

PURIFICAÇÃO DE TELÚRIO PELO MÉTODO DE FUSÃO ZONAL

M. A. de Paula, A. Garcia*, C. M. Neto** e F. C. L. Melo***

Divisão de Homologação Militar - IFI-CTA

12231-970-São José dos Campos - SP

*FEM/Unicamp - Campinas-SP

**ITA/CTA - São José dos Campos -SP

***IAE/AMR/CTA - São José dos Campos - SP - (iaceta@eu.ansp.br)

Palavras-chave: purificação zonal, telúrio, fusão zonal.

Resumo

Este trabalho objetiva, essencialmente, analisar de formas teórica e experimental os aspectos relativos a purificação do telúrio, utilizando o método da fusão zonal. Processaram-se amostras de telúrio, partindo de matérias-primas com pureza de 99,95 %, com 9 (nove) passadas de três zonas líquidas simultâneas, de 70mm de largura cada uma, a uma velocidade constante de 5mm/h, em uma barra de 200 mm de comprimento. Para a caracterização do material processado foram feitas análises da composição química do material purificado e que foram comparadas com as do material de partida, juntamente com análises macro e micrográfica e medidas de dureza sob carga reduzida, para verificação do grau de pureza do material. As análises de composição química foram determinadas por espectrometria de absorção atômica de chama e realizados pela CESBRA - Companhia Estanífera Brasileira, localizada em Volta Redonda - RJ.

Abstract

The present work is a theoretical and practical analysis related to the tellurium purification by zone melting. The starting material was 99,95 % purity Te with nine steps of three simultaneous liquid zones each one 70 mm wide with a constant displacing speed of 5mm/h in a 200 mm long rod. Chemical analysis was performed to compare with the starting material. Both macro and micrographic and also hardness testing were conducted to verify the purity of the obtained material. Chemical analysis through flame atomic absorption was carried out at our laboratory and together at CESBRA - Companhia Estanífera Brasileira, Volta Redonda - RJ.

1 - Introdução

O controle da composição de determinados materiais, através de técnicas de solidificação, é uma área de grande interesse tecnológico. Isso tornou-se viável a partir de 1952 com a publicação do primeiro estudo sobre fusão zonal¹, técnica primeiramente aplicada a alguns metais e semicondutores e, posteriormente, estendida a compostos orgânicos e inorgânicos. O método da fusão zonal consiste em passar vagarosamente uma ou mais zonas fundidas através de uma barra de sólido impuro, como mostrado na Figura 1. À medida que essas zonas se deslocam, dão

origem a um transporte progressivo de soluto e acumulação das impurezas nas extremidades finais da barra.

Essa técnica de redistribuição de soluto pode ser aplicada na purificação de materiais, na homogenização da distribuição de soluto, no crescimento de cristais e na fabricação de junções semicondutoras.

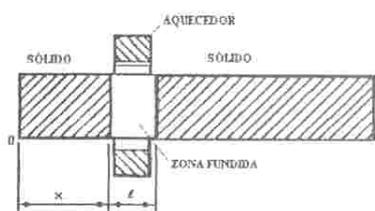


Figura 1 - Diagrama esquemático da técnica de fusão zonal

2 - Segregação de impurezas

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 de solutos (impurezas) e sua acumulação nas extremidades da amostra. Com a fusão localizada do material, a passagem da zona fundida pode ser repetida várias vezes na mesma direção. Ao final dessas operações de varredura das impurezas, a amostra apresenta sua parte inicial purificada (em torno dos 3/4 iniciais), tal como é mostrado na Figura 2. A parte restante, onde as impurezas foram acumuladas, é retirada. No caso específico do telúrio, o refino zonal é uma técnica efetiva para purificação porque os valores de coeficientes de segregação são favoráveis para a maioria das impurezas encontradas, como mostra a Tabela I.



Figura 2 - 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 $k < 1$).

Tabela 1 - Coeficientes ² de distribuição de soluto (k₀)*

| k | Elemento |
|------------------|--------------------|
| 10 ⁻⁵ | Cu, Ag, Au |
| 10 ⁻⁴ | As, Sn, Mg, Al |
| 10 ⁻³ | Bi, Ge, Ca, Ti, Ni |
| 10 ⁻² | Sb, In, I |
| 10 ⁻¹ | Hg, Sc, Cr, Na |
| 2 | Cd |

*k₀ - coeficiente de distribuição do soluto, no equilíbrio.

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

$$C_s = C_o \left[1 - (1 - k) \exp\left(-k \frac{x}{l}\right) \right],$$

onde :

C_s é a composição final;

C_o é a composição inicial;

x é a distância percorrida pela zona líquida; e

l é o tamanho da zona líquida.

3 - Aspectos Teóricos da Redistribuição do Soluto na Solidificação Normal e na Fusão Zonal

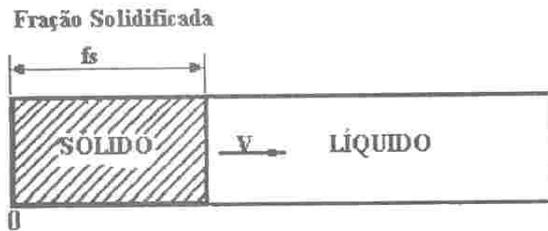
Ao considerar a técnica de fusão zonal, é interessante preliminarmente analisar a redistribuição de soluto após uma solidificação normal ³, onde uma barra sólida constituída por uma liga binária é fundida e, então, solidificada unidirecionalmente como pode ser observado na Figura 3. A alteração em composição do material ao longo da barra dependerá de alguns parâmetros como a velocidade de crescimento do sólido, do gradiente térmico na interface de transformação, do grau de miscibilidade do soluto no líquido e, também, de uma constante característica da liga denominada coeficiente de distribuição de soluto (k), que é expresso como a razão entre as concentrações do soluto no sólido e no líquido.

$$k = \frac{c_s}{c_L}$$

onde:

C_s - concentração do soluto no sólido; e

C_L - concentração do soluto no líquido.



(v) - velocidade de crescimento

Figura 3 - Diagrama esquemático da técnica de solidificação normal.

Para condições de mistura de soluto no líquido, após o processo de solidificação normal, a composição ao longo da amostra é dada pela equação de Scheil:

$$C = kC_o(1 - f_s)^{k-1}$$

C_o = concentração inicial de soluto;

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

x = posição a partir da extremidade; e

L = comprimento da barra.

Analisando essa redistribuição de soluto, nota-se que uma fração significativa da amostra terá uma concentração de soluto menor que a inicial, conforme a Figura 4. Se essa porção de material fosse isolada, a seguir refundida e solidificada unidirecionalmente, o resultado seria um maior grau de pureza e a conseqüente eliminação de soluto. Por outro lado, a cada repetição do processo, a quantidade de material purificado seria cada vez menor.

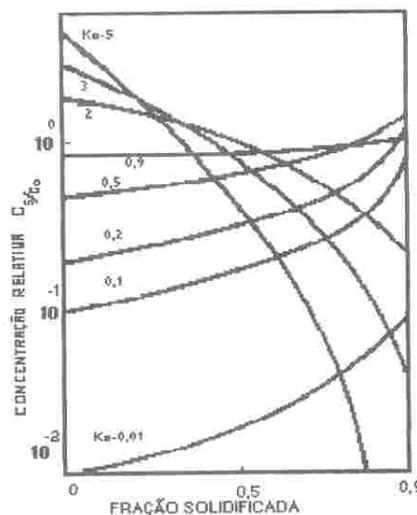


Figura 4 - Curvas de concentração em função da fração solidificada para vários valores de k, no processo de solidificação normal.

Essas dificuldades são contornadas pelo método de fusão zonal, onde o material a ser purificado é fundido localizadamente. Materiais de elevada pureza podem ser

obtidos por esse processo através da passagem de várias zonas líquidas ao longo da amostra.

4 - Desenvolvimento Experimental

4.1 - Pirólise do tubo de quartzo

A pirólise foi realizada à temperatura de 1000°C e vácuo primário da ordem de 100 Pa (10 Torr). A montagem do sistema é apresentada na Figura 5. O carbono utilizado era proveniente do tubo de depósito de acetona (D), acoplado ao sistema de tal modo que, ao fechar-se a válvula conectora do tubo (B) e a bomba de vácuo, a válvula do reservatório de acetona P.A. (Merck) podia ser aberta por alguns segundos, tempo suficiente para a acetona ocupar espaço no cadinho (C), sem inflamar-se devido à ausência de oxigênio. Abrindo-se novamente a válvula conectora bomba-tubo (B), o oxigênio era eliminado e o carbono permanecia aderido às paredes do tubo de quartzo, formando um filme fino e espelhado, que passava por um tratamento térmico no forno de pelo menos 24 horas, à temperatura de 1000 °C. Esse procedimento garantiu a resistência do quartzo a altas temperaturas, evitando o molhamento entre amostra e tubo e diminuindo o risco de explosões por rompimento da ampola, além de melhorar a qualidade superficial do cristal, sem risco de contaminação da carga.

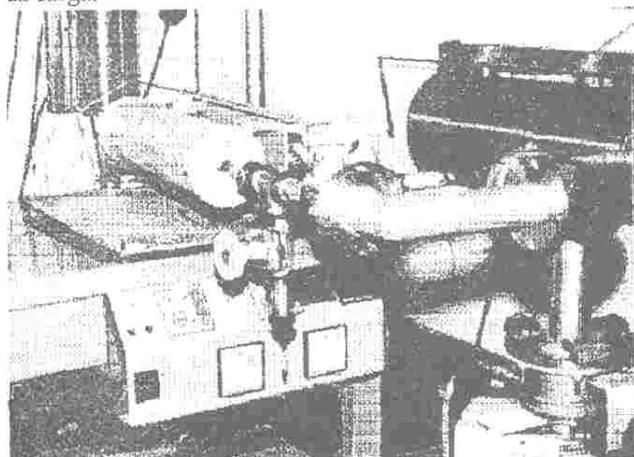


Figura 5 - Sistema utilizado para pirólise do tubo de quartzo.

4.2 - Selagem em Vácuo

A selagem foi realizada utilizando-se uma bomba mecânica e uma difusora. O vácuo na ampola foi da ordem de $2,2 \times 10^{-3}$ Pa (10^{-4} Torr), após o qual a ampola estava pronta para ser introduzida no forno.

4.3 - Equipamento de Fusão Zonal

O equipamento utilizado⁴ para se fazer a fusão zonal, apresentado na Figura 6, compreende três unidades principais: a unidade de aquecimento, a unidade de apoio e de deslocamento dos fornos. Conta, também, com um sistema de multiplicidade de zona líquida e um sistema operacional totalmente automático. O sistema de

multiplicidade de zona líquida é composto de 5 fornos de resistência elétrica, com temperatura máxima em torno de 1100 °C, e oferece flexibilidade de utilizar-se de uma a cinco zonas líquidas, de 20 a 120 mm de comprimento cada uma, numa barra de até 800 mm de comprimento, em um percurso de 160mm. 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.

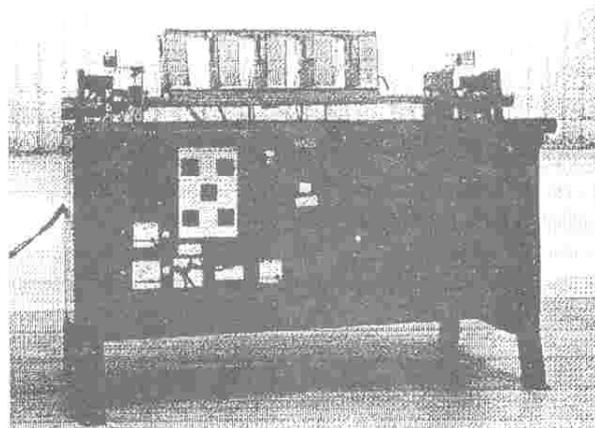


Figura 6 - Forno de fusão zonal

4.4 - Elaboração do telúrio

Para a parte experimental, foi utilizado como material uma barra de telúrio, com pureza de 99,95 %, analisado pela CESBRA - Companhia Estanífera do Brasil, de Volta Redonda - RJ. A barra foi primeiramente submetida a um processo de desoxidação através do fluxo de hidrogênio purificado (H_2) para eliminação da grande quantidade de óxidos presentes no telúrio. Essa barra de telúrio, com comprimento de 200mm, foi encapsulada em um tubo de quartzo de 15mm de diâmetro, após ter feito vácuo de 1×10^{-4} Pa (1×10^{-5} Torr) dentro do tubo. Submeteu-se a barra de telúrio a um conjunto de 9 passadas ($N=9$) de 3 zonas líquidas simultâneas, de 70mm de largura cada uma, a uma velocidade constante de 5mm/h.

4.5 - Caracterização do material purificado

Para a caracterização do telúrio purificado, foram empregadas análise química, análises macro e micrográfica e ensaios de dureza sob carga reduzida, como métodos de controle de pureza. Na análise química obtiveram-se os teores dos elementos Sn, Pb, Bi, Cu, Sb, As, Fe, Ag, Ni, Co, Zn, Cd, e Al por espectrofotometria de absorção atômica por chama em amostras de telúrio, no material de partida e após a fusão zonal. As macro e microestruturas do material foram reveladas sem ataque químico, após ter sido feito um polimento rigoroso com alumina de granulação de 9,0 e 2,0 micra, respectivamente. Para o ensaio de dureza foi utilizado o aparelho "Digital Microhardness Tester" e os resultados foram obtidos na escala Vickers.

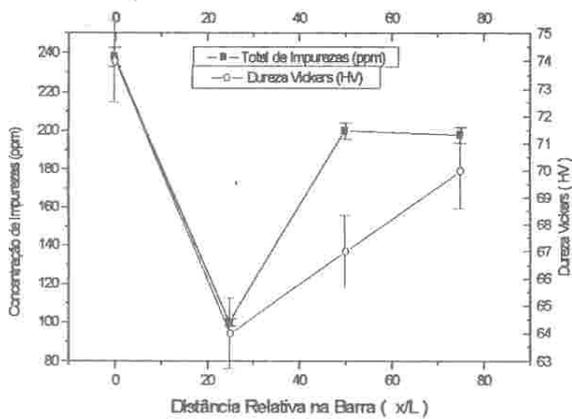


Figura 7 - Dureza Vickers e concentração total de impurezas, ao longo da barra de telúrio, purificado por fusão zonal com 9 passadas.

Tabela II - Pureza do telúrio purificado por fusão zonal com 9 passadas.

| Distância relativa na barra (%) | Total de impurezas (ppm) | Dureza Vickers HV | Pureza (% Pd) |
|---------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------|
| 0 | 238,19 | 74 | 99,976 |
| 25 | 108,29 | 64,2 | 99,989 |
| 50 | 200,02 | 67,3 | 99,979 |
| 75 | 198,95 | 70,01 | 99,980 |
| 100 | 5236,62 | | 99,476 |

Tabela III - Pureza do telúrio purificado por fusão zonal com N = 9 passadas.

| Material | Total de impurezas (ppm) | Pureza |
|---------------------------|--------------------------|--------|
| Composição inicial | 450 | 99,955 |
| Purificado com 3 passadas | 108 | 99,989 |

5 - Resultados e discussões

A concentração total de impurezas, dureza Vickers e o grau de pureza do telúrio comercial, antes e após o processo de purificação por fusão zonal, são apresentados nas Tabelas II e III.

Na da Figura 7, pode-se observar os perfis dos valores acima, ao longo da barra, submetida ao processo de fusão zonal, com 9 passadas.

O procedimento adotado neste trabalho para a purificação do telúrio mostrou que a continuidade do processo de fusão zonal com maior número de passadas poderá ser eficiente para a obtenção de telúrio com alta pureza.

Partindo-se do total de 450 ppm de impurezas chegou-se a 108 ppm (pureza > 99,989). As Figuras 8 a 10 apresentam

a microestrutura do telúrio purificado por fusão zonal, onde se observa a presença de uma 2ª fase na superfície do telúrio. Na Figura 10b, além da 2ª fase, mostram-se impressões de microdureza dentro e fora da microestrutura formada, x e y, respectivamente. Resultados experimentais mostraram que os valores obtidos em "x" e "y" foram, respectivamente, 240 e 65 HV. Análise qualitativa feita por EDS (Energy Dispersive Spectrometry), no interior da microestrutura formada indicam a presença de carbono (Figura 11) sugerindo a formação de carbonetos de telúrio, o que explica a diferença nos valores de microdureza.

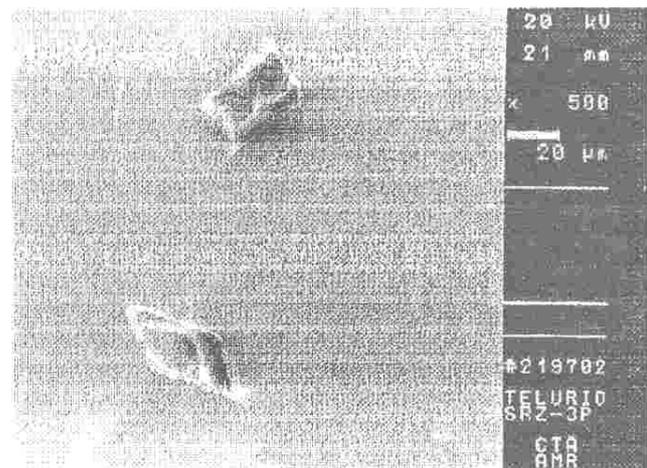


Figura 8 - Microestrutura de uma seção transversal da barra de telúrio obtida no MEV. Área na região central da amostra.

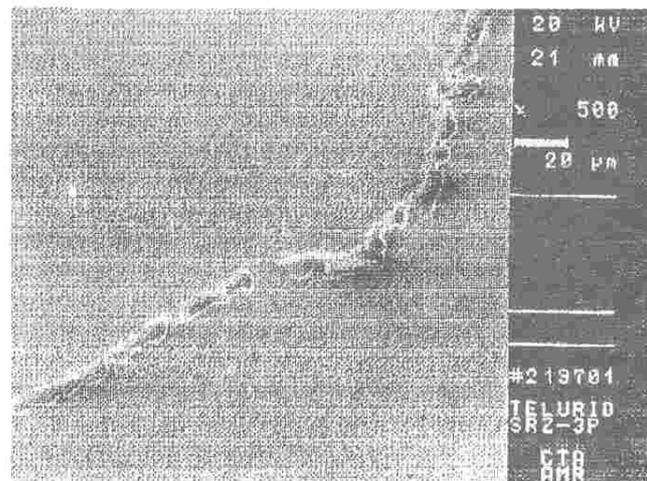


Figura 9 - Microestrutura de uma seção transversal da barra de telúrio obtida no MEV. Área próxima à superfície da amostra.

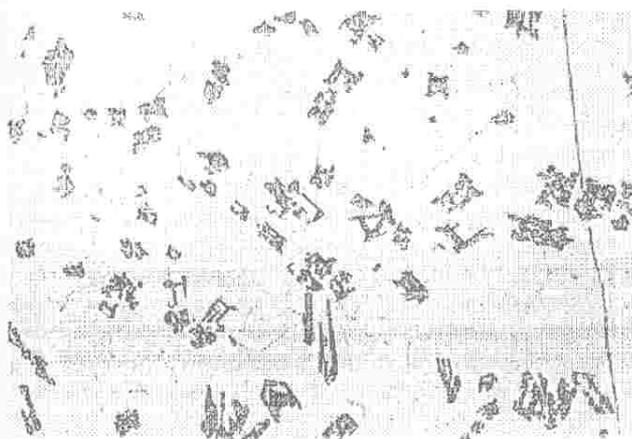


Figura 10a - Microestrutura da barra de telúrio, purificado por fusão zonal com 9 passadas. Amostra retirada da extremidade final da barra. Aumento: 50 x.

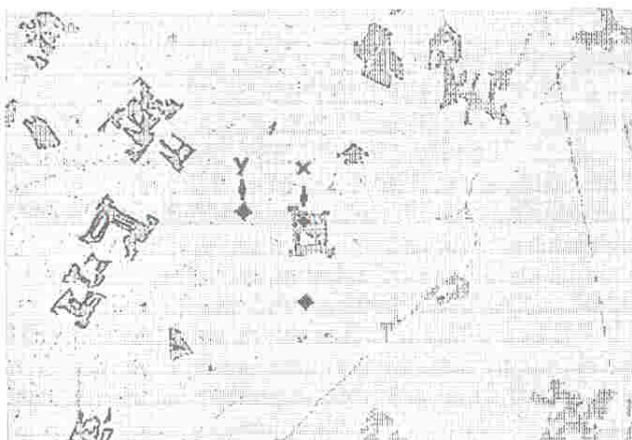


Figura 10b - Microestrutura da barra de telúrio purificado por fusão zonal (N=9), com impressão de microdureza. Seção transversal. Aumento 100 x.

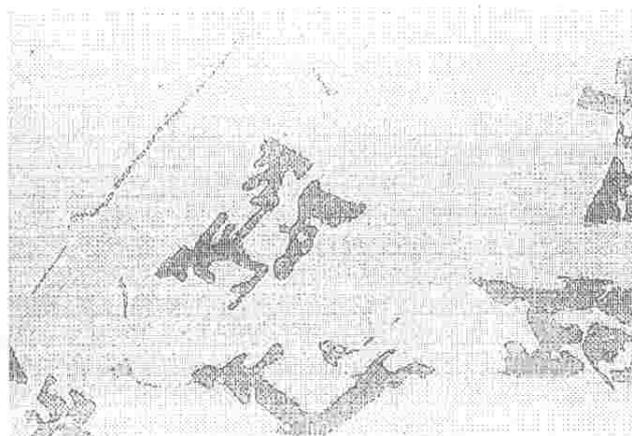


Figura 10c - Microestrutura da barra de telúrio purificado por fusão zonal (N=9). Seção transversal. Aumento 200 x.

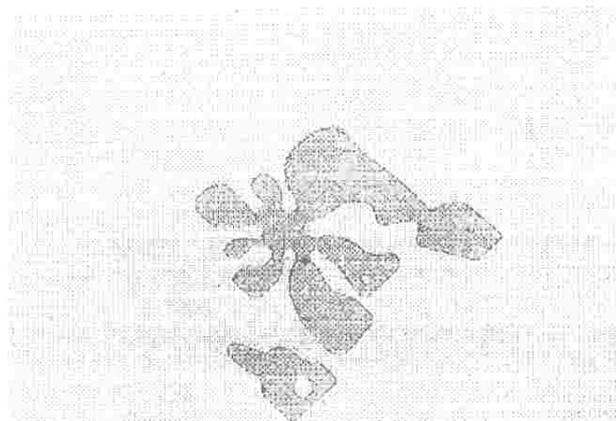


Figura 10d - Microestrutura da barra de telúrio purificado por fusão zonal (N=9). Seção transversal. Aumento 500 x.

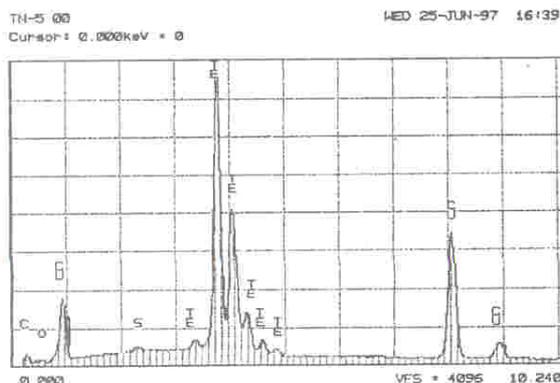


Figura 11 - Análise qualitativa pontual feita por EDS na estrutura desenvolvida nas amostras de telúrio.

6 - Conclusão

O procedimento adotado neste trabalho para a purificação do telúrio, que teve como primeira etapa a pré-purificação através do fluxo de hidrogênio purificado e como segunda a fusão zonal, mostrou ser eficiente na obtenção de materiais de alta pureza. Partindo-se do telúrio comercial, com o total de 450 ppm de impurezas chegou-se ao telúrio até 108 ppm (pureza > 99,989 %).

7 - Agradecimentos

Os autores agradecem à Companhia Estanífera Brasileira - CESBRA pela realização dos ensaios de espectrometria de absorção atômica de chama.

8 - Bibliografia

- 1 - Pfann, W.G. - Journal of Metals, V. 4, p. 747, (1952).
- 2 - Willardson, R. K. & Beer, A.C., Semiconductors and Semimetals, New York; Academic Press, Vol. 18, p. 34-38, 1981.
- 3 - Pfann, W.G. - Zone melting, 2ª ed., Nova York; John Willey: 1966.
- 4 - Da Silva, M.J. - Otimização do Processo de Purificação de Materiais por fusão zonal. Tese de mestrado, Unicamp, Campinas, 1991.