

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE FUSÃO ZONAL SEMI-CONTÍNUA NA PURIFICAÇÃO DE ÍNDIO E ESTANHO

R. R. Chaves e R. Caram

Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP
Departamento de Engenharia de Materiais
CP. 6122 - CEP 13083-970 - Campinas - SP
rrisso@fem.unicamp.br

Palavras-chave: Solidificação Direcional, Purificação.

Key-words: Purification, Directional Solidification.

RESUMO

A obtenção de materiais de alta pureza química é, sem dúvida, uma das principais aplicações da técnica de fusão zonal. Entretanto, o elevado tempo de processamento faz com que novas alternativas que aumentem a produtividade do processo sejam buscadas. Neste trabalho, uma configuração otimizada dessa técnica é apresentada. Estanho e índio foram processados pelo equipamento multizonas semi-contínuo de fusão zonal, sendo que as amostras desses materiais foram encapsuladas em tubos de quartzo, sob vácuo de 10^{-6} Torr ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa), preenchidos previamente por argônio de alta pureza e processadas através do movimento de três zonas fundidas. Os resultados experimentais obtidos por AAS e AES-ICP foram comparados com resultados obtidos por um modelo teórico, o que permitiu avaliar o desempenho da técnica de purificação descrita.

ABSTRACT

The high-purity materials obtainment is one of the major applications of zone refining technique. However, the long processing time makes the arising of new solutions to increase the process productivity. Thus, this paper presents an optimized multi-zone semi-continuous configuration of this technique. Tin and indium were processed by a three melted zones equipment. The materials were sealed in quartz tubes with a 10^{-6} Torr ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa) vacuum and an inert argon atmosphere. The experimental results, obtained by AAS and ICP-AES, were compared with theoretical model results which allowed one to evaluate the performance of the described purification technique.

1. INTRODUÇÃO

O domínio de processos de obtenção de materiais de alta pureza química é essencial, no tocante a aspectos econômicos e estratégicos e no desenvolvimento de diversos setores, como o farmacêutico e o eletrônico. Tal fato ganha importância adicional quando o problema é considerado dentro de uma economia globalizada.

Dentre os métodos conhecidos de purificação de materiais, os que utilizam a técnica da fusão zonal estão entre os mais eficientes. Idealizado inicialmente por Pfann, no início da década de 50, esse processo consiste na geração e movimentação de uma região fundida, ao longo de uma barra do material a ser purificado (PFANN - 1966). O efeito de purificação do material está associado ao fenômeno de segregação de soluto que ocorre junto à interface de solidificação. Tal fenômeno está, por sua vez, relacionado à diferença entre as solubilidades máximas do soluto de um material no estado líquido e no estado sólido. Ao mudar de fase, o material altera sua composição de acordo com a solubilidade de cada fase, segregando ou agregando soluto.

O fenômeno de segregação de soluto é governado pelo diagrama de equilíbrio de fases do sistema considerado. Dessa forma, a eficiência de segregação está diretamente relacionada com as taxas de solidificação empregadas, o que por sua vez incorre na necessidade de se buscar situações próximas do equilíbrio termodinâmico (KURZ et al. - 1992). Assim, a baixa taxa de processamento é uma característica básica do processo de fusão zonal, geralmente, próxima de 1,0 cm/h. Em geral, um número superior a dez passadas da zona líquida pela amostra se faz necessário para se obter materiais de alta pureza química, o que eleva bastante o tempo de processamento. Esse fato estimula o desenvolvimento de procedimentos que reduzam o tempo de processamento, mantendo a eficiência de purificação.

A otimização do processo de fusão zonal pode ser conseguida pela imposição de fluxos convectivos nas zonas líquidas, pela adoção de baixas taxas de deslocamento das zonas líquidas e pela redução progressiva do tamanho da zona líquida (RODWAY et al. - 1989). O arranjo convencional da técnica de fusão zonal multizonas não permite que o tempo de processamento esteja integralmente associado à manutenção e deslocamento das zonas fundidas, o que, conseqüentemente, compromete a eficiência da mesma. Em geral, no processamento multizonas, a purificação é executada através do deslocamento de todos os aquecedores ao longo de toda a amostra. Em tal procedimento, na etapa inicial e na final, alguns aquecedores ficam sem função, pois os mesmos podem estar atuando além das extremidades da amostra. A otimização do processo poderia ser con-

seguida quando a atuação desses aquecedores se restringisse ao comprimento da amostra processada.

2. ASPECTOS TEÓRICOS DA TÉCNICA DE FUSÃO ZONAL

Fusão zonal é o nome dado a um conjunto de métodos aplicados no controle da redistribuição de impurezas, sendo a purificação de materiais uma de suas mais importantes aplicações. Os processos que envolvem solidificação direcional têm no coeficiente de redistribuição do soluto, k , o seu mais importante parâmetro. Esse parâmetro relaciona as diferentes solubilidades máximas de soluto das fases sólida e líquida (BATTLE - 1992).

Para um sistema se solidificando em condições de equilíbrio termodinâmico, a definição do coeficiente de redistribuição do soluto no equilíbrio, k_0 , é dada pela equação:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (1),$$

na qual: C_S = concentração do soluto na fase sólida, e C_L = concentração de soluto na fase líquida. Assim, o coeficiente k pode assumir valores menores ou maiores que a unidade. Objetivando facilitar a análise teórica, assume-se que k_0 seja sempre menor que a unidade.

A solidificação direcional de uma barra a partir de uma de suas extremidades, é conhecida como solidificação normal. A análise dos parâmetros do processo de solidificação, quais sejam, a velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido (V), o grau de convecção da fase líquida, a difusividade do soluto na fase sólida (D_S) e líquida (D_L), a concentração inicial da amostra (C_0), o gradiente térmico na interface de solidificação (G), permite avaliar o grau de eficiência da segregação do soluto. Quando a solidificação ocorre em condições de equilíbrio termodinâmico, ou seja, com velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido extremamente baixa, não há, ao final do processo, qualquer gradiente de concentração ao longo da amostra. Considerando-se que a difusividade atômica do soluto no sólido é muito baixa, a solidificação em equilíbrio restringe-se apenas a um aspecto teórico. A regra da alavanca, possibilita a determinação da concentração de soluto no sólido (C_s), apenas com o conhecimento da fração solidificada (f_s):

$$C_s = \frac{C_0 \cdot k_0}{1 - f_s(1 - k_0)} \quad (2),$$

na qual: C_0 = composição inicial do material.

Quando a solidificação ocorre com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido, o efeito de segregação ao final do processo é máximo. O perfil final de distribuição de soluto em uma barra de composição C_0 e coeficiente de redistribuição k_0 é dado por:

$$C_s = C_0 \cdot k_0 \cdot f_L^{(k_0-1)} \quad (3),$$

na qual: f_L = fração líquida remanescente. Essa equação é conhecida como equação de Scheil, e revela que, para $k_0 < 1$, há um crescimento da concentração do sólido com o avanço da interface de solidificação. Se uma concentração eutética

ou peritética for atingida na fase líquida, a equação de Scheil perde sua validade.

Uma solução para a determinação do perfil final de distribuição de soluto no caso em que a redistribuição de soluto ocorre por mistura parcial no líquido, baseia-se em um modelo caracterizado por formar duas regiões distintas na fase líquida (BURTON et al. - 1953). Em uma primeira região, de comprimento δ_L , essa redistribuição se dá exclusivamente por difusão. Na segunda, a convecção forçada garante a dispersão uniforme do soluto. Seu equacionamento emprega a equação de Scheil modificada com a substituição de k_0 pelo coeficiente de distribuição efetivo k_e (JUNG et al. - 1996):

$$C_s = C_0 \cdot k_e \cdot (1 - f_s)^{(k_e-1)} \quad (4),$$

sendo que o coeficiente de distribuição efetivo (k_e) é dado pela expressão (KADDECHE et al. - 1996):

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{\left(\frac{-V \cdot \delta_L}{D_L}\right)}} \quad (5).$$

Assim, quando o termo $V\delta_L/D_L$ tender a zero, ter-se-á, no limite, k_e tendendo a k_0 , significando uma mistura completa do soluto segregado no líquido. No outro caso extremo, se $V\delta_L/D_L$ tender a infinito, então k_e tenderá a 1, representando uma mistura do soluto apenas por difusão no líquido (FRIEDRICH et al. - 1996).

Outro fator importante no estudo da solidificação direcional, está associado com o gradiente térmico à frente da interface. Esse fator, conhecido como superesfriamento constitucional (SRC), pode causar uma instabilidade da frente de solidificação, inicialmente plana, passando para uma morfologia celular ou até mesmo dendrítica. Uma forma de minimizar a ocorrência do SRC está na adoção de parâmetros otimizados do processo de solidificação, quais sejam (CORIEL et al. - 1993): a) alto gradiente de temperatura no líquido; b) baixa velocidade de avanço da interface; c) baixa concentração inicial da amostra.

O aumento da produtividade do processo de fusão zonal, empregado na obtenção de materiais de alto grau de pureza química, pode ser implementado com a operação simultânea de várias zonas fundidas ao longo da barra (Figura 1).

3. MÉTODO SEMI-CONTÍNUO DE FUSÃO ZONAL

A previsão teórica do perfil de distribuição de soluto, após a primeira passada do processo de fusão zonal, é facilmente obtida (PFANN - 1966). Entretanto, o equacionamento do perfil obtido após várias passadas torna-se complexo, pois sua solução depende das concentrações das passadas corrente e anterior. Esse fato acaba por exigir a adoção de um modelo numérico para se obter a solução do problema, ficando a precisão dos resultados dependente do grau de discretização utilizado (MEI - 1979).

Um desses modelos adota a divisão da barra em duas regiões distintas (Figura 2) (BURRIS et al. - 1955), e considera que a concentração inicial é igual a C_0 e uniforme em toda sua extensão (L), o tamanho da zona fundida (Z) e o

coeficiente $k < 1$ são constantes durante todo o processo, a área da seção transversal da barra é unitária e constante em toda sua extensão e, que não há difusão no estado sólido, que a massa específica do sólido é igual à do líquido e que ocorra mistura completa do soluto no líquido ($k_e = k_0$). Dessa forma, na região $0 \leq x < L-Z$, o perfil de concentração é dado por:

$$C_s[N, x] = \frac{k_0}{Z} \left(\int_0^{x+Z} C_s[N-1, x] dx - \int_0^x C_s[N, x] dx \right) \quad (6),$$

na qual: $C_s[N, x]$ representa a concentração de soluto no sólido localizado na posição x após a passada N .

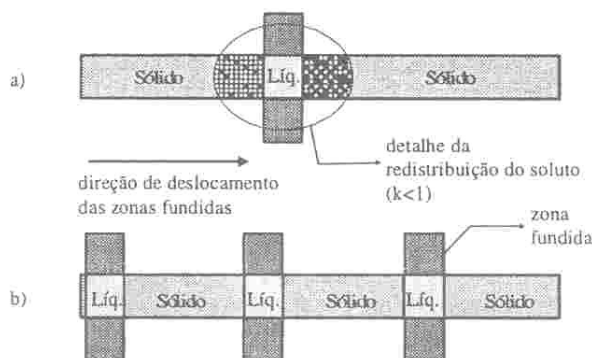


Figura 1 - Esquema mostrando a fusão zonal com: a) 1 zona líquida; b) 3 zonas líquidas.

Na região $L-Z \leq x \leq L$, na qual ocorre uma solidificação rápida, considerando-se uma mistura completa do soluto na fase líquida, a concentração dos pontos dessa região é dada pela equação:

$$C_s[x] = \frac{C_s[L-Z]}{k_0} \quad (7).$$

O método alternativo aqui proposto para diminuir o tempo de processamento por fusão zonal e aumentar a eficiência do processo, refere-se à utilização simultânea de três zonas fundidas ao longo da barra do material a ser purificado e foi baseado em arranjo sugerido por PFANN (1966). A inovação proposta está relacionada à forma de deslocamento das zonas. Ao contrário dos arranjos convencionais, no qual cada zona fundida é deslocada através de toda a amostra, essa proposta restringe o deslocamento a apenas um terço da barra. Com esse artifício é possível reduzir substancialmente o tempo total do processo. Assim, a baixa velocidade de deslocamento das zonas líquidas é compensada com a redução do espaço percorrido por cada uma delas.



Figura 2 - Desenho esquemático mostrando as duas regiões da barra.

O deslocamento da zona fundida provoca um arrasto de

soluto ($k_0 < 1$), que se acumula no final do setor percorrido. O soluto acumulado no final de cada setor é, em seguida, transferido para o final do próximo setor pela próxima zona líquida, e assim sucessivamente.

A grande vantagem desse tipo de concepção reside no fato do deslocamento de cada zona ser totalmente aproveitado, o que não ocorre com a técnica multizonas tradicional. Além disso, com o objetivo de obter um processo semi-contínuo, após o deslocamento simultâneo das diversas zonas líquidas, o conjunto retorna automaticamente à posição inicial, sem o emprego de dispositivos de retorno complexos. A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático do processo concebido.

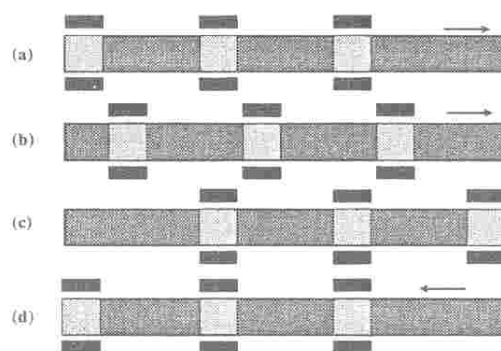


Figura 3 - Diagrama esquemático do método de fusão zonal otimizado: a) Início do movimento; b) Situação durante o deslocamento; c) As zonas fundidas atingem o fim de cada setor; d) Retorno rápido à posição inicial.

A simulação numérica desse método proposto é importante para a previsão da evolução das composições em um sistema que, em função de suas particularidades, envolve complexidades normalmente não observadas nas análises usuais de fusão zonal. Entretanto, o desenvolvimento de uma solução numérica para a técnica multizonas é mais complexo do que o caso de uma zona. Tal dificuldade se deve, principalmente, à intersecção dos percursos das zonas líquidas. No caso de três zonas, o perfil de concentrações de uma região influi e/ou é influenciado pelo perfil das regiões adjacentes. Assim, cuidados devem ser tomados para que os perfis obtidos pelo modelo simulem, da melhor forma, os perfis reais resultantes do processo.

Um modelo matemático foi desenvolvido e implementado em computador, para permitir a obtenção de curvas teóricas de distribuição de soluto para comparação com os resultados experimentais, ou simplesmente para dar noção do comportamento do processo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O equipamento de fusão zonal utilizado (Figura 4) consiste de três aquecedores resistivos espaçados, posicionados sobre um suporte metálico. A disposição desse suporte faz com que esses aquecedores fiquem numa posição inclinada, favorecendo o contato sólido/líquido na interface de solidificação, e aproveitando a força gravitacional para efetuar

um retorno automático da barra a sua posição inicial. Um tubo de quartzo, contendo o material a ser purificado, passa pelo centro dos aquecedores e é fixado numa haste metálica que fica em contato constante com um came.

O perfil do came permite um exato e imediato retorno da barra a sua posição inicial. A distância entre seu raio menor e seu raio maior é a mesma que a existente entre dois aquecedores consecutivos. O movimento relativo entre as zonas fundidas e a amostra é fornecido pelo eixo de um moto-redutor de corrente contínua acoplado ao came.

Para melhorar a convecção na zona líquida, e consequentemente a purificação, um dispositivo imprime uma rotação ao tubo de quartzo que contém a amostra.

O controle das temperaturas dos resistores foi promovido por termopares associados a controladores de temperaturas. O controle do tamanho da zona líquida foi realizado pelo posicionamento de "camisas de refrigeração".

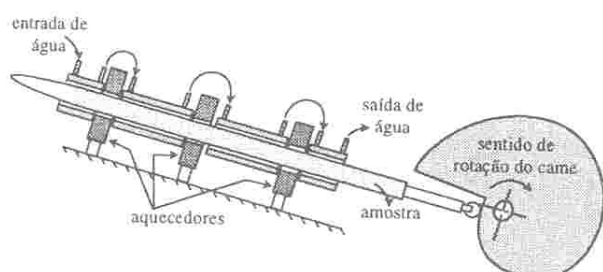


Figura 4 - Diagrama do equipamento desenvolvido

Para comprovar a eficiência do equipamento proposto, foram adicionadas quantidades conhecidas de chumbo em amostras de estanho eletrolítico utilizando-as como teste, e na sequência, amostras de índio contaminadas com arsênio e gálio foram processadas. A utilização do estanho contendo chumbo como impureza deveu-se ao seu baixo ponto de fusão (232°C) e ao fato de que, para baixas concentrações de chumbo, suas linhas solidus e liquidus podem ser aproximadas a retas, resultando em um $k_0=0,07$. O metal índio tem sua principal aplicação no campo da eletrônica, no qual é utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores (transistores, retificadores, lasers, fotodetecores, células solares, etc.) (INDIUM...-1996).

As duas ligas de SnPb empregadas continham 0,5 e 1% de Pb em peso. A pureza nominal dos materiais utilizados eram, segundo os fabricantes, de 99,9% para o estanho e 99,999% no caso do chumbo. As barras a serem processadas por fusão zonal foram obtidas pelo vazamento desse material, em tubos de quartzo previamente aquecidos e mantidos numa temperatura próxima à de vazamento. Após o vazamento, o tubo foi resfriado rapidamente até a temperatura ambiente, quando então foi acoplado a uma bomba de vácuo para ser selado.

No caso do processamento da liga de índio, o procedimento de vazamento da amostra de índio teve uma etapa anterior, de pré-purificação, que permitiu eliminar grande parte do As e Ga contidos na amostra (GONÇALVES - 1993). Essa pré-purificação foi feita pela fusão do material em um bequer, no interior de uma capela. Durante o vazamento do material para o interior do tubo de quartzo, obser-

vou-se que um líquido de aspecto brilhante atravessou a película de impurezas que o recobria. A concentração de impurezas do líquido (In) vazado era bem menor que a inicial. Esse metal líquido foi vazado dentro do tubo de quartzo de modo idêntico ao do estanho.

O tubo contendo a amostra foi conectado ao equipamento de vácuo. Este equipamento (Edwards) consiste de uma bomba mecânica rotativa, de baixo vácuo $\sim 10^{-3}$ Torr (1,3 Pa), acoplada a uma bomba difusora que permite a obtenção de pressões da ordem de 10^{-6} Torr ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa). Um estrangulamento no tubo de quartzo permitiu o posicionamento de uma pequena barra, também de quartzo, empregada para facilitar a selagem. Na continuação do processo de selagem, empregou-se um procedimento com cinco ciclos de limpeza da atmosfera interna do tubo, tornando-a inerte, com a obtenção de alto vácuo seguido da admissão de argônio pré-purificado.

Os encapsulamentos ocorreram em uma pressão de $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr ($\sim 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa) com a utilização de uma chama de oxigênio-glp. Ao término dessa etapa de encapsulamento, a posição da amostra no interior do tubo não é favorável ao processamento por fusão zonal no equipamento desenvolvido. Assim, para reposicionar a amostra junto e a partir do selo, a amostra foi completamente fundida num forno de aquecimento resistivo e resfriada rapidamente até a temperatura ambiente.

Para comprovar a redistribuição do soluto nos materiais ensaiados foram empregadas técnicas de caracterização quantitativas e qualitativas. As amostras de estanho foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica (AAS), por ensaio metalográfico (micrografia) e, finalmente, por microdureza Vickers. As amostras de In foram analisadas por espectrometria de emissão atômica com plasma de indução acoplado (ICP-AES).

A caracterização das barras processadas foi feita pela análise de amostras representativas distribuídas por toda a extensão da barra, caracterizando cada região percorrida pelos aquecedores. A composição inicial da liga antes da purificação também foi analisada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O programa computacional, implementado a partir do modelo numérico, serviu para um conhecimento do perfil teórico de distribuição de soluto proporcionado pelo equipamento desenvolvido. A Figura 5 exhibe uma comparação entre estes perfis teóricos de distribuição de soluto obtidos da simulação, em um processo com tamanho da zona líquida (Z) equivalente a 10% do tamanho da amostra (L), após 5 passadas (N), para diversos valores do coeficiente de distribuição de soluto. Em tal ilustração, observa-se que uma mudança no valor de k_0 resulta em mudanças profundas na eficiência de purificação. Nota-se que, quanto menor o valor desse coeficiente, maior é o efeito de segregação do soluto. Entretanto, o valor do coeficiente k_0 é característico do sistema metálico a ser processado, não sendo possível alterá-lo para elevar a eficiência de purificação. Assim, o aumento do número de passadas representa uma alternativa

para melhorar o efeito de purificação de sistemas cujos valores de k_0 encontram-se próximo da unidade. Essa melhora, pode ser observada na Figura 6, na qual Z é mantido constante e N é igual a 10 passadas.

A Figura 7 apresenta uma situação, na qual a distribuição limite é atingida. Assim, considerando as condições impostas nessa simulação, a purificação obtida nas passadas seguintes à vigésima, não justifica o tempo e a energia consumidos. O efeito do tamanho da zona líquida no perfil final de distribuição de soluto pode ser comparado nas Figuras 8 e 9. Nota-se que a distribuição limite depende diretamente do tamanho de zona considerado. Através dessas ilustrações, percebe-se que um sistema com tamanho de zona líquida maior atinge a distribuição limite com um menor número de passadas.

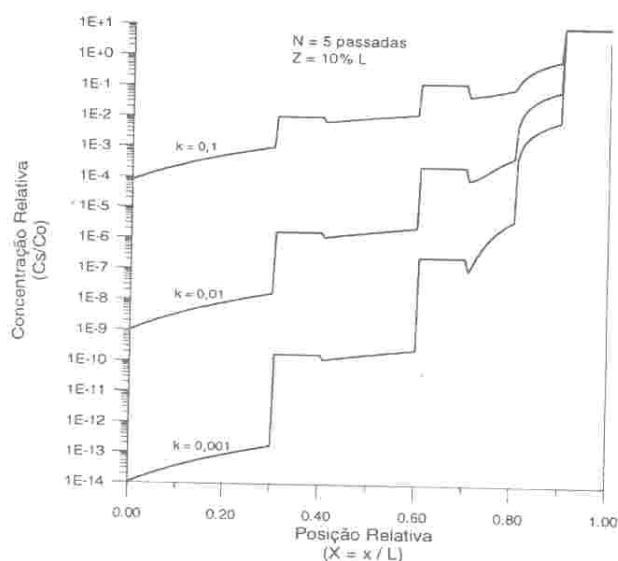


Figura 5 - Perfil teórico de distribuição do soluto

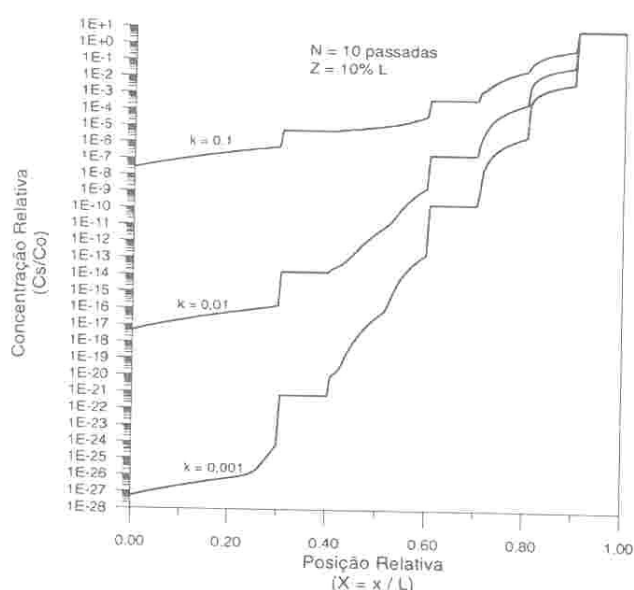


Figura 6 - Perfil teórico de distribuição do soluto

Considerando a Figura 9, a purificação obtida com a repetição do processo, após a décima passada, não justifica

os esforços dispensados. Conclui-se, então, que seria interessante iniciar o processo de purificação com tamanho de zona elevado, o que minimizaria os efeitos de saturação da zona líquida, bem como evitaria, até certo ponto, a transformação eutética, e diminuir-lo gradativamente para se evitar a distribuição limite. Para o caso da aplicação da técnica de fusão zonal convencional, um processo otimizado poderia incluir um sistema automático que reduzisse gradativamente o tamanho de zona, objetivando evitar a distribuição limite, ou ainda, outro sistema que permitisse reduzir a taxa de solidificação, de forma que o crescimento do sólido fosse livre de superesfriamento constitucional.

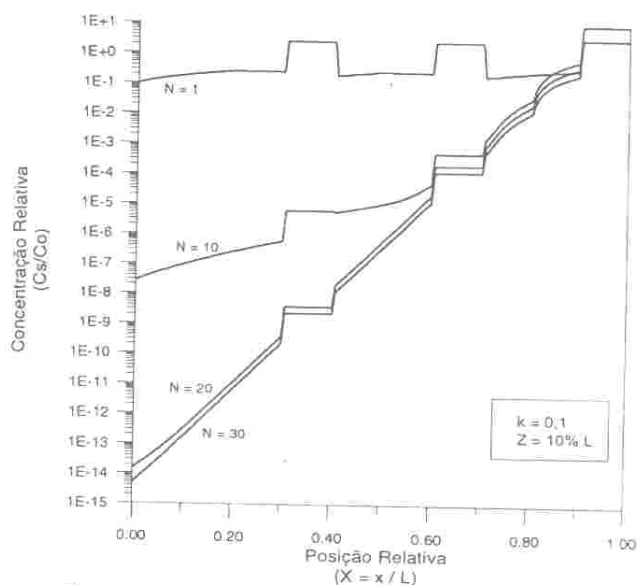


Figura 7 - Perfil teórico de distribuição de soluto

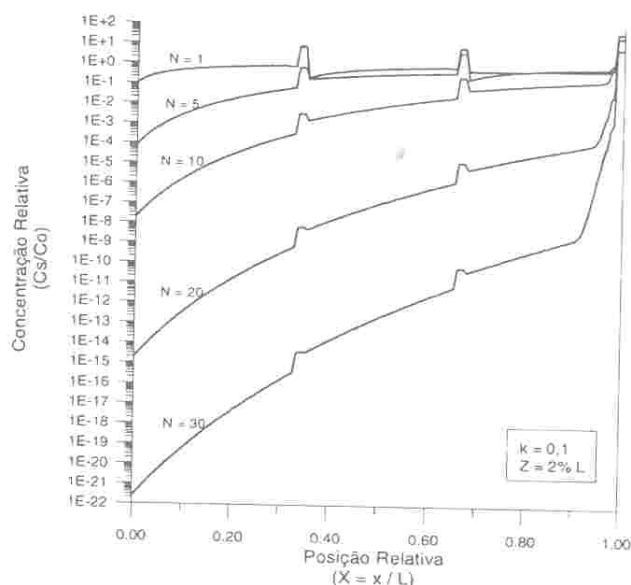


Figura 8 - Perfil teórico de distribuição de soluto

Os primeiros experimentos realizados com a liga Sn-1% Pb (em peso), utilizaram tamanho de zona fundida equivalente a 6% do comprimento útil da barra (L), velocidade de deslocamento de 0,7 cm/h e número de passadas

igual a 5 e 10, respectivamente. A comparação dos resultados de AAS com os previstos pelo modelo, apresentavam uma discrepância grande para esses dois tubos. A região mais pura dessas barras apresentava, em média, uma redução de 20% sobre sua composição inicial. A avaliação desses resultados mostrou que a eficiência do processo foi comprometida por fenômenos não considerados na formulação teórica. Provavelmente, ocorreu um excessivo acúmulo de soluto na zona líquida, o que provocou o superesfriamento constitucional e, também, um aumento no valor de k_s .

Como forma de aumentar a eficiência do processo de purificação, foi processado um conjunto de barras de composição inicial reduzida à metade, ou seja, $C_0=0,5\%$ de Pb em peso. Em tal composição, a degeneração da interface motivada pelo superesfriamento constitucional poderia, teoricamente, ser minimizada. Entretanto, apesar de apresentarem uma melhora, os níveis de purificação continuaram aquém daqueles calculados teoricamente.

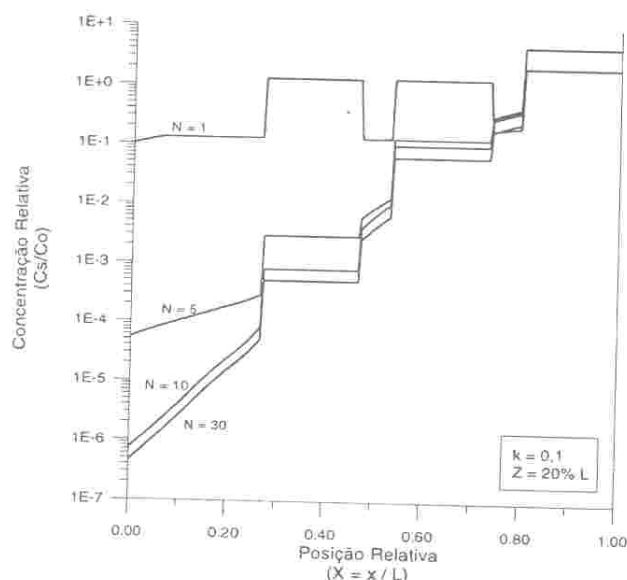


Figura 9 - Perfil teórico de distribuição de soluto

Esses resultados conduziram à hipótese de que o principal fator da queda na eficiência foi o acúmulo excessivo de soluto na zona líquida, principalmente junto à interface de solidificação. Essa hipótese foi comprovada com uma análise microestrutural das amostras, na qual foi observada a formação de estrutura celular, indicando a degeneração interfacial. Considerando que a taxa de solidificação de 0,7 cm/h é baixa, a ocorrência do superesfriamento constitucional deve estar associada com o nível de soluto no líquido junto à interface.

A diferença entre os resultados experimentais das amostras de SnPb e a previsão teórica pode ser explicada. De acordo com HWA YOUNG LEE et al. (1990), a eficiência de um processo de purificação, baseado na transformação líquido/sólido, depende diretamente da difusividade do soluto no líquido, da taxa de deslocamento da zona líquida, do tamanho da zona líquida e do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio. Fundamentando-se em um modelo

teórico de purificação e dados experimentais obtidos junto ao processamento de uma liga de estanho, esses autores sugeriram um método para se estabelecer o valor do coeficiente de distribuição de soluto efetivo a partir de parâmetros de fácil obtenção. O cálculo desse coeficiente é dado pela equação:

$$k_e = Z \cdot \frac{\frac{k_0}{1-k_0}}{\left(-\frac{D_L}{V}\right) \cdot e^{\left(-\frac{vZ}{D_L}\right)} + \left(\frac{k_0}{1-k_0}\right) + \frac{D_L}{V}} \quad (8),$$

na qual: Z representa o tamanho da zona (cm), V, a velocidade de solidificação (cm/s) e D_L , a difusividade do soluto no líquido (cm^2/s).

A aplicação da equação 8 às condições operacionais do presente trabalho resultaram em um valor de $k_e=0,734$. As Figuras 10 e 11 mostram que o emprego desse valor de k_e no modelo numérico leva a uma concordância bastante aceitável com os resultados experimentais.

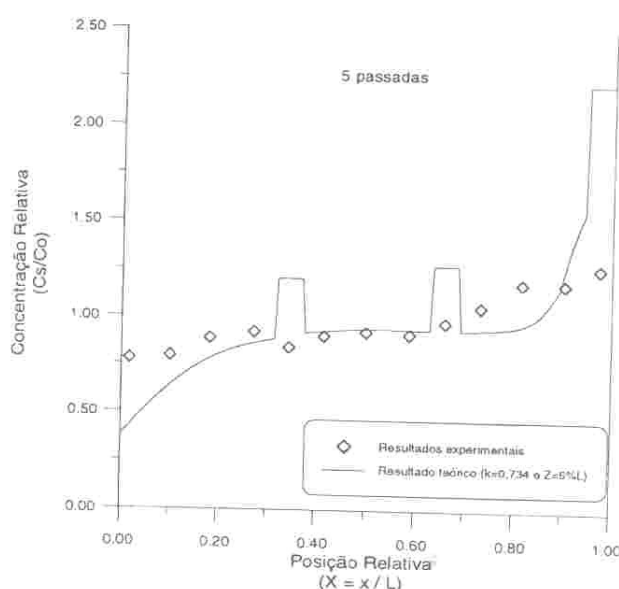


Figura 10 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais (Sn-1% Pb).

Como forma de complementar as medidas de composição efetuadas por AAS, algumas amostras foram submetidas ao teste de microdureza Vickers. A interpretação dos resultados de microdureza está diretamente relacionada com a teoria do movimento de discordâncias. Assim, a presença de átomos estranhos (impurezas) na matriz do solvente gera tensões internas que dificultam o movimento de defeitos, aumentando sua dureza. Os resultados de microdureza apresentados pela Figura 12 indicam que houve uma redistribuição das impurezas contidas no lingote. O fato do primeiro ponto da barra apresentar a maior dureza pode ser explicado como sendo influência de alguma impureza com coeficiente de distribuição, $k_p > 1$, como por exemplo o antimônio, que tenha migrado para a extremidade inicial da amostra.

Finalizando, o fato do processamento das ligas SnPb não ter produzido os resultados esperados está diretamente

associado à composição inicial das ligas estudadas (Sn-1%Pb e Sn-0,5%Pb) e às condições operacionais do processo. Considerando que o coeficiente de distribuição de soluto do sistema SnPb é relativamente baixo, o que causaria um efeito de segregação de soluto relativamente elevado, os níveis de composição inicial aqui empregados causaram um abrupto enriquecimento de soluto nas zonas líquidas e, conseqüentemente, a queda no rendimento do processo.

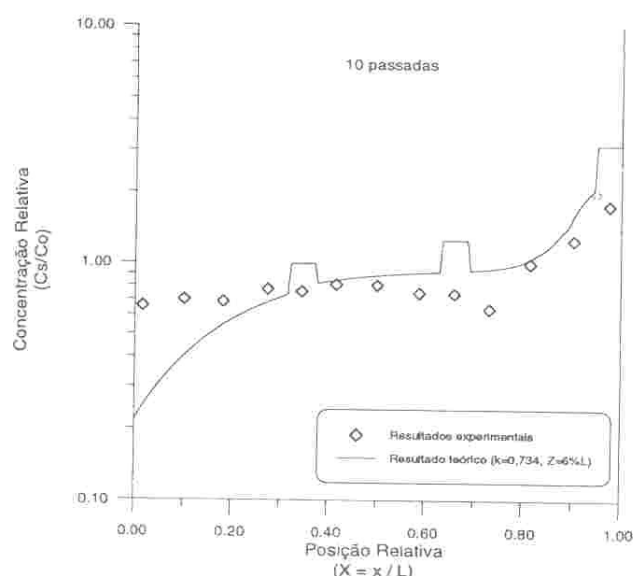


Figura 11 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais (Sn-1% Pb).

Com respeito à purificação de índio, o procedimento de pré-purificação da amostra de In contaminada com As e Ga, conseguiu reduzir o nível das impurezas a um patamar de 150 ppm.

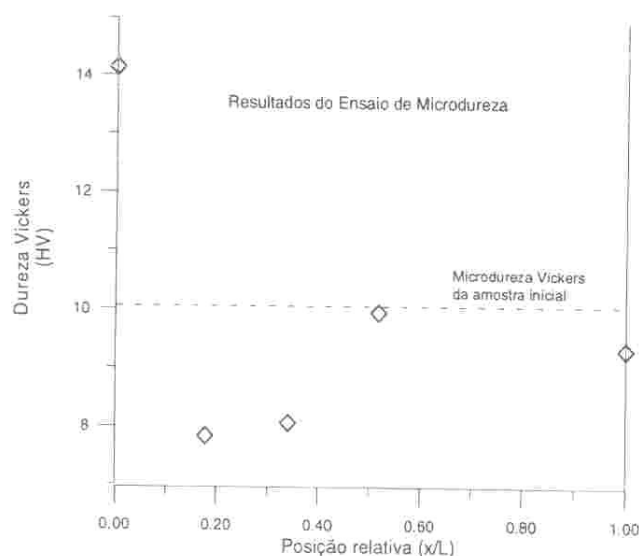


Figura 12 - Resultados do ensaio de microdureza Vickers (Sn-0,5% Pb e N=15 passadas).

A análise do diagrama de fases do sistema In-As permite concluir que o cálculo do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio não é uma tarefa simples. A possível

existência de um ponto de transformação eutética junto à composição In-0,02% As, à temperatura de 155,2 °C, mostra uma solução para tal cálculo. Entretanto, como a solubilidade do As no In é muito baixa, o valor de tal coeficiente é muito baixo, não sendo possível sua quantificação. Por outro lado, no caso do sistema In-Ga pode ser obtido o valor de 0,6 para k_0 .

A Figura 13 apresenta o perfil de concentrações de gálio encontrado na barra de índio processada, obtido por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo acoplado (ICP-AES).

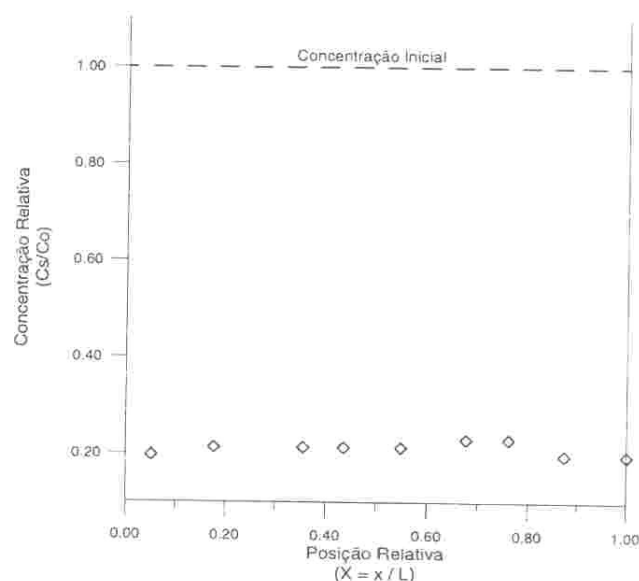


Figura 13 - Concentração de gálio no lingote de índio, com Z=6% L e N=16 passadas.

Esses resultados indicam que a menor concentração atingida, após 16 passadas, foi de 20% da concentração inicial. As concentrações encontradas para o elemento arsênio, em todas as amostras analisadas, estavam abaixo do limite de detecção do equipamento (0,075% em peso no sólido). A concentração da amostra inicial também estava abaixo desse limite. Sendo assim, nenhuma conclusão pode ser feita quanto à purificação da amostra de índio em relação ao arsênio, realizada pelo processo de fusão zonal proposto. Entretanto, os resultados obtidos nesse processamento mostram que a utilização da técnica de fusão zonal na purificação do índio é bastante viável.

6. CONCLUSÕES

O processo proposto mostrou-se bastante viável para ser utilizado na purificação de estanho e índio. Em relação ao armazenamento do material, a selagem à vácuo com atmosfera residual de argônio consistiu em uma opção acertada. Finalmente, a comparação dos resultados experimentais e teóricos mostrou que o grau de purificação é função direta do coeficiente efetivo de distribuição de soluto. O grau de purificação obtido foi bastante inferior ao previsto teoricamente. Ao se investigar a influência dos parâmetros do processo constata-se que a eficiência de purificação de-

pende da velocidade das zonas fundidas, de seu tamanho, da difusividade do soluto no líquido, do tamanho e da composição inicial da amostra.

7. BIBLIOGRAFIA

- BATTLE, T.P. Mathematical Modelling of Solute Segregation in Solidifying Materials. *International Materials Reviews*, v.37, n.6, p.249-270, 1992.
- BURRIS Jr., L., STOCKMAN, C.H., DILLON, I.G. Contribution to Mathematics of Zone Melting. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.203, p. 1017, 1955.
- BURTON, J. A., PRIM, R. C., SLICHTER, W. P. The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. Part I. Theoretical, *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, p.1987, 1953.
- CORIEL, S.R., MCFADDEN, G.B. Morphological Stability. In: ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS (Ed.). *Handbook of Crystal Growth*, v.1, p.785-857, 1993.
- FRIEDRICH, J., BAUMGARTL, J., LEISTER, H.-J., MÜLLER, G. Experimental and Theoretical Analysis of Convection and Segregation in Vertical Bridgman Growth Under High Gravity on a Centrifuge. *Journal of Crystal Growth*, v.167, p.45-63, 1996.
- GONÇALVES, J.L. *Recuperação de Índio a Partir de Ligas Metálicas de InP, InGaAs E InGaAsP*. Faculdade de Engenharia Elétrica da UNICAMP, 1993. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Elétrica).
- HWA YOUNG LEE, JONG KEE OH, DONG HUI LEE. Purification of Tin by Zone Refining With Development of a New Model, *Metallurgical Transactions B*, v.21b, p.455-461. June 1990.
- INDIUM METAL INFORMATION CENTER. 1996. Url: <http://www.indium.com/metalcenter.html>.
- JUNG, T., MÜLLER, G. Effective Segregation Coefficients: A Comparison of Axial Solute Distributions Predicted by Analytical Boundary Layer Models and Numerical Calculations. *Journal of Crystal Growth*, v.165, p.463-70, 1996.
- KADDECHE, S., GARANDET, J.P., BARAT, C., BEN HADID, H., HENRY, D. Interface Curvature and Convection Related Macrosegregation in the Vertical Bridgman Configuration. *Journal of Crystal Growth*, v.158, p.144-52, 1996.
- KURZ, W., FISHER, D.J. *Fundamentals of Solidification*, 3 Ed. Switzerland: TTK Ltd, 1992. 305p.
- MEI, P.R. *Desenvolvimento do Processo de Purificação por Fusão Zonal Horizontal para Metais de Baixo Ponto de Fusão e Sua Aplicação no Estanho*. Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1979. 215p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia dos Materiais).
- PFANN, W.G. *Zone Melting*, 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1966. 310p.
- RODWAY, G.H., HUNT, J.D. Optimizing Zone Refining. *Journal of Crystal Growth*, v.97, p.680-688. 1989.