

UNESP

Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

" Purificação e Caracterização de
Chumbo (Pb) através dos Processos
de Purificação sob Vácuo e Refino
por Fusão Zonal para Emprego em
Sistemas Sensores de
Infravermelho "

Guaratinguetá
1998



***"Purificação e Caracterização de
Chumbo (Pb) através dos Processos
de Purificação sob Vácuo e Refino
por Fusão Zonal para Emprego em
Sistemas Sensores de
Infravermelho"***

PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO

95

1110000405



UNESP UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Campus de Guaratinguetá

**“PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CHUMBO (Pb) ATRAVÉS DOS
PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO SOB VÁCUO E REFINO POR FUSÃO ZONAL
PARA EMPREGO EM SISTEMAS SENSOES DE INFRAVERMELHO”**

PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


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


Prof. Dr. TOMAZ MANABU HASHIMOTO
Unesp-Feg

000405


Prof. Dr. CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO
CTA/ITA

405

Dezembro de 1998



PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO

**PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CHUMBO (Pb) ATRAVÉS
DOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO SOB VÁCUO E REFINO POR
FUSÃO ZONAL PARA EMPREGO EM SISTEMAS SENSOES DE
INFRAVERMELHO**

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

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo

GUARATINGUETÁ

DEZEMBRO DE 1998

4/05



Patrício Moreira de Araújo Filho

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

ARAUJO FILHO, Patrício Moreira

A663p Purificação e Caracterização de Chumbo (Pb) através dos Processos de Purificação sob Vácuo e Refino por Fusão Zonal para emprego em Sistemas Sensores de Infravermelho / Patrício Moreira de Araújo Filho. Guaratinguetá, 1998.

194p.:il.; 30cm

Bibliografia: f. 180-186

Inclui apêndice

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia Mecânica, Guaratinguetá, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo

1 Purificação de chumbo, 2. Fusão sob vácuo em fornos elétricos, 3. Fusão zonal I. Título

CDU: 669-405

DADOS CURRICULARES**PATRÍCIO MOREIRA DE ARAÚJO FILHO**

NASCIMENTO 10. 01.1969 - SÃO LUÍS / MA

FILIAÇÃO Patricio Moreira de Araújo

Alzerina Moura de Araújo

1985/1987 Curso Colegial, Téc. Mecânico

Escola Técnica Federal do Maranhão

1991/1996 Curso de Graduação, em Física

Universidade Federal do Maranhão



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

**À minha querida esposa, Jacimar, pela compreensão,
cumplicidade e otimismo.**

Aos meus onze irmãos, primos, tios e amigos.

À Deus pois sem ele nada disto seria possível.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio e cooperação de diversas pessoas e entidades às quais sinceramente sem elas não poderia ser realizado, agradeço aqui e presto minha homenagem:

Ao Projeto “Prata da Casa” por intermédio do Prof. Dr. José Erásmo Campello da Universidade Federal do Maranhão por incentivar através da capitação de recém graduados à formação de mão-de-obra técnico-científico para o quadro docente das Instituições de Ensino daquela região.

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

Ao Coordenador do Departamento de Materiais e Tecnologia, FEG-UNESP, Prof. Dr Tomaz Manabu Hashimoto que pelo prazo de doze meses foi meu orientador provisório.

Ao Chefe da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial, Maj. 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 Cristovão Lourenço de Melo pelo apoio, incentivo e amizade demonstrados durante a realização desta dissertação.



À Prof. Dr. Sônia Guimarães pela amizade e ajuda especializada dentro e fora do Instituto de Aeronáutica e Espaço - I.A.E.

Aos Téc. em Química, Roseli de Fátima Cardoso e Júlio César dos Santos, do Laboratório de Análise Química da Divisão de Materiais - AMR pelo apoio técnico prestados durante a realização das análises de impurezas do chumbo.

Aos engenheiros Rogério Duque Gonçalves, aos Dr. Mario Lima Alencastro Graça, Elizabeth Godoy César Salgado e Olivério M. Macedo pela colaboração e amizade prestados durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos técnicos Ronaldo Rodrigues da Cunha pela montagem dos componentes elétricos do forno de fusão zonal, sargento Jefferson Rodrigues Tavares pelo trabalho fotográfico, Claudemir Patuci e Alexandre de Oliveira Santos pelo apoio na parte laboratorial.

Às bibliotecárias da FEG-UNESP que muito ajudaram na consulta, busca e revisão normalizada de bibliografias consultadas.

Ao MD. Eng. Mec. José Rubens Camargo pela amizade e ajuda nas demais etapas de pesquisa.

Ao MD. Eng. Mec. Renato Chaves Souza, pelo companheirismo nestes sete anos de luta desde a Graduação.

Aos companheiros da “República Catapulta” e em especial a Dona Alzira Justino da Silva.

Ao CAPES \ PICDT, pela concessão da bolsa de Mestrado via Universidade Federal do Maranhão.



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

À Deus que sempre teve 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

*“..... na história os inovadores são quase sempre
confundidos com doidos e loucos, isto não
significa que será sempre assim...”*

Autor desconhecido



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	
LISTA DE TABELAS.....	
LISTA DE ABREVIATURAS.....	
LISTA DE SIMBOLOS E NOMENCLATURAS.....	
1 - INTRODUÇÃO.....	33
1.1 - Considerações Gerais.....	33
1.2 - Importância dos Materiais Puros.....	35
1.3 - Objetivos do Trabalho.....	38
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	40
2.1 - O Chumbo.....	40
2.1.1 - Histórico.....	40
2.1.2 - Considerações Gerais.....	41
2.1.3 - Propriedades e Aplicações.....	44
2.2 - Processos de Purificação do Chumbo.....	48
2.2.1 - Processo de Refino do Chumbo a Grau Metalúrgico(MGM), abordagem histórica.....	49
2.2.2 - Tecnologia de Vácuo.....	53

2.2.2.1 - Aspectos Gerais.....	53
2.2.2.2 - Separação por Destilação a Vácuo.....	55
2.2.2.3 - Condutância no Vácuo.....	57
2.2.2.3.1 - Conceito de Condutância.....	57
2.2.2.3.2 - Efeito da Pressão no Regime de Fluxo e Condutância.....	58
2.2.2.3.3 - Condutância de uma abertura.....	59
2.2.2.3.4 - Condutância de um canal.....	61
2.2.3 - Processos de Refino do Chumbo a Grau Eletrônico (MGE).....	62
2.2.3.1 - Processo de purificação por Fusão Zonal.....	64
2.2.3.1.1 - Considerações Gerais.....	64
2.2.3.1.2 - Refino através da solidificação normal.....	66
2.2.3.1.3 - Refino por Fusão Zonal.....	70
2.2.3.1.3.1 - Distribuição de soluto ou índices de segregação.....	73
2.2.3.1.3.1.1 - Coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0	74
2.2.3.1.3.1.2 - Coeficiente efetivo de distribuição, k	75
2.2.3.1.3.2 - Fontes de Aquecimento para purificação de metais.....	80
2.2.3.1.3.3 - Sistemas operacionais mais usados.....	83
2.2.3.1.3.4 - Perfis de concentração após “N” passadas por fusão zonal.....	87
2.3 - Materiais para Sistemas Sensores de Infravermelho.....	97
2.3.1 - Histórico.....	97
2.3.2 - Materiais Utilizados.....	99
3 - MATERIAL E MÉTODO.....	108



3.1 - Material.....	108
3.2 - Método.....	109
3.2.1 - Introdução.....	109
3.2.2 - Corpos de Prova e Cadinho.....	110
3.2.3 - Ataque Químico nos Corpos de Prova e Cadinho.....	112
3.2.4 - Pré - Purificação sob Vácuo.....	113
3.2.4.1 - Técnica empregada.....	113
3.2.4.1.1 - Equipamento de Pré-purificação.....	114
3.2.4.2 - Determinação de parâmetros para os lingotes de chumbo.....	117
3.2.5 - Purificação pelo processo de fusão zonal otimizado.....	119
3.2.5.1 - Otimização pela multiplicidade de zonas líquidas.....	119
3.2.5.2 - Equipamento de fusão zonal.....	121
3.2.5.2.1 - Dispositivo de aquecimento.....	123
3.2.5.2.2 - Dispositivo de potência.....	124
3.2.5.2.3 - Dispositivo de apoio e deslocamento dos fornos.....	124
3.2.5.3 - Obtenção de material de grau eletrônico.....	127
3.2.6 - Método de caracterização.....	129
3.2.6.1 - Aspecto macrográfico.....	130
3.2.6.2 - Ensaio de microdureza.....	130
3.2.6.3 - Corte dos corpos de prova.....	131
3.2.6.4 - Análise química.....	132
3.2.6.5 - Microscopia óptica.....	133
3.2.6.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	134



3.2.6.7 - Energia dispersiva de raios - X (EDS).....	135
4 - RESULTADOS.....	137
4.1 - Lingotes desgaseificados sob vácuo.....	137
4.2 - Lingotes processado por fusão zonal otimizado pelo método SRZ.....	140
4.3 - Macrografias do lingote de chumbo purificado por SRZ.....	146
4.4 - Micrografia do lingote de chumbo purificado por SRZ.....	148
5 - DISCUSSÕES.....	152
5.1 - Análise da pré - purificação por desgaseificação sob vácuo.....	152
5.2 - Análise da purificação por fusão zonal otimizada.....	165
6 - CONCLUSÃO.....	177
6.1 - O Chumbo pré - purificado sob vácuo.....	177
6.2 - O Chumbo purificado a MGE.....	178
6.3 - Sugestões para trabalhos futuros.....	179
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	181
APÊNDICE.....	188
Apêndice A - Tabela de malha granulométrica.....	189
Apêndice B - Diagramas de fase das principais impurezas do Chumbo.....	190
Apêndice C - Limite de Detecção do Espectrometro de Absorção Atômica, marca	



Varian - Modelo AA 20 - PLUS.....	193
-----------------------------------	-----



LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tratamento chumbo na industria metalúrgica ²¹	44
Figura 2.2 - Principais aplicações do chumbo na indústria. ²⁴	47
Figura 2.3 - Diagrama esquemático de um processo de solidificação normal. ⁴⁰	68
Figura 2.4 - Curvas de redistribuição de soluto no processo de solidificação normal com mistura total na fase líquida. ³⁹	69
Figura 2.5 - Esquema da técnica de fusão zonal, utilizando um aquecedor.....	71
Figura 2.6 - Diagramas esquemáticos do coeficiente de distribuição de soluto, $k_0 < 1$ ^{24,37,39}	72
Figura 2.7 - Diagramas esquemáticos do coeficiente de distribuição de soluto, $k_0 > 1$ ^{24,37,39}	73
Figura 2.8 - Concentração do soluto próxima à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço. ^{21, 39, 43}	77
Figura 2.9 - Fusão zonal horizontal com fluxo de gás inerte.....	85
Figura 2.10 - Fusão zonal horizontal com encapsulamento a vácuo ^{24, 37, 39}	86
Figura 2.11 - Fusão zonal vertical sem cadinho a vácuo (zona flutuante) ^{24, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43}	86
Figura 2.12 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal, 1ª passada. ^{24, 37, 39, 43}	88
Figura 2.13 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal	

para N passadas (região $0 < x < L - l$). ^{24,37,39, 43}	90
Figura 2.14 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal	
para N passadas (região $L - l < x < L$). ^{24,37, 39, 43}	93
Figura 2.15 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas. ^{24, 39}	94
Figura 2.16 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas. ^{24, 39}	95
Figura 2.17 - Curva de distribuição de soluto para N passadas. ^{24, 39}	96
Figura 2.18 - Região de transmissão atmosférica a 6000 pés a partir do horizonte em relação ao nível do mar ⁴⁶	98
Figura 2.19 - Classificação dos materiais puro (MGE) ⁴³	100
 Figura 3.1 - Corpo de Prova padrão.....	110
Figura 3.2 - Cadinhos para o processo de refino do Chumbo.....	111
Figura 3.3 - Sistema de Vácuo e forno elétrico para desgaseificação.....	115
Figura 3.4 - Equipamento para desgaseificação sob vácuo.....	116
Figura 3.5 - Três métodos de passar n zonas líquidas numa barra de comprimento L. a) um forno, N passadas; b) n fornos, uma passada; c) L/d fornos num percurso de comprimento d.....	121
Figura 3.6 - Fotografia do Equipamento de Fusão Zonal.....	123
Figura 3.7 - Fotografia mostrando detalhe do carro porta - fornos.....	125
Figura 3.8 - Fotografia mostrando o detalhe do microrelê no fim do percurso do forno e dispositivo de contagem mecânico do número de passadas “N”	126
Figura 3.9 - Fluxograma usado para obtenção de material MGE.....	128
Figura 3.10 - Seqüência de Caracterização empregada para o Chumbo refinado	

pelo SRZ.....	129
Figura 3.11. - Fotografia do Digital Microhardness Tester FM.....	131
Figura 3.12 - Procedimento para corte de CPD'S.....	132
Figura 3.13 - Fotografia do Espectrofotômetro de Absorção Atômica SPECTR - AA 20 PLUS VARIAN.....	133
Figura 3.14 - Microscópio Óptico e sistema de aquisição de imagem.....	134
Figura 3.15 - Fotografia do microscopia eletrônica de varredura da marca ZEISS, modelo DSM 950.	135
Figura 3.16 - Fotografia do equipamento de Raios - X da marca Tracor-Northen...	136
Figura 4.1 - Macrografia da extremidade inicial, 0 - 4%, dos lingotes de chumbo refinados por SRZ. Aumento de 6 X. Solução de ataque HCl.....	146
Figura 4.2 - Macrografia da extremidade final, 96 - 100%, dos lingotes de chumbo refinados por SRZ. Aumento de 6 X. Solução de ataque HCl.....	147
Figura 4.3 - Macrografia da região central do lingote refinado por fusão zonal, N=10 passadas. Aumento de 6 X. Solução de ataque HCl.....	147
Figura 4.4 - Macrografia de uma lingote fundido por fusão zonal interrompido na quarta passada. Aumento de 12X. Solução de ataque HCl.....	148
Figura 4.5 - Micrografia do material base antes da Pré-purificação. Aumento de 500X. Solução de ataque HCl.....	149
Figura 4.6 - Espectro dos lingotes antes da Pré-purificação, obtido por EDS.....	150
Figura 4.7 - Micrografia da região de maior pureza, 99,999% , lingote 5, refinado por fusão zonal, N = 10 passadas. Aumento de 100X. Solução de ataque HCl.....	150

Figura 4.8 - Micrografia da região de maior pureza, 99,999% , lingote 5, refinado por fusão zonal, N = 10 passadas. Aumento de 1500X. Solução de ataque HCl.....	151
Figura 4.9 - Picos de chumbo da amostra de maior pureza, lingote 5, obtido por Energia Dispersiva de Raios-X.....	151
Figura 5.1 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 1, desgaseificado por 10h.....	153
Figura 5.2 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 2, desgaseificado por 10h.....	154
Figura 5.3 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 3, desgaseificado por 22h.....	155
Figura 5.4 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 4, desgaseificado por 22h.....	156
Figura 5.5 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 5, desgaseificado por 22h.....	157
Figura 5.6 - Gráfico da distribuição da concentração de impurezas nos lingotes após desgaseificação sob vácuo.....	158
Figura 5.7 - Segregação de impurezas de Ferro, Fe, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo.....	160
Figura 5.8 - Segregação de impurezas de Cobre, Cu, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo.....	161
Figura 5.9 - Segregação de impurezas de Antimônio, Sb, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo.....	163

Figura 5.10 - Segregação de impurezas de Bismuto, Bi, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo.....	164
Figura 5.11 - Dispersão de Impurezas de Ferro nos lingotes de Chumbo.....	165
Figura 5.12 - Dispersão de Impurezas de Cobre nos lingotes de Chumbo.....	166
Figura 5.13 - Dispersão de Impurezas de Bismuto nos lingotes de Chumbo.....	167
Figura 5.14 - Dispersão de Impurezas de Antimônio nos lingotes de Chumbo.....	168
Figura 5.15 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 1, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.....	169
Figura 5.16 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 2, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.....	170
Figura 5. 17 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 3, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.....	171
Figura 5. 18 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 4, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.....	172
Figura 5. 19 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 5, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.....	173
Figura 5. 20 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV entre todos os lingotes, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.....	174
Figura B1 - Diagrama de Fase do Fe - Pb ⁵²	190
Figura B2 - Diagrama de Fase do Cu-Pb ⁵²	190
Figura B3 - Diagrama de Fase do Bi - Pb ⁵²	191
Figura B4 - Diagrama de Fase do Pb - Sb ⁵²	191



Figura B5 - Diagrama de Fase do Pb - Sn ⁵²	192
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Planilha de custo do chumbo puro ¹⁸	38
Tabela 2.1 - Minerais encontrados no minério de chumbo. ^{20, 21}	42
Tabela 2.2 - Quadro das principais propriedades físicas do chumbo. ²¹	45
Tabela 2.3 – Principais impurezas encontradas no chumbo comercial (MGM) e seus respectivos pontos de fusão e ebulição a pressão de $1,03 \times 10^5$ Pa. ^{33,34,35}	56
Tabela 2.4 - Grupo de materiais classificados quanto ao ponto de fusão e método de purificação a grau eletrônico ³⁷	63
Tabela 2.5 - Fontes de aquecimento usadas na fusão zonal de metais ²⁴	82
Tabela 2.6 - Pureza nominal e quantidade máxima de impurezas aceitáveis ²⁴	83
Tabela 2.7- Densidade de elétrons livres de alguns elementos metálicos da Figura 2.19. Todos os dados foram obtidos em temperatura ambiente, aproximadamente 300 K, e a pressão atmosférica ⁵	102
Tabela 2.8 - Medidas de condutividade térmica experimental e número de Lorenz de alguns elementos metálicos da Tabela 2.7 ⁵	104
Tabela 2.9 - Algumas propriedades semicondutores utilizados em Detetores de Infravermelho ¹⁷	107
Tabela 3.1 - Composição Química Representativa do Chumbo Comercial,	

material de partida, (ppm).....	108
Tabela 4.1 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo (ppm) no Lingote - 01.....	138
Tabela 4.2 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo (ppm) no Lingote - 02.....	138
Tabela 4.3 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo (ppm) no Lingote - 03.....	139
Tabela 4.4 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo (ppm) no Lingote - 04.....	139
Tabela 4.5 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo (ppm) no Lingote - 05.....	140
Tabela 4.6 - Composição Química do Chumbo após processo de Fusão Zonal (ppm) no Lingote - 01.....	141
Tabela 4.7 - Pureza do Chumbo purificado pelo processo de Fusão Zonal no Lingote - 01.....	141
Tabela 4.8 - Composição Química do Chumbo após processo de Fusão Zonal (ppm) no Lingote - 02.....	142
Tabela 4.9 - Pureza do Chumbo purificado pelo processo de Fusão Zonal no Lingote - 02.....	142
Tabela 4.10 - Composição Química do Chumbo após processo de Fusão Zonal (ppm) no Lingote - 03.....	143
Tabela 4.11 - Pureza do Chumbo purificado pelo processo de Fusão Zonal no	



Lingote - 03.....	143
Tabela 4.12 - Composição Química do Chumbo após processo de Fusão Zonal (ppm) no Lingote - 04.....	144
Tabela 4.13 - Pureza do Chumbo purificado pelo processo de Fusão Zonal no Lingote - 04.....	144
Tabela 4.14 - Composição Química do Chumbo após processo de Fusão Zonal (ppm) no Lingote - 05.....	145
Tabela 4.15 - Pureza do Chumbo purificado pelo processo de Fusão Zonal no Lingote - 05.....	145
Tabela 5.1 - Regiões das amostras de chumbo consideradas para o processo de refino zonal.....	159
Tabela 5.2 - Comparação entre o material de partida e os melhores resultados obtidos nos lingotes de chumbo purificados pelo método de Simples Refino Zonal (SRZ), 10 passadas por ação de duas colunas líquidas.....	176
Tabela A1 - Série de Peneiras Tyler ⁵¹	189
Tabela C1 - Limite de Detecção do Espectrometro de Absorção Atômica.....	193



LISTA DE ABREVIATURAS

A C	= Anos antes de Cristo
SINFRA	= Sensores Infravermelho
AMR	= Divisão de Materiais
IAE	= Instituto de Aeronáutica e Espaço
CTA	= Centro Técnico Aeroespacial
EUA	= Estados Unidos da América
M.G.M	= Material de Grau Metalúrgico
M.G.E	= Material de Grau Eletrônico
G.S.P	= Grupo do Sistema Periódico
p.d	= por diferença
ppm	= partes por milhão
SRZ	= Simples Refino Zonal
DRZ	= Duplo Refino Zonal
TRZ	= Triplo Refino Zonal
CPD'S	= Corpos de Prova
N.A	= Não analisado
N.D	= Não detectado
HV	= Microdureza Vickers
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura



EDS = Energy Dispersive Spectrometry

MBE = Molecular Beam Epitaxy



LISTA DE SIMBOLOS E NOMENCLATURAS

Mesh	[mm]
Φ - Condutância	[m ³ /s]
n - Número de moléculas	[mol /cm ³]
K - Constante de Boltzmann	[erg]
T - Temperatura absoluta	[K]
λ - Livre caminho médio	[Angstrom]
η - Densidade das moléculas	[mol/ cm ³]
$\bar{c}$ - Velocidade média (sendo determinada pela temperatura)	[cm/ s]
$f(c)$ - Distribuição de Maxwellian de velocidades	[cm/ s]
A – Área de seção transversal	[m ²]
C – Concentração do soluto	[adimensional]
C ₀ – Composição inicial da amostra	[adimensional]
C _L – Concentração do soluto no líquido	[adimensional]
C _S – Concentração do soluto no sólido	[adimensional]
d – Intervalo entre fornos	[m]
D – Coeficiente de difusão do soluto	[adimensional]
f _s – Fração solidificada	[adimensional]
f – Velocidade de solidificação	[m/s]



F – Número de fornos	[adimensional]
I – Corrente elétrica	[Ampère]
k – Coeficiente efetivo de distribuição de soluto	[adimensional]
k_0 – Coeficiente efetivo de distribuição de soluto no equilíbrio	[adimensional]
L – Comprimento do Lingote	[m]
ℓ - Distância percorrida pela zona líquida	[m]
v – Velocidade normal do fluido	[m/s]
N – Número de passadas	[adimensional]
R – Resistência elétrica	[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/C_0 - Índice de Segregação do soluto	[adimensional]



ARAÚJO FILHO, P. M. *Purificação e Caracterização de Chumbo (Pb) através dos Processos de Purificação sob Vácuo e Refino por Fusão Zonal para emprego em Sistemas Sensores de Infravermelho*. Guaratinguetá, 1998, 194 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

RESUMO

O presente trabalho aborda metodologia desenvolvida na purificação de chumbo comercial com teor de pureza da ordem de 99,97%, MGM, a nível de alta pureza para uso na confecção de filmes sensores de infravermelho no CTA/IAE/AMR . Na redução do nível de impurezas, o chumbo foi processado em duas etapas de purificação que corresponderam a uma desgaseificação sob ação de vácuo e posterior refino por conjunto de dez ciclos de duas zonas líquidas, Simples Refino Zonal. Após a desgaseificação dos lingotes, foi obtido o perfil de impurezas por análise química. Este estudo revelou a eliminação de grande parte das impurezas. Empregando o método de Simples Refino Zonal, SRZ, para e obter o menor número de impureza nas amostras de chumbo, iniciamos a ultima etapa do processo de purificação. A caracterização do nível de pureza nos lingotes obtidos foi realizada por medidas de dureza sob carga reduzida, análise química, aspectos macro e micrograficos por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura



e energia dispersiva de raios - X. Os resultados obtidos, comprovam a operacionalidade do processo aqui desenvolvido para purificação de chumbo. Assim foi possível purificar chumbo comercial, 99,97%, e atingir nível de pureza nominal da ordem de 99,999% com um número 22 ppm de impurezas.

Palavras chave: purificação; chumbo; fusão sob vácuo; fusão zonal; mge.



ARAÚJO FILHO, P. M. *Purification and Characterization of Lead (Pb) through the Processes of Purification under Vacuum and Refine for Zonal Melting for employment in Sensor of Infraread Systems. Guaratinguetá*, 1998, 194 p Dissertation (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista " Júlio of Mesquita Filho ".

ABSTRACT

The present work proposes a methodology developed for the purification of commercial lead of 99,97% level of purity, MGM. This high purity lead is applied in the manufacture of sensor films of infraread by CTA/IAE/AMR. In order to reduce the impurity level, the lead was processed in two purification stages, which correspond to a vacuum degassing followed by ten cycles of two liquid zones, simple zonal refinement. After the degassing of the ingots, the impurity profile was obtained by chemical analysis, which indicated that a great part of the impurities had been eliminated. The last stage of the purification process was carried out, in order to reduce to a minimum the amount of impurities in the lead samples. In this stage, Simple Zonal Refinement (SRZ) method was employed. Characterization of the purity level of the obtained ingots was carried out by means of microhardness measurements, chemical analysis, macrographic and micrographic for optic microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive of rays - X. The results obtained prove operationalidade of the



methodology proposed to the purification of lead the purification of commercial 99,97% purity lead has been possible, attaining a 99,999% nominal purity and 22 ppm of impurities.

Keywords: purification; lead; vacuum melting ; zonal melting ; mge



1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

A pouco mais de 8.000 anos atrás em plena idade Neolítica o homem conseguiu feitos que iriam transcender sua existência e mudar totalmente seu habitat. Com a descoberta do metal e algum tempo depois o desenvolvimento rudimentar das mais primitivas formas de agricultura o homem aprendeu a domesticar os animais e a transformar, de acordo com sua necessidade, materiais em utensílios doméstico. A evolução foi acentuada a partir do momento em que, por acaso, o homem ao proteger sua fogueira com pedras de minério de cobre ao redor dela, na manhã seguinte, encontrou alguns glóbulos brilhantes de cobre entre as cinzas. Este fato teria ocorrido a quase 4.000 AC provavelmente em primeiro lugar na Mesopotâmia e logo depois no Antigo Egito, sendo considerado um dos marcos fundamentais no mais antigo período da história do homem.¹

Nestes últimos anos, o homem, extraiu, diferenciou, catalogou, manipulou a estrutura cristalina, desenvolveu processos, criou empregos,....., e agora utiliza os metais e suas combinações, ligas, em virtude das propriedades, e combinações de propriedades que cada metal exhibe. Observamos aqui a mesma necessidade de transformação que o homem primitivo apresentava no início, mas por influência do chamado progresso tecnológico, passou-se a exigir cada vez mais



das propriedades dos metais ao ponto de Instituições Governamentais e Particulares somarem esforços na formação de grupos de pesquisadores exclusivamente voltados para os assim designados novos materiais.

Há setenta anos, bastariam provavelmente para a maioria dos metais os dados de limite de resistência, limite elástico, alongamento, estrição, dureza, e peso específico. Os avanços na pesquisa dos metais e das ligas trouxeram como resultado imediato a descoberta de novas utilizações destes e, em consequência, uma longa lista de novos requisitos: resistência à fluência, resistência à fadiga, resistência à corrosão de inúmeros agentes sob condições diversas, comportamento eletro-químico em face de determinadas condições, super fluidez e condutividade, etc.²

Com o surgimento da indústria eletrônica, uma nova lista de requisitos veio a tona, na qual diversas propriedades físicas dos metais são consideradas fundamentais. No entanto, aqui outros metais seriam submetidos a processos notadamente diferentes de forma a obter-se uma microestrutura susceptível ao fim desejado, um exemplo típico são os monocristais crescidos por técnicas de controle de impurezas dopantes e deposição de nanocamadas. Em alguns casos, muitas das propriedades físicas destes metais são afetadas contundentemente pela presença de pequenas concentrações de determinadas impurezas e suas associações na rede cristalina e dependendo da aplicação tecnológica, tais impurezas intersticiais são desejáveis e proporcionam eficiência dos dispositivos eletrônicos desenvolvidos.³



1.2 - Importância dos Materiais Puros

Com o refinamento dos materiais em processos específicos de purificação, surgiu um novo grupo de propriedades intrínsecas que os caracterizava. Direcionando estas propriedades, foram surgindo áreas específicas de aplicação tanto quanto novas indústrias nas áreas de materiais elétricos, eletrônicos, óptico-elétrico, criogênico, nuclear e aeroespacial que neste início de século foram responsáveis por verdadeira revolução tecnológica. Mas, a medida que o refinamento dos materiais foi tornando-se cada vez mais eficiente, dificuldades tecnológicas foram acrescentadas, principalmente no controle das impurezas intersticiais. Estas impurezas, mesmo em pequenas partes por milhão, podem ter efeitos significante sobre as propriedades físicas, tais como condutividade elétrica, condutividade térmica, calor específico, etc., que são sensíveis às modificações na microestrutura. Geralmente elas são segregadas nos contornos de grão, mudando a estabilidade do material por meio de processos de oxidação acelerada que ocorre na fase pura da matriz. Um outro fator no controle das impurezas em materiais puros, obstatentemente, é o desenvolvimento de técnicas de caracterização confiáveis e sensíveis a variações infinitesimais. Um bom exemplo disto, é o emprego de materiais em dispositivos sensores de infravermelho, onde é necessário a tomada das medidas de efeito Hall. Para uso comum, estes materiais devem apresentar uma resistividade elétrica mínima de $20\Omega\text{cm}$ e os materiais para aplicação em dispositivos mais refinados, $40\Omega\text{cm}$. O nível de impurezas neste caso é tão pequeno que a análise química comum não



fornece resultado confiável, deste modo surge a necessidade de se recorrer a outra técnica de caracterização existente ou em último caso descobrir um novo método.⁴

A maioria dos materiais destinados a emprego em dispositivos sensores devem apresentar as seguintes características para início da confecção de liga: ser espectrograficamente puro, apresentar teor de umidade inferior a 1% e disponíveis na forma de pós com granulometria menor que 50 µm. A falta de pureza espectrográfica, prejudica o rendimento dos estágios posteriores de purificação. A umidade também influi na qualidade do material obtido, diminuindo a resistividade final obtida, o que é indesejável. A granulometria fina é de muita importância, uma vez que o hidrogênio, que é o redutor, deve penetrar por difusão para dentro do grão, a fim de reduzir o óxido. Se este grão for muito grande, é dificultada esta difusão e a redução é muito prolongada ou mesmo incompleta.⁴

A redução é feita com hidrogênio segundo o exemplo abaixo:



neste caso o óxido de Germânio é deslocado na reação, produzindo Germânio e moléculas de água.

Mas para se obter estes materiais, muitos processos têm sido desenvolvidos com relevante grau de sucesso, principalmente nos países de primeiro mundo. Entre alguns destes materiais está o chumbo, que nos últimos 40 anos foi tema de muitos artigos publicados descrevendo as suas propriedades físicas⁵⁻¹⁷.

A aquisição destes materiais no exterior, em muitas vezes, é dificultada pelas leis de importação. Isto afeta as instituições brasileiras que pesquisam sua aplicação quanto espectrograficamente puro. Estas dificuldades envolvem variáveis desde questões do ponto de vista fundamentalmente estratégico à cambiais. Uma amostra razoável desta última, custo em gramas por dólar, é ilustrada na Tabela 1.1, onde poderemos ver que o valor do chumbo puro (99,9999%) é muito elevado. Uma vez que em pesquisa tecnológica é necessário confirmar pureza nominal do material comprado, pela instituição de destino, destruindo obviamente 10g de seu conteúdo por análise química normal e adicionando a isso despesas de importação e flutuação do dólar teremos, aumento real estimado de trinta a quarenta vezes o custo por grama ilustrado na Tabela 1.1.¹⁸



Tabela 1.1 - Planilha de custo do chumbo puro.¹⁸

Material Chumbo (Pb)	Pureza (%)	Custo/ grama (US\$/g)	Custo/ grama (R\$/g) *
Monocristal de Chumbo, crescido a velocidade de 15 mm/dia.	99,999%	4.92	6,18
Monocristal de Chumbo, crescido a velocidade de 15 mm/dia.	99,999% ±2	7.07	8,88
Pó de Chumbo (-200 Mesh)	99,0%	0.17	0,21
Pó de Chumbo (-100 +200 Mesh)	99,999%	1.84	2,30
Pó de Chumbo (-200 Mesh)	99,9999%	6.20	7,78

1.3 - Objetivos do Trabalho

Tendo em vista a importância da purificação de materiais e ou sua caracterização para a confecção de dispositivos sensores de infravermelho, o presente trabalho se enquadra 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:

- [1] Desenvolver Método de Purificação do Chumbo Comercial a nível de pureza igual ou superiores a 99,999% .

**Dados obtidos com base na cotação do dólar no paralelo para compra pelo Banco Central no dia 01 de Novembro de 1998: 1US = R\$ 1,255.*



[2] Determinar experimentalmente a influência do processo de Pré-Purificação por Fusão a Vácuo na purificação do Chumbo Comercial.

[3] Determinar experimentalmente a influência do processo de Fusão Zonal na Purificação do Chumbo processado na Fusão a Vácuo.

[4] Determinar a pureza do Chumbo, através de métodos diretos de análise da concentração química das impurezas, medidas de dureza e aspectos macro e micrograficos da superfície dos lingotes.

[5] Verificar a influência da segregação de impurezas do metal solidificado por Fusão a Vácuo, pré-purificação, e Fusão Zonal.

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - Chumbo

2.1.1 - Histórico

O chumbo é um dos metais mais antigos conhecidos pelo homem. O objeto de chumbo mais antigo, que data de 3000 anos A.C, foi encontrado na região dos Dardanelos, no templo de Osíres no local da antiga cidade de Abidos. Os Egípcios, Assírios e Babilônios muito usaram o chumbo como material estrutural e ornamental. Aproximadamente 2000 anos A.C os Chineses confeccionavam sua primeira moeda com o material de chumbo. Na antiga Grécia e Roma, as ligas de bronze tinham concentração de 3 a 30% de Pb.¹⁹

O minério de chumbo, segundo a história, foi confundido com o estanho e encontra-se muitas vezes citado no Antigo Testamento. Sabe-se que os antigos romanos o usavam para fabricar manilhas, bem como alguns de seus compostos na fabricação de cosméticos e de tinta. Uma instalação em Bath, a quase 2.000 anos, encontra-se ainda utilizável.

Na idade média foi usado na construção de telhados das catedrais, soldagem, pintura, fundições, e inclusive começa-se a preparar o chumbo, cerusa, atacando o com solução de vinagre. Foi estudado pelos alquimistas com certeza, que mais tarde o dedicaram a Saturno, por causa de seu

peso e de sua pequena dureza.

No Brasil, as principais ocorrências localizam-se nos estados da Bahia, Paraná e São Paulo.²⁰

2.1.2 - Generalidades

O chumbo é um metal de cor cinzenta, de aplicação industrial ampla, por causa de seu peso específico elevado ($11,37 \text{ g/cm}^3$), ponto de fusão baixo (327°C), elevada ductibilidade, ductibilidade e maleabilidade, resistência à corrosão e à alteração pela ação dos agentes atmosféricos e ainda, pela impermeabilidade em relação às radiações gama e propriedade de acumular energia elétrica. É utilizado, principalmente, para confecção de tubos de cabos elétricos, revestimentos de peças sujeitas à ação de ácido sulfúreo, em placas de baterias elétricas, na indústria nuclear e sob a forma de numerosas ligas usadas em solda e tipos de impressão.

Os principais minerais com alto teor de chumbo são mostrados na Tabela 2.1 . A maior incidência do chumbo se dá na forma de sulfetos, galenas, e a segunda maior na forma de carbonatos, cerussita, tendo ambas consequentemente maior importância no contexto industrial do que as outras.^{20, 21}



Tabela 2.1 - Minerais encontrados no minério de chumbo.^{20, 21}

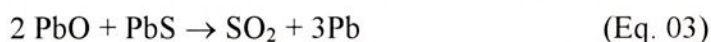
MINÉRIO	FÓRMULA QUÍMICA	PORCENTAGEM DE CHUMBO (Pb)
Galena	PbS	86
Cerussita	PbCO ₃	77
Anglesita	PbSO ₄	68
Boulangerita	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	55
Bournonita	PbCuSbS ₃	42

A ocorrência do chumbo na crosta terrestre é de 15 g/t ou aproximadamente 16 ppm, existem inúmeras jazidas em várias partes do globo, algumas com teor de até 8%. Tratando-se de um elemento calcófilo, é comum a sua associação com sulfetos de cobre, zinco e de ferro. O processo de beneficiamento inclui separação mecânica, sinterização, redução de óxidos e refinamento eletrolítico, entre outros processos. Comercialmente, o metal é encontrado com pureza de ordem de 99,99%. Além dos formatos comuns de chapas, lingotes e barras, o chumbo é colocado no mercado também sob a forma de fios, folhas finas e pós.^{20, 21}

Na obtenção de chumbo, a partir de galena e sulfetos complexos, o minério sofre ustulação em fornos de revérbero, Figura 2.1, onde parte do material é oxidado a sulfato e parte em óxido. Ambos os produtos agem sobre a galena produzindo o chumbo metálico com desprendimento de anidro

sulfuroso, geralmente recuperado e transformado em ácido sulfúrico.

As reações fundamentais ocorridas nas fases de “ustulação” e “sinterização”, são as seguintes:



Da sinterização resulta um aglomerado poroso, contendo 1,5 a 2,0% de enxofre e em condições adequadas para a operação seguinte que é a redução.

Esta se faz em fornos de cuba, onde se introduz o sinterizado, coque e fundente. O coque atua como combustível e redutor. A esta redução pode ser de caráter direto e indireto.

O fundente, contendo material ferroso, desloca o chumbo do sulfeto remanescente ou da escória silicosa, de acordo com as reações.²²



No caso da cerussita, o processo consiste no aquecimento do metal em contato com coque ou carvão vegetal e conseqüente dissociação do carboneto em óxido de chumbo e anidro carbônico. O óxido sofre redução posterior para a obtenção do chumbo metálico. Como subproduto, é freqüente a obtenção de quantidades razoáveis de Au, Ag, Cu, Zn, Sb, Bi, Cd etc.²³

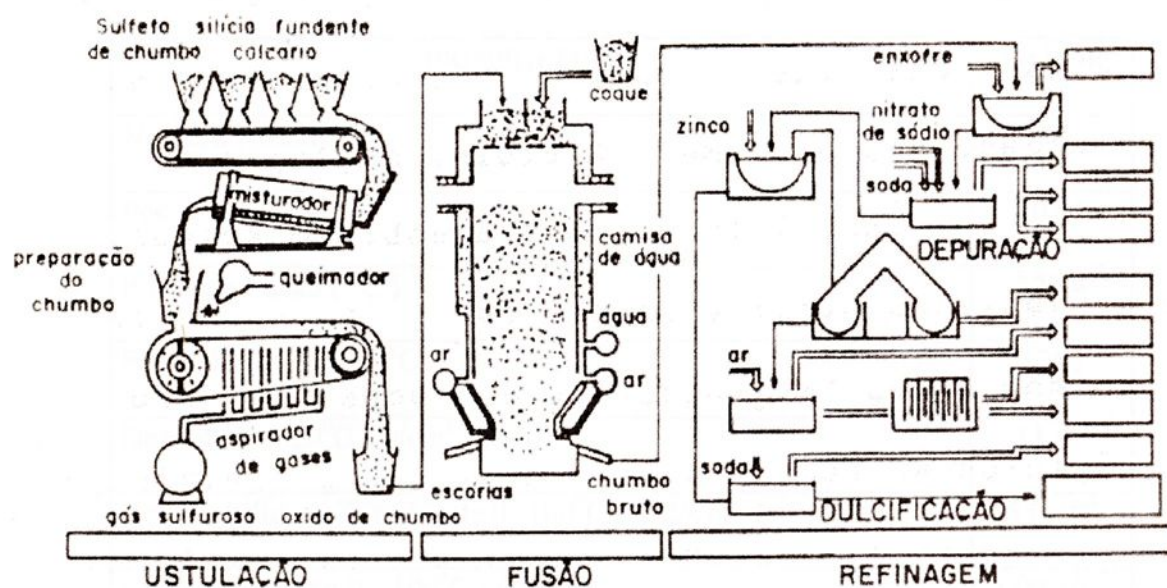


Figura 2.1 - Tratamento do chumbo na indústria metalúrgica ²¹

As principais jazidas estão localizadas na Austrália, E.U.A., México, Canadá, Peru e Rússia, que juntos perfazem mais da metade da produção mundial.

2.1.3 - Propriedades e Aplicação.

Na Tabela 2.2 são apresentadas o quadro das principais propriedades físicas do chumbo.

Tabela 2.2 - Quadro das principais propriedades físicas do chumbo.²¹

PROPRIEDADES	VALOR
Número Atômico	82
Peso Atômico	207,2
Ponto de Fusão (°C)	327,4
Ponto de Ebulição (°C)	1750
Densidade a 20 ⁰ C (g/cm ³)	11,68
Condutibilidade Térmica de 0 -100 ⁰ C (Cal/s cm K)	5,0.10 ⁴
Calor Específico 0 - 100 ⁰ C (Cal/g K)	3,09.10 ⁻²
Resistividade a 20 ⁰ C (μ Ω m)	20,6 x 10 ⁻²
Coefficiente de Expansão Linear 0-100 ⁰ C (°C ⁻¹)	2,9.10 ⁻⁵
Calor Latente de Fusão (Cal/g)	5,86
Calor Latente de Vaporização (Cal/g)	203
Susceptibilidade Magnética (C.G.S)	1,2.10 ⁻⁵
Dureza Brinell	4,2
Estrutura Cristalina	C.F.C.
Aumento de Volume de 20 ⁰ ao Ponto de Fusão	6,1%
Retração Linear na Solidificação	1 a 2,5%
Alongamento	31%

A principal aplicação do chumbo é na manufatura de baterias elétricas, representando cerca de 2/3 do consumo anual dos E.U.A. Este tipo de utilização vem se ampliando, tanto em sistemas de emergência (como fonte de

energia para hospitais, grandes computadores e redes de comunicações), como no setor de transportes, onde além da aplicação convencional das baterias elétricas (ignição inicial), tem-se o uso crescente de baterias de tração em veículos movidos a energia elétrica.²¹

O segundo maior uso do chumbo é como aditivo ante - detonante em gasolina, e é também adicionada para aumentar a “octanagem” deste combustível. Esta aplicação está diminuindo, devido aos crescentes problemas de poluição ambiental, especialmente nos países industrializados.²⁰

Devido à sua eficiência como proteção à radiação Gama e Raios-X, o chumbo é largamente usado na confecção de embalagens de materiais radioativos e fotosensíveis.

O chumbo encontra uma variedade de aplicações na indústria química, particularmente por suas propriedades anti - corrosivas. No setor eletro - óptico, cerca de 75% das aplicações em vidros e cerâmicos diz respeito à produção de tubos de televisão coloridos, consumindo por volta de 30.000 toneladas anuais.^{21, 23}

As principais aplicações do chumbo na indústria estão organizadas no fluxograma da Figura 2.2 logo abaixo.



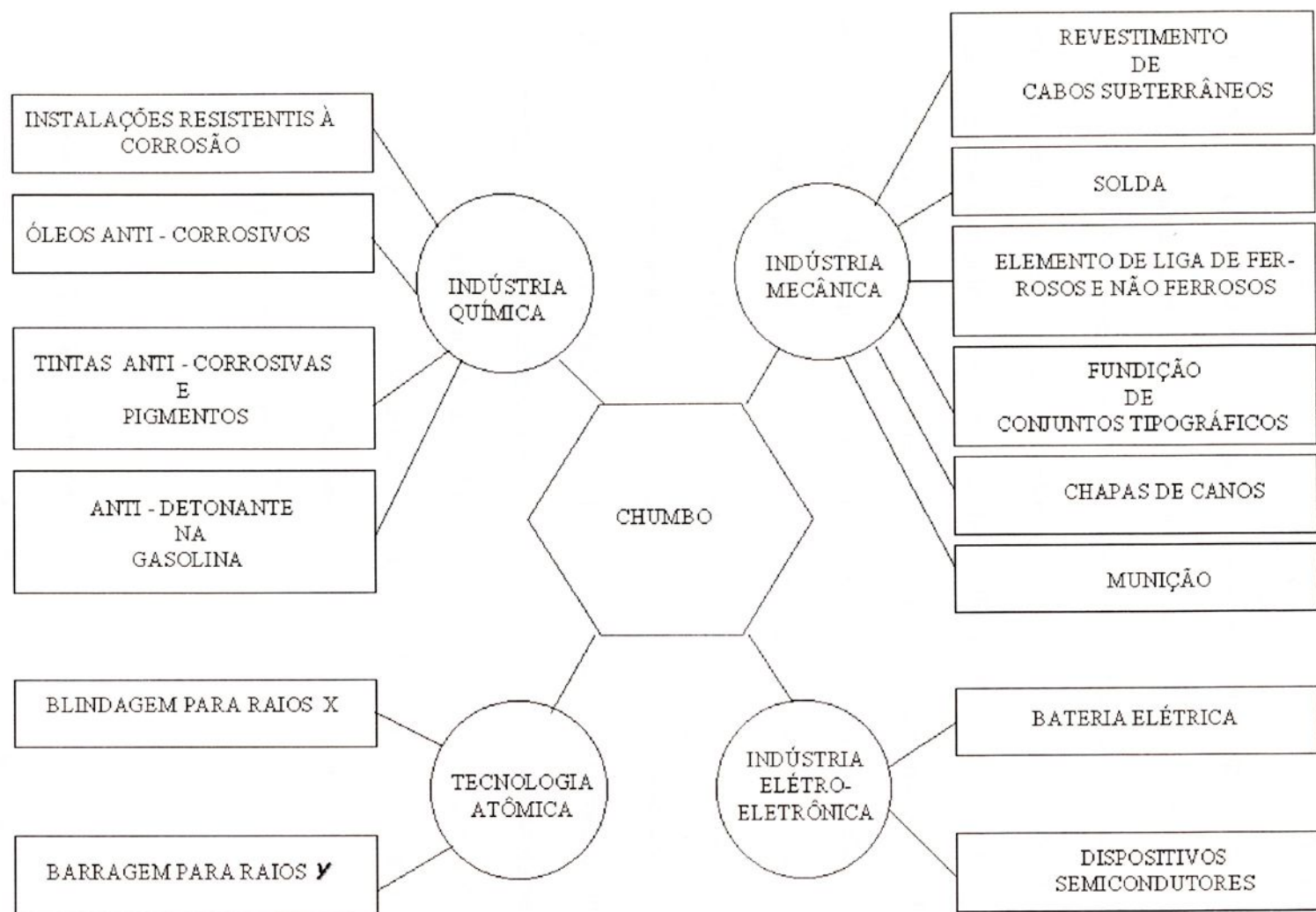


Figura 2.2 - Principais aplicações do chumbo na indústria. 24

No caso específico de aplicações em opto-eletrônica, compostos de chumbo são empregados na produção de lasers usados em espectroscopia de ultra-alta resolução e no monitoramento de poluição ambiental, e na fabricação de detetores de radiação térmica, operando na região do espectro infravermelho. Os compostos de chumbo empregados para este fim são PbS, PbSe e PbTe, sendo que o maior sucesso tem sido obtido em estruturas de $\text{PbTe} / \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, tanto no caso de lasers como no de fotodetetores. Em particular os monocristais de PbTe e SnTe, formadores do composto pseudo binário de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, estão sendo largamente utilizados para a manufatura e teste de sensores na Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR-CTA) e no Laboratório Associados de Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS-INPE), devido a possibilidade de controle da largura de banda de energia proibida com a adição controlada de estanho (Sn). Esta adição, possibilita o estreitamento da largura de banda aproximando a banda de valência da banda de condução do elemento matriz dando assim origem a outro material. Isto tornar possível a que este material exiba excelentes condições de trabalho na região do espectro infravermelho termal, 8 μm a 14 μm .^{21, 25}

2.2 - 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 podemos dividir os métodos de purificação de materiais em dois grandes



grupos, que segue abaixo:

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 ions, extração oxidação e redução seletivas 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, redestilação, cristalização por fase gasosa, difusão térmica e recozimento em alto vácuo.

Embora hoje exista uma diversidade de processos que visam o beneficiamento dos materiais, devidamente registrados na literatura, muitos destes foram baseados somente na especulação laboratorial, como é o caso da purificação do minério de chumbo que falaremos logo a seguir.

2.2.1 - Processo de Refino do Chumbo a Grau Metalúrgico (MGM), abordagem histórica

Hoje em dia a indústria metalúrgica de chumbo dispõe de inúmeros processos de refino, que surgiram para atender às crescentes exigências da tecnologia. Esta evolução permitiu que produzíssemos o metal, em padrões de pureza que não eram conhecidos. Embora arbitrária, seguimos a evolução de



refino de chumbo destinguida marcadamente pelos seguintes períodos:²⁶

I - da antigüidade a 1833 (Pattinson)

II - de 1833 (Pattinson) a 1852 (Parkes)

III - de 1852 (Parkes) a 1902 (Betts)

IV - de 1902 (Betts) a Kroll (1922)

V - de Kroll (1922) á atualidade

Na Antigüidade o homem aprendeu a purificar a prata contida no chumbo, copelando-a, muito embora não se possa rigorosamente classificar como processo de refino de chumbo. Mas a eliminação das impurezas, arsênico, antimônio e estanho, que aumentam apreciavelmente a dureza do chumbo pela oxidação constitui um processo de redução no processo de copelação.²⁶

Após o acúmulo desta arte, desenvolvida em Pais de Galles, no Hartz e na Silésia, os três maiores núcleos de pesquisa, surgiu a moderna metalurgia de metais não-ferrosos. Isso tornou crescente a produção de chumbo para manufaturas permitindo a descoberta do processo Pattinson.²⁶

Hugh Lee Pattinson em 1833 através de exaustiva experiência obteve a separação de cristais de chumbo, praticamente isento de prata. Essa descoberta de fundamental importância prática e teórica veio a marcar realmente uma nova época no refino do chumbo.²⁶

O processo a “Pattinsonização” como até há pouco era chamado, baseava-se no seguinte: quando se deixa resfriar lentamente um banho de chumbo argenteiro, os cristais que começam a ser obtidos no início da solidificação



contêm muito menos prata que o chumbo inicial, e o líquido residual á medida que prossegue o resfriamento, apresenta, concentração bem maior que a inicial; nessas condições, se retiram do recipiente os cristais á medida que se formam e se adiciona ao restante uma nova carga de chumbo argentífero, pela reiteração da operação. Consegue-se finalmente obter um chumbo de baixo teor em prata, de um lado, e de outro, um chumbo de elevado teor (até . 2,4%) a ser ulteriormente copelado.²⁶

A partir de 1852, o processo Parkes de desargentação constituiu um novo avanço no progresso da metalurgia do refino de chumbo. Como o processo Pattinson, o processo Parkes resultou tão somente de elaborada observação: nenhuma base teórica existira para orientar as experiências feitas e que conduziram a resultados realmente notáveis, tanto em seu significado científico como no ponto de vista prático e econômico. O processo Parkes veio tornar obsoleto o processo Pattinson, uma vez que permitia a eliminação da prata, do ouro e do cobre contidos no chumbo. A utilização deste novo processo, permitiu a obtenção de chumbo refinado contendo cerca de 0.015% de impurezas o que constituiu um notável progresso.²⁶

Com o desenvolvimento de novas técnicas de refino eletrolítico, muitas indústrias tentaram produzir chumbo. No entanto, nenhum progresso substancial foi registrado até 1900.²⁶

Depois de diversas tentativas de tornar possível o refino eletrolítico do chumbo, em 1902 a Betts, no Canadá, por experimentação chega a conclusão de que o eletrólito conveniente para sustentar a dissolução era o fluor-



silicato de chumbo em certa faixa de concentração com ácido fluor-silícico. Em pouco mais de vinte anos da descoberta de Betts, Trail transforma-se na maior usina de chumbo do mundo produzindo mais de 200.000 t de chumbo refinado de excepcional pureza, 99,99%. Pela primeira vez uma empresa assegurava o padrão de qualidade fornecendo meios para produção do chumbo refinado a MGM (material de grau metalúrgico) mas a presença de algumas impurezas tais como o bismuto, cobre e ferro em níveis elevados sustentaram pesquisas para a remoção destas impurezas por outros processos.²⁶

A descoberta de Kroll em 1922, do processo de eliminação do bismuto pela adição de cálcio e de magnésio ao chumbo previamente isento das demais impurezas pelos outros processos de refino piro-metalúrgicos foi só mais um dos tantos outros processos que sucederam-se na indústria metalúrgica, embora alguns não tenham nunca sido utilizados, faremos citação dos principais processos: Hulst (1921), Harris (1928), Williams (1933), Apiaí (1940 à 1942), Betterton (1945), Ber-Schoroeder e Cowan (1946) e Hanak, Jollivet (1947).²⁶

Embora a desgaseificação de metais sob vácuo em fornos na indústria fosse um processo utilizado há décadas, com referências anteriores a 1886 e sua utilização comercial maciça anterior a 1950 na siderurgia do aço, somente em meados de 1949 foi desenvolvido o primeiro processo de refino de chumbo a utilizar vácuo, processo Isabell. Este processo de refino, usa o chumbo desargenteado Parkers, a baixa temperatura (entre 480 e 550°C) em panela de ferro fundido, retirando, sob ação de vácuo a uma pressão de um milímetro de



mercúrio, quase que toda a totalidade de zinco em solução, recuperando-o sob forma metálica sólida.^{26, 27}

Nos modernos processos de desgaseificação sob vácuo, os cristais dos materiais são colocados a uma temperatura intermediária entre o ponto de fusão e ebulição para a remoção por volatilização das impurezas. No entanto esta remoção é gradativamente menor para certas quantidades de cristais de chumbo, estanho, arsênico, bismuto e cobre a pressão de 1 mili Torr e tempo de exposição acima de 80 minutos do que aquele que ocorre na desgaseificação normal.²⁸

No item seguinte abordaremos alguns aspectos de interesse sobre a tecnologia que utiliza o vácuo como ferramenta no processo de desgaseificação de materiais.

2.2.2 - Tecnologia de Vácuo

2.2.2.1 - Aspectos Gerais

O termo vácuo é geralmente usado para denotar uma porção do espaço em que a pressão é significativamente menor do que 760 Torr ($100\text{Pa}=1\text{mbar} = 0,76\text{Torr}$). A definição que é adotada pelo Instituto Britânico de Medidas, segue abaixo:²⁹

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 calculadas 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.²⁹

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, pode-se evacuar o espaço (vácuo) com outras espécies de gases em que esta situação for desejada para o experimento. Em laboratórios típicos, foram usados como auxílio na investigação de descargas elétricas através de gases a baixa pressão, 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.³⁰

O uso da tecnologia de vácuo tem crescido especialmente na tecnologia dos novos materiais. O Urânio puro, Tório e Zircônio são produzidos por métodos de processamento sob vácuo para uso em reatores atômicos. Fornos a vácuo são também usados para o processamento do Titânio, Tântalo, Molibdênio e ligas de Aços especiais para aviões e partes de turbinas. A indústria eletrônica depende do uso da alta pureza alcançada por processos de crescimento de materiais tratados a vácuo, como no caso do Germânio e Silício, Arseneto de



Gálio e Iodeto de Chumbo.^{30, 31}

Hoje, o alto vácuo tornou-se 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. Assim, o presente uso de vácuo em pesquisa são cada vez mais numerosos e variados.

2.2.2.2 - Separação por Destilação a Vácuo

A tecnologia de vácuo vem sendo abordada com interesse crescente na Metalurgia, porque muitos processos metalúrgicos 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.^{30, 32}

A presença de uma atmosfera normal impede a passagem de moléculas para a vizinhança aquecida havendo condensação, portanto à medida de aproximadamente 10^{-5} cm (760 Torr) de pressão são notadas muitas colisões de espalhamento em trânsito. Portanto reduzindo-se a pressão, aumenta-se a velocidade de destilação. Além do mais, o calor latente de evaporação em pressão atmosférica supera a 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.³²



As principais impurezas encontradas nos lingotes de chumbo comercial (MGM) são mostradas na Tabela 2.3, com seus respectivos pontos de fusão e ebulição, observe que alguns metais que tem ponto de ebulição mais baixo devem ser superaquecidos para vaporizá-los.³³⁻³⁵

Tabela 2.3 – Principais impurezas encontradas no chumbo comercial (MGM) e seus respectivos pontos de fusão (PF) e ponto de ebulição (PE) a pressão de aproximadamente 1 Torr.^{33,34,35}

Metal	Símbolo	Observação³³	PF(°C)^{33,35}	PE(°C)^{34,35}
Zinco	Zn	Evaporação rapidamente a 623 °C	419,5	906
Magnésio	Mg	Evaporação rapidamente a 712 °C	651,0	1107
Bismuto	Bi	Evaporação rapidamente a 913 °C	271,3	1420
Antimônio	Sb	Evaporação rapidamente a 973 °C	630,5	1380
Chumbo	Pb	Evaporação rapidamente a 1000 °C	327,4	1725
Estanho	Sn	Evaporação rapidamente a 1148 °C	231,9	2270
Prata	Ag	Evaporação rapidamente a 1319 °C	960,5	2210
Alumínio	Al	Evaporação rapidamente a 1461 °C	660,0	2450
Cobre	Cu	Evaporação rapidamente a 1542 °C	1083,0	2595
Ferro	Fe	Evaporação rapidamente a 1694 °C	1540,0	3000
Níquel	Ni	Evaporação rapidamente a 1717 °C	1455,0	2730

2.2.2.3 - Condutância no Vácuo

2.2.2.3.1 - Conceito de Condutância³⁶

A Condutância Φ é definida pela relação da velocidade do fluxo de gás através de uma abertura ou canal sob diferenças de pressão. Esta é algumas vezes análoga a condutância elétrica em que algumas resistências são adicionadas ao sistema que está sendo medido.

A definição usada é como segue:

$$\Phi = \frac{[\text{Fluxo de gás das moléculas em unidade de PV por segundo}]}{[\text{Diferença de pressão através de uma abertura ou canal}]} \quad (\text{Eq. 06})$$

A unidade de PV é dada em Torr *litros* ou micro *litros* ($1 \mu = 10^{-3}$ Torr). A 25°C , 1μ *litro* contém 3.24×10^{16} moléculas ou 1 Torr *litro* contém 3.24×10^{19} moléculas.

Assim, se (dV_1 / dT_1) é o volume por segundo (medido em uma pressão P_1) atravessando uma abertura ou canal, através do qual a diferença de pressão $P_1 - P_2$ exista, logo

$$\Phi = [P_1 (dV_1 / dT_1) / (P_1 - P_2)] \quad (\text{Eq. 07})$$

Para um gás perfeito,

$$P_1 (dV_1 / dT_1) = n (dV_1 / dT_1) K T \quad (\text{Eq. 08})$$

$$e \quad P_1 - P_2 = (n_1 - n_2) K T \quad (\text{Eq. 09})$$

onde “n” é o número de moléculas por centímetro cúbico, “K” é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta.

Então,

$$\Phi = [n_1 (dV_1 / dT_1) / (n_1 - n_2)] \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\Phi = \frac{[\text{Fluxo de moléculas por segundo}]}{[\text{Diferença na densidade molecular}]}$$

e sua dimensão $[L]^3 [T]^{-1}$, i.e. volume por unidade de tempo.

2.2.2.3.2 - Efeito da pressão no regime de fluxo e condutância

Três regimes de fluxo de gás podem ser distinguidos. A alta pressão quando λ (o livre caminho médio) for muito menor do que **d** (a dimensão típica de um vaso), há um Fluxo Poessuille, o qual é dominado por viscosidade, e também, por colisões inter - moleculares. Um outro extremo ($\lambda \gg d$) que é chamado de Fluxo das moléculas livres, no qual as colisões das moléculas de gás com a paredes da câmara ou tubos são dominantes. O caso intermediário é chamado de Fluxo de Transmissão, onde outros mecanismos são operados.³⁶

O Fluxo molecular Φ , será importante tomar conhecimento pois ele pode ser independente da pressão e dependente da geometria, do peso molecular e da temperatura do gás.³⁶

2.2.2.3.3 - A Condutância de uma abertura

Considere o caso do fluxo molecular através de uma abertura de área A no diafragma de área grande comparada com A , separando dois vasos na mesma temperatura em que a densidade das moléculas são η_1 e η_2 moléculas por centímetro cúbico, cm^3 , respectivamente, e a velocidade média (sendo determinada pela temperatura) tendo um valor comum $\bar{c}$ centímetros por segundo, cm/s .³⁶

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} f(c) \cdot c \cdot dc \quad (\text{Eq. 11})$$

onde $f(c) = (4/\pi^{1/2}) \cdot (m/2kT)^{3/2} c^2 e^{-m/2kT}$

é a distribuição de Maxwellian de velocidades e:

m = massa das moléculas

T = temperatura absoluta

c = velocidade

K = constante de Boltzmann, 1.38×10^{-16} erg.

É fácil ver que,

$$\bar{c} = (8 kT / \pi m)^{1/2} \quad (\text{Eq. 12})$$



O número de moléculas que alcança a abertura dos dois flancos e passa através deste são:

$A \eta_1 \bar{c} / 4$ e $A \eta_2 \bar{c} / 4$ respectivamente, portanto a equação 10, torna-se:

$$\Phi = A/4 \bar{c} (\eta_1 - \eta_2 / \eta_1 - \eta_2)$$

$$\Phi = A/4 \bar{c} \quad (\text{Eq. 13})$$

Note que Φ é diretamente proporcional a área e independente da forma. A validade desta fórmula depende da condição em que a abertura da borda seja infinitamente fina, do contrário algumas destas moléculas que alcançam a borda da abertura fracassaram na passagem através desta, a magnitude deste fracasso depende da razão de espessura da borda da parede para estas dimensões lineares.

Usando a equação 12 temos que o fluxo Φ é proporcional a :

$$\Phi \propto (T/m)^{1/2} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde m é a massa de uma molécula.



2.2.2.3.4 - Condutância de um canal

O fluxo de moléculas ao longo de um canal pode ser dado como,

$$\Phi = 4/3 \bar{c} l / \int_0^l (H / A^2) dx \quad (\text{Eq. 15})$$

onde “**H**” é o perímetro, “**A**” a área transversal em algum ponto “**x**”, e “**l**” é o comprimento total.³⁶

Para um caso particular (e comum) de um tubo longo de raio *a* constante, a equação 15 torna-se, se “*a*” e “*l*” estiverem dadas em centímetros,

$$\Phi = \frac{2}{3} (\pi a^3 \bar{c} / l) \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\Phi = 30,48 (a^3 / l) (T / M)^{1/2} \text{ litros por segundo}$$

em que “**T**” é a temperatura absoluta e “**M**” é o peso molecular.

A equação 16 mostra a condutância ao longo de um tubo, e ignora o fato que, mesmo se o tubo for infinitamente curto (i. e. apenas na abertura), este deve ter um a condutância de $\frac{1}{4} (\pi a^3 \bar{c})$ (vide a equação 13).

Considerando-se que recíprocas condutâncias são adicionadas a este, pode ser demonstrado que a condutância total é aproximadamente obtida por adição ao

comprimento $8a / 3$ para o comprimento geométrico l de um tubo. Assim para tubos curtos (comparados com l), a equação 13 sobrestima a condutância perdendo seu valor empírico.

2.2.3 - 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 na designação de métodos específicos de purificação profunda. Portanto nesta linha, podemos classificar os metais em três grandes grupos a serem mostrados na Tabela 2.4.



Tabela 2.4 - Grupo de materiais classificados quanto ao ponto de fusão e método de purificação a grau eletrônico.³⁷

Materiais	Método de Purificação
1^o Grupo - Chumbo, Telúrio, Estanho, Zinco, Gálio, Índio, Antimônio, Tálho, Cádmio, Metais alcalinos, etc.	São purificados pelo refino dos seus compostos de partida (óxidos, hidretos, haletos voláteis)usando recristalização, extração, redistribuirão 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 ions. 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.

Tendo em vista a grande importância do processo de refino por fusão zonal, pois como pode ser notado na Tabela 2.4 sempre a etapa final de purificação é o refino zonal, abordaremos logo a seguir sua metodologia para o refinamento de metais ferrosos.

2.2.3.1 - Processo de purificação por Fusão Zonal

2.2.3.1.1 - Considerações Gerais

O processo de fusão zonal foi descoberto não somente uma mais sim duas vezes por W.G. Pfann. Na primeira, 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. Com 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 nós hoje conhecemos por fusão zonal.³⁸

Com o surgimento do primeiro transistor, 1947, Bill 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 sua dificuldade ao Pfann. Uma vez revelado a dificuldade e a idéia de trabalhar com cristalização fracionada, isto levou Pfann a idealizar a fusão zonal, construindo o equipamento e obtendo imediato sucesso no refino de germânio, utilizando como soluto o antimônio radioativo.^{24, 38, 39}

Uma vez controlado 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.^{38, 39}

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 os quais 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. Mas antes de abordar a técnica de refino por fusão zonal, iniciaremos um breve comentário sobre o refino por meio da solidificação normal para fornecer suporte teórico de futuras discussões e mesmo porque alguns fatores controláveis, que podem ser modificados de alguma maneira, e não-controláveis, inerentes ao sistema cadinho-material que está sendo solidificado, são semelhantes em ambas as técnicas, a saber:^{25, 38}



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...

2.2.3.1.2 Refino através da 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 assim como pode ser observado na Figura 2.3 . A alteração microestrutural e composição do material ao longo da amostra depende dos parâmetros a seguir:⁴⁰

- velocidade de processamento;
- gradiente térmico na interface sólido/líquido;
- composição inicial;



- e de uma constante característica da liga, definida como coeficiente de distribuição do soluto (k).

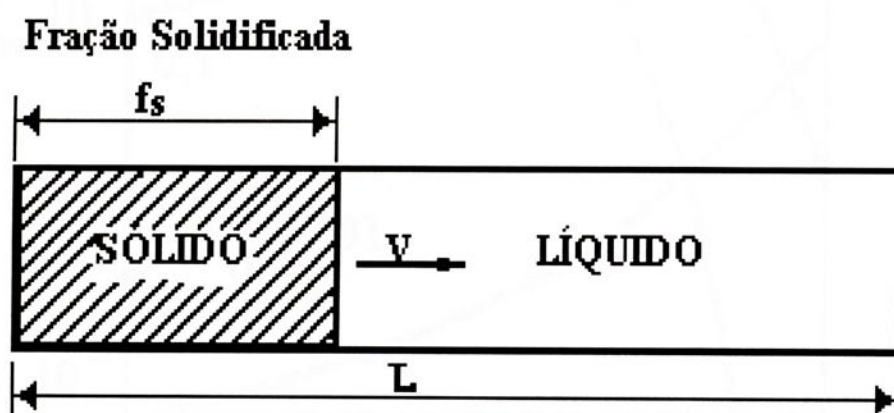
O coeficiente de distribuição do soluto (k) é uma função da relação entre solubilidade de soluto no sólido e no líquido. Para a condição de mistura total de soluto no líquido, após o processo de solidificação normal, a composição ao longo da amostra é dada pela equação de Scheil, onde C_0 é a composição inicial da amostra, f_s é a fração solidificada, X é a posição a partir da extremidade do lingote e L o comprimento da lingote:^{38, 39, 40, 41}

$$f_s = \frac{X}{L}, \quad e \quad (\text{Eq. 17})$$

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1}. \quad (\text{Eq. 18})$$

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 descritas 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.



(v) - velocidade de crescimento

Figura 2.3 - Diagrama esquemático de um processo de solidificação normal.⁴⁰

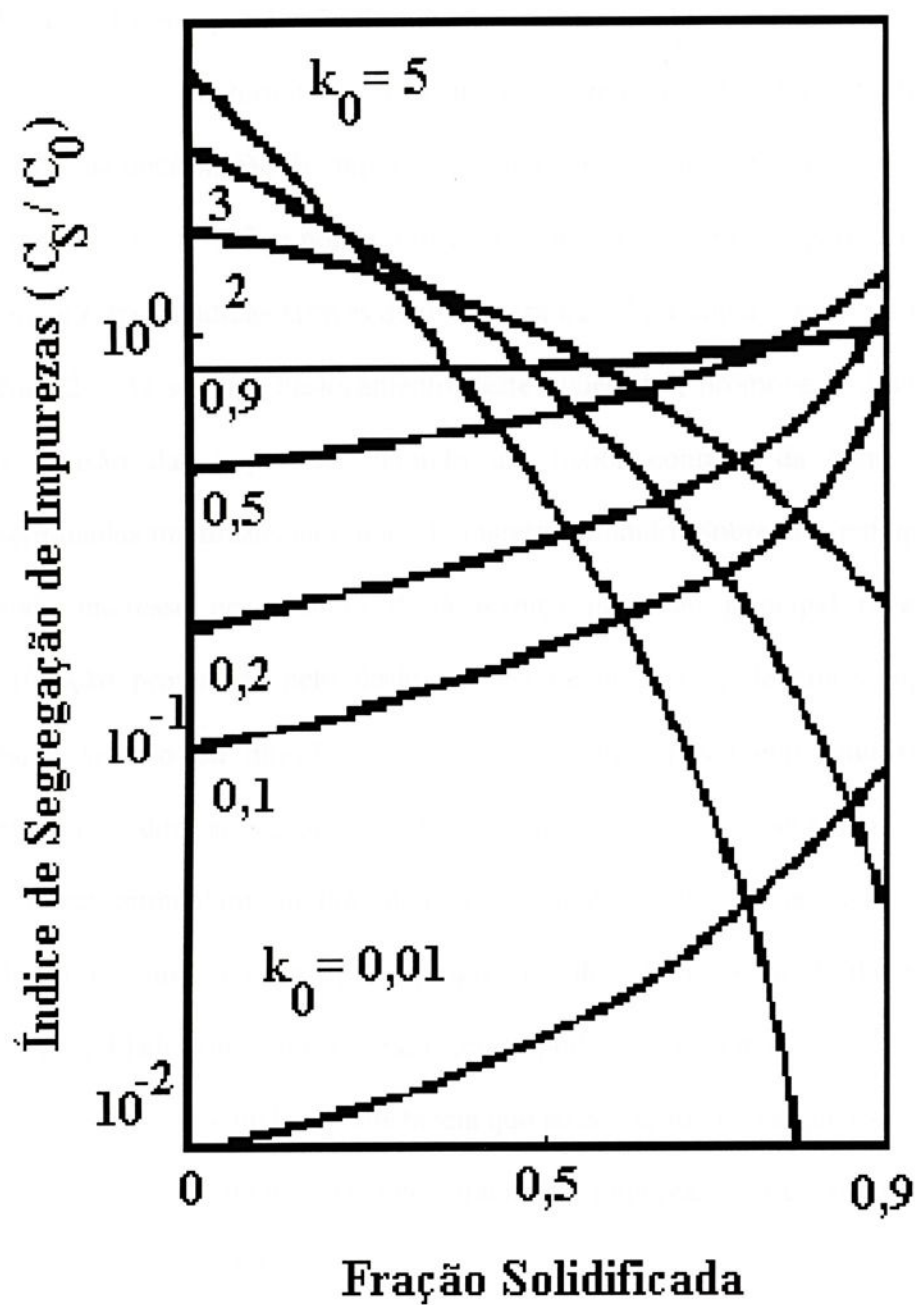


Figura 2.4 - Curvas de redistribuição de soluto no processo de solidificação normal com mistura total na fase líquida.³⁹

2.2.3.1.3 - Refino por Fusão Zonal

O termo, fusão zonal, compreende uma família de métodos para controle da distribuição de impurezas solúveis ou solutos nos materiais orgânicos ou inorgânicos. O refino por esta técnica, consiste em passar vagarosamente uma ou mais zonas fundidas através de uma barra de sólido impuro, como mostrado na 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 pois seu principal objetivo é a purificação provocada pelo deslocamento de uma série de zonas líquidas no mesmo sentido ou direção oposta às zonas de aquecimento, induzidas 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:^{37, 39, 43}

- 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; e
- fabricação de junções semicondutoras.

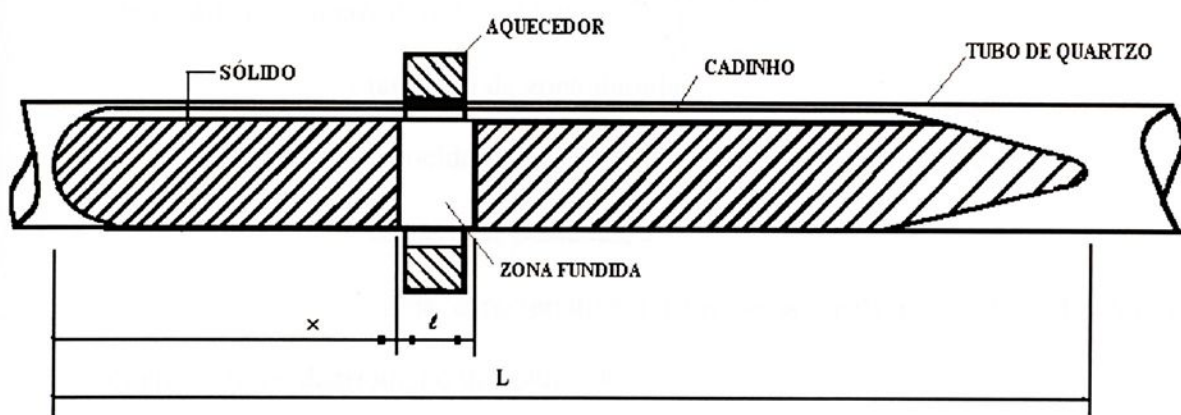


Figura 2.5 - Esquema da técnica de fusão zonal, utilizando um aquecedor

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:^{21, 37, 39, 40, 43}

- 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.

A eficiência do processo de purificação por fusão zonal depende

de parâmetros operacionais, tais como:^{38, 39, 40, 41, 43}

- tamanho da zona líquida;
- velocidade de avanço da interface sólido/líquido;
- número de passadas; e
- uma característica intrínseca ao material, conhecido como

coeficiente de distribuição do soluto " k ".

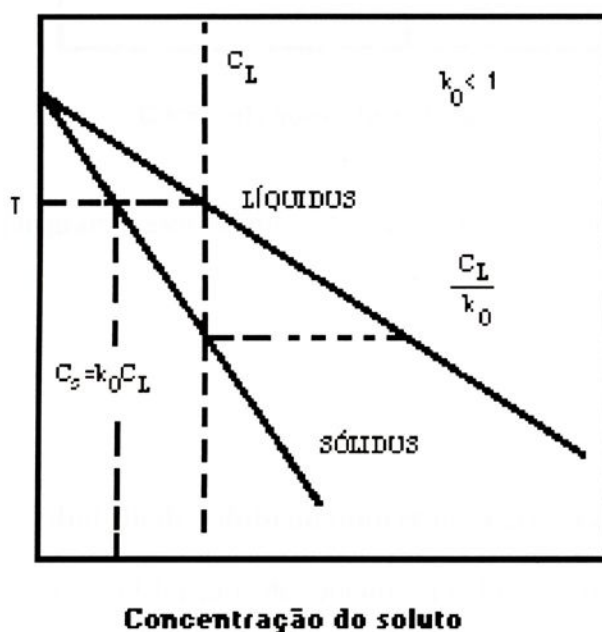


Figura 2.6 - Diagramas esquemáticos do coeficiente de distribuição de soluto,

$k_0 < 1$.^{24, 37, 39}

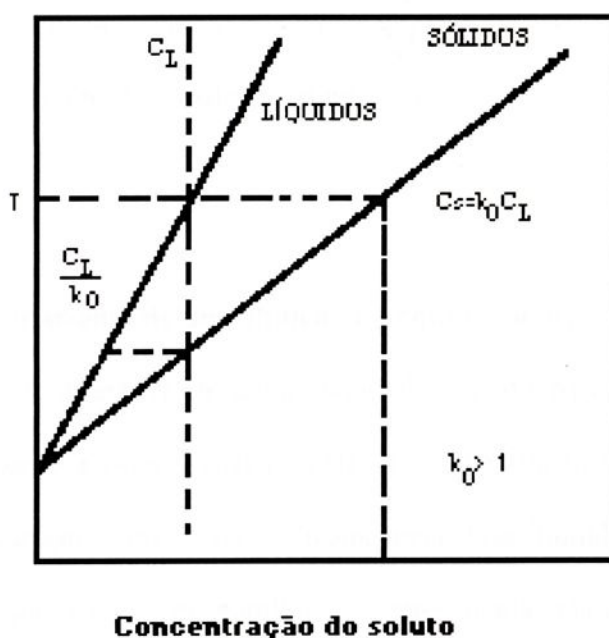


Figura 2.7 - Diagrama esquemático do coeficiente de distribuição de soluto, $k_0 > 1$.^{24, 37, 39}

2.2.3.1.3.1 - Distribuição de soluto ou índices de segregação

A distribuição de soluto, ao longo de vasta literatura, é identificada como índice de segregação, ou ainda, coeficiente de segregação. A existência do fenômeno de segregação é conhecida desde Pafann na década de 30 e conduz à dois importantes coeficientes do processo de fusão.

A segregação ocorre quando existe uma diferença de solubilidade de impurezas provenientes do material a ser processado ou adicionados propositamente 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.

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

2.2.3.1.3.1.1 - Coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0

A diferença de composição do líquido para o sólido pode ser definido como sendo a razão existente entre a concentração de soluto na sólida, C_s , e a concentração percentual indicada pela fase líquida, C_L , na mesma temperatura e que estão em equilíbrio, representada matematicamente pela expressão, abaixo:^{21, 24, 39, 40, 41, 42, 43}

$$k_{0\ T} = \frac{C_s}{C_L} \quad (\text{Eq. 19})$$

onde k_0 é o coeficiente de distribuição no equilíbrio.

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. O primeiro sólido a aparecer será o cristal rico em solvente contendo concentração C_s do soluto em solução sólida, onde C_s é dada pela interseção da temperatura horizontal com a curva inferior, ou solidus. No lado líquido da interface sólido - líquido, a camada formada recentemente, é homogeneizada com a massa líquida remanescente; e 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 tendem para baixo, e k_0 é menor do que a unidade o que implica em redução do ponto de fusão do solvente, é ilustrado na Figura 2.7.^{39, 40, 41, 42, 43}

No entanto, o coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0 , pode ser aplicado somente em condições específicas de processo tais como:^{39, 40, 42, 43}

- na presença de gradiente de temperaturas, na interface sólido/líquido, onde aqui tem valores bem insignificativos;
- e quando a taxa de solidificação muito pequena.

Estes dois fatores permitem a eliminação dos gradientes de concentração de impurezas, pelo processo de difusão. Porém, para descrição dos processos de purificação, k_0 não fornece muitas informações, uma vez que estamos interessados em todo o volume e não somente na interface. A partir destas informações, devemos definir um novo coeficiente de distribuição de soluto que represente as condições mais frequentes no processo de fusão zonal, tais como:^{39, 43}

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

2.2.3.1.3.1.2 - 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. Esta elevada velocidade de avanço da interface produz reduções substanciais no índice de microsegregação. A causa

destas reduções depende dos seguintes fatores:^{37, 39}

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

A concentração do soluto nessa camada, maior do que a do líquido, determina a sua concentração no sólido. Sob essas condições, a relação entre a concentração do soluto no sólido, C_S , e a no líquido, C_L , pode ser definida pelo coeficiente efetivo de distribuição k , igual à razão C_S/C_L , Figura 2.8a.

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 é observado que $C_L(0)$ decresce até que o estado de equilíbrio seja encontrado pelo líquido.



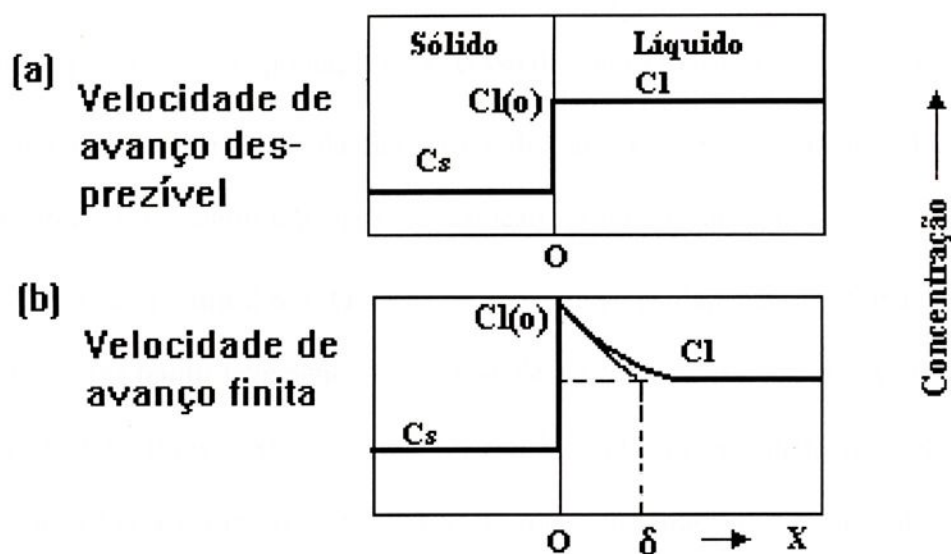


Figura 2.8 - Concentração do soluto próxima à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço. ^{21, 39, 43}

a) Velocidade de avanço desprezível.

b) Velocidade de avanço finita.

Burton et al ³⁷ mostraram que, se não há fluxo do soluto no líquido, e 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. ^{37, 39}

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, Prim e Slichter 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:³⁹

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

(Eq. 20)

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.

As condições de contorno aplicadas podem ser melhor compreendidas na Figura 2.7, mencionadas como:

$$C = C_L(0) \text{ para } x = 0 \quad (2.10.a); \text{ e}$$

$$C = C_L \quad \text{para } x = \delta \quad (2.10.b).$$

A interface está situada em $x = 0$ e a direção positiva de x estende-se no líquido.

A condição (2.8.b) significa que, nas proximidades da distância δ , a concentração no líquido, devido ao fluxo do soluto, é uniformemente igual a C_L . A camada da espessura δ na interface é geralmente referida como a camada de difusão. Na camada de difusão tem-se que:

$$V_x = f, \quad \text{isto é,} \quad n = 0.$$

Destas condições de contorno e da expressão para a conservação do soluto na interface, tem-se:

$$fC_L(0)(1 - k_0) + D \frac{dC_L(0)}{dx} = 0 \quad (\text{Eq. 21})$$

Da equação 20, muito similar à equação de fluxo de calor, Burton obteve a seguinte equação para o coeficiente efetivo de distribuição k :



$$k = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) e^{-f \frac{\delta}{D}}} \quad (\text{Eq. 22})$$

Observe que , quando $-f \frac{\delta}{D} \gg 1$ e se sugerirmos que a composição do líquido permanecer C_0 , para o caso em que não exista convecção, o valor de k aproxima-se da unidade. No entanto, se $-f \frac{\delta}{D} \ll 1$, podemos esperar uma maior homogeneização da mistura, o valor de k aproxima de k_0 .^{37, 47.}

48, 49

2.2.3.1.3.2 - 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 estes 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.

Para metais com ponto de fusão abaixo de 600°C , utiliza-se resistores e 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.²⁴

Em metais com ponto de fusão maior que 1500°C utilizam-se de fontes de aquecimento com feixe eletrônico (“electron beam zone melting”). Para se utilizar o feixe eletrônico é necessário de trabalhar-se sob vácuo (10^{-4} mm Hg = $1,33 \cdot 10^{-2}$ N.m⁻²), o que aumenta a eficiência de purificação pelo arraste de impurezas voláteis. Em linhas gerais, quanto maior o ponto de fusão do material maior é o custo do equipamento e mais difícil é a sua purificação. Isso fica claro ao se observar a Tabela 2.5 e 2.6.^{24, 37, 39}



Tabela 2.5 - Fontes de aquecimento usadas na fusão zonal de metais²⁴

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

- Observação: A pureza nominal é definida da Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Pureza nominal e quantidade máxima de impurezas aceitáveis²⁴

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

2.2.3.1.3.3 - 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 os seguintes processos:^{24, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43}

- horizontal com cadinho;
- vertical sem cadinho (zona flutuante).

A atmosfera pode ser controlada, no processo executado com cadinho na horizontal, por imersão de uma linha de gás inerte succionada por um sistema de vácuo, Figura 2.9, para possibilitar não só eliminação de contaminação em processos anteriores de pré-purificação, tais como:

- Desidrogenação;
- Desgaseificação sob vácuo,

Mas, também para evitar a manipulação do lingote processado, bem como no auxílio do arraste das impurezas volatilizadas dentro do cadinho. Neste caso o cadinho, geralmente de quartzo, grafite ou alumina, é alojado dentro de um tubo de quartzo conforme mostrado na Figura 2.9, será no formato meia cana, aberto para cima possibilitando a eliminação de algumas impurezas voláteis.^{24, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43}

Podemos por outro lado controlar a atmosfera do processo, encapsulando sob vácuo os cadinhos 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.^{37, 39}

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.^{24, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43}



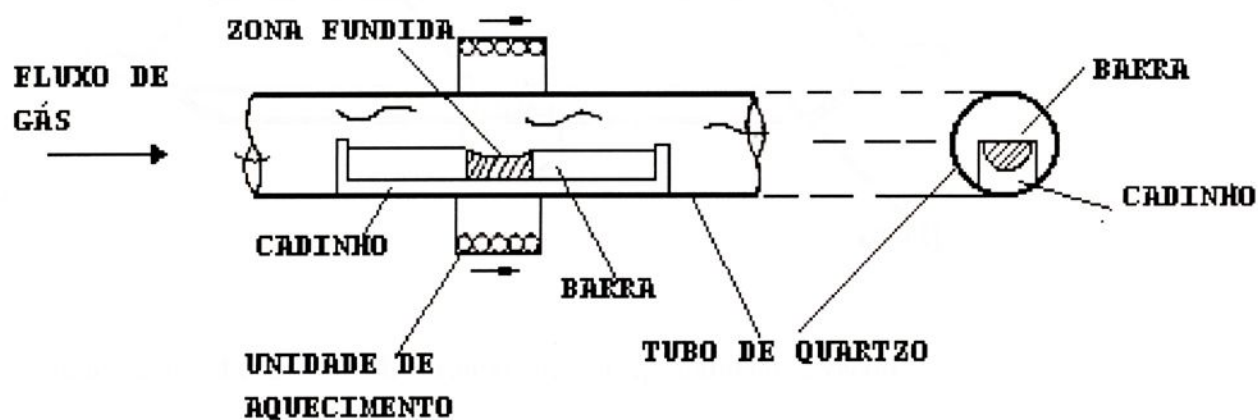


Figura 2.9 - Fusão zonal horizontal com fluxo de gás inerte

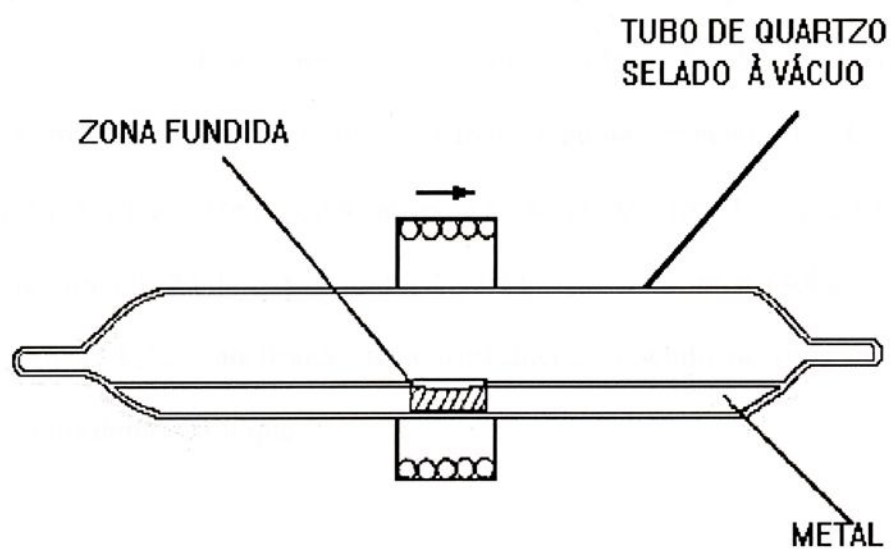


Figura 2.10 - Fusão zonal horizontal com encapsulamento a vácuo^{24, 37, 39}

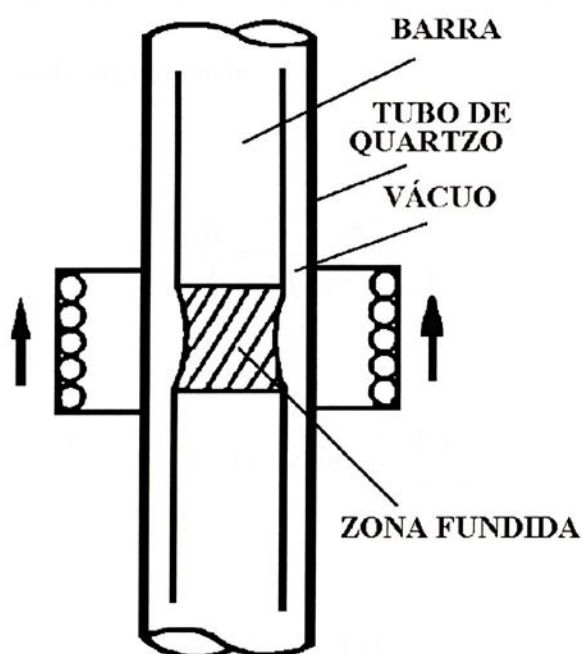


Figura 2.11 - Fusão zonal vertical sem cadinho a vácuo (zona flutuante)^{24, 37, 38, 39,}

40, 41, 42, 43

2.2.3.1.3.4 - Perfis de concentração após “N” passadas por fusão zonal

Considere o caso descrito na Figura 2.6 de uma barra de metal, inicialmente contendo um soluto particular numa concentração “ C_o ” suposta e uniforme. Uma fonte de calor move-se ao longo da barra, Figura 2.10, resultando na movimentação da zona líquida. A composição do primeiro sólido a solidificar-se será a “ $k_o C_o$ ”. analisando matematicamente o soluto na zona de tamanho l podemos demonstrar que:

$$(C_o - C_s)dx = l dC \quad (\text{Eq. 23})$$

Substituindo a concentração do sólido na interface C_s por $C_s = k_o C_L$, e integrando-se, obtém-se:

$$\int_0^x \frac{dx}{l} = \int_{C_o}^d \frac{dC_L}{(C_o - k_o C_L)} \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\frac{C_L}{C_o} = \frac{1}{k_o} \left[1 - (1 - k_o) \exp\left(\frac{-k_o x}{l}\right) \right] \quad (\text{Eq. 25})$$

$$C_s(x) = k C_L(x), \text{ e}$$

$$\frac{C_s(x)}{C_o} = 1 - (1 - k_o) \exp\left(\frac{-k_o x}{l}\right) \quad (\text{Eq. 26})$$

A equação 27, é válida na região $0 < x < L-l$. No final da barra, onde ocorre solidificação normal ($L-l < x < L$), a equação de Scheil é aplicável, ou seja:

$$C_S = C_0^* \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0 - 1} \quad (\text{Eq. 27})$$

onde C_0^* pode ser calculado pela equação 25,

$$C_0^* = C_l \left(L - \frac{l}{L} \right) = \frac{C_0}{k_0} \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(-k_0 \frac{(L-l)}{l}\right) \right] \quad (\text{Eq. 28})$$

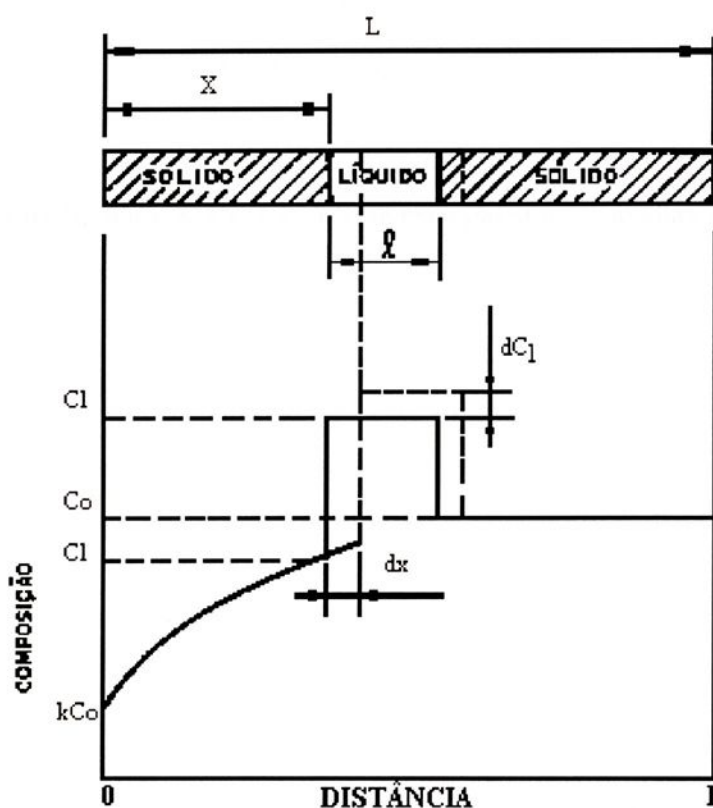


Figura 2.12 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal, 1ª passada.^{24, 37, 39, 43}

Portanto, ao se submeter uma barra sólida à n -enésima passada, o perfil de distribuição do soluto será função da passada anterior. Isso significa que a concentração do soluto em qualquer ponto x da barra será uma função de $C_{n-1}(x)$ e x .

Considere-se uma amostra sendo purificada por fusão zonal com tamanho de zona (l) constante, composição inicial uniforme (C_0), k_0 constante, seção transversal constante, e comprimento total L . Considere a amostra dividida em duas partes distintas, como abaixo:

$$a) \quad 0 < x < L - l; \text{ e}$$

$$b) \quad L - l < x < L,$$

na segunda parte, para $x = L - l$, o processo passa a ser apenas uma solidificação normal.



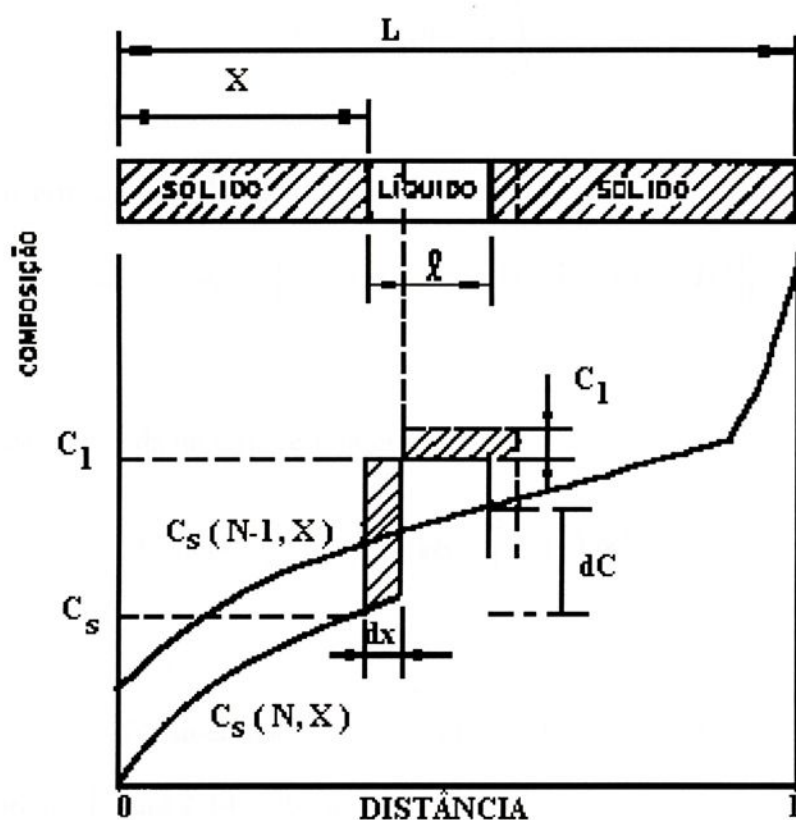


Figura 2.13 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal para N passadas (região $0 < x < L - l$).^{24,37,39, 43}

Observando da Figura 2.13 pode-se elaborar um balanço de massa na n -ésima passada para a região $0 < x < L - l$, admitindo mistura completa do soluto no líquido, isto é:

$$l dC_L = dx dC \quad (\text{Eq. 29})$$

$$C = C_{n-1}(x - dx + l) - C_n(x - dx) \quad (\text{Eq. 30})$$

Se,

$$dC_s = k_0 dC_L \quad (\text{Eq. 31})$$

pode-se inserir as equações 29, 30 e 31 de maneira que:

$$dC_s = k_0 \frac{dx}{l} \left\{ C_{n-1}(x - dx + l) - [C_n(x - dx)] \right\} \quad (\text{Eq. 32})$$

cujas representação da integral resulta em :

$$C_n(x) = \frac{k_0}{l} \left[\int_0^{x+l} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right] \quad (\text{Eq. 33})$$

Considerando a região final onde $L - l < x < L$ e considerando a Figura 2.14 , obtém-se :

$$(L - x) dC_L = dx dC \quad (\text{Eq. 34})$$

onde:

$$dC = C_{n-1}(x - dx + l) - C_n(x - dx) \quad (\text{Eq. 35})$$

Como ocorre solidificação normal nessa região, pode-se escrever para a interface:

$$C_{n-1}(x - dx + l) = \frac{C_n(x - dx)}{k_0} \quad (\text{Eq. 36})$$

que transforma a equação 35 , mediante a inserção da equação 36 em :

$$dC = \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) C_n(x - dx) \quad (\text{Eq. 37})$$

Inserindo as equações 37 e 34 em 31, obtém-se:



$$dC_s = \left(\frac{1 - k_0}{L - x} \right) C_n(x - dx) \quad (\text{Eq. 38})$$

ou

$$C_n(x) = \left(\frac{1 - k_0}{L - x} \right) \int_0^x C_n(x) dx \quad (\text{Eq. 39})$$

A equação 39 é indefinida na extremidade final da barra, ou seja, para $x = L$. Nesse ponto tem-se que usar a condição de que a composição média para toda a barra deve ser C_0 , ou:

$$\int_0^L C_n(x) dx = C_0 \quad (\text{Eq. 40})$$

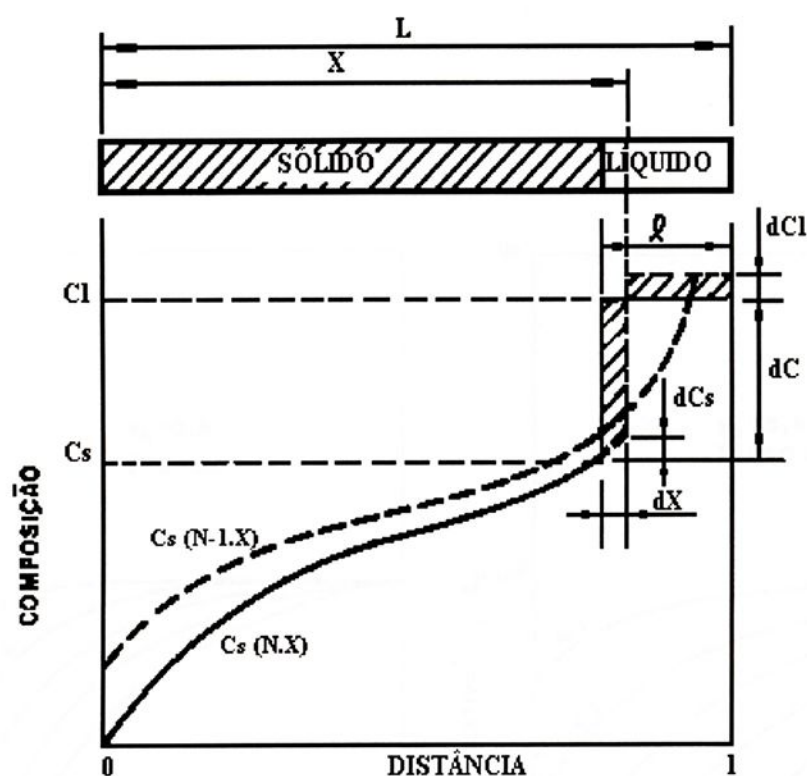


Figura 2.14 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal para N passadas (região $L - l < x < L$).^{24,37,39,43}

Baseado nas equações 33, 39 e 40, como exemplo, apresentam-se curvas teóricas mostradas nas Figuras 2.15, 2.16 e 2.17.^{24,39}

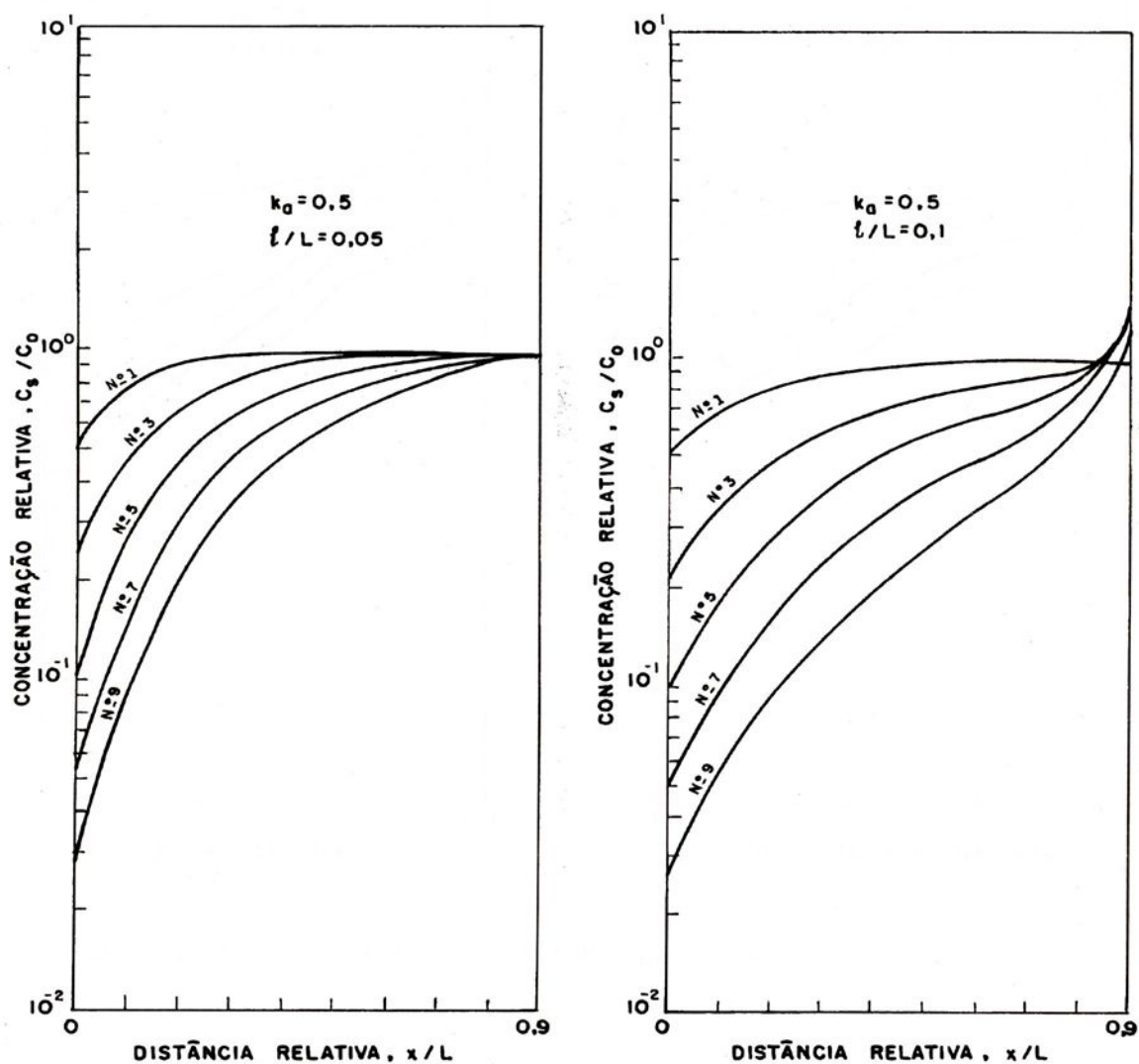


Figura 2.15 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas.^{24, 39}

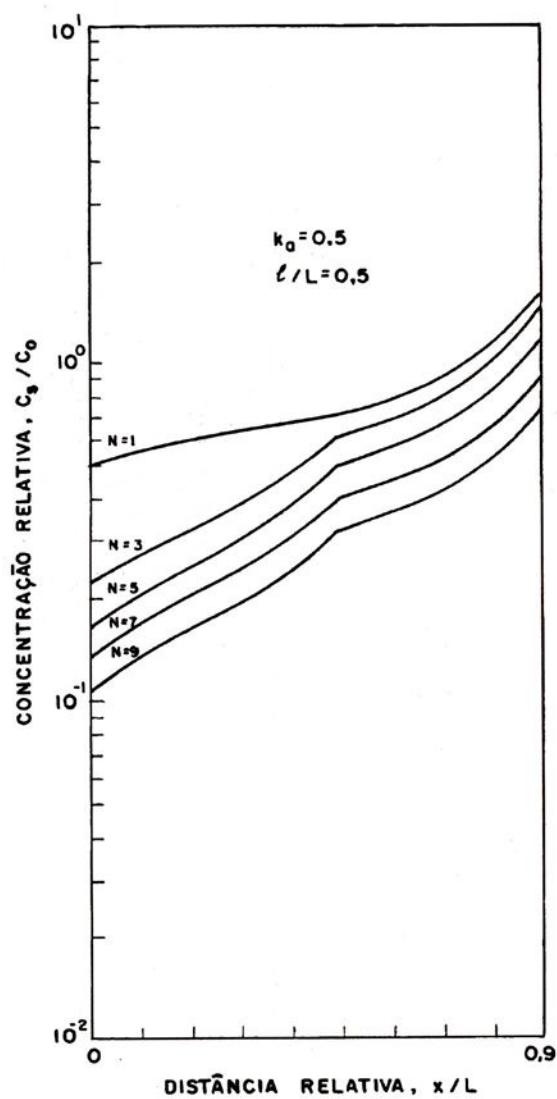
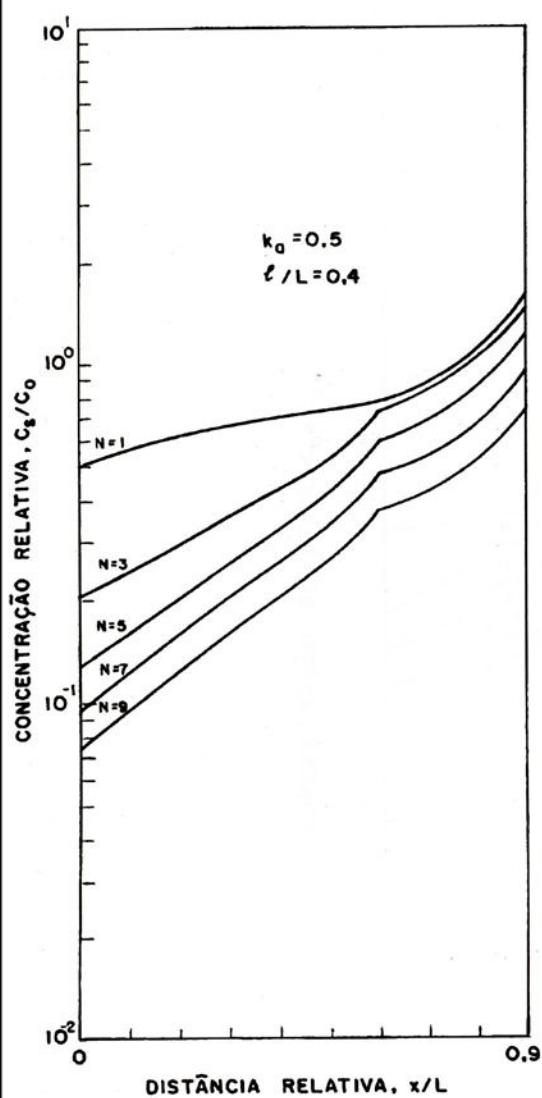


Figura 2.16 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas.^{24, 39}

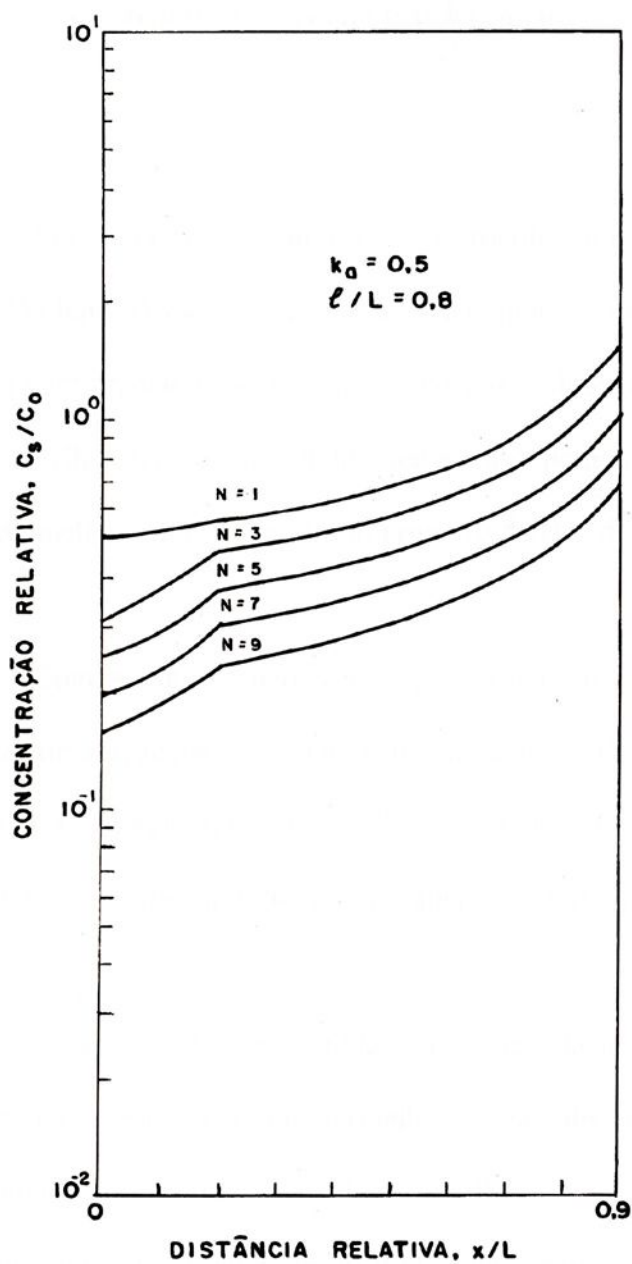


Figura 2.17 - Curva de distribuição de soluto para N passadas.^{24, 39}

2.3 - Materiais para Sistemas Sensores de Infravermelho

2.3.1 - Histórico

Por volta do ano de 1800 o astrônomo do rei George III da Inglaterra, Sir William Herschel, descobriu observando o sol, a existência de “raios invisíveis com grande poder de aquecer corpos”. Mediante esta descoberta os raios infravermelhos tiveram por muito tempo uso prático em termômetros, termopares e bolômetros até a confecção do primeiro detetor de Tungstênio, TGS, em 1917.⁴⁴

Com as duas guerras mundiais, uma intensa otimização de recursos conduziram a avanços tecnológicos incomparáveis. Os alemães, entre os anos de 1941 e 1943 aumentaram a sensibilidade dos detetores com sistemas de refrigeração, sendo pioneiros na utilização da radiação infravermelha em sistemas de comunicação.

Durante muito tempo, toda a literatura relacionada com detalhes técnicos da moderna tecnologia de infravermelho foi mantido longe do alcance de cientistas e engenheiros civis, por causa da forte influência militar em se manter sigilo. No entanto entre as décadas de 50 e 60 começaram a circular inúmeras publicações sobre o assunto.⁴⁸

Hoje em dia, é comum o uso de sensores de infravermelho em aeroportos, aviões comerciais e militares, satélites artificiais, ... , bombas inteligentes e em equipamentos de visão noturna.

Um sensor de radiação infravermelho geralmente trabalha na



região do espectro eletromagnético situado entre a luz visível e as micro ondas, com comprimento de onda da ordem de 0,750 a 1000 μm . Na Figura 2.18 temos a região do espectro infravermelho melhor representado.⁴⁴

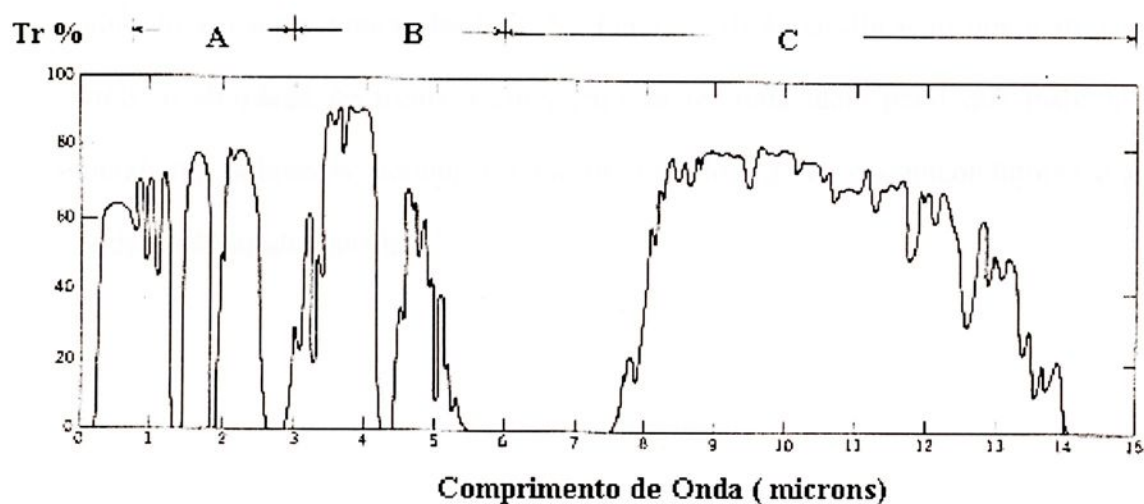


Figura 2.18 - Região de transmissão atmosférica a 6000 pés a partir do horizonte em relação ao nível do mar.⁴⁶

Tr %- percentual de transmitância

A - região espectrográfica do infravermelho distante

B - região espectrográfica do infravermelho médio

C - região espectrográfica do infravermelho próximo

2.3.2 - Materiais Utilizados

Uma vez obtido materiais com nível de pureza elevada, ou materiais de grau eletrônico (MGE), a utilidade destes materiais para manufatura de sistemas sensores é determinada pela combinação controlada de impurezas dopantes e das propriedades exibidas: energia do “Gap” e comprimento de onda atingido em temperatura absoluta. Na Figura 2.19 a classificação dos materiais MGE é abordada de forma sucinta para se ter uma idéia geral dos materiais metálicos, polímeros, cerâmica e vidros, líquidos, gases e semicondutores que podem atingir alta pureza.⁴³



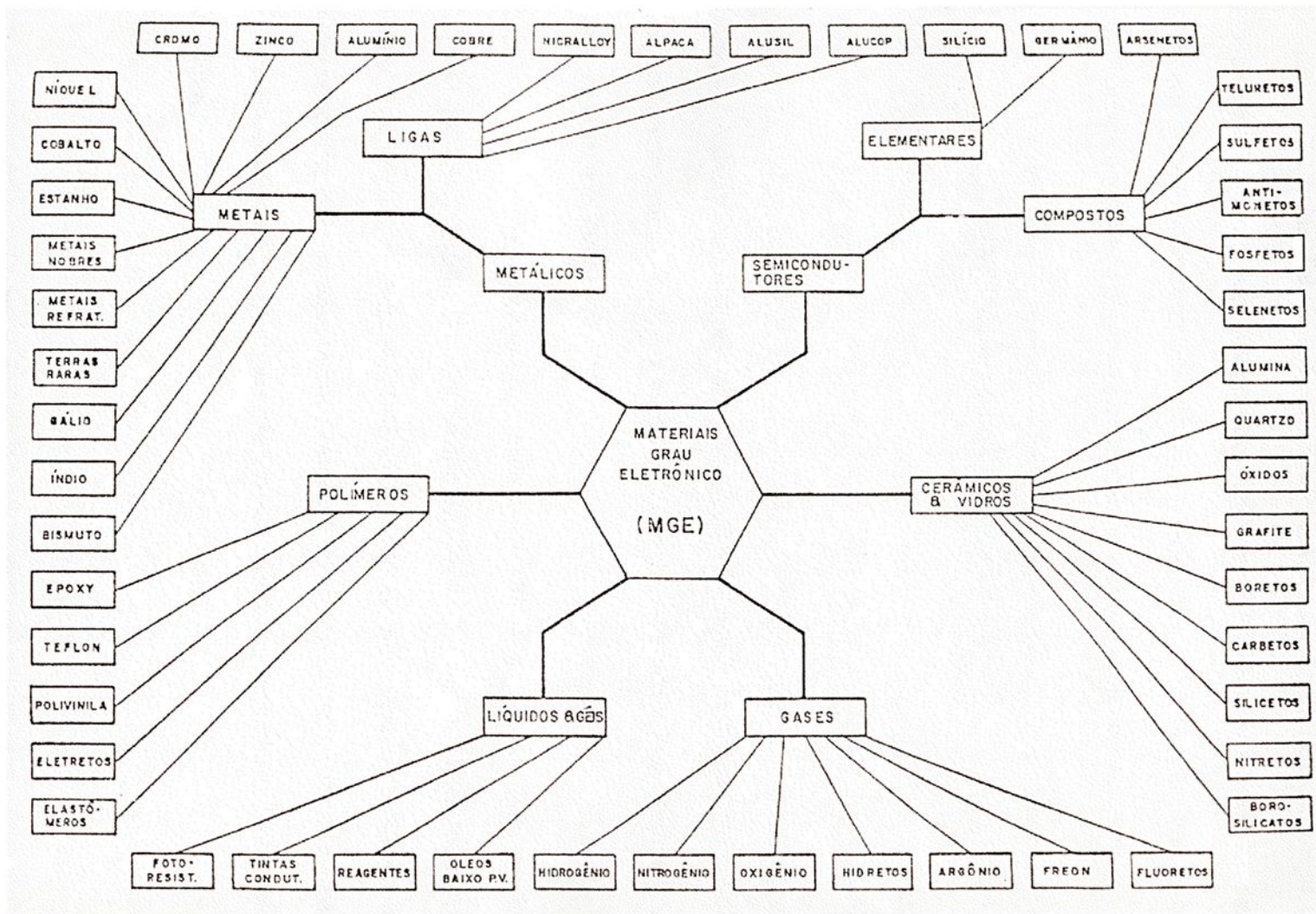


Figura 2.19 - Classificação dos materiais puro (MGE)⁴³

000405

Na Tabela 2.7, comparamos a densidade de elétrons livres de alguns elementos metálicos selecionados na Figura 2.19. Usou-se a medida r_s para se referir à medida de densidade eletrônica, definida como a raio de uma esfera cujo volume é igual ao volume por condução do elétron. Assim equacionada:

$$V/N = 1/n = (4\pi r_s^3 / 3); r_s = (3 / 4\pi n)^{1/3}, \quad (\text{Eq. 41})$$

onde

$$n = 0.6022 \times 10^{24} Z (\rho_m / A). \quad (\text{Eq. 42})$$

com ρ_m / A dado em moles por cm^3 , onde ρ_m é a densidade da massa (em gramas por centímetro cúbico), A é a massa atômica do elemento e Z é o número de elétrons que cada átomo contribui.

Comparando r_s/a_0 , onde $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ é o raio de Bohr medido a partir da comprimento do raio de um átomo de hidrogênio, freqüentemente usado para avaliar medidas de distâncias atômicas. Note que nesta Tabela os valores de r_s/a_0 estão compreendidos entre 2 e 3 para os metais e entre 3 e 6 para os metais alcalinos (podendo ser tão grande quanto 10 para alguns compostos metálicos).¹⁰

Tabela 2.7- Densidade de elétrons livres de alguns elementos metálicos da Figura 2.19. Todos os dados foram obtidos em temperatura ambiente, aproximadamente 300 K, e a pressão atmosférica. ⁵

ELEMENTO	Z	n (10 ²² /cm ³)	r _s (Å)	r _s / a ₀
Li (78 K)	1	4.70	1.72	3.25
Na (5 K)	1	2.65	2.08	3.93
K (5 K)	1	1.40	2.57	4.86
Rb (5 K)	1	1.15	2.75	5.20
Cs (5 K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Ag	1	5.86	1.60	3.02
Au	1	5.90	1.59	3.01
Be	2	24.7	0.99	1.87
Mg	2	8.61	1.41	2.66
Ca	2	4.61	1.73	3.27
Sr	2	3.55	1.89	3.57
Ba	2	3.15	1.96	3.71
Nb	1	5.56	1.63	3.07
Fe	2	17.0	1.12	2.12
Mn(α)	2	16.5	1.13	2.14
Zn	2	13.2	1.22	2.30
ELEMENTO	Z	n (10 ²² /cm ³)	r _s (Å)	r _s / a ₀
Cd	2	9.27	1.37	2.59
Hg (78 K)	2	8.65	1.40	2.65
Al	3	18.1	1.10	2.07
Ga	3	15.4	1.16	2.19
In	3	11.5	1.27	2.41
Tl	3	10.5	1.31	2.48
Sn	4	14.8	1.17	2.22
Pb	4	13.2	1.22	2.30
Bi	5	14.1	1.19	2.25
Sb	5	16.5	1.13	2.14

$$n = 0.6022 \times 10^{24} Z (\rho_m / A)$$
$$r_s = \text{densidade eletrônica}$$
$$a_0 = \text{número de Bohr}$$
$$Z = \text{número de elétrons que cada átomo contribui}$$

A partir da Tabela 2.7, selecionamos quase todos os materiais para avaliar propriedades importantes que habilitam o uso destes em sistemas sensores de infravermelho. Para isto, avaliamos a condutividade térmica dos materiais da Tabela 2.7 em temperaturas de 273K e 373K e seu respectivo número de Lorenz.



Tabela 2.8 - Medidas de condutividade térmica experimental e número de Lorenz de alguns elementos metálicos da Tabela 2.7.⁵

ELEMENTO	273 K		373 K	
	κ	$\kappa/\sigma T$	κ	$\kappa/\sigma T$
Li	0.71	2.22×10^{-8}	0.73	2.43×10^{-8}
Na	1.38	2.12	-	-
K	1.00	2.23	-	-
Rb	0.60	2.24	-	-
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.10	2.32	3.10	2.36
Be	2.30	2.36	1.70	2.42
Mg	1.50	2.14	1.50	2.25
Nb	0.52	2.90	0.54	2.78
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Zn	1.13	2.28	1.10	2.30
Cd	1.00	2.49	1.00	-
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
In	0.88	2.58	0.80	2.60
Tl	0.50	2.75	0.45	2.75
Sn	0.64	2.48	0.60	2.54
Pb	0.38	2.64	0.35	2.53
Bi	0.09	3.53	0.08	3.35
Sb	0.18	2.57	0.17	2.69

κ = condutividade térmica

σ = constante de Boltzman

$\kappa/\sigma T$ = número de Lorenz

T = temperatura absoluta

Analisando as Tabelas 2.7 e 2.8 pode-se observar que o elemento metálico chumbo, apresenta boa densidade eletrônica a 300 K e apreciável condutividade térmica a 273 e 300 K. Estas propriedades são importantíssimas pois são elas que propiciam melhor desempenho de componentes em aplicações eletrônicas na indústria.

Comparando o chumbo a alguns elementos já conhecidos em dispositivos detetores de radiação da região do espectro infravermelho, como no caso do Silício e do Germânio, representados na Tabela 2.9, alguns substratos dopados com chumbo apresentam mobilidade de elétrons e de bandas apreciável em temperatura ambiente, qualificando este material para compor diversos substratos em detetores de radiação da região de espectro infravermelho.

Nos últimos 40 anos surgiram muitos artigos que estudavam as propriedades químicas e físicas do chumbo. Nestes trabalhos tem sido dado maior ênfase a aplicação deste material como elemento matriz, adicionando outros materiais para então exibir propriedades fotocondutivas e fotovoltaicas. Compostos de chumbo, em particular, detetores de chumbo comercial, foram feitos inicialmente de filmes finos policristalinos. Embora, estes detetores pudessem ser muito sensíveis, eles apresentavam severas limitações. Entre elas destacavam-se: uma grande faixa de ruídos $1/f$ dos componentes, e sua resposta aos sistemas era muito lenta. Para solucionar este problema, muitos artigos apontam a substituição da estrutura policristalina pelos monocristais crescidos com auxílio de técnicas diversas. Seguindo esta orientação, alguns compostos de chumbo de estrutura monocristalina, passaram a exibir uma ampla banda de



sensitividade, apresentando tempo de resposta menor do que $50 \mu\text{s}$ a uma temperatura de 77K o que hoje, é considerado um bom desempenho.⁶⁻¹⁵

Na Tabela 2.9 mostraremos as propriedades peculiares de alguns semicondutores utilizados em detetores de infravermelho incluindo alguns cuja composição básica figura o chumbo puro.



Tabela 2.9 - Algumas propriedades semicondutores utilizados em Detetores de Infravermelho¹⁷

Valores a temperatura ambiente normal							
Material	G.S.P	P _F (⁰ C)	ρ (g/cm ³)	ε	Δλ	μ _e (cm ³ /Vs)	μ _i (cm ² /Vs)
Ge	IV	937	5,32	16,3	0,66	3640	3040
Si		1417	2,33	11,7	1,107	1400	380
SiC		2830	3,22	-	2,8	4690	-
Te		450	6,24	-	0,32	2200	1000
GaAs		1237	5,32	11,1	1,47	8600	250
GaSb		712	5,60	14,0	0,68	5000	1000
InP		1070	4,78	10,7	1,27	5300	650
InAs		942	5,66	11,7	0,36	33000	450
InSb		525	5,77	15,7	0,17	80000	700
ZnS	II-VI	1850	4,09	5,13	3,58	120	-
ZnSe		1515	5,26	8,4	2,67	530	16
ZnTe		1238	5,70	~ 9	2,26	530	900
CdSe		1350	5,74	-	1,7	600	-
CdTe		1098	5,86	~ 11	1,50	700	65
HgSe		800	8,26	5,8	0,6	18500	-
HgTe		670	8,20	-	0,025	22000	160
PbS	IV-VI	1077	7,50	-	0,37	600	200
PbSe		1062	8,15	-	0,26	1400	1400
PbTe		904	8,16	-	0,29	6000	4000

Obs:

- G.S.P = Grupo do Sistema Periódico

μ_e = Mobilidade dos Elétrons

ρ = Densidade do material

Δλ = Separação entre Faixas.
- P_F = Ponto de Fusão

μ_i = Mobilidade das Lacunas.

ε = Constante Dielétrica.

3 - MATERIAL E MÉTODO

3.1 - Material

O chumbo usado neste trabalho foi comprado da empresa Central dos Metais e Ferragem Ltda, Cambucí - SP, cujo pureza nominal obtida através de purificação por eletrólise foi de 99, 97%, fornecida pelo fabricante. Os vergalhões retorcidos de chumbo tinham 1/2” de diâmetro por aproximadamente 10 m de comprimento, pesando 24 Kg.

A composição química do chumbo obtida no laboratório de análise química do AMR/IAE/CTA, é apresentada em termos de fração representativa, na Tabela 3.1, da distribuição de impurezas ao longo do vergalhão de chumbo. O motivo desta representatividade nas análises, é justificado uma vez que no vergalhão são encontrados diferentes teores de impurezas ao longo de seu comprimento, fato que justifica a análise de várias regiões, para se obter um perfil coerente das impurezas no material de partida.

Tabela 3.1 - Composição Química Representativa do Chumbo Comercial, material de partida, (ppm)

	Impurezas														
Material	Sn	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Mn	Mg	Pb (Pd)
Lingote	ND	100	20	ND	NA	90	100	ND	ND	ND	<1	2	NA	NA	99,96%

Obs:

ND = não detectado pelo equipamento.

NA = não analisado

3.2 - Método

3.2.1 - Introdução

O procedimento técnico utilizado para purificação do material de chumbo a grau metalúrgico através do método de Purificação por Fusão Zonal foi conduzido da seguinte forma:

I - Confecção de Corpos de Prova.

II - Preparação dos Corpos de Prova para Pré - Purificação sob Vácuo.

III - Pré - Purificação sob Vácuo.

IV - Análise Química de Impurezas e Seleção de Regiões de maior pureza.

V - Preparação dos Corpos de Prova para Purificação por Fusão Zonal.

VI - Purificação pelo Método de Simples Refino por Fusão Zonal Otimizado (SRZ).

VII - Caracterização do material purificado.

A seguir passaremos descrever explicitamente, passo a passo, as etapas de processamento do material aqui desenvolvido.



3.2.2 - Corpos de Prova e Cadinho

Para maior confiabilidade do processo desenvolvido, foram cortadas três (03) barras para determinar os parâmetros de pré - purificação sob vácuo e cinco (05) barras em diferentes regiões do vergalhão de chumbo para uso posterior. Na Figura 3. 1, segue desenho esquemático dos corpos de prova padrão para o ensaio de pré-purificação.

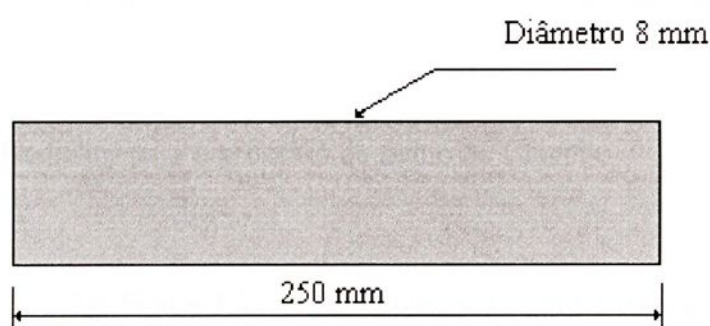


Figura 3.1 - Corpo de Prova padrão

Para abrigar cada corpo de prova foram confeccionados cadinhos a partir de tubos de quartzo, com diâmetros interno de 18 mm e externo de 20 mm, mostrado esquematicamente na Figura 3.2, que atenderam soluções práticas para as dificuldades que encontradas.

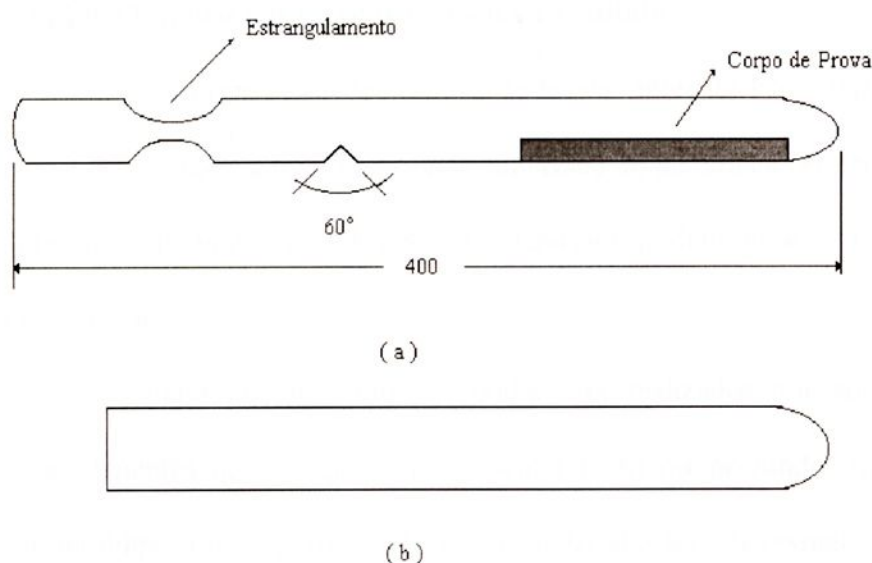


Figura 3.2 - Cadinhos para o processo de refino do Chumbo

Na Figura 3.2a, representamos o cadinho para a ser utilizado na Pré - Purificação. Observe que o chanfro em 60° não permite, que o lingote fundido venha a escoar para dentro do sistema de vácuo e que o estrangulamento após chanfro, facilita a certificação visual, durante processo de desgaseificação, de que algumas impurezas estão sendo eliminadas pela formação de uma superfície escura em torno desta zona estrangulada.

Na Figura 3.2b, representamos o cadinho destinado a purificação por Fusão Zonal. Uma das suas extremidades esta selada e a outra só passara por esta etapa quando o material estiver em condições para iniciar processo de refino por Fusão zonal.

3.2.3 - Ataque Químico nos Corpos de Prova e Cadinho

Na preparação dos corpos de prova, antes da Pré - Purificação, geralmente recomenda-se a total limpeza da superfície do material a ser processado pois a presença de impurezas devido ao manuseio podem gerar dificuldades durante o processo.

Estes ataques químicos podem ser realizados 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 possamos obter superfícies rigorosamente limpas, foram realizados os seguintes procedimentos de limpeza que descreveremos a seguir:

I - Limpeza dos corpos de prova:

- (a) Lavagem com pasta da marca Gienex (sabão + areia) + água corrente + fricção com esponja até retirada completa da camada escura de óxidos ;
- (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 fornos à temperatura de 110 °C por 2h;
- (g) Decapagem com elemento cortante, capaz de raspar toda a superfície da amostra.



II - Limpeza dos Cadinhos.

- (a) Lavagem com água corrente + sabão neutro + fricção com buchas por 5 minutos;
- (c) Lavagem com água Destilada;
- (d) Ataque com solução de Tricloretileno por 10 minutos;
- (e) Ataque com solução de Metanol por 10 minutos;
- (f) Imersão por 60 minutos em solução de:
 - HF - 20 ml
 - H₂O - 80 ml
 - H₂ O₂ - 20 ml.
- (g) Lavagem com água deionizada;
- (h) Secagem em fornos à temperatura de 110 °C por 2h.

Em seguida os corpos de prova foram colocados dentro dos cadinhos para a pré - purificação e finalmente é feito o chanfro em 60° seguido de estrangulamento logo após.

3.2.4 - Pré - Purificação por fusão sob Vácuo

3.2.4.1 - Técnica empregada

A degaseificação de materiais sob ação de vácuo exerce um importante fator na distribuição por volatilização de impurezas com o ponto de



ebulição menor que a temperatura de processo adotada. É neste enfoque que em algumas regiões do material fundido se obtém 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, a desgaseificação sob vácuo foi utilizada inicialmente no processo Isabell (1949) no preparo deste material que deveria ser submetido a outros processos de purificação. Aqui fazemos 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 diferentes quando a temperatura de processo estiver bem acima do ponto de fusão do chumbo. No entanto, teremos que delimitar alguns parâmetros de processo uma vez que o equipamento a ser utilizado é totalmente diferente do usado no processo Isabell.

3.2.4.1.1 - Equipamento de Pré-purificação

O equipamento utilizado neste trabalho, pode ser visto na Figura 3.3, onde é mostrado o sistema de vácuo interligado a uma cadinho para degaseificação igual ao descrito na Figura 3.2a, posicionado dentro de um tubo de cerâmica no forno elétrico. Este forno é composto de 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 se fornece temperaturas da ordem de 0-1000⁰C, Figura 3.4.



O sistema de vácuo é acionado pela ação conjunta das duas bombas que estão representadas na Figura 3.3. 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 esta ao lado da bomba mecânica.

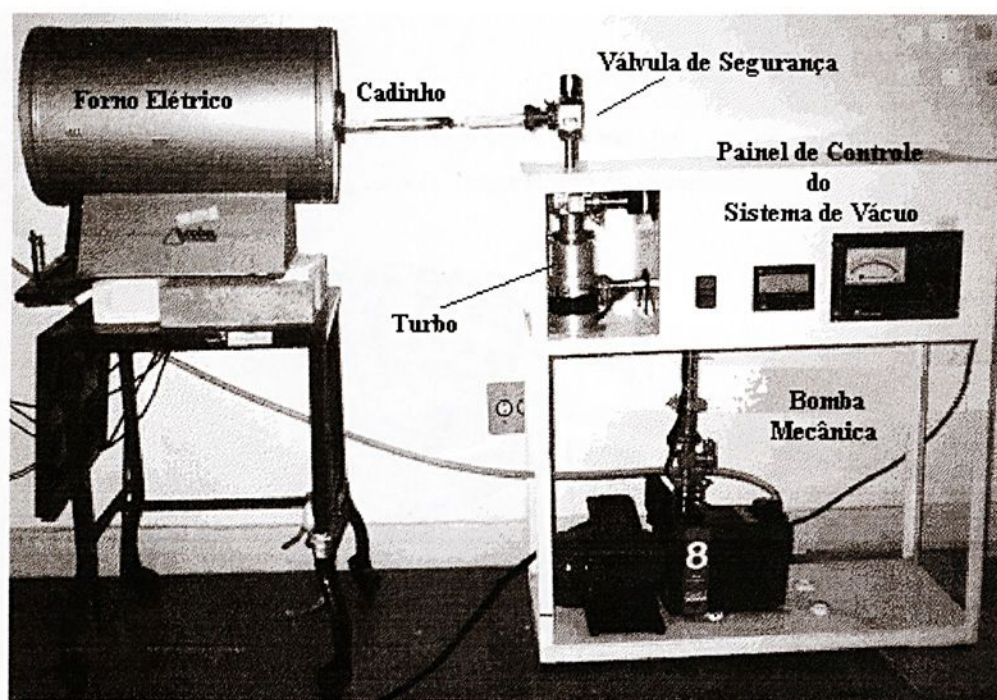


Figura 3.3 - Sistema de Vácuo e forno elétrico para degaseificação

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 conseguida

com amianto de forma que é minimizado as perdas de calor do forno, no material dentro do cadinho. O controle da temperatura de processo e trabalho é feita pelo painel mostrado na Figura 3.4. Aqui, a temperatura de processo é pré-fixada para a temperatura do ponto fusão do material, entre 0-999 °C em um controlador manual para iniciar a Pré-purificação. Enquanto que a temperatura de trabalho é obtida através das leituras de termopares que enviam sinal para o relógio digital cujo faixa de operação varia entre 0-1000 °C.

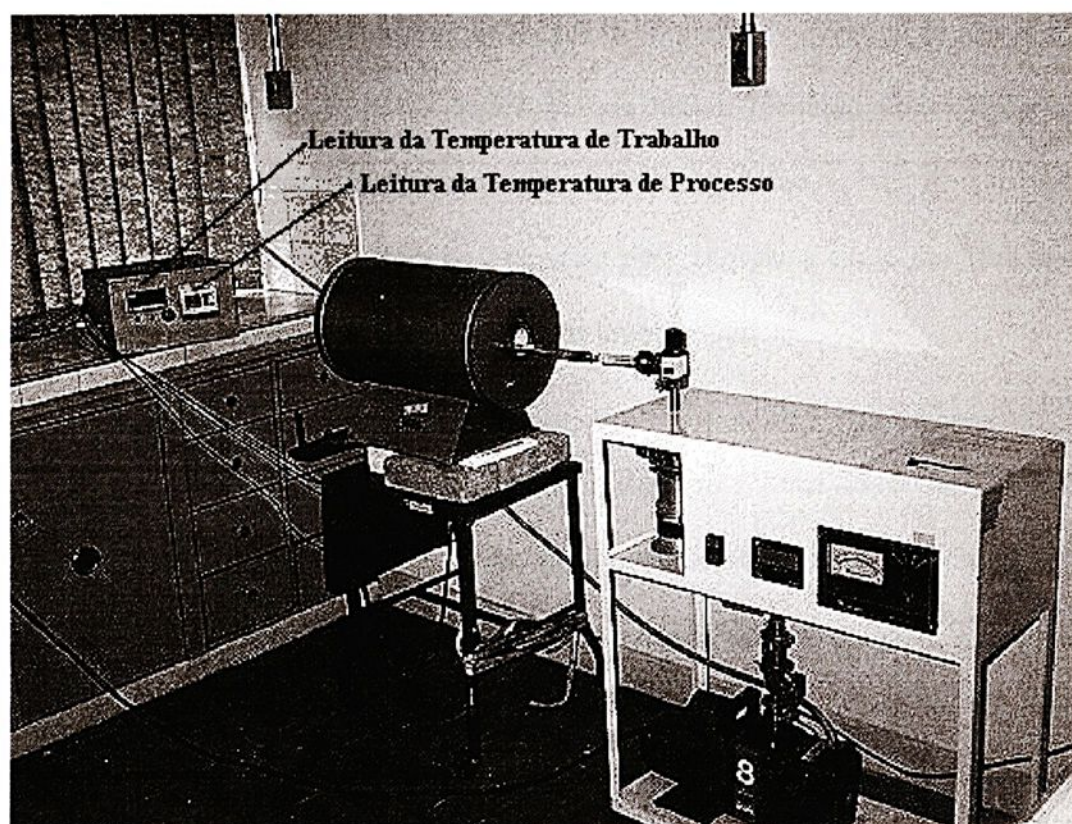


Figura 3.4 - Equipamento para desgaseificação sob vácuo

3.2.4.2 - Determinação de parâmetros para os lingotes de chumbo

Baseado nas propriedades do chumbo(ponto de ebulição, ponto de fusão e pressão de vapor) descritos na Tabela 2.6, iniciou-se aquecimento do forno, trabalhando com temperaturas de processo da ordem de 600 à 800 °C e obtemos: leituras de temperatura do fundido de 30 à 1000 °C ,com o auxilio de termopar do tipo K (Chromel - Alumel) posicionado sobre o cadinho. Durante este experimento a pressão de vácuo foi de $5,88 \times 10^{-7}$ Torr, mantida por 3 horas de duração, e inclinação do cadinho de 15° em relação a base. No entanto, trabalhando com temperaturas um pouco acima do ponto de evaporação rápida do chumbo, não obtivemos bons resultados, porque durante processo muitos cadinhos trincaram catastroficamente dentro do tubo cerâmico do forno.

Algumas hipóteses surgiram para explicar a causa das trincas e estouro dos cadinhos, estas são apresentadas logo a seguir:

- I - Metal fundido acima da metade do volume do cadinho, devido a inclinação deste, causaria aumento da tensão superficial durante solidificação;
- II - Baixa rugosidade das paredes do cadinho;
- III - Resfriamento brusco.

Com a finalidade de solucionar as dificuldades, reduziu-se a inclinação do cadinho nivelando a 0° em relação a retorta e entrada do sistema de vácuo, aumentamos o vácuo para $4,56 \times 10^{-7}$ Torr e a rugosidade dos cadinhos. A rugosidade foi aumentada através do lixamento dos tubos de quartzo e ataque em

solução de HF (100%) por 60 minutos para promover o arredondamento das imperfeições criadas durante o lixamento das paredes. Em seguida efetuou-se controle gradual de resfriamento baixando temperatura de processo à zero, 0 °C, por 16 horas, até o cadinho atingir a temperatura ambiente, obtendo desta forma bom desempenho. Em suma, estes são os parâmetros otimizados do processo da pré - purificação sob vácuo, ou desgaseificação, obtidos.

I - Aumento de Rugosidade (Lixamento + HF por 60 minutos).

II - Alinhamento do Sistema (0°).

III - Temperatura de Trabalho (350 à 650 °C).

IV - Temperatura de Processo (720 à 910 °C).

V - Tempo de Processo (10 à 22 Horas).

VI - Pressão de Trabalho ($4,56 \times 10^{-7}$ Torr).

VII - Resfriamento Gradual (910°C à temperatura ambiente em 16 Horas).

Após processo de limpeza dos cinco lingotes, os lingotes 1 e 2 de chumbo, foram submetidos ao processo de desgaseificação sob vácuo por 10 horas a uma temperatura de 400 à 920°C e pressão de exaustão da ordem de $4,56 \times 10^{-7}$ Torr.

Depois que foram obtidos os primeiros resultados nos lingotes 1 e 2, submeteu-se os lingotes 3, 4 e 5 a desgaseificação por 22 horas a mesma faixa

de temperatura, 400 à 920⁰ e pressão de exaustão da ordem de $4,56 \times 10^{-7}$ Torr com a finalidade de observar o efeito do tempo de exposição sob estas condições.

3.2.5 - 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 a cima do ponto de fusão do material a ser purificado. Com isto, dar-se-a um espalhamento de átomos na rede cristalina, compreendida nesta zona líquida e, em seguida, são deslocados com velocidade reduzida, 5 mm/h, de uma extremidade para outra, provocando a redistribuição do soluto. O arraste desta zona líquida pode ser deslocada tantas vezes quanto for necessário ao longo do comprimento do lingote. Assim portento, são obtidos materiais homogeneizados e cristais de “alta pureza”.

3.2.5.1 - Otimização pela multiplicidade de zonas líquidas

Um número n de zonas líquidas podem ser passadas numa barra de comprimento L de três maneiras distintas, descritas a seguir, que são equivalentes no efeito de purificação, mas diferem consideravelmente na economia de tempo, energia e equipamento:

a) Por N passadas do lingote através de um forno, como na Figura 3.5a. A principal objeção desse método é o desperdício de tempo;



b) Por uma passada através de n fornos, como na Figura 3.5b .

Esse método faz o trabalho num mínimo de tempo possível, mas o comprimento e o número de fornos deverão ser muitos grandes, principalmente se o número de passadas for grande;

c) Por uma série de percursos alternados de ida e volta, usando F fornos, como na Figura 3.5c, onde ($F = L/d$) e d é o intervalo entre os fornos, igual ao comprimento do percurso. Geralmente, o percurso começa no início da barra, de onde o carro porta fornos desloca-se vagarosamente numa distância d e é então retornado rapidamente para o seu ponto de partida, transferindo, dessa maneira, cada zona líquida para o próximo forno.

Comparando-se esses três métodos no que se refere à economia, conclui-se que o método de multiplicidade de zonas líquidas (método c) é superior aos métodos a e b em economia de tempo, energia e equipamento, aumentando a sua superioridade com o aumento do número de passadas.

Esse método de multiplicidade de zonas líquidas num percurso d é também o mais adequado para a purificação de grandes quantidades de material. O equipamento de fusão zonal utilizado neste trabalho, conta com o método de multiplicidade de zonas líquidas.



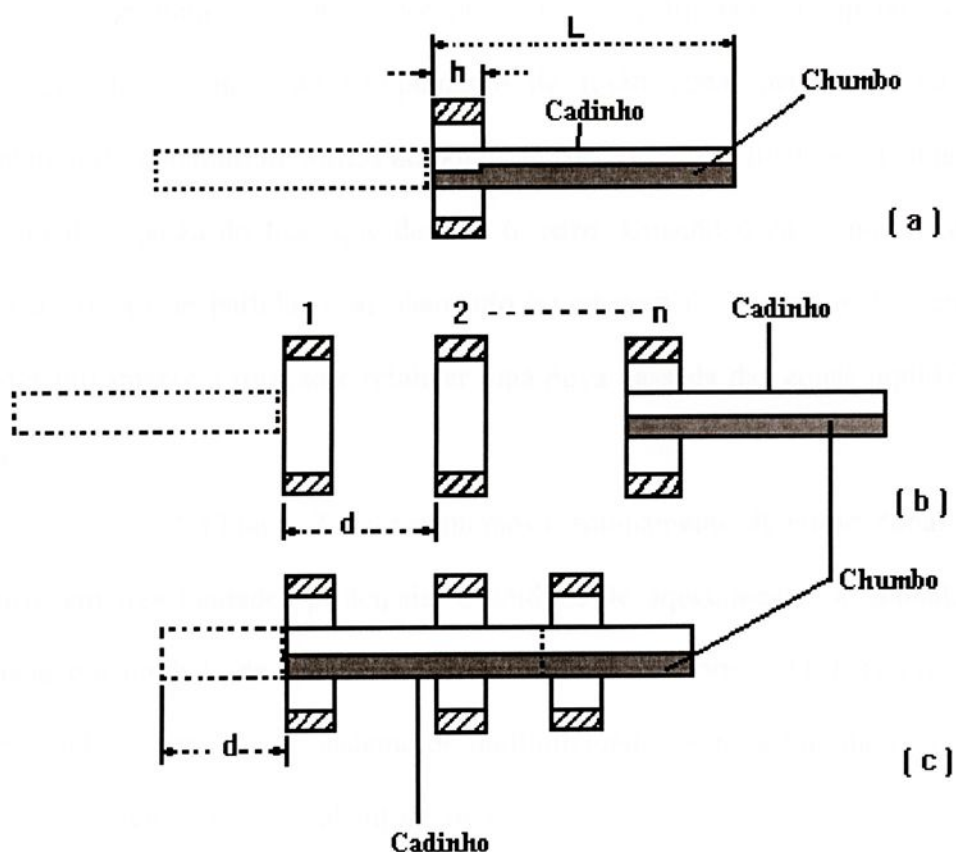


Figura 3.5 - Três métodos de passar n zonas líquidas numa barra de comprimento L . a) . um forno, N passadas; b) . n fornos, uma passada; c) . L/d fornos num percurso de comprimento d .

3.2.5.2 - Equipamento de Fusão Zonal

O equipamento de fusão zonal usado é dotado de um sistema composto de 5 fornos montados sobre um carro que desloca-se ao longo dos cadinhos. A flexibilidade de utilizar-se de 1 a 5 zonas líquidas de 20 a 120 mm de comprimento cada uma, numa barra de até 800 mm de comprimento, num

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.

Na Figura 3.6 apresentamos 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 3.6 - Fotografia do Equipamento de Fusão Zonal

3.2.5.2.1 - Dispositivo de Aquecimento

O dispositivo de aquecimento é constituído de 5 fornos com 200 x 200 x 70 mm de largura, em aço inox, e espaçados de 160 mm. Cada forno possui um isolamento térmico constituído de tubo de cerâmica, tijolo refratário, manta cerâmica e alumina. Nas Figuras 3.6 e 3.7. ilustramos os fornos perfilados, observa-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 máximas de trabalho respectivamente de 64V e 4A, as quais permitem 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 desejada.

3.2.5.2.2 - 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 foi fixado um termopar 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.

3.2.5.2.3 - Dispositivo de apoio e deslocamento dos fornos

Este dispositivo é composto de 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 fuso-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.

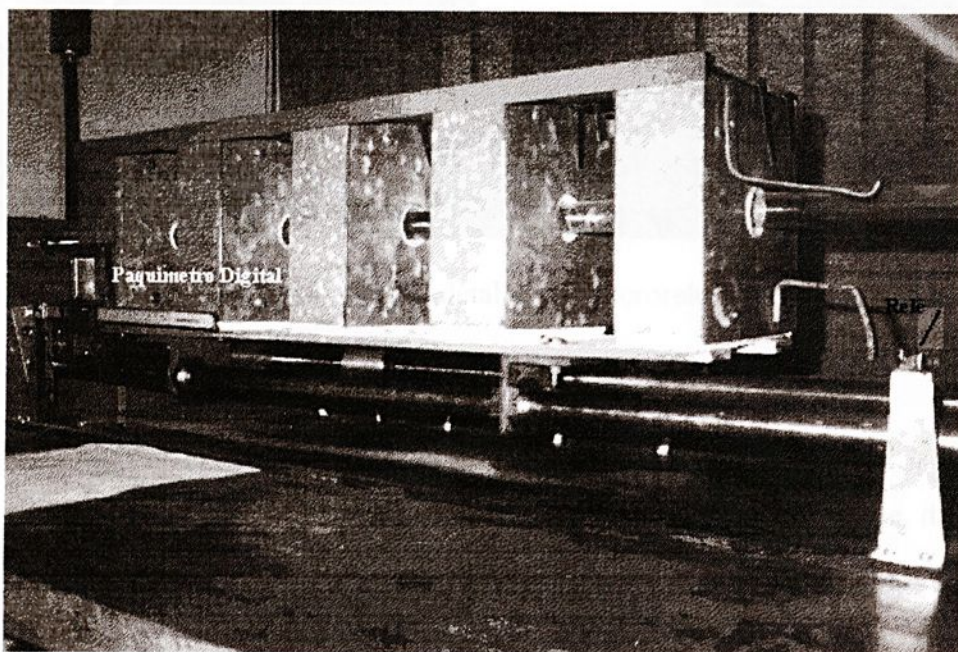


Figura 3.7 - Fotografia mostrando detalhe do carro porta - fornos

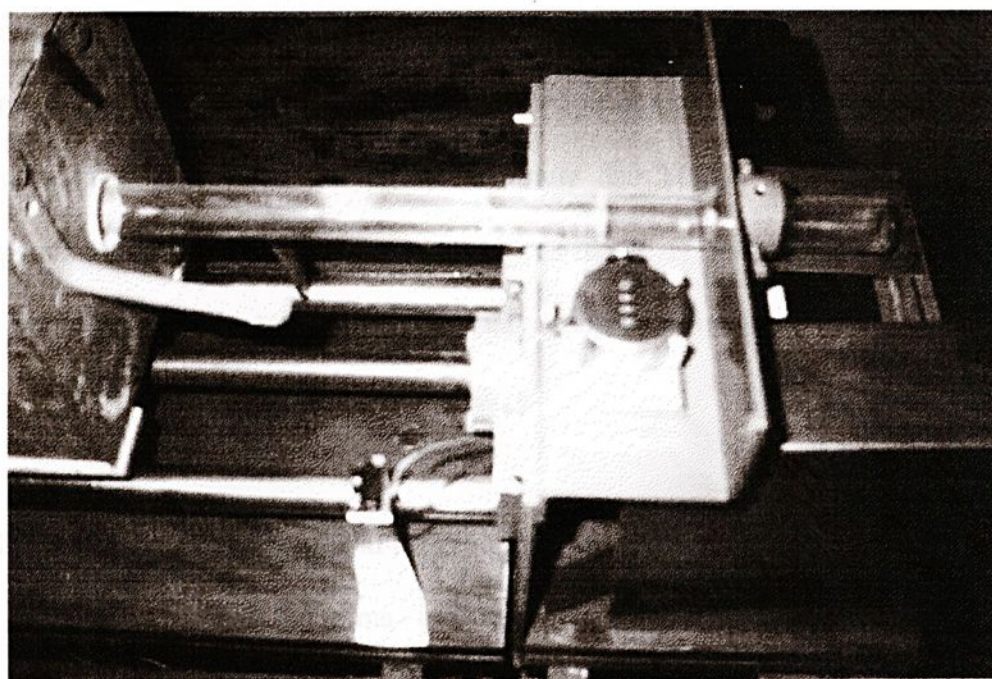


Figura 3.8 - Fotografia mostrando o detalhe do microrelê no fim do percurso do forno e dispositivo de contagem mecânico do número de passadas “N”

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 3.8, 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, um a 10 mm antes do início de curso e outro a 10 mm após o 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.

3.2.5.3 - Obtenção de material de grau eletrônico

O fluxograma mostrado na Figura 3.9, especifica toda a sequência de procedimentos na purificação do chumbo. Após a pré-purificação do chumbo, verificamos através de análise química que os níveis de pureza não estavam adequados e portanto não aspirava bons resultados. O descarte de algumas regiões em volta das posições analisadas foi inevitável para assegurar a continuidade do processo. Este descarte foi realizado através do corte de regiões impuras, removidas do lingote, por ação de uma serra manual.

Com o posicionamento do material, cortado, a ser purificado por fusão zonal, tendo-se o cuidado de deixar sempre posicionado a região de maior quantidade de impurezas no fim do lingote, selou-se os cadinhos sob pressão de alto vácuo da ordem de $4,56 \times 10^{-7}$ Torr e iniciamos a purificação através do Simples Refino Zonal, conduzindo os cadinhos selados a um tubo de quartzo à pressão ambiente. Em seguida submeteu-se os cadinhos a um conjunto de $N = 10$ passadas por intermédio de dois fornos que produziu o aparecimento de duas zonas líquidas de 70 mm de largura. Estas zonas líquidas, foram movimentadas a



uma velocidade de 5 mm/h sob uma temperatura de 570 °C . Uma vez atingido o número de passadas, os cadinhos foram resfriados gradualmente no próprio forno e em seguida conduzidos para início do processo de caracterização do material obtido conforme Figura 3.10.

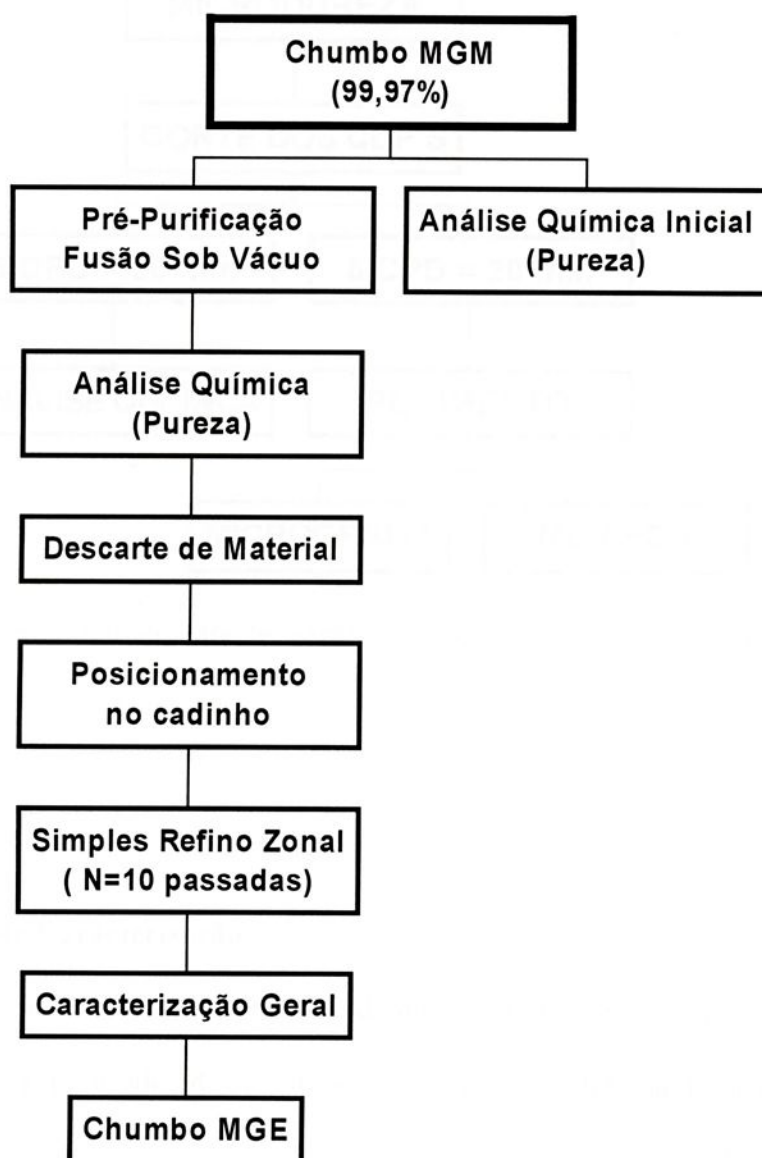


Figura 3.9 - Fluxograma usado para obtenção de material MGE

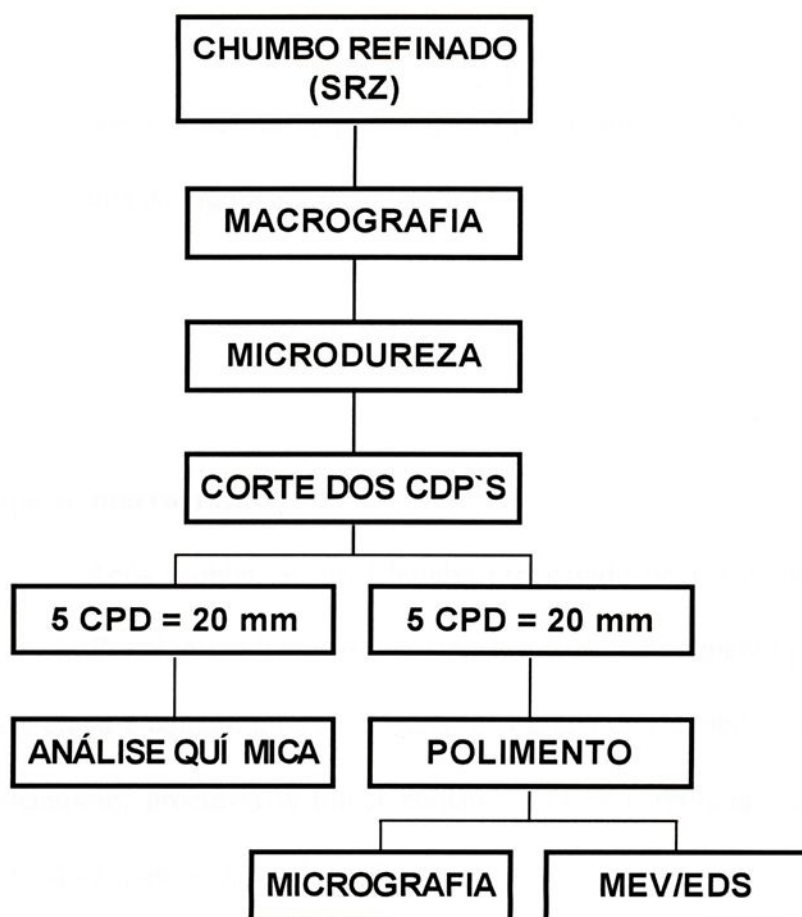


Figura 3.10 - Fluxograma de caracterização empregada para o chumbo refinado pelo SRZ

3.2.6 - Método de Caracterização

A obtenção e qualificação de um material de elevada pureza não tem sentido se não forem consideradas a aplicação final e a metodologia de análise deste. 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 refinamento 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 foi processada conforme fluxograma da Figura 3.9 e caracterizado segundo o fluxograma apresentado na Figura 3.10.

3.2.6.1 - Aspecto macrografico

Após a obtenção do Chumbo processado pelo Método de Simples Refino por Fusão Zonal, os cadinhos de quartzo foram cuidadosamente partidos. Uma vez que nesta etapa é comum a recristalização dos grãos de chumbo e surgimento de maclas no manuseio, procurou-se tomar cuidado durante a retirada dos lingotes de Chumbo evitando atingir o material purificado.

O exame macrográfico foi 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. Os lingotes de chumbo foram um a um submetidos a imersão completa em solução de $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ por 16 minutos, lavados em água destilada e secados a temperatura ambiente até revelar a textura.

3.2.6.2 - Ensaio de Microdureza

As medidas de microdureza Vickers (Hv) foram realizadas utilizando-se o durômetro digital Microhardness Tester - FM do Laboratório de Metalografia da Divisão de Materiais do IAE/CTA mostrado na Figura 3.11.



Uma bateria de 3 medidas em 5 pontos representados nos lingotes após SRZ por 5%, 25%, 50%, 75% e 95% do comprimento dos lingotes, foi executada para garantir o melhor perfil de microdureza do Chumbo.

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

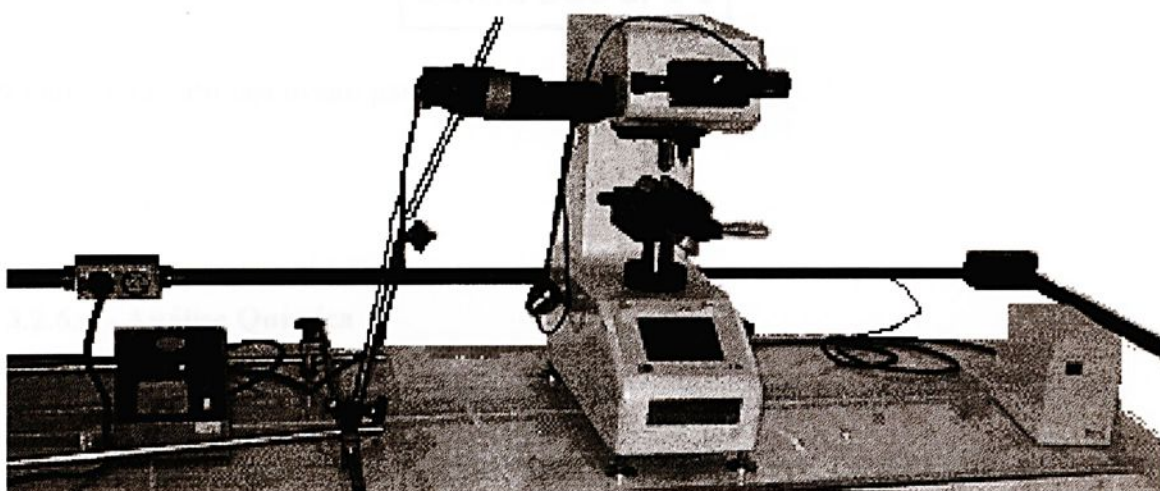


Figura 3.11. - Fotografia do Digital Microhardness Tester FM

3.2.6.3 - Corte dos Corpos de Prova

Os corpos de prova para caracterização foram confeccionados após os ensaios de dureza e seguindo o procedimento mostrados na Figura 3.12, para evitar a recristalização e o surgimento de maclas durante o corte. O corte foi realizado utilizando-se uma serra manual e resfriamento constante da região.

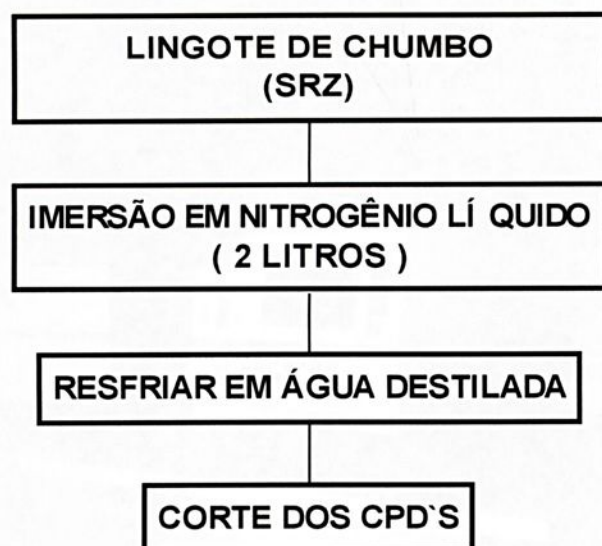


Figura 3.12 - Procedimento para corte de CPD'S

3.2.6.4 - Análise Química

Utilizamos 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 mostrado na Figura 3.13.

As análises iniciais foram 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 degaseificados e refinados por SRZ foram retirados 10g de material para análise em cada posição; 5%, 25%, 50%, 75% e 95% do comprimento do lingote para estabelecer o perfil comparativo dos lingotes durante e depois do processo de purificação.

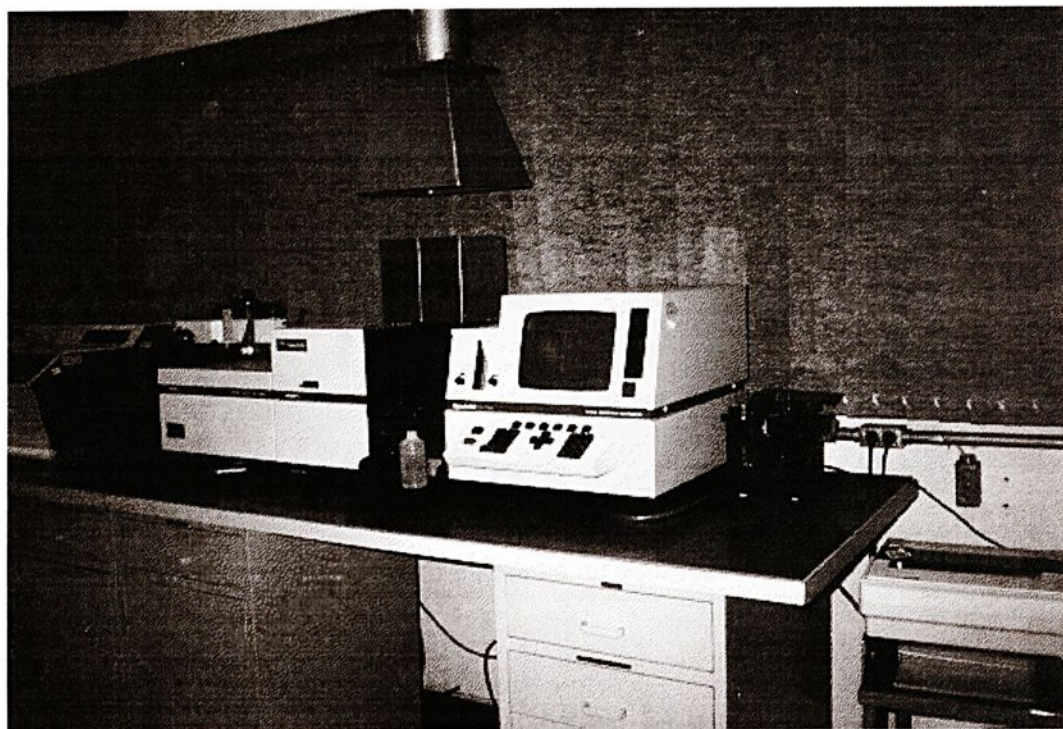


Figura 3.13 - Fotografia do Espectrofotômetro de Absorção Atômica SPECTR - AA 20 PLUS VARIAN

3.2.6.5 - Microscopia Óptica

As amostras de Chumbo foram analisadas com auxílio de um microscópio OLYMPUS, modelo BHM no Laboratório de Metalografia da Divisão de Materiais do IAE/CTA e microscópio Neophoto, Laboratório de Metalografia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Unesp, mostrado na Figura 3.14.

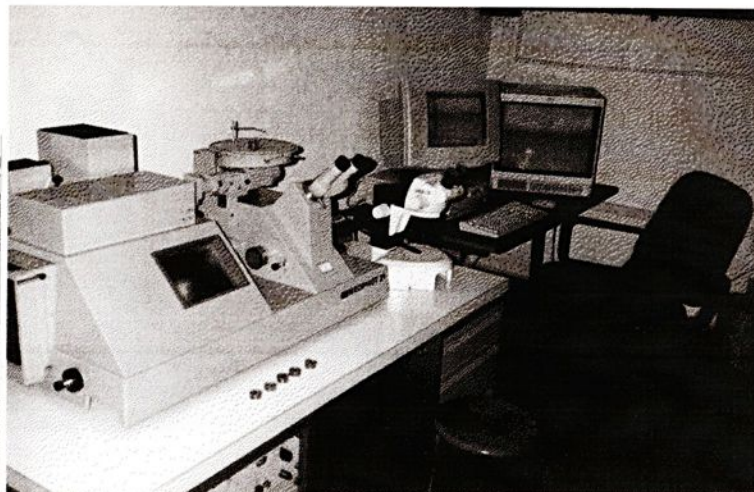


Figura 3.14 - Microscópio Óptico e sistema de aquisição de imagem.

Na preparação das amostras, foi usado lixas d'água de 180, 220, 300, 400 e 600 mesh e resfriamento gradual com nitrogênio líquido durante desbaste. O polimento foi feito com uma pasta de diamante em alta rotação e refrigerado com álcool. Após polimento, foi efetuado o ataque da microestrutura com solução de HCl concentrado de alta pureza diluído em água por 10 segundos e finalmente conduzida a observação da amostra no microscópio.

3.2.6.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento usado para microscopia eletrônica de varredura é da marca ZEISS, modelo DSM 950 da Divisão de Materiais do IAE/CTA que é mostrado na Figura 3.15.

As amostras de Chumbo foram submetidas à mesma sequência de análise mostrada na Figura 3.10.

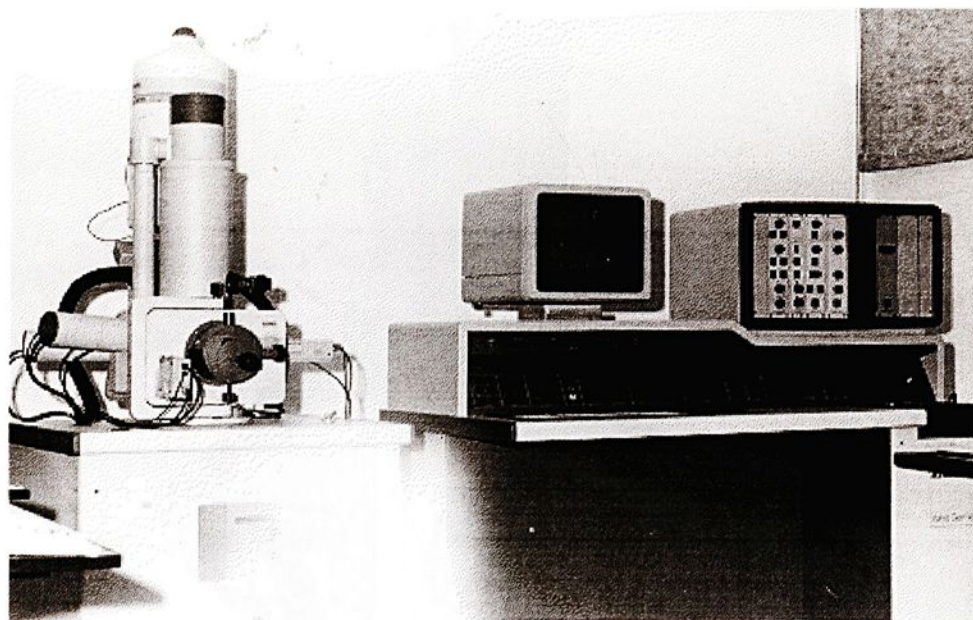


Figura 3.15 - Fotografia do microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo DSM 950

3.2.6.7 - Energia dispersiva de raios - X (EDS)

O equipamento que foi usado neste ensaio é da marca Tracor-Northern da Divisão de Materiais do IAE/CTA que é mostrado na Figura 3.16.

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

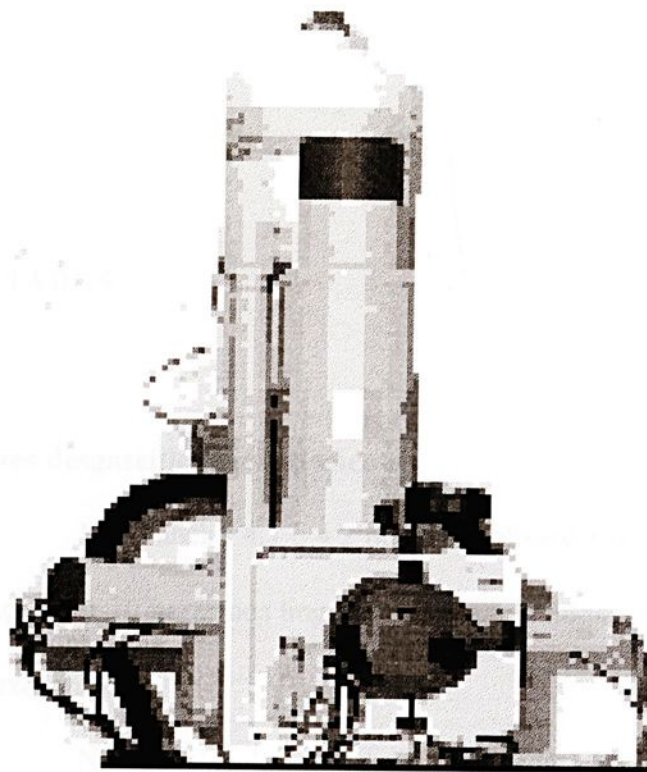


Figura 3.16 - Fotografia do equipamento de raios - X da marca Tracor-Northen

4 - RESULTADOS

4.1 - Lingotes desgaseificados sob vácuo

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 podemos observar o efeito do processo de desgaseificação por 10 horas nos lingotes 1 e 2 submetidos a mesma temperatura e pressão de exaustão.

Nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 estão contidos os dados obtidos por análise química dos lingotes 3, 4 e 5 processados no forno de fusão sob vácuo por 22h submetidos a mesma temperatura e pressão de exaustão que os lingotes 1 e 2.

A seta ao lado de cada tabela indica a difusão de impurezas para a saída dos sistema de vácuo, posição relativa de 95%, oferecendo bom parâmetro para discussão.

Tabela 4.1 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo (ppm) no Lingote - 01

Impurezas															
Posição	Sn	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Mn	Mg	Pb (% pd)
5%	ND	100	20	ND	ND	30	100	<10	ND	ND	ND	10	<10	<10	99,97250
25%	ND	100	20	10	ND	2	100	<10	ND	ND	ND	4	<10	<10	99,97490
50%	ND	100	20	20	ND	10	100	<10	ND	ND	ND	ND	<10	<10	99,97350
75%	ND	100	20	30	ND	9	100	<10	ND	ND	ND	ND	<10	<10	99,97260
95%	ND	100	20	20	ND	6	100	<10	ND	ND	ND	ND	<10	<10	99,97390

Obs:

ND = não detectado pelo equipamento.

Tabela 4.2 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo (ppm) no Lingote - 02

Impurezas															
Posição	Sn	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Mn	Mg	Pb (% pd)
5%	ND	100	20	20	ND	3	90	<10	ND	ND	ND	ND	<10	ND	99,97570
25%	ND	100	20	20	ND	9	100	<10	ND	ND	ND	10	<10	ND	99,97310
50%	ND	100	20	20	ND	10	100	<10	ND	ND	ND	9	<10	ND	99,97310
75%	ND	100	20	30	ND	10	100	<10	ND	ND	ND	7	<10	ND	99,97230
95%	ND	100	20	30	ND	30	90	<10	ND	ND	ND	4	<10	ND	99,97160

Obs:

ND = não detectado pelo equipamento.

Tabela 4.3 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo
(ppm) no Lingote - 03

Impurezas															
Posição	Sn	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Mn	Mg	Pb (% pd)
5%	ND	100	20	<10	ND	6	90	ND	ND	<10	ND	3	1	<10	99,9765
25%	ND	100	20	<10	ND	6	30	ND	ND	ND	ND	2	1	<10	99,9831
50%	ND	200	50	<10	ND	10	60	ND	ND	<10	ND	6	6	<10	99,9653
75%	ND	200	20	<10	ND	<10	100	ND	ND	<10	ND	4	3	<10	99,9653
95%	ND	100	10	<10	ND	8	60	ND	ND	ND	ND	4	1	<10	99,9807

Obs:

ND = não detectado pelo equipamento.

Tabela 4.4 - Composição Química do Chumbo após Desgaseificação a Vácuo
(ppm) no Lingote - 04.

Impurezas															
Posição	Sn	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Mn	Mg	Pb (% pd)
5%	ND	100	8	80	NA	6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	99,9806
25%	ND	200	10	70	NA	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	99,9711
50%	ND	200	30	60	NA	20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	99,9690
75%	ND	200	10	50	NA	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	99,9730
95%	ND	200	20	60	NA	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	99,9710

Obs:

ND = não detectado pelo equipamento. NA = não analisado.

Tabela 4.6 - Composição Química do Chumbo após processo de Fusão Zonal no
Lingote - 01

	Impurezas (ppm)						
Posição	Sn	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Pb(%pd)
5%	ND	100	ND	50	NA	10	99,9840
25%	ND	100	ND	80	NA	10	99,9810
50%	ND	100	10	70	NA	8	99,9812
75%	ND	100	10	100	NA	10	99,9780
95%	ND	100	50	90	NA	40	99,9720

Obs:

ND = não detectado pelo equipamento

NA = não analisado.

Tabela 4.7 - Pureza do Chumbo purificado pelo processo de Fusão Zonal no
Lingote - 01

Distância relativa na Barra(%)	Total de Impurezas (ppm)	Dureza Vickers (HV)	Pureza do Chumbo (% pd)
5	160	5,19	99,9840
25	190	5,27	99,9810
50	188	5,25	99,9812
75	220	5,68	99,9780
95	280	5,94	99,9720

Tabela 4.10 - Composição Química do Chumbo após processo de Fusão Zonal no

Lingote - 03

	Impurezas (ppm)						
Posição	Sn	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Pb(%pd)
5%	ND	100	2	ND	ND	2	99,9896
25%	ND	100	ND	ND	ND	2	99,9898
50%	ND	60	ND	ND	ND	20	99,9920
75%	ND	100	2	ND	ND	4	99,9894
95%	ND	100	140	ND	ND	9	99,9751

Obs:

ND = não detectado pelo equipamento

NA = não analisado.

Tabela 4.11 - Pureza do Chumbo purificado pelo processo de Fusão Zonal no

Lingote - 03

Distância relativa na Barra(%)	Total de Impurezas (ppm)	Dureza Vickers (HV)	Pureza do Chumbo (% pd)
5	104	4,84	99,9896
25	102	4,78	99,9898
50	80	4,60	99,9920
75	106	4,85	99,9894
95	249	5,77	99,9751

4.3 - Macrografias do lingote de chumbo purificado por SRZ

Nas Figuras que seguem os aspectos macrograficos dos lingotes processados. Observe que são mostrados nas extremidades do lingote, a formação de uma ponta arredondada, posição de 96 - 100% em relação a extremidade inicial, Figuras 4.1 e 4.2. Nota-se também, uma textura com grãos unidirecionais nas extremidades e região monocristalina na posição central, vide Figura 4.3. Com a intenção de demonstrar a unidirecionalidade do processo, vide Figura 4.4, um lingote foi interrompido imediatamente depois do início do processo de arraste de impurezas. Observe que existe nitida formação de ondas, orientadas da esquerda para a direita em conformidade com o processo aqui realizado.



Figura 4.1 - Macrografia da extremidade inicial, 0 - 4%, dos lingotes de chumbo refinados por SRZ. Aumento de 6 X. Solução de ataque HCl



Figura 4.2 - Macrografia da extremidade final, 96 - 100%, dos lingotes de chumbo refinados por SRZ. Aumento de 6 X. Solução de ataque HCl.

Com finalidade de observar a textura dos lingotes, na Figura 4.3, será ilustrado o aspecto superficial, representativo, para os cinco lingotes purificados em virtude de que foi observado, em todas as fotos, semelhança da região central entre todos os lingotes de chumbo.

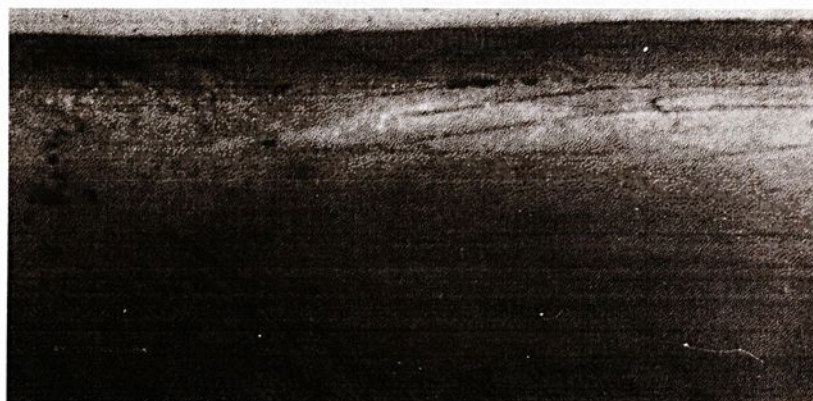


Figura 4.3 - Macrografia da região central do lingote refinado por fusão zonal, N=10 passadas. Aumento de 6 X. Solução de ataque HCl.



Figura 4.4 - Macrografia de uma lingote fundido por fusão zonal interrompido na quarta passada. Aumento de 12X. Solução de ataque HCl.

4.4 - Micrografia do lingote de chumbo purificado por SRZ

Na Figura 4.5 é mostrada a microestrutura representativa do chumbo antes do processo de pré-purificação, espectro obtido por EDS é mostrado na Figura 4.6 onde podemos notar a ausência do espectro de impurezas que estão no nível abaixo do limite de detecção do equipamento. Os espectros aqui observados são: alumínio, arsênico e chumbo.

Na Figuras 4.7 e 4.8 é mostrada a microestrutura representativa do chumbo obtido com maior índice de pureza, lingote 5, após a purificação através do método de Simples Refino Zonal, SRZ. Observa-se homogeneidade na microestrutura e poros que podem ser devido a volatilização de impurezas residuais provocada pela alta pressão de vapor.

A pequena variação de microdureza nesta região, 3,42 HV, deve-se a pequena variação das leituras obtidas no ensaio de microdureza, homogeneidade da microestrutura e pela pureza atingida. Esta pureza pode ser corroborada através de análise qualitativa de Energia Dispersiva de Raios-X, realizada na amostra, onde pode-se observar apenas picos de chumbo, vide Figura 4.9. A ausência de picos de outras impurezas é justificado pelo limite de detecção do equipamento, cuja precisão no máximo é 0,01 (centésimos) em condições especiais com uso de padrões, e equipamento super ajustado. Estes dados são citados na literatura mas, na prática o que se tem obtido é uma precisão de décimos (0,1) e no dia a dia nos laboratórios do AMR consegue-se obter 0,5 de precisão.

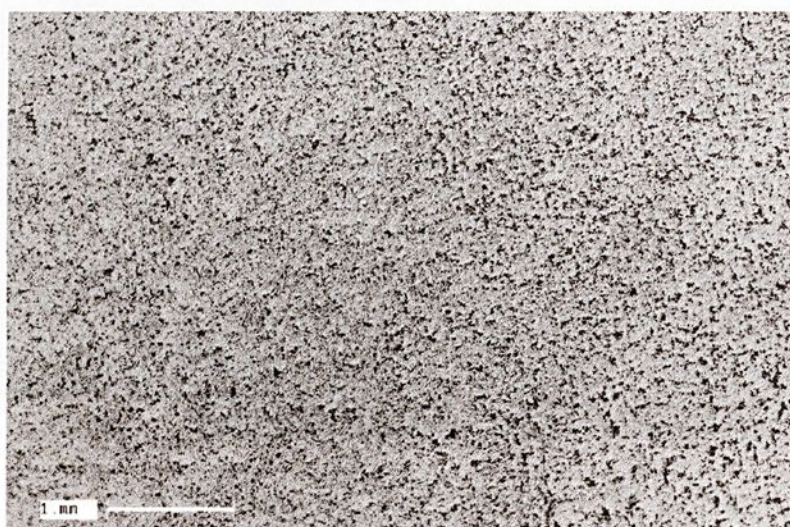


Figura 4.5 - Micrografia do material base antes da Pré-purificação. Aumento de 500X. Solução de ataque HCl.

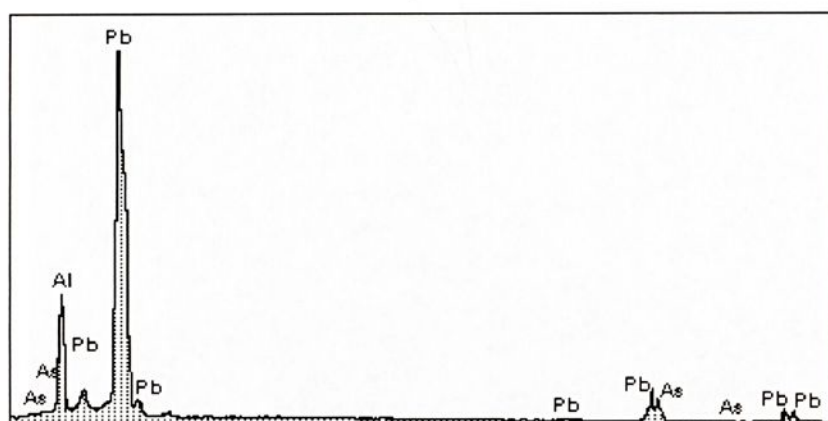


Figura 4.6 - Espectro dos lingotes antes da Pré-purificação, obtido por EDS.

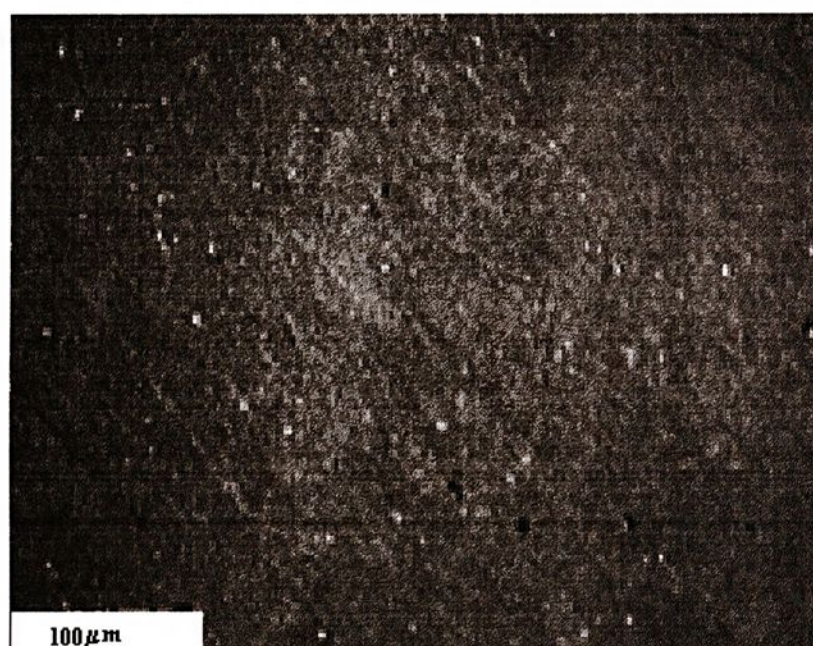


Figura 4.7 - Micrografia da região de maior pureza, 99,999% , lingote 5, refinado por fusão zonal, N = 10 passadas. Aumento de 100X. Solução de ataque HCl.

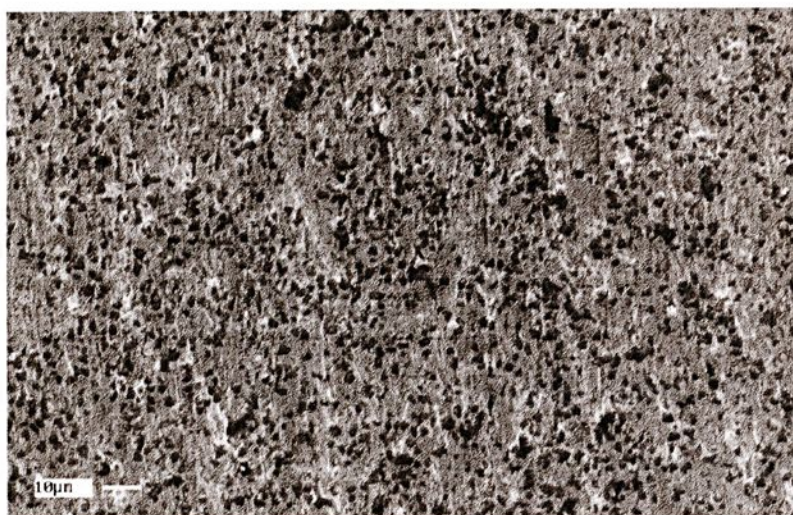


Figura 4.8 - Micrografia da região de maior pureza, 99,999% , lingote 5, refinado por fusão zonal, N = 10 passadas. Aumento de 1500X. Solução de ataque HCl.

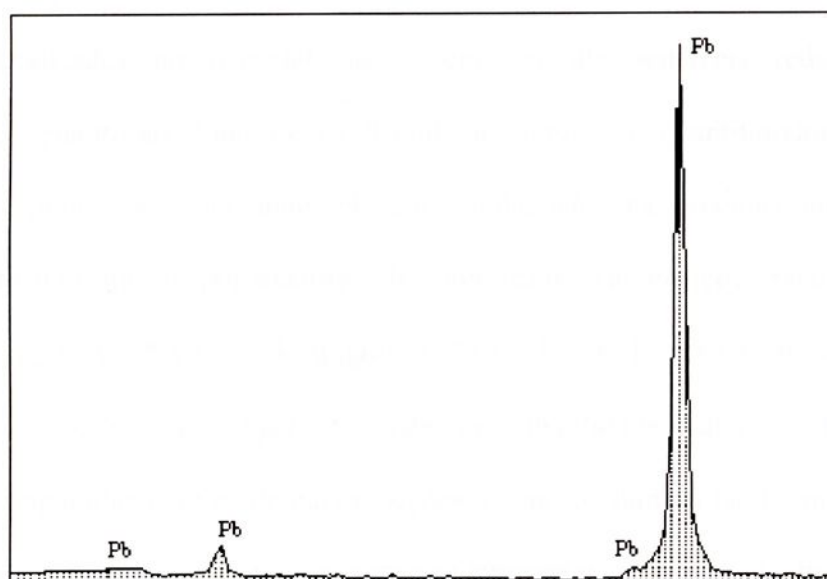


Figura 4.9 - Espectro de chumbo da amostra de maior pureza, lingote 5, obtido por EDS.

5 - DISCUSSÕES

5.1 - Análise da Pré - purificação por desgaseificação sob vácuo

Na Figura 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 é mostrado o perfil de distribuição das impurezas globais em cinco posições relativas nos lingotes 1, 2, 3, 4 e 5, desgaseificados sob alto vácuo a partir dos dados contidos nas Tabelas, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. A distribuição geral é mostrada na Figura 5.6 , onde a partir da comparação dos perfis representativos obtido no material base, Tabela 3.1 e pela análise da Tabela 2.6 será desenvolvida a última discussão. A distribuição global de impurezas nos lingotes 1, 2 e 4 estão bem abaixo das cinco regiões analisadas no material base, demonstrando sensíveis reduções de impurezas. Quanto aos lingotes 3 e 5 pode se comprovar quantitativamente um índice de impurezas bem mais elevados indicando, nas regiões analisadas, dificuldade na remoção por exaustão das impurezas. Nas posições relativas; 5 e 75% do lingote 1, 75 e 95% do lingote 2, 50 e 75% do lingote 3, 50 e 95% do lingote 4 e 5 e 50% do lingote 5 existe uma quantidade maior de impurezas quando comparadas com as demais posições. Como o chumbo para emprego em sistema de refino de grau eletrônico tem que apresentar a melhor pureza possível, isto veio a justificar a escolha de regiões ótimas ou de elevada pureza, nos lingotes desgaseificados e o descarte das demais .

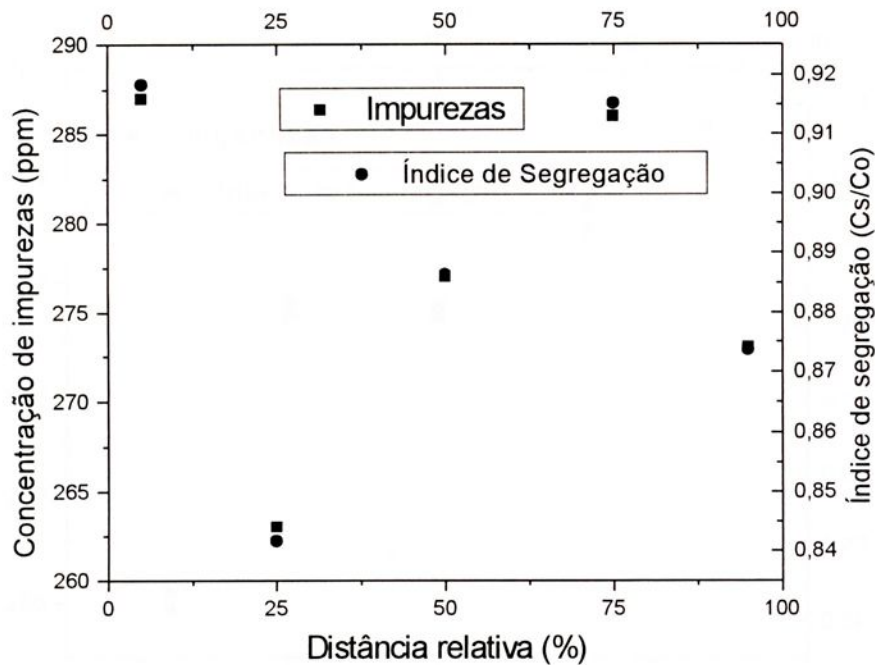


Figura 5.1 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 1, desgaseificado por 10h

Analisando a Figura 5.1, podemos observar o nível de segregação de impurezas no lingote 1 submetido a desgaseificação por 10h. Nas posições relativas de 25, 50 e 95% os índices demonstram que a quantidade de soluto difundida para estas posições assumiu teor inferior a pureza inicial. O nível de impurezas do chumbo foi de: 251, 264 e 261 ppm respectivamente nestas posições. Podem ser observados nas posições de 5 e 75% , acúmulo de líquido enriquecido em soluto, a segregação de soluto para estes pontos também destaca-se com nível de impurezas do chumbo de 275 e 274 ppm respectivamente.

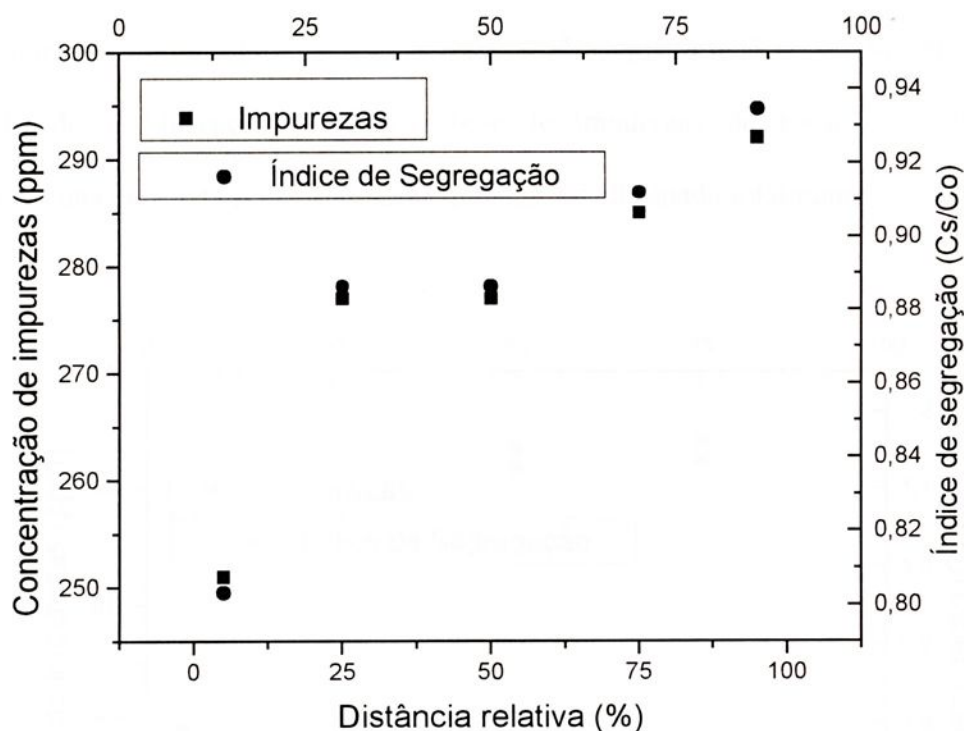


Figura 5.2 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 2, desgaseificado por 10h

No gráfico da Figura 5.2, observa-se o decaimento dos índices de segregação de impurezas no lingote 2, submetido a 10h de desgaseificação, para a região de saída do sistema de vácuo, posição 5%, e uma região de estabilidade entre as posições 25 e 50%. Elevada concentração de Ferro, Prata e Bismuto são responsáveis pelo pico na posição de 95% do lingote. O nível de impurezas atingido para as posições de 5, 25, 50, 75 e 95% foi de 243, 269, 269, 277 e 284 ppm respectivamente.

Os lingotes desgaseificados com tempo de processo da ordem de 22h, lingote 3, 4 e 5 apresentam comportamento semelhante ao aspecto descrito

para o lingote 2, porém no caso do lingote 5, a presença de um nó provocado pelo enriquecimento de soluto na posição relativa 5%, registra fenômeno invertido. Isto é devido a presença de elevado teor de impurezas de Estanho 1400ppm segregadas para esta posição relativa que não foi eliminada totalmente.

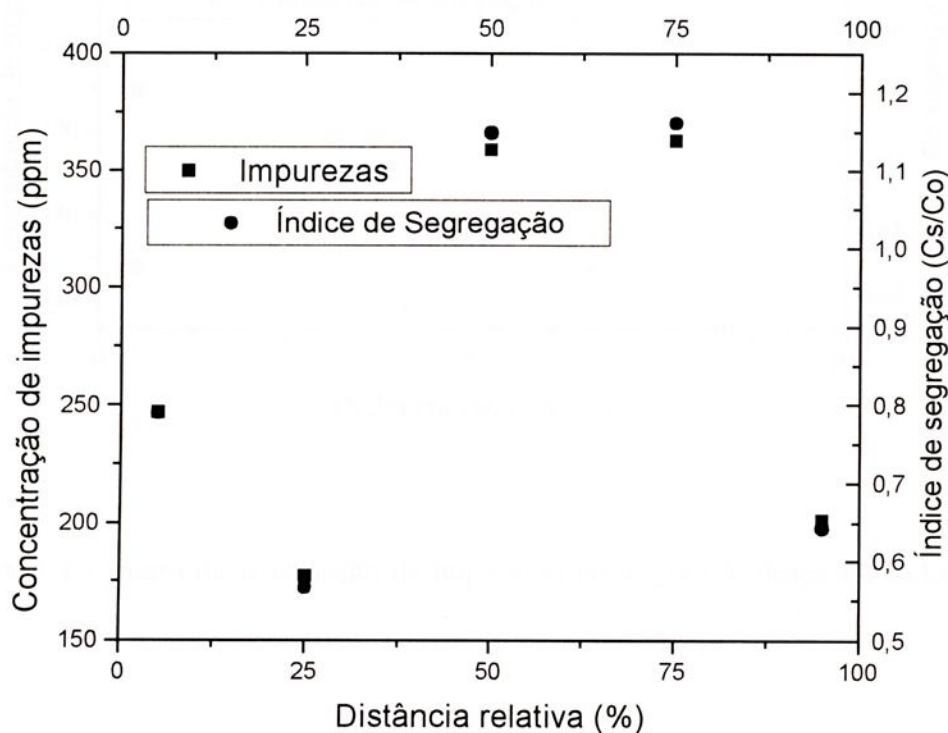


Figura 5.3 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 3, desgaseificado por 22h

A concentração total de impurezas obtidas após desgaseificação no lingote 3, Figura 5.3, para as posições relativas de 5, 25, 50, 75 e 95%, foi respectivamente de 135, 159, 347, 347, 194 ppm. Observando o gráfico, percebe-se um nível de segregação da ordem de 56,8% na posição 5% no sentido de saída do sistema de vácuo indicando eliminação de impurezas.

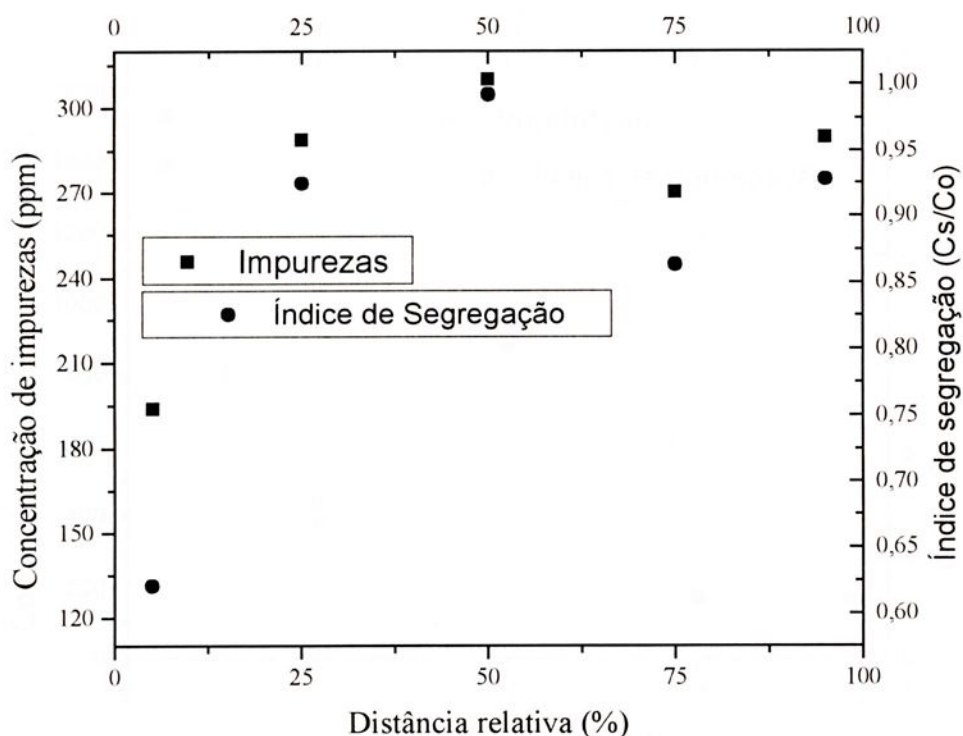


Figura 5.4 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 4, desgaseificado por 22h

Tendência semelhante ao descrito para o lingote 2 pode ser observada no perfil de distribuição de soluto para o lingote 4, desgaseificado por 22h, Figura 5.4. Os níveis de impurezas registrados nas posições relativas de 5, 25, 50, 75 e 95% foram respectivamente, 194, 289, 310, 270 e 290 ppm. Concentração elevada de Bismuto, Antimônio e Ferro são responsáveis pelo pico máximo na posição de 50%.

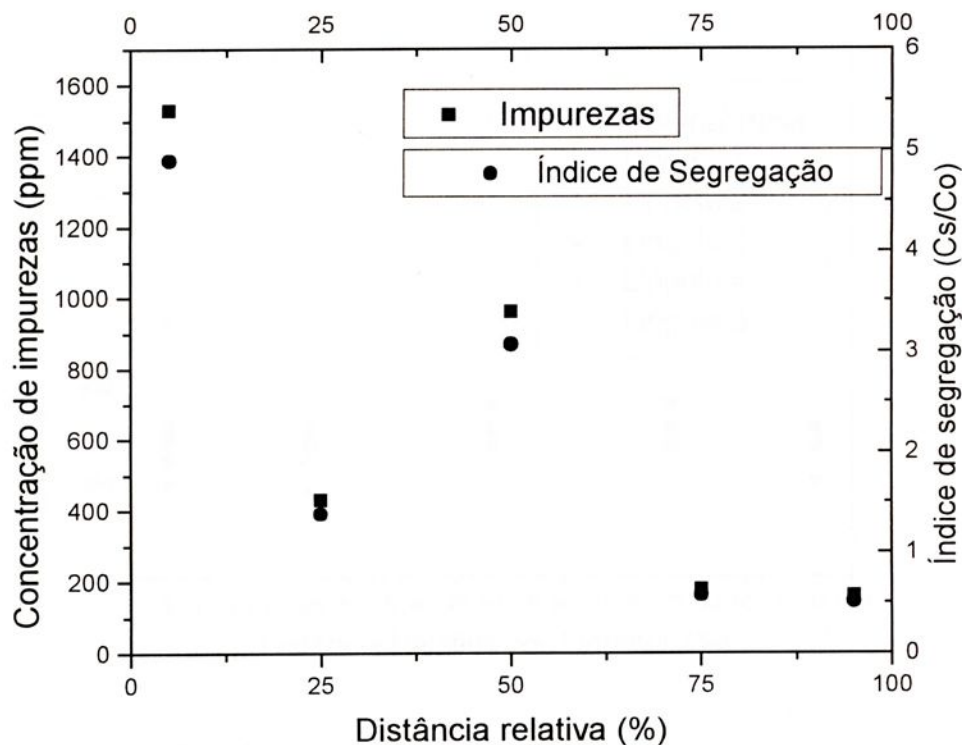


Figura 5.5 - Efeito da segregação de impurezas no lingote 5, degaseificado por 22h

Na Figura 5.5, as impurezas do chumbo no lingote 5, degaseificado por 22h, impede a eliminação por volatilização completa do Estanho. Logo, este tem efeito inverso ao observado nos perfis das Figuras 5.2, 5.3 e 5.4. A concentração de impurezas obtidas nas posições relativas de 5, 25, 50, 75 e 95% foi de 1530,05 , 433,05 , 960,05 , 180,05 e 160,05 ppm.

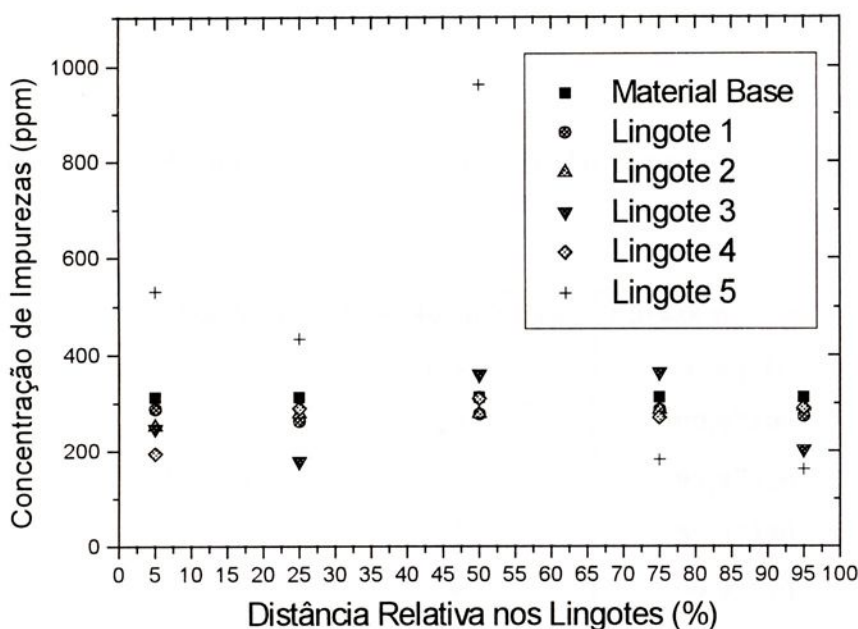


Figura 5.6 - Gráfico da concentração de impurezas nos lingotes distribuídas após desgaseificação sob vácuo.

A partir dos dados contidos na Figura 5.6, foram consideradas as regiões compreendidas em um raio de 20 mm das posições relativas conforme descrito abaixo na Tabela 5.1 que ilustra as posições onde foi considerada a amostra juntamente com sua respectiva pureza nominal. Nos lingotes 1 e 2, o nível de pureza atingido foi quase o mesmo indicando que ambos tinham concentrações de impurezas relativa bastante elevada o que justificou o índice de 99,97%. Observe que existem regiões nos lingotes 3 e 5, duas em cada, que apresentam maior nível de pureza, 99,99%, e dependendo do seu posicionamento no cadinho antes da purificação final, este pode vir apresentar maior rendimento no processo de refino por fusão zonal. No lingote 4 a presença de apenas uma

região em condições de atingir pureza de quatro noves revela preocupação quanto ao seu posicionamento dentro do cadinho para evitar perda da amostra.

Tabela 5.1 - Regiões das amostras de chumbo consideradas para o processo de refino zonal

Amostra	Posição Relativa (%)	Pureza do Chumbo (% pd)
Lingote 1	25	99,97490
	50	99,97350
	95	99,97390
Lingote 2	5	99,97570
	25	99,97310
	50	99,97310
Lingote 3	5	99,9765
	25	99,9831
	95	99,9807
Lingote 4	5	99,9806
	25	99,9711
	75	99,9730
Lingote 5	25	99,9566
	75	99,9819
	95	99,9839

Um bom parâmetro para verificar o efeito da desgaseificação sob vácuo é a análise da distribuição das principais impurezas contidas nos lingotes de chumbo mostrado nas Figuras 5.7 ,5.8, 5.9 e 5.10 que melhor

representa o material a ser processado pelo método de simples refino zonal, SRZ. As distribuições de impurezas de Ferro, Estanho, Bismuto, Antimônio e Cobre, nos lingotes de chumbo estão caracterizadas em cada gráfico em forma distribuição de índice de segregação ao longo dos lingotes.

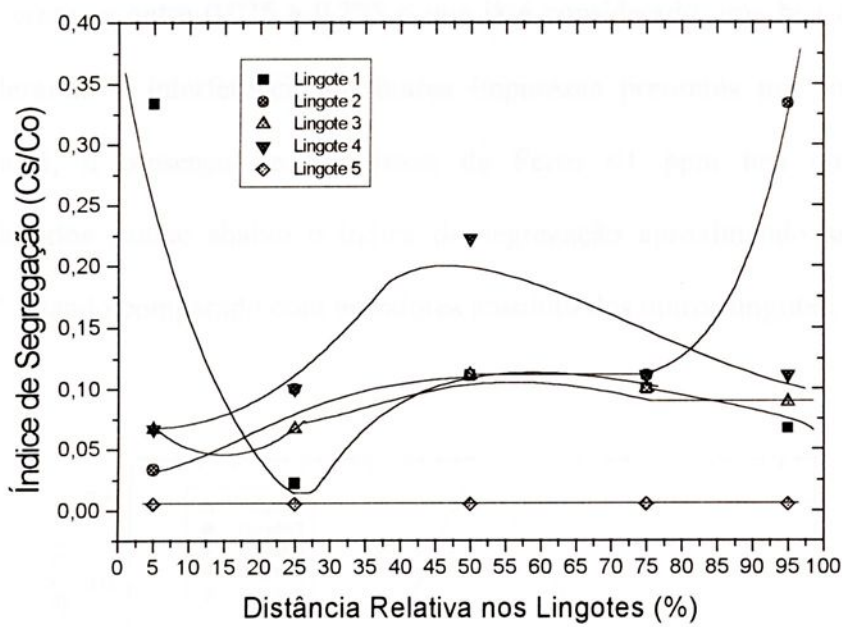


Figura 5.7 - Segregação de impurezas de Ferro, Fe, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo.

A eficiência do arraste de impurezas sob vácuo é visível para os átomos de Ferro, Fe, lingote 1, na Figura 5.7 e para os átomos de Antimônio, Sb, lingote 4, na Figura 5.9 que estão mais concentrados na distância relativa de 5% em relação ao início do lingote e próximo a saída do sistema de vácuo. Quanto ao Cobre, Cu, Figura 5.8 e ao Bismuto, Bi, Figura 5.10 não é notado o mesmo efeito.

O índice de segregação das impurezas de Ferro, Fe, nos lingotes

de chumbo são mostrados na Figura 5.7. Observe que no lingote 1 e 2 efeitos contrários à difusão de impurezas de Ferro são visíveis. Enquanto no lingote 1 o índice de segregação aumenta na distância relativa de 5% do lingote, próximo a saída do sistema de vácuo, e decresce bruscamente até o fim do lingote, no lingote 2, ocorre o contrário. Quanto aos lingotes 3 e 4 os índices de segregação mantiveram-se entre 0,025 e 0,225 o que já é considerado uma boa distribuição considerando a interferência de outras impurezas presentes nos lingotes. No lingote 5, a presença de impurezas de Ferro <1 ppm nos cinco pontos considerados trouxe abaixo o índice de segregação aproximando se muito de “zero” quando comparado com os valores absoluto dos outros lingotes.

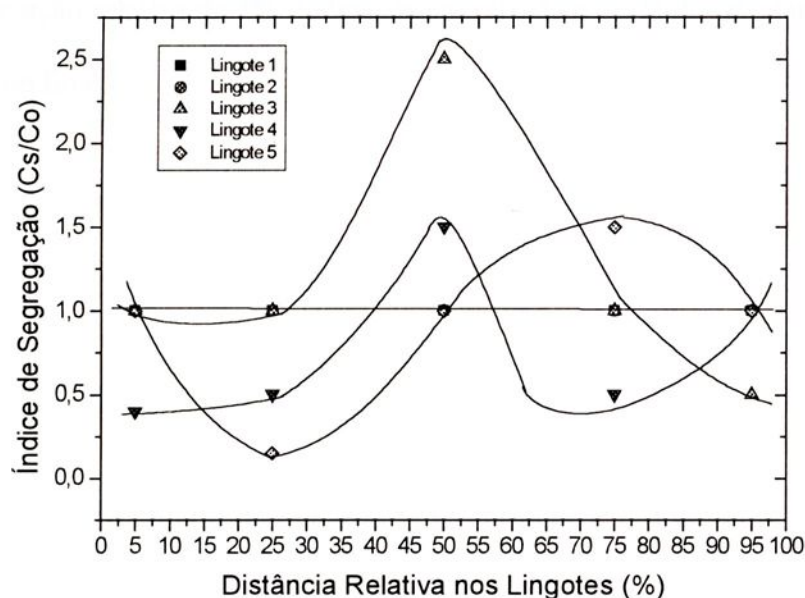


Figura 5.8 - Segregação de impurezas de Cobre, Cu, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo.

Na Figura 5.8 é observado o índice de segregação de impurezas difundidas de Cobre, Cu, nos lingotes de chumbo. Os lingotes 1 e 2 não foi observado nenhuma variação do índice de segregação muito embora nos lingotes 3, 4 e 5 variações substanciais possam ser observadas.

Na Tabela 3.1, não foi detectado impurezas de Antimônio, Sb, nas amostras representativas do lote de Chumbo, Pb, por causa disto, apresentamos na Figura 5.9 a distribuição da concentração de impurezas de Antimônio encontradas nos lingotes desgaseificados. O Antimônio impurezas nos lingotes está bem distribuído apesar da dificuldade do arraste sob ação de vácuo nos lingotes 1, 2, 3 e 5 por interferência das outras impurezas contidas no banho. No lingote 4, boa distribuição confirma o sucesso do processo arrastando 80 ppm para a posição relativa de 5% do lingote em relação à saída do sistema de vácuo e 60 ppm no final.

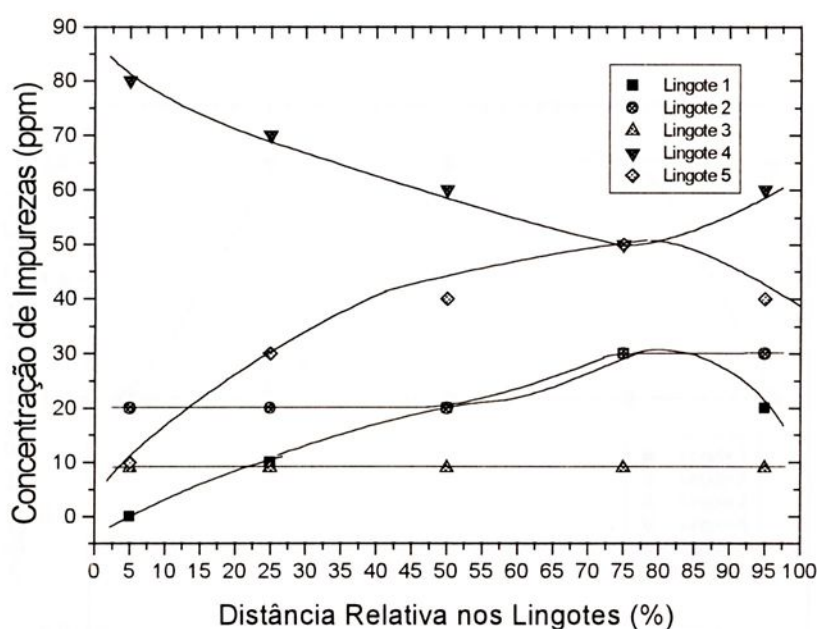


Figura 5.9 - Segregação de impurezas de Antimônio, Sb, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo

Não foi possível confeccionar gráfico explicativo para impurezas de Estanho, Sn, nos lingotes de chumbo desgaseificados pois sua volatilização completa foi confirmada nos lingotes 1, 2, 3 e 4 devido ao seu baixo ponto de fusão e proximidade ao ponto de evaporação rápida comparado à quantidade de calor a que os lingotes foram submetidos. Embora não tenha sido detectado Estanho nos lingotes 1, 2, 3 e 4, o lingote 5 apresenta visivelmente parte do processo de volatilização desta impureza. Em alguns pontos analisados, 75 e 95% do lingote, não foi detectado impurezas. Mas nos pontos 5, 25 e 50% a concentração de soluto é de respectivamente 400, 300 e 800 ppm em conformidade com o arraste de impurezas para esta posição relativa de 5% nos

demaís lingotes.

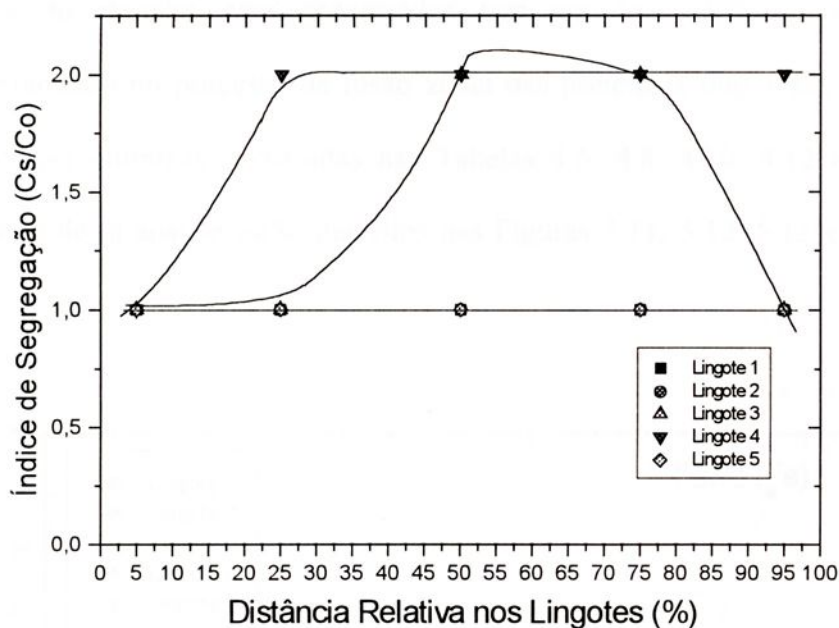


Figura 5.10 - Segregação de impurezas de Bismuto, Bi, nos lingotes de chumbo desgaseificados sob vácuo.

Na Figura 5.10 são representados os índices de segregação das impurezas de Bismuto, Bi, ao longo dos lingotes desgaseificados. Podemos observar que os índices mantiveram-se inalterados ao longo dos lingotes 1, 2 e 5. Nos lingotes 3 e 4 valores muito elevados podem ser observados nas posições relativas 25, 50, 75 e 95% indicando que esta impureza não foi afetada pelo processo de pré-purificação.

5.2 - Análise da purificação por fusão zonal otimizada

O cálculo do coeficiente de distribuição de soluto, k , dos lingotes de chumbo aqui processados tem por base definir como foi o comportamento no processo de fusão zonal das principais impurezas detectadas por análises químicas, mostradas nas Tabelas 4.6, 4.8, 4.10, 4.12 e 4.14. Os resultados desta análise estão descritos nas Figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14 logo abaixo.

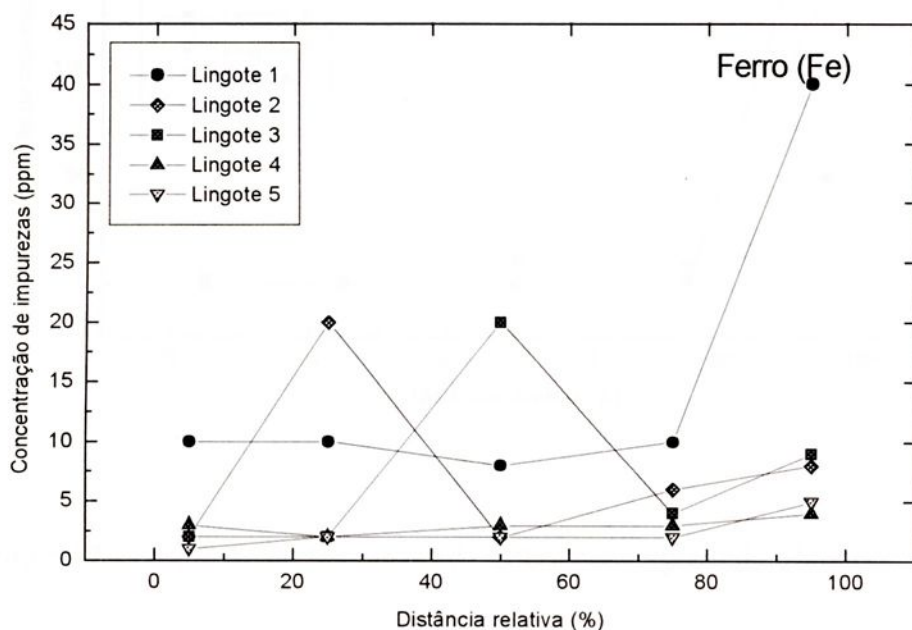


Figura 5.11 - Dispersão de Impurezas de Ferro nos lingotes de Chumbo.

Na Figura 5.11 observa-se que a dispersão dos átomos de Ferro para o final do lingote 1 está bem definida, indicando que a impureza é do tipo $k < 1$, mas observando os outros lingotes, 2, 3, 4 e 5 nota-se pouca tendência para a

segregação do Fe para o final dos lingotes, com tudo, se observar-mos o diagrama de fase Fe -Pb na Figura B1, Apêndice B, iremos confirmar a tendência de segregação do Fe para o final do lingote 1. O nível de impurezas de Ferro na distância relativa de 95% nos cinco lingotes foi: 40, 8, 9, 4, 5 ppm.

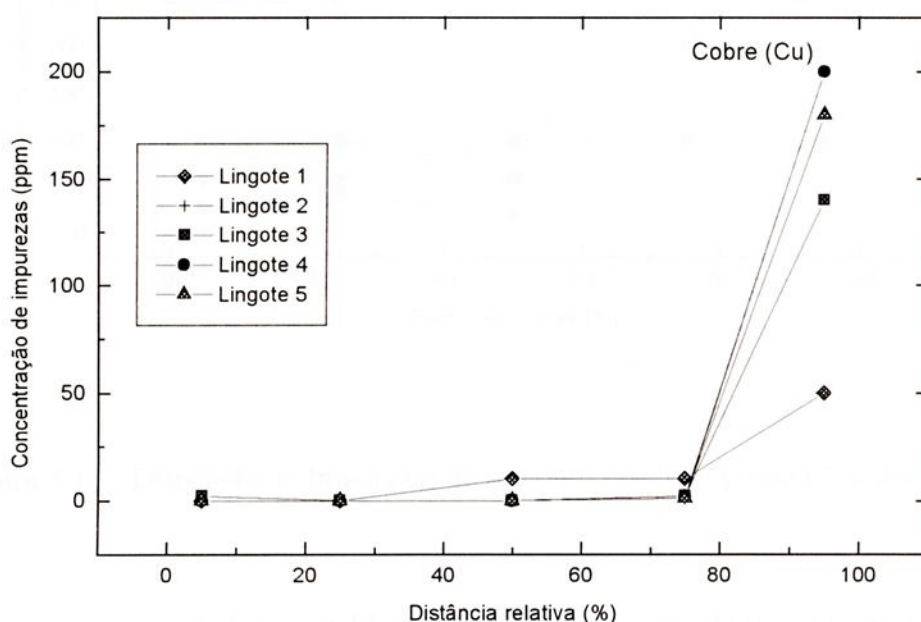


Figura 5.12 - Dispersão de Impurezas de Cobre nos lingotes de Chumbo.

Na Figura 5.12, a dispersão dos átomos de Cobre para a distância relativa de 95%, em níveis de: 50, 200, 140, 200 e 180 ppm nos cinco lingotes processados indica que a impureza é do tipo $k < 1$. Este resultado é confirmado no diagrama de fase Cu - Pb da Figura B2, Apêndice B.

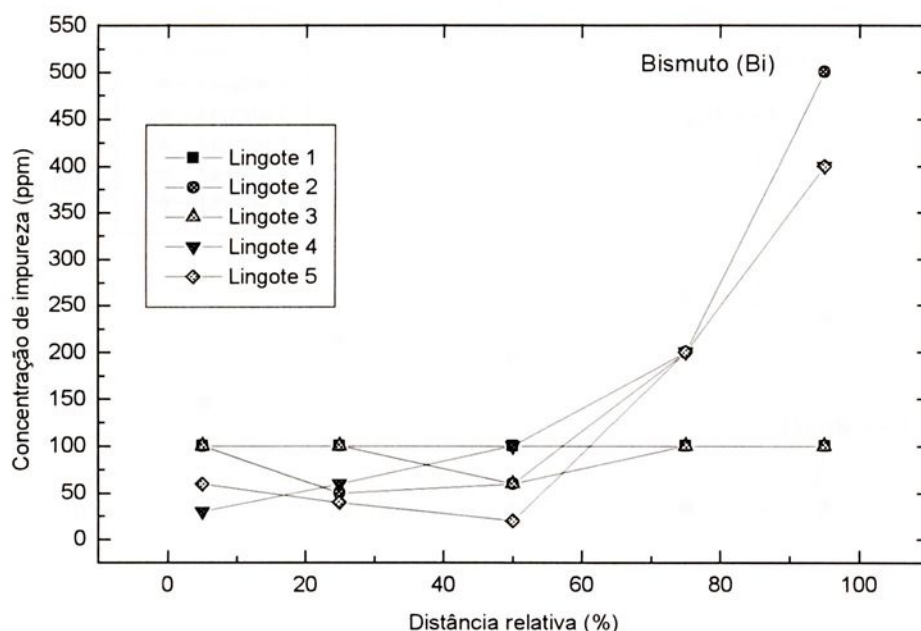


Figura 5.13 - Dispersão de Impurezas de Bismuto nos lingotes de Chumbo.

Na Figura 5.13, a dispersão dos átomos de Bismuto no lingote 1 não ocorreu, mantendo-se constante a mesma concentração de impureza inicial antes do processo de fusão zonal. Para os lingotes 2, 4 e 5, observa-se que o soluto acompanhou o deslocamento das zonas líquidas concentrando-se na distância relativa de 95%, em níveis de: 500, 400 e 400 ppm indicando que a impureza é do tipo $k < 1$. No lingote 3, também é notado situação indefinida. Estes resultados em geral indicam que o Bismuto é uma impureza $k < 1$ pois isto pode ser confirmado no diagrama de fase Bi - Pb da Figura B3, Apêndice B.

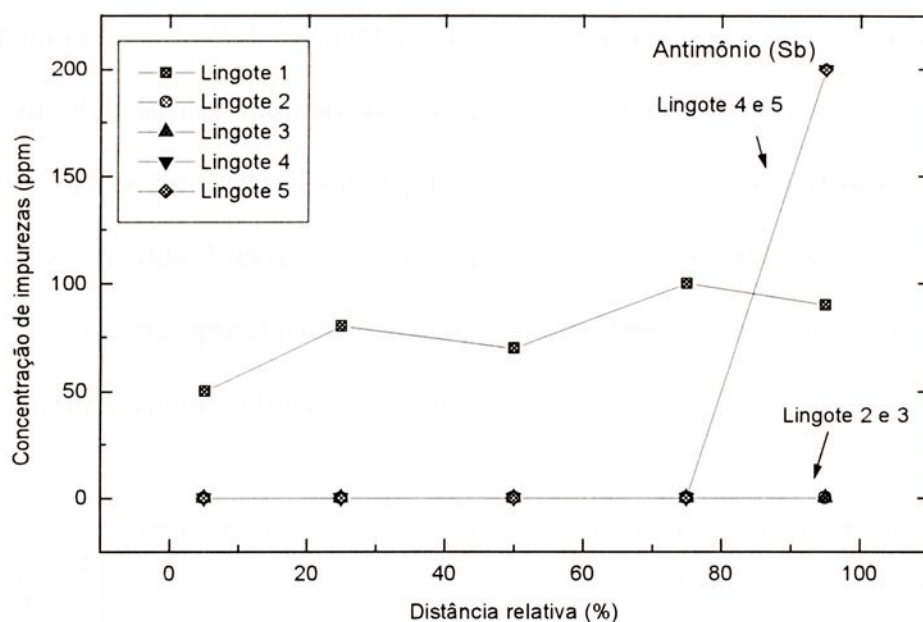


Figura 5.14 - Dispersão de Impurezas de Antimônio nos lingotes de Chumbo.

Na Figura 5.14, a dispersão dos átomos de Antimônio nos lingotes 4 e 5 para a distância relativa de 95%, ambos em nível de 200 ppm é a principal indicação de que se trata de uma impureza do tipo $k < 1$. Nos lingotes 2 e 3 esta impureza não foi possível ser detectada pelo instrumento utilizado. No lingote 1 sensível tendência de segregação de impurezas de Antimônio para a distância relativa de 95%, em nível de 90 ppm reforça a constatação do tipo de impureza. Este resultado é confirmado no diagrama de fase Sb - Pb da Figura B4, Apêndice B.

Nas Figuras 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 é ilustrado o efeito da fusão zonal por ação de $N = 10$ passadas com duas zonas líquidas ao longo dos

respectivos lingotes, 1, 2, 3, 4 e 5. Os dados contidos nestes gráficos foram determinados através de análises químicas das impurezas do chumbo e leituras de dureza obtidos nas mesmas condições experimentais (temperatura ambiente, mesmo tempo de impressão e carga de impressão, 10 gf, mesmo penetrador de diamante do tipo Vickers, mesma velocidade de impressão, mesma região de estudo e mesmo operador) para que se possa estabelecer uma comparação direta das impurezas entre os lingotes processados.

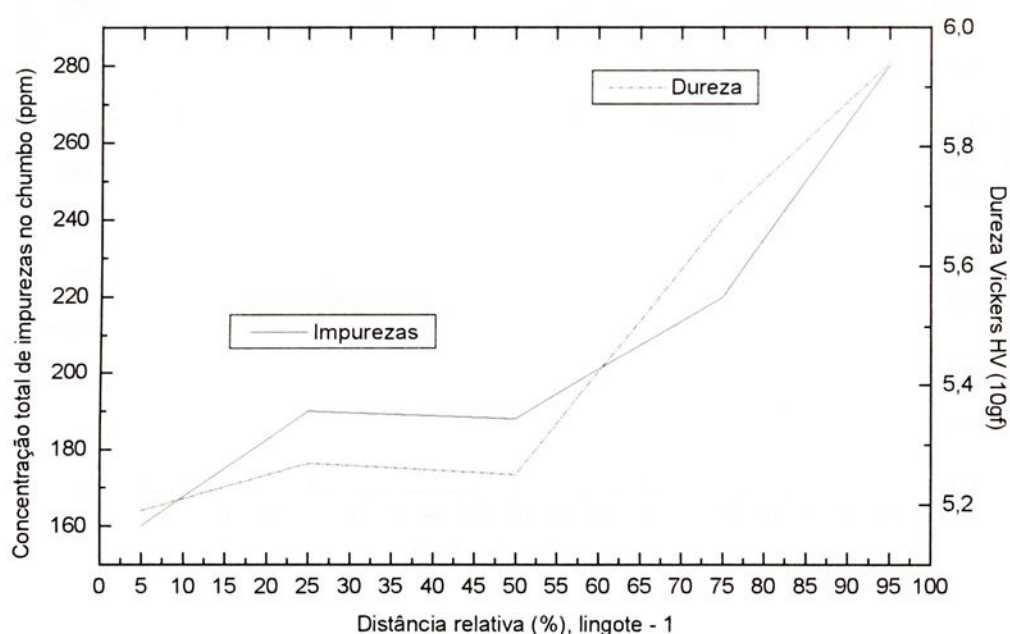


Figura 5.15 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 1, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.

Na Figura 5.15, o aumento da dureza nas distâncias relativas 5 à 95% esta relacionado com a alta taxa de soluto nestas posições. Isto vem a

confirmar a segregação de impurezas $k < 1$ para o fim do lingote a mais do que as impurezas $k > 1$ para o início. No entanto, o nível de pureza obtido ficou em torno de 99,984%, 99,981%, 99,9812, 99,978% e 99,972% nas distâncias relativas de 5 à 95% respectivamente, Tabela 4.6 e 4.7. Uma das possíveis causas de baixo rendimento, se deve à qualidade do lingote 1 desgaseificado, ver Tabela 4.1, que influenciou severamente o nível de pureza final apresentado na Tabela 4.6.

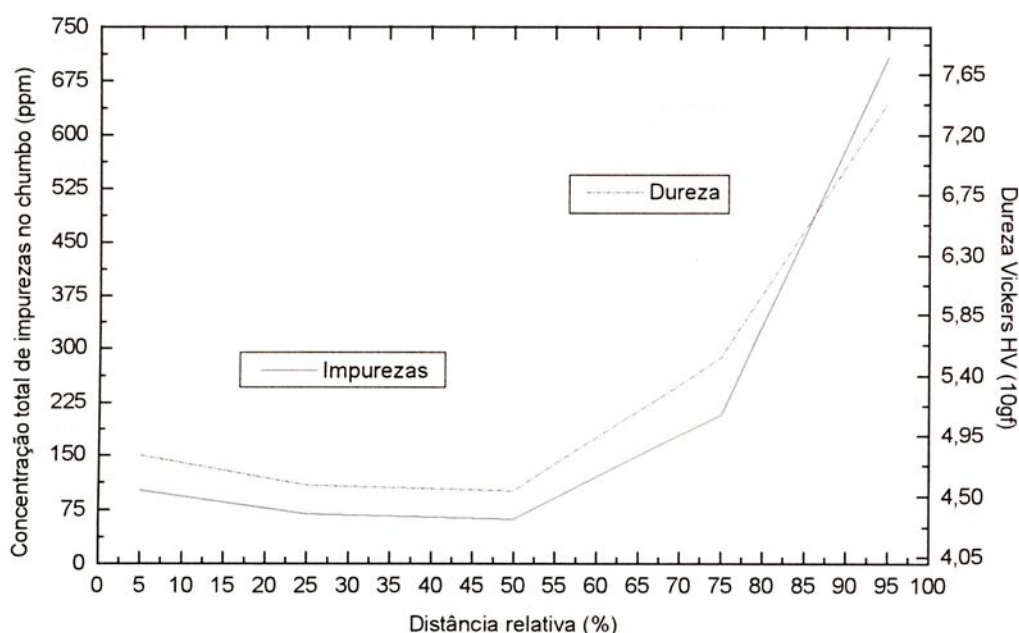


Figura 5.16 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 2, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.

Na Figura 5.16, o perfil da concentração de impurezas indica a difusão do soluto para todo o lingote 2. Na distância relativa de 50%, observa-se menor concentração de impurezas, 62 ppm. Observa-se que o perfil de dureza está

muito próximo da tendência de inclinação do perfil de concentração de impurezas entre as distâncias relativas 5 à 50% e em seguida cresce acompanhando o acúmulo de soluto no final do lingote indicando segregação de grande quantidade de impurezas $k < 1$ para a distância relativa 95%. Neste lingote, o nível de pureza obtido foi de: 99,9898%, 99,9930%, 99,9937%, 99,9793% e 99,9292% respectivamente nas distâncias relativas de 5 à 95 % conforme Tabela 4.8 e 4.9.

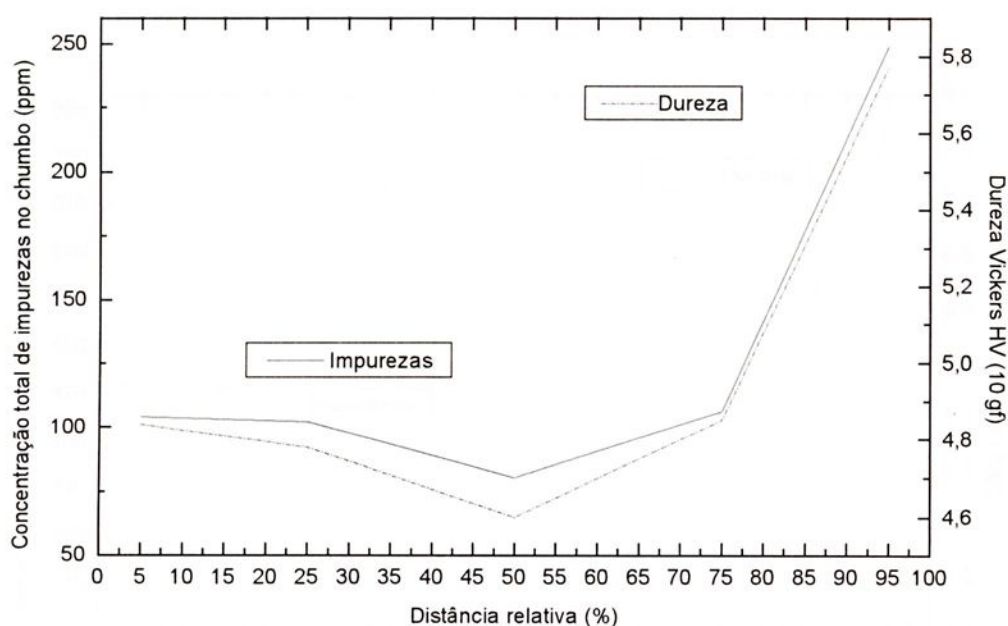


Figura 5. 17 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 3, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.

Na Figura 5.17, a distribuição de concentração das impurezas demonstra a segregação de soluto para o final do lingote 3. O perfil obtido indica região de menor concentração de impurezas na distância relativa de 50%, 80 ppm.

Uma boa distinção da concentração de impurezas $k < 1$ e $k > 1$ pode ser identificada no início e no final do lingote. O perfil da concentração de impurezas influencia sensivelmente o perfil de dureza, assumindo valor de 4,6 HV (10gf) no centro do lingote. O nível de pureza obtido, aproxima-se muito do desejado pois os dados fornecidos pela Tabela 4.10 e 4.11 nos revela pureza da ordem de: 99,9896%, 99,9898%, 99,9920%, 99,9894% e 99,9751% respectivamente nas distâncias relativas de 5 à 95 %.

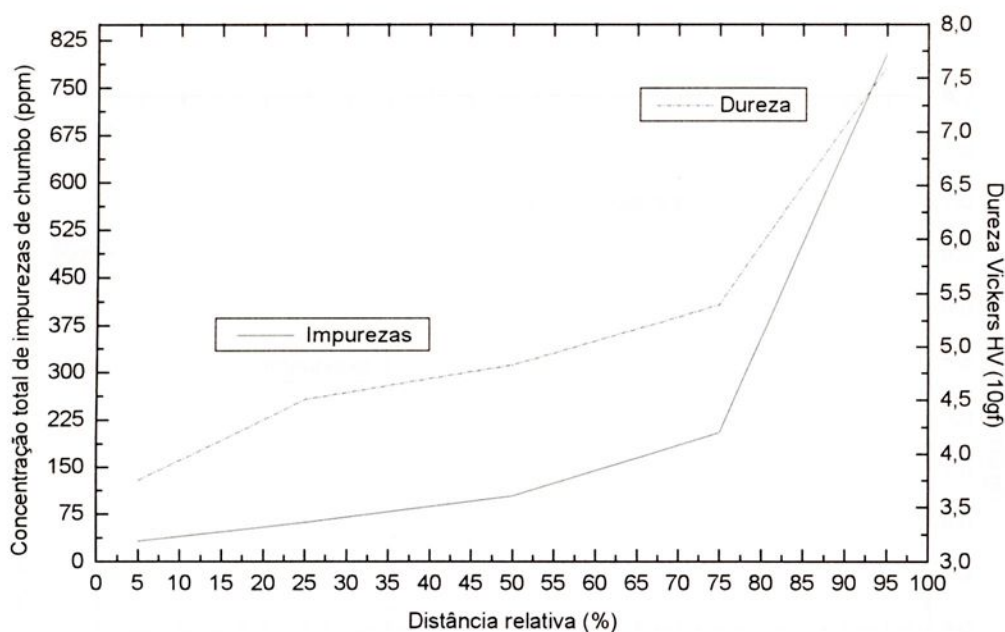


Figura 5. 18 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 4, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.

Na Figura 5.18, a inclinação ascendente dos perfis de concentração de impureza e dureza indica segregação de soluto para o final do

lingote 4. Na distância relativa de 5%, observa-se que o perfil da concentração de impurezas obteve o seu menor valor, 33 ppm, indicando região pura. A grande concentração de soluto no final da barra indica a presença de impurezas $k < 1$ nesta posição. O perfil de dureza obtido, assume valores abaixo do esperado na distância relativa 5%, 3,76 HV (10 gf) e o mais elevado até aqui analisado, na distância relativa de 95%, 7,60 HV (10 gf). O nível de pureza atingido foi de: 99,9967%, 99,9938%, 99,9897%, 99,9795% e 99,9196% respectivamente nas distâncias relativas de 5 à 95 % conforme Tabela 4.12 e 4. 13.

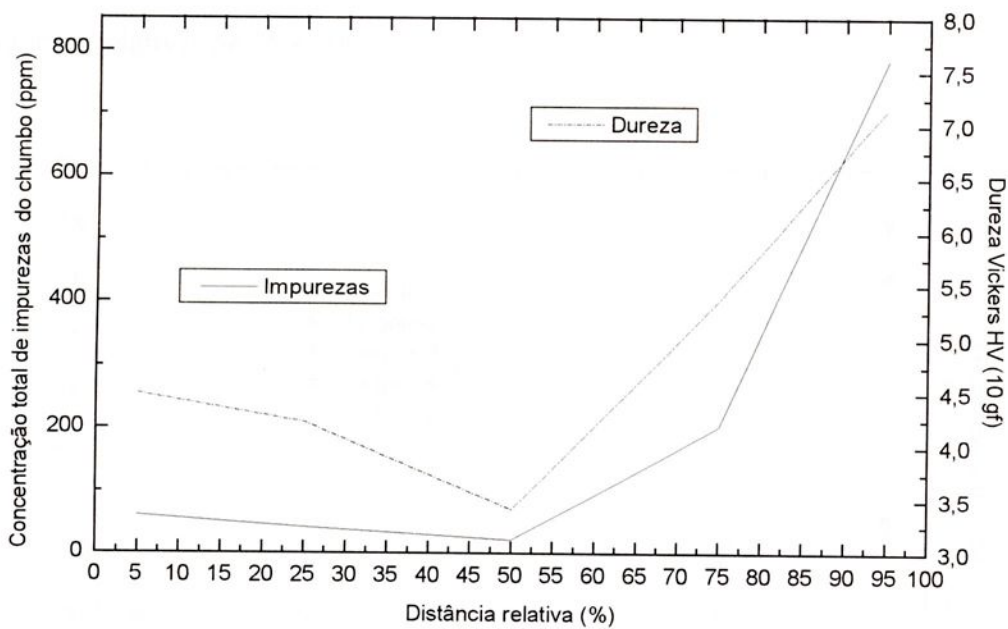


Figura 5. 19 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV no Lingote 5, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas.

Na Figura 5.19, o perfil da distribuição de concentração das

impurezas demonstra a difusão de soluto para o final do lingote 5. O perfil de dureza obtido confirma a distância relativa de menor concentração de impurezas na posição 50% do lingote, 22 ppm, porém nas distâncias relativas 5 e 25% aqui também destacam-se com concentrações de 61 e 42 ppm respectivamente. Uma boa distinção da concentração de impurezas $k < 1$ e $k > 1$ pode ser identificada no início e no final do lingote através dos dois perfis da Figura 5.19. A pureza obtida aqui, atingiu a ordem de: 99,9939%, 99,9958%, 99,9978%, 99,9797% e 99,9215% respectivamente nas distâncias relativas de 5 à 95% conforme Tabela 4. 14 e 4.15. O nível de pureza desejado foi obtido na região central do lingote nas distâncias relativas de 25 e 50%.

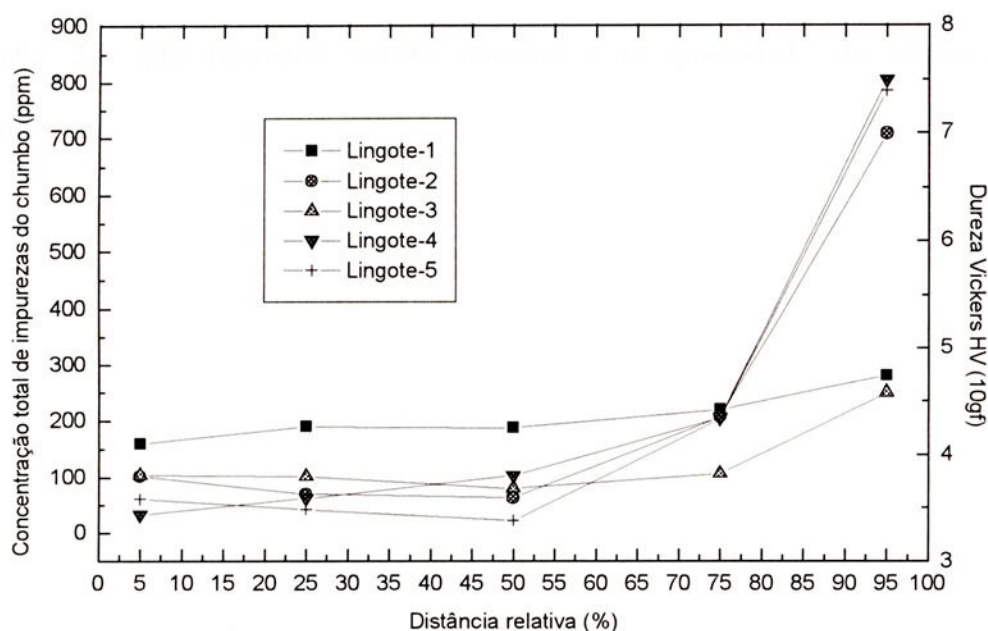


Figura 5.20 - Correlação entre concentração total de impurezas e microdureza Vickers HV entre todos os lingotes, purificado pelo SRZ, N = 10 passadas

Na Figura 5.20, foi correlacionado todos os perfis de concentração das impurezas em relação a distância relativa no lingote e amplitude de microdureza nos cinco lingotes processados. A sobreposição dos perfis de concentração das impurezas indica que nos lingotes 1 e 3 comparados aos lingotes 2, 4 e 5 que o volume de soluto na distância relativa de 95% é muito pequeno e em relação a outra extremidade é mais elevado do que nos lingotes 4 e 5, porém o nível de soluto do lingote 3 na posição 5% do é igual ao do lingote 2. Isto indica em linhas gerais a eficiência do método usado para fusão zonal, aplicado aos lingotes de chumbo purificados^{37, 37}. A maior eficiência foi obtida nos lingotes 2, 4 e 5 conforme mostra a Tabela 5.2 que compara os melhores resultados. A pureza nominal aqui ilustrada tem por base os dados fornecidos na Tabela 2.6 que relaciona pureza nominal com quantidade de impurezas admissíveis.



Tabela 5.2 - Comparação entre o material de partida e os melhores resultados obtidos nos lingotes de chumbo purificados pelo método de Simples Refino Zonal (SRZ), 10 passadas por ação de duas colunas líquidas.

Chumbo (Pb)	Impurezas (ppm)	Pureza Nominal Admissível (%)
Material de Partida	312,5	99,9
Lingote 1 - ponto 5%	160	99,9
Lingote 2 - ponto 50%	63	99,99
Lingote 3 - ponto 50%	80	99,99
Lingote 4 - ponto 5%	33	99,999
ponto 25%	62	99,99
Lingote 5 - ponto 5%	61	99,99
ponto 25%	42	99,999
ponto 50%	22	99,999

6 - CONCLUSÃO

6.1 - O Chumbo Pré-purificado

1. O efeito do tempo de degaseificação observado nos lingotes 1 e 2, 3, 4 e 5 processados nas mesmas condições, salvo que os três últimos lingotes foram solicitados por 12h a mais, obtivemos menores índices de segregação para os lingotes 3, 4 e 5 devido a alta taxa de vaporização de impurezas na faixa de temperatura de 400 à 920°C, vide tabela 2.6, e a distribuição de impurezas pela rede cristalina.

2. Baixo índice de segregação dos átomos de Ferro indicam eliminação desta impureza, habilitando o material para refino zonal conforme MÜLLER⁴ e SILVA³⁷.

3. Concentrações de Alumínio, Manganês, Magnésio, Cadmio, Níquel e Prata, foram totalmente eliminadas da rede cristalina dos lingotes. Impurezas de Ferro, Bismuto, Estanho, Cobre e Antimônio estão bem distribuídas pela rede, vide Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. Concentração de Estanho nos lingotes 1, 2, 3 e 4 foram totalmente eliminadas, mas no lingote 5 pode ser constatado a presença de nível bem elevado desta impureza.

4. Concentração de Bismuto na amostra representativa do lote de chumbo, Tabela 3.1, apresenta-se inalterada nos lingotes resistindo ao processo que os lingotes foram submetidos.

5. Foi possível a partir do chumbo comercial, usado neste estudo, aumentar o nível de pureza, após o processo de pré-purificação de 99,96% para 99,98%. Este foi o melhor resultado obtido entre os cinco lingotes desgaseificados.

6.2 - O Chumbo Purificado

1. O método de Simples Refino Zonal (SRZ) empregado para purificar os cinco lingotes e a metodologia usada para análise de impurezas e caracterização do Chumbo MGE, foram coerentes até o nível de pureza máximo atingido (22 ppm).

2. As impurezas segregadas para o final dos lingotes 1, 2, 3, 4 e 5 purificados por SRZ, acompanhando o deslocamento da coluna líquida, e confirmadas nos diagramas de fase do Chumbo, vide Apêndice B, são do tipo $k < 1$ para o Ferro, Cobre, Bismuto e Antimônio.

3. As posições de maior pureza estão distribuídas entre as distâncias relativas de 5 a 50% dos lingotes, isto deve-se a ausência de impurezas do tipo $k > 1$.

4. Constatou-se que os níveis de dureza Vickers (HV) ensaiados sob carga reduzida, em todos os lingotes, são sensíveis às variações de concentração de impurezas nas posições de estudo.

5. O processo de desgaseificação utilizado na pré-purificação do chumbo, teve importância relevante na eliminação e distribuição de impurezas, que possibilitou a composição de lingotes em condições de obter de níveis de pureza



ótimo por Fusão Zonal. A confirmação de melhores resultados nos lingotes 3, 4 e 5 após o deslocamento do conjunto de duas zonas líquidas, com um número de 10 ciclos, por SRZ, sustenta sua comprovação.

6. Com base nos dados obtidos na Tabela 5.2 verificaremos, que o objetivo de produzir Chumbo de grau eletrônico com pureza da ordem de 99,999% foi atingido.

6.3 Sugestões para Trabalhos

Purificar Telúrio, Mercúrio, Cádmio, Iodo, Selênio e outros materiais para uso em microeletrônica, utilizando o processo aqui desenvolvido.

Obter o perfil de degaseificação do chumbo em várias condições de processo (temperatura, pressão de exaustão da ordem de 10^{-8} Torr e tempo) identificando o micromecanismo de volatilização de impurezas.

Realizar a Fusão Zonal Otimizada no Chumbo MGM, utilizando o Simples Refino Zonal(SRZ), Duplo Refino Zonal(DRZ) e Triplo Refino Zonal(TRZ) submetendo-o a 10, 7 e 5 passadas de zona líquida para obter pureza superior a 99,99999%.

Realizar purificação de Chumbo MGM a Chumbo MGE no forno de Fusão Zonal, utilizando cadinhos abertos e controle de atmosfera por imersão de fluxo de gases inertes (Argônio, Hidrogênio e Nitrogênio) em sistema de bomba de vácuo interligado ao forno.



Efetuar crescimento de matrizes de Chumbo purificado neste estudo e dopando-o com Telúrio e Estanho através do Método Bridgman.

Utilizar o Chumbo purificado como substrato para o crescimento de monocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ pela técnica de crescimento eptaxial MBE.

Analisar impurezas de chumbo decorrentes de purificação por refino zonal para aplicação eletrônica, através de medidas de Efeito Hall e Espalhamento Raman por Pontos Quânticos. Este tipo de estudo, resulta em identificação de propriedades ópticas e eletrônicas mais adequadas a aplicações em dispositivos sensores.

Desenvolver novos métodos de análise química para materiais puro cujo limite de detecção esteja na faixa de nanogramas por mililitros.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BRADASHIA, C. *Fundição de ligas não ferrosas*: Ponto 2 - apanhado histórico do desenvolvimento da fundição de metais e ligas não ferrosas. sua importância no Brasil e no mundo. 3.ed. São Paulo: ABM., 1971. p II - 1 - 2.
- 2 SANTOS, T. D. S. *Evolução do conhecimento da metalúrgia de refino de chumbo*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Separata da A.B.M., v.8, n. 29, p. 375-6, 1952.
- 3 MAEELSKY, R., FEIGELSON, R. *Jornal of Crystal Growth*, 106, 1990. p 6-10.
- 4 MÜLLER, I. L. *Redução de GeO_2 , purificação por fusão zonal e crescimento de monocristais de germânio*. *Metallurgia*, v. 23, n. 120, p. 825-8, 1967.
- 5 ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. In: *Solid state physics*. Philadelphia: Internatinal Edition, 1976, cap. , p.5.
- 6 WAGNER, J. W., WILLARDSON, R. K. Growth and characterization of single crystals of PbTe - SnTe: *Transactions of the metallurgical society of AIME*, v. 242, p 366 -71, 1968.
- 7 RETI, A. M., JENA, A. K., BEVER, M. B. On the solid solutions of the tin telluride and lead telluride: *Transactions of the metallurgical society of AIME*, v. 242, p 371, 1968.

- 8 STRAUSS, A. Metallurgical and electronic properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, and other IV - VI alloys: *Transactions of the metallurgical society of AIME*, v. 242, p 354 -65, 1968.
- 9 SIMCHICK, R., FRIPP, A. High resolution X-ray diffraction imaging of lead tin telluride. *Journal of Crystal Growth*: v.144, p 707 -714, 1991.
- 10 SCHLÜTER, M., MARTINEZ, G., COHEN, M. L. Pressure and temperature dependence of electronic energy levels in PbSe and PbTe. *Physical Review B*, v. 12, n. 2, p 650 - 658, 1975.
- 11 McFEELY, F. R., KOWALCZYK, S., POLLAK, R. A. High - Resolution X-Ray-Photoemission Spectra of PbS, PbSe, and PbTe valence bands. *Physical Review B*, v. 7, n. 12, p 5228 - 36, 1973.
- 12 SCHLÜTER, M., MARTINEZ, G., COHEN, M. L. Electronic structure of PbSe and PbTe II, optical properties. *Physical Review B*, v. 11, n 2, p 660 - 9, 1975.
- 13 SCHLÜTER, M., MARTINEZ, G., COHEN, M. L. Electronic structure of PbSe and PbTe I, band structures, densities of states, and effective masses. *Physical Review B*, v. 11, n. 2, p 651 - 9, 1975.
- 14 TAUBER, R. N., MACHONIS, A. A., CADOFF, I. B. Thermal and optical energy gaps in PbTe. *Journal of Applied Physics*, v. 37, n. 13, p 4855 - 60, 1966.
- 15 TUNG, Y. G., COHEN, M. L. The fundamental energy gap in SnTe and PbTe. *Physics Letters*, v. 29A, n. 5, p 236-237, 1974.
- 16 OTERO, A.L. Hot Wall Epitaxy. *Thin Solid Films*. v.49, p 3-57, 1978.



- 17 SIEMENS S. Tabelas Técnicas: Grandezas, fórmulas, definições. Siemens S.A - São Paulo, p 69, 1990.
- 18 MATTHEY, J. (Ed.). Alfa Aesar Catalog. Research Chemicals & Accessories, 1995-96. p 670-1.
- 19 BOYER, H. E., GALL, T. L. (Ed). *Metals Handbook: properties and selection of metals*. 8 .ed. Ohio: ASM, 1975 . v. 1, 856p.
- 20 ROCHA, A. J.D. Perfil Analítico de Chumbo. Rio de Janeiro: Departamento Nacional da Produção Mineral, 1973. Bol. 8, p.1-2.
- 21 PROTEC, Projeto de P & D, Obtenção de Teluretos fotosensíveis destinados à fabricação de dispositivos detetores de radiação infravermelho termal. Campinas, 208p, 1991.
- 22 CHIAVERINI, V. *Tecnologia mecânica: processos de fabricação e tratamento*. 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986. v. 3, p 63-5.
- 23 ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*. 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 1973. v. 2, p 603-5.
- 24 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. 224 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- 25 BALDACIM, S. A. *Crescimento de monocristais utilizando a liga $Pb_{1-x}Sn_x$ Te através do método Bridgman*. São José dos Campos , 1995. 134p.



- Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto Tecnológico da Aeronautica, Centro Técnico Aeroespacial.
- 26 SANTOS, T. D. S. *Evolução do conhecimento da metalurgia de refino de chumbo*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Separata da A.B.M., v.8, n. 29, p. 377-88, 1952.
- 27 RAMOS, A. S. *Obtenção e processamento termomecânico de um aço com extra-baixo carbono*. Guaratinguetá, 1997. 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Projetos e Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.
- 28 BRISRA Vacuum and Allied Techniques Working Group. Future of Vacuum Degassing. Vacuum Degassing of Steel, Special Report Ninety-Two, The Iron and Steel Institute, may 1965. p. 185-90
- 29 CARPENTER, L. G. .In___*Vacuum technology*. London: Adam Hilger(Ed), 1970, cap. 1 , p 1.
- 30 DENNIS, W.H. *Metallurgy of the non-ferrous metals*. 2. ed, London: Sir Isaac Pftman & Sons 1961. 256 p.
- 31 ZORZETTO, R. Novos Materiais . *Folha de São Paulo*, São Paulo, 5, abril, 1998. p 14.
- 32 CARPENTER, L. G. In___*Vacuum technology*. London: Adam Hilger (Ed), 1970 cap. , p 96 - 103.
- 33 ROSEBURY, Fred. *Handbook of electron tube and vacuum techniques: AVS classics of vacuum and Technology Massachusetts Institute of Technology*. American Institute of Physics, New York :1993. p.247.



- 34 CALLISTER Jr, W. D. *Materials science and engineering an introduction*. 4 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996. 852p.
- 35 BOYER, H. E, TIMOTHY, L.G. *Metals Handbook*. 7 ed. Ohio, ASM, 1985, pag. irreg.
- 36 CARPENTER, L. G. In___*Vacuum technology*. London: Adam Hilger(Ed), 1970, cap. 1, p 3-7.
- 37 SILVA, M. J. *Purificação e caracterização de materiais para aplicação de alta densidade tecnológica*. Campinas, 1994. 191 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- 38 PAFANN, W.G. *Zone Melting*. John Wiley & Sons. Inc, New York, 1960.
- 39 PAULA, M. A. *Purificação de telúrio por fusão zonal*. Campinas, 1997. 160p. Disseatação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- 40 CARAM J.R. *Análise de fatores de influência em processos de purificação baseados na transformação líquido-sólido*. Campinas, 1983. 172p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- 41 CAMPOS, C. A. B. *Estudo dos recobrimentos de molde no controle da solidificação unidirecional do chumbo comercialmente puro*. Campinas, 1975. 168p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.



- 42 ANDREETA, J. P. *Crescimento de monocristais de LiF pelos métodos Bridgmann e Czochralski*. São Carlos, 1978. 154p. Tese (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo.
- 43 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.
- 44 HUDSON JUNIOR, R. D. *Infrared sistem engeneering*. New York, John Wiley, 1963. p 1-3.
- 45 DEMORI, E. *Sistemas sensores de infravermelho com ênfase no desenvolvimento de um imageador de varredura mecânica*. São José dos Campos, 1985. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto Nacional de Pesquisa Espacial.
- 46 ZISSES, G. J. *Fundamentals of Infrared - A Review. Modern Utilization of Infrared Technology - Civilian and Military*. Ed. SPIRO, I. J., San Diego: Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1975. v. 62, p.67.
- 47 BERGLES, A.E., COLLIER, J.G., MAYINGER, F. *Two - phase flow and heat transfer in the power and process industries*. New York: McGraw - Hill Book, 1981. 707p.
- 48 BAILYN, M. *Equilibrium Thermodynamics. Inc__A suvery of Thermodynamics*. New York: AIP Press, 1994, cap. 2, p 205 - 9.



- 49 BEJAN, A. *Advanced Engineering Thermodynamics*. New York: J. Wiley, 1988. 758p.
- 50 MEI, P. R., PRATES, M., BARBOSA, L. C. *Desenvolvimento de um circuito para o controle do tamanho de zona no processo de purificação de metais por fusão zonal horizontal*. In: CONGRESSO NACIONAL DE METALURGIA, 10, 1979, Santiago.
- 51 NORTON, F. H. *Introdução à tecnologia cerâmica; tradutor, SOUZA, J. V.* São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, p.91, 1973
- 52 BOYER, H. E, TIMOTHY, L.G. *Metals Handbook. Metallography, structures and phase diagrams*. v. 8, 8 ed. Ohio, ASM, 1973, 466 pag.



Figura 10.10: Distribuição de frequência da variável "Idade" (em anos).

Idade (anos)	Frequência Absoluta	Frequência Relativa	Distribuição Acumulada
15	1	0,01	0,01
16	2	0,02	0,03
17	3	0,03	0,06
18	4	0,04	0,10
19	5	0,05	0,15
20	6	0,06	0,21
21	7	0,07	0,28
22	8	0,08	0,36
23	9	0,09	0,45
24	10	0,10	0,55
25	11	0,11	0,66
26	12	0,12	0,78
27	13	0,13	0,91
28	14	0,14	1,05
29	15	0,15	1,20
30	16	0,16	1,36
31	17	0,17	1,53
32	18	0,18	1,71
33	19	0,19	1,90
34	20	0,20	2,10
35	21	0,21	2,31
36	22	0,22	2,53
37	23	0,23	2,76
38	24	0,24	3,00
39	25	0,25	3,25
40	26	0,26	3,51
41	27	0,27	3,78
42	28	0,28	4,06
43	29	0,29	4,35
44	30	0,30	4,65
45	31	0,31	4,96
46	32	0,32	5,28
47	33	0,33	5,61
48	34	0,34	5,95
49	35	0,35	6,30
50	36	0,36	6,66
51	37	0,37	7,03
52	38	0,38	7,41
53	39	0,39	7,80
54	40	0,40	8,20
55	41	0,41	8,61
56	42	0,42	9,03
57	43	0,43	9,46
58	44	0,44	9,90
59	45	0,45	10,35
60	46	0,46	10,81
61	47	0,47	11,28
62	48	0,48	11,76
63	49	0,49	12,25
64	50	0,50	12,75
65	51	0,51	13,26
66	52	0,52	13,78
67	53	0,53	14,31
68	54	0,54	14,85
69	55	0,55	15,40
70	56	0,56	15,96
71	57	0,57	16,53
72	58	0,58	17,11
73	59	0,59	17,70
74	60	0,60	18,30
75	61	0,61	18,91
76	62	0,62	19,53
77	63	0,63	20,16
78	64	0,64	20,80
79	65	0,65	21,45
80	66	0,66	22,11
81	67	0,67	22,78
82	68	0,68	23,46
83	69	0,69	24,15
84	70	0,70	24,85
85	71	0,71	25,56
86	72	0,72	26,28
87	73	0,73	27,01
88	74	0,74	27,75
89	75	0,75	28,50
90	76	0,76	29,26
91	77	0,77	30,03
92	78	0,78	30,81
93	79	0,79	31,60
94	80	0,80	32,40
95	81	0,81	33,21
96	82	0,82	34,03
97	83	0,83	34,86
98	84	0,84	35,70
99	85	0,85	36,55
100	86	0,86	37,41
101	87	0,87	38,28
102	88	0,88	39,16
103	89	0,89	40,05
104	90	0,90	40,95
105	91	0,91	41,86
106	92	0,92	42,78
107	93	0,93	43,71
108	94	0,94	44,65
109	95	0,95	45,60
110	96	0,96	46,56
111	97	0,97	47,53
112	98	0,98	48,51
113	99	0,99	49,50
114	100	1,00	50,50

APÊNDICE

Figura 10.11: Distribuição de frequência da variável "Sexo" (em anos).

Apêndice A - Tabela de malha granulométrica.

Abertura, polegada	Abertura, milímetros	Malha por polegada linear	Diâmetro do arame, polegada
1,050	26,67		0,148
0,883	22,43		0,135
0,742	18,85		0,135
0,624	15,85		0,120
0,525	13,33		0,105
0,441	11,20		0,105
0,371	9,423		0,092
0,312	7,925	2 ½	0,088
0,263	6,680	3	0,070
0,221	5,613	3 ½	0,065
0,185	4,699	4	0,065
0,156	3,962	5	0,044
0,131	3,327	6	0,036
0,110	2,794	7	0,0328
0,093	2,362	8	0,0320
0,078	1,981	9	0,0330
0,065	1,651	10	0,0350
0,055	1,397	12	0,0280
0,046	1,168	14	0,0250
0,0390	0,991	16	0,0235
0,0328	0,833	20	0,0172
0,0276	0,701	24	0,0141
0,0232	0,589	28	0,0125
0,0195	0,495	32	0,0118
0,0164	0,417	35	0,0122
0,0138	0,351	42	0,0100
0,0116	0,295	48	0,0092
0,0097	0,246	60	0,0070
0,0082	0,208	65	0,0072
0,0069	0,175	80	0,0056
0,0058	0,147	100	0,0042
0,0049	0,124	115	0,0038
0,0041	0,104	150	0,0026
0,0035	0,088	170	0,0024
0,0029	0,074	200	0,0021

Tabela A1 - Série de Peneiras Tyler⁵¹



Apêndice B - Diagramas de Fase das principais impurezas do Chumbo.

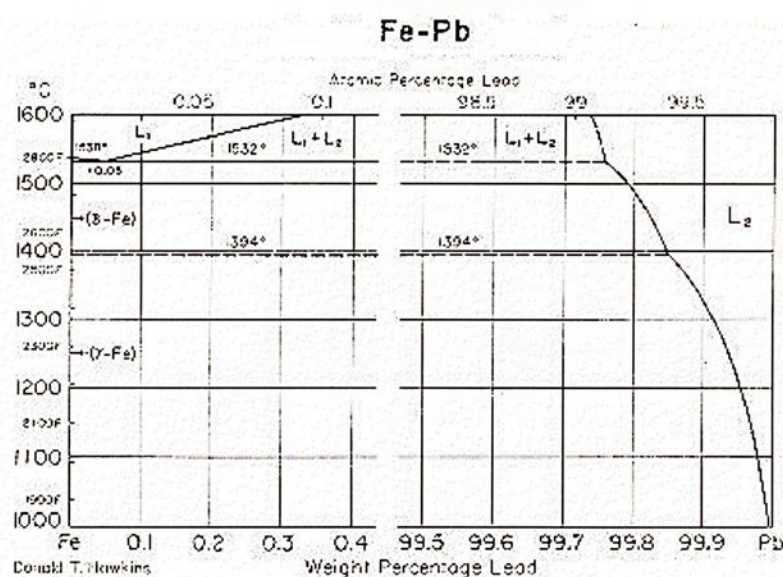


Figura B1 - Diagrama de Fase do Fe - Pb⁵²

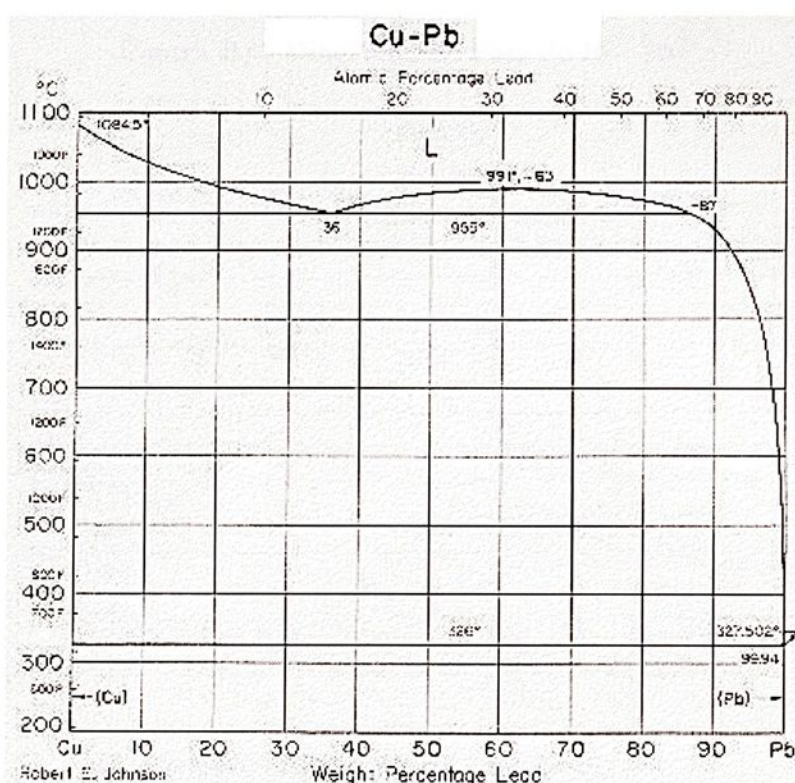


Figura B2 - Diagrama de Fase do Cu-Pb⁵²

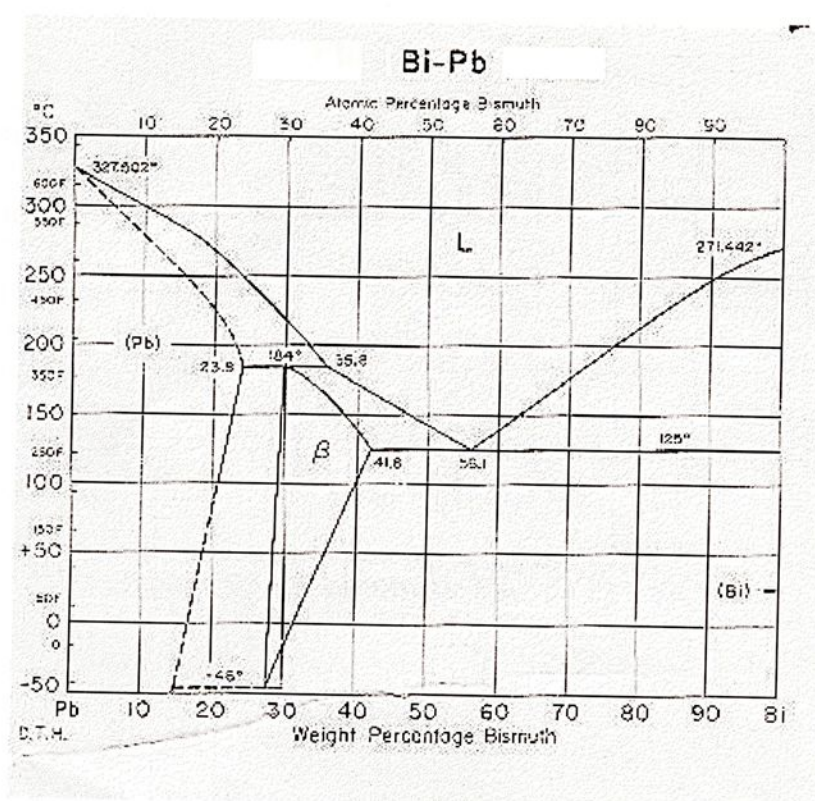


Figura B3 - Diagrama de Fase do Bi - Pb⁵².

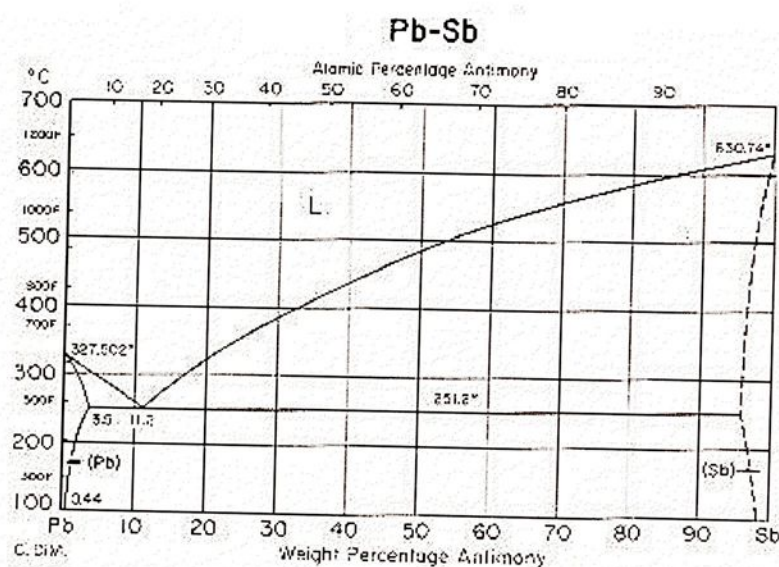


Figura B4 - Diagrama de Fase do Pb - Sb⁵².

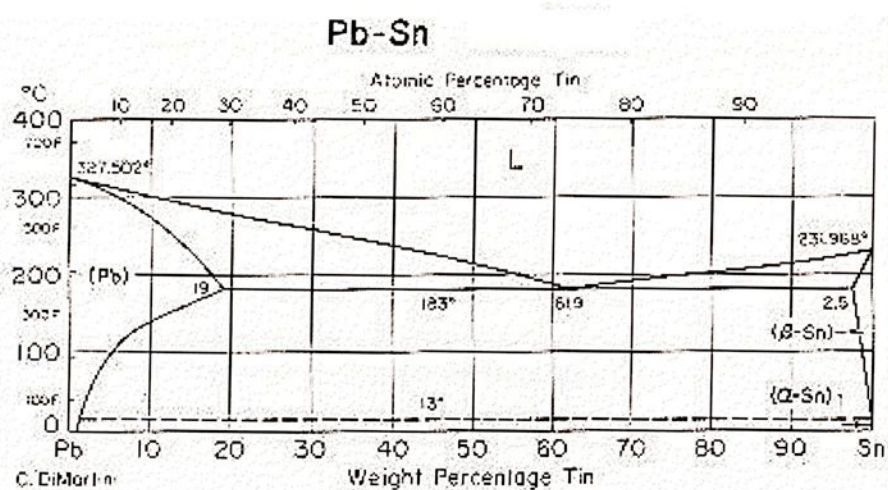


Figura B5 - Diagrama de Fase do Pb - Sn⁵².

**Apêndice C - Limite de Detecção do Espectrometro de Absorção Atômica,
marca Varian - Modelo AA 20 - PLUS.**

Impureza	Limite de Detecção ($\mu\text{g} / \text{ml}$)
Sn	0,1
Bi	0,5
Cu	0,03
Sb	0,04
As	3
Fe	0,06
Ag	0,02
Ni	0,1
Co	0,05
Zn	0,01
Cd	0,02
Al	0,3
Mg	0,003
Mn	0,02

Tabela C1 - Limite de Detecção do Espectrometro de Absorção Atômica

Autorizo a reprodução deste Trabalho.

Guaratinguetá, _12_ / _02_ / _1999_

Patrício Moreira de Araújo Filho.



