperatura de trabalho (720 a 910 °C);
- temperatura de processo (350 a 650 °C);

- d) tempo de processo (10 a 22 horas);
- e) pressão de vácuo ($6,0 \times 10^{-5}$ Pa);
- f) resfriamento gradual no interior do forno até a temperatura ambiente.

Neste trabalho, as barras BB1 a HH1, de chumbo, são submetidas ao processo de fusão sob alto vácuo tendo como parâmetros os já mencionados nos fluxogramas das Figuras 3.6 a 3.12. Porém, mais uma vez serão citados os parâmetros operacionais da pré-purificação que seguem abaixo:

- a) cadinho de grafite foi utilizado no lugar do de quartzo pelo motivo já mencionado anteriormente;
- b) temperatura de trabalho, $T_{\text{máx.}} = 950^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{mín.}} = 877^{\circ}\text{C}$;
- c) temperatura de processo, $T_{\text{fixa}} = 810^{\circ}\text{C}$;
- d) tempo de exposição dos lingotes no forno, $t = 24$ horas;
- e) pressão de vácuo, $P = 6,0 \times 10^{-5}$ Pa;
- g) resfriamento gradual no interior do forno até a temperatura ambiente.

3.3.4 - Purificação pelo processo de Fusão Zonal Otimizado

A técnica aqui utilizada no processo de fusão zonal consiste em fundir totalmente uma pequena região do lingote, fornecendo calor até uma temperatura um pouco acima do ponto de fusão do material a ser purificado. Com isto, dar-se-á início a um espalhamento de átomos, compreendida nesta zona líquida. Em seguida, por meio do deslocamento de fornos ou cadinho com velocidade reduzida de 1,27 a 5,7 mm/h, a redistribuição das impurezas do tipo $k_0 > 1$ e $k_0 < 1$ é iniciada e conduzida por toda a barra. O



arraste desta zona líquida, ao longo do comprimento do lingote, pode ser deslocado tantas vezes quanto for necessário. Assim, portanto, são obtidos materiais homogeneizados e cristais de “alta pureza”.

3.3.4.1 – Método SRZ, DRZ e TRZ

A técnica de fusão zonal foi aprimorada neste trabalho para viabilizar o estudo da influência das diferentes variáveis de controle (velocidade de crescimento, adição de gases, temperatura).

A metodologia do simples refino zonal (SRZ) consiste em produzir zonas líquidas em um lingote e deslocá-la em velocidade reduzida ao longo da sua extensão. Esse procedimento pode ser repetido por um número indefinido de vezes (N) que aqui será chamado de “passadas”. Para Paula(1997), em uma barra de comprimento “ L ” e composição inicial de soluto C_0 , o limite para a redistribuição de soluto ($k_0 > 1$ e $k_0 < 1$) com um comprimento fixo da zona líquida é atingido quando $N = 10$ passadas. A Figura 3.15 indica como é realizado o SRZ.

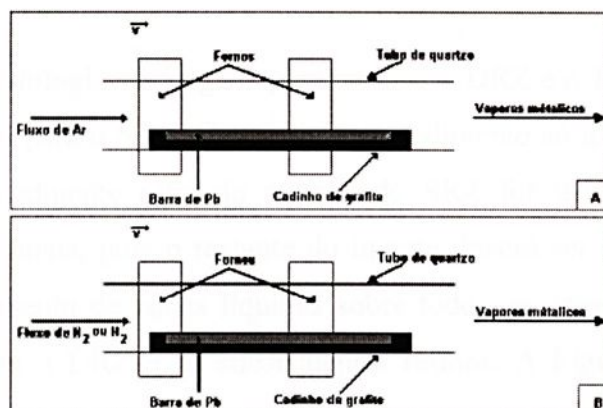


Figura 3. 15 – Esquema para aplicação do SRZ em um forno de fusão zonal horizontal.

A adição de gases, representada na Figura 3.15, é realizada neste trabalho, obedecendo aos seguintes procedimentos:

- a) uma vez posicionado o cadinho, realiza-se a vedação das extremidades do tubo de quartzo do forno (entrada de gases e sistema de exaustão).
- b) evacuação de quaisquer tipos de gases presentes no interior do tubo de quartzo, acionando o sistema de exaustão gasosa.
- c) adição de fluxo de argônio (99,999%) a pressão de $1,2 \times 10^{-2}$ Pa por 15 minutos para efetuar a limpeza final da atmosfera do tubo.
- d) lento aquecimento do cadinho até atingir o ponto de fusão da barra de chumbo.
- e) por fim, adição do fluxo de nitrogênio ou hidrogênio, ambos de 99,999% de pureza. A pressão estabilizada da atmosfera de purificação é mantida a $2,5 \times 10^{-2}$ Pa. Logo em seguida iniciam-se deslocamentos da zona líquida sob velocidade reduzida. Esta adição de gases sempre é realizada por 15 minutos quando os fornos estão em sua posição inicial.

A metodologia empregada para realizar o DRZ e o TRZ é similar ao já mencionado para o SRZ. Contudo, o procedimento só irá mudar quando o lingote inicialmente refinado através do SRZ for descartado de suas extremidades finais, pois o restante do lingote deverá ser submetido a um novo deslocamento de zonas líquidas sobre todo seu comprimento. Isto é que caracteriza o DRZ e os subseqüentes refinamentos. A Figura 3.16 explica melhor estes procedimentos.



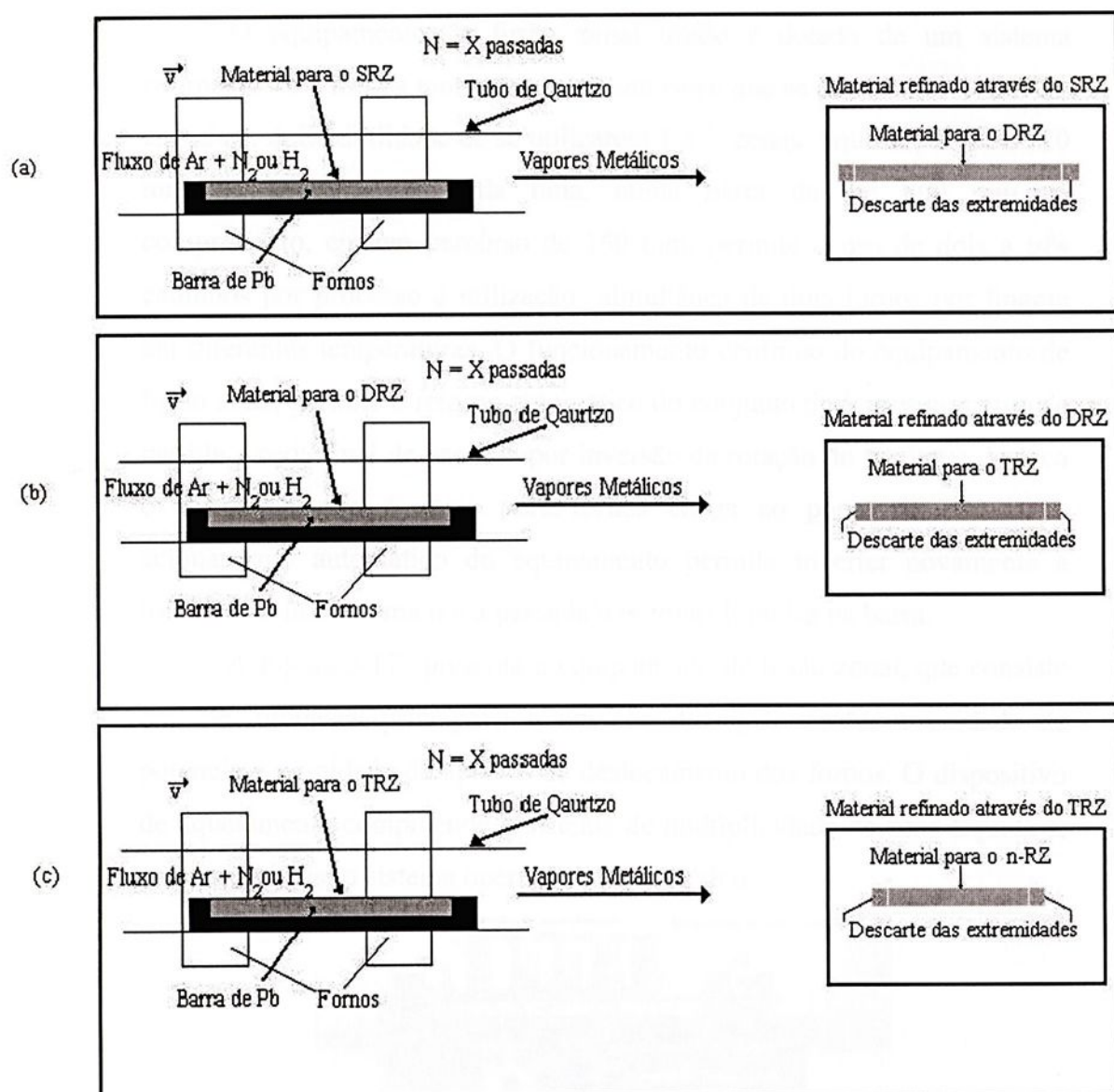


Figura 3.16 – Desenho esquemático do Método: a) SRZ, b) DRZ e c) TRZ, utilizando gás de arraste.

3.3.4.2 - Equipamento de fusão zonal

O equipamento de fusão zonal usado é dotado de um sistema composto de 5 fornos montados sobre um carro que se desloca ao longo dos cadinhos. A flexibilidade de se utilizarem 1 a 5 zonas líquidas, de 20 a 120 mm de comprimento cada uma, numa barra de até 800 mm de comprimento, em um percurso de 160 mm, permite o uso de dois a três cadinhos por processo e utilização simultânea de dois fornos por lingote em diferentes temperaturas. O funcionamento contínuo do equipamento de fusão zonal permite o retorno automático do conjunto de fornos ao ponto de partida a cada final de passada por inversão da rotação do fuso que desloca o carro. Quando o carro porta-fornos chega ao ponto de partida, o acionamento automático do equipamento permite inverter novamente a rotação e reiniciar uma nova passada das zonas líquidas na barra.

A Figura 3.17 apresenta o equipamento de fusão zonal, que consiste em três unidades principais: a unidade de aquecimento, a unidade de potência e a unidade de apoio e de deslocamento dos fornos. O dispositivo de aquecimento compreende o sistema de multiplicidade de zona líquida e, as duas últimas, o sistema operacional automático.

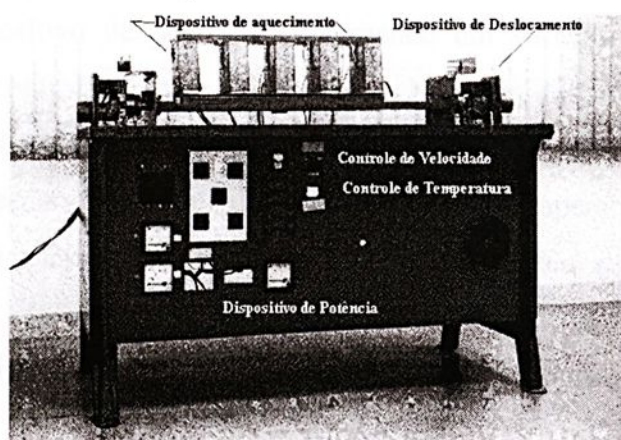


Figura 3.17 - Fotografia do equipamento de fusão zonal.

3.3.4.2.1 - Dispositivo de Aquecimento

O dispositivo de aquecimento é constituído por 5 fornos com 200 x 200 x 70 mm de largura, em aço inoxidável, e espaçados de 160 mm. Cada forno possui um isolamento térmico constituído por tubo de cerâmica, tijolo refratário, manta cerâmica e alumina. Nas Figuras 3.17 e 3.18., ilustram-se os fornos perfilados, observando-se que, nos tubos de cerâmica, estão posicionados termopares para a leitura de temperatura de trabalho.

O aquecimento dos fornos é feito por resistência elétrica envolvida em miçangas cerâmicas, para garantia do perfeito isolamento elétrico da unidade. A resistência obtida é próxima de 8 ohms, sendo a tensão e a corrente máxima de trabalho, respectivamente, de 64V e 4A, permitindo que os fornos atinjam a temperatura máxima em torno de 1100 °C. Um tubo de quartzo passa através dos fornos com suas extremidades fixadas nos suportes, tendo por finalidade alojar o recipiente com o material a ser fundido à pressão estabilizada e temperatura desejada.

3.3.4.2.2 - Dispositivo de Potência

O dispositivo de potência compreende um variador de voltagem acoplado a 5 controladores de temperatura. No meio da parede quente de cada forno são fixados termopares, tipo Cromel-Alumel, com duas ramificações, sendo uma acoplada ao registrador de temperatura e outra ao controlador de temperatura do forno, assegurando o seu aquecimento. O registrador de temperatura é equipado com seletor de 6 canais, o que permite a monitorização da temperatura dos 5 fornos e do metal líquido.



3.3.4.2.3 - *Dispositivo de apoio e deslocamento dos fornos*

Este dispositivo é composto por um sistema automático de deslocamento do conjunto dos fornos à posição inicial após o término de cada passada, e de um sistema de acionamento para o início de uma nova passada. Ela tem por finalidade tornar o processo de purificação de materiais por fusão zonal totalmente automático. Esse sistema compreende, além do carro porta-fornos, que se desloca sobre trilhos, pelo movimento do conjunto fusão-porca, um par de motoredutores de corrente contínua. Um deles possui como função o deslocamento da zona líquida e o outro, o retorno do conjunto de fornos à posição inicial por inversão de rotação.

Estes motoredutores estão dispostos de tal maneira que, durante o funcionamento do sistema, a atuação de ambos é inversa, isto é, a parada de um causa a partida do outro. Graças aos acoplamentos eletromagnéticos polares e aos microrelês, colocados um no início e outro no final de curso do conjunto de fornos, no momento em que o carro porta-fornos atinge o final da barra que está sendo purificada, simultaneamente toca no dispositivo de contagem mecânico do número de passadas (Figura 3.19) e aciona o microrelê de final de curso que por sua vez aciona este sistema de retorno dos fornos à posição inicial. Ao chegar à posição de partida, o carro aciona o microrelê de início de curso, dando continuidade ao processo de deslocamento da zona líquida com o início de uma nova passada. No caso do não funcionamento do dispositivo de retorno, dois relês de segurança foram colocados para monitoramento. O primeiro está localizado a 10mm do início de percurso e outro, a 10 mm antes do final de curso, com a função de evitar que os motoredutores continuem a deslocar o carro porta-fornos até a ruptura das laterais do equipamento. No momento que uma das extremidades do carro tocar este relê de segurança, a alimentação geral do equipamento será interrompida de imediato.

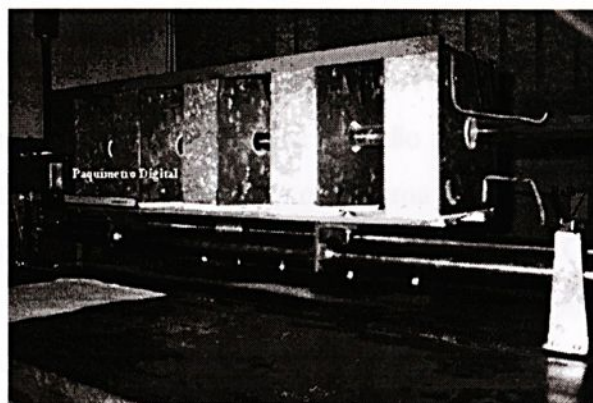


Figura 3.18 - Fotografia mostrando detalhe do carro porta – fornos.

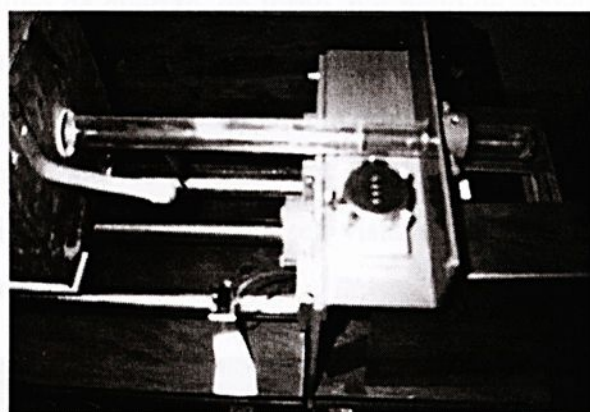


Figura 3.19 - Fotografia mostrando o detalhe do microrelê no fim do percurso do forno e dispositivo de contagem mecânica do número de passadas “N”.

3.3.4.3 – Controle de atmosfera de purificação

O sistema de controle da atmosfera interna de purificação do forno de fusão zonal horizontal é uma inovação sugerida por Camargo (1998) e Araújo Filho (1998). Para tanto, foi idealizado um sistema que contaria com auxílio de um computador para monitoramento de todo o processo de refino

(Apêndice B). A eficiência do monitoramento dos dados foi inicialmente comprovada por meio de teste do programa. Porém, falha na aquisição de dados inutilizaram o sistema de forma que não foi possível contar com esta inovação neste trabalho. Contudo, o sistema de controle da atmosfera interna de purificação foi montado e testado por Camargo (2001), (Apêndice C). Para Camargo (2001) o sistema revelou-se eficiente na purificação de estanho por adição de argônio e hidrogênio. Esse sistema de purga é mostrado na Figura 3.20 e em detalhes nas Figuras 3.21 e 3. 22. Pode ser visto do lado esquerdo do forno um sistema de entrada de gases de arraste ultrapuro (hidrogênio, nitrogênio e argônio) que pode ser adicionado no interior do tubo de quartzo, do forno, por meio de mangueiras e o fluxo, controlado através de válvulas nas duas extremidades das mangueiras. Na extremidade direita (Figura 3.22), uma bomba de alto vácuo está interligada ao sistema para promover a aceleração do fluxo de exaustão dos gases e vapores metálicos. Também pode ser vista uma série de válvulas para controle e segurança do sistema.

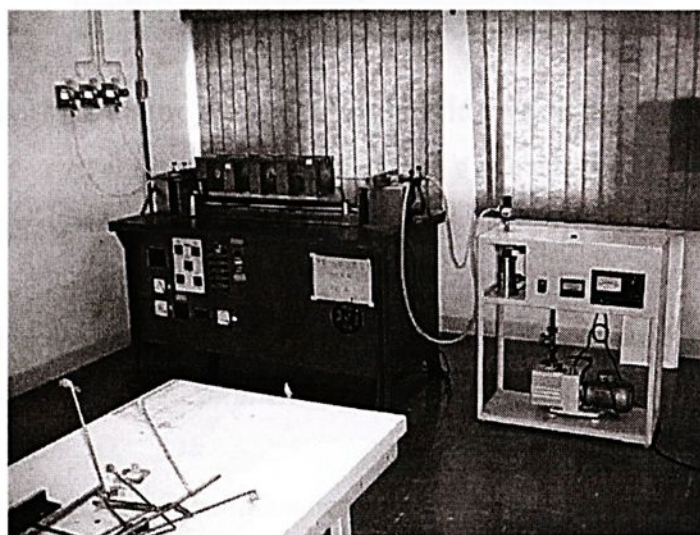


Figura 3.20 – Forno de fusão zonal acoplado a sistema de controle de atmosfera de purificação por gás de arraste.

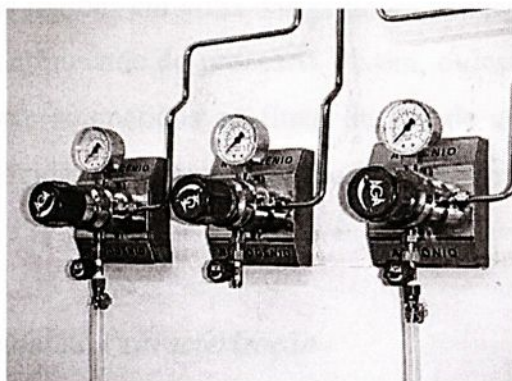


Figura 3.21 – Detalhe das válvulas para adição de hidrogênio, nitrogênio e argônio na extremidade esquerda do forno de fusão zonal.

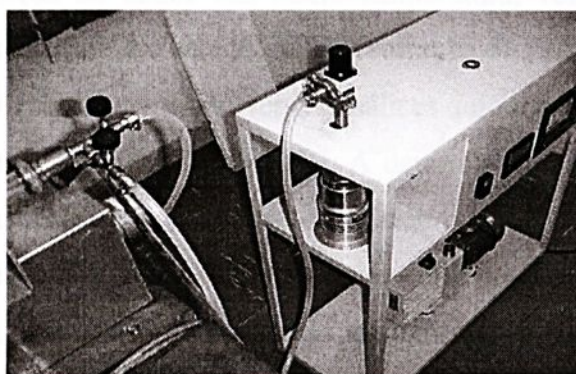


Figura 3.22 - Detalhe das válvulas de saída do sistema de gases na extremidade direita do forno de fusão zonal.

3.3.4.4 – Parâmetros de processo para a purificação sob fusão zonal utilizando diferentes procedimentos

Os fluxogramas mostrados nas Figuras 3.5 a 3.12, especificam toda a sequência de procedimentos na purificação do chumbo e os parâmetros utilizados. Contudo, após a pré-purificação do chumbo, as análises químicas mostram que os níveis de pureza não estavam adequados. O

descarte de algumas regiões em volta das posições analisadas foi inevitável para assegurar a continuidade do processo. Porém, o descarte foi realizado somente nos lingotes submetidos ao fluxo de gás de arraste. As regiões impuras foram removidas do lingote por ação de uma serra manual.

3.3.5 - Método de análise e caracterização

A obtenção e qualificação de um material de elevada pureza não têm sentido se não forem consideradas a aplicação final e a sua metodologia de análise. A aquisição de dados tais como temperatura, volume, pressão e velocidade em nada define o estado de concentração de impurezas tornando necessário o acompanhamento através de análises químicas durante todas as etapas do processo de refino do material. A determinação de concentração de impurezas na estrutura cristalina do material é um dos fatores que justificam os métodos de processo de refino a serem utilizados.

Neste trabalho, a purificação do chumbo MGM é processada e caracterizada conforme os fluxogramas das Figuras 3.5 a 3.12.

3.3.5.1 - Aspectos macrográficos

Após a obtenção do chumbo processado pelos Métodos de SRZ, DRZ e TRZ, os lingotes purificados em cadinhos de quartzo são cuidadosamente partidos. Uma vez que nesta etapa é comum a recristalização dos grãos de chumbo e surgimento de maclas no manuseio (Camargo, 2001), procura-se tomar cuidado durante a retirada dos lingotes de chumbo evitando atingir o material purificado. O cuidado especial



também abrange os lingotes purificados em cadinhos de grafite que são cuidadosamente retirados e limpos em solução de água deionizada.

O exame macrográfico é realizado com a finalidade de exibir a textura cristalográfica do material em um microscópio estereoscópio da marca STEMI-ZEISS, modelo SV11, com auxílio de uma câmera fotográfica de 35 mm, no Laboratório de Metalografia da Divisão de Materiais do IAE/CTA (Figura 3.23).

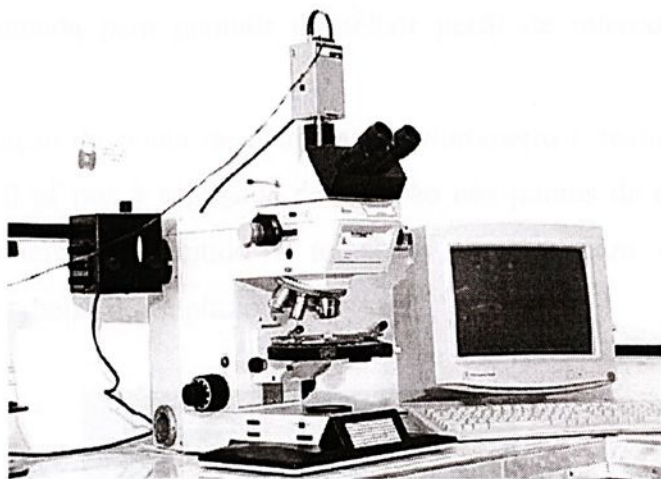


Figura 3.23 - Microscópio estereoscópio da marca STEMI-ZEISS, modelo SV11.

Os lingotes de chumbo são um a um submetidos a imersão completa por 10 minutos em solução de $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ na razão de 1:1 e, em seguida, lavados em água destilada e secados à temperatura ambiente até revelar a textura.

3.3.5.2 - Ensaios de Microdureza

As medidas de microdureza Vickers (HV) são realizadas utilizando-se o durômetro digital Microhardness Tester - FM do Laboratório de Metalografia da Divisão de Materiais do IAE/CTA, mostrado na Figura 3.24.

Uma bateria de quatro medidas em 3 pontos representados nos lingotes, após SRZ, DRZ e o TRZ por 5%, 50% e 95% do comprimento dos lingotes, é executada para garantir o melhor perfil de microdureza do chumbo.

A penetração da ponta de diamante do durômetro é realizada com uma carga de 10 gf por 5 segundos de duração nos pontos de estudo. O mesmo procedimento é mantido a todos os lingotes para efeito de comparação das tabelas do Capítulo 4.

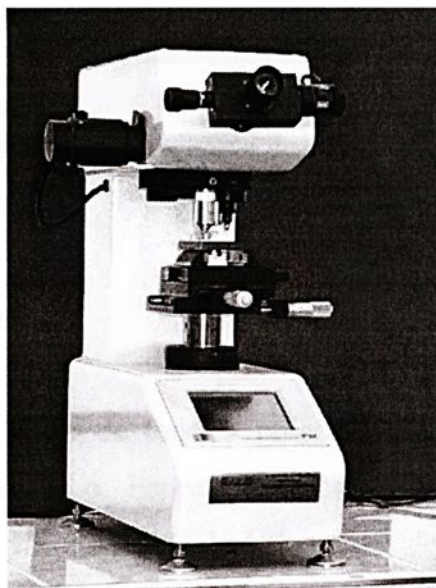


Figura 3.24 – Durômetro digital Microhardness Tester – FM.

3.3.5.3 - Corte dos Corpos de Prova

Os corpos-de-prova para caracterização são confeccionados após os ensaios de dureza e seguindo o procedimento mostrado na Figura 3.25, para evitar a recristalização e o surgimento de maclas durante o corte. O corte é realizado utilizando-se uma serra manual e resfriamento constante da região com nitrogênio líquido.

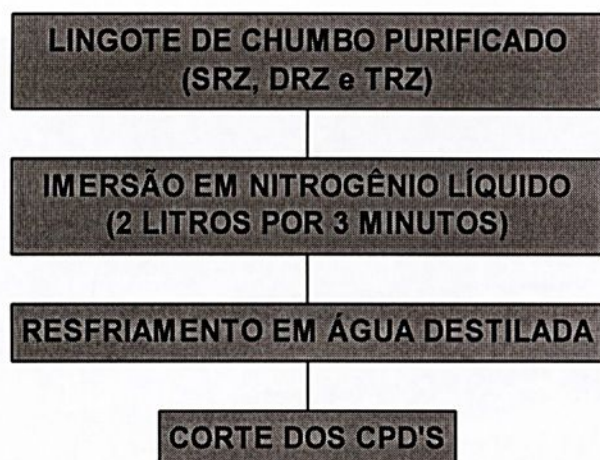


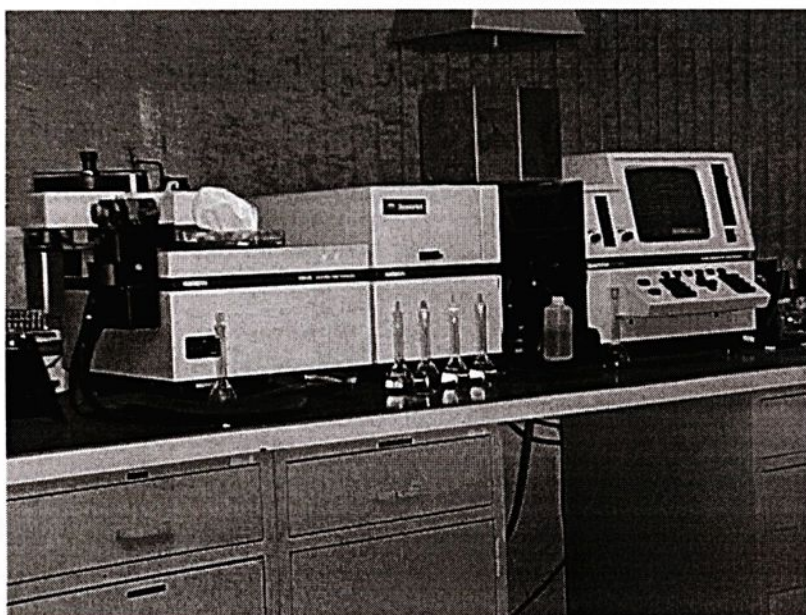
Figura 3.25 - Procedimento para corte de cdp's de chumbo purificado.

3.3.5.4 - Análise Química

Utiliza-se ao longo de todo o processo de análise química das impurezas nos lingotes, o Espectrofotômetro de Absorção Atômica SPECTR - AA 20 PLUS VARIAN do Laboratório de Análise Química da Divisão de Materiais do IAE/CTA (Figuras 3.26 e 3.27).

As análises iniciais são tomadas com referência às principais impurezas contidas no chumbo: Sn, Bi, Cu, Sb, As, Fe, Ag, Ni, Co, Zn, Cd, Al, Mn e Mg.

Nos lingotes desgaseificados e refinados por fusão zonal são retirados 10g de material para análise em cada posição; 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote para estabelecer o perfil comparativo dos lingotes, durante e depois do processo de purificação.



**Figura 3.26 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica SPECTR - AA
20 PLUS VARIAN.**

3.3.5.5 - Microscopia óptica

As amostras de chumbo purificado são analisadas com auxílio de um microscópio estereoscópio da marca STEMI-ZEISS, modelo SV11, com auxílio de uma câmera fotográfica de 35 mm, no Laboratório de Metalografia da Divisão de Materiais do IAE/CTA (Figura 3.23).

Na preparação das amostras são utilizadas lixas d'água de 180, 220, 300, 400 e 600 mesh e resfriamento gradual com nitrogênio líquido durante desbaste. O polimento é feito com uma pasta de diamante em alta rotação e refrigerado com álcool. Após polimento foi realizado o ataque da microestrutura com uma solução de HNO_3 concentrado de alta pureza diluído em água, na razão 1:1, por 10 segundos e finalmente conduzida à observação da amostra no microscópio.

3.3.5.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento usado para microscopia eletrônica de varredura é da marca LEO, modelo 435 VPi da Divisão de Materiais do IAE/CTA (Figura 3.27).



Figura 3.27 -Microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo DSM 950.

3.3.5.7 - Energia dispersiva de raios - X (EDS)

O equipamento usado neste ensaio é da marca Tracor-Northern da Divisão de Materiais do IAE/CTA (Figura 3.28).

As amostras são examinadas em pontos discretos para confirmação de pureza.

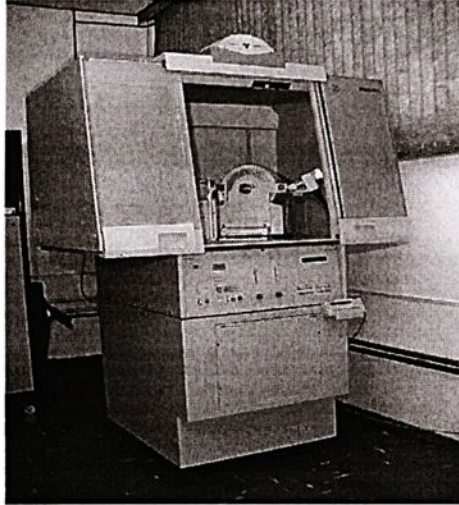


Figura 3.28 - Equipamento de raios - X da marca Tracor-Northern.

3.3.5.8- Método de quantificação da resistividade elétrica.

O ensaio de resistividade elétrica teve por base os procedimentos regidos na norma técnica ASTM B193, baseado no método de quatro pontos. O sistema utilizado pode ser visualizado pela Figura 3.29, onde são mostrados um porta-amostra interligado a um medidor de diferença de potencial da marca Fluke, modelo 8860A e uma fonte de corrente contínua, DC Precision Current Supply, modelo 2854 da Yokogawa Electric Works além de uma resistência padrão de 1 ohm. O sistema funciona com uma corrente elétrica padronizada de 0,5 A.

Este modelo não é o mesmo que alguns autores citados anteriormente utilizaram para determinar suas medições (Araújo Filho, 2000; Kato, 1995; Silva, 1991 e Mei, 1970). Contudo, a expressão que resulta para avaliar a resistividade é bem mais simples. Portanto, a resistividade elétrica pode ser determinada pela Equação 4.5:

$$\rho = (A / L) R_E ; \quad (\text{Eq. 4.5})$$

onde

- ρ - resistividade elétrica ($\mu\text{m } \Omega$);
- R_E - resistência elétrica do material (Ω);
- A - área da seção transversal (m^2);
- L - distância entre os eletrodos de medição (m).

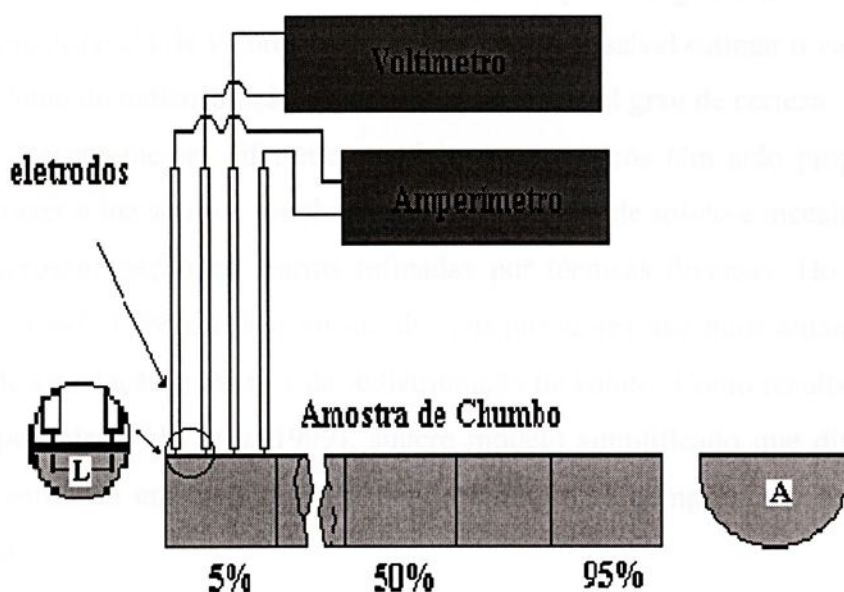


Figura 3.29— Disposição dos equipamentos para avaliar a resistividade elétrica.

3.3.5.9– Avaliação numérica dos perfis experimentais de concentração de impurezas nos lingotes de chumbo

A modelagem matemática do processo de fusão zonal foi modificada diversas vezes nos últimos 47 anos. Inicialmente proposta por Birman(1953), é modificada por Burris *et al*, (1955), que dividiu a barra em duas regiões para estudo. No trabalho de Clyne e Barbosa, (1977), é proposta uma abordagem mais significativa do modelo de Burris *et al*, (1955), para a difusão do soluto, motivo pelo qual vem sendo difundido amplamente na literatura (Silva, 1991; Paula, 1997; Araújo Filho, 1998 e Camargo, 1998).

Silva (1991) realiza a purificação de estanho por fusão zonal, comparando os resultados experimentais com o perfil teórico proposto por Clyne e Barbosa(1977), dividindo a barra em quatro regiões. É verificada boa concordância de valores entre ambos, sendo possível estimar o valor do coeficiente de redistribuição específico com razoável grau de certeza.

Recentemente, diferentes modelos matemáticos têm sido propostos para trazer a luz sobre o problema da redistribuição de soluto e mecanismos de microsegregação em barras refinadas por técnicas diversas. Ho *et al*, (1996, 1997, 1998 e 1999) foi um dos pesquisadores que mais atuaram na área de simulação numérica da redistribuição de soluto. Como resultado de suas pesquisas, Ho *et al*(1999), sugere modelo simplificado que divide a barra estudada em duas regiões, dando enfoque ao comprimento da zona líquida.

Chaves (1997), trabalhando com um forno de fusão zonal giratório, desenvolveu um programa em linguagem FORTRAN que facilita o controle e redistribuição de soluto por zona líquida produzida na barra. Neste estudo são comparadas as curvas teórica e experimental na recuperação de índio. Os resultados são bastante expressivos. Uma vez adaptado este programa às

condições em processo para o refino do chumbo será possível simular diversos dados, entre eles o coeficiente de redistribuição de soluto k_0 e encontrar os limites de redistribuição de soluto modelo.

A principal vantagem da simulação de parâmetros numéricos no processo de refino zonal é poder melhor visualizar o nível esperado de impurezas do material a ser homogeneizado, bem como definir os parâmetros iniciais para processo, além de possibilitar a redução do tempo e aumentar a eficiência de processo, melhorando o entendimento da técnica de refino zonal.



4 – RESULTADOS

4.1 – Considerações gerais

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises químicas por espectroscopia de absorção atômica, medidas de dureza Vickers nos diferentes estágios de processo, medidas de resistividade elétrica, aspectos macrográficos e micrográficos dos lingotes de chumbo purificados, e o espectro de difração de raios X nas regiões de interesse.

4.2 – Resultados dos ensaios de análise química e de dureza realizados nas barras AA1 e BB1.

Conforme foi observado na Figura 3.5 e 3.6 as barras AA1 e BB1 foram purificadas por meio de diferentes condições iniciais de processo. Os resultados desses ensaios estão detalhados nas Tabelas 4.1 a 4.7.

Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas do chumbo para a barra AA1, material de partida.

Barra AA1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (p.d %)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1800	>2	20	ND	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>1824	99,8171%
50%	1400	ND	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1420	99,8578%
95%	1900	ND	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1920	99,8076%

A barra AA1 foi submetida diretamente ao processo de purificação sob fusão zonal em cadinho de quartzo fechado, sob vácuo de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa. São realizadas simultaneamente 20 passadas da zona líquida à velocidade de 1,75 mm/h sob temperatura de 450 °C. Os resultados desta etapa de purificação estão ilustrados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote AA1, purificado por fusão zonal.

Barra AA1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	90	>2	5	ND	ND	ND	>1	ND	ND	ND	>98	99,9902%
50%	500	ND	>3	ND	ND	ND	>1	ND	ND	ND	>504	99,9496%
95%	3600	>2	80	ND	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>3684	99,6316%

Tabela 4.3 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra AA1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	7,64 ± 0,21	>1824
50%	5,86 ± 0,17	1420
95%	7,93 ± 0,30	1920
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _S total (ppm)
5%	2,83 ± 0,12	>98
50%	3,36 ± 0,35	>504
95%	16,22 ± 0,27	>3684

Tabela 4.4 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote BB1, material de partida.

Barra BB1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	2400	8	30	200	ND	ND	7	ND	ND	ND	2645	99,7345%
50%	2000	6	30	100	ND	ND	>3	ND	ND	ND	>2139	99,7861%
95%	2300	10	30	90	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>2432	99,7568%

Após a quantificação das impurezas contidas na barra BB1, material de partida, o material é submetido a fusão sob alto vácuo ($6,0 \times 10^{-5}$ Pa) em



uma ampola de quartzo, limpíssima, por 24 horas Os resultados são ilustrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote BB1, purificado sob alto vácuo.

Barra BB1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _S total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	2300	10	100	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	2515	99,6475%
50%	1700	7	10	100	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>1819	99,8181%
95%	600	9	10	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	724	99,9276%

A barra BB1, após purificação sob alto vácuo, é submetida ao processo de purificação sob fusão zonal em cadinho de quartzo fechado, sob vácuo de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa. São realizadas simultaneamente 20 passadas da zona líquida à velocidade de 3,4 mm/h sob temperatura de 450 °C. Os resultados desta etapa de purificação acham-se ilustrados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote BB1, purificado por fusão zonal.

Barra BB1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	600	20	20	10	ND	ND	>1	ND	ND	ND	>651	99,9350%
50%	700	10	20	15	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>747	99,9253%
95%	700	5	20	30	ND	ND	>1	ND	ND	ND	>756	99,9244%

Tabela 4.7 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra BB1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	12,27 ± 0,33	2645
50%	11,72 ± 0,22	>2139
95%	11,97 ± 0,45	>2432
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por FV)	C _s total (ppm)
5%	15,86 ± 0,43	2515
50%	7,62 ± 0,15	>1819
95%	4,45 ± 0,27	724
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _s total (ppm)
5%	3,02 ± 0,07	>651
50%	3,58 ± 0,11	>747
95%	3,64 ± 0,12	>756

4.3 – Resultados dos ensaios de análise química e de dureza realizados nas barras CC1 e DD1.

As Figuras 3.7 e 3.8 detalham o processo de refino das barras CC1 e DD1 podendo-se observar que elas são submetidas às mesmas condições iniciais de refino antes de serem submetidas à técnica de refino zonal. Com a possibilidade de verificar a influência da velocidade de deslocamento da zona líquida, variam-se apenas os valores de velocidade mantendo-se os demais parâmetros de processo. Os resultados desses ensaios estão detalhados nas Tabelas 4.8 a 4.15.

Tabela 4.8 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote CC1, material de partida.

Barra CC1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1900	10	20	100	ND	ND	4	ND	ND	ND	2034	99,7966%
50%	1900	7	30	100	ND	ND	7	ND	ND	ND	2044	99,7956%
95%	1800	5	20	90	ND	ND	5	ND	ND	ND	1920	99,8080%

Tabela 4.9 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote DD1, material de partida.

Barra DD1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1800	20	40	200	ND	ND	6	ND	ND	ND	2066	99,7934%
50%	1000	10	30	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	1145	99,8855%
95%	1900	10	30	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	2045	99,7955%

As barras CC1 e DD1, após a quantificação das impurezas no material de partida, são submetidas a fusão sob alto vácuo ($6,0 \times 10^{-5}$ Pa), em um cadinho de grafite, limpíssimo, por 24 horas. Os resultados estão ilustrados nas Tabelas 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote CC1, purificado sob alto vácuo.

Barra CC1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _S total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1300	7	20	100	ND	ND	3	ND	ND	ND	1430	99,8570%
50%	1400	10	30	90	ND	ND	5	ND	ND	ND	1535	99,8465%
95%	1300	9	30	90	ND	ND	6	ND	ND	ND	1435	99,8565%

Tabela 4.11 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote DD1, purificado sob alto vácuo.

Barra DD1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1300	>4	20	90	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>1416	99,8584%
50%	1200	7	6	90	ND	ND	>1	ND	ND	ND	>1304	99,8696%
95%	1100	6	20	70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1196	99,8804%

As barras CC1 e DD1, após a purificação sob alto vácuo, são submetidas ao processo de purificação sob fusão zonal em cadinho de grafite aberto, sob vácuo de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa. São realizadas simultaneamente 20 passadas da zona líquida à velocidade de 3,4 mm/h e de 4,54 mm/h sob temperatura de 450 °C, respectivamente nos lingotes CC1 e DD1. Os resultados desta etapa de purificação estão ilustrados nas Tabelas 4.12 a 4.15.

Tabela 4.12 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote CC1, purificado por fusão zonal.

Barra CC1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1100	5	20	80	ND	ND	2	ND	ND	ND	1207	99,8793%
50%	1200	4	20	100	ND	ND	2	ND	ND	ND	1326	99,8674%
95%	1300	5	50	100	ND	ND	1	ND	ND	ND	1456	99,8544%

Tabela 4.13 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra CC1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	9,28 ± 0,21	2034
50%	9,32 ± 0,18	2044
95%	7,94 ± 0,26	1920
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por FV)	C _s total (ppm)
5%	5,94 ± 0,08	1430
50%	6,28 ± 0,14	1535
95%	5,95 ± 0,23	1435
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _s total (ppm)
5%	5,37 ± 0,12	1207
50%	5,42 ± 0,25	1326
95%	5,97 ± 0,31	1456

Tabela 4.14 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote DD1, purificado por fusão zonal.

Barra DD1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	200	7	30	100	ND	ND	6	ND	ND	ND	343	99,9657%
50%	200	7	30	100	ND	ND	4	ND	ND	ND	341	99,9660%
95%	200	8	30	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	343	99,9657%

Tabela 4.15 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra DD1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	9,44 ± 0,30	2066
50%	5,17 ± 0,26	1145
95%	9,38 ± 0,21	2045
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por FV)	C _s total (ppm)
5%	5,85 ± 0,23	>1416
50%	5,34 ± 0,15	>1304
95%	5,38 ± 0,23	1196
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _s total (ppm)
5%	2,89 ± 0,11	343
50%	2,85 ± 0,10	341
95%	2,88 ± 0,22	343

4.4 – Resultados dos ensaios de análise química e de dureza realizados nas barras EE1 e FF1.

A exemplo do caso anterior (barras CC1 e DD1), as barras EE1 e FF1 são submetidas às mesmas condições iniciais de refino antes de serem purificadas por meio da técnica de refino zonal. Este processo pode ser melhor visualizado nas Figuras 3.9 e 3.10. Com a possibilidade de verificar a influência da velocidade de deslocamento da zona líquida, variam-se apenas os valores de velocidade e mantidos os demais parâmetros de

processo, utilizando a metodologia do simples refino zonal (SRZ), duplo refino zonal (DRZ) e triplo refino zonal (TRZ). Os resultados desses ensaios acham-se detalhados nas Tabelas 4.16 a 4.27.

Tabela 4.16 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, material de partida.

Barra EE1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1100	10	30	100	ND	ND	>4	ND	ND	ND	>1244	99,8756%
50%	1100	9	30	100	ND	ND	6	ND	ND	ND	1245	99,8755%
95%	1200	20	40	100	ND	ND	6	ND	ND	ND	1366	99,8634%

Tabela 4.17 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, material de partida.

Barra FF1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1100	10	30	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	1245	99,8755%
50%	1100	10	40	100	ND	ND	6	ND	ND	ND	1256	99,8744%
95%	1100	10	30	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	1245	99,8755%

Uma vez quantificadas as impurezas das barras EE1 e FF1, no material de partida, elas são conduzidas ao forno elétrico para fusão sob alto vácuo ($6,0 \times 10^{-5}$ Pa) em um cadinho de grafite, limpíssimo, por 24 horas. Os resultados estão ilustrados nas Tabelas 4.18 e 4.19.

Tabela 4.18 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificado sob alto vácuo.

Barra EE1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1100	10	20	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	1235	99,8765%
50%	1000	9	30	100	ND	ND	>3	ND	ND	ND	>1142	99,8858%
95%	1000	8	30	90	ND	ND	6	ND	ND	ND	1134	99,8866%

Tabela 4.19 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificado sob alto vácuo.

Barra FF1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1000	8	20	90	ND	ND	4	ND	ND	ND	1122	99,8878%
50%	1000	7	3	90	ND	ND	5	ND	ND	ND	1105	99,8895%
95%	1000	4	20	90	ND	ND	5	ND	ND	ND	1119	99,8891%

Os lingotes EE1 e FF1, depois de purificadas sob alto vácuo e com descarte das extremidades impuras, são submetidos ao processo de purificação sob fusão zonal em cadinhos de grafite aberto, fluxo descontínuo de nitrogênio e pressão de exaustão de $2,3 \times 10^{-5}$ Pa. Utilizando a metodologia do SRZ, DRZ e TRZ, são realizadas simultaneamente 20, 10 e 10 passadas da zona líquida à velocidade de 5,7 mm/h e 6,8 mm/h sob

temperatura de 450 °C para os dois lingotes, respectivamente. Os resultados desta etapa de purificação acham-se ilustrados nas Tabelas 4.20 a 4.27.

Tabela 4.20 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificado por fusão zonal (SRZ).

Barra EE1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	200	10	30	100	ND	ND	4	ND	ND	ND	344	99,9656%
50%	150	7	15	15	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>189	99,9811%
95%	200	8	30	80	ND	ND	5	ND	ND	ND	323	99,9677%

Tabela 4.21 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificado por fusão zonal (SRZ).

Barra FF1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	200	8	25	70	ND	ND	>3	ND	ND	ND	>306	99,9700%
50%	150	5	12	50	ND	ND	4	ND	ND	ND	223	99,9767%
95%	200	1	30	100	ND	ND	7	ND	ND	ND	338	99,9662%

Tabela 4.22 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificado por fusão zonal (DRZ).

Barra EE1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	184	5	28	50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	267	99,9733%
50%	93	4	12	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	129	99,9871%
95%	150	6	25	60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	241	99,9760%

Tabela 4.23 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificado por fusão zonal (DRZ).

Barra FF1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	190	5	10	30	ND	ND	>2	ND	ND	ND	>237	99,9763%
50%	100	3	9	20	ND	ND	1	ND	ND	ND	133	99,9867%
95%	200	2	20	70	ND	ND	3	ND	ND	ND	295	99,9705%

Tabela 4.24 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote EE1, purificado por fusão zonal (TRZ).

Barra EE1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	100	2	15	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	127	99,9873%
50%	52	2	10	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74	99,9926%
95%	138	3	20	60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	221	99,9780%

Tabela 4.25 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote FF1, purificado por fusão zonal (TRZ).

Barra FF1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	100	2	5	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	117	99,9883%
50%	50	>1	>3	>5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	>59	99,9941%
95%	100	>1	10	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	>117	99,9883%

Tabela 4.26 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra EE1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	$5,13 \pm 0,1$	>1244
50%	$5,16 \pm 0,13$	1245
95%	$5,62 \pm 0,12$	1366
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por FV)	C _S total (ppm)
5%	$5,09 \pm 0,15$	1235
50%	$4,82 \pm 0,15$	>1142
95%	$4,75 \pm 0,20$	1134
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,89 \pm 0,28$	344
50%	$2,31 \pm 0,15$	>189
95%	$2,72 \pm 0,30$	323
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por DRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,53 \pm 0,21$	267
50%	$1,98 \pm 0,25$	129
95%	$2,50 \pm 0,30$	241
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por TRZ)	C _S total (ppm)
5%	$1,96 \pm 0,26$	127
50%	$1,40 \pm 0,70$	74
95%	$2,42 \pm 0,12$	221

Tabela 4.27 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra FF1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	$5,17 \pm 0,21$	1245
50%	$5,18 \pm 0,12$	1256
95%	$5,16 \pm 0,09$	1245
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por FV)	C _S total (ppm)
5%	$4,72 \pm 0,15$	1122
50%	$4,61 \pm 0,12$	1105
95%	$4,67 \pm 0,22$	1119
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,60 \pm 0,18$	>306
50%	$2,22 \pm 0,22$	223
95%	$2,81 \pm 0,16$	338
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por DRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,45 \pm 0,15$	>237
50%	$2,06 \pm 0,19$	133
95%	$2,81 \pm 0,23$	295
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por TRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,19 \pm 0,1$	117
50%	$1,12 \pm 0,2$	>59
95%	$2,19 \pm 0,12$	>117

4.5 – Resultados dos ensaios de análise química e de dureza realizados nas barras GG1 e HH1.

As barras GG1 e HH1 são submetidas às mesmas condições iniciais de refino antes de serem purificadas por meio da técnica de refino zonal. Nas Figuras 3.11 e 3.12, o processo de purificação pode ser acompanhado detalhadamente. Nesta etapa de processo as barras GG1 e HH1 são purificadas por meio da técnica de fusão zonal: simples zonal (SRZ), duplo refino zonal (DRZ) e triplo refino zonal (TRZ), com auxílio de fluxo de hidrogênio de elevada pureza. Os resultados desses ensaios e etapas anteriores encontram-se detalhados nas Tabelas 4.28 a 4.39.

Tabela 4.28 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, material de partida.

Barra GG1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1100	10	20	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	1235	99,8765%
50%	1100	10	30	100	ND	ND	4	ND	ND	ND	1244	99,8756%
95%	1100	10	20	100	ND	ND	6	ND	ND	ND	1236	99,8764%

Tabela 4.29 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, material de partida.

Barra HH1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C ₀ total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1200	10	20	100	ND	ND	5	ND	ND	ND	1335	99,8665%
50%	1100	7	20	150	ND	ND	5	ND	ND	ND	1283	99,8717%
95%	1100	6	20	120	ND	ND	6	ND	ND	ND	1252	99,8748%

Uma vez quantificadas as impurezas das barras GG1 e HH1, no material de partida, elas são conduzidas ao forno elétrico para fusão sob alto vácuo ($6,0 \times 10^{-5}$ Pa) em um cadinho de grafite, limpíssimo, por 24 horas. Os resultados estão ilustrados nas Tabelas 4.30 e 4.31.

Tabela 4.30 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificado sob alto vácuo.

Barra GG1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _S total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1100	8	20	100	ND	ND	>5	ND	ND	ND	>1233	99,8767%
50%	980	8	20	90	ND	ND	4	ND	ND	ND	1102	99,8898%
95%	1000	8	10	90	ND	ND	4	ND	ND	ND	1112	99,8888%

Tabela 4.31 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, purificado sob alto vácuo.

Barra HH1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _S total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	1190	9	20	90	ND	ND	>4	ND	ND	ND	>1312	99,8688%
50%	1100	5	10	120	ND	ND	>4	ND	ND	ND	>1239	99,8761%
95%	1000	5	10	120	ND	ND	5	ND	ND	ND	1140	99,8860%

Os lingotes GG1 e HH1, depois de purificados sob alto vácuo e com o descarte das extremidades impuras, são submetidos ao processo de purificação sob fusão zonal em cadinhos de grafite aberto, com adição de fluxo descontínuo de hidrogênio e pressão de exaustão de $2,1 \times 10^{-5}$ Pa. Utilizando a metodologia do SRZ, DRZ e TRZ, são realizadas simultaneamente 20, 10 e 10 passadas da zona líquida à velocidade de 5,7 mm/h e 6,8 mm/h sob temperatura de 450 °C, para os dois lingotes, respectivamente. Os resultados desta etapa de purificação estão ilustrados nas Tabelas 4.32 a 4.39.

Tabela 4.32 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificado por fusão zonal (SRZ).

Barra GG1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _S total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	250	6	20	80	ND	ND	>3	ND	ND	ND	>359	99,9641%
50%	250	5	10	60	ND	ND	>3	ND	ND	ND	>328	99,9672%
95%	250	>4	20	80	ND	ND	>3	ND	ND	ND	>357	99,9643%

Tabela 4.33 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, purificado por fusão zonal (SRZ).

Barra HH1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _S total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	260	6	10	60	ND	ND	2	ND	ND	ND	338	99,9662%
50%	260	>4	6	60	ND	ND	3	ND	ND	ND	333	99,9667%
95%	260	>3	9	90	ND	ND	>3	ND	ND	ND	>365	99,9635%

Tabela 4.34 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificado por fusão zonal (DRZ).

Barra GG1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	200	3	10	30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	243	99,9757%
50%	200	2	6	30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	238	99,9762%
95%	200	3	6	30	ND	ND	>1	ND	ND	ND	>240	99,9760%

Tabela 4.35 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, purificado por fusão zonal (DRZ).

Barra HH1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	200	3	5	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	228	99,9772%
50%	200	2	5	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	227	99,9773%
95%	200	2	5	30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	237	99,9763%

Tabela 4.36 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote GG1, purificado por fusão zonal (TRZ).

Barra GG1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	150	>1	5	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	>166	99,9834%
50%	90	>1	3	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	>99	99,9901%
95%	150	2	3	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	175	99,9825%

Tabela 4.37 - Resultados das análises químicas do chumbo para o lingote HH1, purificado por fusão zonal (TRZ).

Barra HH1	Impurezas Metálicas do Chumbo (ppm)										C _s total (ppm)	Pureza (%)
Posição	Bi	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ni	Co	Zn	Al		
5%	140	ND	3	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	153	99,9847%
50%	90	ND	3	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	98	99,9902%
95%	140	ND	2	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	152	99,9848%

Tabela 4.38 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra GG1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	5,12 ± 0,10	1235
50%	5,20 ± 0,12	1244
95%	5,09 ± 0,23	1236
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por FV)	C _s total (ppm)
5%	5,13 ± 0,05	>1233
50%	4,70 ± 0,12	1102
95%	4,85 ± 0,21	1112
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _s total (ppm)
5%	3,11 ± 0,12	>359
50%	2,80 ± 0,10	>328
95%	2,92 ± 0,22	>357
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por DRZ)	C _s total (ppm)
5%	2,51 ± 0,05	243
50%	2,46 ± 0,10	238
95%	2,48 ± 0,24	>240
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por TRZ)	C _s total (ppm)
5%	2,32 ± 0,11	>166
50%	1,80 ± 0,18	>99
95%	2,37 ± 0,25	175

Tabela 4.39 - Medidas de dureza Vickers realizadas na barra HH1, sob carga reduzida de 10 gf, em diferentes etapas de refino.

Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material de partida)	C ₀ total (ppm)
5%	$5,46 \pm 0,11$	1335
50%	$5,31 \pm 0,10$	1283
95%	$5,17 \pm 0,21$	1252
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por FV)	C _S total (ppm)
5%	$5,38 \pm 0,12$	>1312
50%	$5,3 \pm 0,15$	>1239
95%	$4,57 \pm 0,23$	1140
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por SRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,92 \pm 0,20$	338
50%	$2,87 \pm 0,16$	333
95%	$3,22 \pm 0,13$	>365
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por DRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,41 \pm 0,07$	228
50%	$2,41 \pm 0,25$	227
95%	$2,46 \pm 0,23$	237
Posição	Medidas de Dureza Vickers (Material refinado por TRZ)	C _S total (ppm)
5%	$2,32 \pm 0,23$	153
50%	$1,82 \pm 0,09$	98
95%	$2,32 \pm 0,17$	152

4.6 – Resultados das quantificações elétricas nos lingotes de chumbo purificado.

Nas tabelas a seguir acham-se quantificadas as leituras de resistividade elétricas das barras purificadas por fusão zonal sob temperatura ambiente: AA1(SRZ), BB1(SRZ), CC1(SRZ), DD1(SRZ), EE1(SRZ, DRZ e TRZ), FF1(SRZ, DRZ e TRZ), GG1(SRZ, DRZ e TRZ) e HH1(SRZ, DRZ e TRZ).

Tabela 4.40 – Avaliação da resistividade elétrica da barra AA1 de chumbo purificado.

Barra AA1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,4508	1,1606	1,1123	1,3541	1,2694
50%	1,9344	1,9344	1,9828	1,886	1,9344
95%	2,5631	2,5147	2,418	2,4664	2,4905

Tabela 4.41 – Avaliação da resistividade elétrica da barra BB1 de chumbo purificado.

Barra BB1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,4922	1,5389	1,4456	1,3989	1,467
50%	1,4456	1,4922	1,5855	1,5389	1,5155
95%	2,3782	2,425	2,5181	2,4295	2,4377

Tabela 4.42 – Avaliação da resistividade elétrica da barra CC1 de chumbo purificado.

Barra CC1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	2,0869	2,0081	2,0034	2,0405	2,0347
50%	2,4116	2,3652	2,4115	2,4579	2,4115
95%	2,5971	2,6435	2,5507	2,5507	2,5855

Tabela 4.43 – Avaliação da resistividade elétrica da barra DD1 de chumbo purificado.

Barra DD1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,9274	2,0238	1,9756	2,072	1,9997
50%	1,9852	1,9804	2,0093	1,9274	1,9756
95%	1,8792	2,0238	2,0238	2,0768	2,0009

Tabela 4.44 – Avaliação da resistividade elétrica da barra EE1(SRZ) de chumbo purificado.

Barra EE1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,9686	1,7397	1,6939	1,6481	1,7626
50%	1,5108	1,465	1,4741	1,5268	1,4942
95%	1,694	1,5565	1,6023	1,6481	1,6252

**Tabela 4.45 – Avaliação da resistividade elétrica da barra EE1(DRZ)
de chumbo purificado.**

Barra EE1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\bar{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,465	1,419	1,465	1,424	1,443
50%	1,378	1,396	1,392	1,383	1,387
95%	1,419	1,424	1,428	1,438	1,427

**Tabela 4.46 – Avaliação da resistividade elétrica da barra EE1(TRZ)
de chumbo purificado.**

Barra EE1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\bar{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,378	1,387	1,378	1,383	1,381
50%	1,273	1,190	1,227	1,282	1,243
95%	1,383	1,391	1,378	1,386	1,384

**Tabela 4.47 – Avaliação da resistividade elétrica da barra FF1(SRZ) de
chumbo purificado.**

Barra FF1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\bar{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,8006	1,6598	1,7035	1,7666	1,7327
50%	1,6987	1,7035	1,6502	1,7957	1,7120
95%	1,8443	1,8540	1,8055	1,8200	1,8310

Tabela 4.48 – Avaliação da resistividade elétrica da barra FF1(DRZ) de chumbo purificado.

Barra FF1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,6683	1,6730	1,6206	1,7636	1,6814
50%	1,4871	1,5	1,4938	1,4972	1,4920
95%	1,7684	1,6301	1,6710	1,7350	1,7016

Tabela 4.49 – Avaliação da resistividade elétrica da barra FF1(TRZ) de chumbo purificado.

Barra FF1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,03545	1,3572	1,3873	1,4308	1,3825
50%	1,0765	1,0361	1,0702	1,0603	1,0608
95%	1,3536	1,3571	1,3874	1,3948	1,3732

Tabela 4.50 – Avaliação da resistividade elétrica da barra GG1(SRZ) de chumbo purificado.

Barra GG1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,8542	1,8640	1,8152	1,8298	1,8408
50%	1,7176	1,7170	1,7173	1,7171	1,7173
95%	1,8445	1,8534	1,8476	1,8476	1,8481

**Tabela 4.51 – Avaliação da resistividade elétrica da barra GG1(DRZ)
de chumbo purificado.**

Barra GG1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{ML}$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,6710	1,6840	1,6737	1,6834	1,6803
50%	1,6054	1,5956	1,5985	1,6010	1,6001
95%	1,6798	1,6830	1,6747	1,6832	1,6802

**Tabela 4.52 – Avaliação da resistividade elétrica da barra GG1(TRZ)
de chumbo purificado.**

Barra GG1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{ML}$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,5544	1,5573	1,5611	1,5645	1,5593
50%	1,3516	1,3564	1,3931	1,3825	1,371
95%	1,5688	1,5721	1,5722	1,572	1,5713

**Tabela 4.53 – Avaliação da resistividade elétrica da barra HH1(SRZ)
de chumbo purificado.**

Barra HH1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{ML}$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,8443	1,8454	1,8453	1,8455	1,8451
50%	1,8253	1,8252	1,8253	1,8254	1,8253
95%	1,8945	1,8995	1,8960	1,8980	1,8970

**Tabela 4.54 – Avaliação da resistividade elétrica da barra HH1(DRZ)
de chumbo purificado.**

Barra HH1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,6507	1,6521	1,6520	1,6522	1,6518
50%	1,646	1,6497	1,6454	1,6507	1,6479
95%	1,6698	1,6745	1,6650	1,7652	1,6936

**Tabela 4.55 – Avaliação da resistividade elétrica da barra HH1(TRZ)
de chumbo purificado.**

Barra HH1	L1 ($\mu\Omega.m$)	L2 ($\mu\Omega.m$)	L3 ($\mu\Omega.m$)	L4 ($\mu\Omega.m$)	$\overline{M}L$ ($\mu\Omega.m$)
5%	1,5292	1,5321	1,5359	1,5392	1,5341
50%	1,3298	1,3345	1,3706	1,3602	1,3488
95%	1,5283	1,5273	1,5340	1,5465	1,5340

4.7 – Resultado da macrografia realizada nos lingotes de chumbo purificados.

As macroestruturas dos oito lingotes purificados, AA1, BB1, CC1, DD1, EE1, FF1, GG1 e HH1, apresentam evidências de segregação em função de nível de pureza atingido. Essas evidências são apresentadas na Figura 4.1 . Na Figura 4.2, pode ser observada a formação de maclas devido à manipulação laboratorial inadequada do material purificado.



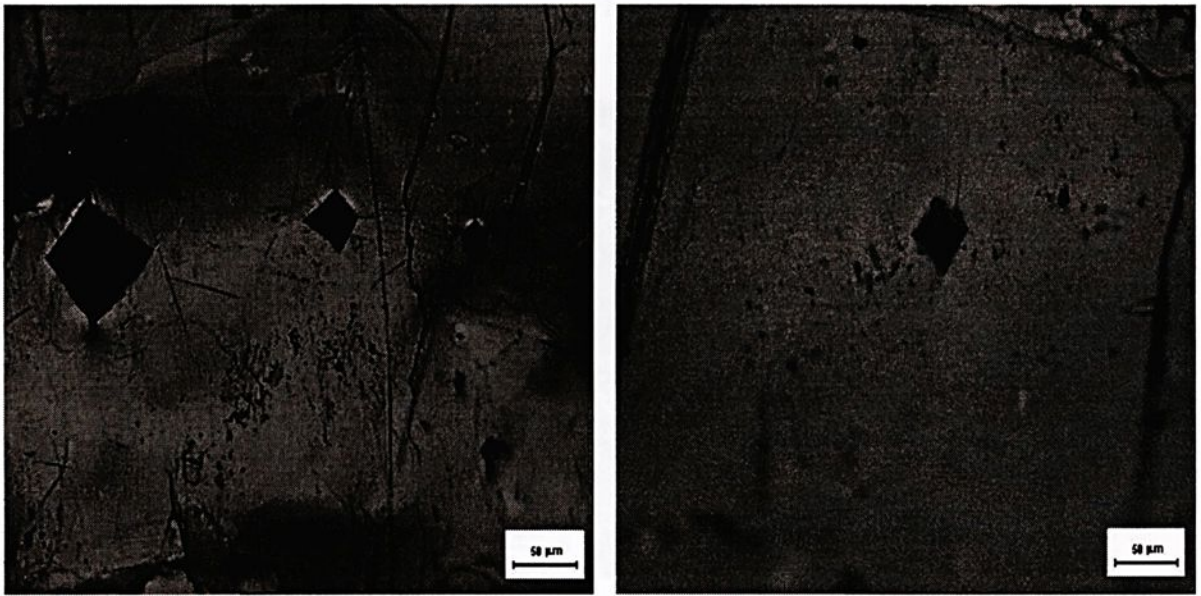
Figura 4.1 – Macroestrutura representativa dos lingotes de chumbo mostrando a formação de campo de segregação (posição de 95%).

Aumento 10X.



Figura 4.2 – Macrografia de um lingote de chumbo purificado mostrando maclas devido à manipulação laboratorial. Aumento 20X.

A Figura 4.3 mostra as impressões de microdureza realizadas sobre os lingotes purificados onde se observa a diagonal (D) das impressões. As leituras aqui realizadas são obtidas sob carga reduzida de 10 gf por cinco segundos, nos pontos de análise previamente identificados por 5%, 50% e 95% do comprimento dos lingotes.



(a)

(b)

Figura 4.3 – Macrografia representativa dos campos de impressão de microdureza Vickers sobre os lingotes purificados. Aumento de 200X.

(a) Impressões de dureza com diagonais irregulares ($D_1 \neq D_2$).

(b) Impressão de dureza com diagonais regulares ($D_1 = D_2$).

4.8 – Resultado da micrografia realizada nos lingotes de chumbo purificados

A análise micrográfica é realizada inicialmente nos lingotes pré-purificados (Figura 4.4), nos lingotes submetidos à purificação por fusão zonal sem fluxo de gás (Figura 4.5), nos lingotes purificados por fusão zonal sob atmosfera de Ar + N₂ (Figura 4.6 e 4.7) e nos lingotes purificados por fusão zonal sob atmosfera de Ar + H₂ (Figura 4.8).

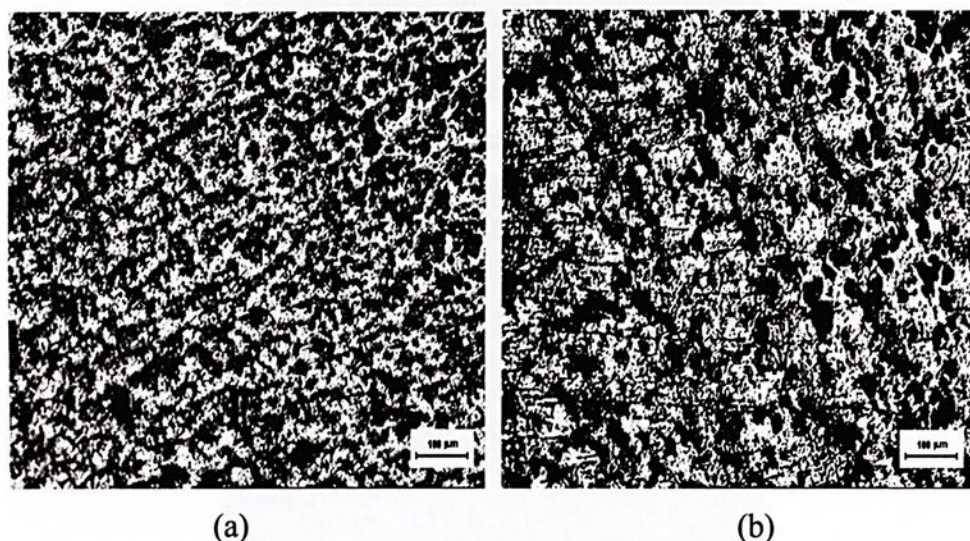
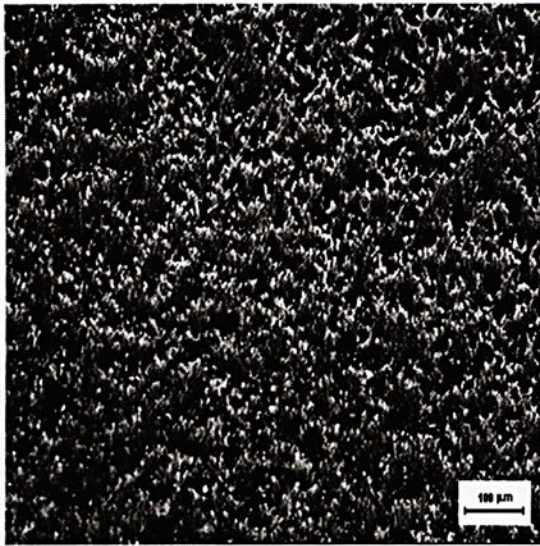


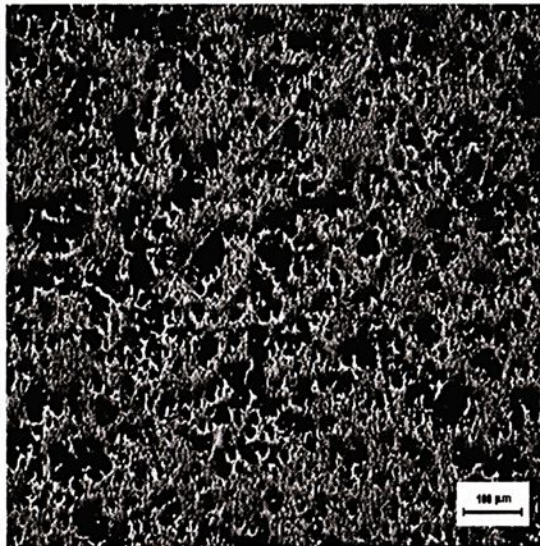
Figura 4.4 – Micrografia representativa dos lingotes de chumbo pré-purificados. Aumento de 100X.

**(a) e (b) Matriz rica em chumbo (branco),
presença de soluto (cinza) e poros (preto).**

Na Figura 4.4 pode ser distinguida a matriz rica em chumbo da presença de soluto. Por meio do Programa UTHSCSA – Image Too versão 1.27 for Windows, foi possível constatar uma alta reprodutividade de poros com diâmetro variando entre 2μm a 157μm.



(a)



(b)

Figura 4.5 - Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sem fluxo de gás. Aumento de 100X.

(a) e (b) Matriz rica em chumbo (cinza) e poros (preto).

Na Figura 4.5 pode ser distinguida uma matriz rica em chumbo acentuadamente diferente da mostrada na Figura 4.4 e observa-se uma grande reprodutividade de poros heterogêneos. Por meio do Programa UTHSCSA – Image Too versão 1.27 for Windows, foi possível confirmar a distribuição de poros com diferentes diâmetros que variam entre $5\mu\text{m}$ a $184,5\mu\text{m}$.

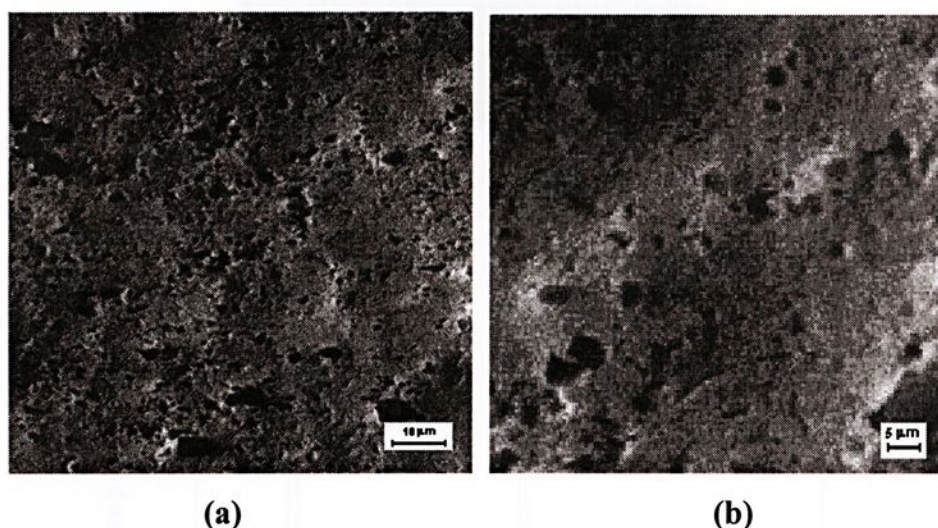


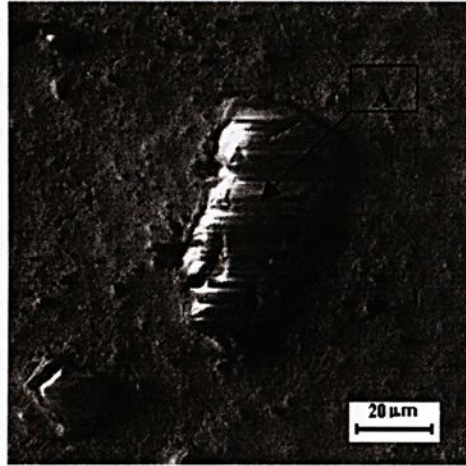
Figura 4.6 - Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + N₂.

Ataque: HNO₃ + H₂O (5 min.). MEV.

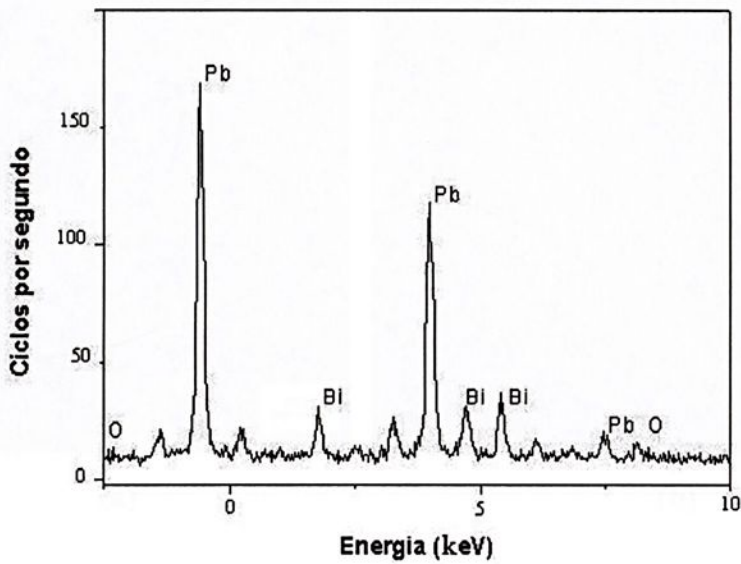
(a) Presença de precipitados e poros. Aumento de 1000X.

(b) Presença de precipitados e poros. Aumento de 1500X.

A Figura 4.6 mostra uma matriz rica em chumbo revelando precipitados e poros mais homogêneos que os mostrados na Figura 4.5. Utilizando o Programa UTHSCSA – Image Too versão 1.27 for Windows, é possível confirmar a distribuição de poros com diâmetro médio de $5,436 \pm 0,064\mu\text{m}$.



(a)



(b)

Figura 4. 7 - Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + N₂. MEV. Aumento de 1500X. Espectro de energia dispersiva de raios – X.

(a) Presença de microprecipitados e microporos.

(b) Identificação do espectro de soluto e óxidos.

A micrografia da Figura 4.7a mostra uma região onde estão presentes precipitados e poros. Por meio do Programa UTHSCSA – Image Too versão 1.27 for Windows, é possível determinar o comprimento da diagonal menor ($23,76\mu\text{m}$) e da diagonal maior ($84,34\mu\text{m}$) do precipitado identificado por “A”. No espectro da Figura 4.7b pode ser observada a presença de picos de chumbo e bismuto, bem como micro-oxidação na superfície da amostra.

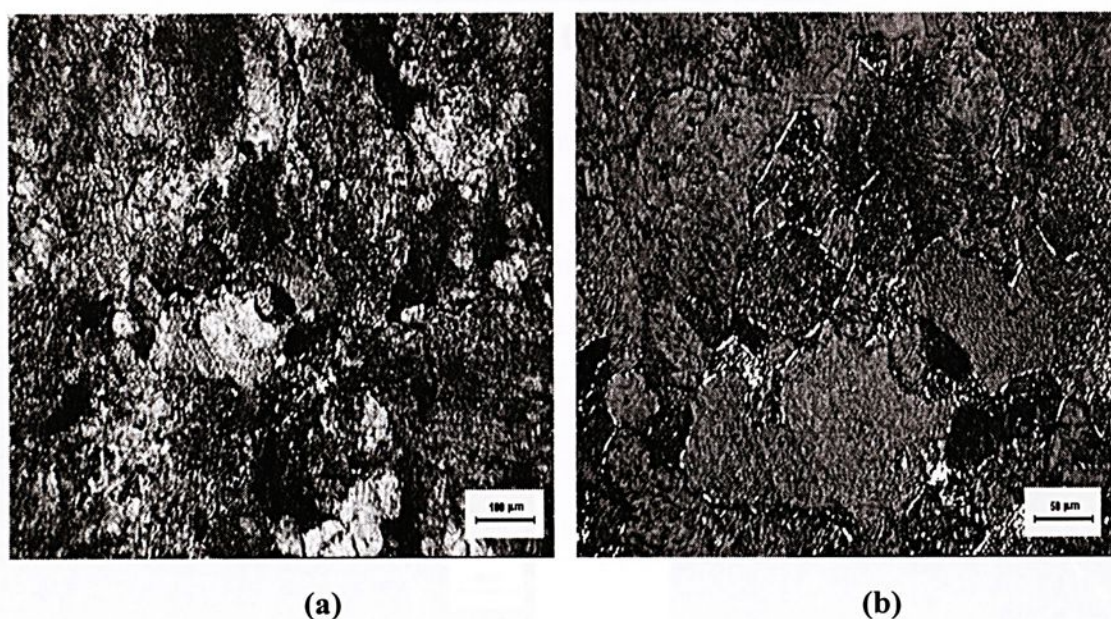
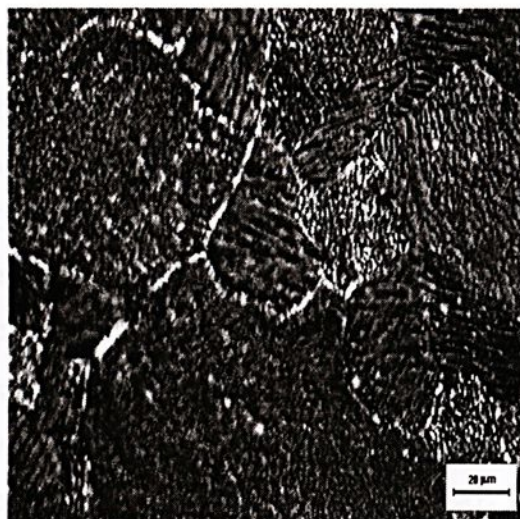


Figura 4. 8 - Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de $\text{Ar} + \text{H}_2$.

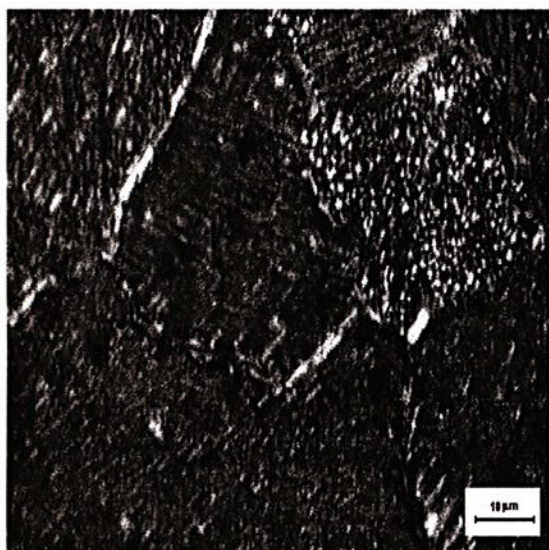
Ataque: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (5min).

(a) Formação de contornos de grãos. Aumento de 100X.

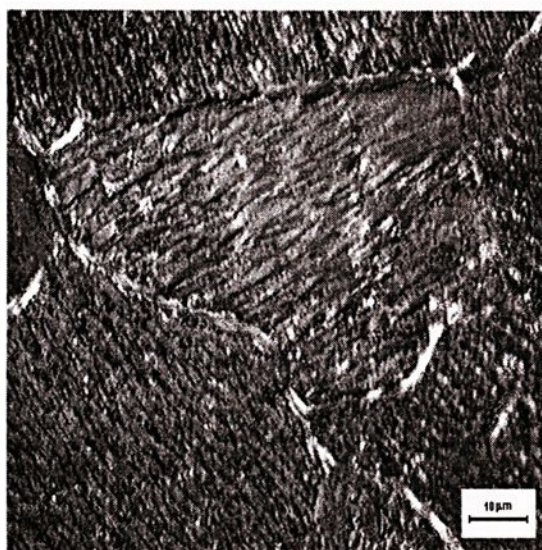
(b) Contornos de grãos bem definidos e poros. Aumento de 200X.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. 9 - Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de Ar + H₂.

Ataque: HNO₃ + H₂O (5min).

(a) Formação dendrítica e contornos de grãos. Aumento de 500X.

(b) Contornos de grãos bem definidos. Aumento de 1000X.

(c) Contornos de grãos bem definidos. Aumento de 1000X.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 estão representadas as microestruturas dos lingotes de chumbo purificadas por fusão zonal sob fluxo de $\text{Ar} + \text{H}_2$. A microestrutura observada na Figura 4.8 revela que os lingotes sofreram severa variação. Observa-se também a formação de contornos de grãos e microporos. Na micrografia da Figura 4.9 pode-se observar a formação de estrutura dendrítica, grãos, contornos de grãos e microporos. Observa-se, também que o crescimento dendrítico é contínuo. Por tanto, a anisotropia gerada foi promovida por condições de crescimento do processo tais como: temperatura (aquecimento mais resfriamento com $\text{Ar}_2 + \text{H}_2$), impurezas, velocidade de crescimento e pressão de exaustão do sistema.

Analisando as dimensões do grão representado na Figura 4.9c, por meio do Programa UTHSCSA – Image Too versão 1.27 for Windows, foi possível determinar o comprimento da diagonal menor ($53,164\mu\text{m}$) e da diagonal maior ($72,152\mu\text{m}$). Estes dados revelam toda a heterogeneidade da estrutura obtida sob essas condições em que os lingotes GG1 e HH1 foram submetidos durante refino zonal.

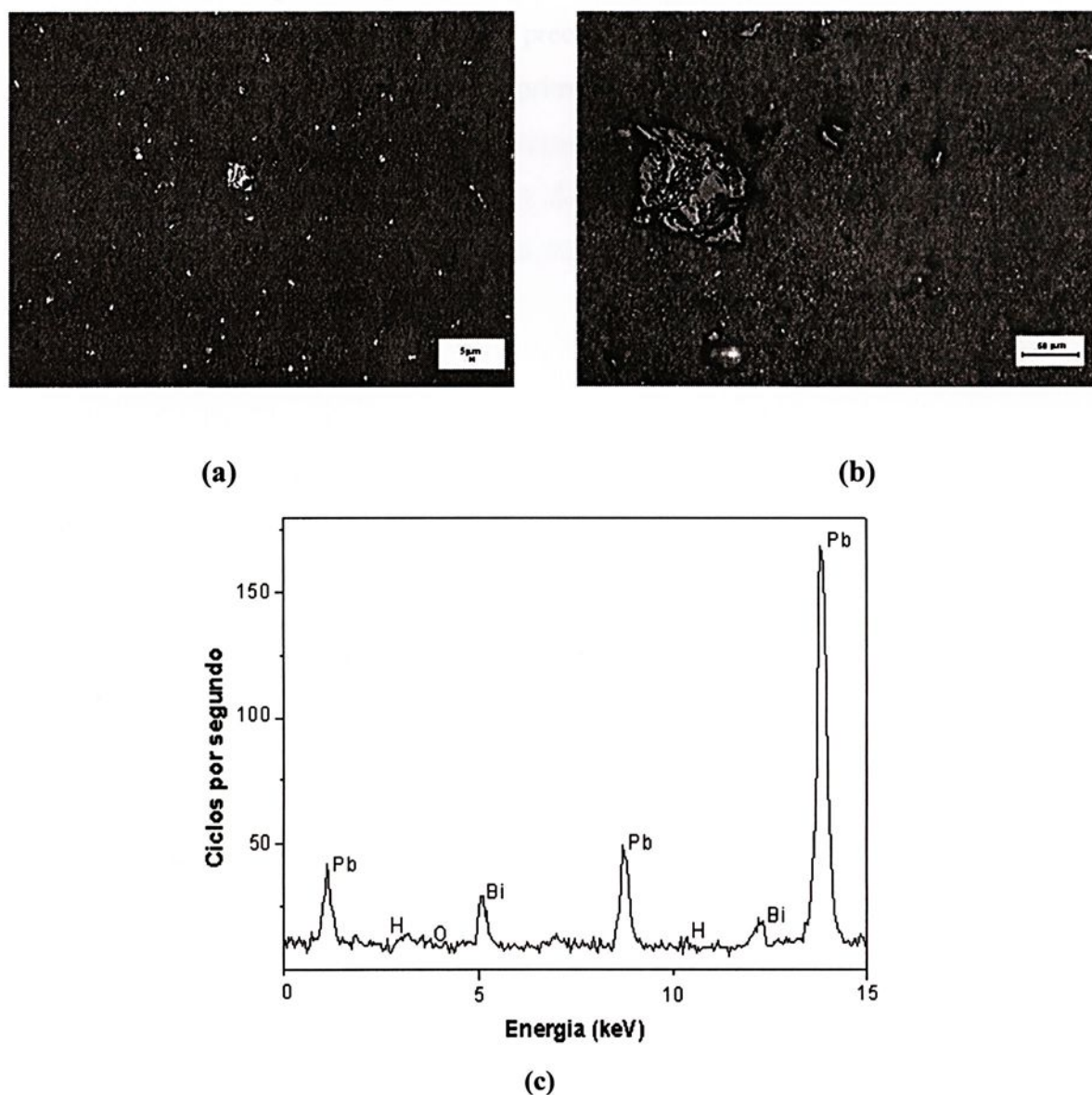


Figura 4. 10- Micrografia representativa dos lingotes de chumbo purificados por fusão zonal sob fluxo de $\text{Ar} + \text{H}_2$. Ataque: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (5min). Espectro de energia dispersiva de raios – X.

(a) Presença de microporos e precipitados. Aumento de 50X.

(b) Presença de microprecipitados. Aumento de 200X.

(c) Identificação do espectro de soluto, hidrogênio e óxido.

As micrografias representadas na Figura 4.10a e 4.10b mostram uma região onde estão presentes muitos precipitados e microporos. Pela Figura 4.10b foi possível determinar o comprimento da diagonal menor ($95,3\mu\text{m}$) e da diagonal maior ($114,12\mu\text{m}$) do precipitado maior. No espectro da Figura 4.10c pode ser observada a presença de picos de chumbo e bismuto, bem como hidrogênio e micro-oxidação na superfície da amostra.

5 – DISCUSSÃO

5.1 – Considerações gerais

Neste capítulo, serão avaliados os resultados das diferentes etapas de purificação a que foi submetida à barra de chumbo de pureza comercial. A discussão será iniciada pela análise de pureza, dos aspectos após pré-purificação e, em seguida, serão discutidas as variações utilizadas no processo de fusão zonal para purificação dos lingotes de chumbo.

5.2 – Análise das barras de chumbo utilizadas como material de partida.

O gráfico da Figura 5.1 é modelado a partir das Tabelas 4.1, 4.4, 4.8, 4.9, 4.16, 4.17, 4.28 e 4.29, onde é mostrado o perfil de impurezas nas barras de chumbo utilizadas para pré-purificação.

Segundo o fabricante, a pureza certificada para o material deveria ser de 99,96%. Porém, nas análises deste trabalho será demonstrado o contrário. As barras de chumbo, após análises químicas, apresentam pureza média de: AA1(99,827%), BB1(99,760%), CC1(99,800%), DD1(99,825%), EE1(99,871%), FF1(99,875%), GG1(99,876%) e HH1(99,871%).

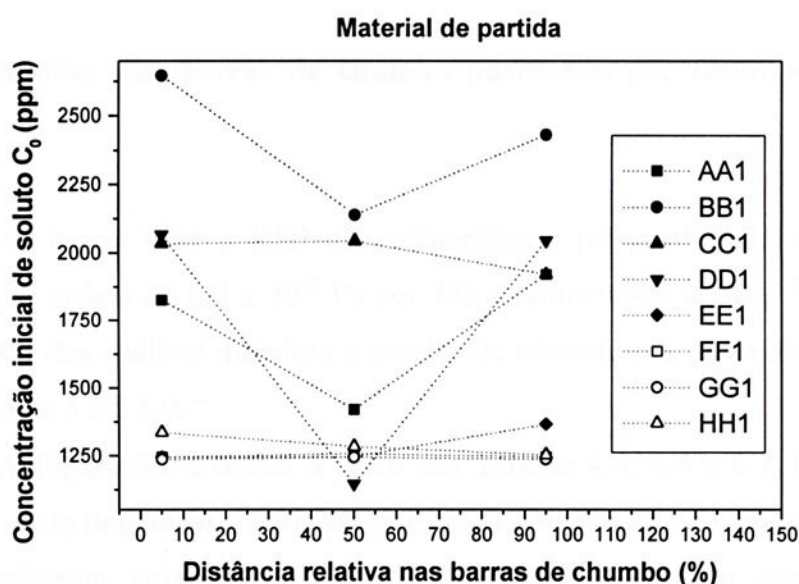


Figura 5.1 – Perfil dos lingotes utilizados antes da pré-purificação

Na Figura 5.1, observam-se dois grupos distintos de barras de chumbo. Examinando as Tabelas 4.1, 4.4, 4.8, 4.9, 4.16, 4.17, 4.28 e 4.29 pode-se obter uma explicação razoável para tal comportamento. Nas barras em questão, o nível de bismuto apresenta-se bastante elevado, em comparação com a segunda maior concentração de impurezas, antimônio. As barras AA1 a DD1, primeiro grupo, apresentam concentração média de bismuto estimada em 1841,66ppm. As barras EE1 a HH1, segundo grupo, o valor da concentração média de bismuto é estimado em 1116,66ppm.

Observa-se que as barras EE1 a HH1 apresentam perfil semelhante de concentração de impurezas nos pontos de análise sugerindo material de lote diferente; porém, as barras utilizadas neste trabalho pertencem ao mesmo lote e não poderiam apresentar variação na sua composição. De uma forma geral, a concentração média de bismuto nas oito barras consideradas é estimada em 1479,16ppm.

5.3 – Análise das barras de chumbo purificada por fusão sob alto vácuo.

As barras BB1 a HH1 são submetidas a pré-purificação sob alto vácuo (da ordem de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa por 24h à temperatura de 950°C) e os resultados das análises químicas e ensaios de microdureza serão discutidos nas Figuras 5.2 a 5.9.

A Figura 5.2 é obtida a partir das Tabelas 4.4, 4.5 e 4.7. O perfil descrito pelo lingote BB1 após pré-purificação revela que as impurezas não são totalmente volatilizadas durante a exposição sob alto vácuo. As reduções da concentração de impurezas obtidas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote, são: 4,915%, 14,960% e 70, 23%. Os maiores níveis de concentração de impurezas encontrados são bismuto (2300ppm) e antimônio (100ppm). Em relação ao perfil de dureza, observa-se um alto valor de microdureza Vickers na extremidade inicial do lingote pré-purificado, que pode ter sido afetado pelo alto nível de concentração de impurezas neste ponto (2515ppm) onde a principal impureza é o bismuto.



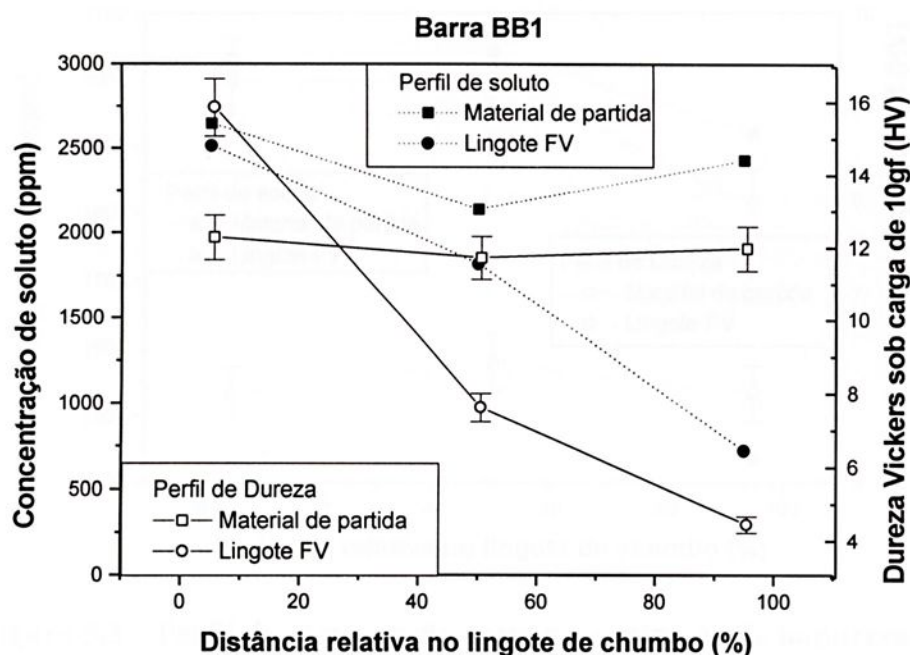


Figura 5.2 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra BB1.

A Figura 5.3 é obtida a partir das Tabelas 4.8, 4.10 e 4.13. São observados melhores resultados de pré-purificação no lingote CC1 em relação ao lingote BB1. As reduções da concentração de impurezas obtidas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote, são: 29,70%, 24,90% e 25,26%. Os maiores níveis de concentração média de impurezas encontradas são bismuto (1333,33ppm) e antimônio (93,33ppm). A estrutura do lingote CC1 pode ter afetado as leituras de microdureza. Essa evidência pode ser observada no perfil descrito, por meio das leituras de microdureza, entre o material de partida e o pré-purificado. Observa-se, na Figura 5.3, que ocorre uma inversão do perfil de dureza no lingote pré-purificado CC1.

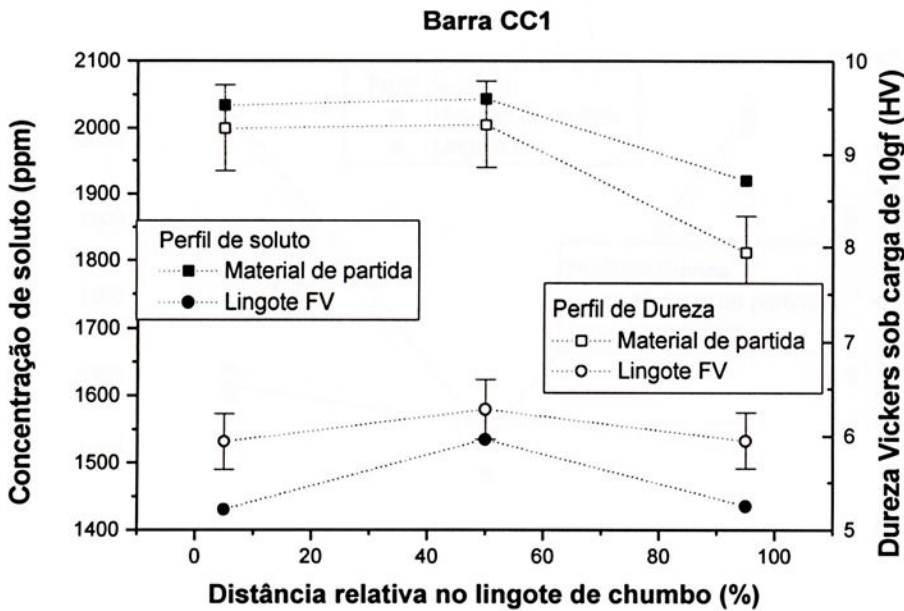


Figura 5.3 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra CC1.

A Figura 5.4 é obtida a partir das Tabelas 4.9, 4.11 e 4.15. Observa-se no perfil do material de partida que existe maior quantidade de impurezas nas extremidades (2066ppm e 2045ppm). Após a pré-purificação, as reduções da concentração de impurezas obtidas para os respectivos pontos de análise, 5% e 95% do comprimento do lingote, são: 31,46% e 41,51%. No centro do lingote pré-purificado ocorre um acréscimo de 13,88% de impurezas. Os maiores níveis de concentração média de impurezas encontradas são bismuto (1200ppm) e antimônio (83,33ppm). O perfil de dureza observado na Figura 5.4 apresenta maior variação no material de partida para os pontos analisados (9,28HV, 9,32HV e 7,94HV). Por outro lado, no lingote DD1 pré-purificado observam-se níveis de microdureza mais regulares (5,94HV, 6,28HV e 5,95HV), que reforçam as variações estruturais que sofreu o lingote.

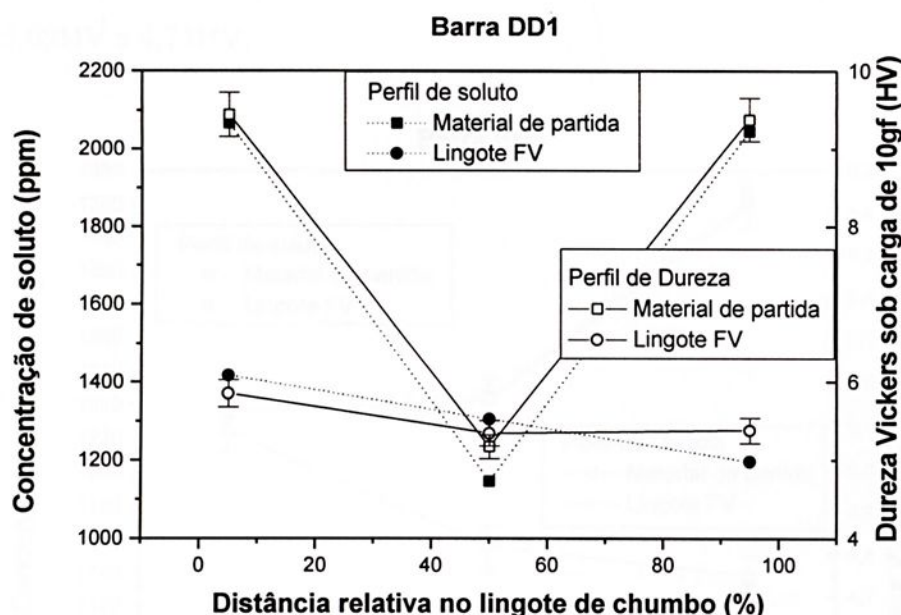


Figura 5.4 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra DD1.

A Figura 5.5 é obtida a partir das Tabelas 4.16, 4.18 e 4.26. No perfil do material de partida, barras EE1, são observados elevados níveis de impurezas no ponto de 95% (1366ppm) e nos outros dois pontos 1244ppm e 1245ppm, respectivamente. Após a pré-purificação observam-se reduções discretas da concentração de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote: 0,72%, 8,27% e 16,98%. Os maiores níveis de concentração média de impurezas encontradas são bismuto (1033,33ppm) e antimônio (96,66ppm). Observa-se que os perfis de dureza, para o material de partida e lingote pré-purificado, acompanham as variações da concentração de impurezas. No material de partida, a microdureza Vickers, nos pontos analisados, varia de 5,13HV a 5,62HV do início ao fim da barra. No lingote EE1, pré-

purificado, observam-se níveis de microdureza Vickers menores que variam de 5,09HV a 4,75HV.

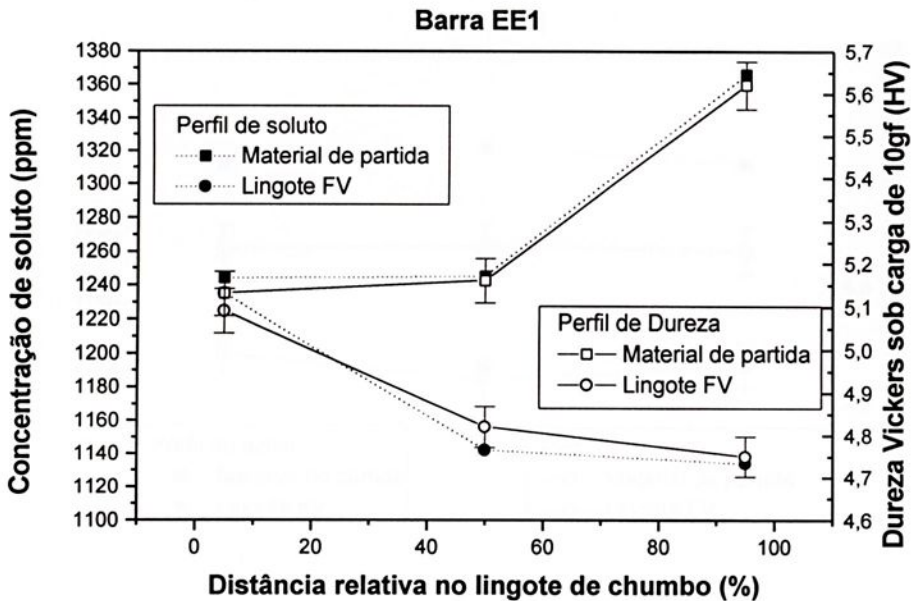


Figura 5.5 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra EE1.

A Figura 5.6 é obtida a partir das Tabelas 4.17, 4.19 e 4.27. No perfil do material de partida, barras FF1, são observados níveis quase lineares de impurezas nos pontos de análises. A quantidade média da concentração de impurezas é estimada em 1248,66ppm. Após a pré-purificação observam-se reduções discretas da concentração de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote: 9,88%, 12,02% e 10,12%. Os maiores níveis de concentração média de impurezas encontradas são bismuto (1000ppm) e antimônio (90ppm). Observam-se perfis de durezas diferenciados para o material de partida em relação ao lingote pré-purificado. Contudo, no material de partida, a microdureza Vickers varia de 5,17HV a 5,16HV, do início ao fim da barra. Por outro

lado, no lingote EE1 observam-se níveis de microdureza Vickers menores que variam de 4,72HV a 4,67HV.

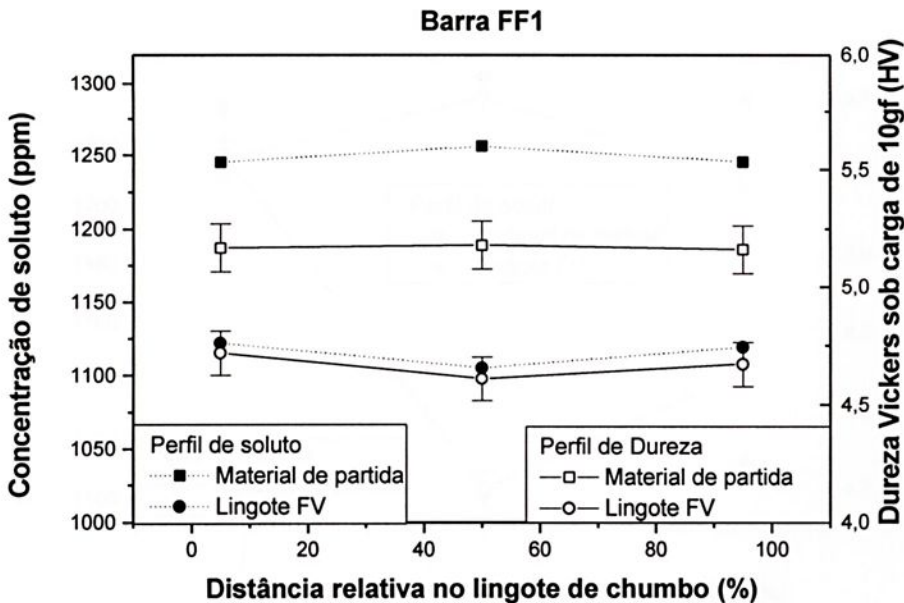


Figura 5.6 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra FF1.

A Figura 5.7 é obtida a partir das Tabelas 4.28, 4.30 e 4.38. No perfil do material de partida, barras GG1, são observados níveis quase lineares de impurezas. A concentração média de impurezas nos pontos de análise é de 1238,33ppm. Após a pré-purificação observam-se reduções discretas da concentração de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote: 0,16%, 11,41% e 10,03%. Os maiores níveis de concentração média de impurezas encontradas são bismuto (1026,66ppm) e antimônio (93,33ppm). Observam-se perfis de durezas diferenciados para o material de partida em relação ao lingote pré-purificado. No material de partida, a microdureza Vickers varia de 5,12HV a 5,09HV, do início ao fim da barra. Por outro lado, no lingote EE1

observam-se níveis de microdureza Vickers menores, que variam de 5,13HV a 4,85HV.

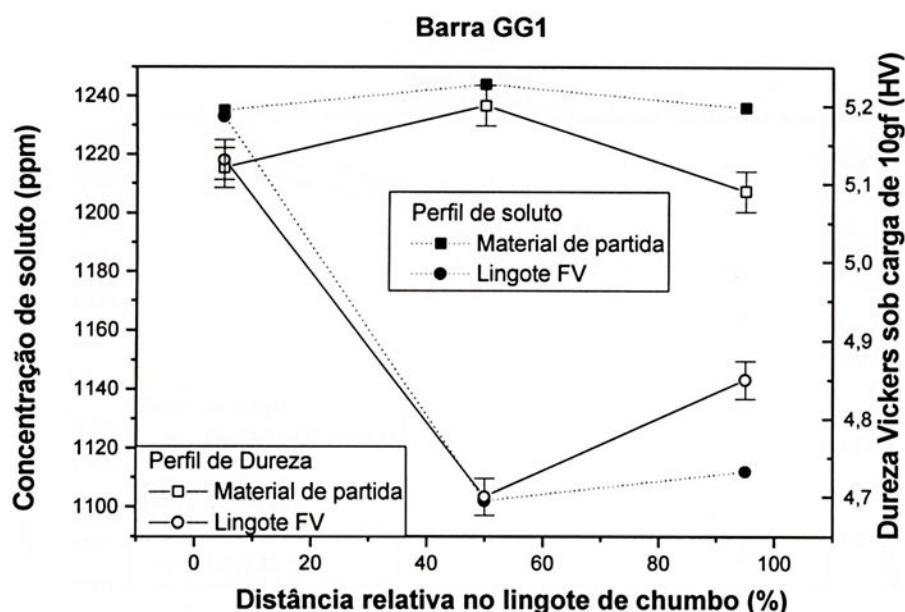


Figura 5.7 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra GG1.

A Figura 5.8 é obtida a partir das Tabelas 4.29, 4.31 e 4.39. No perfil do material de partida, barras HH1, são observados níveis lineares decrescentes, tanto para a concentração de impurezas quanto para o perfil de microdureza Vickers. A concentração média de impurezas nos pontos de análise do material de partida é de 1290,33ppm. Após a pré-purificação observam-se reduções discretas da concentração de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote: 1,72%, 3,43% e 8,94%. Os maiores níveis de concentração média de impurezas encontradas são: bismuto (1096,66ppm) e antimônio (110ppm). Observam-se perfis de durezas extremamente diferenciados para o material de partida em relação ao lingote pré-purificado. No material de partida, a

microdureza Vickers varia de 5,46HV a 5,17HV, do início ao fim da barra. Por outro lado, no lingote EE1 observam-se níveis de microdureza Vickers menores que variam de 5,38HV a 4,57HV.

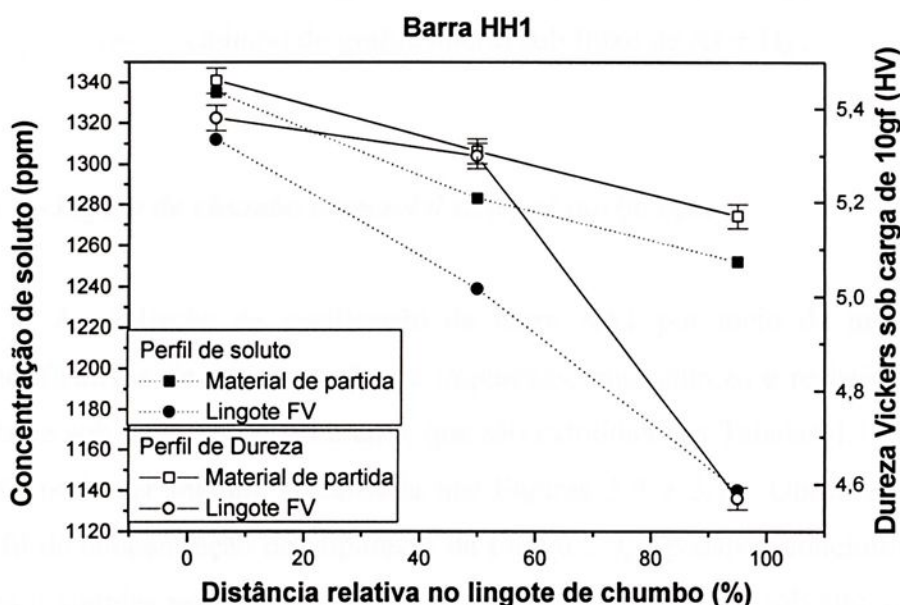


Figura 5.8 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra HH1.

5.4 – Análise das barras de chumbo purificada por fusão zonal

A análise dos resultados obtidos em diferentes etapas do processo de refino zonal, bem como as quantificações de resistividade elétricas, serão discutidas separadamente por lingote purificado. Para tanto serão consideradas as seguintes etapas de refino às quais os lingotes são submetidos;

- Refino de chumbo comercial sem pré-purificação;

b) Refino de chumbo comercial com pré-purificação;

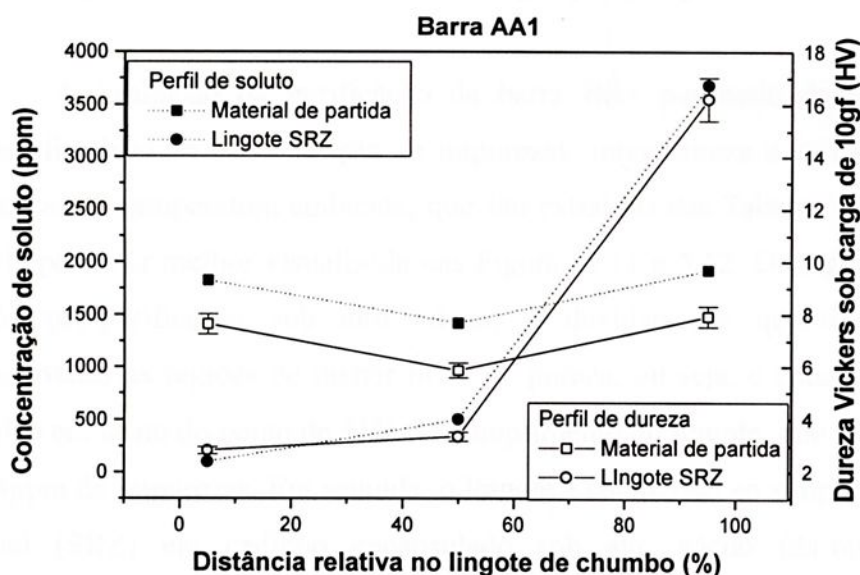
- i- cadinho de quartzo fechado sob alto vácuo;
- ii- cadinho de quartzo aberto sob alto vácuo;
- iii- cadinho de grafite aberto sob fluxo de $\text{Ar} + \text{N}_2$;
- iv- cadinho de grafite aberto sob fluxo de $\text{Ar} + \text{H}_2$.

5.4.1 - Refino de chumbo comercial sem pré-purificação

A avaliação da purificação da barra AA1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extraídos das Tabelas 4.1, 4.2 e 4.40, pode ser melhor visualizada nas Figuras 5.9 e 5.10. Observando a perfil de concentração de impurezas da Figura 5.9, é possível concluir que, após o simples refino zonal (SRZ) em cadinho encapsulado sob alto vácuo da ordem de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa, em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de 1,75mm/h à temperatura de 450°C , a distribuição dos níveis de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5% e 50% do comprimento do lingote são: 94,63% e 64,51%. Para a análise no ponto de 95%, ocorre um acréscimo de 91,87%. A presença de alta concentração de bismuto e cobre no ponto de análise 95% do comprimento do lingote é responsável pelo acréscimo neste ponto. As impurezas encontradas no lingote AA1 são: bismuto, cobre e níquel e ferro conforme observado nas Tabelas 4.1, 4.2 e na figura 5,9 que atende o diagrama de fases do chumbo e suas impurezas (Apêndice F). O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. As leituras de dureza para o ponto de 5%, mais puro (99,9902%), é de 2,83HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,6316%), apresenta dureza de 16,22HV.



Na Figura 5.10 pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote AA1. A presença de níveis reduzidíssimos de ferro nos pontos 5% e 95%, $\cong 2\text{ppm}$, não influenciam as leituras de resistividade nestes pontos. Na literatura, sabe-se que a simples presença de ferro em níveis reduzidos pode provocar o surgimento de campos e afetar as leituras de resistividade (Muller, 1967; Caram, 1998). Na Tabela 4.40, observam-se que os valores médios de resistividade elétrica para os pontos respectivamente de 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote são: $1,2694\mu\Omega.\text{m}$, $1,9344\mu\Omega.\text{m}$ e $2,4905\mu\Omega.\text{m}$. Em última análise, pode-se atribuir a alta resistividade nos pontos de 50% e 95% do comprimento do lingote de chumbo ao fato de que, nestes pontos, a concentração de impurezas é muito elevada. Existe também a possibilidade do bismuto e o cobre terem influenciado as leituras. Contudo, não se pode afirmar a existência de campos que interfiram dessa forma.



Fig

ura 5.9 - Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra AA1 refinada por Fusão Zonal.

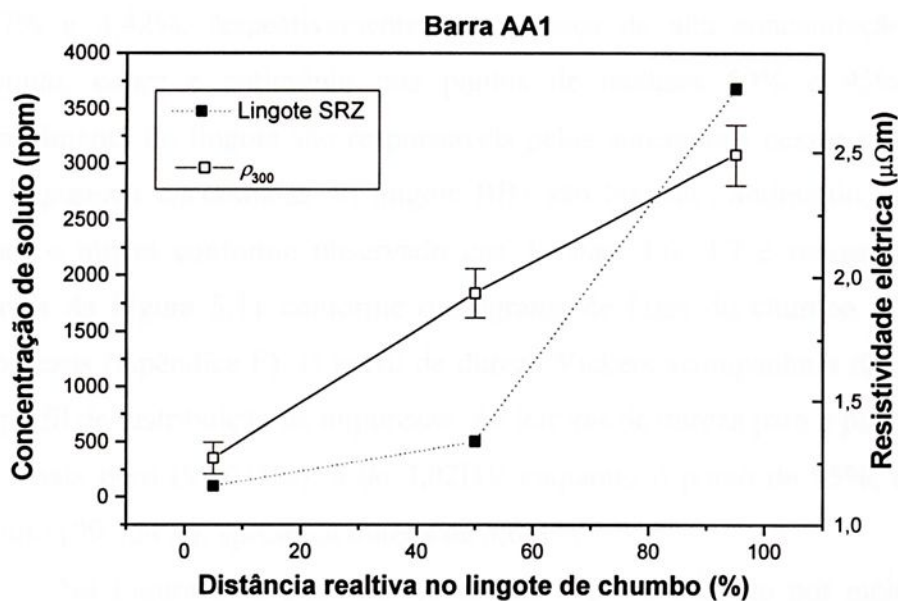


Figura 5.10 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra AA1 refinada por Fusão Zonal.

5.4.2 - Refino de chumbo comercial com pré-purificação

A avaliação da purificação da barra BB1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extraídos das Tabelas 4.6, 4.7 e 4.41, pode ser melhor visualizada nas Figuras 5.11 e 5.12. O lingote BB1, após pré-purificação sob alto vácuo, é devidamente quantificado e descartadas as regiões de menor nível de pureza, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 95% do comprimento do lingote, que apresenta 724ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao simples refino zonal (SRZ) em cadinho encapsulado sob alto vácuo (da ordem de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa), e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de 3,4mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma distribuição dos níveis de impurezas para o ponto de análise de 5%, do comprimento do lingote de 10,08%. Para os pontos de 50% e 95%, houve acréscimos de 3,17% e 4,42%, respectivamente. A presença de alta concentração de bismuto, cobre e antimônio nos pontos de análises 50% e 95% do comprimento do lingote são responsáveis pelos acréscimos nesses pontos. As impurezas encontradas no lingote BB1 são bismuto, antimônio, ferro, cobre e níquel conforme observado nas Tabelas 4.6, 4.7 e representado através da Figura 5.11 conforme o diagrama de fases do chumbo e suas impurezas (Apêndice F). O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. As leituras de dureza para o ponto de 5%, mais puro (99,935%), é de 3,02HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,924%), apresenta dureza de 3,64HV.

Na Figura 5.12 pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote BB1. A presença de nível relativamente alto de ferro nos pontos 5%, 50% e 95%, que são de 20ppm,

10ppm e 5ppm respectivamente, não influenciam as leituras de resistividade nestes pontos, novamente contrariando as previsões de Müller (1967) e Caram (1998). Nota-se aqui que os valores de resistividade são inversamente proporcionais às concentrações de ferro. Na Tabela 4.41, observa-se que os valores médios de resistividade elétrica para os pontos de 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote são: $1,467\mu\Omega.m$, $1,515\mu\Omega.m$ e $2,437\mu\Omega.m$, respectivamente. Pode-se atribuir a alta resistividade no ponto de 95% do comprimento do lingote de chumbo ao fato de que, nestes pontos, a concentração de impurezas é muito elevada. Existe também a possibilidade de impurezas em maior concentração tais como bismuto, antimônio, cobre e ferro, na proporção de 140: 6: 4: 1 respectivamente, terem influenciado as leituras. Contudo, não se pode afirmar a existência de campos que interfiram dessa forma.

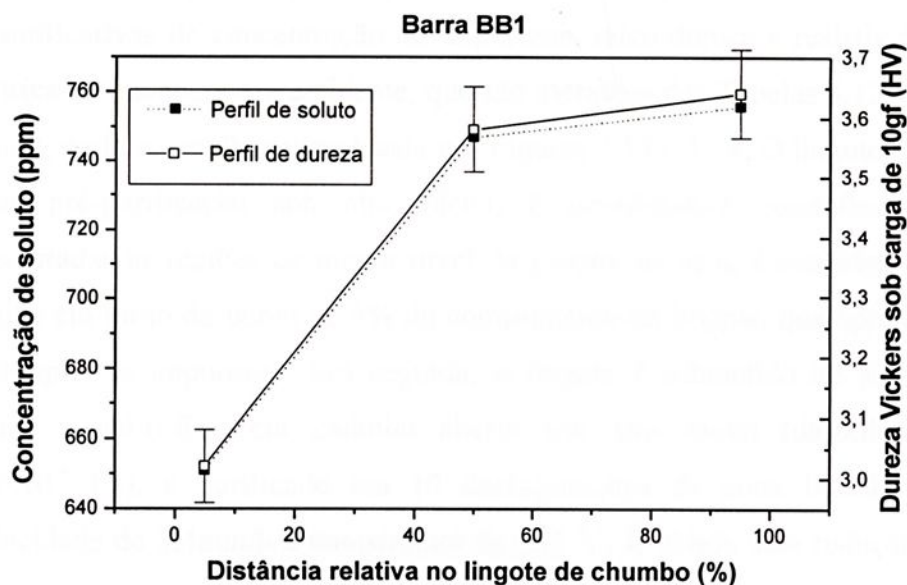


Figura 5.11 - Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra BB1 refinada por Fusão Zonal.

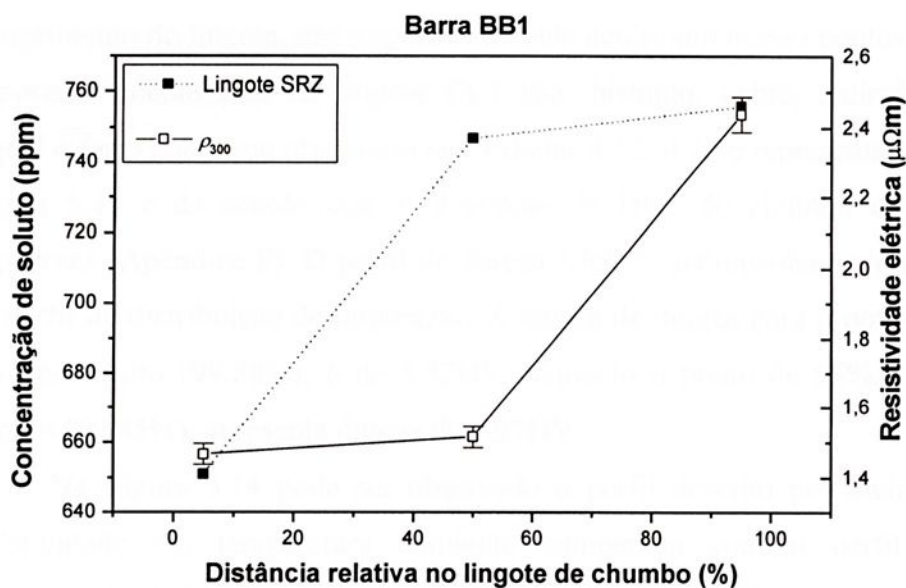


Figura 5.12 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra BB1 refinada por Fusão Zonal.

A avaliação da purificação da barra CC1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extraídos das Tabelas 4.12, 4.13 e 4.42, pode ser melhor visualizada nas Figuras 5.13 e 5.14. O lingote CC1, após pré-purificação sob alto vácuo, é devidamente quantificado e descartadas as regiões de menor nível de pureza, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 5% do comprimento do lingote, que apresenta 1430ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao simples refino zonal (SRZ) em cadinho aberto sob alto vácuo (da ordem de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa), e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de 3,4mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição dos níveis de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5% e 50% do comprimento do lingote de: 15,60% e 7,27%. Para o ponto de 95%, houve acréscimo de 1,82%. A presença de alta concentração de bismuto, antimônio e cobre, nos pontos de análises 50% e 95% do comprimento do lingote, são responsáveis pelo acréscimo nesses pontos. As impurezas encontradas no lingote CC1 são: bismuto, cobre, antimônio, níquel e ferro conforme observado nas Tabelas 4.12, 4.13 e representado na Figura 5.13 e de acordo com o diagrama de fases do chumbo e suas impurezas (Apêndice F). O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. A leitura de dureza para o ponto de 5%, mais puro (99,88%), é de 5,37HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,85%), apresenta dureza de 5,97HV.

Na Figura 5.14 pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote CC1. A presença de ferro nos pontos 5%, 50% e 95%, que são de 5ppm, 4ppm e 5ppm respectivamente, não influenciam as leituras de resistividade nestes pontos, novamente contrariando as previsões de Müller (1967) e Caram (1998). Nota-se aqui

que os valores de resistividade são inversamente proporcionais às concentrações de ferro. Na Tabela 4.42, observa-se que os valores médios de resistividade elétrica para os pontos, respectivamente de 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote, são: $2,035\mu\Omega.m$, $2,411\mu\Omega.m$ e $2,585\mu\Omega.m$. Pode-se atribuir a alta resistividade no ponto de 5% e 95% à presença das impurezas bismuto, antimônio, cobre, ferro e níquel nas seguintes proporções, respectivamente: 220: 16: 4: 1: $2/5$ e 260: 20: 10: 1: $1/5$. Contudo, no centro do lingote é observada alta resistividade e que não pode ser atribuída à presença de impurezas, uma vez que, confrontando-se os pontos 5% e 95% da Figura 5.14 com esse resultado, as leituras para o ponto de 50% são consideradas anormais. Portanto, pode-se então supor que outro mecanismo está interferindo na leitura de resistividade. Uma vez que perturbações externas são evitadas ao máximo, esses mecanismos podem ter origem na microestrutura (poros, precipitados, deformações mecânicas, etc.) (Mei, 1970; Fenn *et al*, 1999; Liu *et al*, 1999) ou serem provocados por variações de ordem geométrica (Paula, 1997).

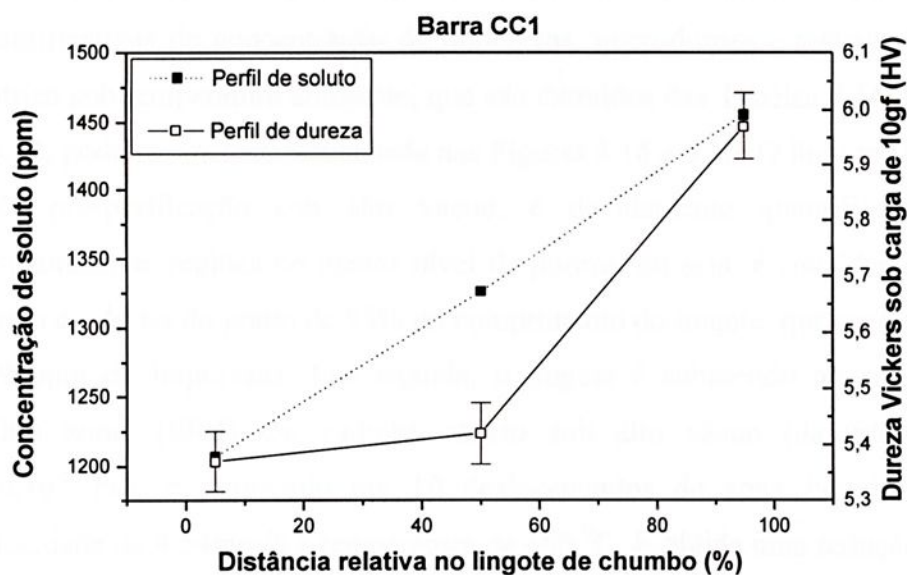


Figura 5.13 - Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra CC1 refinada por Fusão Zonal.

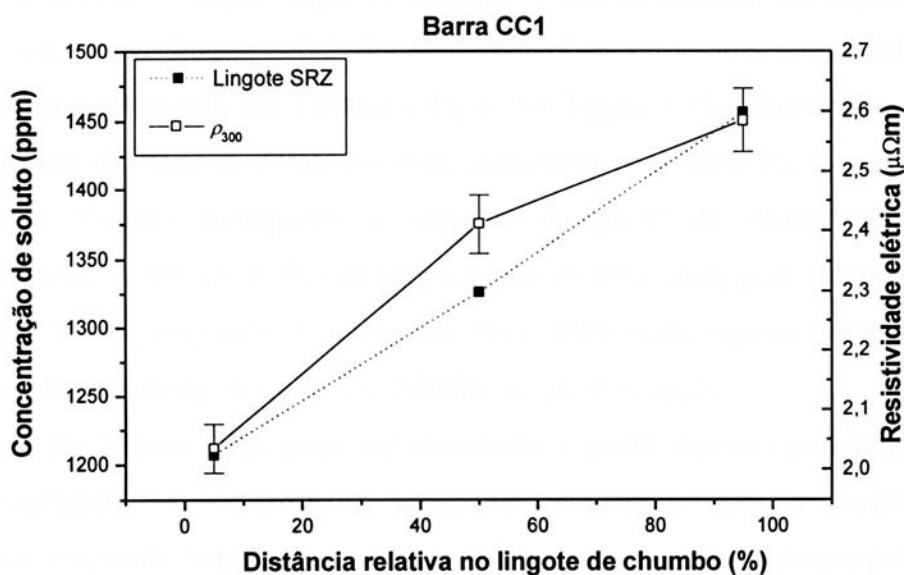


Figura 5.14 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra CC1 refinada por Fusão Zonal.

A avaliação da purificação da barra DD1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extraídos das Tabelas 4.14, 4.15 e 4.43, pode ser melhor visualizada nas Figuras 5.15 e 5.16. O lingote DD1, após pré-purificação sob alto vácuo, é devidamente quantificado e descartadas as regiões de menor nível de pureza, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 95% do comprimento do lingote, que apresenta 1196ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao simples refino zonal (SRZ) em cadinho aberto sob alto vácuo (da ordem de $6,0 \times 10^{-5}$ Pa), e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de 4,54mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição dos níveis de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 71,32%, 71,48% e 71,32%. As impurezas bismuto, cobre e antimônio apresentam o maior nível médio de impurezas (200ppm, 30ppm e 100ppm, respectivamente). As impurezas encontradas no lingote DD1 são: bismuto, cobre, antimônio, níquel e ferro conforme observado nas Tabelas 4.14, 4.15 e Figura 5.15 e de acordo com o diagrama de fases do chumbo e suas impurezas (Apêndice F). O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. A leitura de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,966%), é de 2,85HV, enquanto os pontos de 5% e 95%, mais impuro (99,965%), apresentam dureza de 2,89HV e 2,88HV, respectivamente.

Na Figura 5.16, pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote DD1. A presença de ferro nos pontos 5%, 50% e 95% que são de 7ppm, 7ppm e 8ppm respectivamente, não influenciam as leituras de resistividade nestes pontos, novamente contrariando as previsões de Müller (1967) e Caram (1998). Nota-se aqui que o perfil de resistividade coincide com o perfil de distribuição de

impurezas. Na Tabela 4.43, observa-se que os valores médios de resistividade elétrica para os pontos, respectivamente de 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote, são: $1,9997\mu\Omega.m$, $1,9756\mu\Omega.m$ e $2,0009\mu\Omega.m$. Pode-se atribuir a alta resistividade nos pontos de 5% e 95% à presença das impurezas bismuto, antimônio, cobre, ferro e níquel nas seguinte proporções, respectivamente: 20: 10: 3: 0,7: 0,6 e 20: 10: 3: 0,8: 0,5. No centro do lingote é observada baixa resistividade, em termos de impurezas. O centro do lingote apresenta uma diferença a menos em relação às extremidades de 2ppm. Pode-se afirmar que estão atuando outros mecanismos diferentes na microestrutura do lingote DD1. Esses mecanismos podem ter origem na microestrutura (poros, precipitados, deformações mecânicas, etc.) (Mei, 1970; Fenn *et al*, 1999; Liu *et al*, 1999) ou serem provocados por variações de ordem geométrica (Paula, 1997).

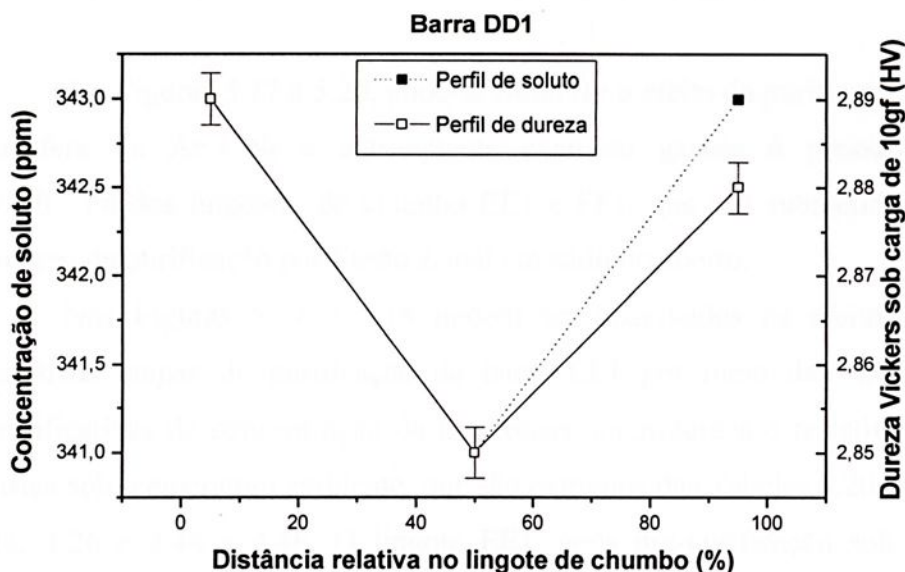


Figura 5.15 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra DD1 refinada por Fusão Zonal.

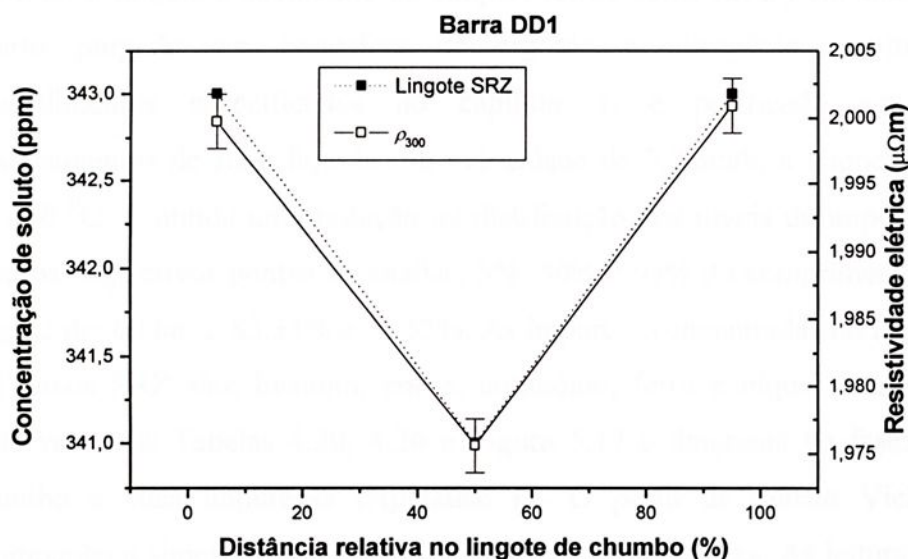


Figura 5.16 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra DD1 refinada por Fusão Zonal.

5.4.3 - Refino de chumbo comercial com fluxo de nitrogênio

Nas Figuras 5.17 a 5.20, pode-se observar o efeito da purificação em atmosfera de Ar + N₂ e subsequente exaustão gasosa à pressão de $2,3 \times 10^{-5}$ Pa dos lingotes de chumbo EE1 e FF1, que são submetidos ao processo de purificação por Fusão Zonal em cadinho aberto.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 podem ser observados os efeitos das sucessivas etapas de purificação da barra EE1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extraídos das Tabelas 4.20, 4.22, 4.24, 4.26 e 4.44 a 4.46. O lingote EE1, após pré-purificação sob alto vácuo, é devidamente quantificado e descartadas as regiões de menor nível de pureza, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 95% do comprimento do lingote, que apresenta 1134ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao simples refino zonal (SRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e nitrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 20 deslocamentos de zona líquida sob velocidade de 5,7mm/h, à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição dos níveis de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 69,66%, 83,33% e 71,52%. As impurezas encontradas no lingote EE1 após SRZ são: bismuto, cobre, antimônio, ferro e níquel conforme observado nas Tabelas 4.20, 4.26 e Figura 5.17 e diagrama de fases do chumbo e suas impurezas (Apêndice F). O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,981%), é de 2,31HV enquanto o ponto de 5%, mais impuro (99,965%), apresenta dureza de 2,89HV. Após o lingote EE1 (SRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região



em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta $\cong 189\text{ppm}$ de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao duplo refino zonal (DRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e nitrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de $5,7\text{ mm/h}$ à temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. É obtida uma redução na distribuição do nível de impureza para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: acréscimo de 41,27%, redução de 31,74% e acréscimo de 27,51%, respectivamente. As impurezas encontradas no lingote EE1 após DRZ são: bismuto, cobre, antimônio, ferro e níquel conforme observado nas Tabelas 4.22 e 4.26 representado na Figura 5.17. O perfil de dureza Vickers está bem acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,987%), é de 1,98HV enquanto o ponto de 5%, mais impuro (99,9873%), apresenta dureza de 2,53HV. Novamente após o lingote EE1 (DRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 129ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao triplo refino zonal (TRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e nitrogênio conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de $5,7\text{ mm/h}$ à temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. É obtida uma redução na distribuição do nível de impureza para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 1,55%, 42,63% e acréscimo de 71,32%, respectivamente. As impurezas encontradas no lingote EE1 após TRZ são: bismuto, ferro, cobre e antimônio conforme observado nas, Tabelas 4.24 e 4.26 e representado na Figura 5.17. O perfil de dureza Vickers está bem



acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,9926%), são de 1,40HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,978%), apresenta dureza de 2,42HV.

Na Figura 5.18 pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote EE1 para as três etapas de purificação. Nas Tabelas 4.44 a 4.46, observa-se que os valores médios de resistividade elétrica para os pontos, respectivamente de 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote EE1 (SRZ), EE1 (DRZ) e EE1 (TRZ), são:

1,762 $\mu\Omega$.m, 1,494 $\mu\Omega$.m e 1,625 $\mu\Omega$.m,
1,443 $\mu\Omega$.m, 1,387 $\mu\Omega$.m e 1,427 $\mu\Omega$.m, e
1,381 $\mu\Omega$.m, 1,243 $\mu\Omega$.m e 1,384 $\mu\Omega$.m .

Observa-se que a simples redução de impurezas influencia diretamente nas leituras quantitativas de resistividade a temperatura ambiente. No centro do lingote EE1 (SRZ, DRZ e TRZ) constata-se que variações acentuadas dos teores de bismuto, cobre e antimônio interferem decisivamente nas leituras de resistividade realizadas neste trabalho. A influência do teor de ferro não é notada durante as análises. Acredita-se que a redução de ferro ao nível de traços tornam mais adequadas as análises. Contudo, não se pode afirmar que somente a redução das impurezas influenciam nas análises. Outros fatores aqui considerados podem ter inferido sobre os resultados, por exemplo: área da seção transversal (ocorre redução conforme os estágios de purificação), nível de porosidade, deformações mecânicas (manuseio dos lingotes), estrutura solidificada etc.



(Mei, 1970; Paula, 1997; Caram, 1998; Fenn *et al*, 1999; Liu *et al*, 1999; Araújo Filho, 2000B).

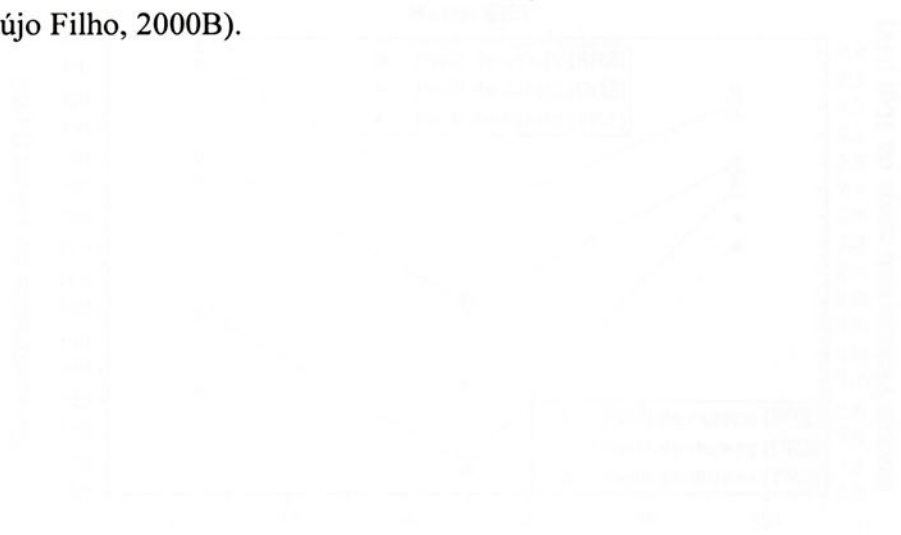


Fig. 1 - Evolução do número médio de ovos por fêmea ao longo do tempo para os grupos Control, 10% e 20%.



Fig. 2 - Evolução do número médio de ovos por fêmea ao longo do tempo para os grupos Control, 10% e 20%.

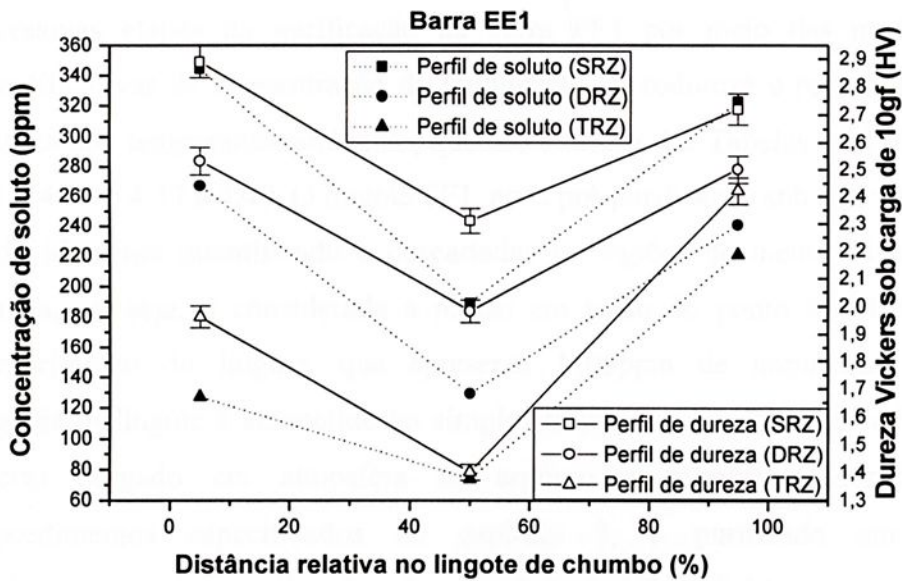


Figura 5.17 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra EE1 refinada por Fusão Zonal.

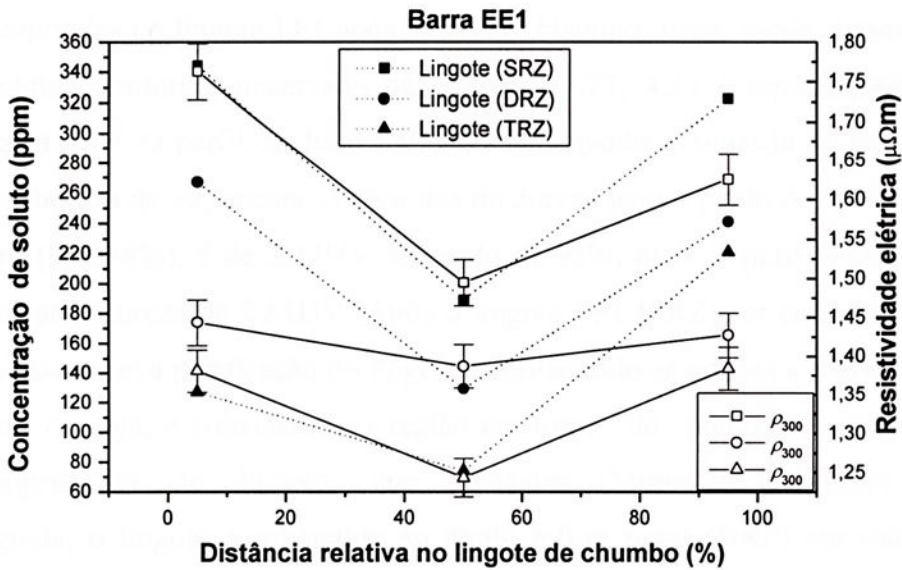


Figura 5.18 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra EE1 refinada por Fusão Zonal.

Nas Figuras 5.19 e 5.20 podem ser observados os efeitos das sucessivas etapas de purificação da barra FF1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extrídos das Tabelas 4.21, 4.23, 4.25, 4.27 e 4.47 a 4.49. O lingote FF1, após pré-purificação sob alto vácuo, é devidamente quantificado e descartadas as regiões de menor nível de pureza, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 1105ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao simples refino zonal (SRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e nitrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 20 deslocamentos de zona líquida sob velocidade de 6,8mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição dos níveis de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 72,31%, 79,82% e 69,41% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote FF1 após SRZ são: bismuto, ferro, cobre, antimônio e níquel conforme observado nas Tabelas 4.21, 4.27 e representado na Figura 5.19. O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,976%), é de 2,22HV. O ponto de 95%, mais impuro (99,966%), apresenta dureza de 2,81HV. Após o lingote FF1 (SRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 223ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao duplo refino zonal (DRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e nitrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de 6,8mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição do nível de impurezas para os



respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: acréscimo de 6,28%, redução de 40,36% e acréscimo de 32,28% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote FF1 após DRZ são: bismuto, cobre, antimônio, níquel e ferro conforme observado nas Tabelas 4.23 e 4.27 e representado na Figura 5.19. O perfil de dureza Vickers está bem acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,987%), é de 2,06HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,9705%), apresenta dureza de 2,81HV. Novamente após o lingote FF1 (DRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 133ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao triplo refino zonal (TRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e nitrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de 6,8mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição do nível de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 12,03%, 55,64% e 12,03% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote FF1 após TRZ são: bismuto, ferro, antimônio, cobre e níquel conforme observado nas Tabelas 4.25 e 4.27 e representado na Figura 5.19. O perfil de dureza Vickers está bem acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,9941%), é de 1,12HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,9883%), apresenta dureza de 2,19HV.

Na Figura 5.20 pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote FF1 para as três etapas de purificação. Nas Tabelas 4.47 a 4.49, observa-se que os valores médios de

resistividade elétrica para os pontos, respectivamente de 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote FF1 (SRZ), FF1 (DRZ) e FF1 (TRZ), são:

1,7327 $\mu\Omega$.m, 1,712 $\mu\Omega$.m e 1,831 $\mu\Omega$.m,
1,6814 $\mu\Omega$.m, 1,492 $\mu\Omega$.m e 1,7016 $\mu\Omega$.m, e
1,3825 $\mu\Omega$.m, 1,0608 $\mu\Omega$.m e 1,3732 $\mu\Omega$.m .

Observa-se que a severa redução de impurezas influencia diretamente nas leituras quantitativas de resistividade à temperatura ambiente. No centro do lingote FF1 (SRZ, DRZ e TRZ) constata-se que variações acentuadas dos teores de bismuto, cobre e antimônio interferem decisivamente nas leituras de resistividade realizadas neste trabalho. A influencia do teor de ferro não é notada durante as análises.



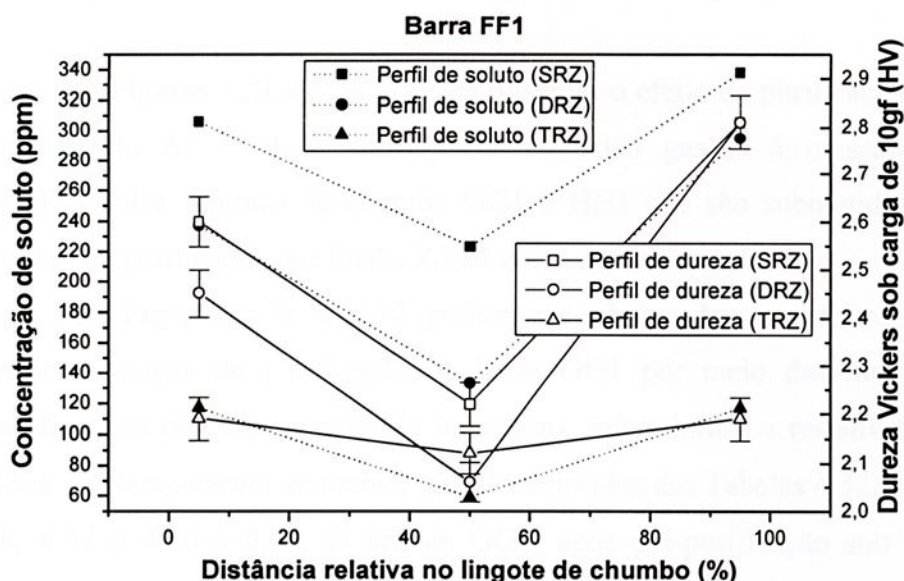


Figura 5.19 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra FF1 refinada por Fusão Zonal.

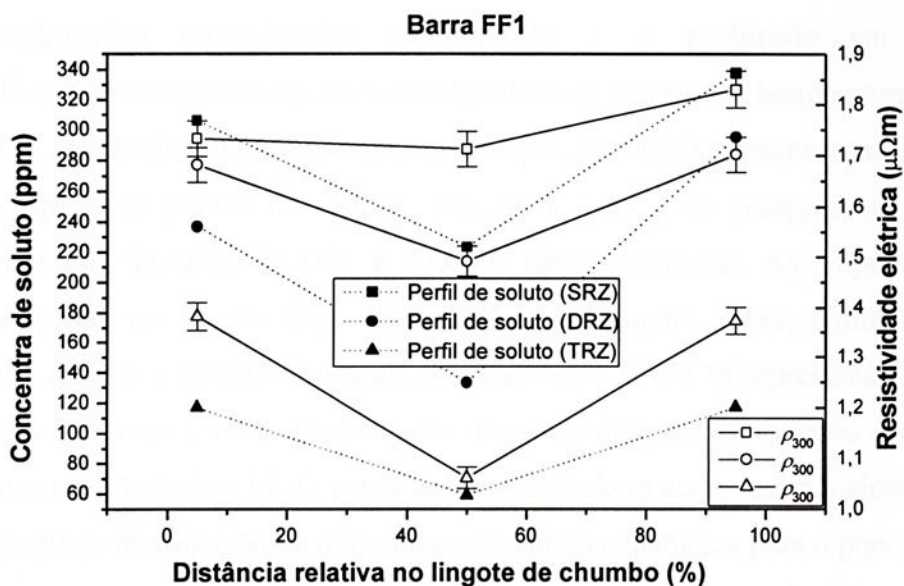


Figura 5.20 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra FF1 refinada por Fusão Zonal.

5.4.4 - Refino de chumbo comercial com fluxo de hidrogênio

Nas Figuras 5.21 a 5.24 pode-se observar o efeito da purificação em atmosfera de Ar + H₂ e subsequente exaustão gasosa à pressão de $2,3 \times 10^{-5}$ Pa dos lingotes de chumbo GG1 e HH1 que são submetidos ao processo de purificação por Fusão Zonal em cadinhos aberto.

Nas Figuras 5.21 e 5.22 podem ser observados os efeitos das sucessivas etapas de purificação da barra GG1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extraídos das Tabelas 4.32, 4.34, 4.36, 4.38 e 4.50 a 4.52. O lingote GG1, após pré-purificação sob alto vácuo, é devidamente quantificado e descartadas as regiões de menor nível de pureza, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 1102ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao simples refino zonal (SRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e hidrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 20 deslocamentos de zona líquida sob velocidade de 5,7mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição dos níveis de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 67,42%, 70,23% e 67,60% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote GG1 após SRZ são: bismuto, cobre, antimônio, níquel e ferro conforme observado nas Tabelas 4.32 e 4.38 representado na Figura 5.21e em conformidade com o diagrama de fases do chumbo e suas impurezas (Apêndice F). O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,967%), é de 2,80HV enquanto o ponto de 5%, mais impuro (99,964%), apresenta dureza de 3,11HV. Após o lingote GG1 (SRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote



considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta $\cong 328\text{ppm}$ de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao duplo refino zonal (DRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e hidrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de $5,7\text{mm/h}$, à temperatura de 450°C . É obtida uma redução na distribuição do nível de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 25,91%, 27,44% e 26,83% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote GG1 após DRZ são: bismuto, ferro, antimônio, cobre e níquel conforme observado nas Tabelas 4.34 e 4.38 e representado na Figura 5.21. O perfil de dureza Vickers está bem acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,976%), é de 2,46HV enquanto o ponto de 5%, mais impuro (99,975%), apresenta dureza de 2,51HV. Novamente após o lingote GG1 (DRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 238ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao triplo refino zonal (TRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e hidrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de $5,7\text{mm/h}$ à temperatura de 450°C . É obtida uma redução na distribuição do nível de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 30,25%, 58,40% e 26,47% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote GG1 após TRZ são: bismuto, ferro, antimônio e cobre conforme observado nas Tabelas 4.36 e 4.38 e representado na Figura 5.21. O perfil de dureza Vickers está bem



acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,9901%), é de 1,80HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,985%), apresenta dureza de 2,37HV.

Na Figura 5.22 pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote GG1 para as três etapas de purificação. Nas Tabelas 4.50 a 4.52, observa-se que os valores médios de resistividade elétrica para os pontos respectivamente de 5%, 50% e 95%, do comprimento do lingote GG1 (SRZ), GG1 (DRZ) e GG1 (TRZ), são:

1,841 $\mu\Omega$.m, 1,717 $\mu\Omega$.m e 1,848 $\mu\Omega$.m,
1,680 $\mu\Omega$.m, 1,600 $\mu\Omega$.m e 1,680 $\mu\Omega$.m, e
1,560 $\mu\Omega$.m, 1,371 $\mu\Omega$.m e 1,571 $\mu\Omega$.m.

Observa-se que a simples redução de impurezas influencia diretamente nas leituras quantitativas de resistividade à temperatura ambiente. Comparando as extremidades com o centro do lingote GG1 (SRZ, DRZ e TRZ) constata-se que variações dos teores de bismuto, cobre e antimônio interferem decisivamente nas leituras de resistividade realizadas neste trabalho. A influencia do teor de ferro não é notada durante as análises.



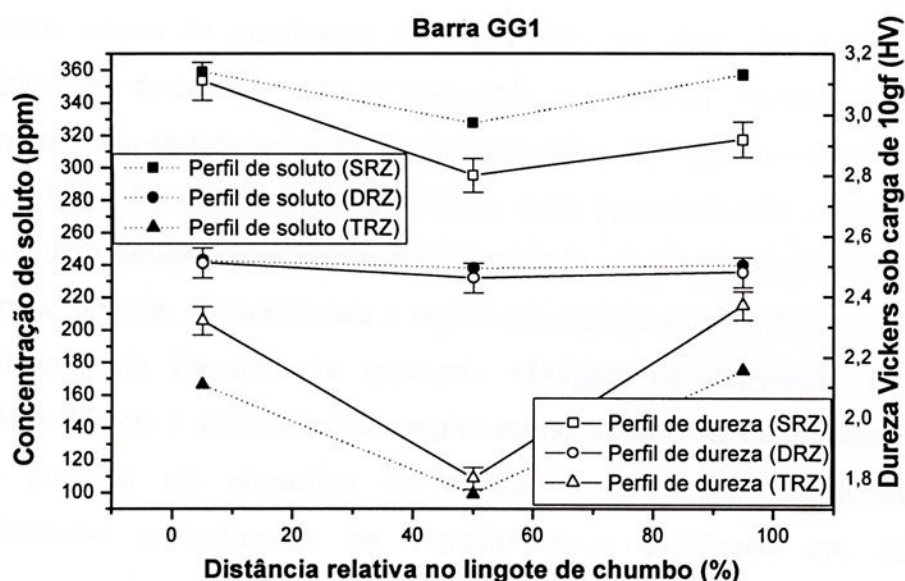


Figura 5.21 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra GG1 refinada por Fusão Zonal.

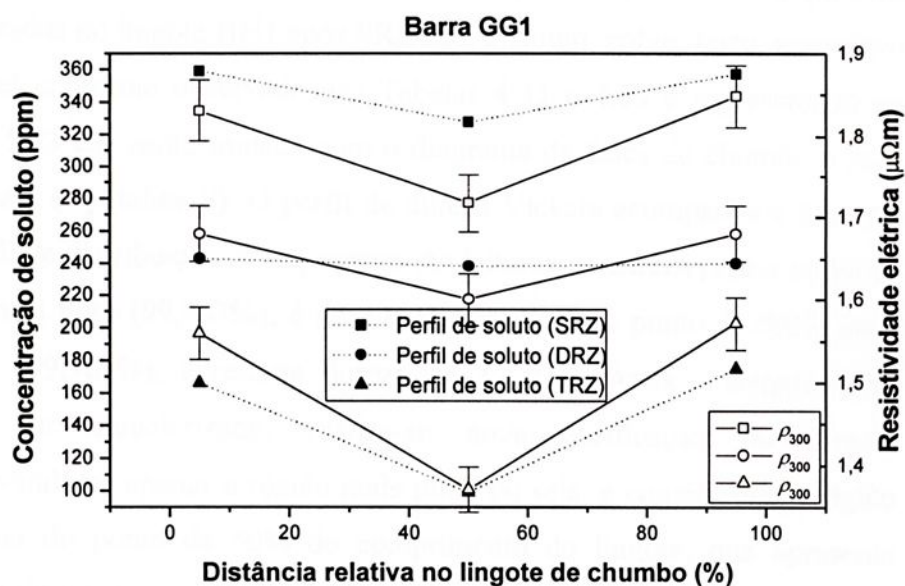


Figura 5.22 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra GG1 refinada por Fusão Zonal.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 podem ser observados os efeitos das sucessivas etapas de purificação da barra HH1 por meio das medidas quantitativas de concentração de impurezas, microdureza e resistividade elétrica sob temperatura ambiente, que são extraídos das Tabelas 4.33, 4.35, 4.37, 4.39 e 4.53 a 4.55. O lingote HH1, após pré-purificação sob alto vácuo, é devidamente quantificado e descartadas as regiões de menor nível de pureza, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 95% do comprimento do lingote, que apresenta 1140ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao simples refino zonal (SRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e hidrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 20 deslocamentos de zona líquida sob velocidade de 5,7mm/h, à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição dos níveis de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 70,35%, 70,79% e 68,0% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote HH1 após SRZ são: bismuto, cobre, ferro, antimônio e níquel conforme observado nas Tabelas 4.33 e 4.39 e representado na Figura 5.23 em conformidade com o diagrama de fases do chumbo e suas impurezas (Apêndice F). O perfil de dureza Vickers acompanha a simetria do perfil de distribuição de impurezas. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,967%), é de 2,87HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,963%), apresenta dureza de 3,22HV. Após o lingote HH1 (SRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 333ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao duplo refino zonal (DRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e hidrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de



6,8mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição do nível de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 31,53%, 31,83% e 28,83% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote HH1 após DRZ são: bismuto, cobre, ferro, antimônio e níquel conforme observado nas Tabelas 4.35 e 4.39 e representado na Figura 5.23. O perfil de dureza Vickers está bem acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,977%), é de 2,41HV enquanto o ponto de 95%, mais impuro (99,976%), apresenta dureza de 2,46HV. Novamente após o lingote HH1 (DRZ) ser caracterizado, realiza-se nova purificação do lingote considerando-se apenas a região mais pura, ou seja, é considerada a região em torno do ponto de 50% do comprimento do lingote, que apresenta 227ppm de impurezas. Em seguida, o lingote é submetido ao triplo refino zonal (TRZ) em cadinho aberto purgado em atmosfera de argônio e hidrogênio, conforme procedimentos especificados no capítulo 3, e purificado em 10 deslocamentos da zona líquida sob velocidade de 6,8mm/h à temperatura de 450 °C. É obtida uma redução na distribuição do nível de impurezas para os respectivos pontos de análise, 5%, 50% e 95% do comprimento do lingote de: 32,6%, 56,83% e 33,04% respectivamente. As impurezas encontradas no lingote HH1 após TRZ são: bismuto, antimônio, cobre e ferro conforme observado nas Tabelas 4.37 e 4.39 e representado na Figura 5.23. O perfil de dureza Vickers está bem acima do perfil de distribuição de impurezas, contudo acompanha sua simetria. As leituras de dureza para o ponto de 50%, mais puro (99,9902%), é de 1,82HV enquanto o ponto de 5%, mais impuro (99,985%), apresenta dureza de 2,32HV.

Na Figura 5.24 pode ser observado o perfil descrito por meio da resistividade em temperatura ambiente comparado com o perfil de concentração de impurezas do lingote HH1 para as três etapas de



purificação. Nas Tabelas 4.53 a 4.55, observa-se que os valores médios de resistividade elétrica para os pontos respectivamente de 5%, 50% e 95%, do comprimento do lingote HH1 (SRZ), HH1 (DRZ) e HH1 (TRZ), são:

1,845 $\mu\Omega$.m, 1,825 $\mu\Omega$.m e 1,897 $\mu\Omega$.m,

1,652 $\mu\Omega$.m, 1,645 $\mu\Omega$.m e 1,694 $\mu\Omega$.m, e

1,534 $\mu\Omega$.m, 1,348 $\mu\Omega$.m e 1,534 $\mu\Omega$.m.

Observa-se que a simples redução de impurezas influencia diretamente nas leituras quantitativas de resistividade à temperatura ambiente. Comparando as extremidades com o centro do lingote HH1 (SRZ, DRZ e TRZ) constata-se que variações dos teores de bismuto, cobre e antimônio interferem decisivamente nas leituras de resistividade realizadas neste trabalho. A influência do teor de ferro não é notada durante as análises.

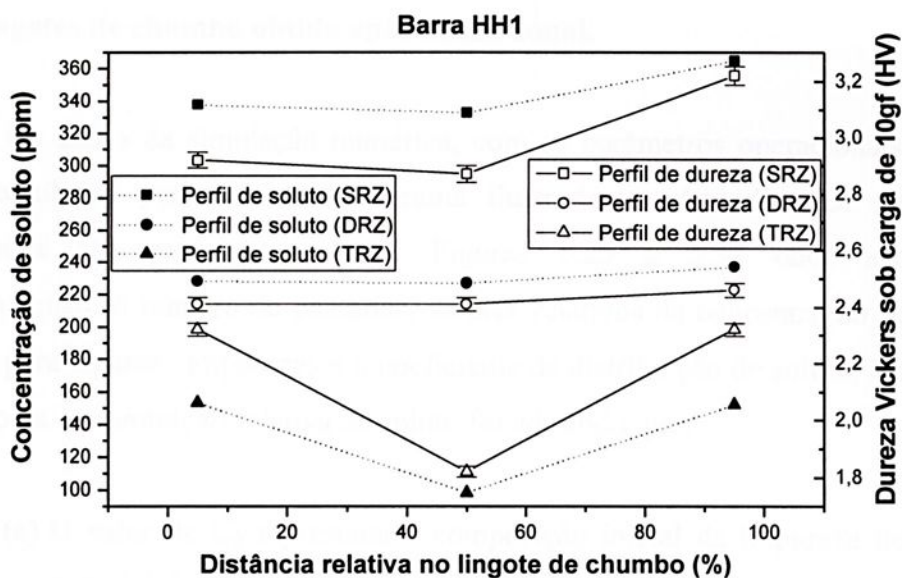


Figura 5.23 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e microdureza na barra HH1 refinada por Fusão Zonal.

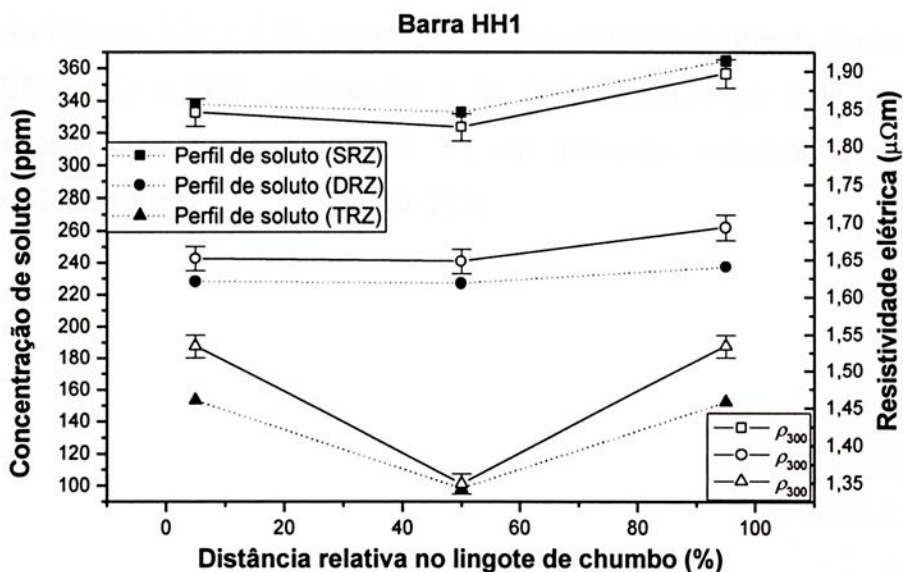


Figura 5.24 – Perfil de comparação entre concentração de impurezas e resistividade elétrica na barra HH1 refinada por Fusão Zonal.

5.5 – Análise das curvas teórica e experimental do perfil de impurezas dos lingotes de chumbo obtido após refino zonal.

Os dados da simulação numérica, com os parâmetros operacionais, são calculados por meio do programa ilustrado no Apêndice D. Os resultados são representados nas Figuras 5.25 a 5.32 onde são correlacionados: número de passadas, valores relativos da concentração de soluto para algumas impurezas e o coeficiente de distribuição de soluto. No cálculo da concentração relativa de soluto foi admitido que:

- (a) O valor de C_0 representa a composição inicial da impureza no material de partida;
- (b) E o valor de C_s representando a composição final da impureza no estágio final de purificação.

As Figuras 5.25 a 5.28 apresentam curvas correspondentes às barras AA1, BB1, CC1 e DD1, submetidas a 20 deslocamentos por todo seu comprimento, à temperatura de 450 °C, em diferentes velocidades. A relação Z/L adotada para as barras é de 28%.



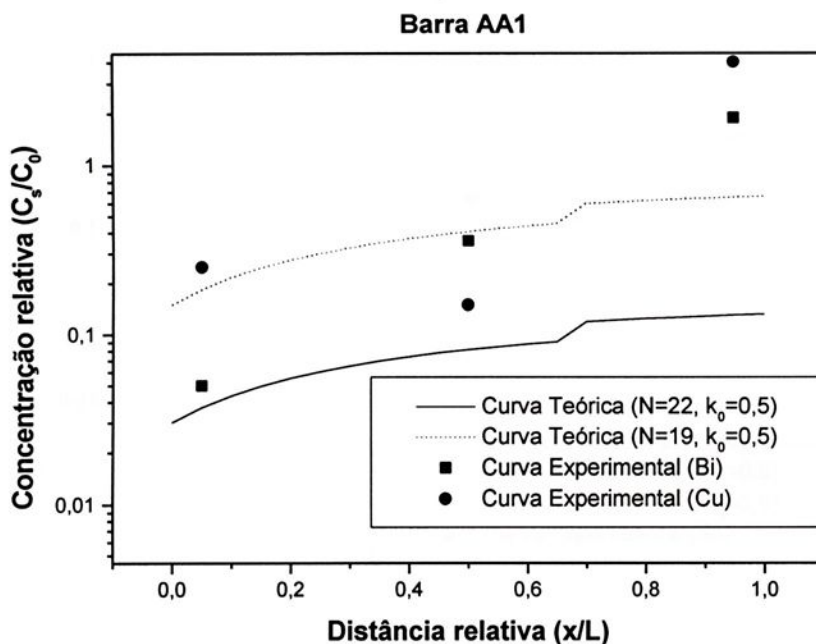


Figura 5.25 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote AA1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.25, comparando-se a curva teórica com a distribuição de soluto na barra AA1(SRZ), é observado que o perfil de redistribuição das impurezas, bismuto e cobre comporta-se como se fosse purificado por 22 e 19 deslocamentos da zona líquida, respectivamente. As simulações realizadas para a barra AA1(SRZ) tiveram por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). Não foi possível estabelecer um valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto para os níveis relativos de bismuto e cobre.

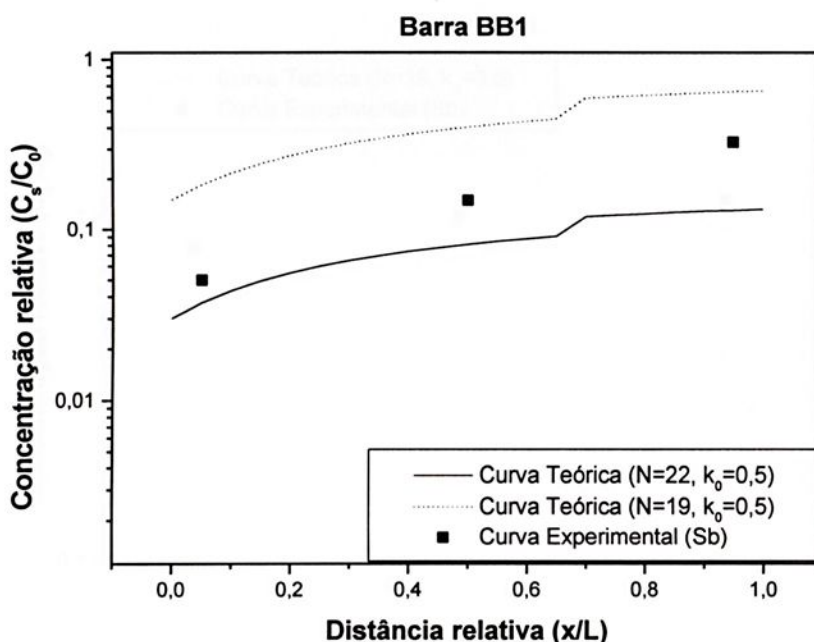


Figura 5.26 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote BB1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.26, comparando-se a curva teórica com a distribuição de antimônio na barra BB1(SRZ), é observado que ambas estão muito próximas para um perfil descrito por 22 deslocamentos da zona líquida. As simulações realizadas para a barra BB1(SRZ) tiveram por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). É possível por meio deste programa estabelecer um valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto: $k_{0(Sb)} = 0,577$.

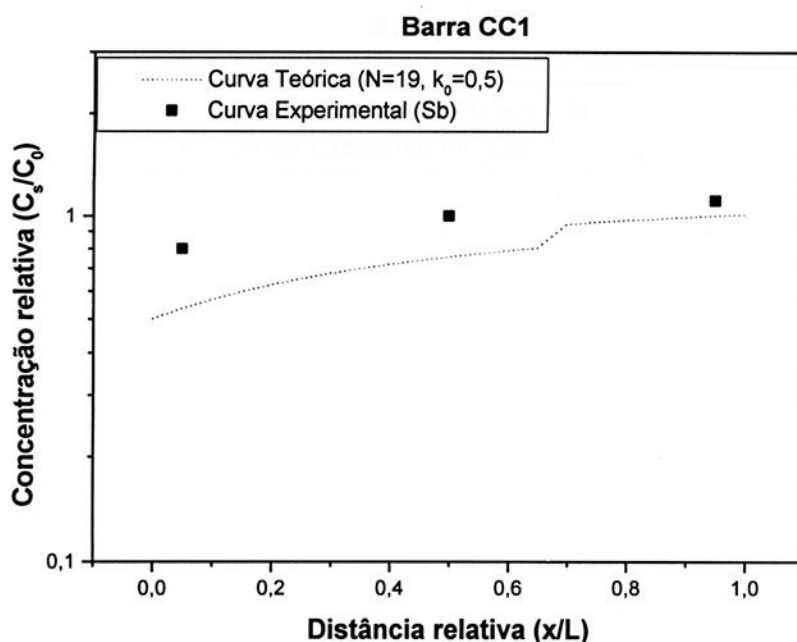


Figura 5.27 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote CC1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.27, comparando-se a curva teórica com a distribuição de antimônio na barra CC1(SRZ), é observado que o perfil de soluto comporta-se como se fosse purificado com 19 deslocamentos da zona líquida. As simulações realizadas para a barra CC1(SRZ) tiveram por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). É possível, por meio deste programa, estabelecer um valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto: $k_{0(Sb)} = 0,544$.

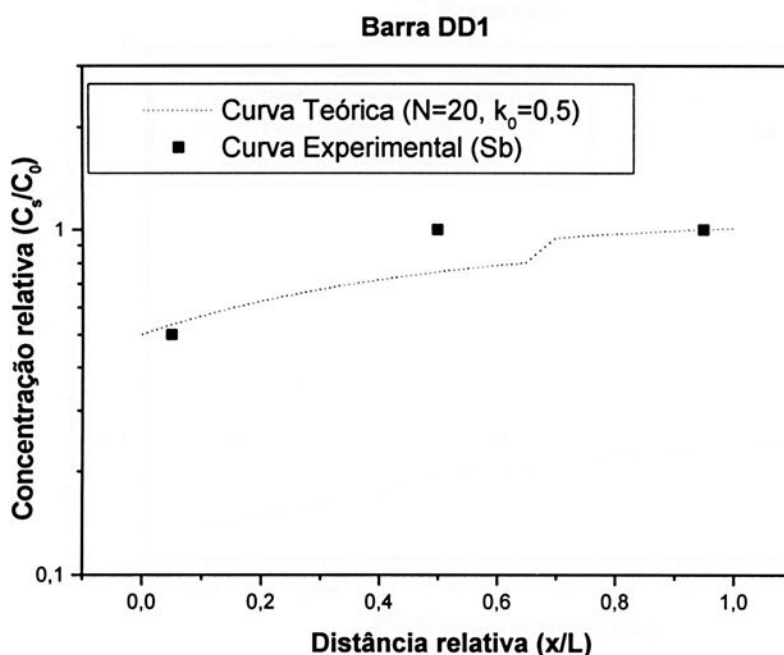


Figura 5.28 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote DD1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.28, comparando-se a curva teórica com a distribuição de antimônio na barra DD1(SRZ), é observado concordância com o perfil descrito para 20 deslocamentos da zona líquida. As simulações realizadas para a barra DD1(SRZ) tiveram por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). O valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto é: $k_{0(Sb)}=0,517$.

As Figuras 5.29 a 5.32 apresentam curvas correspondentes às barras EE1, FF1, GG1 e HH1, submetidas a 10 deslocamentos de duas zonas líquidas por todo seu comprimento, à temperatura de 450 °C, em diferentes velocidades. A relação Z/L adotada para as barras é de 63,64%.

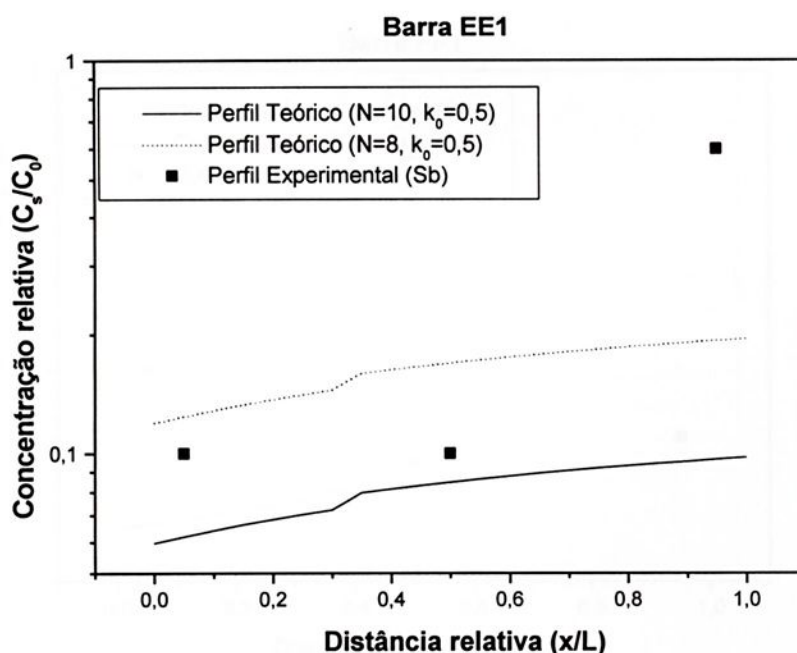


Figura 5.29 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote EE1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.29, comparando-se a curva teórica com a distribuição de antimônio na barra EE1(TRZ), observa-se que a barra apresenta limite na redistribuição de soluto antes da curva teórica para 10 deslocamentos da zona líquida. As simulações realizadas para a barra EE1(SRZ) tiveram por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). É possível, por meio deste programa, estabelecer um valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto: $k_{0(Sb)} = 0,865$.

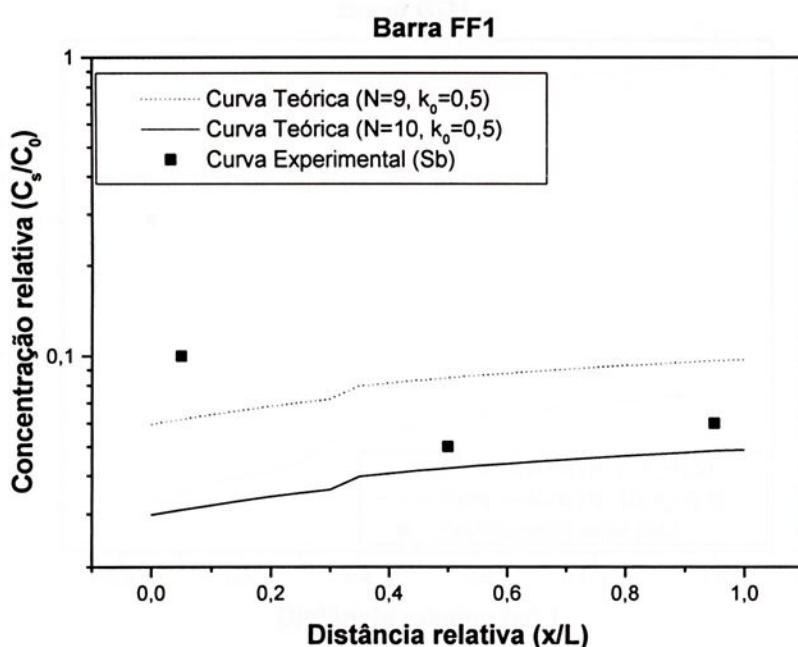


Figura 5.30 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote FF1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.30, comparando-se a curva teórica com a distribuição de antimônio na barra FF1(TRZ), é observado que ambas mantêm uma simetria em relação aos pontos de 50% e 95% do comprimento do lingote para 10 deslocamentos da zona líquida. As simulações realizadas para a barra FF1(SRZ) teve por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). É possível, por meio deste programa, estabelecer um valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto: $k_{0(Sb)} = 0,524$.

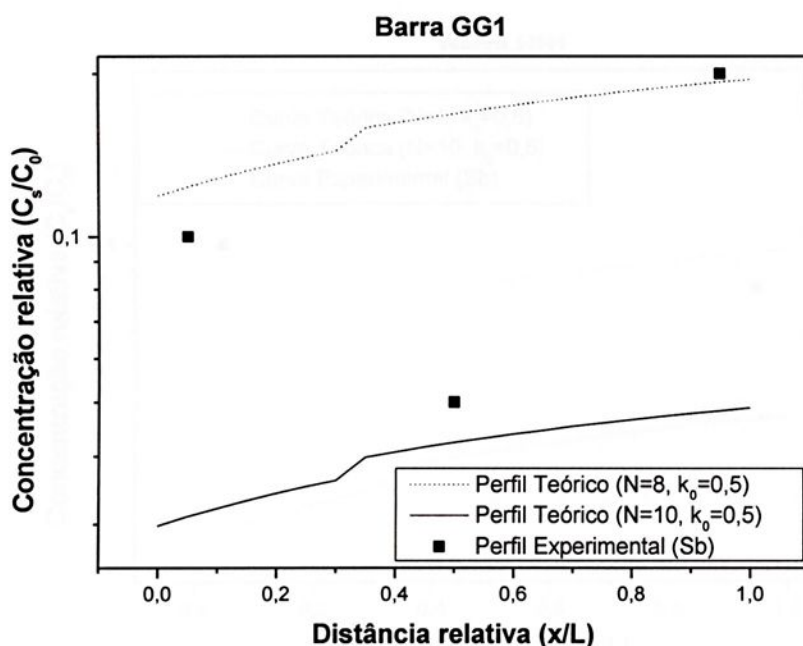


Figura 5.31 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote GG1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.31, comparando-se a curva teórica com a distribuição de antimônio na barra GG1(TRZ), é observado que o limite de distribuição de soluto começa a ser atingido com 8 deslocamentos da zona líquida(extremidades) e continua até o décimo deslocamento da zona líquida. As simulações realizadas para a barra GG1(SRZ) tiveram por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). Não foi possível estabelecer um valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto devido à flutuações muito elevadas dos níveis relativos de antimônio.

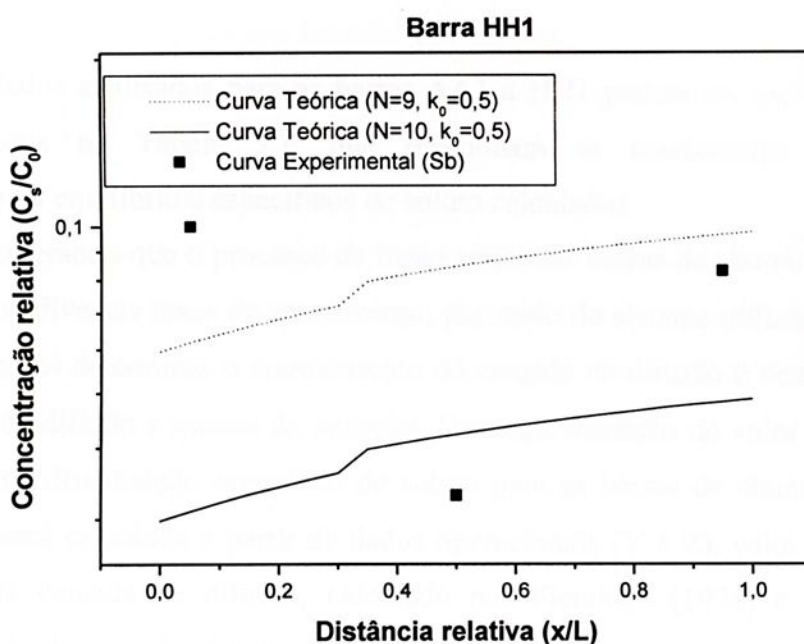


Figura 5.32 – Comparação do perfil teórico de redistribuição de soluto com o lingote HH1 purificado por fusão zonal.

Na Figura 5.32, comparando-se a curva teórica com a distribuição de antimônio na barra HH1(TRZ), é observado que a redistribuição nas atinge limite de distribuição de soluto com 9 deslocamentos (extremidades) e continua até o décimo deslocamento da zona líquida. As simulações realizadas para a barra HH1(SRZ) tiveram por base o programa desenvolvido por Chaves (1997) e modificado para o propósito deste trabalho (Apêndice D). Não foi possível determinar um valor aproximado para o coeficiente de distribuição de soluto devido às flutuações dos níveis relativos de antimônio.

5.5.1 - Resultado geral das simulações

Os dados analisados para as barras AA1 a HH1 podem ser melhor compreendidos na Tabela 5.1, que relacionam os coeficientes de distribuição no equilíbrio e específicos de soluto calculados.

Considerando que o processo de fusão zonal das barras de chumbo é realizado sob diversas taxas de crescimento, por meio do sistema utilizado, não foi possível determinar o comprimento da camada de difusão e nem o coeficiente de difusão a quente do material. Uma aproximação do valor do coeficiente de distribuição específico de soluto para as barras de chumbo purificadas será calculado a partir de dados operacionais (V e Z), valor da espessura da camada de difusão, calculado por Flemings (1974) e do coeficiente de difusão do chumbo (Apêndice A). Essas aproximações são obtidas por meio da Equação 2.14, discutida no capítulo 2.

Na Tabela 5.1, nota-se que o valor do K_e calculado é igual ao valor de K_0 (obtido na simulação numérica). A baixa velocidade com que foi realizada a purificação influenciou o valor de K_e . De acordo com Campos Filho e Davies (1978), o valor do coeficiente de distribuição específico de soluto (K_e) varia do valor aproximado de K_0 para o valor 1 quando se aproxima do regime permanente e ambos são iguais quando o deslocamento da zona líquida é mantido a baixa velocidade. Nos lingotes de chumbo purificados é comprovada essa tendência.

O ganho na redistribuição de soluto para o lingote AA1(SRZ) é atribuído à baixíssima velocidade de deslocamento da coluna líquida e encapsulamento sob alto vácuo ($6,0 \times 10^{-5}$ Pa).



Tabela 5.1 - Coeficiente de distribuição de soluto específico para o chumbo nos lingotes purificados.

Barras de chumbo	D_L a 370 °C (m^2/s)	δ (mm)	V (mm/h)	Z (mm)	N	K_0	K_e	GRS
AA1 _(Bi) (SRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	1,27	70	20	-	-	2
AA1 _(Cu) (SRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	1,27	70	20	-	-	2
BB1 _(Sb) (SRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	3,40	70	20	0,577	0,577	2
CC1 _(Sb) (SRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	3,40	70	20	0,544	0,544	-1
DD1 _(Sb) (SRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	4,54	70	20	0,517	0,517	0
EE1 _(Sb) (TRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	5,70	70	10	0,865	0,865	0
FF1 _(Sb) (TRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	6,80	70	10	0,524	0,524	0
GG1 _(Sb) (TRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	5,70	70	10	-	-	0
HH1 _(Sb) (TRZ)	$9,607 \times 10^{-6}$	0,8	6,80	70	10	-	-	0

Observações:

D_L = coeficiente de difusão do chumbo puro no líquido à temperatura de 370 °C.

δ = espessura da camada de difusão (Flemings, 1974).

V = velocidade de deslocamento da coluna líquida.

Z = comprimento da zona líquida.

N = número de deslocamentos da zona líquida.

K_0 = coeficiente de distribuição de soluto (valor obtido por meio da simulação numérica).

K_e = coeficiente de distribuição específico de soluto, obtido por meio do cálculo pela Equação 2.14.

GRS = ganho na redistribuição de soluto (valor obtido por meio da simulação numérica).



6 – CONCLUSÃO

6.1 – O chumbo purificado

1. Por meio do equipamento de Fusão Zonal, adaptado para possibilitar a purificação de chumbo sob atmosfera de gases (argônio, nitrogênio e hidrogênio) e adotando um cadinho de quartzo fechado, foi provado que é possível refinar chumbo de grau metalúrgico (MGM) até ao nível de pureza dos materiais de grau eletrônico (MGE).

2. A volatilização do nível de impurezas presentes nas barras de chumbo, na fase inicial do processo, apresenta importância fundamental como estágio inicial na purificação dos lingotes BB1 a HH1. O nível médio das reduções das concentrações das impurezas nos pontos de análise, ao longo dos lingotes, são: BB1(29,906%), CC1(26,642%), DD1(25,495%), EE1(8,923%), FF1(10,678%), GG1(7,214%) e HH1(4,625%).

3. As impurezas presentes antes e após a pré-purificação são: bismuto, cobre, antimônio, ferro e níquel. Nesta etapa de purificação as impurezas em maior concentração são o bismuto e o antimônio.

4. O maior nível de pureza atingido após a pré-purificação, de acordo com as Tabelas 4.4, 4.5, 4.7 a 4.11, 4.13, 4.15 a 4.19, 4.26 a 4.31, 4.38 e 4.39, é encontrado na extremidade final (95%) do lingote BB1 que é de 99,9276% (724ppm).

5. A redistribuição de soluto no lingote AA1(SRZ), purificado sem desgaseificação e encapsulado sob alto vácuo em cadinho de quartzo, é um bom exemplo de que o processo de refino zonal pode promover o deslocamento de uma grande quantidade de impurezas para as extremidades dos lingotes. Na extremidade inicial (5%) do lingote é observado maior nível de pureza nominal 99,9902% ($\cong$ 98ppm). O lingote BB1(SRZ) também encapsulado em cadinho de quartzo não apresenta pureza superior ao lingote AA1(SRZ) apesar de ser submetido à desgaseificação. O maior nível de pureza encontrado é de 99,935% ($\cong$ 651ppm).

6. Entre os lingotes purificados em cadinhos abertos, sem adição de fluxo de gases, o lingote DD1(SRZ) apresenta maior nível de pureza nominal 99,966% (341ppm). Presença de grandes concentrações de bismuto, antimônio, cobre, ferro, e níquel podem ser observadas nas Tabelas 4.12 e 4.14.

7. Entre os lingotes purificados com adição de fluxo de gases, observam-se que:

7.1 Na purificação de chumbo sob fluxo de nitrogênio, lingotes EE1 e FF1, em relação a purificação sob fluxo de hidrogênio, lingotes GG1 e HH1, pode-se concluir que o tempo de exposição adotado para ambos foi insuficiente para os lingotes purificados com fluxo de hidrogênio.



7.2 Os lingotes FF1(SRZ, DRZ e TRZ) e HH1(SRZ, DRZ e TRZ), ambos refinados a mesma velocidade de deslocamento da coluna líquida, que a adição do fluxo de nitrogênio e descarte de regiões impuras nos lingotes FF1(SRZ, DRZ e TRZ) produz maior nível de pureza no lingote EE1(TRZ) que é de 99,9941% ($\cong$ 59ppm) do que os lingotes HH1(SRZ, DRZ e TRZ) refinados sob fluxo de hidrogênio, onde, o maior nível de pureza atingida ocorre no lingote HH1(TRZ), que é de 99,9902% (98ppm).

7.3 Os lingotes EE1(SRZ, DRZ e TRZ) e GG1(TRZ, DRZ e TRZ), ambos refinados a mesma velocidade de deslocamento da coluna líquida, que a adição do fluxo de nitrogênio e descarte de regiões impuras nos lingotes EE1(SRZ, DRZ e TRZ) produz maior nível de pureza no lingote EE1(TRZ) que é de 99,9926% (74ppm) do que os lingotes GG1(SRZ, DRZ e TRZ) refinados sob fluxo de hidrogênio, onde, o maior nível de pureza atingida ocorre no lingote GG1(TRZ), que é de 99,9901% (99ppm).

8. Nos lingotes purificados sob fluxo de gases (EE1 a HH1) observa-se que as impurezas estão decrescendo em concentração e que o níquel atinge nível inferior ao limite de detecção do equipamento de análise, sendo totalmente eliminada das barras. No lingote HH1(TRZ) verifica-se que o ferro é totalmente eliminado da barra.

9. As impurezas bismuto, cobre e antimônio, em elevada concentração, interferem nas leituras de resistividade elétrica à temperatura ambiente.

10. A presença de ferro, reduzido ao nível de traços (concentração entre 1 a 20ppm), não interfere nas leituras de resistividade, contrariando as observações de Müller (1967) e Caram (1998).

11. No perfil de distribuição de soluto do lingote AA1(SRZ) observa-se que a curva experimental de soluto comporta-se como se tivesse sido purificado por 22 deslocamentos da coluna líquida, porém foram



realizados apenas 20 deslocamentos. Esse comportamento é atribuído à baixíssima velocidade de deslocamento da coluna líquida (1,27mm/h) e o encapsulamento sob alto vácuo ($6,0 \times 10^{-5}$ Pa).

12. Observa-se que algumas impurezas apresentam inversão na tendência a segregação nas extremidades (EE1 a HH1), diante da manipulação laboratorial e purificação sob fluxo de gases. Contudo, é observado nos oito lingotes purificados que as impurezas bismuto, cobre, antimônio e níquel são do tipo $K < 1$ (segrega no final dos lingotes) e o ferro é do tipo $K > 1$ (segrega no início dos lingotes).

13. As velocidades de deslocamento da zona líquida (1,27mm/h, 3,40mm/h, 4,54mm/h, 5,70mm/h e 6,80mm/h) associadas às condições de atmosfera (encapsulamento sob alto vácuo, fusão zonal em cadinho aberto sob alto vácuo, fusão zonal em cadinho aberto sob fluxo de argônio + nitrogênio e argônio + hidrogênio) adotadas pela primeira vez neste trabalho produzem diferentes níveis de: pureza, dureza, resistividade elétrica e microestruturas (Figuras 4.1 a 4.10), das quais não figuram estruturas monocristalinas.

14. Entre todas as variações de processo adotadas neste trabalho (encapsulamento sob alto vácuo, fusão zonal em cadinho aberto sob alto vácuo, fusão zonal em cadinho aberto sob fluxo de argônio + nitrogênio e argônio + hidrogênio) o melhor resultado foi observado no lingote purificado com encapsulamento sob alto vácuo.



6.2 – Sugestões para trabalhos futuros

São apresentadas as seguintes observações que poderão merecer estudos posteriores:

- Utilizar fluxo de gases de arraste ($\text{Ar} + \text{N}_2 + \text{H}_2$) na purificação por Fusão Zonal de chumbo, estanho e telúrio, submetendo-os a três etapas de processo sendo 20, 8 e 8 passadas da zona líquida com o objetivo de obter pureza superior a 99,9995%.
- Purificar chumbo (com nível de bismuto menor que 100ppm), estanho e telúrio seguindo as etapas e procedimentos aqui recomendados e caracterizar por meio de medidas quantitativas de resistividade elétrica na temperatura do Hélio e ambiente.
- Utilizar o material purificado na confecção de filmes crescidos por feixe molecular. Exemplos: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, PbTe e PbI_2
- Alterar a rotina utilizada para purificação de chumbo, neste trabalho, incluindo após cada seqüência de refino zonal e descarte das extremidades, a volatilização de impurezas em um determinado número de horas sob alto vácuo.
- Acoplar ao equipamento utilizado neste trabalho, para purificação por Fusão Zonal, um espectrômetro para análise de gases e vapores metálicos eliminados durante o processo de refino.
- Aprimorar o método de caracterização de pureza decorrente de material refinado por Fusão Zonal por meio de medidas de quantificação elétrica e Espalhamento Raman por Pontos Quânticos. Este tipo de estudo resulta em identificação de propriedades ópticas e eletrônicas mais adequadas a aplicações em dispositivo tipo sensores.



- Identificar a velocidade de deslocamento da coluna líquida mais adequada para o crescimento de estrutura monocristalina nas condições de processo propostas.
- Verificar a influência de poros e precipitados na determinação da resistividade elétrica do chumbo purificado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIKO, K., NAKAJIMA, T., HARIMA, N., TAKAKI, S. Preparation of 10 Kg ingot of ultra-pure iron. *Physical State Solid*, v. A, n. 167, p. 347-55, March 1998.
- ABIKO, K. A new approach to the advance of metal science based on vacuum metallurgy, *Vacuum*, v. 47, n. 6-8, p. 837-843, 1996.
- AFANAS'EV, N. I., YELSUKOVA, T. F. The influence of impurities on the rate of discontinuous decompositions of lead-tin alloys. *Physics Metals Metallurgical*, v. 57, n. 1, p. 86-91, 1984.
- ALCOCK, C. B. *Principles of pyromrtallurgy*. Londos: Academic Press Inc. Ltd. 1976, 348p.
- ALEXANDROV, D. V., IVANOV, A. O . Dynamic stability analysis of the solidification of binary melts in the presence of a mushy region: changeover of instability, *Journal of Crystal Growth*, v. 210, p. 797-810, 2000.
- AMES S. L., MCQUILLAN, A . D. The effect of addition elements on the electrical resistivity of titanium, *Acta Metallurgica*, v. 4, p. 619, 1956.
- AN, C. Y., FRANZAN, A. H. Crescimento de monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ pelo método de Bridgman inverso. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 11, n. 1, p. 66-9, 1992.
- ANDREWS, D., RAYCHAUDHURI, A., FRIAS, C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead, *Journal of Power Sources*, v. 88, p. 124-129, 2000.
- ARAÚJO FILHO, P. M. *Purificação e caracterização de chumbo (Pb) através dos processos de fusão sob vácuo e refino por fusão zonal para emprego em sistemas sensores de infravermelho*. Guaratinguetá,

1998. 194p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.
- ARAÚJO FILHO, P. M., MELO, F. C. L., NETO, C. M. Purificação de chumbo sob alto vácuo. Publicação em CD do 1^o Congresso em Ciência de Materiais da Região Sul - SULMAT'2000, p. 597-604, 2000.
- ARAÚJO FILHO, P. M., MELO, F. C. L., NETO, C. M. Purificação de chumbo por fusão zonal. Publicação em CD do 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - CBECIMAT'2000, p.40901-12, 2000.
- ASTM-B193, Standard test method for resistivity of electrical conductor materials, Philadelphia, PA. American Society for testing and materials, p.194-199, 1985.
- ATWOOD, R. C., SRIDHAR, S., ZHANG, W., LEE, P. D. Diffusion-controlled growth of hydrogen pores in aluminium-silicon castings: *In situ* observation and modelling, *Acta Materialia*, v. 48, p.405-417, 2000.
- BATTAILE, C. C., GRUGEL, R. N., HMELO, A. B., WANG, T. G. The effect of enhanced gravity levels on microstructural development in Pb-50 wt pct Sn alloys during controlled directional solidification. . *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 25A, p. 865-70, April 1994.
- BEDOYA, C., MULLER, Ch., BAUDOUR, J. L., BOUREE, F., SOUBEYROUX, J. L., RUBIN, M. Ferroelectric paraelectric phase transition in $\text{PbHf}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ studied by neutron powder diffraction, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, p. 6453-70, 2001.
- BEREZUTSKI, V.V., IVANOV, M. I. Electrical resistivity of liquid Cu-Eu and Cu-Gd alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 282, p. 1-4, 1999.



- BERGMAN, M. I., FEARN, D. R., BLOXHAM, J., SHANNON, M. C. Convection and channel formation in solidifying Pb-Sn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.28A, p. 859-66, march 1997.
- BERTAZZOLI, R. *Purificação de metais por fusão zonal horizontal – análise teórica e experimental*. Campinas, 1982, 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- BIANCHI, M. V. A., VISKANTA, R. Gas segregation during solidification processes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 40, n. 9, p. 2035-2043, 1997.
- BILONE, H. Estudo atual da pesquisa na área da solidificação de metais e ligas. *Metalurgia*, v. 26, n. 155, p. 803-22, 1970.
- BISRA Vacuum and Allied Techniques Working Group. Vacuum Degassing of Steel. In.:___ Future of Vacuum Degassing, Special Report Ninety-Two, The Iron and Steel Institute, p. 185-90, May 1965.
- BNDES, *Boletim informativo sobre mineração e metalurgia - metais não ferrosos*. Disponível na World Wide Web: < URL: [http :\\www. Bndes. gov. br/ publica/ informe. htm#mm](http://www.bndes.gov.br/publica/informe.htm#mm)>. Acessado em 12/11/2000.
- BOETTINGER, W.J., CORIELL, S. R., GREER, A. L., KARMA, A., KURZ, W., RAPPAZ, M., TRIVEDI, R. Solidification microstructures: recent developments, future directions, *Acta Materialia*, v. 48, p. 43-70, 2000.
- BOLLONG, A . B., BULT, R. P. The ultrapurification of tellurium, *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v. 41, n. 7, p. 39-41, 1989.



- BOUAD, N., MARIN-AYRAL, R. M., TÉDENAC, J. C. Mechanical alloying and sintering of lead telluride, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 297, p. 312-318, 2000.
- BOYER, H. E, TIMOTHY, L.G. *Metals Handbook*. 10 ed. Ohio, ASM, pag. irreg., 1986.
- BOYER, H. E, TIMOTHY, L.G. Lead and lead alloys. In.:___ *Metals Handbook. Metallography, structures and phase diagrams*. 6 ed. Ohio, ASM, v. 9, p. 415-24, 1995.
- BRANDT-PATRIK, E., CSER, L., NAGY, J. Computer simulation of zone refining, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v. 88, n. 3, p. 217-21, 1974.
- BRENNER, P., ROTH, W. Ueber die umgekehrte block scigerung. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, v. 32, p. 10-4, 1940.
- BRENER, E. A., TEMKIN, D. E. Theory of diffusional growth in cellular precipitation, *Acta Materialia*, v. 47, n. 14, p. 3759-65, 1999.
- BROPHY, J. H., ROSE, R. M., WULFF, J. The structure and properties of materials. John Wiley & Sons, New York, 1964, v. 2, 215p.
- BUBE, R. H. Electrons in solids- na introductory survey. 3^a ed., New York: John Willey & Sons, Inc., 1992, 329p.
- BULATOVIC, S. M., WYSLOUZIL, D. M. Development and application of new technology for the treatment of complex massive sulphide ores case study – faro lead/zinc concentrator – Yukon, *Minerals Engineering*, v. 12, n. 2, p. 129-45, 1999.
- BURRIS Jr., L., STOCKMAN, C. H., DILLON, I. G. Contribution to mathematics of zone melting. *Transactions of Metallurgical Society of AIME*, v. 203, p. 1017, 1955.
- BURTON, J. A., PRIM, R. C., SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals growth from the melt. Part I. Theoretical. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, p. 1987, 1953.



- CADIRLI, E., GÜNDÜZ, M. The dependence of lamellar spacing on growth rate and temperature gradient in the lead-tin eutectic alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 97, p. 74-81, 2000.
- CALLISTER Jr, W. D. *Materials science and engineering an introduction*. 4 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996. 852p.
- CAMARGO, J. R. *Obtenção e caracterização de estanho de grau eletrônico utilizando o processo de fusão zonal*. Guaratinguetá. 1997. 165p. . Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.
- CAMARGO, J. R. *Técnicas avançadas de purificação de grau eletrônico, utilizando o processo de fusão zonal*. Guaratinguetá. 2001. 135p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.
- CAMPOS FILHO, M. P., DAVIES, G. J. *Solidificação e fundição de metais e ligas*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978, 246p.
- CARAM, R. *Análise de fatores de influência em processos de purificação baseada na transformação líquido – sólido*. Campinas, 1983, 197p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- CARAM, R., Effects of electrodiffusion on the Pb-Sn eutectic growth, *Brazilian Journal Chemical Engineering*, v. 15, p. - , 1998.
- CARPENTER, L. G. *Vacuum technology*. London: Adam Hilger (Ed), 1970, 237p.
- CASTRO, W. B., KIMINAMI, C. S. Solidificação rápida de metais e ligas de baixa temperatura de fusão super-resfriadas. In: CONGRESSO DE ENGENHARIA MECÂNICA DO NORTE –



- NORDESTE, 4^o, 1996, Natal. Anais do IV Congresso de Engenharia Mecânica do Norte –Nordeste, v. 01, p. 5-50, 1996.
- CHARBON, CH., RAPPAZ, M. Shape of grain boundaries during phase transformations. *Acta Mater*, v. 44, n.7, p. 2663-8, 1996.
- CHALMERS, B., QUARREL, A. G. The physical examination of metals. New York: Edward Arnold Limited, 2^a ed., 1960, 367p.
- CHAVES, R. R., CARAM, R. Aplicação da técnica de fusão zonal semicontínua na purificação de índio e estanho, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 17, n. 12, p. 24-31, 1998.
- CHAVES, R. R. *Desenvolvimento e avaliação de um método semicontínuo de fusão zonal e sua aplicação na recuperação de índio*. Campinas, 1997. 178p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- CLYNE, T. W., BARBOSA, L. C. The role of convection in the molten zone during multi-pass purification. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, IV, 1977, Florianópolis, p. 977-87.
- CORIELL, S. R., McFADDEN, G. B., SEKERKA, R. F., BOETTINGER, W. J. Multiple similarity solutions for solidification and melting. *Journal of Crystal Growth*, v. 191, p. 573-85, 1998.
- CORIELL, S. R., MCFADDEN, G. B., SEKERKA, R.F. Selection mechanisms for multiple similarity solutions for solidification and melting, *Journal of Crystal Growth*, v. 200, p. 276-86, 1999.
- COURA, P. Z., MESQUITA, O. N., COSTA, B. V. Molecular dynamics simulation of zone melting. *International Journal of Modern Physics C*, v. 9, n.6, p. 857-60, April 1998.
- CRAMB, A. W., BYRNE, M. Metallurgy of vacuum-degassed steel products. In: ____ *Steelmaking and casting practices for high quality*



- interstitial – free steels*, Washington: Edited by R. Pradhan. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 3-27, 1990.
- CRIVELENTI, V. L. Espectroscopia óptica para caracterização de novos materiais. In: __ESCOLA DE VERÃO EM CRESCIMENTO DE CRISTAIS, 1^a , São Paulo. Cursos e Palestras...São Paulo: Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 1997, pág. irreg.
- DENNIS, W.H. *Metallurgy of the non-ferrous metals*. 2. ed, London: Sir Isaac Pftman & Sons, 1961. 256 p.
- ECKERT, E. R. G. Analysis of heat and mass transfer. *McGraw-Hill*, Washington, 1957, 806p.
- EDENHOFER, B. An overview of advances in atmosphere and vacuum heat treatment. *Heat Treatment of Metals* , p. 79-85, April 1998.
- ESTRIN, Y., GOTTSTEIN, G., SHVINDLERMAN, L. S. Thermodynamic effects on the kinetics of vacancy-generating processes, *Acta Materialia*, v. 47, n. 13, p. 3541-9,1999.
- FENN, M., PETFORD-LONG, A. K., DONOVAN, P. E. Electrical resistivity of Cu and Nb thin films and multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 198-9, p. 231-2, 1999.
- FERREIRA, P. J., ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K. Hydrogen effects on the character of dislocations in high- purity aluminum, *Acta Materialia*, v. 47, n. 10, p. 2991-8, 1999.
- FLEMING, M. C. *Solidification processing*. New Tork: McGraw Hill, 1973.
- FROES, F. H. Fourth Israel materials engineering conference, *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v. 41, n. 7, p. 11-2, 1989.
- GIORDANENGO, B., BENAZZI, N.,VINCKEL, J., GASSER, J.G., ROUBI, L. Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys, *Journal of Non-crystalline solids*, v. 250-2, p.377-83, 1999.



- GONÇALVES, C., FERREIRA, J., FORTUNATO, E., FERREIRA, I., MARTINS, R., MARVÃO, A. P., MARTINS, J. I., HARDER, T., OPPELT, R. New metallurgical systems for electronic soldering applications, *Sensors and Actuators*, v. 74, p. 70-6, 1999.
- GREENFIELD, H.J. The origins of metallurgy: distinguishing stone from metal cut-marks on bones from archaeological sites, *Journal of Archaeological Science*, v. 26, p. 797-808, 1999.
- GRUPP, C., TALEB-IBRAHIM, A. Hydrogen passivation at the Al/H:Si(111)-(1x1) interface. *Journal Vacuum Sciences Technology Association*, v. 16, n. 4, p. 2683-6, 1998.
- GUÉRIN, R., MAREC, C. L., HALDENWANG, P. Striation in Bridgman directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, v. 194, p. 247-62, 1998.
- GUINIER, A. X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, New York: Dover, 1994, 478p.
- HAKE, R. R., LESLIE, D. H., BERLIN COURT, T. G. Low temperature resistivity minima and negative magnetoresistivities in some dilute superconducting Ti alloys, *Physics Review*, v. 127, p. 170-9, 1962
- HUA, F., GRUGEL, R. N. Microstructural development in undercooled lead-tin eutectic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, p. 2699-706, October 1995.
- HASHIMOTO, E., UEDA, Y. Zone refining of high-purity aluminum. *Materials Transactions, JIM*, v. 35, n. 4, p. 262-5, 1994.
- HO, C. D., YEH, H. M., YEH, T. L. Optimal zone lengths in multi-pass zone-refining processes. *Separation and Purification Technology*, v. 6, p. 227-33. June 1996.
- HO, C. D., YEH, H. M., YEH, T. L. Numerical analysis on optimal zone lengths for each pass in multipass zone-refining processes. *The*



- Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 76, p. 113-9, February 1998.
- HO, C. D., YEH, H. M., YEH, T. L. The optimal variation of zone lengths in multipass zone refining processes. *Separation and Purification Technology*, v. 15, p. 69-78, May 1999.
- HALE, S. W., KEYHANI, M., FRANKEL, J. I. Desing and control of interfacial temperature gradients in solidification, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 43, p. 3795-810, 2000.
- INCROPERA, F. P., WITT, D. P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1990, 455p.
- INOUE, A. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid, *Materials Science & Engineering A*, v. 267, p.171-83, 1999.
- ISSHIKI, M. Purification of rare earth metals, *Vacuum*, v. 47, n.6-8, p.885-7, 1996.
- JACKSON, K. A. Mechanism of growth. In: __American Society for Metals (Ed.). *Liquid Metals and solidication*. Cleveland, Ohio, 1958. p. 174-86.
- JIANMING, L., SHENGLI, L., JIN, L., HANTONG, L. Modification of solidification structure by pulse electric discharging. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 31, n. 12, p. 1691-4, 1994.
- JULIÃO, J. F. *Crescimento de monocristais de cloreto de chumbo, $PbCl_2$, e medidas preliminares de anisotropia em sua condutividade elétrica*. CTA/ITA, 1971 (Dissertação de Mestrado em Ciências) - São Jose dos Campos - SP, 108p.
- KADDECHE, S., GARANDET, J. P., BARAT, C., BEN HADID, H., HENRY, D. Interface curvature and convection related macrosegregation in the vertical Bridgman configuration. *Journal of Crystal Growth*, v.158, p. 144-52, 1996.



- KAMAL, A R., PADILHA, A. A study on transient ice formation of laminar flow inside externally supercooled rectangular duct, *Applied Thermal Engineering*, v. 20, p. 1709-30, 2000.
- KANDASAMY, K., LEWIS, F. A., SAKAMOTO, Y., TONG, X. Q. Hydrogen pressure and electrical resistivity dependencies on hydrogen content in the $\text{Pd}_{81}\text{Pt}_{19}\text{H}_n$ system, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, p. 759-61, 1999.
- KAPLAN, S. A . The increasing demand for pure rare earth metals, *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v. 41, n. 10, p. 9, 1989.
- KARPOV, V. Y., RYSINA, A. M., SHAPOVALOV, V. I. Application of hydrogenation for the refining and pulverization of metals. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 21, n. 11/12, p. 919-22, April 1996.
- KATO, M. The production of ultrahigh-purity copper for advanced applications. *JOM*, p. 44- 6, December 1995.
- KATSUMATA, T., ISHIJIMA, H., SUGANO, T., YAMAGISHI, M., TAKAHASHI, K. Preparation of starting materials of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ by zone melting. *Journal Crystal Growth*, v. 123, p. 597-600, 1992.
- KESAVAN, T. R., RAMAPRABHU, S., RAMA RAO, K. V. S. Hydrogen absorption characteristics in $\text{Zr}_{0.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{1.5}$, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, p. 983-6, 2000.
- KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 5^a ed, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. 608p.
- KONDO, M., MAEDA, H., MIZUGUCHI, M. The production of high-purity aluminum in Japan, *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v. 42, n. 11, p. 36-7, 1990.



- KONONOV, A. I., POLYAKOV, E. G. Physical methods of preparing high-purity scandium and electrorefining in halide melts. *Inorganic Materials*, v. 34, n. 10, p. 980-6, October 1997.
- KRAFT, T., POMPE, O., EXNER, H. E. The influence of temperature gradient zone melting on microsegregation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, n. 1, p. 359-65, January 1998.
- KRANE, M. J. M., INCROPERA, F. P. Analysis of the effect of shrinkage on macrosegregation in alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26A, p. 2329-39, September 1995.
- KRANE, M. J. M., INCROPERA, F. P. A scaling analysis of the unidirectional solidification of a binary alloy. *International Journal of Heat Mass Transfer*, v. 39, n. 17, p. 3567-79, 1996.
- KRANE, M. J. M., INCROPERA, F. P., GASKELL, D. R. Solidification of a ternary metal alloy: a comparison of experimental measurements and model predictions in a Pb-Sb-Sn system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, n. 3, p. 843-53, march 1998
- KUCHAR, L., DRÁPALA, J., LUNACEK, J. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures. *Journal of Crystal Growth*, v. 161, p. 94-103, 1996.
- KURZ, W., FISHER, D. J. *Fundamentals of solidification*. Netherlands: Third Edition, Trans Tech Publications, 1992, 322p.
- KUWAHARA, N., MOREIRA, A. L. S. Influência da altura de vazamento na macroestrutura de solidificação do alumínio em moldes refrigerados e maciços semi-infinitos. In: ____ Congresso de Engenharia Mecânica do Norte –Nordeste, 4^o, 1996, Natal. Anais do IV Congresso de Engenharia Mecânica do Norte –Nordeste v. 01, p 127-31, 1996.



- LAN, C. W., LIANG, M. C. Modeling of dopant segregation in vertical zone-melting crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 186, p. 203-13, 1998A.
- LAN, C. W. Heat transfer, fluid flow, and interface shapes in zone melting processing with induction heating. *Journal Electrochemical Society*, v. 145, n. 11, p. 3926-35, November 1998B.
- LAN, C. W. Effect of axial vibration on vertical zone melting, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 43, p. 1987-97, 2000.
- LAN, C. W., CHIAN, J. H., WANG, T. Y. Interface control mechanisms in horizontal zone melting with slow rotation, *Journal of Crystal Growth*, v. 218, p. 115-24, 2000.
- LANGE, F.F. Influence of particle arrangement on sintering: A thermodynamic viewpoint. *Journal de Physique*, colloque C1, v. 47, n. 2, p. 205-17, Février 1986.
- LEAD. In: __BOYER, H. E., GALL, T. L. (ed); *Metals Handbook*, 10^a ed., Metals Park, Ohio, ASM, 1985, p. 12.4-12.5.
- LEE, H. Y., OH, J. K., LEE, D. H. Purification of tin by zone refining with development of a new model. *Metallurgical Transactions B*, v. 21B, p. 455-61, June 1990.
- LEE, J., MOH, J. H., HWANG, K. Y. The effect of thermal contact resistance on the solidification process of a pure metal. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, p. 2341-8, September 1995.
- LIMA FILHO, H.E., FIALDINI, N., SOBRINHO, J. P. E., LOUREIRO, J. C. Determinação dos tempos de solidificação e resfriamento de lingotes, *Metallurgia - ABM*, v. 37, n. 278, p. 23-26, 1981.
- LING, H. C. Superconductivity and microstructure in lead – substituted Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics. In: __Ultrastructure Processing of



- Advanced Materials. Edited by UHLMANN, D. R., ULRICH, D. R. New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 579-87, 1992.
- LIU, S. H., POIRIER, D. R., OCANSEY, P. N. Electrical resistivity of Pb and Pb-10 wt pct Sn during solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26A, p. 741-5, march 1995.
- LIU, P. S., LI, T. F., FU, C. Relationship between electrical resistivity and porosity for porous metals. *Materials Science and Engineering*, v. A, n. 268, p. 208-15, 1999.
- LIU, Z. Y., LOH, N. H., KHOR, K. A., TOR, S. B. Microstructure evolution during sintering of injection molded M2 high speed steel, *Materials Science and Engineering A*, v. 293, p. 46-55, 2000.
- LUU, W. C., KUO, H. S., WU, J. K. Hydrogen permeation through nickel-plated steels, *Corrosion Science*, v. 39, n. 6, p. 1051-9, 1997.
- MCDERMOTT, J., J. Refractory oxides and other metals. In: ____ *Powdered metals technology*, New Jersey: Noyes Data, 1974, p. 264-266.
- MEI, P. R. *Desenvolvimento do processo de purificação por fusão zonal horizontal para metais de baixo ponto de fusão e sua aplicação ao estanho*. Campinas, 1979. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- MEYERHOFF, R. W. Preparation and electrical resistivity of ultra-high purity niobium. *Journal Electrochemical Society*, v.118, p. 997-1001, 1971.
- MILKOVE, K. R., COFFIN, J. A., Effects of argon addition to a platinum dry etch process. *Journal Vacuum Sciences Technology Association*, v. 16, n. 3, p. 1483-7, 1998.



- MITTEMEIJER, E.J., SLYCKE, J. T. Thermodynamic activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmospheres, *Heat Treatment of Metals*, v. 3, p. 67-71, 1996.
- MOTT, N. F., JONES, H., The theory of properties of metals and alloys, New York, Dover, 1958, 235 p.
- MÜLLER, I. L. Redução de GeO_2 , purificação por fusão zonal e crescimento de monocristais de germânio. *Metalurgia*, v. 23, n. 120, p. 825-8, 1967.
- MÜLLER, A. Mathematical description of solidification cooling curves of pure metals, *Materials Research*, v. 1, n. 1, p. 29-38, 1998.
- NITSCH, K., CIHLÁR, A., MÁLKOVÁ, Z. The purification and preparation of high-purity PbCl_2 and ternary alkali lead chloride single crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 131, p. 612-5, April 1993.
- NUFFIELD, E. W. *X-ray diffraction methods*. New York: John Wiley & Sons, cap. 7. v. 1, 1966, p. 222-49.
- ORDER AND PROGRESS. In: __Cast Metal Times, August/September, v. 2, n. 5, 2000, 17p.
- PADILHA, A. F., SICILIANO Jr, F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 2ª Ed. rev. e ampliada. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 1996, 156p.
- PASCOE, K. J. Properties of materials for electrical engineers. In: __*Conducting materials*. John Wiley & Sons, London. 1974, p.158-71.
- PASCOE, K. J. Properties of materials for electrical engineers. In: __*Semiconductors*. John Wiley & Sons, London. 1974, p.195-212.



- PAULA, M. A. *Purificação de telúrio por fusão zonal*. Campinas, 1997. 160p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- PEREZ, R. J., JIANG, H. G., DOGAN, C. P., LAVERNIA, E. J. Grain growth of nanocrystalline cryomilled Fe-Al powders. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, p. 2469-75, October 1998.
- PERES, M. P., SOUZA, R. C., VOORWALD, H. J. C. Estudo de fragilização por hidrogênio no aço ABNT 4340 que sofreu eletrodeposição de cádmio, 1998.
- PFANN, W. G. *Zone melting*, 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1966. 310p.
- PINČÍK, E., JERGEL, M., GMUCOVÁ, K., GLESKOVÁ, H., KUČERA, M., MÜLLEROVÁ, J., BRUNEL, M., MIKULA, M. Low-energy argon ion beam treatment of a-Si:H/Si structure, *Applied Surface Science*, v. 166, p. 61-6, 2000.
- POPOV, D. I., REGEL, L. L., WILCOX, W.R. Application of the theorem of minimum entropy production to growth of lamellar eutectics with an oscillating freezing rate, *Journal of Crystal Growth*, v. 209, p.181-97, 2000.
- PRITCHARD, J. E., NURNBERG, G., SHOUKRI, M. Computer modelling of pressure gas quenching in vacuum furnaces, *Heat Treatment of metals*, v. 4, p.79-83, 1996.
- PROTEC, Projeto P & D, Obtenção de teluretos fotossensíveis destinados à fabricação de dispositivos detetores de radiação infravermelho termal. Campinas, 1991, 208p.
- RAMOS, A. S. Obtenção e processamento termomecânico de um aço com extra baixo carbono. Guaratinguetá, 1997. 176p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.



- REISS, H. Mathematical methods for zone-melting processes, *Transactions AIME - Journal of Metals*, v. 200, p. 1053-9, 1954.
- RODWAY, G. H., HUNT, J. D. Optimizing zone refining. *Journal of Crystal Growth*, v. 97, p. 680-8, 1989.
- RODWAY, G.H., HUNT, J. D. Thermoelectric investigations of solidification of lead II. Lead alloys. *Journal of Crystal Growth*, v. 112, p. 563-70, February 1991.
- ROSENQVIST, T. Principles of extractive metallurgy. In:___ *Volatile metals*, Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1978, p. 299-306.
- ROTH, A. *Vacuum technology*. Elsevier, Amsterdam, 1996, 554p.
- SANDIM, H. R. Z., SANTOS, C. A. M., SUZUKI, P. A., OTERO, M. P., PADILHA, A. F. Electrical resistivity of on oxide dispersion strengthened niobium alloy (Nb-0,5 wt% TiO₂-ODS), *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 16, p. 143-7, 1998.
- SANGWAL. K. Effects of impurities on crystal growth processes. *Progress Crystal Growth and Characterization*, v. 32, p. 3-43, 1996.
- SAROCKA, D. C., BERNOFF, A. J., ROSSI, L. F. Large-amplitude solutions to the Sivashinsky and Riley-Davis equations for directional solidification. *Physica D*, v. 127, p. 146-76, 1999.
- SEITZ, F. Empirical classification of solid types. In:___ *The modern theory of solids*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1940. p. 1-75.
- SEN, S., DHINDAW, B. K., CURRERI, P. A., PETERS, P., KAUKLER, W. F. Measurement of interfacial undercooling in a dilute Pb-Sn alloy near the regime of morphological instability. *Journal of Crystal Growth*, v. 193, p. 692-700, 1998A.
- SEN, R., CHATTOPADHYAY, S. K., CHATTERJEE, S. K. An X-ray fourier line shape analysis in cold-worked hexagonal titanium base



- alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, p. 2639-42, 1998B.
- SEN, P., AGGARWAL, G., TIWARI, U., Dissipation of MeV ion energy in solids, structure formation and phase changes, *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B*, v. 146, p. 147-53, 1998C.
- SHOJI, T., SAKAMOTO, K., OHBA, K., SUEHIRO, T., HIRATATE, Y. Characterization of the PbI_2 crystal as a material for radiation detectors. *IEEE Transaction on Nuclear Science*, v. 44. n. 3, p. 451-4, June 1997.
- SIEGEL, J., SOLIS, J., AFONSO, C. N. The need of sub-nanosecond resolution to reveal new features during laser induced solidification, *Applied Surface Science*, v. 154-5, p. 130-4, 2000.
- SIEMENS S.A Tabelas técnicas: grandezas, fórmulas, definições. Siemens S.A – São Paulo, 1990, p. 69.
- SILVA, M, J. *Otimização do processo de purificação de materiais por fusão zonal*. Campinas, 1991, 165p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- SILVA, M, J. *Purificação e caracterização de metais para aplicação de alta densidade tecnológica*. Campinas, 1994, 191p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- SILVA NETO, A ., FORDHAM, M. J., KIETHER, W. J., SORRELL, F. Y. Rapid thermal processing furnace with three heating zones. *Journal of the Brazilian Society Mechanical Sciences*, v. 20, n. 4, p. 532-41, 1998.
- SIMPSON, J. E., GARIMELLA, S. V. The influence of gravity levels on the horizontal Bridgmen crystal growth of an alloy, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 43, p. 1905-23, 2000.



- SINGH, A., TSAI, A. P. Crystallography and solidification behaviour of nanometric Pb particles embedded in icosahedral and decagonal quasicrystalline matrix. *Acta Mater*, v. 46, n. 13, p. 4641-56, 1998.
- SIRCAR, S., GOLDEN, T. C., RAO, M. B. Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon*, v. 34, n. 1, p. 1-12, 1996.
- SONG, H., TEWARI, S. N., GROH III, H. C. Convection during thermally unstable solidification of Pb-Sn in a magnetic field. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, n. 3, p. 1096-106, April 1996.
- STRAFFELINI, G., MOLINARI, A. Image analysis study of macrosegregation in a high-carbon continuously cast steel. *Materials Characterization*, v. 38, p. 203-10, 1997.
- STRATTON, P.F., SAXENA, N., JAIR, R. Requirements for gas quenching systems. *Heat Treatment of Metals*, v. 3, p. 60-3, 1997.
- TAKAKI, S., ABIKO, K. Ultra-purification of iron by three types of melting furnaces constructed using ultra-high vacuum technology, *Vacuum*, v. 53, p.97-100, 1999.
- TAKAKI, S., ASHINO, Y., MORIMOTO, Y., ABIKO, K. A new induction heating floating-zone refining furnace for ultrapurification of iron-chromium alloys. *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplément au Journal de Physique III*, v. 5, C7-159-64, novembre 1995.
- TEGHTSOONIAN, E., CHALMERS, B. Macromosaic structures of tin single crystals. *Canadian Journal of Physics*, v. 29, p. 370-81, 1951.
- TEWARE, S. N., SHAH, R. Macrosegregation during dendritic arrayed growth of hypoeutectic Pb-Sn alloys: Influence of primary arm spacing and mushy zone length. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, p. 1353, May 1996.



- TEWARE, G. P., BOSE, A., CHAKRAVARTTY, J. K., WADEKAR, S. L., TOTLANI, M. K., ARYA, R. N., FOTEDAR, R. K. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. *Materials Science & Engineering A*, v. 286, p. 269-81, 2000.
- TILLER, W.A., JACKSON, K. A., RUTTER, J. W., CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, v.1, p. 428-37, 1953.
- TREFILOV, V. I., MOROZOV, I. A., MOROZOVA, R. A. Effect of hydrogen on improving purity of WC and an powders. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 21, n. 11/12, p. 1097-9, April 1996.
- TSANG, Y. W., COHEN, M. L. Calculation of the temperature dependence of the energy gaps in PbTe and SnTe. *Physical Review B*, v. 3, n. 4, p. 1254-61, 1971.
- VEREZUB, N. A., MILVIDSKII, M. G., MYAL'DUN, A. Z. Physical modeling of convective heat transfer in horizontal zone melting. *Crystallography Reports*, v. 43, n. 6, p. 1070-4, September 1998.
- VERMA, A., GOEL, T. C., MENDIRATTA, R. G., GUPTA, R. G. High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 192, p.271-6, 1999.
- VOLLER, V. R. A semi-analytical model of microsegregation in a binary alloy. *Journal of Crystal Growth*, v. 197, p. 325-32, 1999.
- WANG, E. Y. Analysis of zone melting processes. *Journal Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, v. 121, n. 12, p. 1671-2, December 1974.
- WANG, J. H., KIM, D. H. Numerical analysis of melt/solid interface shape in zone melting recrystallization process. *Journal of Crystal Growth*, v. 173, p. 201-9, August 1996.
- WARREN, B.E. X-Ray Diffraction, New York: Dover, 1990, 657p.



- WARRIER, K. G. K., VERMA, H. K., MANI, T. V. Zone refining of sintered, microwave derived YBCO superconductors. *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 3238-41, 1995.
- WISS, C. Predictive identification and control applied to zone melting process. *Electronics Letters*, v. 17, n. 18, p.629-30, 1981.
- WOODBURY, W. D. Lead: A chapter from mineral facts and problems, 1985 edition. United States Department of the Interior; Bureau of Mines, Preprint from Bulletin 675, Washington, 1985, p. 1-20.
- WOOLFSON, M.M. An introduction to X-ray crystallography, Cambridge, 1997, 435p.
- YADRI, K. A, JACCARD, D. High pressure electrical resistivity of YbCu_2Si_2 , *Solid State Communication*, v. 100, n. 6, p. 385-7, 1996.
- YOO, H., KIM, C. J. Technical note: A refine solute diffusion model for columnar dendritic alloy solidification. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 41, p. 4379-83, 1998.
- YOO, H., VISKANTA, R. Solute redistribution limit in coarsening dendrite arms during binary alloy solidification. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 40, n. 16, p 3875-82, 1997.
- ZENG, K., GIANNAKOPOULOS, A. E., ROWCLIFFE, D. J. Vickers indentations in glass- II. Comparion of finite element analysis and experiments. *Acta Metallurgical Mater.*, v. 43, n. 5, p. 1945-54, 1995.
- ZENG, K., ROWCLIFFE, D. J. Vickers indentations in glass- I. Residual stress fields and iso-stress contour maps. *Acta Metallurgical Mater.*, v. 43, n. 5, p. 1935-43, 1995.
- ZERWECK, G. Zone melting of binary alloys with compositions near an eutectic or peritectic. *Applied Physicas*, v. 10, p. 57-66, 1976.



ZHANG, K., MOGILEVSKY, R., HINKS, D.G. Crystal growth of $(\text{La}, \text{Sr})_2 \text{CuO}_4$ by float zone melting. *Journal of Crystal Growth*, v. 169, p. 73-8, October 1995.

ZHAO, J. Z., RATKE, L. Modelling of rapid unidirectional solidification of hypermonotectic alloys. *Materials Letters*, v. 38, p. 235-8, 1999.

ZIEF, M., WILCOX, W. R., Fractional solidification, v.1. New York: Marcel Dekker, Inc., 1967. 714p.

ZIEGFELD, R. L. Lead and lead alloys. In: __LYMAN, T. (ed); *Metals Handbook*, v. 1, 8^a ed., Metals Park, Ohio, ASM, 1997, p. 1053.

APÊNDICES



APÊNDICE A - Propriedades Físico – Químicas do Chumbo com nível de impurezas discreto de 0,01% (Incropera, 1990; Boyer, 1986; Seitz, 1940; Alcock, 1976).

Propriedades Físicas	
Cor	acinzentado
N ^o atômico	82
Estrutura de rede atômica	CFC
Peso atômico	$344,19242 \times 10^{-27}$ kg
Isótopos de 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209 e 210 têm sido determinados. Porém o mais constante é o:	207,22
Volume atômico a 20 °C	$18,27 \times 10^{-6}$ m ³
Massa específica	
A 327,4 °C (sólido)	$11,1005 \times 10^{-3}$ kg/m ³
A 327,4 °C (líquido)	$10,686 \times 10^{-3}$ kg/m ³
A 550 °C (líquido)	$10,418 \times 10^{-3}$ kg/m ³
A 800 °C (líquido)	$10,132 \times 10^{-3}$ kg/m ³
Na fase vapor (hidrogênio 1) – valor calculado	$103,6 \times 10^{-3}$ kg/m ³
Vapor a 1525 °C – valor calculado	1,67 kg/m ³
Em uma chapa de formato redondo a 20 °C	$11,35$ a $11,37 \times 10^{-3}$ kg/m ³
Chumbo puro a 20 °C	$11,34 \times 10^{-3}$ kg/m ³
Outras informações pertinentes	
Molécula do vapor de chumbo	monoatômica
Dureza	1,5 Mohs
Peso do chumbo puro a 20 °C – valor calculado	$11326,62$ kg/m ³
Peso do chumbo puro a 327,4 °C (líquido)	$10668,30$ kg/m ³
Propriedades Térmicas	
Ponto de fusão (P _f)	327,4 °C
Δ P _f para cada aumento de 150 atm de pressão	1,2 °C

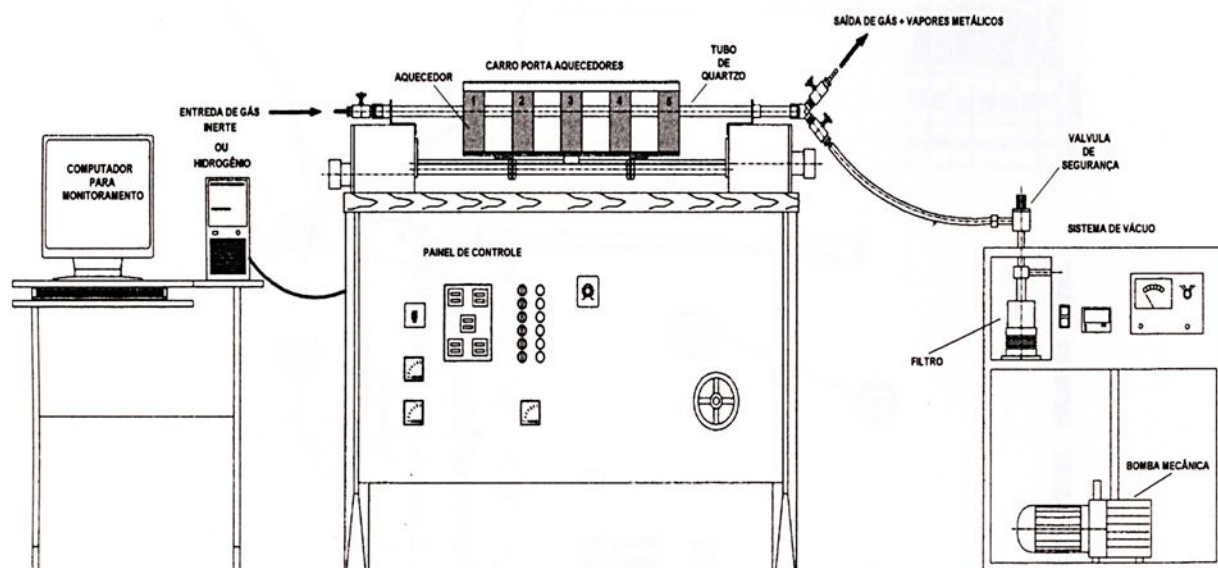
Ponto de ebulição	1525 °C
Pressão de vapor	
A 808 °C	0,0001066 x 10 ⁵ Pa
A 1000 °C	0,0023597 x 10 ⁵ Pa
A 1200 °C	0,0310502 x 10 ⁵ Pa
A 1365 °C	0,2213112 x 10 ⁵ Pa
A 1525 °C	1,0132320 x 10 ⁵ Pa
A 1870 °C	6,489 x 10 ⁵ Pa
A 2100 °C	12,051 x 10 ⁵ Pa
Calor específico	
A -150 °C	117,4173 J/kg
A -100 °C	120,5568 J/kg
A -50 °C	123,44514 J/kg
A 0 °C	126,4172 J/kg
A 50 °C	127,84044 J/kg
A 100 °C	132,0683 J/kg
A 300 °C	141,4868 J/kg
A 327,3 °C (sólido)	149,8588 J/kg
A 327,4 °C (líquido)	140,231 J/kg
A 378 °C	141,4868 J/kg
A 418 °C	140,231 J/kg
A 459 °C	140,231 J/kg
Condutividade Térmica (°C/s/cm ³)	
Condutividade térmica (Prata = 100)	8,2
A -247,1 °C	489,76 x 10 ⁻⁶ J*kg
A -160 °C	385,11 x 10 ⁻⁶ J*kg
A 0 °C	347,44 x 10 ⁻⁶ J*kg
A 100 °C	339,06 x 10 ⁻⁶ J*kg

A 200 °C	$322,32 \times 10^{-6} \text{ J*kg}$
A 300 °C	$309,76 \times 10^{-6} \text{ J*kg}$
Condutividade Térmica (°C/s/cm ³)	
A 400 °C	$159,07 \times 10^{-6} \text{ J*kg}$
A 500 °C	$154,88 \times 10^{-6} \text{ J*kg}$
A 600 °C	$150,70 \times 10^{-6} \text{ J*kg}$
Outras informações pertinentes	
Calor atômico por °C (valor calculado)	6,26
Calor latente de fusão por gramas	$22,897 \times 10^{-3} \text{ J*kg}$
Calor latente de fusão por moles	$4742,74 \times 10^{-3} \text{ J*kg}$
Para fundir 1 lb de chumbo, aquecido a 20 °C, requer	$29720,6 \times 10^{-3} \text{ J*kg}$
Calor latente de vaporização, por grama	$975,338 \times 10^{-3} \text{ J*kg}$
Coeficiente de expansão linear de -190 a 19 °C	$0,0000265/^\circ\text{C}$
Coeficiente de expansão cúbica a 357 °C	$0,0000293/^\circ\text{C}$
Coeficiente de expansão cúbica de 17 a 100 °C	$0,0000879/^\circ\text{C}$
Aumento de volume a 20 °C para líquido em ponto de fusão	6,1 %
Redução de volume na solidificação	3,85 %
Aumento de volume na fusão	4,01 %
Recristalização (temperatura de possibilidade mínima)	$\simeq -33^\circ\text{C}$
Tensão superficial na presença de H ₂ a 350 °C	$453 \times 10^{-3} \text{ N/m}$
Tensão superficial na presença de H ₂ a 750 °C	$423 \times 10^{-3} \text{ N/m}$
Características elétricas	
Energia da banda E _g (0)	$43,7346 \times 10^{-23} \text{ J}$
Parâmetro de supercondutividade(Temperatura de transição)	7,193 K
Campo magnético crítico(em tesla)	$803 \times 10^{-4} \text{ T}$
Resistividade elétrica específica	

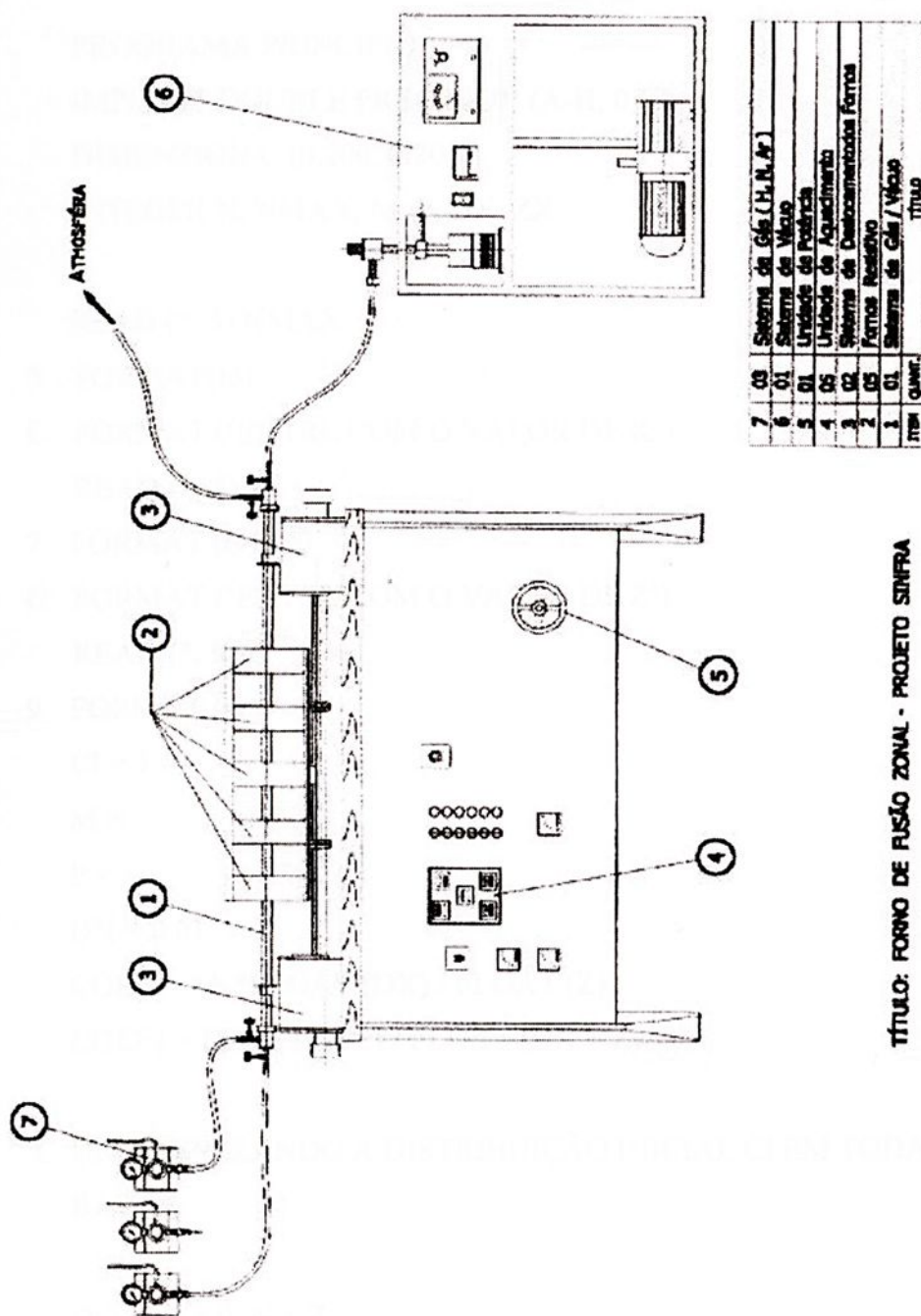
A -183°C	$6,02 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
A -78°C	$14,1 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
Resistividade Elétrica Específica	
A 0°C	$20,4 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
A 20°C	$22,5 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
A $90,4^{\circ}\text{C}$	$28,0 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
A $196,1^{\circ}\text{C}$	$36,9 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
A 318°C	$94,0 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
A 600°C	$107,2 \times 10^6 \mu\Omega/\text{m}^3$
Coeficiente de temperatura da resistividade elétrica	$-0,00411$ para $0,0043 / ^{\circ}\text{C}$
Condutância Elétrica Específica	
A 0°C	$5,05 \times 10^6 / \text{m}\Omega$
A 18°C	$4,83 \times 10^6 / \text{m}\Omega$
A $327,4^{\circ}\text{C}$ (líquido)	$1,01 \times 10^6 / \text{m}\Omega$
Outras informações pertinentes	
Condutância elétrica atômica	1,139
Condutância elétrica relativa (Prata = 100)	7,82
Resistência elétrica relativa (Prata = 100)	1280
Energia de ativação para difusão metálica	
Solvente Pb + Solute Pb	$1,922 \times 10^{-19} \text{ J}$
Solvente Pb + Solute Sn	$1,666 \times 10^{-19} \text{ J}$
Solvente Pb + Solute Tl	$1,458 \times 10^{-19} \text{ J}$
Solvente Pb + Solute Bi	$1,297 \times 10^{-19} \text{ J}$
Solvente Pb + Solute Cd	$1,250 \times 10^{-19} \text{ J}$
Solvente Pb + Solute Ag	$1,057 \times 10^{-19} \text{ J}$
Solvente Pb + Solute Au	$0,913 \times 10^{-19} \text{ J}$
Susceptibilidade magnética específica a $22,5^{\circ}\text{C}$	$-0,12 \times 10^6$

Coeficiente de difusão D_0 para Pb puro	$28,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Coeficiente de difusão D_s para Pb puro a $326,5^\circ\text{C}$	$19,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Coeficiente de difusão D_L para Pb puro a $370,5^\circ\text{C}$	$9,607 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Coeficiente de difusão D_L para Pb puro a $481,5^\circ\text{C}$	$9,666 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

APÊNDICE B – Desenho esquemático do sistema a ser usado para purificação otimizado via PC.



APÊNDICE C – Desenho esquemático do sistema de fluxo de gases a ser usado para purificação (Camargo, 2001).



TÍTULO: FORNO DE FUSÃO ZONAL - PROJETO SINTRA

APÊNDICE D – Programa na linguagem FORTRAN 77 para avaliar níveis de pureza (Chaves, 1997).

PROGRAMA PRINCIPAL

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, 0-Z)

DIMENSION C (0:200, 0:200)

INTEGER N, NMAX, M, P, DX, ZX

READ (*, 5) NMAX

5 FORMAT(I5)

C FORMAT ('ENTRE COM O VALOR DE K')

READ (*, 7) AK

7 FORMAT (D10.7)

C FORMAT ('ENTRE COM O VALOR DE Z')

READ (*, 9) Z

9 FORMAT (I3)

CI = 1.0

M =

P =

DX = 0.01

COEF = AK*FLOAT (DX) / FLOAT (Z)

COEF2 = FLOAT (DX) / FLOAT (DX + Z)

C UNIFORMIZANDO A DISTRIBUIÇÃO INICIAL CI EM TODA A
BARRA

DO 10 X= 0, N + Z

C (0, X) = CI

10 CONTINUE

C CONCENTRAÇÃO NO PONTO INICIAL DA 2^A REGIÃO

SOMA = 0

DO 50 X = M, M + Z

50 SOMA = SOMA + C (N - 1, X)

C (N, M) = SOMA * AK * COEF2

C CONCENTRAÇÃO EM TODA A 2^A REGIÃO

DO 60 X = M + DX, P - Z

C(N, X) = C (N, X - DX) + COEF * (C (N - 1, X - DX + Z) - C(N, X - DX))

60 CONTINUE

DO 70 X = P - Z + DX, P

C(N, X) = C (N, X - DX) + COEF * (C (N, X - DX + Z) - C(N, X - DX))

70 CONTINUE

C CALCULANDO A 2^A PASSADA PARA A 2^A REGIÃO

C(N + 1, M) = C(N, M)

DO 80 X = M + DX, P - Z

C(N + 1, X) = C (N + 1, X - DX) + COEF * (C (N, X - DX + Z) - C(N + 1, X - DX))

80 CONTINUE

DO 90 X = P - Z + DX, P

C(N + 1, X) = C(N + 1, P - Z) / AK

90 CONTINUE

95 DO 490 N = 1, NMAX

C 1^A REGIÃO

SOMA = 0

DO 110 X = 0, Z

110 SOMA = SOMA + C(N - 1, X)

C(N, 0) = SOMA * AK * COEF2

DO 120 X = DX, M - Z

C(N, X) = C(N, X - DX) + COEF * (C(N - 1, X - DX + Z) - C(N, X - DX))

120 CONTINUE

DO 130 X = M - Z + DX, M

C(N, X) = C(N, X - DX) + COEF * (C(N, X - DX + Z) - C(N, X - DX))

130 CONTINUE

DO 170 X = P + DX, P + Z

170 C(N + 1, X) = C(N + 1, P) / AK

IF (N + 1. EQ. NMAX) GOTO 490

490 CONTINUE

C CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES NAS POSIÇÕES FINAIS
DAS ZONAS

500 N = NMAX

DO 210 X = M + DX, M + Z

C(N, X) = C(N, M) / AK

210 CONTINUE

DO 220 X = P + DX, P + Z

C(N, X) = C(N, P) / AK

220 CONTINUE

SOMA = 0

DO 230 X = 0, P

SOMA = SOMA + C(N, X)

230 CONTINUE

DO 240 X = P + DX, P + Z

C(N, X) = ((P + Z + 1) - SOMA) / Z

240 CONTINUE

C RESULTADOS

N = NMAX

C WRITE(*,*) 'POSIÇÃO C_S / C₀'

DO 260 X = 0, P + Z

X1 = FLOAT(X) / FLOAT(R + Z)

WRITE(*, 265) X1, C(N, X)

265 FORMAT(5X, D10.5, 5X, D17.12)

260 CONTINUE

STOP

END

APÊNDICE E – Ficha técnica de operação do equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica, SPECTRA – AA20 PLUS VARIAN.

Elemento	λ (nm)	Chama usada	LD (ppm)
Mg	285,2	Ar – Acetileno	0,0003
Al	309,3	Acetileno – Oxnitroso	0,03
Mn	279,5	Ar – Acetileno	0,002
Fe	248,3	Ar – Acetileno	0,006
Co	240,7	Ar – Acetileno	0,005
Ni	232,0	Ar – Acetileno	0,01
Cu	224,8	Ar – Acetileno	0,003
Zn	213,9	Ar – Acetileno	0,0008
Ag	328,1	Ar – Acetileno	0,002
Cd	228,8	Ar – Acetileno	0,0015
Sn	235,5	Ar – Oxnitroso	0,1
Bi	223,1	Ar – Acetileno	0,05
Sb	217,6	Ar – Acetileno	0,04
Pb	217,0	Ar – Acetileno	0,01

Obs:

λ = comprimento de onda LD = limite de detecção ($\mu\text{g/ml} = \text{ppm}$)

O limite de detecção neste apêndice é o limite que pode ser detectado com confiabilidade de 95%.



APÊNDICE F – Diagrama de fases do chumbo e elementos.

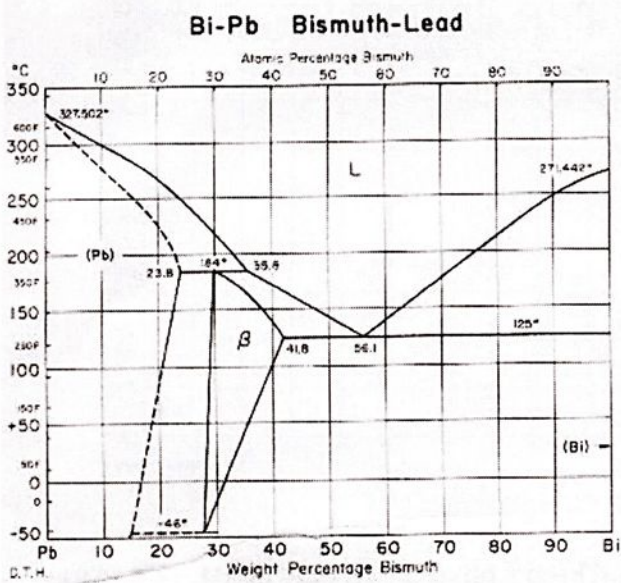


Figura F1 – Diagrama de fases do Pb – Bi.

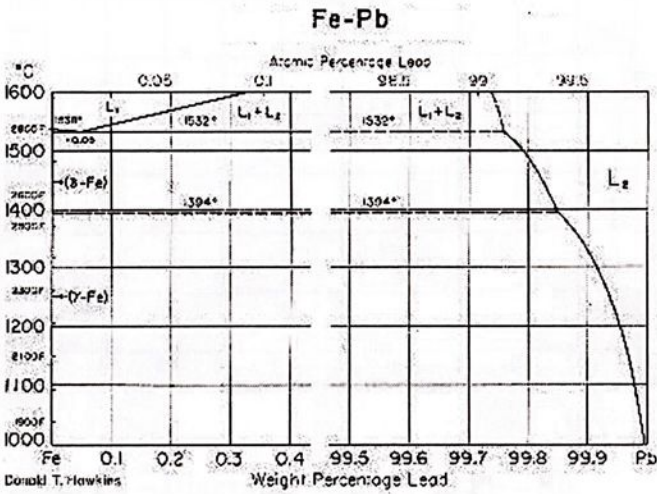


Figura F2 – Diagrama de fases do Pb – Fe.

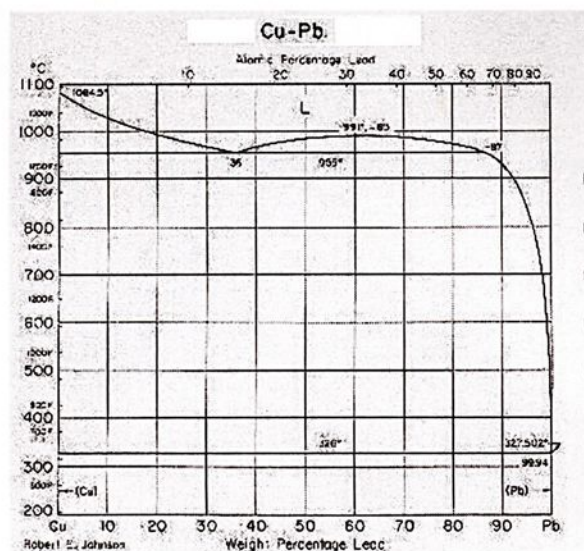


Figura F3 – Diagrama de fases do Pb – Cu.

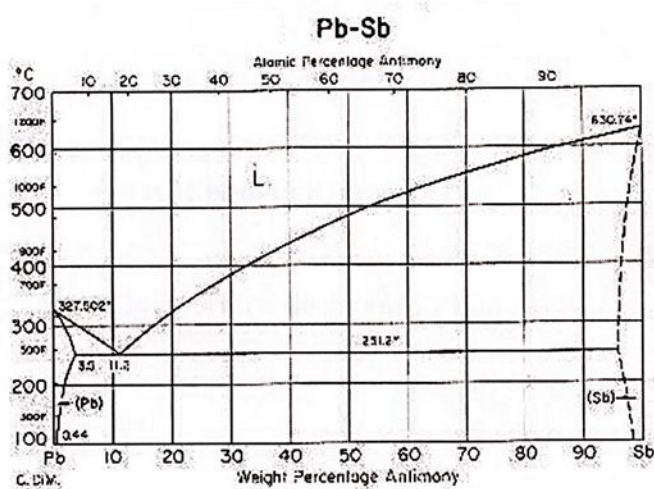


Figura F4 – Diagrama de fases do Pb – Sb.

Autorizo a reprodução deste trabalho

Guaratinguetá 07/02/2002

Patrício Moreira de Araújo Filho



