

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2001



1110000450



***"Técnicas Avançadas de
Purificação de Estanho de Grau
Eletrônico, Utilizando o Processo
de Fusão Zonal"***

JOSÉ RUBENS DE CAMARGO

141

**TÉCNICAS AVANÇADAS DE
PURIFICAÇÃO DE ESTANHO DE
GRAU ELETRÔNICO, UTILIZANDO O
PROCESSO DE FUSÃO ZONAL**

JOSÉ RUBENS DE CAMARGO

**Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista, para
a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kiyan

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

**Guaratinguetá
2001**

**FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ**

BIBLIOTECA

450
00450

R\$ 30,00
30/01/2001

TÉCNICAS AVANÇADAS DE
PURIFICAÇÃO DE ESTANHO DE
GRAU ELETRÔNICO, UTILIZANDO O
PROCESSO DE FUSÃO ZONAL

JOSÉ RUBENS DE CAMARGO

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista, para
a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica

Camargo, José Rubens de

C172t

Técnicas avançadas de purificação de grau eletrônico, utilizando o processo de fusão zonal /José Rubens de Camargo. Guaratinguetá, 2001

135 f.: 54 il.; 30cm

Bibliografia: f.119 - 134

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2001.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kiyan

1. Metalurgia - Estanho I. Título

CDU 669-034.6

T669-034.6(043)
C172t

00450

BIBLIOTECA
FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ

**“TÉCNICAS AVANÇADAS DE PURIFICAÇÃO DE ESTANHO
DE GRAU ELETRÔNICO,
UTILIZANDO O PROCESSO DE FUSÃO ZONAL”**

JOSÉ RUBENS DE CAMARGO

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

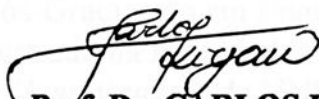
**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. CARLOS KIYAN
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. AELCIO ZANGRANDI
Unesp-Feg



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



Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GUIMARÃES PAGNANO
ITA



Prof. Dr. ANA PAULA ROSIFINI ALVES
UNITAU

Abril de 2001

DADOS CURRICULARES

JOSÉ RUBENS DE CAMARGO

NASCIMENTO	19.07.1966 – TAUBATÉ / SP
FILIAÇÃO	Aníbal de Camargo Maria Aparecida Barreto de Camargo
1986/1990	Curso de Graduação Engenharia Mecânica - UNITAU
1995/1997	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP
1997/2001	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP

Dedico todo o esforço deste trabalho ao meu pai Aníbal, a minha mãe Aparecida, aos meus irmãos e, principalmente, a minha esposa Ilda Regina e a minha filha Stephany, pelo apoio, paciência, compreensão e incentivo demonstrados durante o seu desenvolvimento, que foram de vital importância para a sua conclusão.

E, acima de tudo, a Deus que sempre me iluminou em todos os dias de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser realizado sem o apoio e cooperação de diversas pessoas e entidades às quais sinceramente agradeço e presto a minha homenagem:

- ao Comando da Aeronáutica e ao Centro Técnico Aeroespacial - Instituto de Aeronáutica e Espaço - Divisão de Materiais, por proporcionarem os apoios técnico e financeiro, tornando possível a realização deste trabalho;

- à Universidade Estadual Paulista - Campus de Guaratinguetá - Faculdade de Engenharia, por proporcionarem os apoios técnicos tornando possível a realização deste trabalho;

- quero registrar aqui meu eterno agradecimento ao Prof. Dr. Carlos Kiyon, meu orientador e ao Prof. Dr. Carlos de Moura Neto, meu co-orientador, que tão pacientemente me guiaram estimulando-me para a conclusão deste trabalho;

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

- ao gerente do Projeto de Sensores Infravermelho (SINFRA), Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo pelo apoio e amizade demonstrados durante a realização da tese;

- em especial, aos pesquisadores, Dr. Chen Ying An e Eng. Francisco Augusto de Souza Ferreira, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, pela colaboração e amizade prestados na análise de difração de raios-X (Método Laue);

- ao diretor, Prof. Fernando Takao da Escola Senai "Félix Guisard" de Taubaté, pela amizade e suporte técnico no desenvolvimento experimental deste trabalho;

- à empresa AURICHIO, que muito gentilmente forneceu as barras de estanho para o trabalho experimental;

- aos pesquisadores Mário Lima de Alencastro Graça, Prof. Dra. Sonia Guimarães e Dalcy Roberto dos Santos, pela ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho;

- aos técnicos Ronaldo Rodrigues da Cunha, pela montagem dos componentes elétricos do forno de fusão zonal; Leonildo Gênova, pelos desenhos; Sargento Jefferson Rodrigues Tavares, pelos trabalhos fotográficos; e Claudemir Patuci, pelo apoio laboratorial;

- aos técnicos Roseli de Fátima Cardoso e Júlio Cesar dos Santos, pela execução de análises químicas em amostras de estanho;

- ao pesquisador Dr. Olivério Moreira de Macedo Silva, pelo incentivo, ajuda e companheirismo demonstrado durante o desenvolvimento deste trabalho;

- aos colegas do curso de pós-graduação Patrício Moreira de Araujo Filho, Renato Chaves Souza, Antonio Jorge Abdalla, Jeferson Firmino das Chagas, Alfeu Saraiva Ramos, Érika Coaglia Trindade Ramos, pelo incentivo e convívio;

- ao Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald, Prof. Dr. Marcelo do Santos Pereira, Prof. Dr. Thomaz Manabu Hashimoto, Prof. Dr. Luis Rogério Oliveira Hein, Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães, Prof. Dr. Sérgio João Crnkovic, e Prof. Dr. Aécio Zangrandi, pela formação técnica e pelo incentivo à realização deste trabalho;

- às secretárias da Pós-Graduação da FEG, Maria Lúcia Tavares Lucatto Amorin, Regina Célia Galvão Faria Alves e a Elisa Mara de Carvalho Nunes e à secretária do Departamento de Materiais e Tecnologia (FEG), Maria Aparecida Alkmin, pela qualidade nos serviços prestados;

- a todos os meus amigos de pesquisa ou trabalho que sabem, que diretamente ou indiretamente, ajudaram na concretização deste trabalho;

- e, acima de tudo, a Deus pela sua constante presença em todos os momentos de nossas vidas.

**“ Os vencedores transformam pensamentos em
atitudes, e dificuldades em resultados”**

O autor



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

Resumo

Abstract

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução	15
1.2 Histórico	15
1.3 Aplicações eletrônicas do estanho	16
1.4 Objetivos do trabalho	18

2 REVISÃO DA LITERATURA..... 19

2.1 Generalidades.....	19
2.2 Perfil analítico do estanho	19
2.3 Técnicas de purificação de estanho.....	21
2.4 Métodos de purificação segundo o ponto de fusão dos metais e de suas matérias-primas.....	22
2.4.1 Purificação através da solidificação normal	23
2.5 Técnica de purificação por fusão zonal.....	25
2.5.1 Coeficiente de distribuição	28
2.5.2 Principais sistemas de purificação	32
2.5.3 Segregação de impurezas.....	35
2.5.4 Otimização pela multiplicidade de zonas líquidas.....	37
2.5.5 Aplicação do processo de fusão zonal otimizado	39
2.6 Difração de raios-X.....	46
2.6.1 Método do pó	46

2.6.2 Método Laue	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Introdução	51
3.2 Materiais de partida.....	52
3.3 Limpeza das barras de estanho e do quartzo	55
3.4 Método de estrangulamento e selagem.....	56
3.5 Equipamento de fusão zonal.....	56
3.5.1 Unidade de aquecimento	57
3.5.2 Unidade de potência	58
3.5.3 Sistema de deslocamento dos fornos.....	59
3.5.4 Sistema de gás e vácuo	60
3.6 Simples fusão zonal (SFZ).....	60
3.6.1 Procedimento de preparação das barras e verguinhas.....	61
3.6.2 Controle dos parâmetros.....	61
3.7 Purificação do estanho.....	62
3.8 Cuidados para o manuseio das barras	63
3.9 Técnicas de caracterização dos materiais obtidos.....	63
3.9.1 Análise metalográfica	64
3.9.1.1 Macrografia.....	64
3.9.1.2 Corte	65
3.9.1.3 Microscopia óptica	65
3.9.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
3.9.2 Energia dispersiva de raios-X (EDS)	65
3.9.3 Medidas de dureza.....	66
3.9.4 Análise química.....	68
3.9.4.1 Espectroscopia de chama.....	68
3.9.5 Difração de raios-X (Método Laue).....	70
3.9.6 Difração de raios-X	71

4 RESULTADOS	72
4.1 Processo de simples fusão zonal	72
4.1.1 Resultado da experiência 1	73
4.1.1.1 Ensaio de microdureza da barra 1	73
4.1.1.2 Análise química da barra 1	73
4.1.2 Resultado da experiência 2	74
4.1.2.1 Ensaio de microdureza da barra 2	74
4.1.2.2 Análise química da barra 2	74
4.1.3 Resultado da experiência 3	76
4.1.3.1 Ensaio de microdureza da barra 3	76
4.1.3.2 Análise química da barra 3	76
4.1.4 Resultado da experiência 4	77
4.1.4.1 Ensaio de microdureza da barra 4	77
4.1.4.2 Análise química da barra 4	78
4.2 Processo de simples fusão zonal com fluxo de gás	78
4.2.1 Resultado da experiência 5	78
4.2.1.1 Ensaio de microdureza da barra 5	79
4.2.1.2 Análise química da barra 5	79
4.2.2 Resultado da experiência 6	81
4.2.2.1 Ensaio de microdureza da barra 6	81
4.2.2.2 Análise química da barra 6	81
4.2.3 Resultado da experiência 7	82
4.2.3.1 Ensaio de microdureza da barra 7	82
4.2.3.2 Análise química da barra 7	82
4.2.4 Resultado da experiência 8	84
4.2.4.1 Ensaio de microdureza da barra 8	84
4.2.4.2 Análise química da barra 8	84
4.3 Macrografia	85



4.4 Micrografia	87
4.5 Análise qualitativa por energia dispersiva de raios-X.....	89
4.6 Análise por difração de raios-X	90
4.7 Análise por difração de raios-X (Método Laue).....	93
5 DISCUSSÕES.....	95
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	108
6.1 Conclusões.....	108
6.2 Sugestões	110
ANEXOS	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119



LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Quadro das aplicações do estanho	21
FIGURA 2 – Diagrama esquemático de um processo de solidificação normal	24
FIGURA 3 – Gráfico de concentração relativa C_s/C_o em função da fração solidificada	25
FIGURA 4 – Diagrama esquemático da técnica de fusão zonal	26
FIGURA 5 – (a) e (b) Diagramas esquemáticos do coeficiente de distribuição de soluto, k_o	27
FIGURA 6 – Concentração do soluto próximo à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço	30
FIGURA 7 – Esquema ilustrativo de fusão zonal horizontal com fluxo de gás inerte	34
FIGURA 8 – Esquema ilustrativo de fusão zonal horizontal com encapsulamento sob vácuo	34
FIGURA 9 – Esquema ilustrativo de fusão zonal vertical sem cadinho sob vácuo	35
FIGURA 10 – Representação esquemática do perfil de pureza química de uma barra após a purificação por fusão zonal	36
FIGURA 11 – Observam-se os três métodos de passar n zonas líquidas numa barra de comprimento L	38
FIGURA 12 – Fluxograma da seqüência de operações do processo de fusão zonal, incluída a otimização laboratorial	40
FIGURA 13 – Curvas de distribuição de soluto para N passadas	41
FIGURA 14 – Curvas de distribuição de soluto para N passadas	42
FIGURA 15 – Curvas de distribuição de soluto para N passadas	43
FIGURA 16 – Curvas de distribuição de soluto para N passadas	44
FIGURA 17 – Curvas de distribuição de soluto para N passadas	45
FIGURA 18 – Câmara de pó para difração de raios-X	46



FIGURA 19 – Registro de difração dos raios-X do silício obtido num difratômetro com câmara de pó.....	47
FIGURA 20 – Ficha de identificação do estanho tetragonal - β -Sn.....	47
FIGURA 21 – Equipamento básico do método Laue	49
FIGURA 22 – Difratoograma de Laue retroespalhado de monocristal de silício	49
FIGURA 23 – Monocristal de alumínio com plano 200.....	50
FIGURA 24 – Difratoograma de Laue retroespalhado de monocristal de estanho....	50
FIGURA 25 – Fotografia do equipamento de fusão zonal.....	57
FIGURA 26 – Detalhe da entrada da barra de estanho selada no forno de fusão zonal.....	58
FIGURA 27 – Fluxograma para análises e exames dos corpos-de-prova	64
FIGURA 28 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	66
FIGURA 29 – Microdurômetro digital Vickers	67
FIGURA 30 – Fotografia da barra de estanho, obtida pelo processo de simples fusão zonal	69
FIGURA 31 – Espectrofotômetro de absorção atômica	69
FIGURA 32 – Difratômetro de raios-X (Método Laue)	70
FIGURA 33 – Difratômetro de raios-X	71
FIGURA 34 – Fotografia das 4 barras de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal “MGE”	72
FIGURA 35 – Fotomacrografia das 4 barras de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal “MGE”	86
FIGURA 36 – Fotomacrografia da barra de estanho, obtida pelo processo de simples fusão zonal “MGE” com fluxo de gás	86
FIGURA 37 – Fotomacrografia das 2 barras de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal “MGE” com fluxo de gás.....	87
FIGURA 38 – Fotomicrografia da região central da barra, com uma microestrutura homogênea. M. O. Aumento 50 X. Ataque HCl.	88

FIGURA 39 – Fotomicrografia da interface do monocristal. M.E.V.. Aumento 100X. Ataque HCl.	88
FIGURA 40 – Fotomicrografia apresentando duas superfícies brutas de fusão com solidificação direcionada. M.E.V.. Ataque HCl.	89
FIGURA 41 – Gráfico por energia dispersiva de raios-X (EDS).....	90
FIGURA 42 – Difratoograma da superfície da amostra sem preparo metalográfico.....	91
FIGURA 43 – Difratoograma da amostra pré-preparada metalograficamente	92
FIGURA 44 – Difratoograma da amostra pré-preparada metalograficamente	92
FIGURA 45 – Difratoograma de raios-X pelo método Laue, posição 1	94
FIGURA 46 – Difratoograma de raios-X pelo método Laue, posição 2	94
FIGURA 47 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 1 “MGE”	96
FIGURA 48 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 2 “MGE”	97
FIGURA 49 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 3 “MGE”	98
FIGURA 50 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 4 “MGE”	99
FIGURA 51 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 5 “MGE”	100
FIGURA 52 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 6 “MGE”	101
FIGURA 53 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 7 “MGE”	102
FIGURA 54 – Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 8 “MGE”	103



LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Compostos semicondutores do estanho.....	17
TABELA 2 – Principais minérios onde ocorre o estanho	20
TABELA 3 – Ponto de ebulição da impurezas encontradas no estanho.....	32
TABELA 4 – Pureza nominal e quantidade máxima de impurezas aceitáveis	33
TABELA 5 – Coeficientes de distribuição das impurezas encontradas no estanho (k).....	36
TABELA 6 – Quantidades de impurezas (ppm) da barra 1 de estanho, pelas distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	53
TABELA 7 – Quantidades de impurezas (ppm) da barra 2 de estanho, pelas distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	53
TABELA 8 – Quantidades de impurezas (ppm) da barra 3 de estanho, pelas distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	54
TABELA 9 – Quantidade de impurezas (ppm) do materiais de partida da Aurichio	54
TABELA 10 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 1 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	73
TABELA 11 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 1 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	74
TABELA 12 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 2 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	75
TABELA 13 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 2 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	75
TABELA 14 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 3 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	76



TABELA 15 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 3 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	77
TABELA 16 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 4 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	78
TABELA 17 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 4 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	79
TABELA 18 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 5 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	80
TABELA 19 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 5 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	80
TABELA 20 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 6 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	81
TABELA 21 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 6 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	81
TABELA 22 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 7 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	83
TABELA 23 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 7 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	83
TABELA 24 – Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 8 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	84



TABELA 25 – Quantidade de impurezas (ppm) da barra 8 de estanho, purificado por simples fusão zonal (MGE), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %)	85
TABELA 26 – Determinação dos planos dos difratogramas de estanho.....	91
TABELA 27 – Comparação entre o total de impurezas (ppm) e a pureza (%) de estanho para os 2 processos de purificação	106
TABELA 28 – Propriedades do estanho	111



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRZ	- Duplo refino zonal
EFV	- Estanho de fusão sob vácuo
eV	- Elétronvolt
GLP	- Gás liquefeito de petróleo
HV	- Dureza Vickers
MGE	- Material de grau eletrônico
MGM	- Material de grau metalúrgico
ND	- Não detectado
p.d.	- Por diferença
P.E.	- Ponto de ebulição
P.F.	- Ponto de fusão
p.p.m.	- Partes por milhão
SRZ	- Simples refino zonal
AAS	- "Atomic Absorption Spectrophotometry" (Espectrofotometria por absorção atômica)
AMR	- Divisão de Materiais
CTA	- Centro Técnico Aeroespacial
EDS	- "Energy Dispersive Spectrometry" (Espectrometria por energia dispersiva)
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura



LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da 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 os fornos	$[m]$
f_s	Fração solidificada	$[adimensional]$
f	Velocidade de solidificação	$[m/s]$
F	Número de fornos	$[adimensional]$
I	Corrente elétrica	$[ampère]$
k	Coefficiente efetivo de distribuição do soluto	$[adimensional]$
k_0	Coefficiente de distribuição do soluto no equilíbrio	$[adimensional]$
L	Comprimento da barra	$[m]$
l	Distância percorrida pela zona líquida	$[m]$
n	Velocidade normal do fluido	$[m/s]$
N	Número de passadas	$[adimensional]$
R	Resistência elétrica	$[\Omega]$
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	$[m]$

Subscritos

$\square_0$ - Inicial

$\square_s$ - Sólido

$\square_L$ - Líquido

$\square_0$ - Condição de equilíbrio

Superescrito

$\square^n$ - Referências bibliográficas



CAMARGO, J. R. *Técnicas avançadas de purificação de estanho de grau eletrônico, utilizando o processo de fusão zonal.* Guaratinguetá, 2001. 135 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

Este trabalho inédito relaciona o estudo, preparação e caracterização de estanho purificado a grau eletrônico (MGE), por meio da aplicação dos processos de simples fusão zonal e simples fusão zonal com fluxo de gás (argônio, hidrogênio e vácuo), para uso na confecção de filmes sensores de infravermelho no CTA/IAE/AMR. Este estudo revelou a eliminação de grande parte das impurezas. A caracterização do estanho durante os processos de purificação foi realizada por técnicas metalográficas, determinação de microdureza, microscopias óptica e eletrônica (MEV), análises químicas, energia dispersiva de raios-X (EDS), difração de raios-X e difração de raios-X (Método Laue). Foram efetuadas várias experiências com o estanho pelo processo de fusão zonal para encontrar os melhores parâmetros de processamento de purificação, que revelaram a ocorrência de crescimento de monocristais com 200 a 240 mm de comprimento.

PALAVRAS-CHAVE: Simples fusão zonal, purificação, estanho, monocristais.



CAMARGO, J. R. *Advanced techniques applied to the purification of tin with electronic grade, using the zonal melting process.* Guaratinguetá, 2001. 135 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

This work presents unpublished results that deals with the study, improvement and characterization of tin electronic grade purified, by the application of zone melting process with argonium or hydrogen flux, or in vacuum pressure. This technique is applied in the manufacture of infrared sensor thin films used by CTA/IAE/AMR. This study reveals the reduction impurity levels. The characterization of the metal, during the purification processes, were realized using metallographic techniques, hardness tests, optical, electronic microscopies, chemical analysis, X-ray dispersive analysis, X-ray diffraction and X-ray diffraction (Laue Method). A serie of experiences were realized by melting zone processes, in order to obtain the best parameters purification processes, that revealed the occurrence of monocrystals growth, as long as 200 to 240 mm.

KEYWORDS: Simple zone melting, purification, tin, monocrystals.



1 – IMPORTÂNCIA DO MATERIAIS PUROS E OBJETIVOS

1.1 – Importância dos materiais puros

Para Silva (1994), Bertazzoli & Garcia (1983), o principal interesse nos materiais puros, tanto na área científica quanto no âmbito industrial, deve-se às propriedades particulares que os caracterizam, e que é a origem de aplicações específicas, como por exemplo, elétricas, eletrônicas, magnéticas, óptico-eletrônicas, criogênicas e aeroespaciais.

Para Mei (1979), o termo “grau eletrônico” traduz a característica fundamental dessa classe de materiais, que é a sua elevada e controlada pureza química, se comparada à pureza exigida nos materiais industriais convencionais.

Para Müller (1967), o mesmo material pode ser utilizado tanto em aplicações convencionais quanto em eletrônica, diferenciando-se apenas por seu grau de pureza química.

1.2 – Histórico

O processo de fusão zonal iniciou-se na década de 30, por W. G. Pfann, assistente de laboratório no Departamento de Pesquisa da Companhia Bell Telephone Laboratories em New Jersey.

Durante a Segunda Guerra Mundial, Pfann (1966) retornou as suas pesquisas na fabricação de lingotes policristalinos de germânio e silício e ao desenvolvimento de receptores de radar através da solidificação direcional.

A fabricação de transistores começou com a obtenção de materiais semicondutores altamente purificados por técnicas como fusão zonal e crescimento de cristais. Para Biloni (1970), o progresso da tecnologia dos transistores levou a General Electric Company a anunciar, em 1955, preços reduzidos de transistores. Na década de 60, já divulgavam novas técnicas de crescimento de cristais e de deposição de camadas epitaxiais em fase vapor.



No Brasil, os primeiros trabalhos publicados na área de semicondutores surgiram na década de 60 por pesquisadores do Projeto Baterias Solares da Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR-CTA), que se envolveram em pesquisas para a obtenção de silício, germânio e gálio, com grau eletrônico.

Em meados da década de 70 e início dos anos 80, o Departamento de Materiais da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) deu continuidade às pesquisas na área dos semicondutores em convênio com a Telebrás, que visou a formação de especialistas na tecnologia dos materiais de grau eletrônico (MGE) e instalação de laboratórios para obtenção de monocristais de silício, gálio, índio, ouro, alumínio e estanho pelos processos de fusão zonal e crescimento de cristais.

Silva (1991) verificou que o Brasil fabrica e vende grandes quantidades de estanho comercial com grau metalúrgico (MGM) e o compra com pureza eletrônica (MGE) a um preço em média de 20 vezes mais caro.

Chen & Franzan (1992) verificaram que existem no País várias pesquisas com relação a esse processamento. A Divisão de Materiais (AMR), do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) está prosseguindo suas pesquisas com esse projeto de Sensores de Infravermelho (SINFRA) para purificar vários materiais e fabricar detectores fotovoltaicos operando na faixa do infravermelho termal.

1.3 - Aplicações eletrônicas do estanho

Silva (1991) verificou que, além dos condutores comuns, uma gama de metais (por exemplo: estanho, germânio, cádmio, arsênio, ouro, tântalo, nióbio, titânio, telúrio, alumínio, bário, etc) possuem propriedades especiais que são indispensáveis ao progresso da eletrônica, como observado na Tabela 1.



Tais metais especiais têm aplicações em óptica, dispositivos eletrônicos, tendo como ponto de partida a matéria-prima de pureza tão alta quanto 99,999 % ou maior. Particularmente, no caso do estanho, suas aplicações na indústria eletrônica (dielétricos para capacitores, compostos semicondutores, ligas para contatos, soldas metálicas e termopares, filamentos emissores de elétrons, supercondutores intermetálicos), são de grande importância no desenvolvimento de equipamentos, decorrendo disso o seu alto valor estratégico.

TABELA 1 - Compostos semicondutores do estanho.

Composto	P. F. (°C)	Intervalo de energia (25 °C – eV)	Mobilidade a 25 °C (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	
			elétrons	buracos
α – Sn	230	0,08	2500	2400
ZnSnP ₂	–	2,10	–	–
ZnSnAs ₂	777	0,70	–	–
CdSnP ₂	–	1,50	–	–
CdSnAs ₂	607	0,26	22000	250
SnTe	807	0,50	–	–
Mg ₂ Sn	–	0,21	320	260

Observação: O intervalo de energia é função das mobilidades a 25 °C.

1.4 - Objetivos do trabalho

O objetivo do presente trabalho é preparar e purificar o estanho, para níveis acima de 99,99 % de pureza, utilizando-se os processos de fusão zonal com barras seladas sob vácuo e fusão zonal com barras em cadinho aberto com fluxo de gás e, respectivamente.

Assim sendo, procurou-se estabelecer uma metodologia de trabalho que visou, fundamentalmente:

- a) modificar o forno de fusão zonal horizontal para utilizar simultaneamente barras seladas sob vácuo, ou fluxo de gases com sistema de cadinho aberto, no caso, hidrogênio e argônio;
- b) determinar no forno de fusão zonal os melhores parâmetros de controle;
- c) utilizar o forno de fusão zonal para obter melhores parâmetros para produzir monocristais no sistema de fusão horizontal;
- d) desenvolver essa técnica de processamento de purificação para ser utilizada em outros materiais para uso eletrônico;
- e) desenvolver técnicas de caracterização para serem utilizadas nesses níveis de purificação; e
- f) utilizar fluxo de gás (H, Ar) para eliminar o antimônio que é uma impureza inversa ($k_0 > 1$) e outras impurezas presentes nas barras ($k_0 < 1$), acarretando o arraste e eliminação dessas impurezas e beneficiando o processo de purificação.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Generalidades

Para Biloni (1970), as pesquisas fundamental e aplicada no campo da solidificação de metais e ligas progrediram muito nos últimos anos, como resultado da preocupação dos pesquisadores de conseguir uma extrapolação efetiva dos conhecimentos básicos para o controle dos processos tecnológicos.

Estes conceitos fundamentais permitirão desfrutar os resultados da pesquisa básica (onde, necessariamente, o número de variáveis é reduzido através de ligas-modelo, metais muito puros e condições controláveis de nucleação e crescimento) e adaptá-los à escala industrial, onde uma extrapolação lúcida dos resultados de laboratório pode servir para aperfeiçoar processos.

2.2 - Perfil analítico do estanho

Para Medeiros (1973), o estanho é um dos metais mais antigos que se tem conhecimento, sendo empregado desde 3.500 a.C.. Na Idade do Bronze, descobriu-se que o estanho ligado ao cobre formava materiais de apreciáveis qualidades tais como dureza, resistência à corrosão e facilidade de trabalho (maleabilidade). A maior parte do estanho produzido é usado como revestimento protetor ou em ligas com outros metais, sendo tipicamente empregado como depósito fino em recipiente de aço, soldas de tubos e condutores elétricos e em uma variedade de aplicações, incluindo a fabricação de compostos semicondutores.

O estanho é um elemento relativamente raro, com abundância na crosta terrestre próxima de 40 ppm.

O mineral de maior importância como fonte de estanho é a cassiterita (SnO_2), embora pequenas quantidades sejam obtidas também a partir de sulfetos complexos (estanita, tealita e cilindrita).

O processo de beneficiamento da cassiterita (SnO_2) envolve separação mecânica e eletromagnética, ustulação, lixiviação, fusão e refino eletrolítico.

A Tabela 2 mostra a composição e teor de estanho dos minérios e o Anexo 1 apresenta as propriedades físicas do metal puro.

TABELA 2 - Principais minérios onde ocorre o estanho.

Nome	Composição	Teor de estanho (%)
Cassiterita	SnO_2	78,8
Tealita	PbSnS_2	30,1
Estanita	CuFeSnS_4	27,5
Cilindrita	$\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	26,0

O estanho apresenta as valências +2 e +4, existindo duas variedades alotrópicas, uma de cor branca (β -beta) e a outra cinza (α -alfa). A forma alotrópica β cristaliza no sistema tetragonal, ao passo que o estanho α apresenta estrutura cúbica.

A temperatura de transição é de 13,2 °C (cúbica $\leftrightarrow$ tetragonal). Entretanto, a transformação é retardada pela presença de impurezas, tais como chumbo, bismuto e antimônio, usualmente presentes em materiais de grau comercial.

Medeiros (1973) verificou que as qualidades são determinadas pelos tipos e fontes do minério, assim como pelo processo metalúrgico a que foi submetido. O metal comum tem um mínimo de 99 % de estanho. O estanho endurecido ("hard tin") contém 99,6 % ou menos, sendo que o comercialmente puro ou grau "A" ("straits") e apresenta um mínimo de 99,8 % de estanho. No caso de estanho eletrolítico, quando o metal é de primeiríssima qualidade, a quantidade é de 99,95 % (mínimo) de estanho. A descrição das aplicações do estanho é apresentada no quadro da Figura 1. Protec (1991).

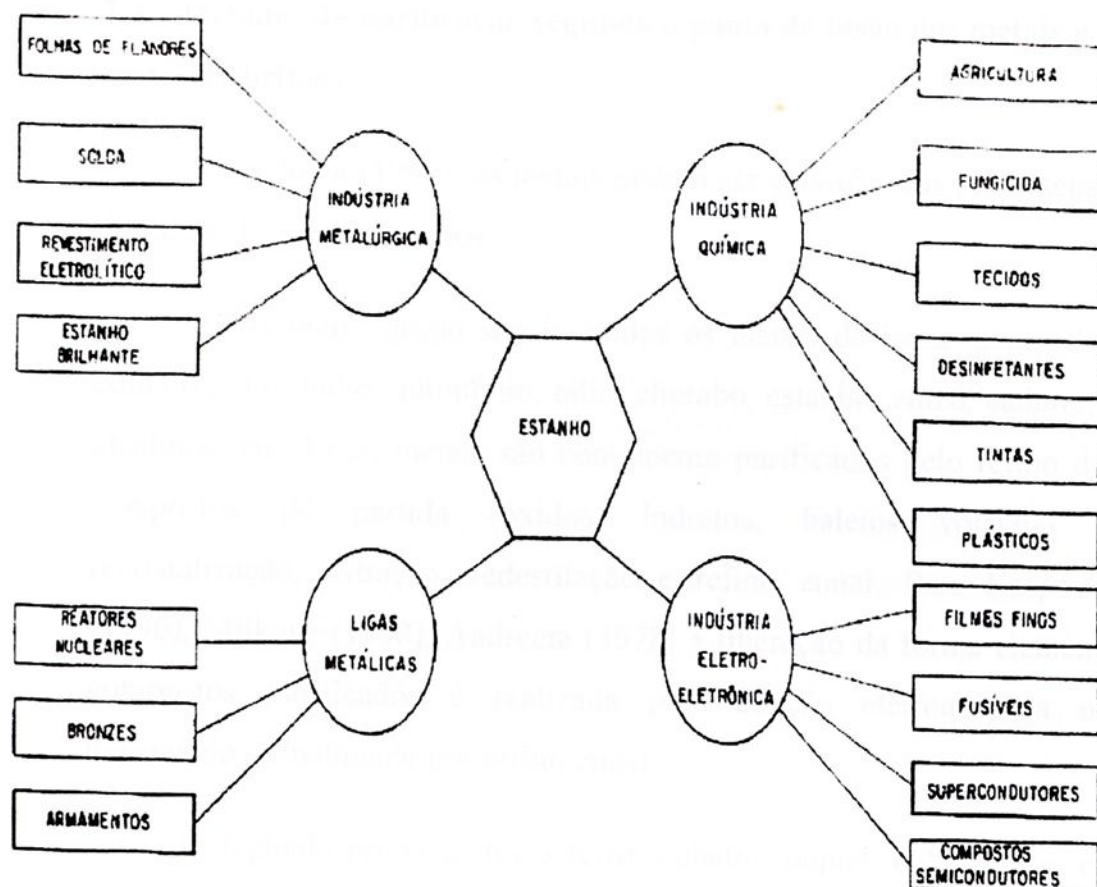


FIGURA 1 - Quadro das aplicações do estanho.

2.3 - Técnicas de purificação de estanho

Para Silva (1991), o estanho pode ser purificado pelas seguintes técnicas:

- purificação por métodos químicos;
- pré-purificação através da eliminação de impurezas por volatilização;
- purificação através da solidificação normal; e
- purificação por fusão zonal.

2.4 - Métodos de purificação segundo o ponto de fusão dos metais e de suas matérias-primas

Para Silva (1994), os metais podem ser classificados pelos seus pontos de fusão, T_f , em três grupos.

No primeiro grupo são incluídos os metais de baixo ponto de fusão, como o gálio, índio, antimônio, tálio, chumbo, estanho, zinco, cádmio, metais alcalinos, etc. Esses metais são comumente purificados pelo refino dos seus compostos de partida (óxidos, hidretos, haletos voláteis) usando recristalização, extração, redestilação e refino zonal. Para Karpov *et al.* (1996), Milkove (1998), Andreetta (1978) a liberação da forma elementar dos compostos purificados é realizada por redução eletroquímica ou por hidrogênio e finalmente por refino zonal.

O segundo grupo inclui o ferro, cobalto, níquel, cobre, ouro, e terras raras. Primeiramente os seus compostos, como regra os cloretos (exceto onde cloretos anidrosos sofram sublimação) são refinados por extração ou troca de ions. Esses cloretos pré-refinados são convertidos em metais por eletrólise de solução aquosa, ou redução por hidrogênio dos cloretos desidratados. Para Musetti (1967), 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.

No terceiro grupo, métodos similares de purificação são utilizados para o tungstênio, molibdênio, tântalo, nióbio, háfnio, rênio, zircônio, titânio, cromo e vanádio. A purificação preliminar é obtida mais efetivamente nesses metais pela redestilação dos seus cloretos e fluoretos (WF_6 , $NbCl_5$, $TaCl_5$, etc).



Às vezes, um óxido refinado por fusão zonal serve como material de partida e a produção do metal é acompanhada pela redução sob hidrogênio puro (MoO_3 , ReO_7 , etc).

A etapa final mais importante é o refino zonal por feixe de elétrons sob alto vácuo.

2.4.1 - Purificação através da solidificação normal

Pfann (1966), Campos Filho *et al.* (1972) verificaram que nesse processo, uma barra sólida constituída por uma liga metálica é fundida e então solidificada a partir de uma de suas extremidades, como pode ser observado na Figura 2. A alteração na composição do material ao longo da barra depende de alguns parâmetros como a velocidade de processamento, o gradiente térmico na interface sólido/líquido, a composição inicial e também de uma constante característica da liga, definida como coeficiente de distribuição do soluto (k_0), que é função da relação entre concentração de soluto no sólido e no líquido na mesma temperatura. Pfann (1952) verificou que para condição de mistura total de soluto no líquido, após o processo de solidificação normal, a composição da amostra (C_s) ao longo da amostra é dada pela equação de Scheil,

$$C_s = k_o C_o (1 - f_s)^{k_o - 1}, \quad (1)$$

onde:

C_o - composição inicial da amostra;

f_s - fração solidificada ($= x / L$);

x - posição a partir da extremidade barra; e

L - comprimento da barra.

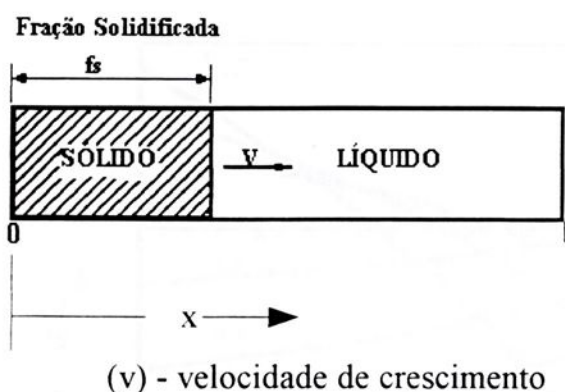


FIGURA 2 - Diagrama esquemático de um processo de solidificação normal.

Na Figura 3 pode-se observar a evolução da composição da amostra C_s em função da fração solidificada. Pfann (1966) analisando tal redistribuição de soluto, nota-se que uma fração significativa da barra apresenta concentração de soluto menor que a inicial para $k_0 < 1$. Para Baldacim *et al.* (1995) se essa porção é isolada e a seguir refundida, para então sofrer o mesmo procedimento anterior, o resultado seria um maior grau de pureza e a eliminação parcial de impurezas. O mesmo procedimento pode ser adotado para impurezas com $k_0 > 1$, com a devida diferença no sentido da movimentação das impurezas, concentrando-se na extremidade inicial da barra.

Para Garcia & Campos Filho (1979) tal dificuldade é contornada pela técnica de purificação por fusão localizada no material.

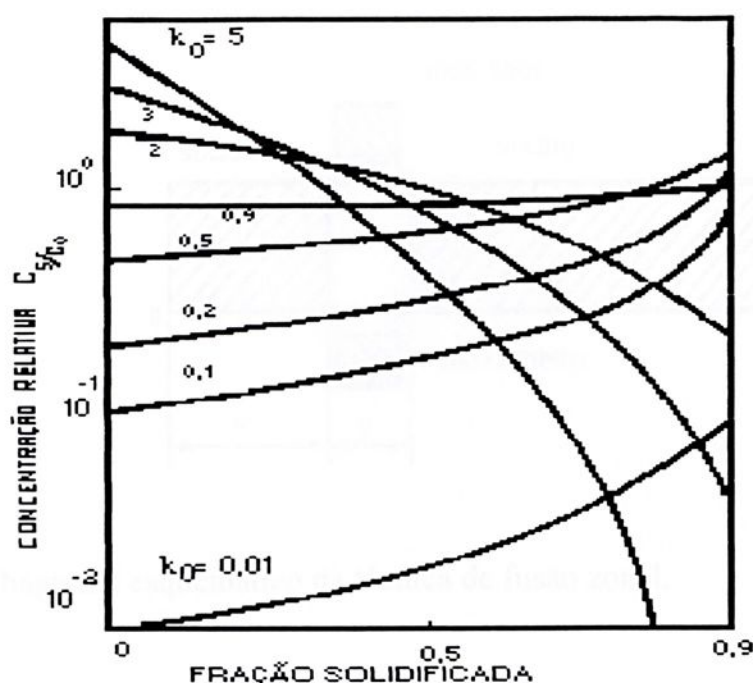


FIGURA 3 - Gráfico de concentração relativa C_s/C_0 em função da fração solidificada.

2.5 - Técnica de purificação por fusão zonal

Pfann (1952) verificou que o método da fusão zonal consistia em passar vagarosamente uma ou mais zonas fundidas através de uma barra de sólido impuro, como mostrado na Figura 4. À medida que essas zonas se deslocam, dão origem a um transporte progressivo de soluto e acumulação das impurezas nas extremidades da barra. Caram & Garcia (1982), Bertazzoli & Garcia (1983) verificaram que essa técnica de redistribuição de soluto pode ser aplicada na purificação de materiais, na homogeneização da distribuição de soluto, no crescimento de cristais e na fabricação de junções semicondutoras.

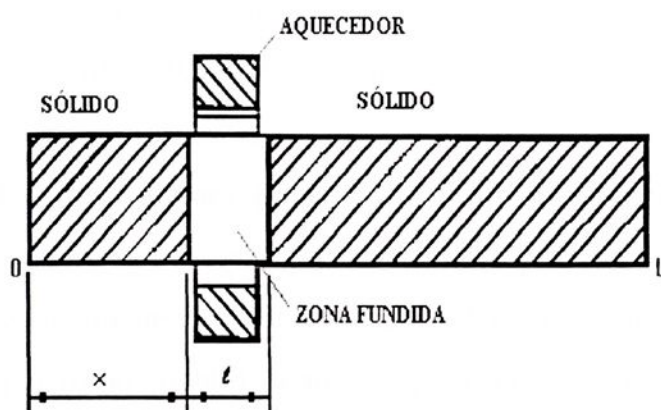
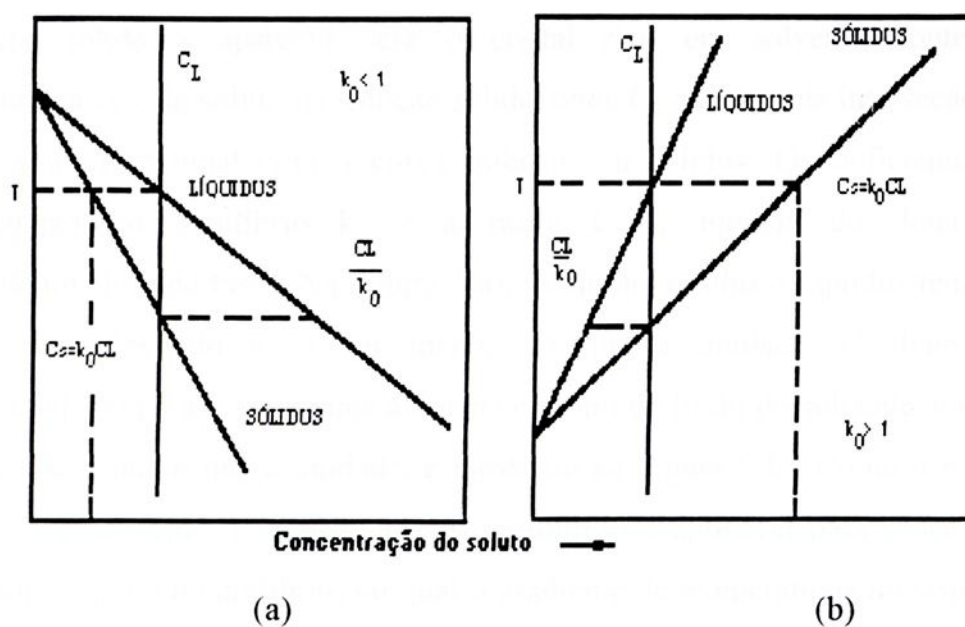


FIGURA 4 - Diagrama esquemático da técnica de fusão zonal.

Para Silva (1994), o termo geral, fusão zonal, compreende uma família de métodos para controle da distribuição de impurezas solúveis ou solutos nos materiais orgânicos ou inorgânicos, tendo como objetivo primordial a purificação desses materiais. Para Ho *et al.* (1996), Ho *et al.* (1998), Ho *et al.* (1999) em todos esses métodos, uma pequena zona líquida é deslocada lentamente muitas vezes num mesmo sentido, ao longo de uma carga sólida com a finalidade de redistribuir o soluto. Para Lee *et al.* (1990), o deslocamento dessa zona líquida é obtido pelo movimento do elemento de aquecimento ou da carga. Essa zona fundida é limitada 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. Para Chalmers (1964), na interface de solidificação, a concentração do soluto no sólido recém-solidificado geralmente difere da concentração do líquido. Se o soluto abaixa o ponto de fusão do material [Figura 5(a)], sua concentração no sólido que se forma será inferior à do líquido.

O soluto será então rejeitado pelo sólido, que se irá acumular na camada líquida em contato com a interface e, daí, difundindo-se por toda a zona. Se o soluto eleva o ponto de fusão do solvente, será produzido o efeito inverso [Figura 5(b)]. As impurezas do primeiro tipo ($k_0 < 1$) são arrastadas no sentido do deslocamento da zona líquida, enquanto que as outras, no sentido contrário. Pode-se assim chamá-las de impurezas diretas e impurezas inversas, respectivamente. Para Lee *et al.* (1990), a eficiência do processo de purificação por fusão zonal depende de parâmetros operacionais, tais como: 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_0 .



FIGURAS 5 (a) e (b) - Diagramas esquemáticos do coeficiente de distribuição de soluto, k_0 .

2.5.1 - Coeficiente de distribuição

a) Coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0

A primeira definição de coeficiente de distribuição no equilíbrio foi dada por Pfann (1966) com a ajuda de um diagrama de fases de um sistema binário, com um soluto (impureza solúvel) e um solvente (material base) como componentes. Uma parte desse diagrama, no qual o soluto abaixa o ponto de fusão do solvente, é mostrado na Figura 5(a). 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.

Tiller *et al.* (1953), Campos Filho & Davis (1978), verificaram que o primeiro sólido a aparecer será o cristal rico em solvente contendo concentração C_S do soluto na solução sólida, onde C_S é dada pela interseção da temperatura horizontal com a curva inferior, ou solidus. O coeficiente de distribuição no equilíbrio k_0 é a razão C_S/C_L tomada do diagrama constitucional ou de fases. Na Figura 5(a), as curvas solidus e liquidus tendem para baixo, levando k_0 a ser menor do que a unidade. O diagrama correspondente para o soluto que aumenta o ponto de fusão do solvente, e para o qual o k_0 é maior que a unidade, é mostrado na Figura 5(b). Como o nome sugere, o coeficiente de distribuição no equilíbrio é aplicável para processos de solidificação no equilíbrio, no qual o gradiente de temperaturas no sistema interface sólido/líquido é significativo e a taxa de solidificação muito pequena, levando à eliminação dos gradientes de concentração de impurezas, pelo processo de difusão. Na fusão zonal, assim como em outras técnicas de fusão, a solidificação não acontece em condições de equilíbrio. Frequentemente, estão presentes altos gradientes de temperaturas e concentrações, a taxa de solidificação é alta, e a mistura de soluto no líquido é imperfeita. Assim, torna-se necessário definir o coeficiente efetivo de distribuição do soluto.



b) Coeficiente efetivo de distribuição, k

Pfann (1966) verificou que, se a solidificação ocorresse lentamente, a concentração do soluto no líquido seria uniforme, e a concentração no sólido seria k_0 vezes a presente no líquido, onde k_0 é o coeficiente de distribuição no equilíbrio. Como a solidificação não ocorre lentamente, isso não ocorre na prática.

A rejeição do soluto pelo sólido formado é muito mais rápida do que a sua difusão no líquido, formando assim uma camada enriquecida na interface. A concentração do soluto nessa camada, maior do que no líquido, determina a sua concentração no sólido. Sob essas condições, a relação entre a concentração do soluto no sólido, C_S , e no líquido, C_L , pode ser definida pelo coeficiente efetivo de distribuição k , igual à razão C_S/C_L , como mostra a Figura 6(a). A utilização desse coeficiente nos cálculos do processo de fusão zonal torna bastante importante e necessário o conhecimento do valor do k no estado de equilíbrio. Como mostra a Figura 6(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 é formado um gradiente de concentrações no líquido. A concentração no líquido da interface é designada por $C_L(0)$. A concentração C_S no sólido é considerada ser igual a $k_0 C_L(0)$. $C_L(0)$ continua a evoluir até que o estado de equilíbrio seja encontrado, no qual o fluxo de soluto originado na interface por difusão - transporte de fluido e incorporação no sólido - igualar-se-á ao fluxo do soluto arrastado para a interface, pelo líquido.

Burton *et al.* (1953) 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.

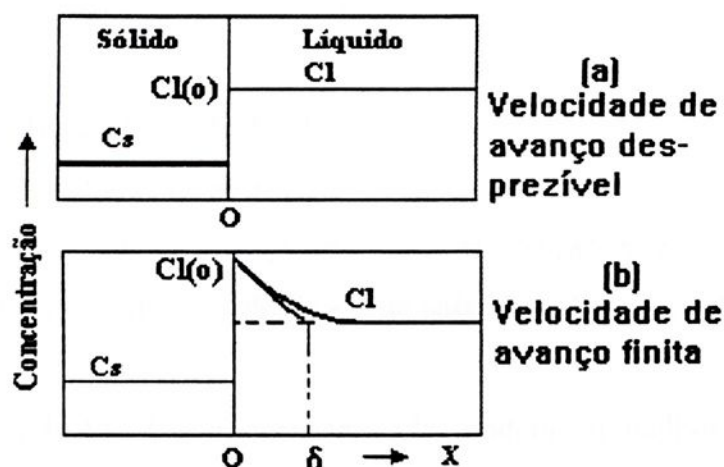


FIGURA 6 - Concentração do soluto próximo à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço.

Para qualquer tipo de fluxo do soluto no líquido, a velocidade aproximar-se-á de zero na interface, exceto o fluxo normal para a interface que é responsável pelo avanço da frente de solidificação. 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, que pode ser chamada camada de difusão, e cuja espessura será designada δ , predomina o transporte por difusão do soluto e a sua concentração no líquido aproxima-se de C_L , como mostrado na Figura 6(b).

O valor da espessura δ depende da difusividade do soluto, mas muito levemente da velocidade de solidificação. Segundo a dedução de Burton *et al.* (1953) para o k , baseou-se no postulado de Nerst, que define a variação química na interface como instantânea e a taxa de reação líquido-soluto no sólido como dependente do processo de transporte governado pela difusão.

A equação por eles resolvida é uma equação unidimensional de difusão no estado de equilíbrio, ou seja:

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

onde:

D = coeficiente de difusão do soluto;

C = concentração do soluto;

Vx = velocidade de avanço do líquido na direção x ; e

$Vx = f + n$, sendo f a velocidade de solidificação e n a velocidade normal do fluido.

As condições de contorno aplicadas podem ser melhor compreendidas na Figura 6, mencionadas como:

$$C = C_L(0) \text{ para } x = 0 \quad [\text{Fig. 6(a)}]; \text{ e}$$

$$C = C_L \quad \text{para } x = \delta \quad [\text{Fig. 6(b)}].$$

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

A condição [Fig. 6(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 de espessura δ na interface é geralmente referida como a camada de difusão. Nesta, tem-se que: $Vx = f$, isto é, $n = 0$.

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

$$fC_L(0)(1 - k_0) + D \frac{dC_L(0)}{dx} = 0. \quad (3)$$

Da equação 2, muito similar à equação de fluxo de calor, os autores obtiveram a seguinte equação para o coeficiente efetivo de distribuição k :

$$k = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1\right) e^{-f \frac{\delta}{D}}} \quad (4)$$

2.5.2 - Principais sistemas de purificação

Para Mei *et al.* (1980), os sistemas operacionais principais para purificação por fusão zonal são: horizontal com cadinho e vertical sem cadinho (zona flutuante).

No sistema horizontal, o material é colocado dentro de um cadinho, geralmente de quartzo, grafite ou alumina, alojado dentro de um tubo de quartzo. Para se evitar a oxidação do material injeta-se um fluxo de gás inerte ou faz-se vácuo dentro do tubo de quartzo, conforme ilustra a Figura 7. Uma variante desse processo é aplicada em materiais de baixo ponto de fusão (menor que 400°C) que consiste em encapsular sob vácuo o metal a ser purificado num tubo de pyrex conforme ilustrado na Figura 8.

Para Mei *et al.* (1983), isso faz com que as impurezas voláteis sejam arrastadas e melhore a sua pureza como mencionado (Tabela 3).

TABELA 3 - Ponto de ebulição das impurezas encontradas no estanho.

Pressão	E l e m e n t o s						
N.m ⁻²	Ponto de ebulição (P. E.) (°C)						
(Pa)	Sb	Bi	Pb	Sn	Cu	Fe	Ni
1,33.10 ⁻²	525	536	548	922	1035	1195	1257
1,33.10 ⁻³	466	474	483	823	946	1094	1157



Segundo Mei (1979), para metais que apresentam alta reatividade com o cadinho ou ponto de fusão muito alto, como o tântalo (P.F. = 2996°C), utiliza-se sistema vertical sem cadinho conforme ilustra a Figura 9. Nesse processo, o metal a ser purificado é preso pelas extremidades e não tem contato com nenhum outro material, chegando a elevada ordem de pureza.

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, folhas, chapas, fios, cápsulas para deposição de vapor, etc.

Para Paula (1997), o desenvolvimento experimental para selecionar processos de purificação e análise adequados aos diferentes níveis de pureza das matérias-primas são empregadas para posterior desenvolvimento de ligas e compostos com propriedades aplicáveis nos diversos campos tecnológicos, como por exemplo, o magnético, o eletrônico, o elétrico, etc,

A seguir, são apresentados as purezas nominais e as quantidades máximas de impurezas aceitáveis nos materiais para uso em eletrônica, conforme a Tabela 4.

TABELA 4 - Pureza nominal e quantidade máxima de impurezas aceitáveis.

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

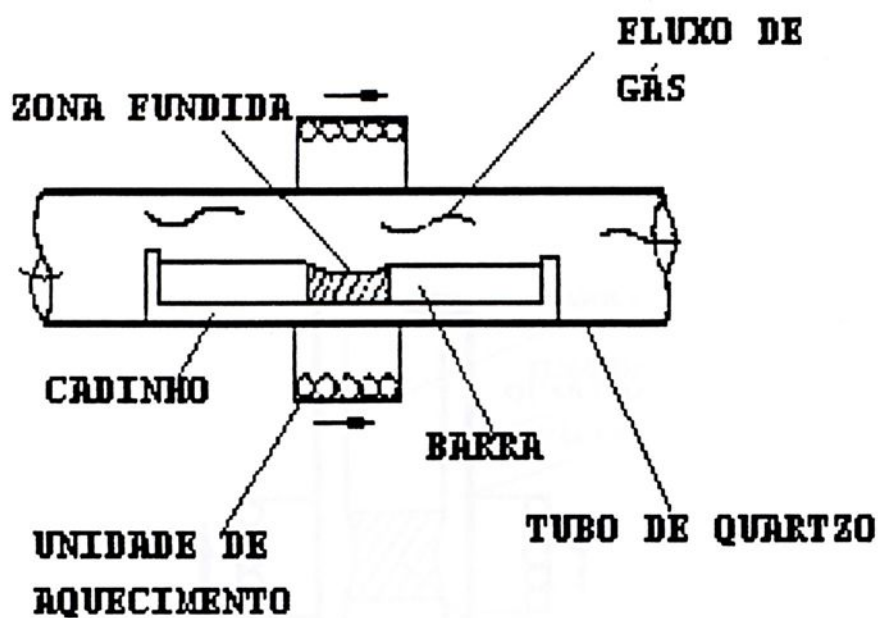


FIGURA 7 – Esquema ilustrativo de fusão zonal horizontal com fluxo de gás inerte.

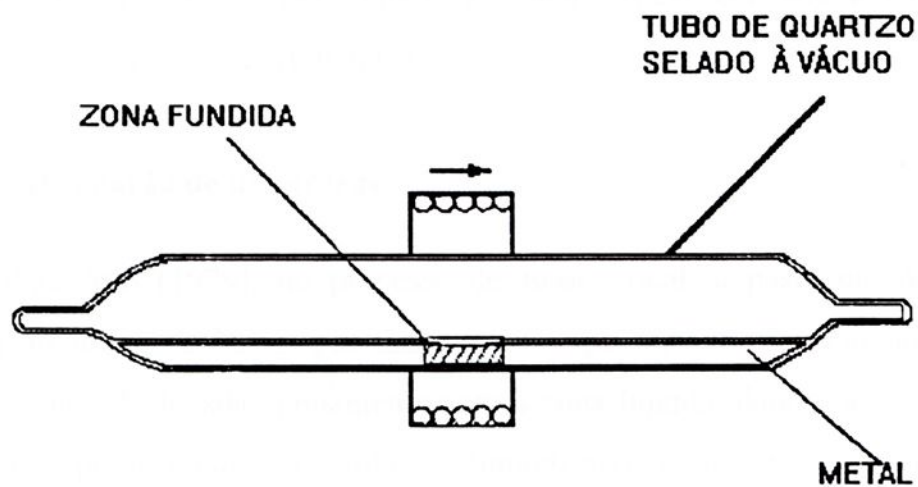


FIGURA 8 - Esquema ilustrativo de fusão zonal horizontal com encapsulamento sob vácuo.

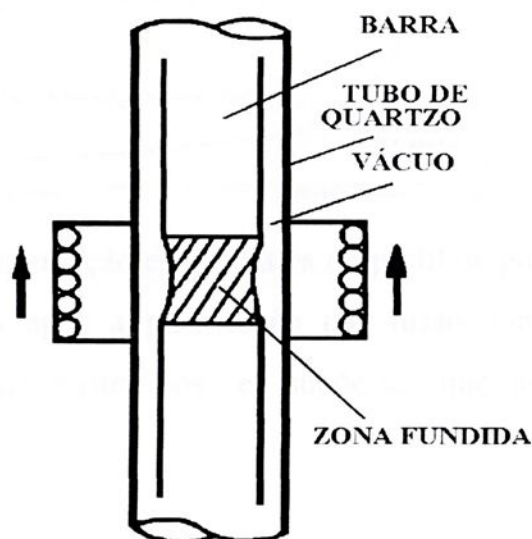


FIGURA 9 - Esquema ilustrativo de fusão zonal vertical sem cadinho sob vácuo (zona flutuante).

2.5.3 - Segregação de impurezas

Para Mei (1979), no processo de fusão zonal, a passagem da zona líquida ao longo da barra, permite que as impurezas em solução no metal líquido sejam deslocadas juntamente com a zona líquida, dando origem a um transporte progressivo dos solutos (impurezas) e o seu acúmulo nas extremidades da amostra.

Para Paula *et al.* (1997), com a fusão localizada do material, a passagem da zona fundida pode ser repetida várias vezes na mesma direção e, ao final dessas operações de varredura das impurezas, a amostra apresenta sua parte inicial purificada (em torno de 3/4), tal como é mostrado na Figura 10. A parte restante, onde as impurezas foram acumuladas, é retirada.

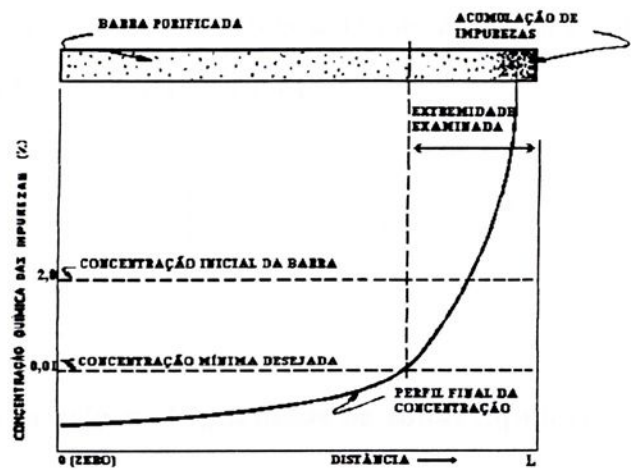


FIGURA 10 - Representação esquemática do perfil de pureza química de uma barra após a purificação por fusão zonal (os números são apenas ilustrativos e supõe-se que as impurezas tenham ($k < 1$)).

Para Mei *et al.* (1980), no caso específico do estanho, o refino zonal é uma técnica efetiva para purificação porque os valores de coeficientes de distribuição de soluto são favoráveis para a maioria das impurezas encontradas (Tabela 5).

TABELA 5 - Coeficientes de distribuição das impurezas encontradas no estanho (k).

E l e m e n t o s						
Ni	Cu	Bi	Sb	As	Fe	Ni
0,08	0,01	0,25	3	<1	<1	0,1
<1	<1	-	-	-	<1	-
-	-	0,5	1,5	-	-	-
0,07	0,009	0,5	1,2	-	-	-
<1	<1	<1	>1	<1	<1	<1

A concentração de soluto, após uma passagem da zona líquida, pode ser obtida pela relação mostrada na equação 5:

$$C_s = C_0 \left[1 - (1 - k) \exp\left(-k \frac{x}{l}\right) \right] . \quad (5)$$

2.5.4 - Otimização pela multiplicidade de zonas líquidas.

Para Silva (1991), Chaves & Caram (1998), um número n de zonas líquidas podem ser passadas numa barra de comprimento L de três maneiras, que são equivalentes no efeito de purificação, mas diferem consideravelmente na economia de tempo, energia e equipamento, como mostra a Figura 11. Explicando mais detalhadamente:

- a) por N passadas do lingote através de um forno, como na Figura 11 (a). A principal objeção desse método é o desperdício de tempo;
- b) por uma passada através de n fornos, como na Figura 11(b). 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; e
- c) por uma série de percursos alternados de ida e volta, usando F fornos, como na Figura 11 (c), 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 se desloca 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, concluiu-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.

Para Silva (1991), 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 de tese, e apresentado neste capítulo, contempla o método de multiplicidade de zonas líquidas.

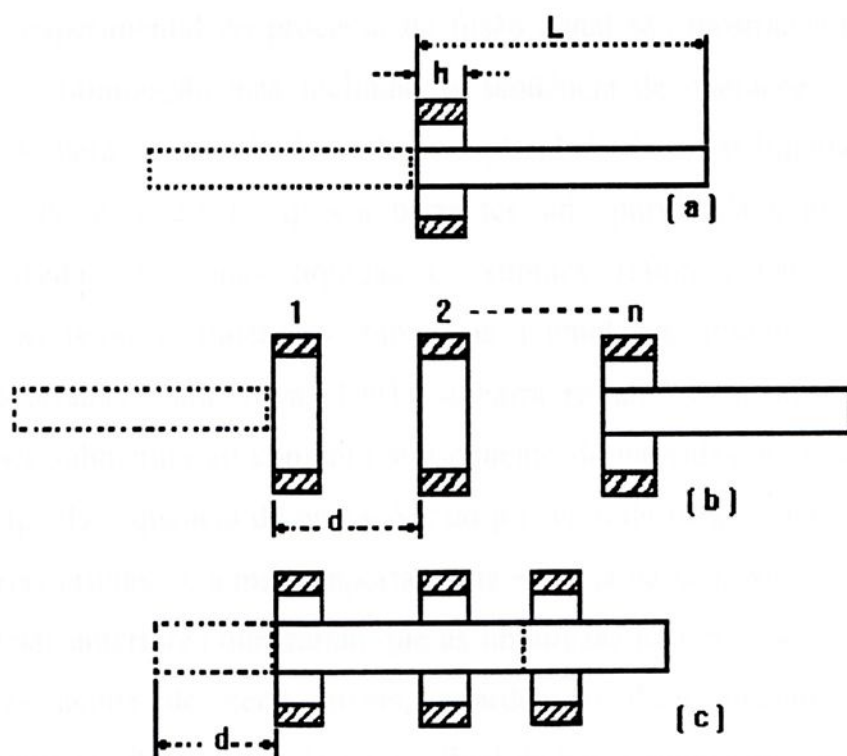


FIGURA 11 - Observam-se os três métodos de passar n zonas líquidas numa barra de comprimento L : (a) um forno, N passadas; (b) n fornos, uma passada; e (c) L/d fornos num percurso de comprimento d .

2.5.5 - Aplicação do Processo de Fusão Zonal Otimizado

Para Garcia & Bertazzoli (1983), Rodway (1989), no processo de fusão zonal, é fundida uma pequena região de uma barra, e essa zona líquida é deslocada lentamente de uma extremidade à outra.

Dessa maneira, a redistribuição do soluto que ocorre durante essa refusão intencional de uma pequena zona é usada vantajosamente para obter a purificação da barra.

A zona líquida pode ser passada muitas vezes ao longo do comprimento da barra, sendo produzidos cristais de alta pureza. As etapas do desenvolvimento experimental do processo de fusão zonal são mostradas na Figura 12, onde a otimização está incluída na sequência de operações. O parâmetro utilizado para otimização foi o de multiplicidade de zonas líquidas, que está descrito no item 2.5.4. Após a barra ter sido purificada pelo 1º conjunto de passadas de zonas líquidas (o simples refino zonal), as extremidades cujas regiões contêm as impurezas acumuladas durante esse refino serão descartadas. Para Silva (1991), a barra restante é novamente preparada para ser submetida ao conjunto subsequente de passadas de zonas líquidas. A 1ª etapa da sequência de operações do processo de fusão zonal - a seleção de matérias-primas - é a mais importante na eficácia desse processo de refino. Experiências anteriores mostraram que as impurezas indiretas ($k_0 > 1$), quando presentes acima de certo níveis, retardam o deslocamento de determinadas impurezas diretas ($k_0 < 1$), para o final da barra, impossibilitando assim que os níveis de pureza atinjam níveis superiores a 4 nove (99,99 %). Diante disso, torna-se indispensável, nessa 1ª etapa, a utilização de métodos de pré-purificação, para diminuir esses elevados teores de impurezas, de preferência para níveis tão baixos quanto 10 partes por milhão (10 ppm), antes de submeter os materiais ao processo de refino por fusão zonal.

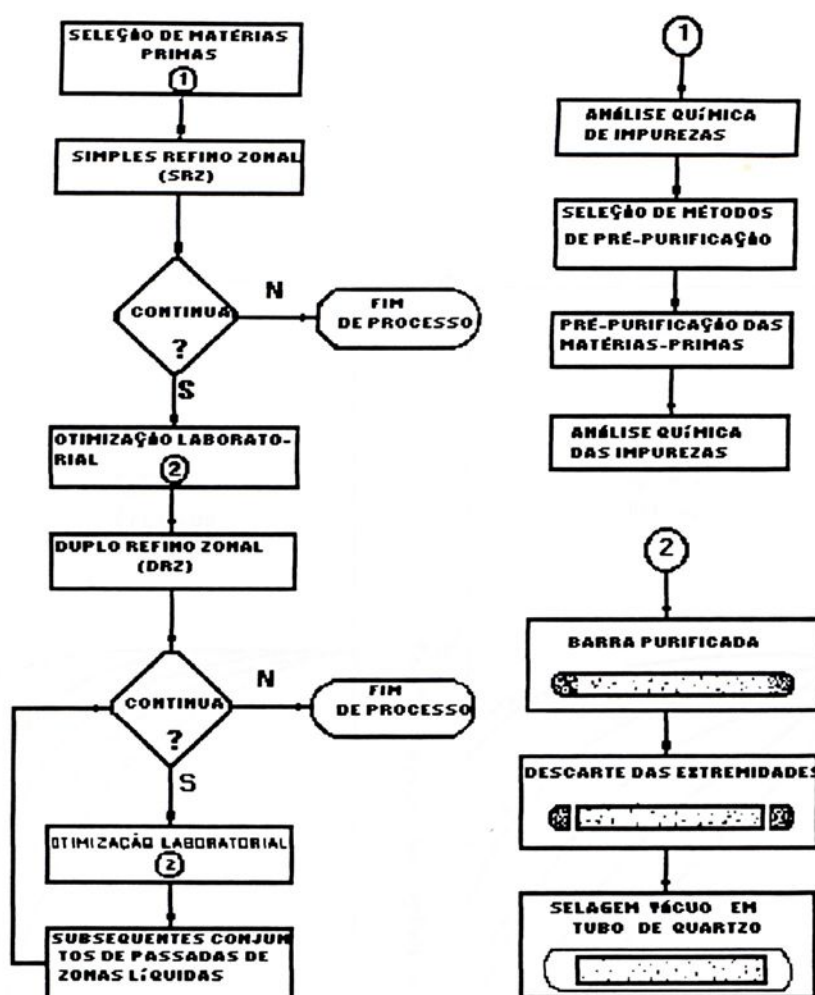


FIGURA 12 - Fluxograma da seqüência de operações do processo de fusão zonal, incluída a otimização laboratorial.

As Figuras 13 a 17 (Protec (1991)) apresentam curvas teóricas baseadas nas equações (1), (4) e (5). É interessante verificar nestas figuras que, para um mesmo valor de k ($= 0,5$), o aumento na relação l / L diminui a inclinação das curvas apresentadas (comparando-se mesmos valores de N). Para o valor $N = 1$, e considerando-se relações maiores de x / L , há interseção das curvas apresentadas. Além disso, verifica-se, também, que para valores de l / L superiores a 0,2, ocorre uma pequena descontinuidade nas curvas e que caminha para à esquerda, com o aumento de relação x / L .

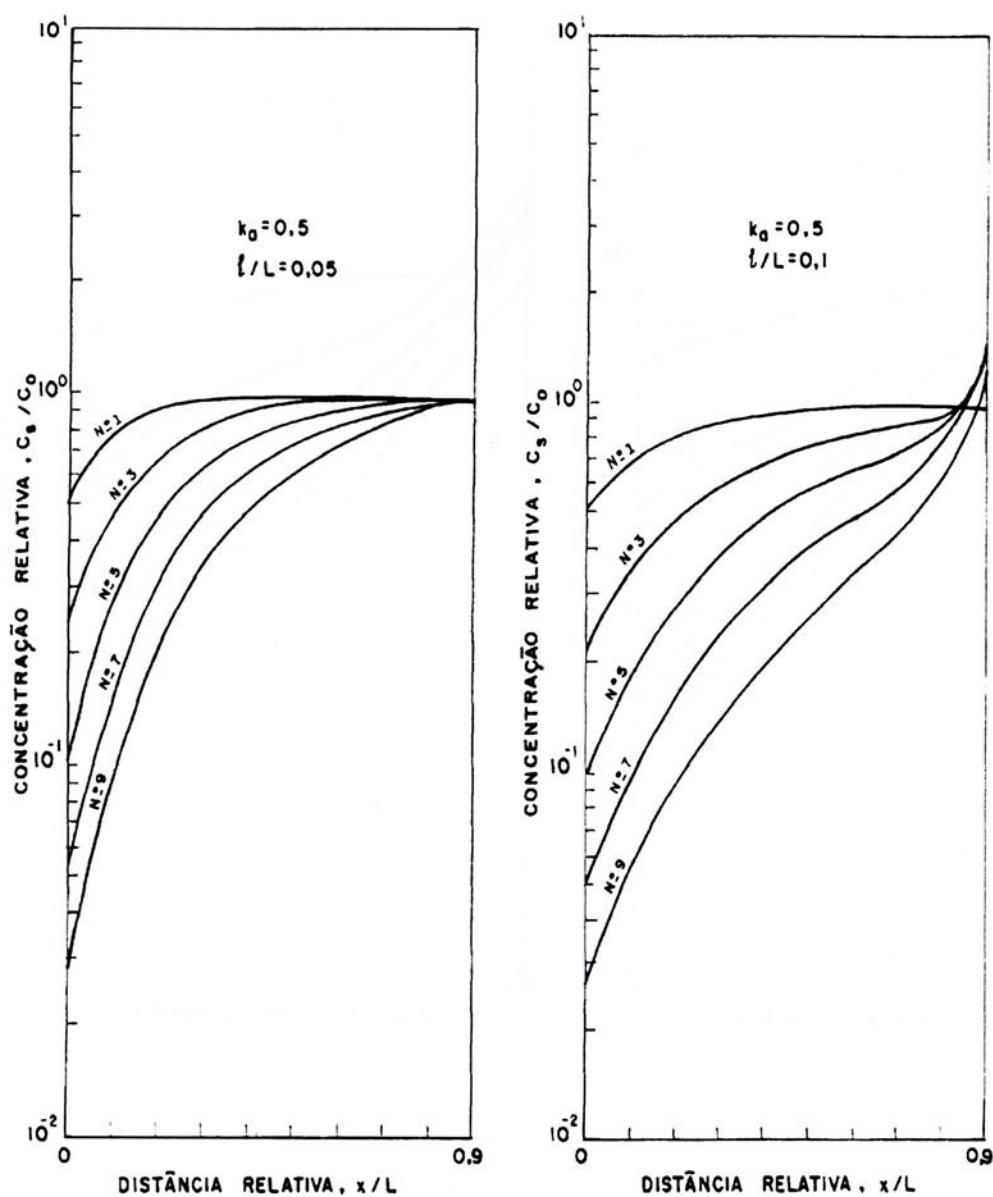


FIGURA 13 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas.

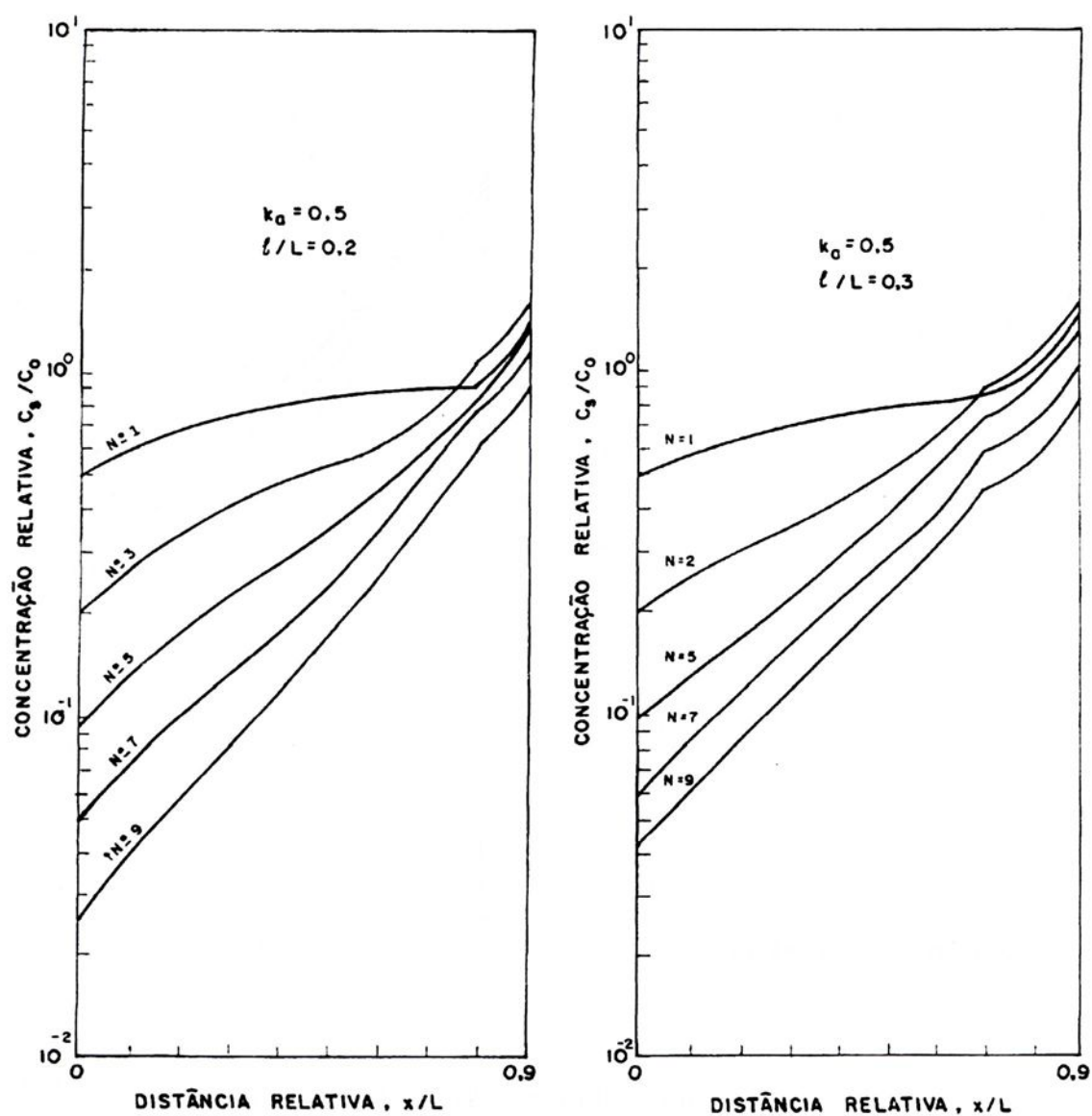


FIGURA 14 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas.

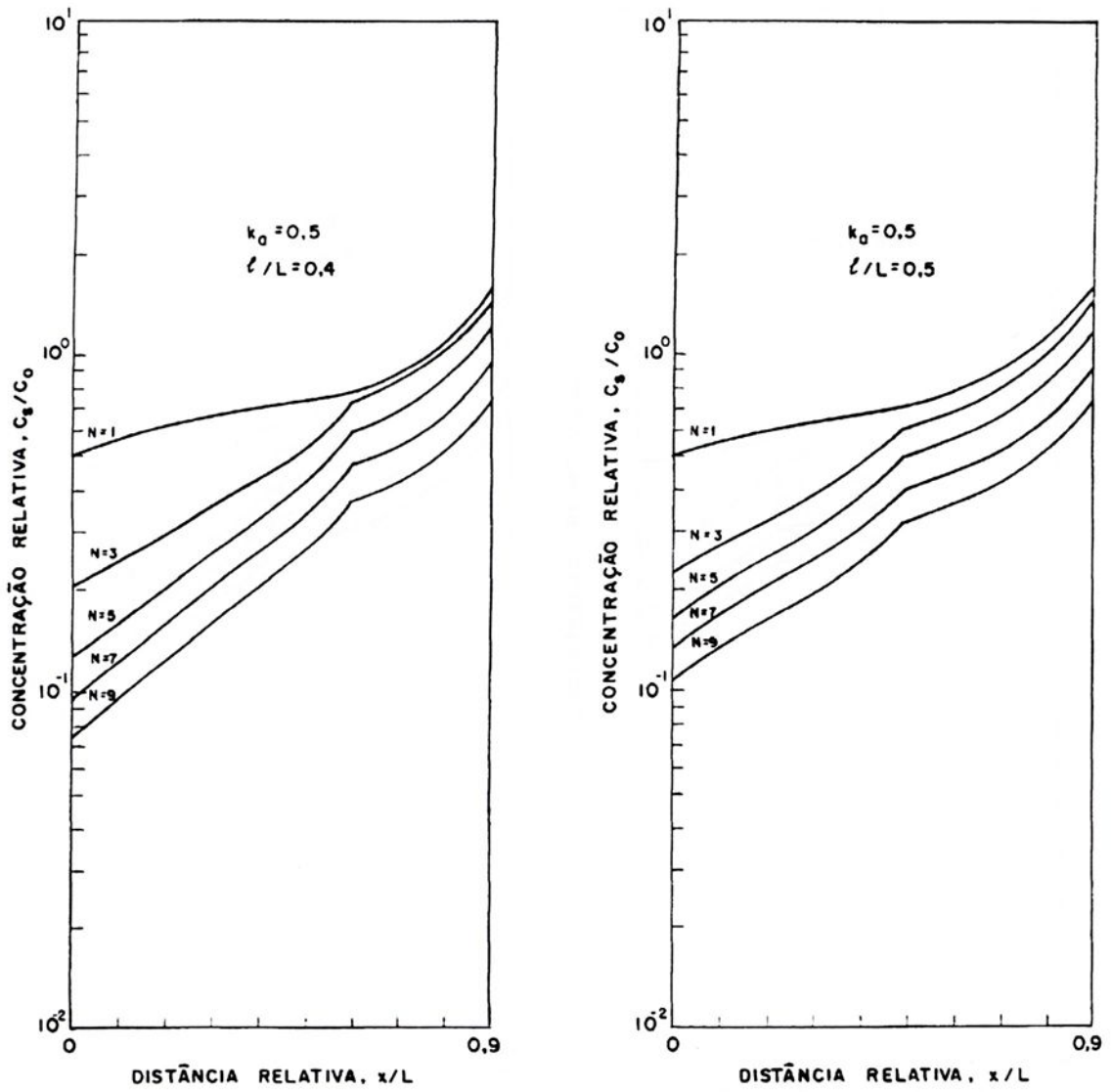


FIGURA 15 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas.

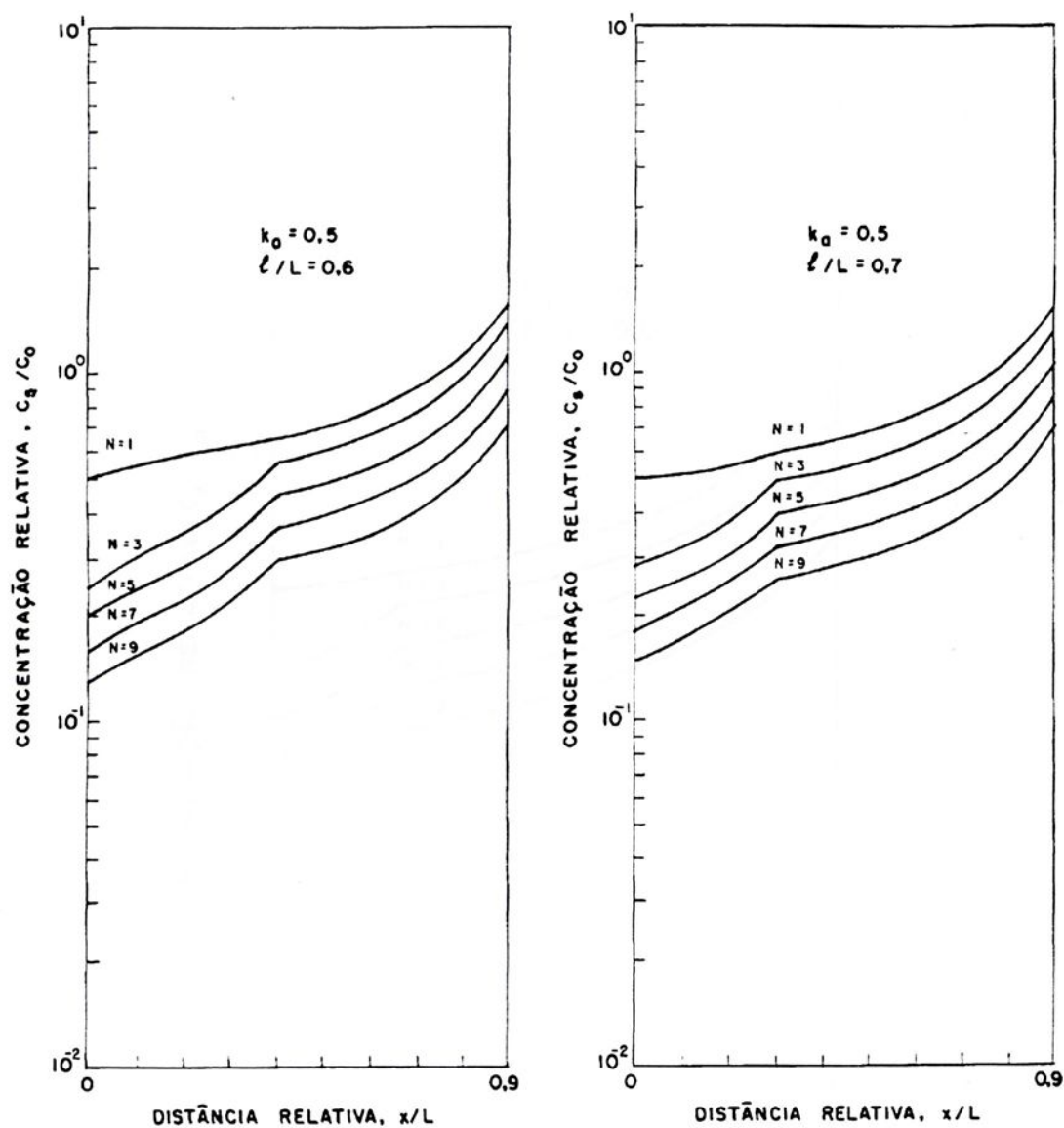


FIGURA 16 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas.

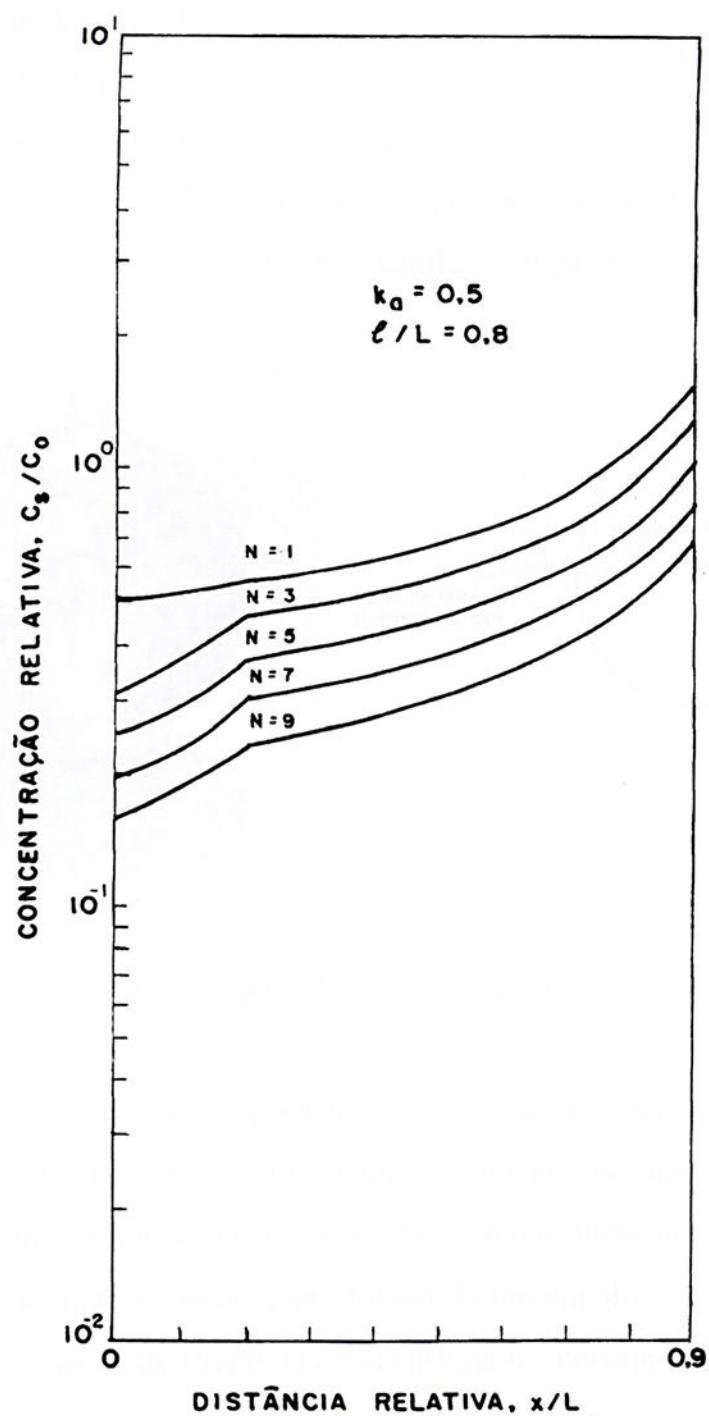


FIGURA 17 - Curvas de distribuição de soluto para N passadas.

2.6 – Difração de raios-X

2.6.1 – Método do pó

Para Kittel (1978), no método do pó (Figura 18), a radiação monocromática incide sobre o pó de um espécime triturado ou sobre grãos finos policristalinos contidos num tubo capilar com paredes finas.

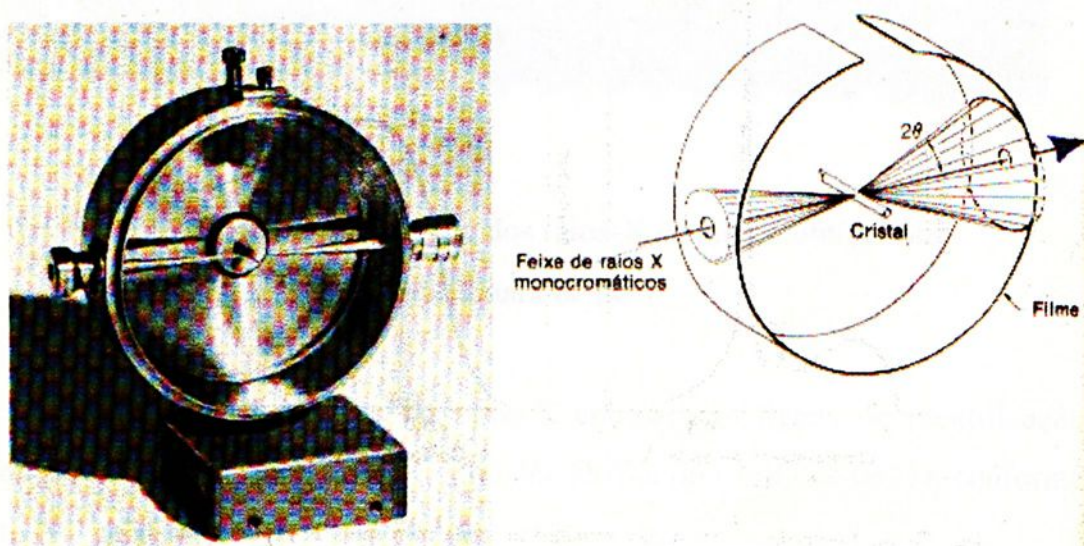


FIGURA 18 – Câmara de pó para difração de raios-X.

A distribuição das orientações dos cristalitos será aproximadamente contínua. O método pó é conveniente justamente porque com ele não é necessário o uso de um monocristal. Os raios serão difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente formando um ângulo θ com o feixe e que satisfaçam a equação de Bragg. Os raios difratados deixam a amostra ao longo das geratrizes de cones concêntricos com o feixe original. As geratrizes fazem um ângulo 2θ com a direção do feixe original, onde θ é o ângulo de Bragg. Os cones interceptam o filme numa série de anéis concêntricos (Figura 19).

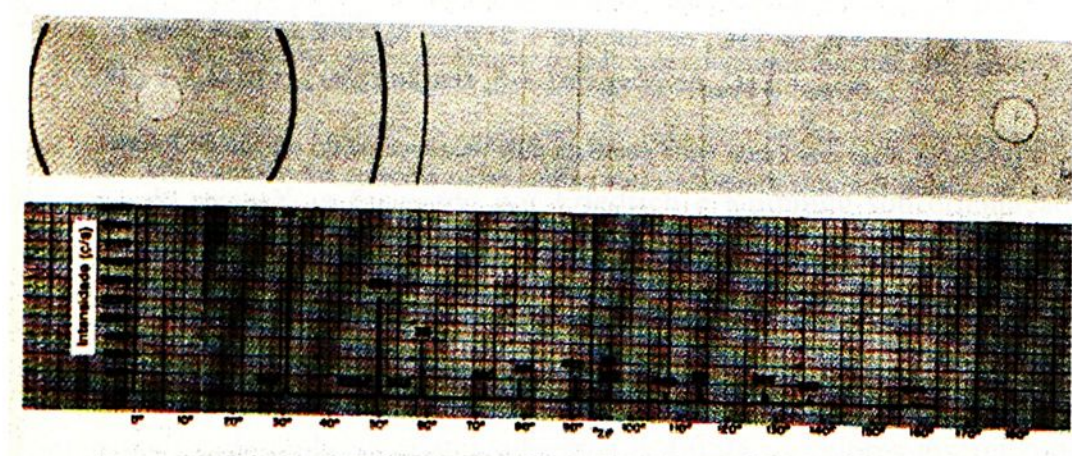


FIGURA 19 – Registro de difração dos raios-X do silício obtido num difratômetro com câmara de pó.

O método de difração de raios-X compara as fichas de identificação compiladas pelo International Centre for Diffraction Data (4-0673), conforme mostra a Figura 20.

4-0673 minor correction

D 4-0673	2.92	2.79	2.02	2.915	β-Sn *				
I/I ₁ 4-0673	100	90	74	100	BETA Tin				
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off Cell I/I ₁ G. C. Diffractometer d corr. Abs.? Ref. Swanson and Tatge, JC Fel. Reports, NBS 1951					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁
Sys. Tetragonal S.G. D _{4h} ¹⁹ - 14/AMN [*]					2.915	100	20	1.0252	5
a ₀ 5.821 b ₀ c ₀ 3.182 A C					2.793	90	101	0.9824	5
α β γ Z 4					2.062	34	220	.9719	2
Ref. Ibid.					2.017	74	211	.9310	3
8a n = β σ γ Sign					1.659	17	301	.9280	13
2V D _x 7.286 mp Color					1.484	23	112	.9219	5
Ref. Ibid.					1.458	13	400	.9178	5
*Mark and Polanyi, Z. Phys. 18, 75-86 (1925).					1.442	20	321	.9368	4
Spectrographic Analysis Shows Faint Lines of P _B , B ₁ , N _A					1.304	15	420	.8756	2
Sample Annealed for 12 Hrs. At 160 °C					1.292	15	411	.8485	4
At 26 °C					1.205	20	212	.8466	10
To Replace 1-0926, 2-0709					1.0950	13	501	.8286	4
					1.0434	3	103	.8086	6
					1.0401	5	322	.8058	3
					1.0302	2	440		

FIGURA 20 – Ficha de identificação do estanho tetragonal - β-Sn.

2.6.2 – Método de Laue

Para Nuffield (1966), o método de Laue é originado do método de difração de raios-X e foi usado por Friedrich e Knipping sob orientação de Von Laue, para teste de difração de raios-X com um cristal de sulfeto de cobre. Para Kittel (1976), no método de Laue, um cristal simples permanece estacionário num feixe de nêutrons ou de raios-X com espectro contínuo de comprimentos de onda. O cristal seleciona e difrata os valores discretos de λ para os quais o ângulo θ e o espaçamento d satisfaçam a lei de Bragg.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta. \quad (6)$$

Utiliza-se uma fonte que produza um feixe de raios-X com grande intervalo de comprimentos de onda, talvez entre 0,2 Å e 2 Å. Um dispositivo contendo um furo muito pequeno (como o praticado por uma agulha) produz um feixe bem colimado. As dimensões lineares do espécime cristalino não precisam ser maiores do que 1 mm. Filmes grandes recebem os feixes difratados. A figura de difração consiste em uma série de pontos luminosos. A disposição dos pontos na figura indicará o tipo de simetria do cristal : se o cristal possuir um eixo de simetria quaternário paralelo ao feixe, a disposição na figura de difração de Laue indicará uma simetria de quarta ordem. O método Laue é usado largamente para orientação de cristais em experiências de Física do Estado Sólido.

Para Kovacs (1969), o equipamento básico do método Laue é simples e é mostrado diagramaticamente na Figura 21.

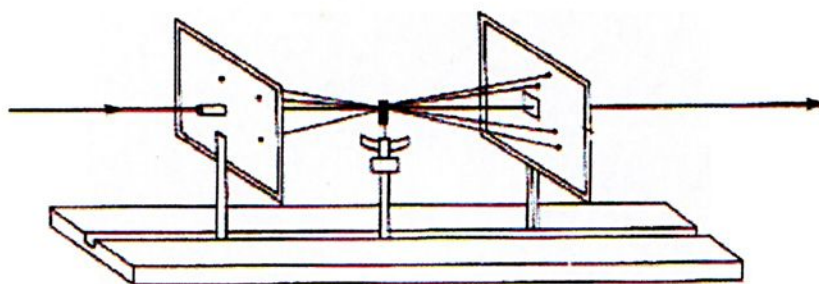


FIGURA 21 – Equipamento básico do método Laue.

Em seguida, são apresentados alguns exemplos de fotografias da técnica retro-espalhado pelo método Laue (Figuras 22 a 24).

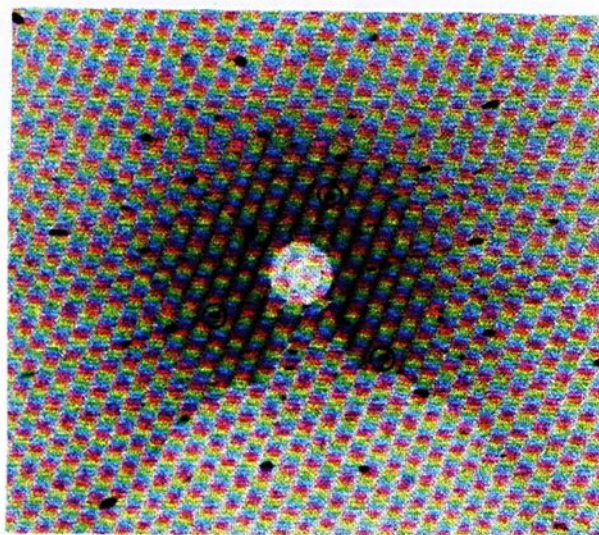


FIGURA 22 – Difratograma de Laue retroespalhado de monocristal de silício.

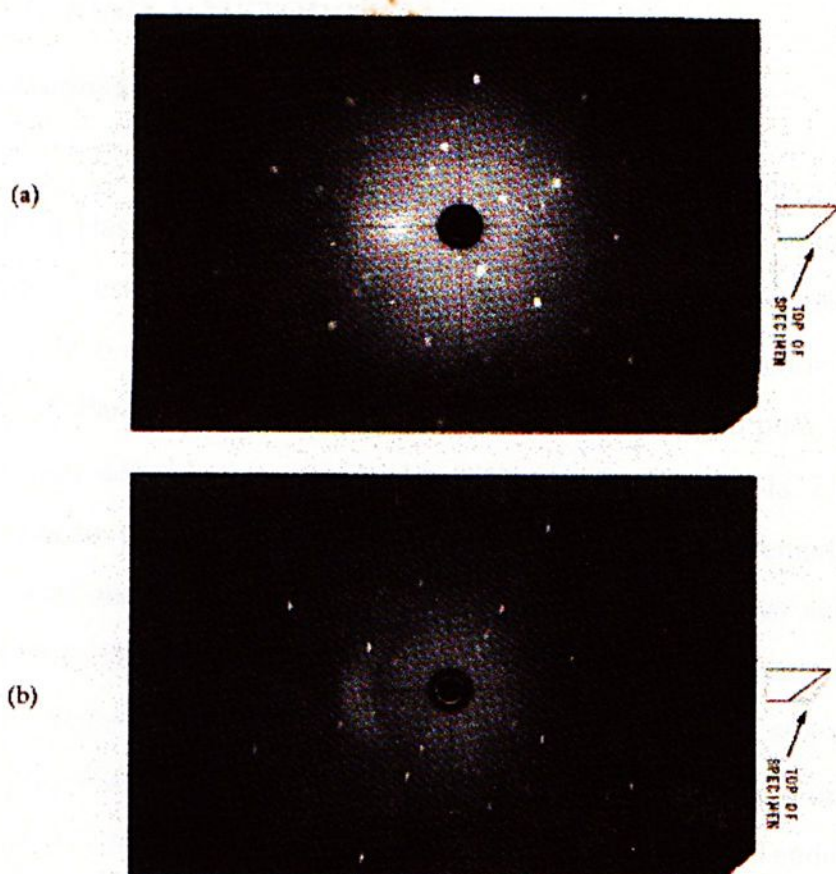


FIGURA 23 – (a) Monocristal de alumínio com plano 200. (b) monocristal de alumínio orientado no plano 200.

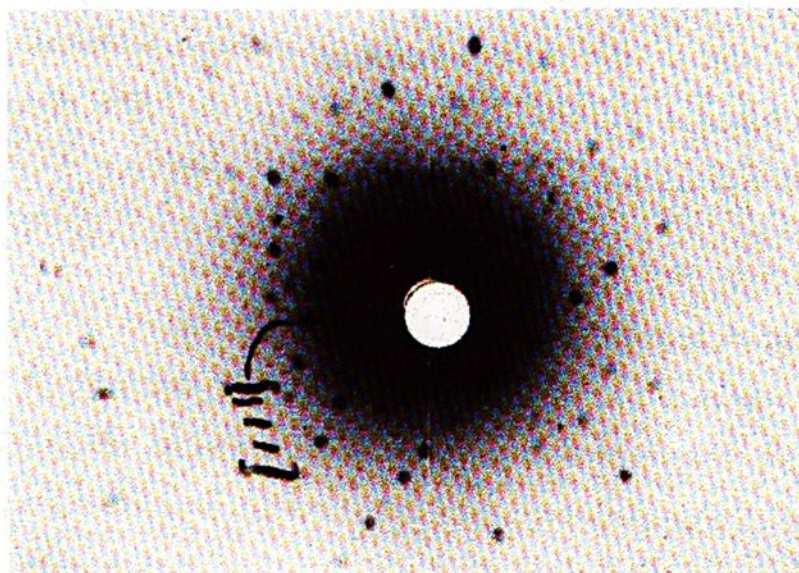


FIGURA 24 – Difratoograma de Laue retroespalhado de monocristal de estanho.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Introdução

Para Hashimoto & Ueda (1994), o termo “alta pureza” pode ter várias definições. Neste trabalho, é definido como um material que possui um grau de pureza de 6 noves (99,9999 %) ou superior, mas nunca menos que 5 noves (99,999 %). Para Silva (1994), a pureza de um material não pode ser definida sem antes ser definido um método de análise para quantificá-la. Um processo de purificação pode ser controlado por medidas físicas efetuadas sobre o produto final, mas a sua otimização terá necessariamente de ser acompanhada por análise química, que pode indicar a natureza das impurezas presentes e, então, permitir a escolha de técnicas mais apropriadas para a sua eliminação. Uma medida física só poderá conduzir ao valor do teor global em impurezas se a natureza dos elementos estranhos presentes for conhecida. Tendo cada uma das impurezas um coeficiente diferente que influencia sobre a propriedade estudada, só será permitido construir uma curva de calibração, relacionando o valor da propriedade ao teor global das impurezas se a proporção dos diferentes elementos estranhos for semelhante em todas as amostras. Em geral, é necessário ter uma curva de calibração para cada tipo de material. Para Silva & Garcia (1992), a influência das impurezas sobre uma propriedade depende da sua localização na rede cristalina.

Assim, por exemplo, a resistividade elétrica é sensível principalmente às impurezas no estado de solução sólida. Para obter-se um valor característico do teor global em impurezas, deverá ser bem determinado um tratamento térmico, que permitirá colocar em solução as impurezas pouco solúveis.

Segundo Silva *et al.* (1994), para a caracterização do estanho, foram analisadas e comparadas medidas de dureza, de composição química e análises macrográficas e micrográficas da interface plana sólido-líquido, originadas no processo de fusão zonal.

3.2 - Materiais de partida

As análises químicas apresentadas nos materiais de partida nas 4 barras utilizadas no processo de simples fusão zonal, pré-purificadas pelo processo de fusão sob vácuo, apresentaram um grau de pureza metalúrgico, obtidos por espectrometria de absorção atômica por chama, sendo realizados pela Divisão de Materiais do IAE/CTA. Suas impurezas estão apresentadas nas Tabelas 6 a 8, sendo descartadas as extremidades 5 e 95%, devido à maior concentração de impurezas.

Com a intenção de compreender melhor a trajetória das impurezas diretas ($k < 1$) e indiretas ($k > 1$), ao longo da barra, as análises foram efetuadas nas distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

As quantidades de impurezas encontradas nas barras 1 a 4 de estanho, serão utilizadas para as experiências 1 a 4.



TABELA 6 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 1 de estanho, pelas distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Fe	Cu	Sb	Bi
5%	30	2500	200	100	60
25%	20	30	200	200	60
50%	20	40	300	200	60
75%	20	30	200	200	60
95%	40	700	200	200	60

TABELA 7 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 2 de estanho, pelas distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Fe	Cu	Sb	Bi
5%	40	2900	200	200	80
25 %	40	30	200	200	90
50 %	70	50	500	100	100
75 %	30	30	200	100	80
95 %	40	1400	200	200	80

TABELA 8 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 3 de estanho, pelas distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al
5 %	10	NA	200	200	ND	200	10	50	10	ND	5	8
25 %	10	NA	200	200	ND	30	10	50	9	ND	4	8
50 %	30	NA	500	200	ND	60	10	100	10	ND	5	2
75 %	10	NA	200	200	ND	40	10	50	9	ND	8	8
95 %	10	NA	200	200	ND	1700	10	60	10	ND	6	10

Não foi efetuada a análise de composição química da barra 4 de estanho, devido à necessidade de colocar a barra no forno de fusão zonal, sendo descartadas as extremidades.

As análises químicas dos lingotes fornecidas pela empresa Aurichio, utilizadas no processo simples fusão zonal com fluxo de gás, apresentaram um grau de pureza metalúrgico de 99,954 %. As impurezas encontradas nas barras 5 a 8 de estanho, serão utilizadas para as experiências 5 a 8, e estão apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 - Quantidade de impurezas (ppm) dos materiais de partida da Aurichio.

Impurezas	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al
Lingote	100	60	100	70	ND	60	10	40	10	<10	ND	<10

- ND - Não detectado.

3.3 - Limpeza das barras de estanho e do quartzo

Segundo Baldacim (1995), Salgado (1996) e Araújo Filho (1998), as barras de estanho, os tubos e os cadinhos de quartzo, quando recebidos, estão comumente contaminados na superfície com poeira, graxa, óxidos e substâncias inorgânicas que devem ser removidos por procedimentos apropriados de limpeza.

A limpeza inicial das barras e lingotes de estanho foi realizada obedecendo à seguinte sequência:

- lavagem das barras com bucha, água e detergente neutro (Extran-Merck);
- enxague com água corrente;
- enxague com água deionizada;
- secagem em estufa a uma temperatura de 100 a 150 °C, por 4 horas; e
- decapagem com estilete para retirar a camada superficial de óxido, tornando-as brilhante.

A limpeza inicial dos tubos e cadinhos de quartzo foi realizada obedecendo à seguinte sequência:

- lavagem do tubo com água e detergente neutro (Extran-Merck);
- enxague com água corrente;
- imersão em HF a 20 %, para remover as impurezas aderidas na parede do tubo;
- novo enxague com água corrente;
- enxague com água deionizada; e
- secagem em estufa a uma temperatura de 100 a 150 °C, por 8 horas.

As barras de estanho devidamente decapadas foram introduzidas em tubos de quartzo, e que foram estrangulados para purificação posterior.



3.4 - Método de estrangulamento e selagem

Segundo Baldacim (1995), a conformação ou estrangulamento dos tubos de quartzo deve ser feita com maçarico a oxigênio e gás liquefeito de petróleo (GLP).

Essa etapa de estrangulamento é de grande importância para evitar a ruptura do tubo de quartzo durante a selagem quando aquecido com maçarico.

Executada essa etapa, os tubos foram montados na bomba de vácuo para serem feitas as selagens. As selagens foram realizadas para evitar a oxidação e contaminação com o meio ambiente e antes do processo de simples fusão zonal.

3.5- Equipamento de fusão zonal

O equipamento de fusão zonal, utilizado nesse trabalho foi modificado para utilização de fluxo de gás, e conta com um sistema de multiplicidade de zona líquida, um sistema operacional totalmente automático, e com um sistema flexível de produção. Segundo Silva (1991), o sistema de multiplicidade de zona líquida é composto de 5 fornos e oferece a flexibilidade de serem utilizadas 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. Ainda segundo Silva (1992), o sistema operacional automático torna possível o funcionamento contínuo do equipamento de fusão zonal e permite o retorno automático do conjunto de fornos ao ponto de partida a cada final de passada. Tendo chegado ao ponto de partida, o acionamento automático do equipamento permite o reinício de uma nova passada das zonas líquidas na barra. Segundo Camargo *et al.* (2000), o sistema flexível de produção pode ser feito produzindo simultaneamente barras de aproximadamente 250 mm de comprimento de materiais e temperaturas diferentes, com mesmo número de passadas, utilizando-se no máximo 2 zonas líquidas por barra.

No equipamento foi montado um sistema de vácuo e um sistema independente de fluxo de gás (argônio, hidrogênio). A Figura 25 apresenta o aspecto geral do equipamento, que consiste em três unidades principais: a unidade de aquecimento, a unidade de potência e a unidade de apoio e de deslocamento dos fornos. A unidade de aquecimento compreende o sistema de multiplicidade de zona líquida. As outras duas últimas compreendem o sistema operacional automático.

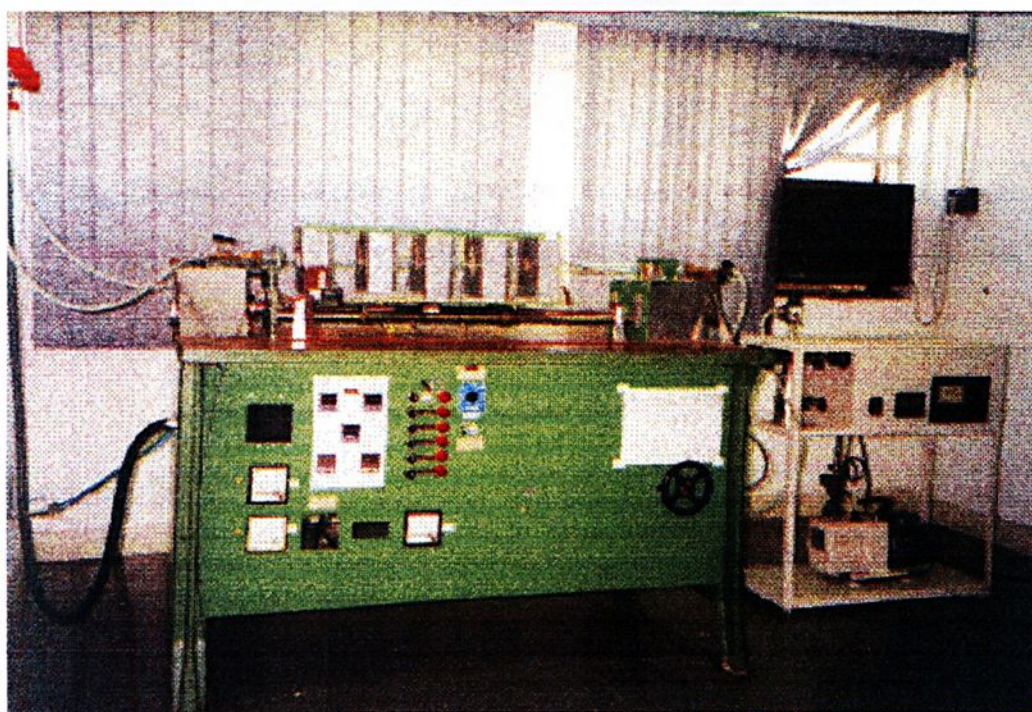


FIGURA 25 - Fotografia do equipamento de fusão zonal.

3.5.1 - Unidade de aquecimento

A unidade de aquecimento é constituída de 5 fornos de 200 x 200 x 70 mm de largura, fixada sobre uma placa de alumínio de 800 x 200 mm, e espaçados de 100 mm. A Figura 26 apresenta detalhes da colocação das barras no forno.

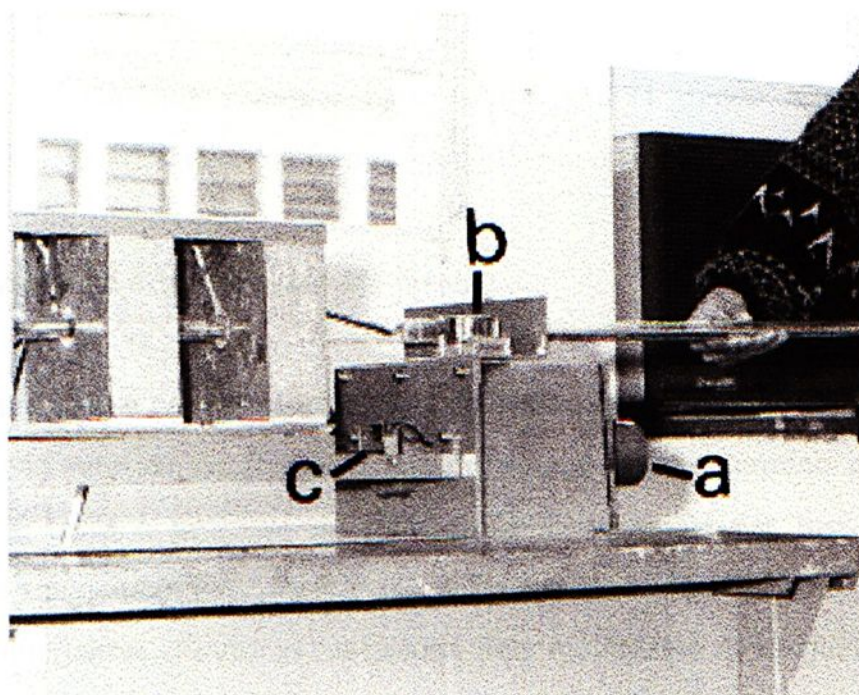


FIGURA 26 - Detalhe da entrada da barra de estanho selada no forno de fusão zonal: (a) motoredutor, (b) contador mecânico de passadas, (c) fim de curso elétrico.

Segundo Silva (1991), o aquecimento dos fornos é feito por resistência elétrica envolvida em missangas cerâmicas, que garante o perfeito isolamento elétrico da unidade. A resistência obtida é próxima de 8 ohms, sendo a tensão e a corrente máximas de trabalho de 64 V e 8 A, respectivamente, permitindo que os fornos atinjam a temperatura máxima em torno de 1000 °C. Um tubo de quartzo de 25 mm de diâmetro e 1300 mm de comprimento passa através dos fornos com suas extremidades fixadas nos suportes, tendo a finalidade de alojar o recipiente com o material a ser fundido.

3.5.2 - Unidade de potência

A unidade de potência é composta de um variador de tensão acoplado a 5 controladores de temperatura. Entre a parede quente de cada forno e o tubo de

quartzo foi fixado um termopar tipo Cromel-Alumel, sendo acoplada ao controlador de temperatura dos fornos, assegurando o controle da temperatura.

3.5.3 - Sistema de deslocamento dos fornos

Segundo Silva (1991), esse sistema de deslocamento é automático e tem como função retornar os fornos à posição inicial após o término de cada passada, e torna o processo de purificação de materiais por fusão zonal totalmente automático. Esse sistema compreende um carro porta-fornos, que se desloca sobre barras cilíndricas retificadas, pelo movimento do conjunto fuso-porca, e um par de motoredutores de corrente contínua. Um motoredutor possui como função o deslocamento da zona líquida. O outro, garante o retorno do conjunto de fornos à posição inicial.

Esses 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, ele aciona o microrelê de final de curso que, por sua vez, aciona esse 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.

A velocidade é controlada por um variador de velocidade, onde é inicialmente fixada a 15%. Em seguida, são zerados o paquímetro e o relógio, ambos digitais. Após um deslocamento de 20 mm do forno, pode-se confirmar e fixar a velocidade de 5 mm/h.

3.5.4 - Sistema de gás e vácuo

Foi montado no forno um sistema de fluxo de gás e vácuo. Na entrada do forno (início da barra), utilizam-se os gases argônio ou hidrogênio, acoplados simultaneamente e independentes com mangueira flexível a registros com dispositivo de abertura e fechamento manual. Na saída do forno (final da barra), utilizam-se o vácuo e a saída para atmosfera, acoplados simultaneamente e independentes com mangueira flexível à registros com dispositivo de abertura e fechamento manual.

3.6 - Simplex refino zonal (SRZ)

Segundo Camargo (1997), nesse processo foram utilizadas as barras submetidas ao processo de pré-purificação sob vácuo, utilizando-se os seguintes parâmetros:

- 10 passadas;
- 3 zonas líquidas de 70 mm de largura;
- velocidade constante de 5 mm/h;
- temperatura nos registradores fixada em 450 °C; e
- vácuo interno no tubo de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa.

No processo com fluxo de gás e lingotes, utilizaram os seguintes parâmetros:

- 10 passadas;
- 2 zonas líquidas de 70 mm de largura;



- velocidade constante de 6,7 mm/h;
- temperatura nos registradores fixada em 410 °C para o forno 2 e 440 °C para o forno 3;
- hidrogênio e/ou argônio; e
- vácuo interno no tubo de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa.

3.6.1 - Procedimento de preparação das barras e lingotes

Após a identificação das regiões de maior concentração de impurezas, por análise química, as barras foram cortadas e efetuaram-se os seus descartes. Conseqüentemente, o tamanho das barras foi reduzido em torno de 250 a 300 mm, sendo necessário utilizar tubos de quartzo de 270 a 320 mm de comprimento, e encapsuladas novamente sob vácuo de $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa.

O lingote de 340 mm de comprimento foi colocada no cadinho e posicionada no forno, para executar a montagem dos sistemas de gases e vácuo.

3.6.2 - Controle dos parâmetros

A fixação de termopares Cromel-Alumel em cada parede dos 3 fornos permitiu o registro contínuo da temperatura de cada forno. O tamanho da zona líquida foi fixada observando-se as duas interfaces entre o sólido e o líquido, e mantendo-a tangencial à parede do forno.

O acoplamento dos controladores de temperatura ao variador de potência e aos fornos permite uma variação de + ou - 1°C/h em torno da temperatura selecionada, e com o percurso do carro porta- forno fixado em 160 mm.



Para a purificação das barras por simples fusão zonal, utilizou-se a velocidade em 5 mm/h. O tempo decorrido em cada passada foi da ordem de 32 horas.

Para a purificação de simples fusão zonal com fluxo de gás, utilizou-se a velocidade em 6,67 mm/h. O tempo decorrido em cada passada foi da ordem de 23,9 horas.

3.7 - Purificação do estanho

Foram feitas mais 4 experiências no processo de simples fusão zonal e 4 experiências no processo de simples fusão zonal com fluxo de gás, sendo que:

- na experiência 1, foi utilizado estanho em barra de 300 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro. Após a selagem do material, este foi colocado no forno de fusão zonal e zerado o contador mecânico. Em seguida, o forno foi ligado e efetuado um aquecimento gradual até a temperatura de 450 °C. Após essa etapa, o material foi processado e o resfriamento ocorreu no interior do forno.

- na experiência 2, foi utilizado estanho em barra de 300 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro.

- na experiência 3, foi utilizado estanho em barra de 270 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro.

- na experiência 4, foi utilizado estanho em barra de 250 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro.

- nas experiências 5 e 6, foram utilizados lingotes de estanho da Aurichio, em barra de 340 mm de comprimento e 5 x 8 mm de espessura. Após a colocação do material no cadinho, o conjunto foi colocado no forno de fusão zonal e zerado o contador mecânico.

Em seguida, o forno foi ligado e efetuado um aquecimento gradual até a temperatura de 410°C para o forno 2, e 440°C para o forno 3. Foram utilizados os gases hidrogênio e argônio. Após essa etapa, o material foi processado e o resfriamento ocorreu no interior do forno.

- nas experiências 7 e 8 foram utilizados lingotes de estanho da Aurichio, em barra de 340 mm de comprimento e 5 x 8 mm de espessura. Após a colocação do material no cadinho, o conjunto foi colocado no forno de fusão zonal e zerado o contador mecânico. Em seguida, o forno foi ligado e efetuado um aquecimento gradual até a temperatura de 410°C para o forno 2, e 440°C para o forno 3. Foram utilizados vácuo e hidrogênio. Após essa etapa, o material foi processado e o resfriamento ocorreu no interior do forno.

3.8 - Cuidados para o manuseio das barras

Segundo Silva (1991), quando as barras são retiradas dos tubos e cadinho, deve-se tomar o cuidado para evitar o movimento brusco das mesmas ao transportá-las de um lugar para outro, evitando-se que tensões residuais decorrentes desses pequenos atritos, gerassem deformações na sua estrutura, tais como: recristalização e formação de maclas. Isso ocorre devido ao baixo ponto de fusão do estanho (232°C). Como sua temperatura de recristalização é de aproximadamente 13°C , e tratando-se de estanho de alta pureza, a recristalização poderá ocorrer a temperaturas inferiores.

3.9 - Técnicas de caracterização dos materiais obtidos

As barras de estanho obtidas por simples fusão zonal e simples fusão zonal com fluxo de gás foram analisadas e examinadas seguindo uma sequência lógica, como mostra a Figura 27.





FIGURA 27 - Fluxograma para análises e exames dos corpos-de-prova.

3.9.1 - Análise metalográfica

3.9.1.1 – Macrografia

Após os processos de simples fusão zonal e simples fusão zonal com fluxo de gás, as barras foram retiradas do tubo de quartzo e cadinho e atacadas com reativo HCl (concentrado). Segundo Camargo *et al.* (1995), Charbon & Rappaz (1996), Hua & Grugel (1995), Coutinho (1980), esse método tem por finalidade revelar a textura cristalográfica do material em toda sua extensão. A avaliação da textura foi realizada em um microscópio estereoscópio marca STEMI-ZEISS, modelo SV11, instalado na Divisão de Materiais do IAE/CTA, e fotografada por uma câmera fotográfica de 35 mm.

3.9.1.2 - Corte

Após o exame macrográfico, as barras foram cortadas, sendo retiradas amostras para análise química e exame micrográfico. Segundo Camargo *et al.* (1997), para minimizar o surgimento de maclas mecânicas e a recristalização dos grãos da barra de estanho, o corte foi efetuado com serra manual, e com a barra mergulhada dentro de um recipiente contendo água gelada.

3.9.1.3 - Microscopia óptica

Segundo Camargo *et al.* (2000), após o corte, as barras de estanho foram preparadas metalograficamente utilizando-se lixas d'água de 180, 220, 320, 400, 600 mesh, com água gelada e polidas mecanicamente com pasta de diamante de $\frac{1}{4}$ a 3 μm , sendo em seguida atacadas com HCl (concentrado) para revelar a microestrutura. A avaliação da microestrutura foi efetuada através de um microscópio OLYMPUS, modelo BHM, instalado na Divisão de Materiais do IAE/CTA.

3.9.1.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As mesmas amostras examinadas por microscopia óptica foram utilizadas para análise por microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado um equipamento da marca LEO, modelo 435VPi (Figura 28), instalado na Divisão de Materiais do IAE/CTA.

3.9.2 - Energia dispersiva de raios-X (EDS)

As análises quantitativas foram realizadas com a utilização de padrões procedentes da “Microanalysis Consultants”. O equipamento utilizado para este ensaio foi da marca Tracor-Northen, instalado na Divisão de Materiais do IAE/CTA.





FIGURA 28 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.9.3 - Medidas de dureza

As barras purificadas foram caracterizadas por microdureza Vickers com carga reduzida. As medidas foram realizadas nas mesmas regiões onde foram retiradas as amostras para as análises da composição química, permitindo assim fazer uma comparação direta entre as duas. Segundo Mei *et al.* (1979), a dureza sob carga reduzida é dita constituir um bom critério de pureza e bastante sensível à composição química dos metais. Com a condição de que as medidas sejam efetuadas sob a mesma carga pelo operador, dentro das mesmas condições experimentais (mesmo tipo de diamante, horizontalidade dos corpos-de-prova, etc) e sobre as amostras que tenham sofrido idêntico tratamento de homogeneização, a comparação das medidas efetuadas, antes e após a fusão, deverá ser significativa na evolução dos teores das impurezas deslocadas ao longo da barra durante a fusão zonal.

Segundo Camargo (1997), quando se utiliza um material dúctil ocorre, às vezes, um afundamento em torno do penetrador resultando num comprimento da diagonal maior que o real, e, conseqüentemente, uma menor dureza. Essa anomalia pode aumentar o tamanho da impressão em até 10% do valor real. Isso ocorre em medidas de estanho de alta pureza, porém, de maneira pouco pronunciada.

O ensaio de microdureza foi efetuado nas 5 regiões representadas (5%, 25%, 50%, 75%, 95%), para obter um perfil representativo de dureza da barra. A penetração do diamante efetuou-se a uma velocidade constante, com duração de 5 segundos e uma carga de 25 gf. As medidas de dureza apresentadas neste trabalho são valores médios de 5 impressões.

Utilizou-se, para essas medidas, um durômetro digital Microhardness Tester - FM (Figura 29), instalado na Divisão de Materiais do IAE/CTA.

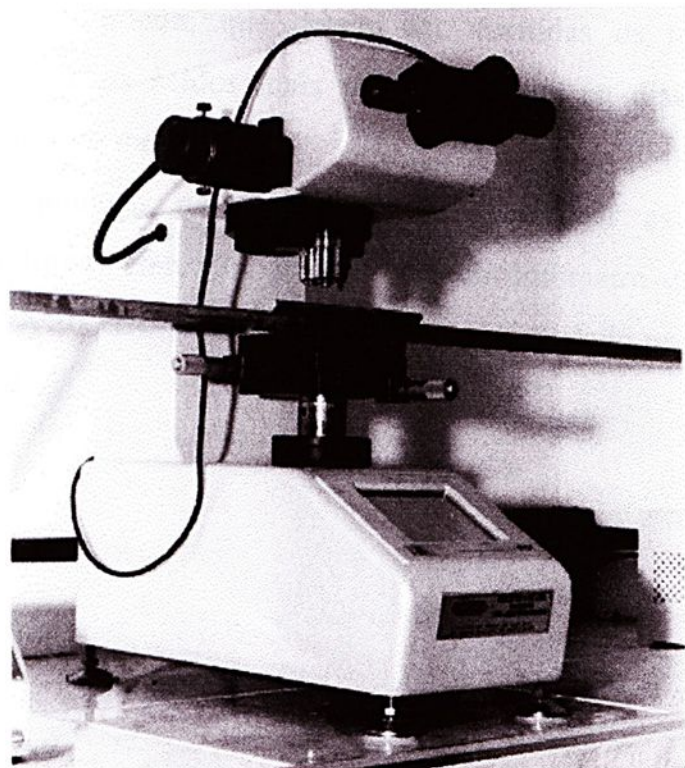


FIGURA 29 - Microdurômetro digital Vickers. Detalhe do posicionamento da barra de estanho purificada sobre um suporte.

3.9.4 - Análise química

3.9.4.1 - Espectroscopia de chama

Foram analisadas amostras de estanho em todas as fases para purificação: recebido, após simples fusão zonal e simples fusão zonal com fluxo de gás. Foram analisados os seguintes elementos: Pb, Sb, Fe, Zn, Cu, Ag, Mg, Mn, Ni, Co, Al, Cd, As e Bi.

A retirada das amostras foi efetuada nas 5 regiões representadas (5%, 25%, 50%, 75%, 95%), para obter um perfil representativo das barras, conforme apresentado na Figura 30.

Para Silva *et al.* (1994), exceto quanto às precauções indicadas, já seguidas nas normas padronizadas para cada elemento analisado, e por se tratar de material de alta pureza, tomou-se também o cuidado de manter a limpeza rigorosa nas amostras, nos recipientes e nos laboratórios, mesmo com respeito aos níveis de poeira, que devem ser mantidas os mais baixos possíveis. Utilizaram-se os ácidos mais puros possíveis na dissolução das amostras, e disponíveis no mercado.

As análises químicas para identificar e quantificar as impurezas presentes na barra foram efetuadas por um espectrofotômetro de absorção atômica SPECTR-AA 20 PLUS VARIAN (Figura 31), instalado na Divisão de Materiais do IAE/CTA.



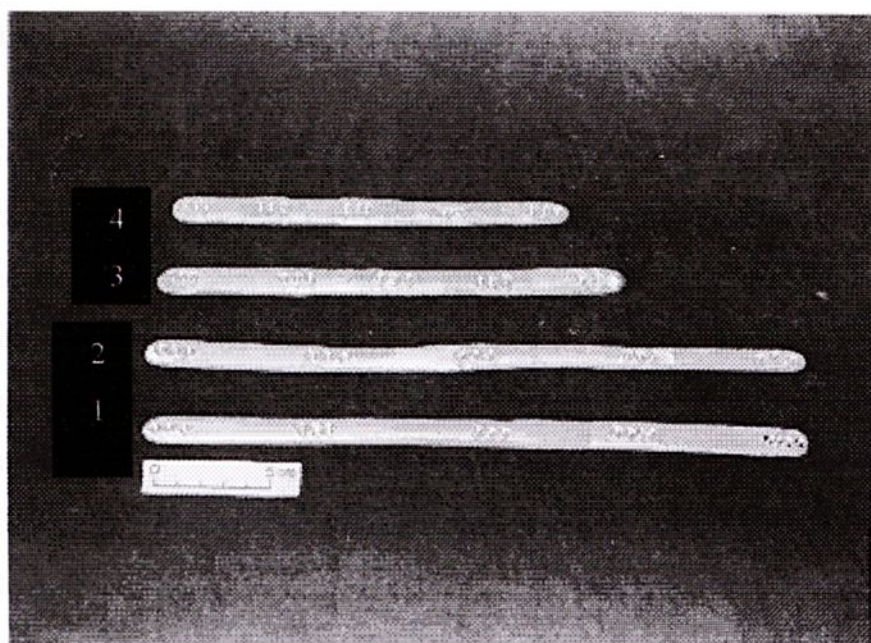


FIGURA 30 - Fotografia da barra de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal. Observa-se o detalhe das retiradas das amostras para análise química.

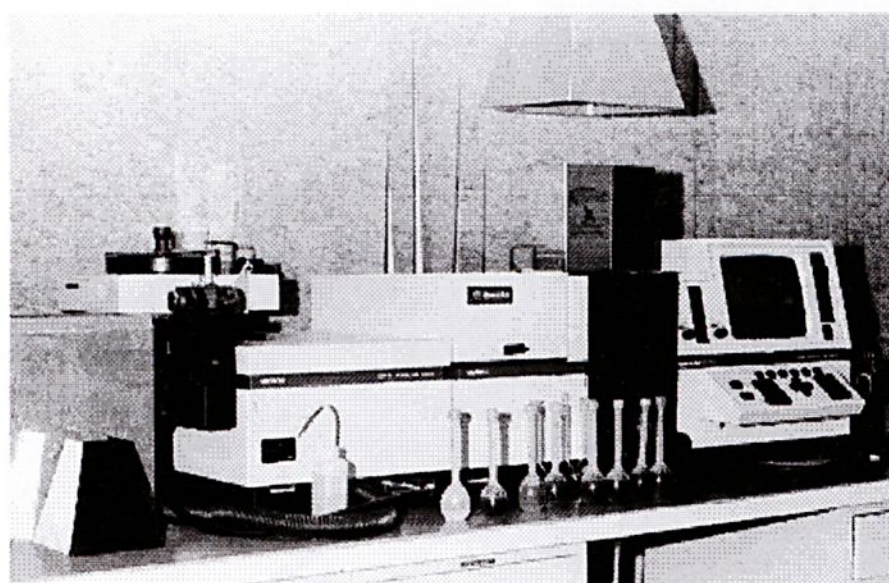


FIGURA 31 - Espectrofotômetro de absorção atômica. Detalhe das amostras de estanho diluídas.

3.9.5 – Difração de raios-X (Método Laue)

O método de Laue de difração de raios-X foi empregado utilizando-se um difratômetro marca Philips (Figura 32) dos Laboratórios Associados de Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE), com a finalidade de verificar se ocorreu a formação de monocristal nas duas barras onde apresentaram a existência de dois grãos grandes de 200 e 240 mm de comprimento.

O ensaio foi executado em 2 regiões da barra 8, com os seguintes parâmetros;

- potência = 35 kV;
- amperagem = 25 mA; e
- tempo de exposição = 50 min.

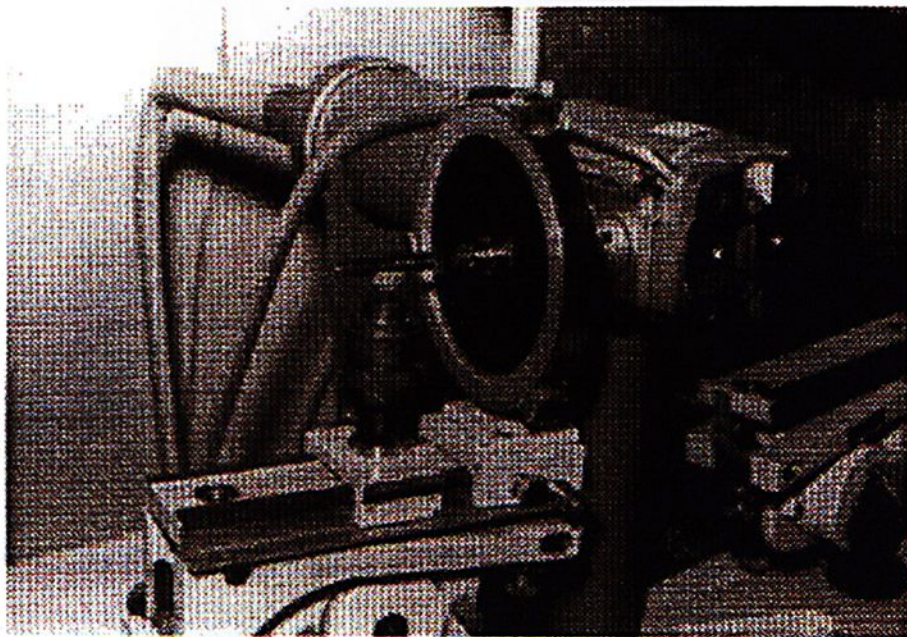


FIGURA 32 – Difratômetro de raios-X (Método Laue).

3.9.6 – Difração de raios-X

O método de difração de raios-X foi empregado, utilizando-se um difratômetro marca Philips, modelo PW-1380/80, com tubo emissor de filamento de cobre (Figura 33) instalado na Divisão de Materiais do IAE/CTA. Utilizaram-se fichas de identificação compiladas pela International Centre for Diffraction Data, com a finalidade de verificar e confirmar se ocorreu a formação de monocristal.

Para determinar as distâncias, utilizou-se a lei de Bragg (equação 6), sendo:

- $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$;
- θ = ângulo obtido do difratograma.

Em seguida, foram determinados os respectivos planos preferenciais (hkl), para a difração.

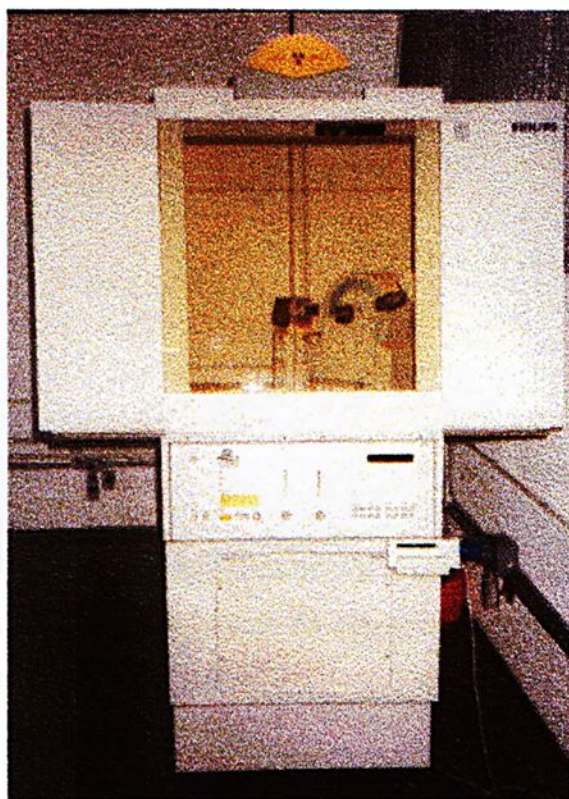


FIGURA 33 – Difratômetro de raios-X.

4 - RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelos dois processos utilizados nesse trabalho, para a purificação do estanho.

4.1 - Processo de simples fusão zonal

As barras identificadas pelas experiências de 1 a 4 foram submetidas ao processo de simples fusão zonal encapsulada em tubos de quartzo sob vácuo. Após o processamento por simples fusão zonal, as barras apresentaram um acabamento superficial brilhante, caracterizando a inexistência de óxidos na superfície.

Os tubos foram abertos na extremidade, mantendo os mesmos números de identificação do processo anterior (Figura 34).

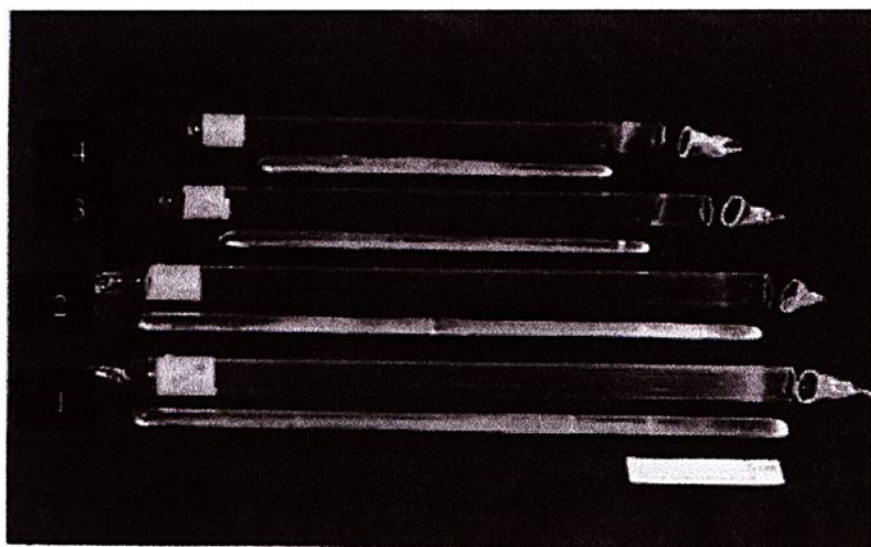


FIGURA 34 - Fotografia das 4 barras de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal "MGE".

4.1.1 - Resultado da experiência 1

Na primeira experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do tubo de quartzo, não ocorrendo a sua ruptura. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

4.1.1.1 - Ensaio de microdureza da barra 1

Os valores das microdurezas Vickers da barra 1 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 10.

TABELA 10 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 1 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	6,1	6,9	8,5	9,2	10,6
2	5,7	7,2	7,4	8,9	9,9
3	5,9	6,7	6,4	8,7	9,7
4	5,7	6,5	7,6	8,7	10,6
5	6,3	6,7	7,8	8,9	10,9
Média	$5,9 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,7$	$8,8 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,5$

4.1.1.2 - Análise química da barra 1

As quantidades de impurezas da barra 1 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 1 de estanho, purificado por simples fusão zonal (vácuo), em função da distância relativa (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Bi	Cu	Sb	Fe	Ni
5 %	ND	20	2	800	8	6
25 %	ND	20	2	800	100	7
50 %	ND	20	1	90	10	8
75 %	ND	50	10	40	3	20
95 %	200	200	3500	ND	80	700

4.1.2 - Resultado da experiência 2

Na segunda experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do tubo de quartzo, não ocorrendo a sua ruptura. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

4.1.2.1 - Ensaio de microdureza da barra 2

Os valores das microdurezas Vickers da barra 2 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 12.

4.1.2.2 - Análise química da barra 2

As quantidades de impurezas da barra 2 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 13.



TABELA 12 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 2 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	7,8	8,5	9,1	9,3	9,1
2	8,1	8,3	8,9	9,7	9,8
3	7,9	8,3	9,1	9,5	9,5
4	8,1	8,5	9,2	9,3	10,7
5	7,6	8,5	8,6	9,3	10,8
Média	$7,9 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,7$

TABELA 13 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 2 de estanho, purificado por simples fusão zonal (vácuo), em função da distância relativa (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Bi	Cu	Sb	Fe	Ni
5 %	ND	20	2	600	8	8
25 %	ND	20	2	300	20	8
50 %	ND	40	5	200	10	10
75 %	100	100	1000	ND	30	200
95 %	200	200	1300	ND	40	300

4.1.3 - Resultado da experiência 3

Na terceira experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do tubo de quartzo, não ocorrendo a sua ruptura. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

4.1.3.1 - Ensaio de microdureza da barra 3

Os valores das microdurezas Vickers da barra 3 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 14.

TABELA 14 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 3 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	7,4	7,7	7,7	7,8	8,0
2	7,4	7,8	7,9	7,8	8,0
3	7,9	7,6	7,7	8,0	8,3
4	7,9	7,8	7,8	8,0	8,0
5	7,8	7,8	7,9	7,8	8,2
Média	$7,6 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$

4.1.3.2 - Análise química da barra 3

As quantidades de impurezas da barra 3 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 15 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 3 de estanho, purificado por simples fusão zonal (vácuo), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Fe	Cu	Sb	Bi
5 %	10	10	3	300	30
25 %	6	30	3	200	30
50 %	ND	20	4	100	40
75 %	50	60	800	40	100
95 %	60	50	900	50	100

4.1.4 - Resultado da experiência 4

Na quarta experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do tubo de quartzo, não ocorrendo a sua ruptura. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

4.1.4.1 - Ensaio de microdureza da barra 4

Os valores das microdurezas Vickers da barra 4 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 16.

TABELA 16 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 4 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	7,9	8,0	8,3	8,4	8,7
2	7,7	7,8	7,9	8,7	8,5
3	7,8	8,0	8,5	8,6	8,7
4	7,7	8,0	7,8	8,6	9,1
5	7,7	8,1	8,2	8,4	8,7
Média	$7,7 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,2$

4.1.4.2 - Análise química da barra 4

As quantidades de impurezas da barra 4 de estanho, purificada por simples fusão zonal (vácuo), estão apresentados na Tabela 17.

4.2 - Processo de simples fusão zonal com fluxo de gás

Os lingotes identificadas pelas experiências de 5 a 8 foram submetidas ao processo de simples fusão zonal em cadinhos de quartzo com fluxo de gás.

4.2.1 - Resultado da experiência 5

Na quinta experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do cadinho. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

TABELA 17 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 4 de estanho, purificado por simples fusão zonal (vácuo), em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al
Posição na barra												
5 %	3	ND	6	200	ND	20	10	<10	<10	<10	ND	7
25 %	5	ND	4	200	ND	10	10	<10	<10	<10	ND	8
50 %	8	ND	20	100	ND	200	10	10	<10	<10	ND	10
75 %	50	100	300	70	ND	30	10	80	10	<10	<10	10
95 %	120	200	1700	60	ND	40	20	200	20	<10	<10	20

4.2.1.1 - Ensaio de microdureza da barra 5

Os valores das microdurezas Vickers da barra 5 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H e Ar), estão apresentados na Tabela 18.

4.2.1.2 - Análise química da barra 5

As quantidades de impurezas da barra 5 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H e Ar), estão apresentados na Tabela 19.

TABELA 18 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 5 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	8,2	7,4	9,7	9,4	10,6
2	8,0	7,6	9,4	9,8	10,8
3	7,9	7,5	9,3	9,5	9,8
4	7,8	7,5	9,5	9,9	9,6
5	7,9	7,5	9,3	9,6	10,3
Média	$7,9 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,5$

TABELA 19 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 5 de estanho, purificado por simples fusão zonal, em função da distância relativa (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Bi	Cu	Sb	Fe	Ni
5 %	30	200	ND	ND	10	5
25 %	20	200	ND	ND	6	4
50 %	80	600	20	ND	30	20
75 %	90	600	30	ND	30	30
95 %	700	1800	900	ND	30	200

4.2.2 - Resultado da experiência 6

Na sexta experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do cadinho. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

4.2.2.1 - Ensaio de microdureza da barra 6

Os valores das microdurezas Vickers da barra 6 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H e Ar), estão apresentados na Tabela 20.

TABELA 20 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 6 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	7,8	7,5	8,5	8,4	8,8
2	7,7	7,7	7,9	8,6	9,2
3	8,0	7,7	8,3	8,6	8,9
4	7,9	7,7	8,2	8,5	10,0
5	8,0	7,8	8,3	8,4	9,5
Média	$7,8 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,4$

4.2.2.2 - Análise química da barra 6

As quantidades de impurezas da barra 6 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H e Ar), estão apresentados na Tabela 21.

TABELA 21 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 6 de estanho, purificado por simples fusão zonal, em função da distância relativa (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Bi	Cu	Sb	Fe	Ni
5 %	20	200	ND	ND	8	3
25 %	20	200	ND	ND	6	4
50 %	60	500	5	ND	20	10
75 %	100	700	30	ND	20	30
95 %	600	1700	800	ND	30	100

4.2.3 - Resultado da experiência 7

Na sétima experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do cadinho. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

4.2.3.1 - Ensaio de microdureza da barra 7

Os valores das microdurezas Vickers da barra 7 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H), estão apresentados na Tabela 22.

4.2.3.2 - Análise química da barra 7

As quantidades de impurezas da barra 7 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H), estão apresentados na Tabela 23.



TABELA 22 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 7 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	5,8	6,3	8,2	8,4	9,5
2	5,9	5,8	8,2	8,6	9,3
3	7,6	6,4	8,8	7,9	9,3
4	6,6	7,6	7,8	8,3	9,6
5	5,8	6,1	7,6	8,3	9,6
Média	$6,3 \pm 0,7$	$6,4 \pm 0,6$	$8,1 \pm 0,4$	$8,3 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,1$

TABELA 23 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 7 de estanho, purificado por simples fusão zonal, em função da distância relativa (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Bi	Cu	Sb	Fe	Ni
5 %	20	200	ND	ND	10	4
25 %	-	-	-	-	-	-
50 %	-	-	-	-	-	-
75 %	100	700	20	ND	40	20
95 %	600	1700	800	ND	30	200

4.2.4 - Resultado da experiência 8

Na oitava experiência, após o processo de resfriamento, o material soltou facilmente do cadinho. A superfície da barra apresentou um acabamento brilhante e interfaces de solidificação.

4.2.4.1 - Ensaio de microdureza da barra 8

Os valores das microdurezas Vickers da barra 8 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H), estão apresentados na Tabela 24.

TABELA 24 - Valores de microdureza Vickers (HV) da barra 8 de estanho, em função das distâncias relativas (5, 25, 50, 75, 95 %).

Posição na barra Número de impressões	5 (%)	25 (%)	50 (%)	75 (%)	95 (%)
1	7,9	7,8	7,9	8,2	9,0
2	7,9	7,8	8,0	8,0	8,7
3	7,7	7,9	8,1	7,9	8,8
4	7,7	7,9	8,0	8,0	8,7
5	7,6	7,9	8,0	8,3	8,9
Média	$7,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,1$

4.2.4.2 - Análise química da barra 8

As quantidades de impurezas da barra 8 de estanho, purificada por simples fusão zonal com fluxo de gás (H), estão apresentados na Tabela 25.

TABELA 25 - Quantidades de impurezas (ppm) da barra 8 de estanho, purificado por simples fusão zonal, em função da distância relativa (5, 25, 50, 75, 95 %).

Impurezas Posição na barra	Pb	Bi	Cu	Sb	Fe	Ni
5 %	–	–	–	–	–	–
25 %	–	–	–	–	–	–
50 %	20	300	ND	ND	20	6
75 %	60	600	1	ND	20	20
95 %	300	1200	300	ND	50	90

4.3 - Macrografia

As 4 barras das experiências 1 a 4 apresentaram uma textura com grãos unidirecionais nas extremidades e monocristalina na parte central, conforme representado na Figura 35.

As 4 barras das experiências 5 a 8 apresentaram uma textura com grãos unidirecionais (Figura 36), sendo que as barras das experiências 7 e 8 apresentaram-se com natureza monocristalina com aproximadamente 20 e 240 mm de comprimento no início do processo de purificação, conforme mostrado na Figura 37.

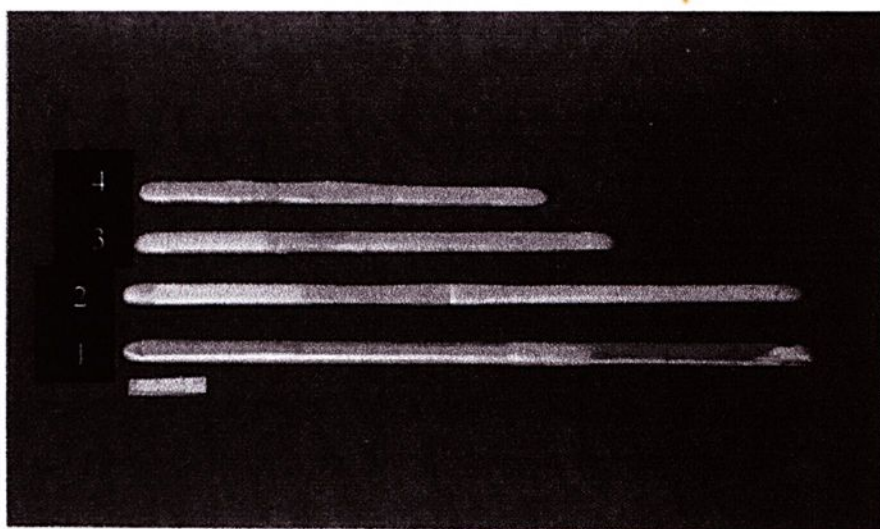


FIGURA 35 - Fotomacrografia das 4 barras de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal "MGE". Observa-se a presença de grãos unidirecionais nas extremidades das barras.

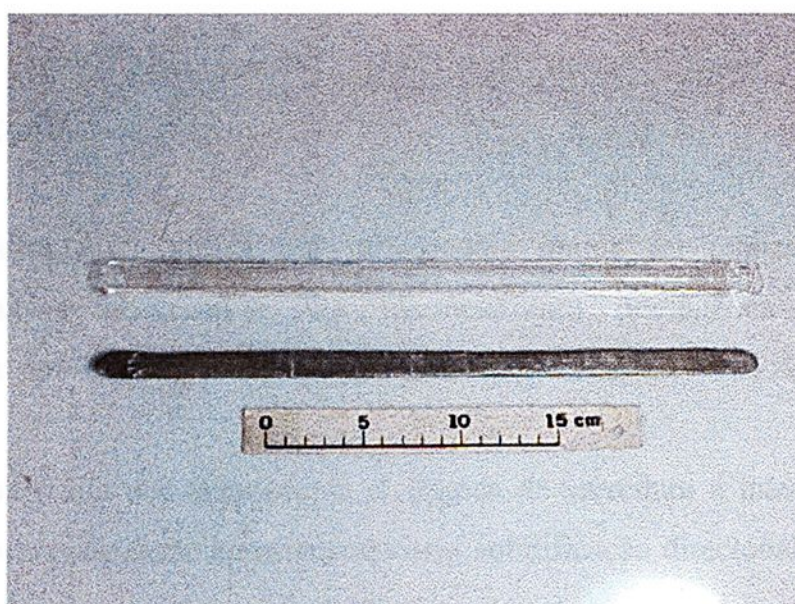


FIGURA 36 - Fotomacrografia da barra de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal "MGE" com fluxo de gás. Observa-se a presença dos grãos unidirecionais.



FIGURA 37 - Fotomacrografia das 2 barras de estanho, obtidas pelo processo de simples fusão zonal “MGE” com fluxo de gás. Observa-se a presença do monocristal na extremidade da barra.

4.4 – Micrografia

A análise micrográfica por microscopia óptica foi realizada na região monocristalina e observou-se uma microestrutura homogênea (Figura 38), representativa das 4 barras de estanho purificadas por simples fusão zonal com fluxo de gás.

Foi observada por microscopia eletrônica de varredura a interface das duas superfícies brutas de fusão apresentando uma solidificação direcional (Figuras 39 e 40).

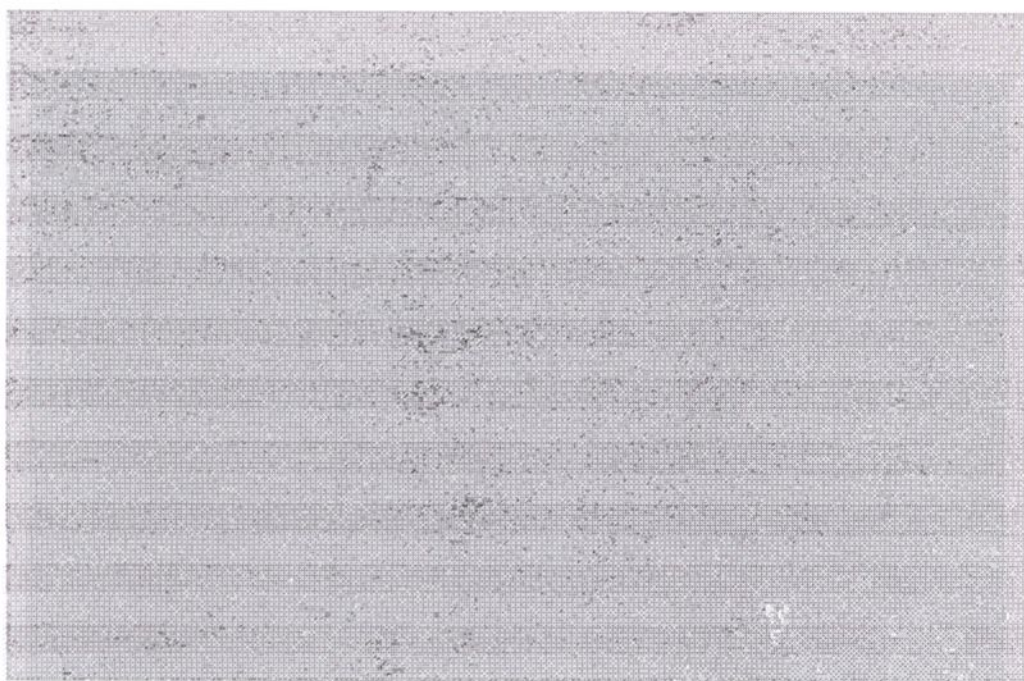


FIGURA 38 - Fotomicrografia da região central da barra, com uma microestrutura homogênea. MO. Aumento 50 X. Ataque HCl.

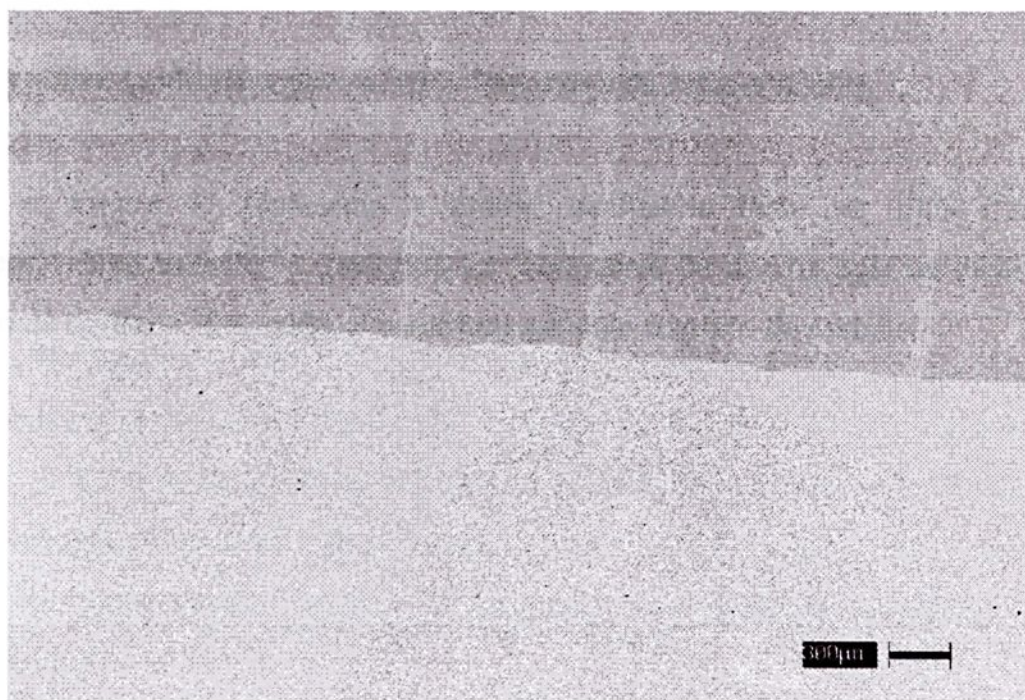


FIGURA 39 - Fotomicrografia da interface do monocristal. MEV. Aumento 100X. Ataque com HCl.

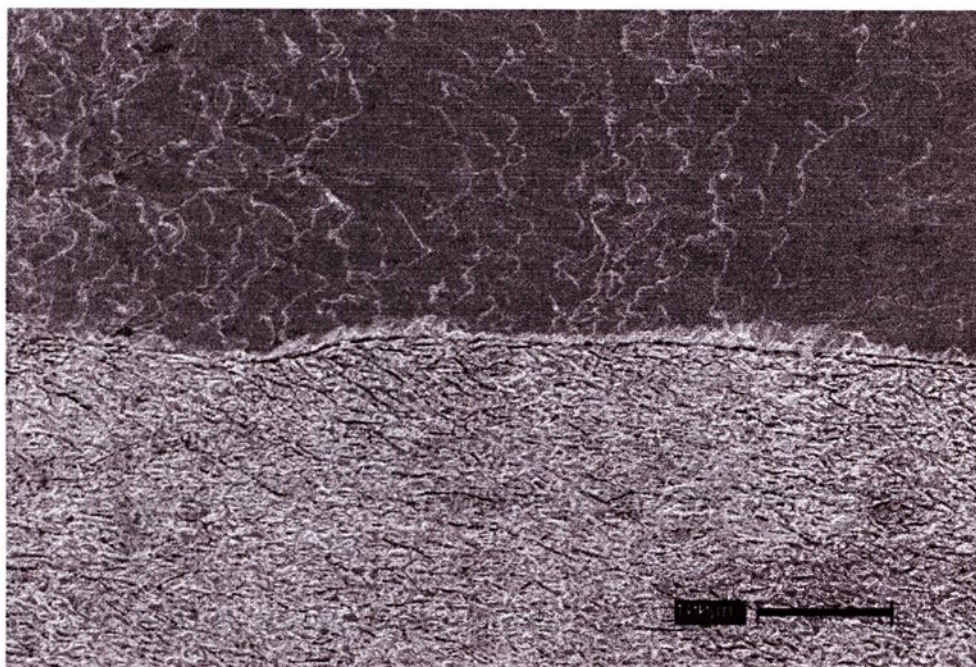


FIGURA 40 – Fotomicrografia apresentando duas superfícies brutas de fusão com solidificação direcionada. MEV. Ataque HCl.

4.5 - Análise qualitativa por energia dispersiva de raios-x (EDS)

A Figura 41 representa a análise qualitativa feita por EDS (“Energy Dispersive Spectrometry”), realizada no laboratório de microscopia da Divisão de Materiais do IAE/CTA, onde se observam somente os picos de estanho.

Cursor: 0.032keV = 0

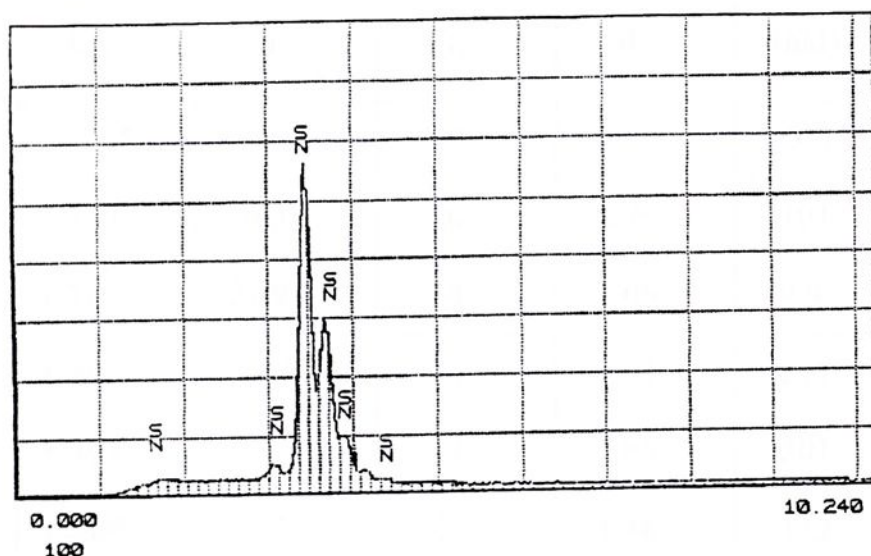


FIGURA 41 - Gráfico por energia dispersiva de raios-x (EDS). Observam-se somente os picos do estanho.

4.6 – Análise por difração de raios-X

As Figuras 42 a 44 representam os difratogramas analisados para as 2 barras monocristalinas. Verifica-se que a técnica de preparação metalográfica influencia significativamente no resultado de análise, mascarando o processo ou produto.

Na Figura 42, observa-se que se trata de estanho policristalino, fortemente orientado no plano (211) (Tabela 26). Mas, nas Figuras 43 e 44, observam-se os outros picos, que foram desaparecendo, provavelmente devido ao processo de recristalização, maclação e da superfície bruta de fusão da barra, isso pode ser eliminado aprimorando a técnica de lixamento e polimento metalográfico com água gelada.

Tabela 26 – Determinação dos planos dos difratogramas de estanho.

Variáveis Picos	λ_{Cu}	θ	I/I_1	d	(hkl)
1	1,5405	15,4	100	2,90	203
2	1,5405	16,0	20	2,79	101
3	1,5405	21,95	34	2,06	220
4	1,5405	22,5	74	2,01	211
5	1,5405	27,7	17	1,66	301
6	1,5405	31,25	23	1,48	112
7	1,5405	31,9	13	1,46	400
8	1,5405	32,3	20	1,44	321
9	1,5405	36,25	15	1,30	420
10	1,5405	36,65	15	1,29	411
11	1,5405	39,75	20	1,20	212

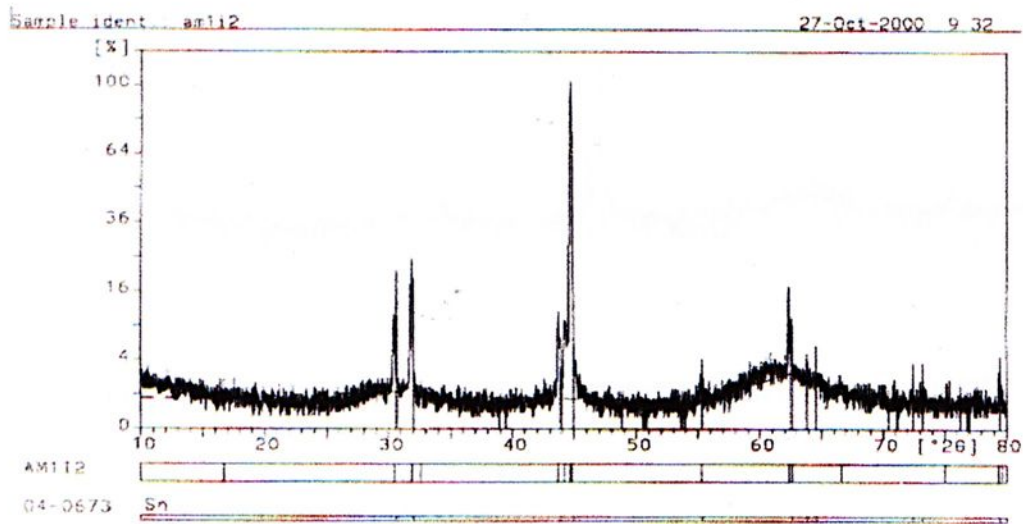


FIGURA 42 – Difratograma da superfície da amostra sem preparo metalográfico.

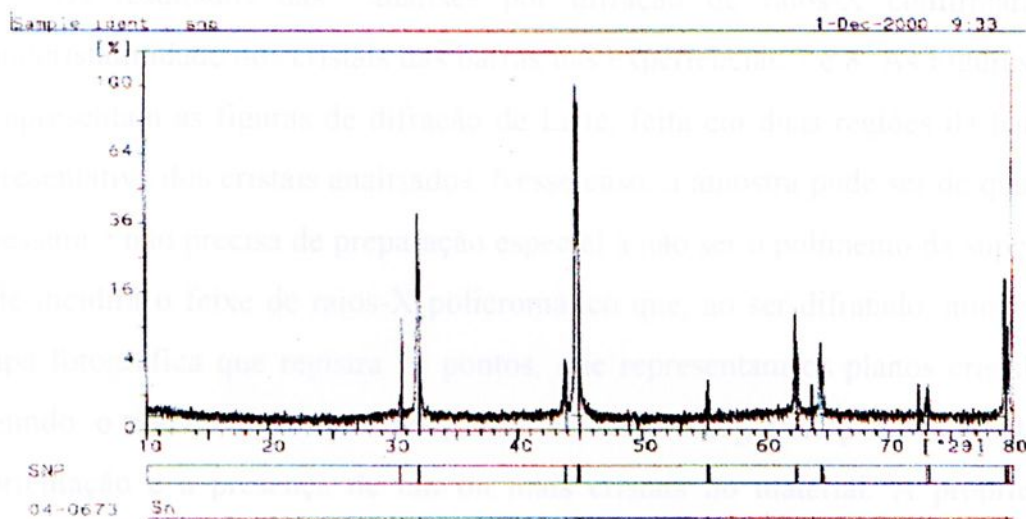


FIGURA 43 – Difratoograma da amostra pré-preparada metalograficamente.

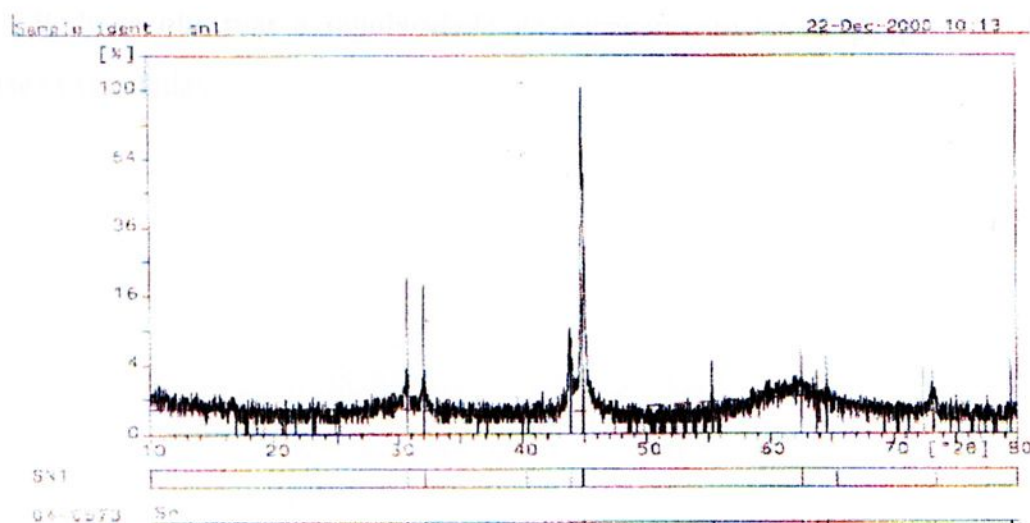


FIGURA 44 – Difratoograma da amostra pré-preparada metalograficamente.

4.7 – Análise por difração de raios-X (Método Laue)

Os resultados das análises por difração de raios-X confirmaram a monocristalinidade dos cristais das barras das experiências 7 e 8. As Figuras 45 e 46 apresentam as figuras de difração de Laue, feita em duas regiões da barra 8, representativa dos cristais analisados. Nesse caso, a amostra pode ser de qualquer espessura e não precisa de preparação especial a não ser o polimento da superfície onde incidirá o feixe de raios-X policromático que, ao ser difratado, atinge uma chapa fotográfica que registra os pontos, que representam os planos cristalinos. Segundo o tipo de disposição dos pontos na chapa fotográfica pode-se identificar a orientação e a presença de um ou mais cristais no material. A propriedade fundamental do método Laue é que a simetria dos arranjos atômicos dentro do cristal é mantida no arranjo dos pontos sobre a chapa fotográfica. Essa propriedade de retenção de simetria faz com que o método seja facilmente aplicado a problemas de orientação de grãos.

Pode-se observar a regularidade de espaçamento na chapa para as duas análises executadas.



FIGURA 45 – Difratoograma de raios-X pelo método Laue da posição 1.



FIGURA 46 – Difratoograma de raios-X pelo método Laue da posição 2.

5 - DISCUSSÕES

Como já foi comentado anteriormente, o objetivo deste trabalho visa purificar o estanho para níveis acima de 99,99%, sendo 4 experiências com o processo de simples fusão zonal e as outras 4 experiências com o processo de simples fusão zonal com fluxo de gás (H e Ar). Foram feitas 8 experiências bem sucedidas de purificação.

Para a primeira experiência, foram descartadas as regiões referentes às extremidades 5 e 95 %, como mostrado na Tabela 6, pois apresentaram 2500 e 700 ppm de impurezas de ferro, respectivamente, restando uma barra com menos impurezas.

Para a segunda experiência, foram descartadas as regiões referentes às extremidades 5 e 95 %, como mostrado na Tabela 7, pois apresentaram 2900 e 1400 ppm de impurezas de ferro, respectivamente, restando uma barra com menos impurezas.

Para a terceira experiência, foi descartada a região referente à extremidade 95 %, como mostrado na Tabela 8, pois apresentou 1700 ppm de impurezas de ferro, restando uma barra com menos impurezas.

Para a quarta experiência, não foi executada a análise química e, conseqüentemente, não foram descartadas as regiões referentes às extremidades da barra.

Da quinta à oitava experiências, não foram descartadas as regiões referentes às extremidades do lingote, por se tratar de material fornecido pela empresa Aurichio, tendo as impurezas apresentadas na Tabela 9.

Na primeira experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 3500 ppm de cobre, 700 ppm de níquel e 200 ppm de chumbo e bismuto.



Na Figura 47, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 1.

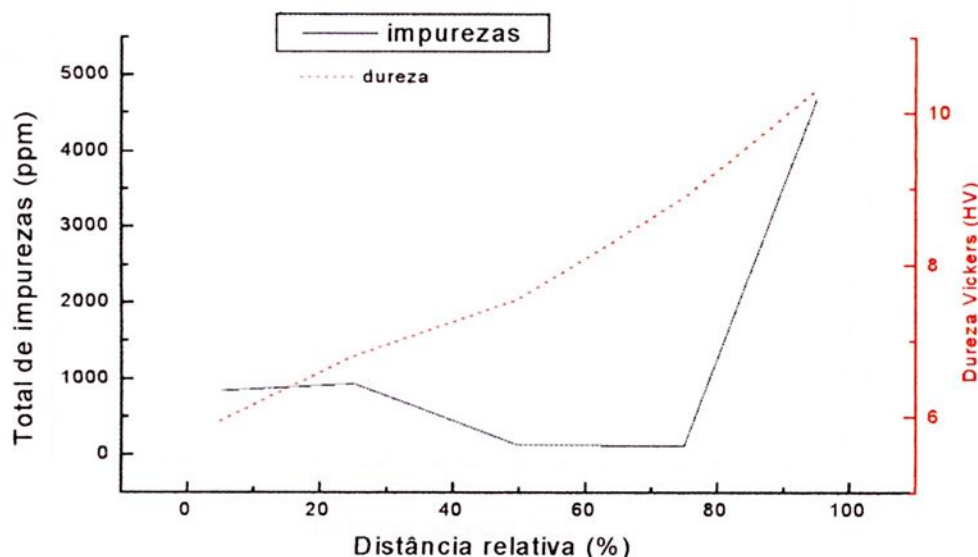


FIGURA 47 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 1 “MGE”.

Na segunda experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 1300 ppm de cobre, 300 ppm de níquel e 200 ppm de chumbo e bismuto.

Na Figura 48, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 2.

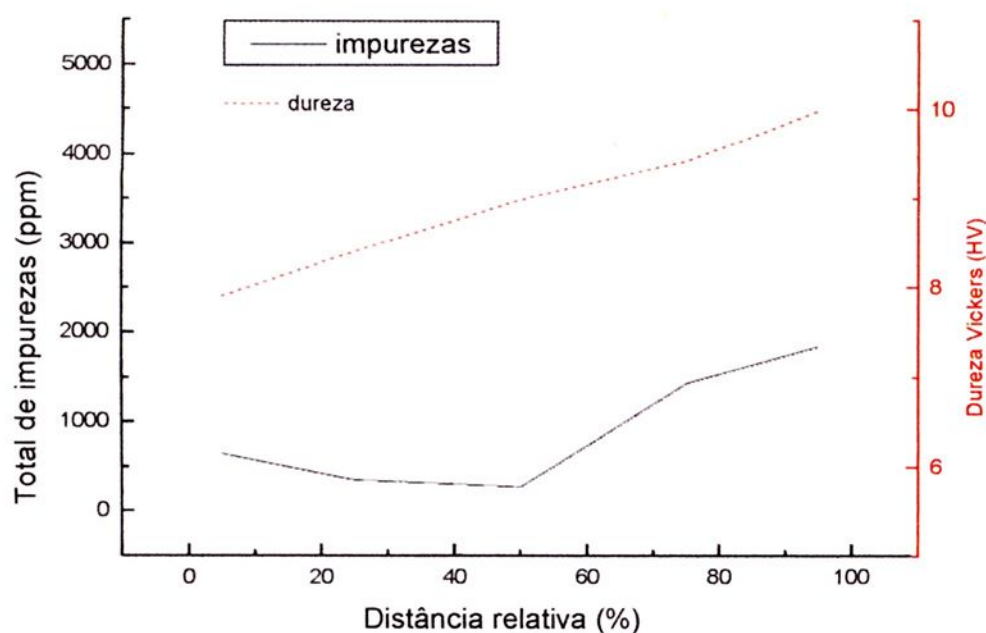


FIGURA 48 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 2 “MGE”.

Na terceira experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 900 ppm de cobre, 100 bismuto, 60 ppm de chumbo, e 50 ppm de ferro.

Na Figura 49, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 3.

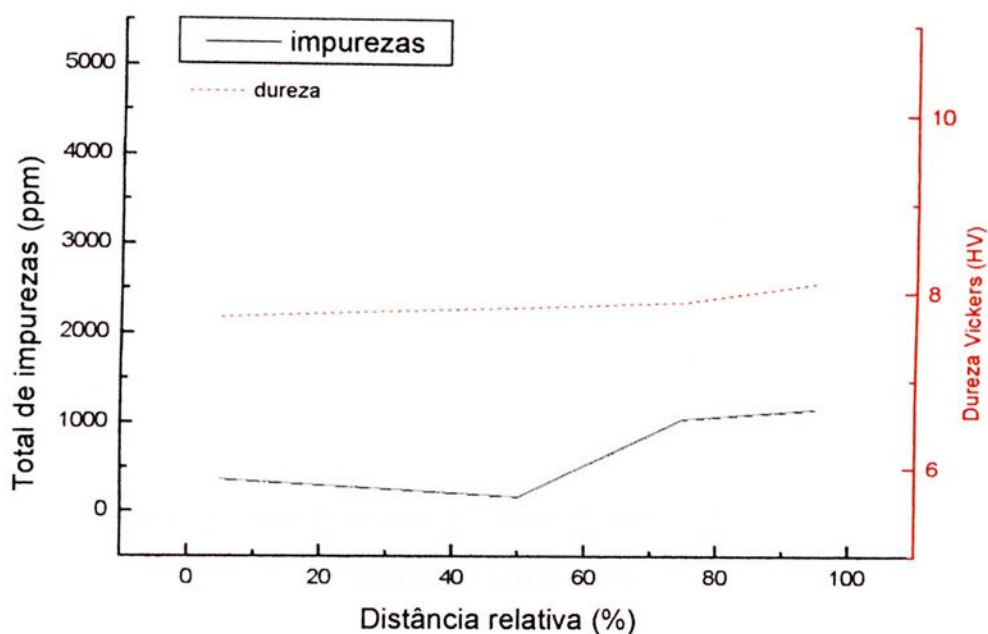


FIGURA 49 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 3 “MGE”.

Na quarta experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 1700 ppm de cobre, 200 ppm de níquel e bismuto e 120 ppm de chumbo.

Na Figura 50, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 4.

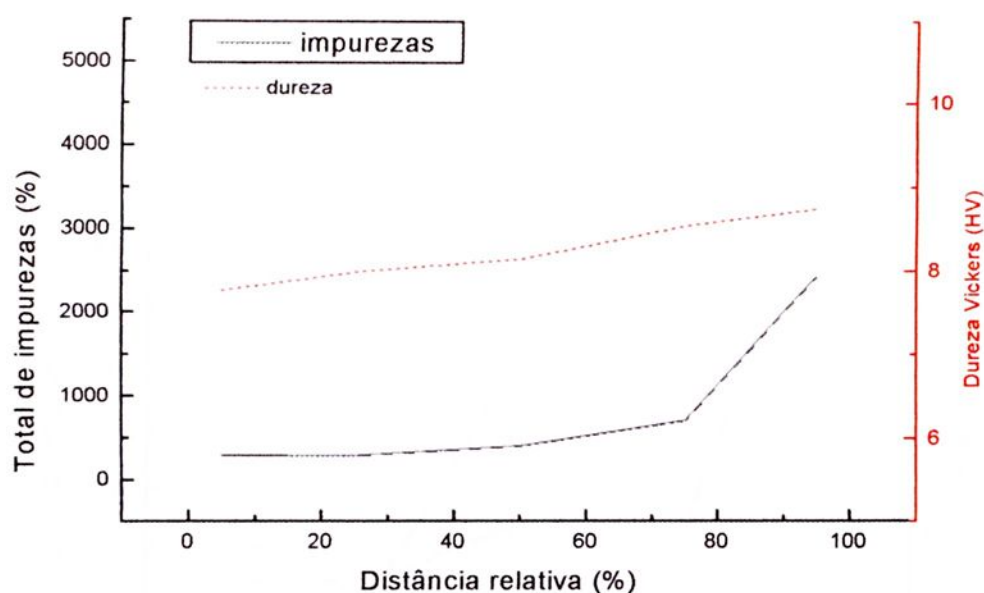


FIGURA 50 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 4 “MGE”.

Na quinta experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 1800 ppm de bismuto, 900 ppm de cobre, 700 ppm de chumbo e 200 ppm de níquel. Observa-se que não foi detectado o antimônio (Tabela 19), volatilizado da barra recebida que era de 70 ppm (Tabela 9).

Na Figura 51, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 5.

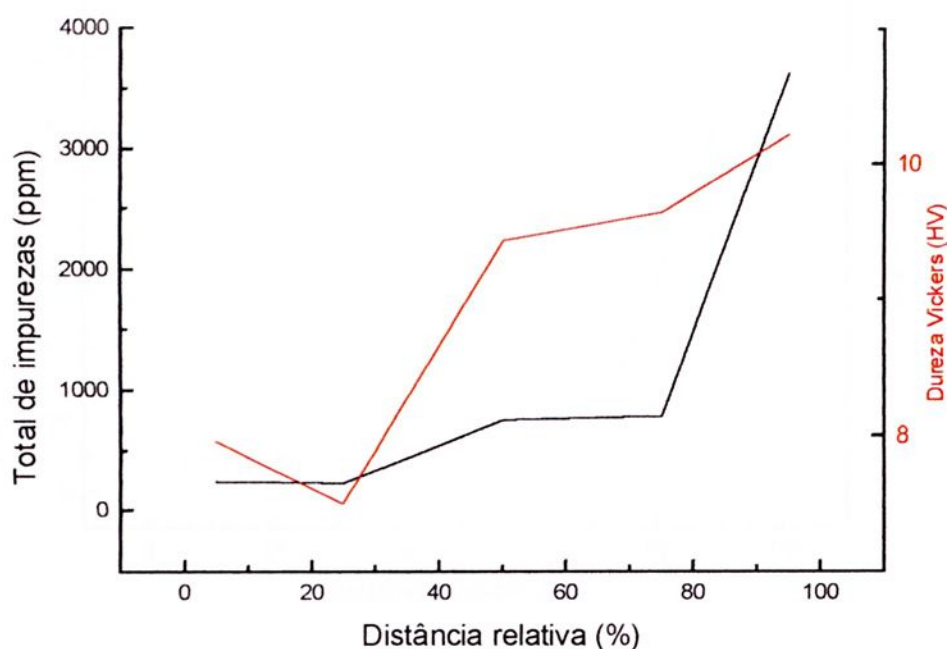


FIGURA 51 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 5 “MGE”.

Na sexta experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 1700 ppm de bismuto, 800 ppm de cobre, 600 ppm de chumbo e 100 ppm de níquel. Observa-se que não foi detectado o antimônio (Tabela 21), volatizado da barra recebida que era de 70 ppm (Tabela 9).

Na Figura 52, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 6.



00450



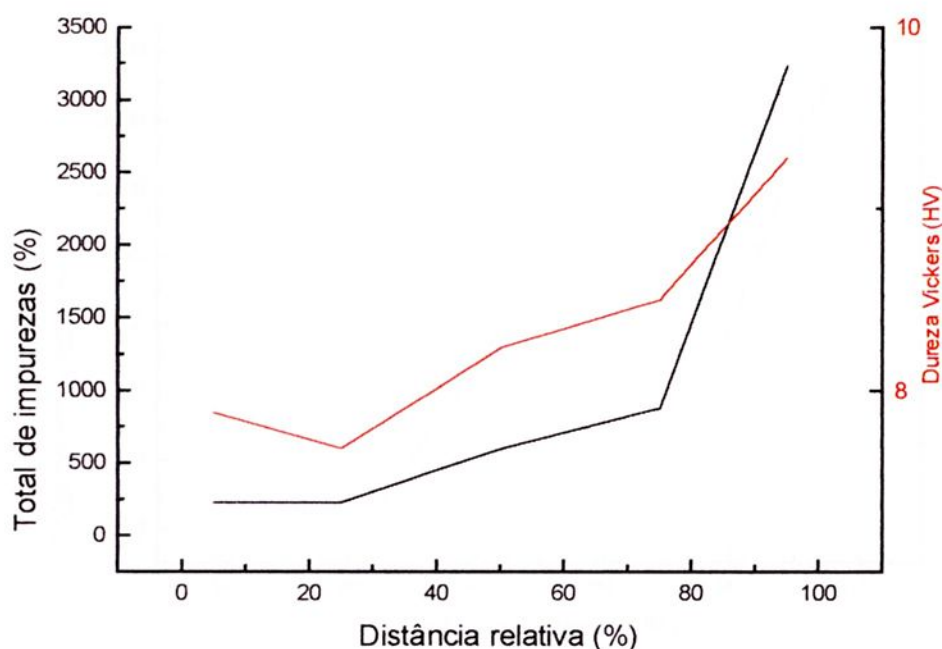


FIGURA 52 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 6 “MGE”.

Na sétima experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 1700 ppm de bismuto, 800 ppm de cobre, 600 ppm de chumbo e 200 ppm de níquel. Observa-se que não foi detectado o antimônio (Tabela 23), volatilizado da barra recebida que era de 70 ppm (Tabela 9).

Na Figura 53, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 7.

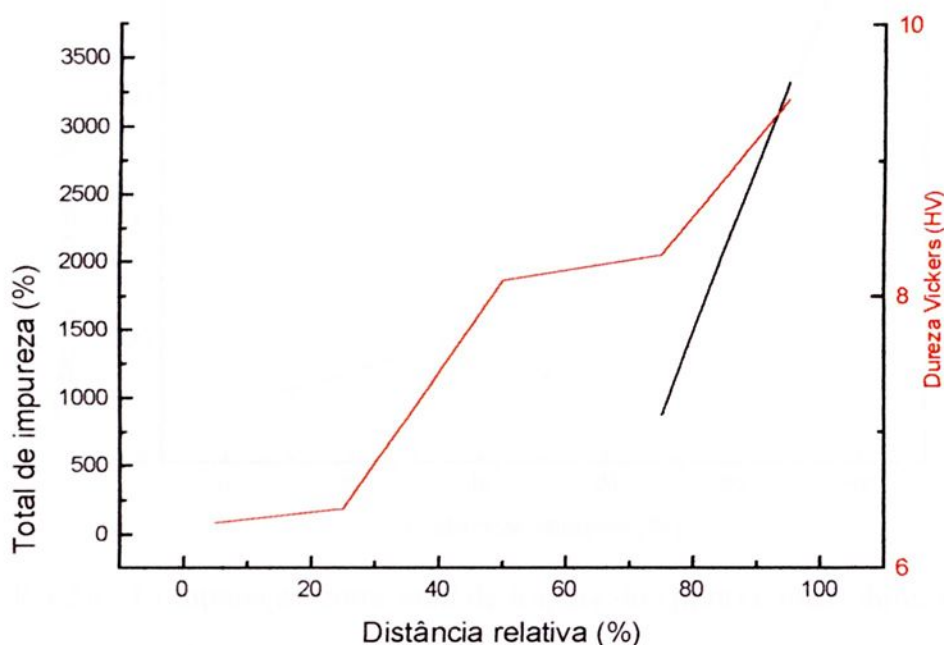


FIGURA 53 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 7 “MGE”.

Na oitava experiência, foi observado um aumento da dureza do início para o final da barra. Isso deve-se ao aumento de soluto para o final da barra, com 1200 ppm de bismuto, 300 ppm de cobre, 300 ppm de chumbo e 90 ppm de níquel. Observa-se que não foi detectado o antimônio (Tabela 25), volatilizado da barra recebida que era de 70 ppm (Tabela 9).

Na Figura 54, são mostrados a relação do total de impurezas (%) e a dureza Vickers (HV) na distância relativa (%) para experiência 8.

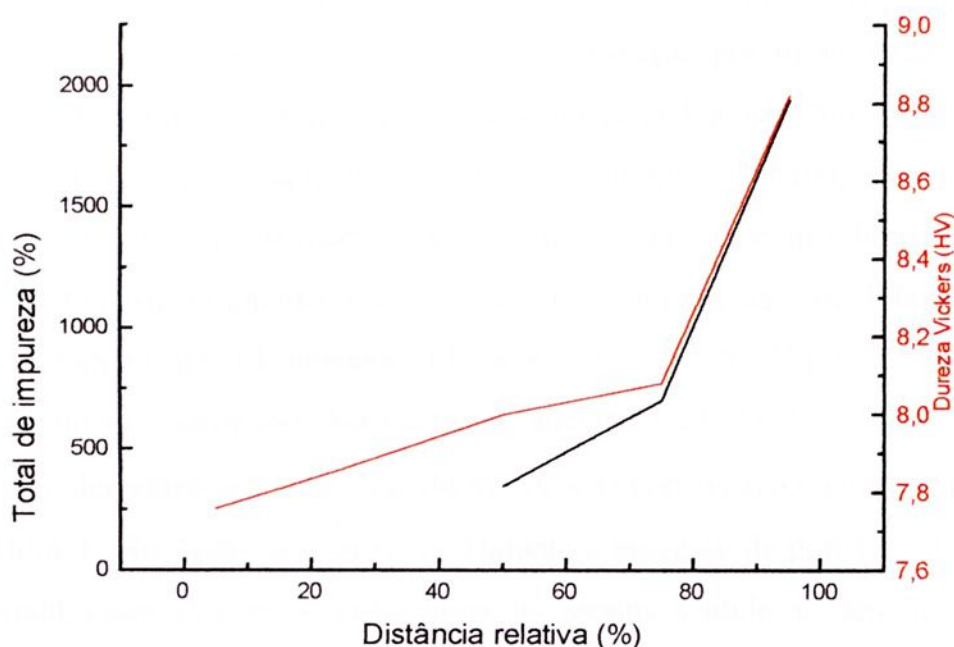


FIGURA 54 - Comparação entre total de impurezas (ppm) e microdureza (HV) na barra 8 “MGE”.

As regiões de 5 e 25 % das experiências 7 e 8 não foram analisadas quimicamente devido à existência macrográfica de monocristal, sendo as mesmas preservadas para análise de difração de raios-X e difração de raios-X (Método Laue).

No estanho purificado por fusão zonal, e submetido a 10 passadas de zona líquida, as distâncias relativas na barra (de 25 a 75 %) correspondem à maior parte do comprimento total da barra e apresenta pureza próxima de 99,99%.

Como já era esperado, o início e o final da barra apresentaram alta concentração de impurezas, devido ao fluxo das impurezas indiretas para o início e ao fluxo das diretas para o final da barra.

Analisando o comportamento individual de cada soluto durante o processo de fusão zonal ao longo da barra, observou-se, no início da barra, a presença de níveis elevados de antimônio (Tabelas 11, 13, 15, 17), o que não foi detectado nas barras com fluxo de gás (Tabelas 19, 21, 23, 25).

O antimônio é uma impureza indireta ($k > 1$) (ver diagrama de fases SbSn, no Anexo 2). Durante o processo de purificação por fusão zonal, ele desloca-se em sentido contrário ao percurso da zona líquida. Portanto, esse processo de purificação acumulará essa impureza no início da barra.

Para o chumbo, bismuto, cobre, níquel, observou-se que houve um deslocamento bastante intenso desses elementos do início para o final da barra com um número de 10 passadas (Tabelas 11, 13, 15, 17) e crescente deslocamento nas barras com fluxo de gás (Tabelas 19, 21, 23, 25).

Esses elementos são impurezas diretas ($k < 1$) (ver os diagramas de fases PbSn, BiSn, CuSn, NiSn, no Anexo 2). Durante o processo de purificação por fusão zonal, esses elementos deslocam-se no mesmo sentido ao percurso da zona líquida. Portanto, esse processo de purificação acumulará essas impurezas no final da barra. O acúmulo dessas impurezas no final da barra poderá ser reduzido com descarte do final e, em seguida, praticando a dupla fusão zonal.

Para o ferro, observou-se que houve um deslocamento irregular do início para o final da barra com um número de 10 passadas (Tabelas 11, 13, 15, 17).

O ferro é uma impureza direta ($k < 1$) (ver diagrama de fases FeSn no Anexo 2). Durante o processo de purificação por fusão zonal, o ferro desloca-se no mesmo sentido ao percurso da zona líquida. Portanto, esse processo de purificação acumulará essa impureza no final da barra. A alta concentração dessa impureza poderá ser mais facilmente reduzida por um processo de purificação por gravidade (zona flutuante, Bridgman), pois o ferro tem maior massa específica que o estanho.

Os elementos prata, cobalto, cádmio, alumínio apresentaram níveis em torno de 10 ppm no estanho, mas observou-se um deslocamento dos mesmos do início para o final da barra com um número de 10 passadas,



caracterizando-se a sua tendência durante o processo de purificação por fusão zonal (Tabela 17).

O elemento zinco apresentou nível de impurezas menor que 10 ppm no estanho de partida. Portanto, não foi possível avaliar a sua tendência de deslocamento durante o processo de purificação por fusão zonal (Tabela 17).

O elemento arsênio não foi detectado em níveis de impureza no estanho de partida e nas barras processadas. Portanto, não foi possível avaliar a sua tendência de deslocamento durante o processo de purificação por fusão zonal (Tabelas 8 e 17).

Na análise macrográfica, pôde-se verificar a existência de 2 grãos unidirecionais de aproximadamente 200 e 240 mm de comprimento, confirmando a eficiência do processo em purificar e crescer cristais.

Na análise micrográfica por microscopia óptica, observou-se uma microestrutura homogênea em todas amostras preparadas.

Na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na interface da superfície bruta de fusão, observou-se uma morfologia direcionada, característica de unidirecionalidade do grão.

Na análise qualitativa por energia dispersiva de raio-X (EDS), não ocorreu a indicação da presença de impurezas, possivelmente em função do nível de sensibilidade do equipamento.

Na análise por difração de raios-X, executadas nas 2 amostras monocristalinas, a difração deverá ser executada em superfície corretamente preparada. As Figuras 42 a 44 mostram que o material está fortemente orientado pelo plano (211), onde os outros picos foram desaparecendo de intensidade devido ao correto preparo da amostra, por se tratar de estanho de alta pureza, que se caracteriza pelo processo de recristalização e maclação.

A análise por difração de raios-X (Método Laue) confirma a existência de monocristal de estanho (Figuras 45 e 46), feita em 2 regiões da barra 8.

Após análise dos resultados obtidos do processo de simples fusão zonal, e simples fusão zonal com fluxo de gás, pôde-se verificar a eficiência do equipamento e do processo de fabricação desenvolvido, (Figura 25 e Anexo 3).

Para o estanho utilizado nesse trabalho, pode-se observar na Tabela 27 que os procedimentos adotados para a purificação, constituído das fases de purificação por simples fusão zonal e simples fusão zonal com fluxo de gás, com 10 passadas “MGE”, proporcionaram severa redução de impurezas.

Tabela 27 - Comparação entre o total de impurezas (ppm) e a pureza (%) de estanho para os 2 processos de purificação.

Material	Total de impurezas (ppm)	Pureza (%)
Material de partida		
Barra (75 %)	510	99,9490
Barra 1 SFZ (75 %)	123	99,9877
Material de partida		
Lingote	470	99,9530
Lingote 5 a 8 SFZg (25%)	230	99,9770

Partindo-se do estanho pré-purificado com 99,9490% de pureza, e com o total de 510 ppm de impurezas, obteve-se o estanho purificado por simples fusão zonal (SFZ) com 99,9877%, e com o total de 123 ppm. Em seguida, partindo-se do estanho fornecido pela fábrica Aurichio com 99,9530% de pureza, e com o total de 470 ppm de impurezas, obteve-se o estanho purificado por simples fusão zonal (SFZg) com fluxo de gás, 99,9770%, e com o total de 230 ppm.



6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - Conclusões

O desempenho do equipamento simples fusão zonal e os resultados obtidos do estanho purificado permitem extrair as seguintes conclusões:

1ª. O sistema de selagem sob vácuo para tubos de quartzo, desenvolvido neste trabalho, eliminou uma dificuldade operacional da Divisão de Materiais.

2ª. O equipamento para simples fusão zonal, otimizado com o sistema de multiplicidade de zona líquida, e os sistemas de operação automáticos, apresentam bom desempenho e economia de tempo de processamento, conforme Figura 11c.

A possibilidade de utilizar numa só passada, de 1 a 5 zonas líquidas ao longo da barra, de contar com diferentes velocidades de avanço, e de atingir temperaturas por volta de 900 °C, tornam esse equipamento versátil e adequado à purificação de materiais dos mais variados pontos de fusão.

3ª. O equipamento para simples fusão zonal horizontal com fluxo de gás em cadinho aberto (hidrogênio e argônio) e barras seladas sob vácuo, foi modificado exclusivamente para esse trabalho.

4ª. O procedimento adotado neste trabalho para purificação do estanho, teve como primeira etapa a purificação por simples fusão zonal sob vácuo. A segunda etapa, a purificação por simples fusão zonal com fluxo de gás, onde mostrou ser eficiente na obtenção de materiais de alta pureza, conforme Tabelas do capítulo 4 .

5ª. O antimônio, que tem o seu valor do coeficiente de distribuição de soluto ($k_0 > 1$), apresenta uma tendência de se segregar no início da barra, conforme as experiências 1 a 4, e ineditamente foi arrastado e eliminado pela técnica de fusão zonal com cadinho aberto com fluxo de gás (experiências 5 a 8).



6ª. Os outros elementos, que têm o seu valor do coeficiente de distribuição de soluto ($k_0 < 1$), apresentando por isto uma tendência de se segregar no final da barra, não necessitam da utilização prévia de um método de purificação por via química.

7ª. Na Tabela 4 verifica-se que foi alcançado um grau de pureza nominal de 99,99% (de 100 a 250 ppm). O obtido após o processo por simples fusão zonal foi de 123 ppm, e por simples fusão zonal com fluxo de gás foi de 230 ppm. Assim, pode-se afirmar que foi atingido o objetivo proposto no presente trabalho.

Para aumentar a eficiência desse processo de purificação do estanho a níveis $> 99,99\%$, torna-se obrigatório o descarte das extremidades da barra após o simples refino zonal (SRZ), para posterior etapa de duplo refino zonal (DRZ), devendo-se aplicar nas partes úteis com menor concentração de impurezas.

8ª. As experiências 7 e 8 demonstraram a existência de monocristal e foram confirmadas nas análises por difração de raios-X e difração de raios-X (Método Laue). Esse resultado garante que o processo de fusão zonal além de purificar também cresce cristais, conforme verificado em literatura e resultados de laboratório. O ineditismo é que foram obtidos monocristais de 200 mm de comprimento para a experiência 7 e 240 mm para a experiência 8, confirmando o método de fabricação desenvolvido (Figura 37).

9ª. De acordo com a literatura a faixa de velocidade para purificação de estanho é entre 10 a 15 mm/h e as velocidades utilizadas foram 5 mm/h para as experiências 1 a 6 e 6,67 mm/h para as experiências 7 e 8, obtendo-se purificação e crescimento de monocristal.



6.2 - Sugestões

. Desenvolver um método de purificação para estanho em pó, eliminando-se o problema da aderência com o tubo de quartzo, possivelmente devido ao molhamento do metal e também devido aos gases gerados da fusão acarretando um amarelamento no tubo de quartzo.

. Aplicação do método de fusão zonal otimizado, utilizando-se o duplo e triplo refinamentos zonais do estanho para maximização do nível de pureza.

. Aplicação do método de fusão zonal otimizado, utilizando-se 3, 5, 7, 15 passadas para verificação do nível de pureza.

. Crescimento de cristais de compostos de estanho, chumbo e estanho, pelo método Bridgman, utilizando-se materiais purificados previamente pelo método de fusão zonal otimizado.

. Desenvolver um método de caracterização da pureza decorrente de fusão zonal, utilizando-se de medidas de resistividade elétrica.

. Realizar análise química no sentido vertical da seção transversal, para verificar a distribuição de soluto.



Anexo 1

[Biloni (1970), Lyman (1985), Lyman (1990) e Protec (1991)]

Tabela 28 - Propriedades do estanho.

Propriedade	Unidade	Valor	Observação
Calor latente de fusão	J.kg^{-1}	58938	
Calor específico	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	221,86 205,12	Sn branco (25°C) Sn cinza (10°C)
Calor latente de transformação	J.kg^{-1}	1764	Sn branco ↔ Sn cinza
Coeficiente de expansão técnica linear	K^{-1}	$13,5.10^{-6}$ $4,7.10^{-6}$ $38,4.10^{-6}$	Policristalino (150°C) Sn cinza (10°C) Monocristal//eixo c (150°C)
Coeficiente de expansão térmica volumétrica	K^{-1}	$80,2.10^{-6}$ $14,1.10^{-6}$ $19,2.10^{-6}$ 106.10^{-6}	Policristalino (150°C) Sn cinza (10°C) Monocristal//eixo c (150°C) Líquido (P.F. a 400°C)
Coeficiente de difusão (Autodifusão em monocristais)	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$26,5.10^{-11}$ $9,24.10^{-11}$	Eixo c (223°C) Eixo a (223°C)
Condutividade térmica	$\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,67	Policristalino (25°C)
Contração na solidificação	%	2,8	
Massa específica	g.cm^{-3}	7,29 5,77 6,97	Branco (15°C) Cinza (13°C) Líquido (P.F.)
Estrutura cristalina		C.C.C. T.C.C.	Cinza (α) (< 13,2°C) Branco (β) (> 13,2°C)
Isótopos		^{108}Sn a ^{128}Sn	Maior ocorrência natural ^{120}Sn (38,85%) 50
Número atômico		50	
Peso atômico		118,69	
Ponto de ebulição	°C	2270	P.E. (a 1 atmosfera)
Ponto de fusão	°C	231,96	P.F.
Supercondutividade (Temperatura de transição)	K	3,73	Sn branco

Propriedade (continuação)	Unidade	Valor	Observação
Pressão de vapor	Pa	$1,33 \cdot 10^{-2}$ $1,33 \cdot 10^{-1}$ 1,33 $1,33 \cdot 10^{-1}$ $1,33 \cdot 10^{-2}$ $1,33 \cdot 10^{-3}$	(1609°C) (1373°C) (1189°C) (1042°C) (922°C) (823°C)
Raio atômico	$A = 10^{-10}$ m	1,58	
Raio iônico	$A = 10^{-10}$ m	0,93 0,74 2,94	Sn^{+2} Sn^{+4} Sn^{-4}
Resistividade elétrica	$\mu\Omega/\text{cm}$	300 11 15,5 20,0 45,0 51,5	Sn cinza (0°C) Sn branco (11°C) Sn branco (100°C) Sn branco (200°C) P.E. Líquido
Condutibilidade térmica	$\text{cal}/\text{cm}/\text{cm}^2/\text{s}^\circ\text{C}$	0,145	(100°C)
Suscetibilidade magnética		$0,027 \cdot 10^{-6}$	C.G.S.
Temperatura de transformação	°C	13,2	Sn branco $\leftrightarrow$ Sn cinza
Símbolo	Sn		
Resistência à tração	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	$1,45 \cdot 10^7$ $4,48 \cdot 10^6$ $1,99 \cdot 10^7$	(15°C) (200°C) (-40°C)
Módulo de elasticidade	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	4,13 a $4,48 \cdot 10^7$	
Tensão superficial	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$6,85 \cdot 10^{-1}$	(215°C)
Valência		+2, +4	
Electronegatividade	eV	1,96 1,72 4,3	Pauling Allred Absoluta
Electroafinidade	kJ mol^{-1}	116	
Polarizabilidade	$\text{\AA}^3$	7,7	
Carga nuclear efectiva		5,65 9,1 11,1	Slater Clementi Froese Fischer
Rede cristalina			Tetragonal

Anexo 2

[Lyman (1985), Lyman (1990) e Protec (1991)]

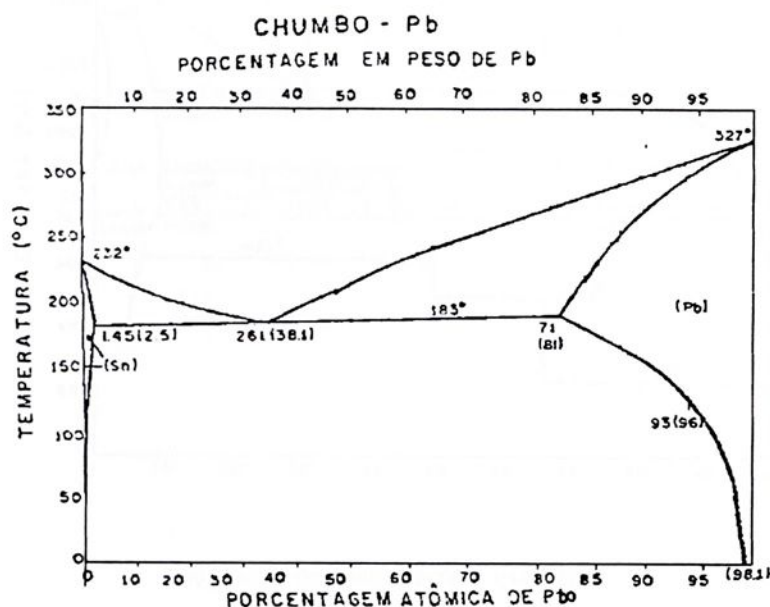


Diagrama de fases chumbo - estanho

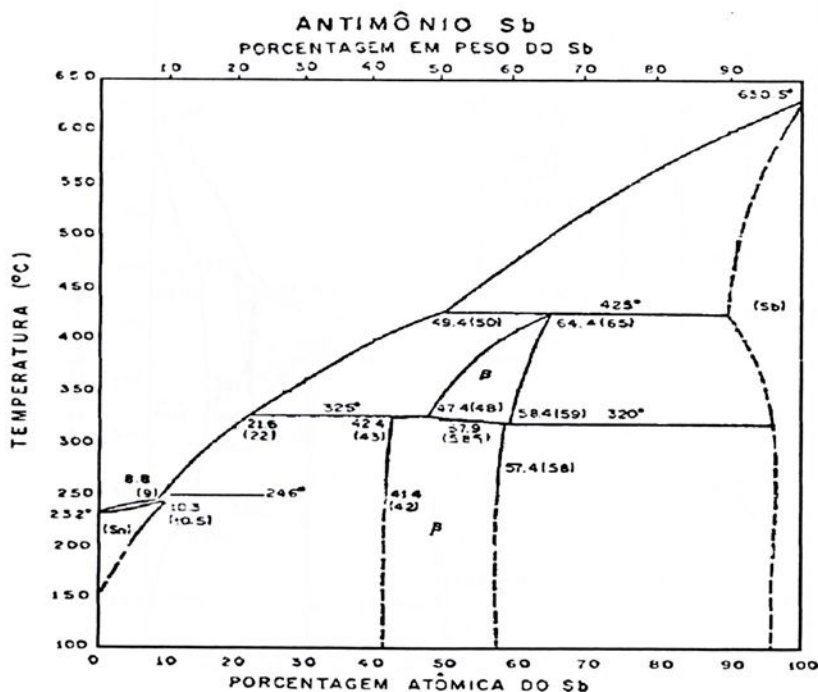


Diagrama de fases antimônio - estanho

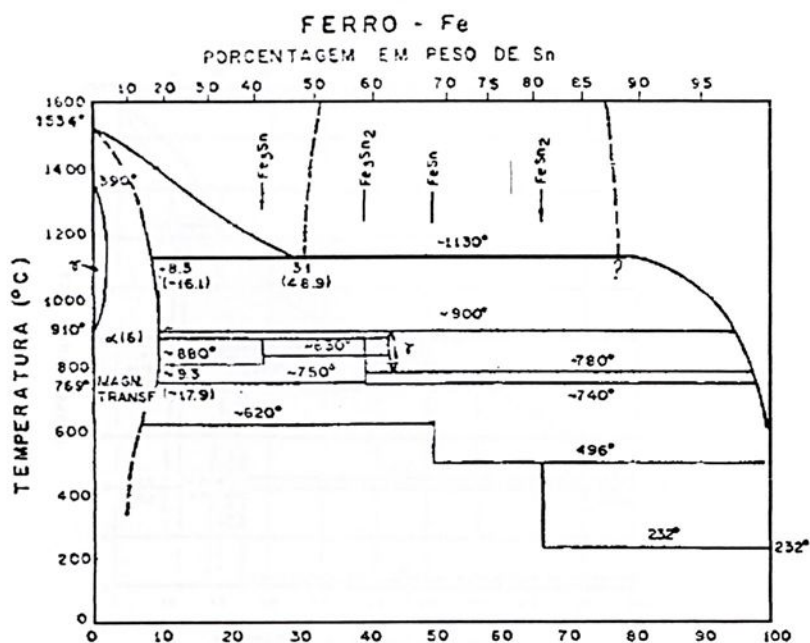


Diagrama de fases ferro - estanho

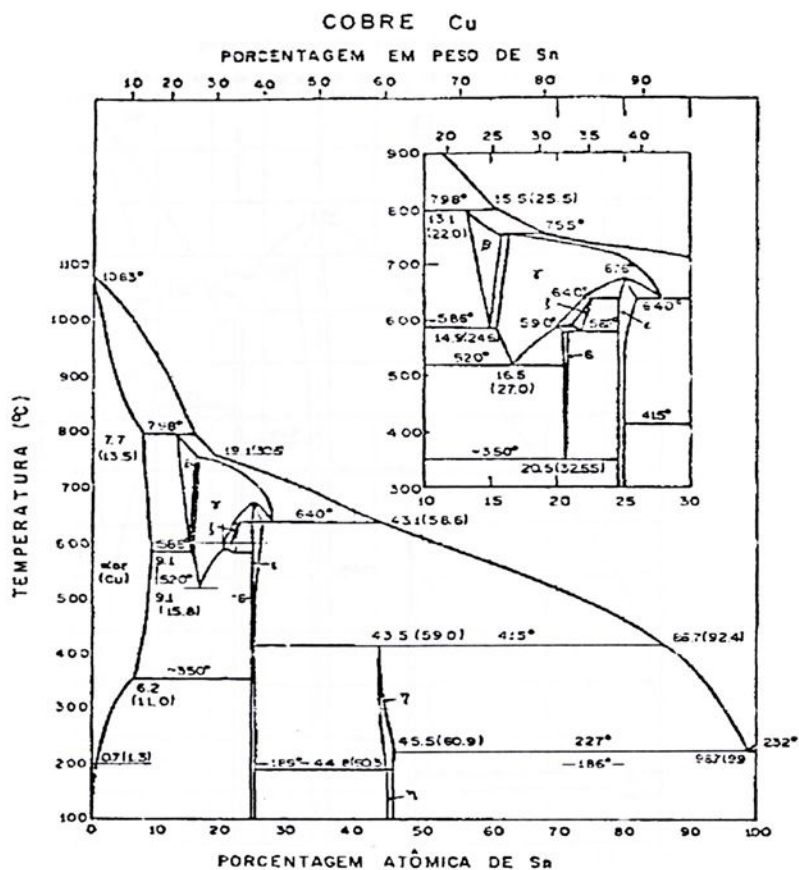


Diagrama de fases cobre - estanho

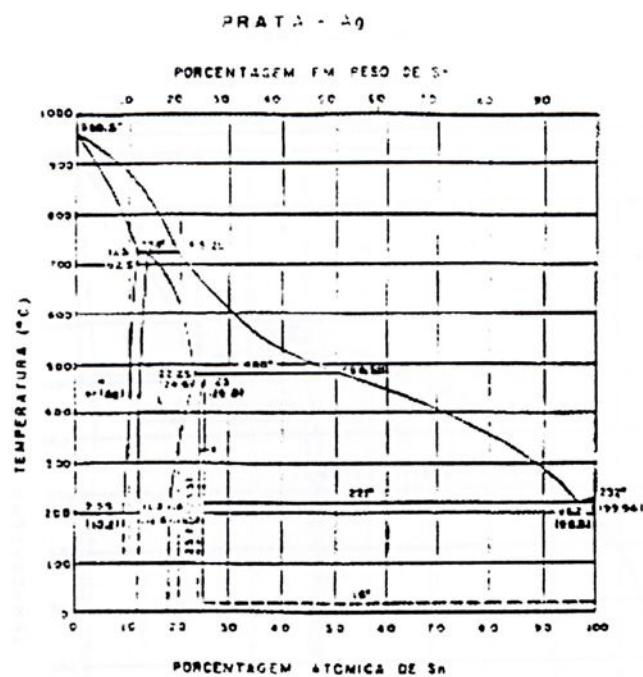


Diagrama de fases prata - estanho

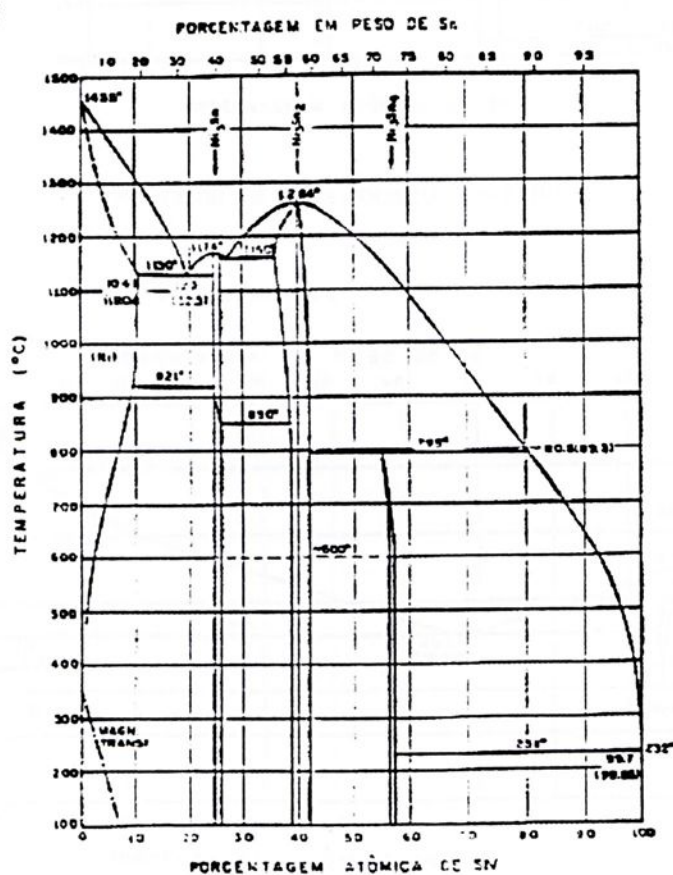


Diagrama de fases níquel - estanho

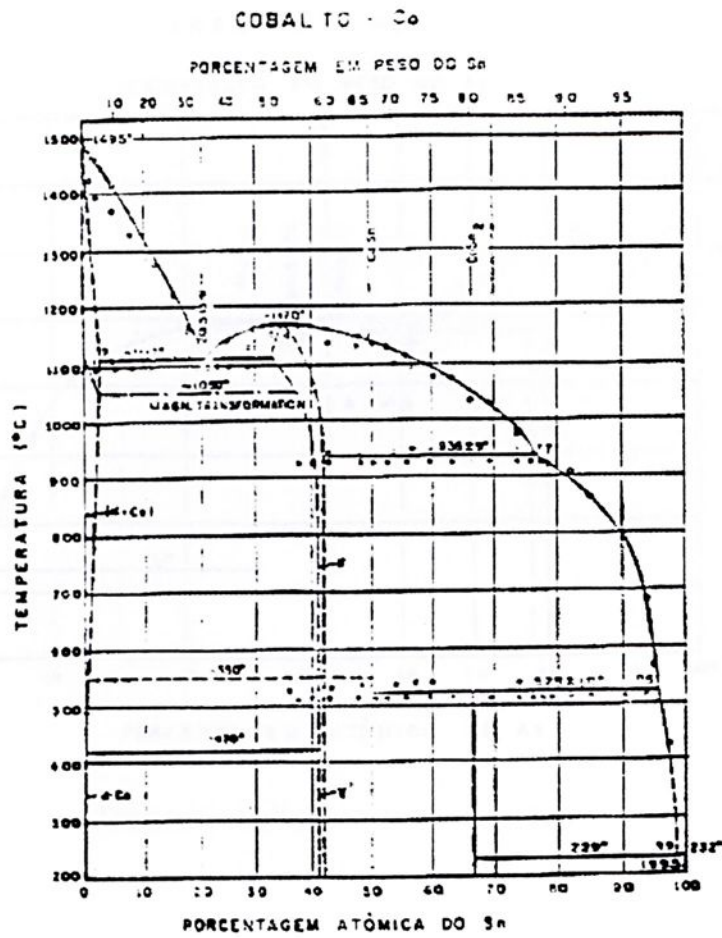


Diagrama de fases cobalto - estanho

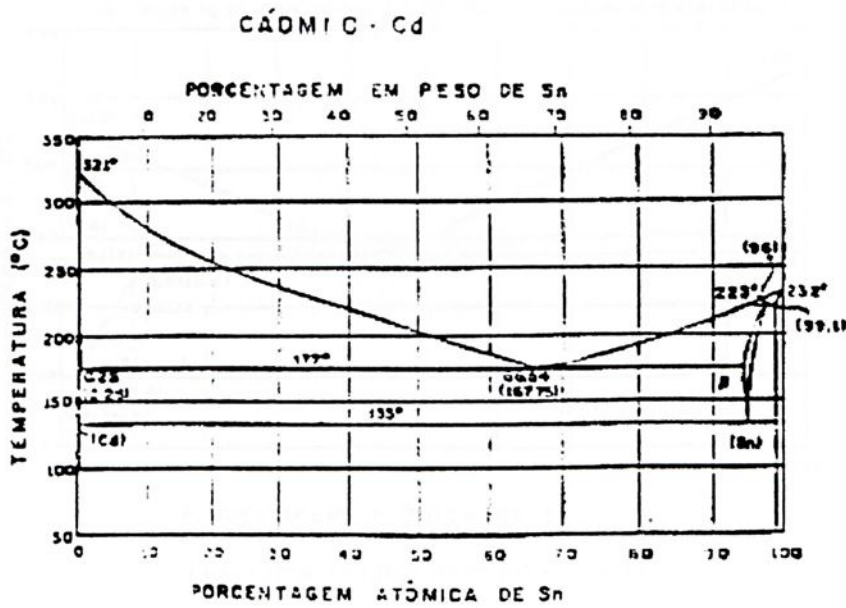


Diagrama de fases cádmio - estanho

ARSÊNIO - As

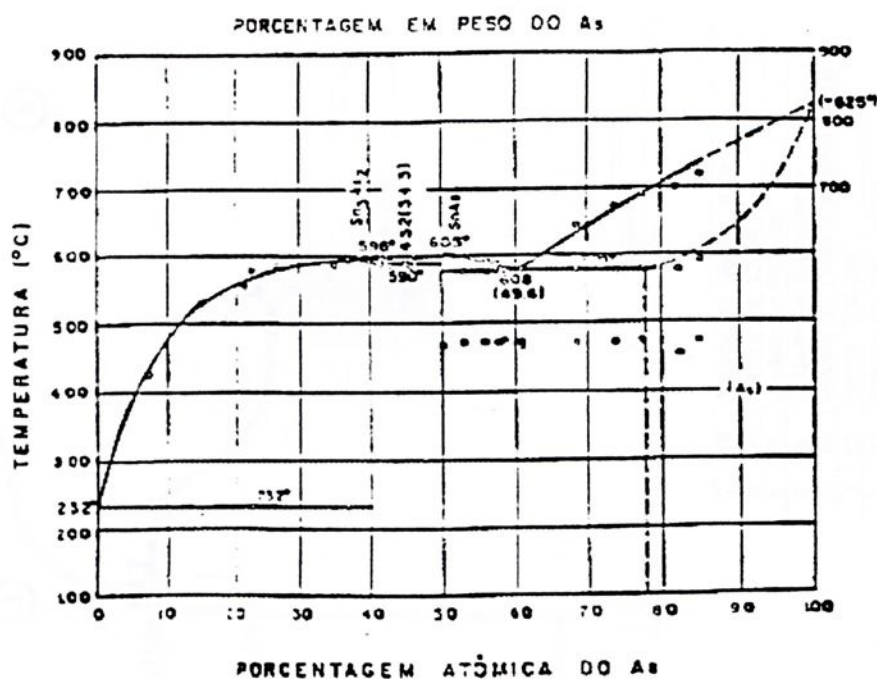


Diagrama de fases arsênio – estanho

BISMUTO - ai

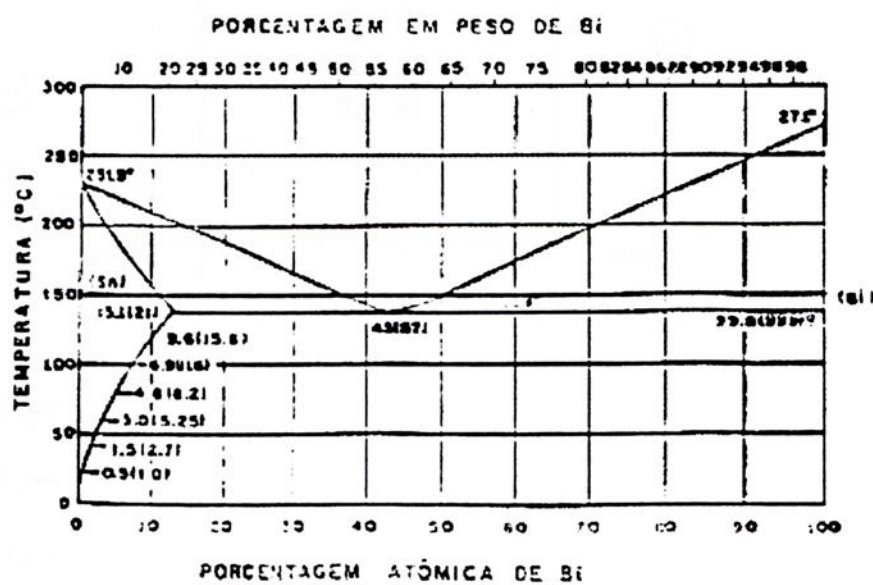
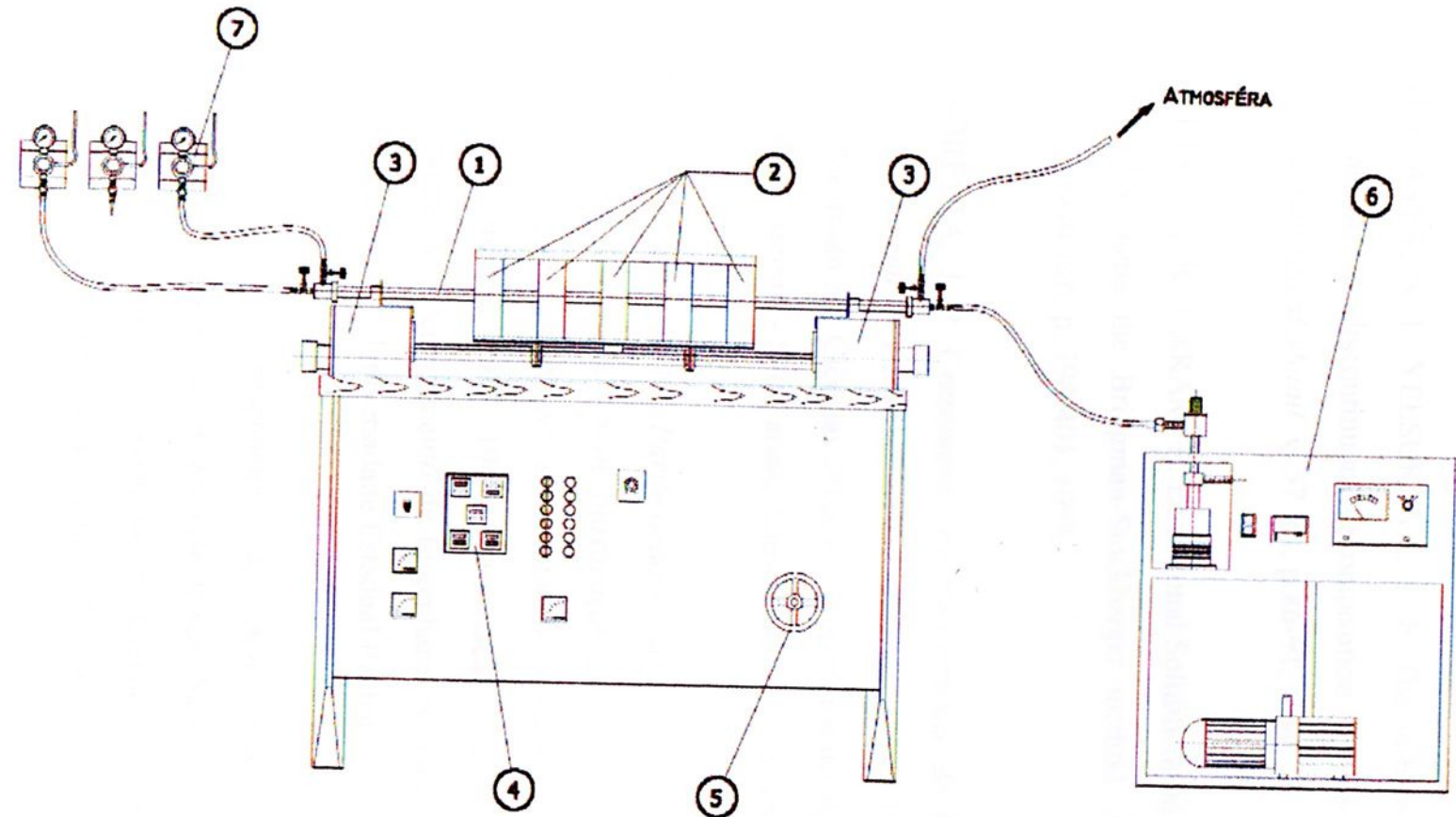


Diagrama de fases bismuto - estanho

Projeto do forno de fusão zonal com fluxo de gás/vácuo



TÍTULO: FORNO DE FUSÃO ZONAL - PROJETO SINFRA

7	03	Sistema de Gás (H, N, Ar)
6	01	Sistema de Vácuo
5	01	Unidade de Potência
4	05	Unidade de Aquecimento
3	02	Sistema de Deslocamentados Fornos
2	05	Fornos Resistivo
1	01	Sistema de Gás / Vácuo
ITEM	QUANT.	TÍTULO

Anexo 3

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFANAS'EV, N. I., YELSUKOVA, T. F. The influence of impurities on the rate of discontinuous decomposition of lead-tin alloys. *Physical Metallurgical Metall.* v. 57. n1, p.86-91, 1984.
- AGUIAR, M. R., CARAM, R. Directional Solidification of a Sn-Se eutectic alloy using the Bridgman-Stockbarger method. *Journal of Crystal Growth* 166, p. 398-401, 1996.
- ANDREETA, J. P. *Crescimento de monocristais de LiF pelos métodos Bridgmann e Czochralski*. São Paulo. 1978, 154 p. Dissertação (Mestrado em Ciências (Física) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais - São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 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 - Departamento de Engenharia de Materiais) - Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.
- BALDACIM, S. A. *Crescimento de monocristais utilizando a liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ através do método Bridgman*. São José dos Campos. 1995, 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciência - Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica.



BALDACIM, S. A., PAGNANO, C. A. G., MOURA NETO, C. Solidificação em condições de não-equilíbrio, existindo mistura total por convecção no líquido. *II ERCEMAT*, 11-12, setembro, 1995.

BALDACIM, S. A., CARVALHO, M. T., GONÇALVES, R. D., PAGNANO, C. A. G., MOURA NETO, C. Estudos da redistribuição de soluto em ligas de telureto de chumbo-estanho ($Pb_{1-x}Sn_xTe$). *50º Congresso Anual da ABM*, 01-04, agosto, 1995.

BALDACIM, S. A., CARVALHO, M. T., GONÇALVES, R. D., PAGNANO, C. A. G., MOURA NETO, C. Crescimento de monocristais e estudo da redistribuição de soluto em ligas de telureto de chumbo-estanho ($Pb_{1-x}Sn_xTe$). *XVI CBRAVIC*, 25-8, julho, 1995.

BALDACIM, S. A., PAGNANO, C. A. G., MOURA NETO, C. Crescimento de monocristais utilizando a liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ através do método Bridgman. *50º Congresso Anual da ABM*, 01-04, agosto, 1995.

BATTAILE, C. C., GRUGEL, R. N., HMELO, A. B., WANG, T. G. The effect of enhanced gravity levels on microstructural development in Pb-50 wt Pct Sn alloys during controlled direction solidification. *Metallurgical and Materials Transaction A*, v.25^A, p. 865-70, April, 1994.

BERGMAN, M. I., FEARN, D. R., BLOXHAM, J. Convection and channel formation in solidifying Pb-Sn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28 A, p. 589, march 1997.



BERTAZZOLI, R., GARCIA, A. Purificação de metais por fusão horizontal: análise teórica e experimental, *Metalurgia*, v. 39, n. 302, p. 15, 1983.

BILONI, H. Estado atual da pesquisa na área da solidificação de metais e ligas. *Metalurgia*, v. 26, n.155, p. 803-23, 1970.

BRADASCHIA, C. *Curso de fundição de ligas não ferrosas*. São Paulo: ABM, 1971.

BURTON, J.A., PRIM, R. C., SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals grown from melt. Part I. Theoretical. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 11, p. 1987-91, 1953.

CAMARGO, J. R. *Obtenção e caracterização de estanho de grau eletrônico utilizando o processo de fusão zonal*. Guaratinguetá. 1997, 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Departamento de Engenharia de Materiais) - Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

CAMARGO, J. R., SILVA, O. M. M., BALDACIM, S. A., MONTEIRO, W. R., PAGNANO, C. A. G., MOURA NETO, C. Solidificação unidirecional de estanho (Sn). *50ª ABM*, p. 409, 1995.

CAMARGO, J. R., SILVA, O. M. M., KIYAN, C., MELO, F. C. L. Caracterização de estanho (Sn) na solidificação unidirecional. *XIV COBEM*, p. 360, Bauru, S.P., 1997.



CAMARGO, J. R., SILVA, O. M. M., KIYAN, C., MOURA NETO, C., MELO, F. C. L. Técnica metalográfica de estanho purificado pelo processo de fusão zonal. *55º ABM*, Rio de Janeiro, R. J., p. 26, 2000.

CAMARGO, J. R., SILVA, O. M. M., KIYAN, C., MOURA NETO, C., MELO, F. C. L. Purificação de estanho pelo processo de fusão zonal. *55º ABM*, Rio de Janeiro, R. J., p. 27, 2000.

CAMARGO, J. R., SILVA, O. M. M., KIYAN, C., MOURA NETO, C., MELO, F. C. L. Pré-purificação de estanho pelo processo de fusão zonal. *55º ABM*, Rio de Janeiro, R. J., p. 25, 2000.

CAMPOS FILHO, M. P., DAVIES, G. J. *Solidificação e fundição de metais e suas ligas*, São Paulo: LTC/EDUSP, 1978, 241 p.

CAMPOS FILHO, M. P., FISSOLO, J. J., BILONI, H. Solidificação unidirecional de metais: Parâmetros que controlam a lei de crescimento. *Metalurgia. ABM*, v. 28, Nº 177, agosto 1972.

CAMPOS, C. A. B., CAMPOS FILHO, M. P. Coeficiente de transmissão de calor na interface metal/molde na solidificação de metais. *Metalurgia. ABM*, v. 32, Nº 218, janeiro 1976.

CARAM, R. J., GARCIA, A. Simulação do processo de fusão zonal através de compostos orgânicos. *5º CBECIMAT*, p. 309-20, Nº 39, dezembro 1982.



CASTRO, W. B., KIMINAMI, C. S., Solidificação rápida de metais e ligas de baixa temperatura de fusão super-resfriadas. *IV CEM-NNE*, p. 45-50, 1996.

CHALMERS, B. *Principles of solidification*. New York: John Wiley & Sons, 1964.

CHARBON, CH., RAPPAZ, M. Shape of grain boundaries during phase transformations. *Acta Mater.* v. 44, n. 7, p. 2663-8, 1996.

CHAVES, R. R., CARAM, R. Aplicação da técnica de fusão zonal semi-contínua na purificação de índio e estanho. *XVIII CBRAVIC*, v. 17, n. 2, 1998.

CHEN, Y. , FRANZAN, A. H. Crescimento de monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ pelo método de Bridgman inverso. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 11, n. 1, 1992.

COURA, P. Z., MESQUITA, O. N., COSTA, B. V. Molecular dynamics simulation of zone melting. *International Journal of Modern Physics C*, v. 9, n. 6, p. 857-60, 1998.

COUTINHO, T. A. *Metalografia de não-ferrosos*, Edgard Blücher Ltda. 1980. 128 p.

EDENHOFER, B. An overview of advances in atmosphere and vacuum heat treatment. *Heat Treatment of Metals*. p. 79-85. 1998.



FLEMINGS, M. C. *Solidification processing*. New York: McGraw Hill, 1973.

GARCIA, A. , CAMPOS FILHO, M. P., Cálculo dos tempos e da distribuição da temperatura na solidificação de não-ferrosos em moldes refrigerados a água. *Metalurgia*. ABM, v. 35, n. 263, outubro 1979.

GARCIA, A., BERTAZZOLI, R. Purificação de metais por fusão zonal horizontal. Análise teórica e experimental. *Metalurgia*, ABM, v. 39, n. 302, 1983.

GUÉRIN, R., MAREC, C. L., HAKDENWANG, P. Striation in Bridgman directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 194, p. 247-62, 1998.

GUIMARÃES, S., SILVA, S. C. F. F., HWANG, M. K., SALGADO, E. G. C. Propostas para a obtenção de detetores de radiação infravermelha que funcionam à temperatura ambiente. *III ETMQ*. janeiro, 1999.

HASHIMOTO, E., UEDA, Y. Zone refining of high-purity aluminum. *Materials Transactions*, JIM, v. 35, n.4, p. 262-5, 1994.

HO, C. D., YEH, H. M., YEH, T. L. Numerical analysis on optimal zone lengths for each pass in multipass zone refining processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 76. february, p. 113-9. 1998.



- HO, C. D., YEH, H. M., YEH, T. L. Optimal zone lengths in multi-pass zone refining processes. *Separations Technology* 6. p. 227-33. 1996.
- HO, C. D., YEH, H. M., YEH, T. L. The optimal variation of zone lengths in multi-pass zone refining processes. *Separation and Purification Technology* 15. p. 69-78. 1999.
- HUA, F., GRUGEL, R. N. Microstructural development in undercooled lead-tin eutectic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 26 A, p. 2699, october, 1995.
- KARPOV, V. Y., RYSINA, A. M., SHAPOVALOV, V. I., MUKHAVHEV, A. P., OSTRIN, G. Y. Application of hidrogenation for the refining and pulverization of metals. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 21. n. 11/12. p. 919-22, 1996.
- KASAI, I., BASSETT, D. W., HORNUNG, J. PbTe and $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ epitaxial films on cleaved BaF_2 substrates prepared by a modified hot-wall technique. *Journal of Applied Physics*. v. 47, n. 7, July, 1976.
- KATO, M. The production of ultrahigh-purity cooper for advanced applications, *JOM*. p. 44 - 6, December, 1995.
- KATSYMATA, T., ISHIJIMA, H., SUGANO, T., YAMAGISHI, M. Preparation of starting materials of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ by zone melting. *Journal of Crystal Growth* 123. p. 597-600, 1992.
- KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*, Guanabara Dois. Rio de Janeiro. 5ª edição, 1978.



KOVACS, T. *Principles of X-ray metallurgy*. New York: Plenum Press, 1969. 185p. p. 80-107. Chapter 5. 1v.

KRAFT, T., POMPE, O., EXNER, H. E. The influence of temperature gradient zone melting on microsegregation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29 A, january, p. 359-65, 1998.

KRANE, M. J. M., INCROPERA, F. A. A scaling analysis of the unidirectional solidification of a binary alloy. *Int. J. Heat Mass Transfer*. v. 39, n. 17, p. 3567-3579, 1996.

KRANE, M. J., INCROPERA, F. P. Analysis of the effect of shrinkage on macrosegregation in alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 26 A, p. 2329, september, 1995.

KRANE, M. J., INCROPERA, F. P., GASKELL, D. R. Solidification of a ternary metal alloy: A comparison of experimental measurements and model predictions in a Pb-Sb-Sn system. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 29 A, p. 843, march, 1998.

KUCHAR, L., DRAPALA, J., LUNACEK, J. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures. *Journal of Crystal Growth* 161. p. 94-103, 1996.

KUWAHARA, N., MOREIRA, A. L. S. Influência da altura de vazamento na macroestrutura de solidificação do alumínio em moldes refrigerados e maciços semi-infinitos. *IV CEN-NNE*. p. 127-31. 1996.

LAN, C. W. Heat transfer, fluid flow, and interface shapes in zone melting processing with induction heating. *The Electrochemical Society, Inc.* v. 145, n. 11, november, 1998.

LAN, C. W., LIANG, M. C. Modeling of dopant segregation in vertical zone-melting crystal growth. *Journal of Crystal Growth* 186, p. 203-13, 1998.

LEE, H. Y., OH, J. K., LEE, D. H. Purification of tin by zone refining with development of a new model. *Metallurgical Transactions B*, v. 21B, p. 455-61, 1990.

LEE, J., MOH, J. H., HWANG, K. Y. The effect of thermal contact resistance on the solidification process of a pure metal. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 26 A, september, p. 2341, 1995.

LIU, S. H., POIRIER, D. R., OCANSEY, P. N. Electrical resistivity of Pb and Pb-10wt pct Sn during solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 26 A. p. 741. march 1995.

LUX, A. L., FLEMINGS, M. C. Refinig by fractional melting. *Metallurgical Transactions B*. v.10 B, p. 79-84, march, 1979.

LUX, A. L., FLEMINGS, M. C. Refinig by fractional solification. *Metallurgical Transactions B*. v.10 B, p. 71-8, march, 1979.

LYMAN, T. (Ed.) *Metals Handbook: Metallography and Microstructures*. Ninth Edition, v. 9, AMS, 1985.

LYMAN, T. (Ed.) *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Tenth Edition. v. 2, AMS, 1990.

MEDEIROS, N. *Perfil analítico do estanho*. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim 13, Rio de Janeiro: 1973.

MEI, P. R., CLYNE, T. W., PRATES, M. Utilização de medidas de microdureza para caracterização do estanho de alta pureza. *Iª Conferencia Regional sobre Ensayos no Destructivos - CNEA - Buenos Aires*. 1979.

MEI, P. R., PRATES, M. Purificação de estanho por aquecimento prolongado em vácuo. *III CBRAVIC*, S.J.C., S.P, v. 3, n. 1 e 2, 1983.

MEI, P. R., PRATES, M. Utilização de medidas de resistividade elétrica para a caracterização de metais de alta pureza. *5º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica*, Campinas, 1979.

MEI, P.R. *Desenvolvimento de processos na 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 - Departamento de Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

MEI, P.R., CLYNE, T.W., CAMPOS FILHO, M. P. Purificação do estanho comercial pelo processo de fusão zonal. *Metalurgia*, ABM, v. 36, n. 269, 1980.



MELNGAILLS, I., et al. Single crystal lead-tin-chalcogenides. *Semiconductors and semimetals*, New York: Academic Press, v. 5, p. 111, 1970.

MILKOVE, K. R., COFFIN, J. A., DZIOBKOWSKI, C. Effects of argon addition to a platinum dry etch process. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, May/June, 1998.

MÜLLER, I. L., Redução de GeO_2 , purificação por fusão por zona e crescimento de monocristais de germânio. 22º Congresso anual da ABM, p. 825-8. Julho 1967.

MULLER, W. M., MALLETT, G., FAY, M. *Advances in X-ray analysis*. New York: Distributed by Plenum Press. 6v. 480 p. p. 172-6. 1963.

MULLER, W. M., MALLETT, G., FAY, M. *Advances in X-ray analysis*. New York: Distributed by Plenum Press. 7v. 662 p. p. 107-16. 1964.

MUSETTI, A. Tratamento do aço sob vácuo. *Metallurgia*, v. 23, n. 120, p. 905-915, Novembro, 1967.

NUFFIELD, E. W. *X-Ray Diffraction Methods*. New York: John Wiley & Sons, cap.7. 1 v. 409 p. p. 222-249. 1966.

ONDERA, R., et al. *Materials Science and Engineering*, v. A141, p. 261-7, 1991.



PAULA, M. A. *Purificação de telúrio por fusão zonal*. Campinas. 1997. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Departamento de Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

PAULA, M. A., GARCIA, A., MOURA NETO, C. M., MELO, F. C. L. Purificação de telúrio pelo método de fusão zonal. *XVIII CBRATIC*, julho, 1997.

PFANN, W.G. Principles of zone melting. *Journal of Metals*, v. 194, p. 747-53, 1952.

PFANN, W.G. *Zone Melting*. 2nd. New York: John Wiley & Sons, 1966. 310 p.

PIRES, O. S. *Determinação da cinética da solidificação unidirecional de metais*. São José dos Campos. 1972, 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência - Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

PROTEC *Obtenção de teluretos fotosensíveis destinados à fabricação de dispositivos detetores de radiação no infravermelho termal*. Campinas, 1991.

RODWAY, G. H., HUNT, J. D. Optimizing zone refining. *Journal of Crystal Growth* 97, North Holland, Amsterdam: p. 680-88, 1989.



RODWAY, G. H., HUNT, J. D. Thermoelectric investigation of solidification of lead II. Lead alloys. *Journal of Crystal Growth* 112. p. 563-70, 1991.

SALGADO, E. G. C. *Estudo de composição em cristais de $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ obtidos pelo método Bridgman*. São José dos Campos. 1996, 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciência - Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

SEM, S., DHINDAW, B. K., CURRIERI, P. A., PETERS, P., KAUKLER, W. F. Measurement of interfacial undercooling in a dilute Pb-Sn alloy near the regime of morphological instability. *Journal of Crystal Growth*, 193, p. 692-700, 1998.

SILVA NETO, A. J., FORDHAM, M. J., KIETHER, W. J., SORRELL, F. Y. Rapid thermal processing furnace with three heating zones. RBCM - *J. of the Braz. Soc. Mechanical Sciences*. VXX. No 4 p. 532-41, 1998.

SILVA, M. J. *Otimização do processo de purificação de materiais por fusão zonal*. Campinas. 1991, 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Departamento de Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.



SILVA, M. J. *Purificação e caracterização de materiais para aplicações de alta densidade tecnológica*. Campinas. 1994, 191 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Departamento de Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

SILVA, M. J., BERNADO, J. P., GARCIA, A. Métodos de caracterização de materiais de alta pureza. *CBECIMAT*, 11-14, dezembro, 1994.

SILVA, M. J., GARCIA, A. Otimização do processo de fusão zonal de materiais. *Metallurgia*, ABM, v. 48, n. 403, p. 140-7, março, 1992.

SILVA, M. J., GARCIA, A., PAGNANO, C. A. G. Purificação de estanho pelo método de fusão zonal. *III Seminário de Materiais no Setor Elétrico*, agosto, 1992.

SILVA, M. J., GARCIA, A., PAGNANO, C. A. G. Refino zonal de materiais para aplicações eletro-eletrônicas. *III Seminário de Materiais no Setor Elétrico*, agosto, 1992.

SONG, H., TEWARI, S. N., GROH, H. C. Convection during thermally unstable solidification of Pb-Sn in a magnetic field. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27 A, April, p. 1095, 1996.

STEINER, B., DOBBYN, R.C., BLACK, D., BURDETTE, H., KURIYAMA, M., SPAL, R. High resolution X-ray diffraction imaging of lead tin telluride. *Journal of Crystal Growth* 114, p. 707-14, 1991.

STRAUSS, A. J. 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. March 1968.

TAKAKI, S., ASHINO, Y., MORIMOTO, Y., TANINO, M., ABIKO, K. A new induction heating floating-zone refining furnace for ultrapurification of iron-chromium alloys. *Journal de Physique IV*, v. 5. november, 1995.

TEWARI, S. N., SHAH, R. Macrosegregation during dendritic arrayed growth of hypoeutectic Pb-Sn alloys: Influence of primary arm spacing and mushy zone length. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27 A, May, p. 1360, 1996.

TILLER, W. A., et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, v. 1, p. 428, 1953.

VEREZUB, N. A., MILVIDSKII, M. G., MYAL'DUN, A. Z., PROSTOMOLOV, A. I. Physical modeling of convective heat transfer in horizontal zone melting. *Crystallography Reports*, v. 43, p. 1070-4, n.6, 1998.

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. March 1968.

WANG, E. Y. Analysis of zone melting processes. *Solid-State Science and Technology*, p. 1672, december 1974.

WANG, J. H., KIM, D. H. Numerical analysis of melt/solid interface shape in zone melting recrystallization process. *Journal of Crystal Growth* 173, p. 201-9, 1997.

WARRIER, K. G. K., VARMA, H. K., MANI, T. V., DAMODARAN, A. D. Zone refining of sintered, microwave derived YBCO superconductors. *Journal of Materials Science* 30, p. 3238-41, 1995.

WATANABE, T., KINOSHITA, K. Study of precipitation in Bridgman-grown $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals by TEM. *Journal of Crystal Growth* 80, p. 393-99, 1987.

YOO, H., KIM, C. J. A refined solute diffusion model for columnar dendritic alloy solidification, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41, p. 4379-83, 1998.

ZHANG, K., MOGILEVSKY, R., HINKS, D. G., MITCHELL, J., SCHULTZ, A. J., WANG, Y., DRAVID, V. Crystal growth of $(La, Sr)_2CuO_4$ by float zone melting. *Journal of Crystal Growth* 169, p. 73-8, 1996.



Autorizo a reprodução deste trabalho

Guaratinguetá, 2001

JOSÉ RUBENS DE CAMARGO



