

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS
MATERIAIS - PPGEMM

Obtenção de cobre isento de oxigênio e de alta condutibilidade
por desoxidação do cobre tenaz com carvão vegetal e grafite

por

CLOVIS PICORAL

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da
Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

PORTO ALEGRE

1 9 8 7

Obtenção de cobre isento de oxigênio e de alta condutibilidade por desoxidação do cobre tenaz com carvão vegetal e grafite.

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos do Título de

Mestre em Engenharia

Metalurgia de Transformação

por

Clovis Picoral, Engenheiro Metalúrgico

1987

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Metalurgia de Transformação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Arno Müller
Doutor em Engenharia
Escola de Engenharia da UFRGS

Banca Examinadora:

Paulo Fernando Papaleo Fichtner, Dr. C.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Ildon Guilherme Borchardt, Dr. C.
Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Brasil

Antonio Cesar Faria Vilela, Dr. Eng.
Universidade Técnica de Aachen, RFA

Arno Müller, Dr. Eng.
Universidade de Rosário, Argentina

Coordenador do PPGEMM:

Ivan Guerra Machado, Ph. D.
Cranfield Institute of Technology, Inglaterra

RESUMO

A eliminação do elemento oxigênio do cobre tenaz⁽⁶⁾ foi estudada teoricamente, com os recursos da termodinâmica, a partir do que foi selecionado, para estudo experimental, o método de desoxidação com carvão vegetal e grafite por ser o método que apresenta um teor final apropriado para obtenção de cobre de alta condutibilidade isento de oxigênio, adequado para fins eletrônicos⁽⁴⁾, mediante utilização de equipamentos mais econômicos e simples por não exigir condições operacionais extremas, nomeadamente temperatura e pressão. Ficou evidente que a cinética da reação química principal é satisfatória, sendo atingido o resultado final desejado rapidamente, desde que a solução metal-óxido não seja exposta, em nenhum momento, a uma atmosfera contendo oxigênio, ainda que a baixas pressões parciais.

Neste método a temperatura na qual se realizam as reações de desoxidação é importante somente enquanto potencializa a cinética da reação, tendo importância discreta quanto ao resultado final.

A ênfase principal do trabalho é sobre a reação de desoxidação e, por esta razão, não foi exigida matéria prima de

alta pureza, tais como cátodos selecionados por análise espectrométrica completa prévia.

Por isto admite-se um certo prejuízo no valor final da condutibilidade elétrica obtida.

ABSTRACT

The removal of oxygen from tough pitch copper⁽⁶⁾ was studied theoretically with a Thermodynamic approach, through which an experimental method was selected, based on deoxidation by means of charcoal and graphite, due to a proper resulting oxygen content compatible with the specifications for oxygen free high conductivity copper for electronic purposes⁽⁴⁾, with the assembly of simple and economical equipment not requiring extreme operational conditions, namely temperature and pressure. It became evident that the kinetics of the main reaction is satisfactory, and the final state was attained quickly, provided that the metal-oxide be not exposed, at no moment, to an oxygen bearing atmosphere, even at very low partial pressure of this element.

In this method, deoxidation temperature reactions are important up to the extent to which they promote kinetics acceleration, being of minor importance on the final state of equilibrium.

The main emphasis of this work is upon the deoxidation reaction and, for this reason high purity starting metal was not demanded, such as selected cathodes by full spectromet-

ric analysis.

It is therefore and thereby expected some harmful effects of these elements on the final electrical conductivity attained.

A G R A D E C I M E N T O S

Aos colegas e amigos VALDIR MROCOSKI (ELUMA), AMÉRICO PATUSCO (TERMOMECANICA), LEVI MATZENBACHER (PIRELLI), MAURO SCHAAN (ICOTRON), JOSÉ DILMAR RIBEIRO (PPGEMM), JOSÉ L. C. MARRONI (CIEN TEC), CARLOS A. M. VIEIRA LIMA E LAERTE N. DA CONCEIÇÃO (CARAIBA), bem como ao Prof. ARNO MÜLLER, Orientador, meus agradecimentos pelas sugestões, incentivo e generosa colaboração em etapas diversas deste trabalho, sem os quais não poderia ter sido executado.

INDICE

RESUMO	4
ABSTRACT	6
INTRODUÇÃO	13
1 - O COBRE DE ALTA CONDUTIVIDADE ISENTO DE OXIGÊNIO - PROPRIEDADES GERAIS E APLICAÇÕES	15
1.1 - DEFINIÇÕES E NORMAS	15
1.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DO CO- BRE DE ALTA CONDUTIBILIDADE LIVRE DE OXIGÊNIO	19
1.2.1 - A condutibilidade Elétrica	19
1.2.2 - Propriedade Mecânicas	23
1.2.3 - Outras Propriedades Físico-Químicos	23
1.3 - PRODUÇÃO E USOS	26
1.4 - ESCOLHA DO MÉTODO METALÚRGICO	28
2 - TERMODINÂMICA DA DESOXIDAÇÃO RESIDUAL DO COBRE	30
2.1 - COMENTÁRIOS GERAIS	30
2.2 - FUSÃO NO VÁCUO	31
2.3 - FUSÃO COM DESOXIDAÇÃO	36
2.4 - ANÁLISE DO ERRO TEÓRICO	43
2.5 - ANÁLISE COMPARATIVA	46
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
3.1 - EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	48
3.1.1 - Matérias Primas	48
3.1.1.1 - Cobre Oxidado	48
3.1.1.2 - Carvão Vegetal	51
3.1.1.3 - Atmosfera Inerte	51
3.1.1.4 - Cadinho	52
3.1.1.5 - Equipamento de Fusão e Arranjo Geral	53

3.1.1.6 - Câmara de Atmosfera Controlada	57
3.1.1.7 - Reatores	60
3.1.1.8 - Fusão sob Vácuo	64
3.1.1.9 - Instrumentos e Ferramentas Acessórios	65
3.2 - SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL	71
3.2.1 - Descrição Geral	71
3.3 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	72
3.3.1 - Primeira Fundição	72
3.3.1.1 - Inspeção Visual	72
3.3.1.2 - Macrografia	73
3.3.1.3 - Micrografias	74
3.3.1.4 - Análise Química	77
3.3.2 - Segunda Fundição	77
3.3.2.1 - Inspeção Visual	77
3.3.2.2 - Macrografia	77
3.3.2.3 - Micrografia	77
3.3.2.4 - Análise Química	78
3.3.3 - Terceira Fundição	81
3.3.3.1 - Inspeção Visual	81
3.3.3.2 - Macrografia	82
3.3.3.3 - Micrografia	83
3.3.3.4 - Análise Química	86
3.3.4 - Quarta Fundição	86
3.3.4.1 - Inspeção Visual	86
3.3.4.2 - Macrografia	86
3.3.4.3 - Micrografia	86
3.3.4.4 - Análise Química	86
3.3.5 - Quinta Fundição	87
3.3.5.1 - Inspeção Visual	87

3.3.5.2 - Micrografia	90
3.3.5.3 - Análise Química	90
3.3.6 - Sexta Fundição	91
3.3.6.1 - Inspeção Visual	91
3.3.6.2 - Micrografia	91
3.3.6.3 - Análise Química	91
3.3.7 - Sétima Fundição	92
3.3.7.1 - Inspeção Visual	92
3.3.7.2 - Micrografia	92
3.3.7.3 - Análise Química	93
3.3.8 - Ensaio Especial	93
3.3.8.1 - Lingote E	93
4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	96
4.1 - FUNDIÇÕES Nº 1, 2, 3 e 4	96
4.1.1 - Qualidade Física dos Lingotes	96
4.1.2 - Composição Química: O Teor de Oxigênio	97
4.2 - FUNDIÇÕES Nº 5 e 6	98
4.2.1 - Qualidade Física dos Lingotes	98
4.2.2 - Composição Química: O Teor de Oxigênio	99
4.2.3 - Estrutura Metalográfica	100
4.2.4 - Condutibilidade Elétrica	101
4.3 - FUNDIÇÃO Nº 7	102
4.3.1 - Qualidade Física dos Lingotes e Teor de Oxigênio..	102
4.3.2 - Estrutura Metalográfica	103
5 - CONCLUSÕES	104
6 - SUGESTÕES	106
7 - APÊNDICE	108

8 - BIBLIOGRAFIA	116
9 - ÍNDICE DE FIGURAS	118

INTRODUÇÃO

O metal cobre está vinculado à história da humanidade ao menos há uns 6.000 anos.

A ocorrência de metal nativo e a facilidade com que se pode obter bronze pela redução conjunta, em cadinho, de minérios de cobre e estanho com carvão vegetal, garantiram aos antigos um importante material de construção.

O surgimento do dínamo elétrico, que permitiu a obtenção de grande quantidade de energia elétrica e o desenvolvimento simultâneo da eletroquímica permitiram produzir cobre de grande pureza, independentemente da origem geográfica do minério, em quantidades comerciais, e com qualidade consistente.

Esta produção em grande escala permitiu também explorar a excepcional condutibilidade elétrica do cobre, somente superada pela da prata que, naturalmente escassa, só pode ser utilizada em casos muito particulares. Os cátodos do processo eletrolítico de refino do cobre são naturalmente isentos de oxigênio e contêm teores muito baixos dos demais contaminantes, mas são inadequados para a conformação mecânica para a produção de semi-acabados do tipo barras, perfis e chapas. Observa-se, ao refundir o cobre eletrolítico para vertê-lo em moldes ade-

quados (ou lingoteiras) a esta conformação mecânica, a grande afinidade deste metal pelo oxigênio que é imediatamente absorvido da atmosfera.

Pequenas quantidades deste elemento, da ordem de 0,03% a 0,05% já alteram profundamente as características do metal puro.

Assim, se os demais elementos usualmente contaminantes de uma jazida mineral de cobre, nomeadamente e principalmente Pb, Se, Te, S, P, Mo, Fe, Bi, Sn, Mn, As, Sb, Zn, Ag, Pt e Au, podem ser retirados definitivamente do cobre até um limite em que não mais influem significativamente em suas propriedades, o oxigênio voltará a contaminá-lo toda vez que a temperatura for elevada criando condições pela sua difusão mais ou menos rápida na massa do metal, tanto mais rápida quanto mais alta a temperatura.

Com esta situação conflitante procura-se sempre a utilização de um método para proteger o metal desta contaminação e mesmo eliminar o oxigênio que possa fazer-se presente acidentalmente, por oxidação e contaminação dos cátodos durante transporte e armazenamento ou durante a fusão.

Tal foi o objetivo deste trabalho: um método de fundir cobre mantendo o metal livre do óxido até a solidificação e resfriamento da peça, quer seja esta um produto acabado ou um lingote.

1 O COBRE DE ALTA CONDUTIVIDADE ISENTO DE OXIGÊNIO

PROPRIEDADES GERAIS E APLICAÇÕES

1.1 DEFINIÇÕES E NORMAS

A norma brasileira pertinente⁽⁶⁾ define, prioritariamente o "cobre refinado" como sendo todo o metal que contenha no mínimo 99,85% em massa de cobre, ou no mínimo 97,5% em massa de cobre e teores em massa iguais ou inferiores a:

Elemento	Teor Máximo (%)
Ag	0,25
As	0,50
Cd	1,30
Cr	1,40
Mg	0,80
Pb	1,50
S	0,70
Sn	0,80
Te	0,80
Zn	1,00
Zr	0,30
Outros (cada)	0,30

Define também o "cobre isento de oxigênio" como sendo aquele processado de tal maneira a não conter tanto óxido cuproso quanto resíduo de desoxidação.

Finalmente é definido o "cobre de alta condutibilidade elétrica" como sendo aquele cuja resistividade elétrica, no estado recozido, seja igual ou inferior a $0,017241 \text{ ohm} \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ medida a 20°C .

Este valor corresponde à condutividade a 100% IACS (INTERNATIONAL ANNEALED COPPER STANDARD) e significa que um fio que tenha 1,0 m de comprimento e que pesa 1,0 g tem uma resistência de $0,15328 \Omega$, à temperatura de 20°C . Daí ser também expresso por $0,15328 \text{ ohm} \cdot \text{g}/\text{m}^2$.

As normas estrangeiras ^{(4) (5)} utilizam definições similares, referindo-se também ao metal "isento de oxigênio" e ao de "alta condutibilidade elétrica".

Todavia quando é exigido o metal com características físicas e químicas que excedem as duas definições anteriores, um novo tipo é caracterizado; o cobre "isento de oxigênio e de alta condutibilidade".

Normalmente destinado a fins eletrônicos o cobre nestas condições atinge condutibilidades superiores a 101% IACS, adquirindo novas propriedades.

Quando produzido pelo "processo SCOMET" ⁽¹²⁾ toma o nome (patenteado) de "cobre OFHC", do inglês "oxygen free high conductivity".

Nestas normas os teores dos elementos residuais são permitidos, de maneira geral, de 1,0 até 10,0 ppm (0,0001 até 0,0010%) enquanto que o oxigênio é tolerado até 10 ppm para aplicações diversas e até 5 ppm para fins eletrônicos, sendo que neste caso a resistibilidade é limitada a $0,15176 \Omega \text{ gm}^{-2}$.

A Figura 2 apresenta a composição química destes materiais de acordo com as normas ASTM.

Quanto à estrutura metalúrgica o cobre de alta condutibilidade isento de oxigênio caracteriza-se, quando recozido a 650°C após intenso grau de deformação e frio, por grãos grandes, poligonais, sendo comum a macla.

A Figura 1, tomada de um componente de diodo retificador de corrente, importado, apresenta esta estrutura típica.



Figura 1 - Estrutura Metalográfica
Cobre de alta condutibilidade e isento
de oxigênio.
Material deformado a frio e recozido.
Ataque: Dicromato de potássio (100x)

TOLERÂNCIA PARA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO COBRE ISENTO DE OXIGÊNIO DE ALTA CONDUTIBILIDADE (Referências 4 e 5)		
Elemento Químico (Símbolo)	Teor (ppm)	
	Grau 1 (0,15176 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	Grau 2 (0,15328 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
Cu (mínimo)	99,99 (a)	-
Cu + Ag (mínimo)		99,95
Cd (máximo)	1	-
P (máximo)	3	-
S (máximo)	18	-
Zn (máximo)	1	-
Hg (máximo)	1	-
Pb (máximo)	10	-
Se (máximo)	10	-
Te (máximo)	10	-
Bi (máximo)	10	-
O (máximo)	10	-
As	Total destes elementos: 40 (máximo)	-
Sb		-
Bi		-
Se		-
Te		-
Sn		-
Mn		-

(a) Valor para o Cu é determinado pela diferença entre 100% e a soma dos demais elementos indicados.

Figura 2 (Referências 4 e 5)

1.2 PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DO COBRE DE ALTA CONDUTIBILIDADE LIVRE DE OXIGÊNIO

1.2.1 A Condutibilidade Elétrica

Todas as impurezas prejudicam a condutibilidade elétrica do cobre, tanto mais quanto mais formarem solução sólida. O refino eletrolítico, normalmente, mantém estas impurezas em um máximo individual de 20 ppm, sendo estas ocorrências geralmente devidas a oclusões mecânicas quer do eletrólito quer das lamelas anódicas, sendo o seu total inferior a 100 ppm, enquanto que o oxigênio estará virtualmente ausente.

Todavia a fusão dos cátodos nos métodos convencionais, ao ar, embora mantenha inalterado estes teores provocará a absorção desse elemento e, neste momento as impurezas se distribuirão em duas categorias:

a) aquelas que se oxidam precipitando-se na forma de inclusões sólidas de óxido, particularmente o Fe, Sn e Pb, perdendo assim sua interferência maior na rede cristalina do cobre e oferecendo resistência mais discreta à passagem de corrente, e,

b) aquelas que permanecem em solução sólida afetando gravemente a condutibilidade elétrica, tais como o Se, Te e S, que podem ainda ser potencializados por resfriamento rápido por serem mais solúveis a temperatura mais alta.

A extensão da influência das impurezas no metal com e sem oxigênio é ilustrada nas figuras 3 e 4. Note-se que os efeitos destas se somam aritmeticamente na formação do efeito total.

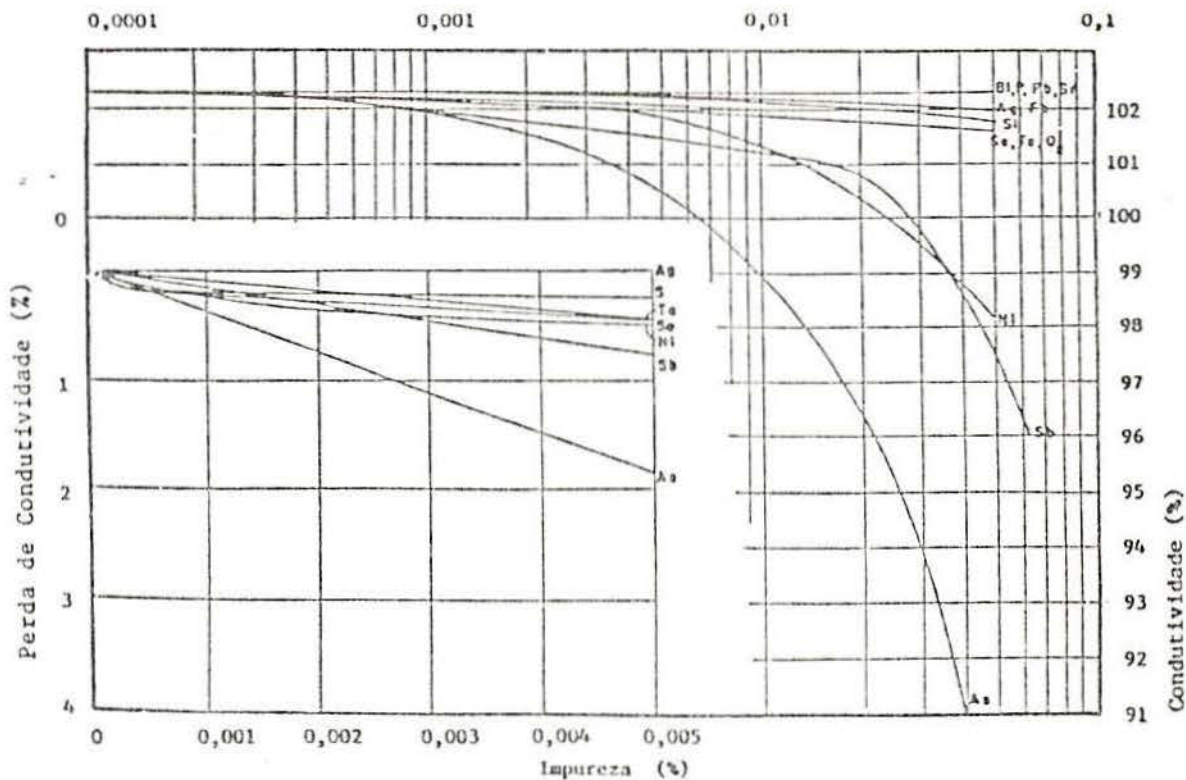


Figura 3 (Referência 8) Decréscimo de Condutividade do cobre tenaz com as impurezas.

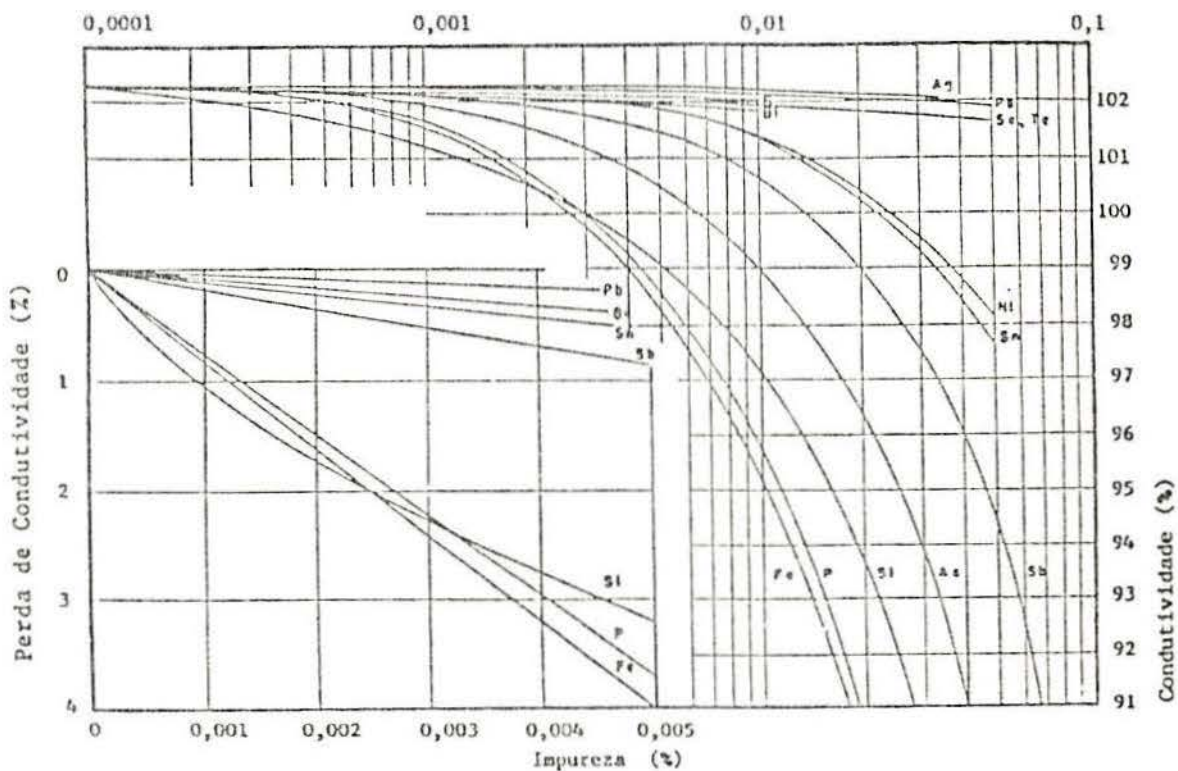


Figura 4 (Referência 8) Decréscimo de Condutividade do cobre isento de oxigênio com as impurezas

KUNZLER⁽¹³⁾ relata uma técnica utilizada no crescimento de cristais singulares de cobre de alta pureza, onde é permitida a presença de pequena quantidade de oxigênio na atmosfera de proteção o que resultou na oxidação dos traços de impurezas, tais como o ferro, na superfície do metal líquido, impedindo-as de contaminar por solução sólida e assim diminuir a resistividade elétrica (Note-se que neste processo há rejeição de partículas por parte do cristal em crescimento).

Com esta técnica se conseguiu aumentar a "razão entre resistências" de:

$$\frac{R_{298 \text{ K}}}{R_{4,2 \text{ K}}} = 1.000 \text{ a } 2.000$$

para:

$$\frac{R_{298 \text{ K}}}{R_{4,2 \text{ K}}} = 4.000 \text{ a } 10.000$$

O próprio oxigênio atuará de ambos os modos.

Observando o diagrama de fases Cu-O, conforme a figura 5, pode-se observar que até aos pontos de solubilidade máxima (de 0,0017% a 600°C até 0,0080% a 1065°C) atuará predominantemente em solução sólida, após o que como "inclusões" de Cu₂O segregados ao contorno do grão.

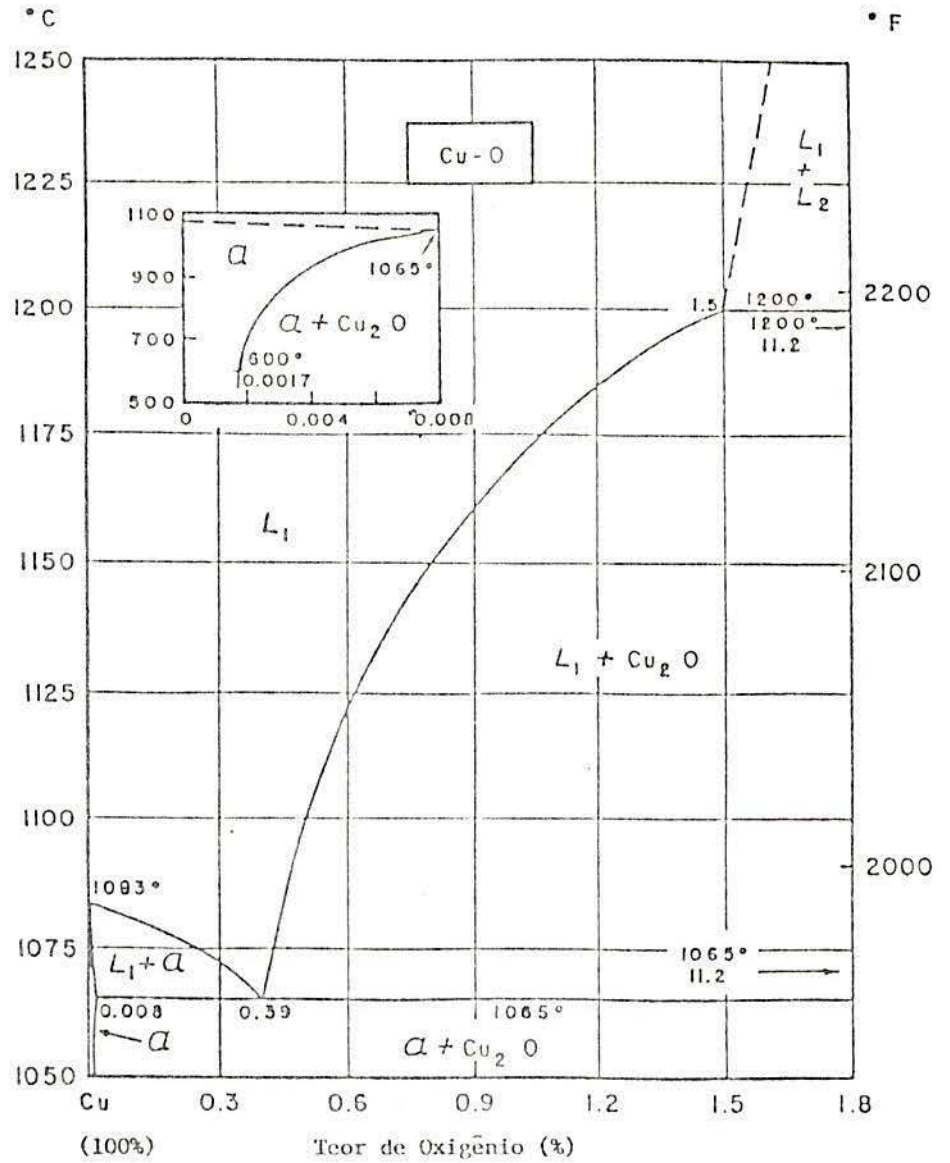


Figura .5 (Referência 8) Diagrama de Fases Cu-O

Embora a exatidão destes valores possa ser discutida, devido à presença das outras impurezas, sabe-se que a cada 0,01% de oxigênio haverá uma queda de 0,136% na condutividade devido à formação do precipitado de Cu.

Quanto ao P, normalmente eliminado na fase do refino do cobre, produz severa queda na resistividade por solução sólida. BUTTS⁽⁸⁾ cita a queda de 0,73% IACS por cada 0,001%

deste elemento. Para a produção de cobres desoxidados é adicionado fósforo até um excesso residual de 0,015% a 0,035% com o que a condutividade do metal cai até 80% a 90% IACS. Obviamente o objetivo de obter cobre de alta condutividade é antagônico à presença do fósforo.

1.2.2 Propriedades Mecânicas

Não são pronunciadas as diferenças das propriedades mecânicas deste material em relação ao cobre tenaz, exceto quanto à plasticidade (a frio).

Esta pode ser detectada num ensaio de tração convencional: BUTTS⁽⁸⁾ cita para o tenaz 58,5% (duro) a 71,4% (recozido) e para o isento de oxigênio 86,4% (duro) e 92,1% (recozido).

A consequência é a possibilidade de grandes reduções de seção na laminação a frio de até 90%⁽¹⁵⁾, além de permitir extrusão e estampagem profunda a frio bem superiores ao tenaz.

1.2.3 Outras Propriedades Físico-Químicos

Duas outras propriedades distinguem este material do cobre tenaz: completa inércia química quando aquecido em atmosferas ricas em hidrogênio e perfeito caldeamento com vidro.

Quanto ao hidrogênio, este elemento substitue o oxigênio na rede cristalina, isto é: às maiores concentrações de oxigênio correspondem menores teores de hidrogênio, e vice-versa, numa relação assintótica, conforme se mostra nas figuras 6 e 7.

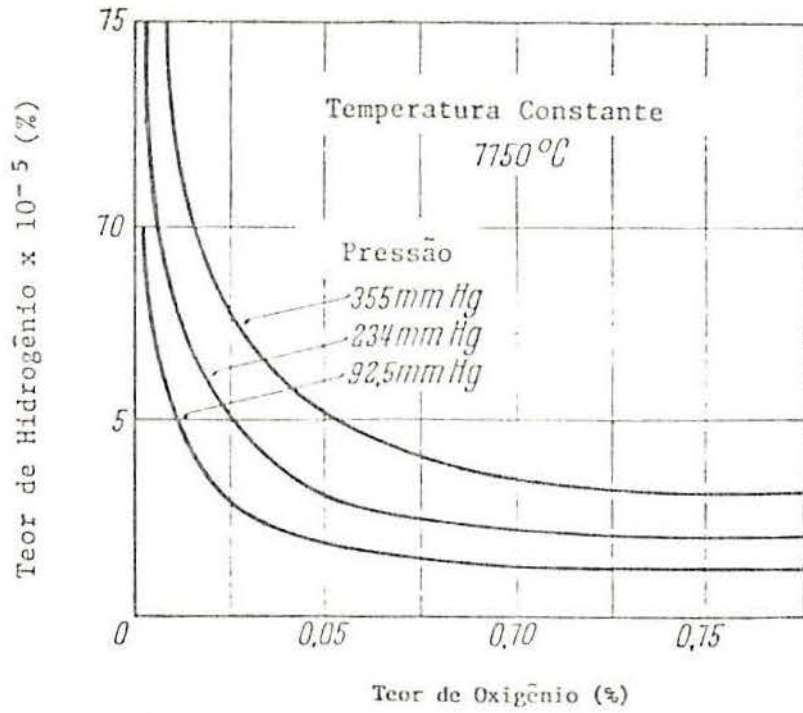


Figura 6 (Referência 7) Solubilidade do Hidrogênio no cobre em função do teor de oxigênio à Temperatura constante

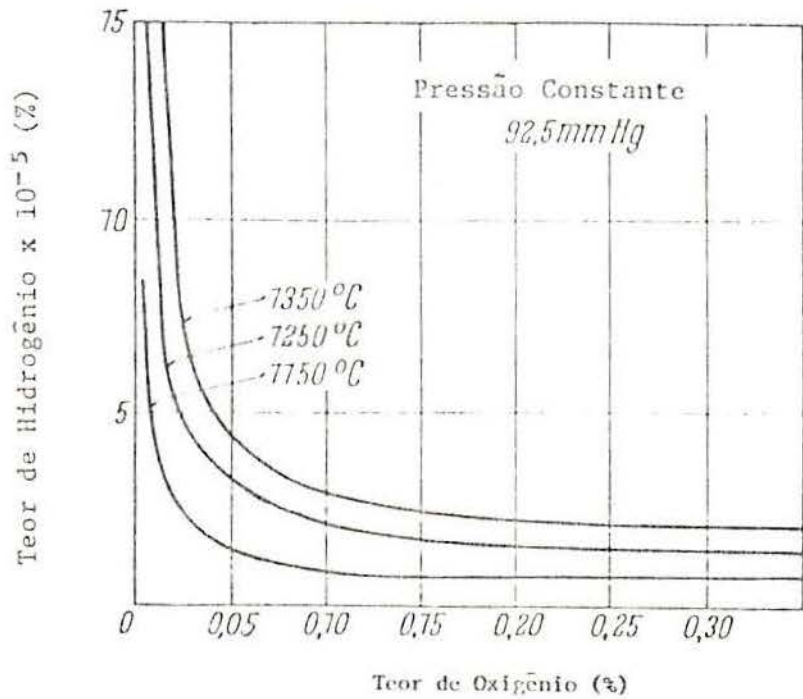


Figura 7 (Referência 7) Solubilidade do Hidrogênio no cobre em função do teor de oxigênio à Pressão constante.

Sendo que a quantidade do gás dissolvido, conforme o gráfico 4A, obedece a lei de SIEVERT^{(7) (9)}:

$$M_T = K \sqrt{P_{H_2}}$$

onde: M_T = massa de Hidrogênio dissolvido no metal, a dada temperatura;

P_{H_2} = pressão parcial do Hidrogênio sobre o metal, a dada temperatura;

K = constante a dada temperatura.

De particular importância será pois, no caso dos cobres isentos de oxigênio, a prevenção do acesso do gás ao metal líquido, especialmente se for considerada a brusca variação da solubilidade no ponto de solidificação, conforme mostra a Figura 8.

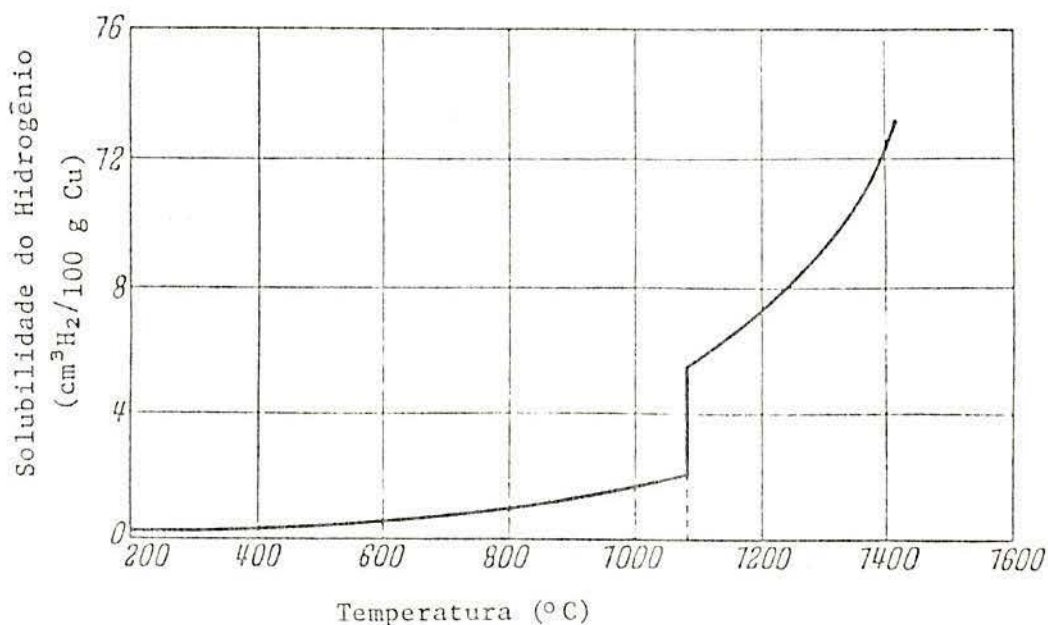
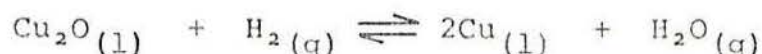


Figura 8 (Referência 7) Solubilidade do Hidrogênio no cobre puro em função da temperatura.

São evidentes os prejuízos à peça sendo solidificada se houver evolução do gás.

Já nas peças que contenham oxigênio acima do ponto de máxima solubilidade, precipitado como Cu_2O no contorno de grão portanto, haverá colapso mecânico com a reação do hidrogênio que se difunde e o Cu_2O :



e a conseqüente fragilização da massa metálica.

Não contendo oxigênio, torna-se evidente a inércia do cobre (puro) quando aquecido em atmosfera contendo aquele gás.

Finalmente o cobre isento de oxigênio apresenta uma notável capacidade de caldear (a quente) perfeitamente como o vidro (sílica) em função da aderência que uma camada superficial (controlada) de óxido tem ao metal, formando um selo metal-vidro impermeável a todos os gases.

1.3 PRODUÇÃO E USOS

O cobre de alta condutibilidade isento de oxigênio, pelas propriedades descritas anteriormente é usado portanto onde se requer máxima condutibilidade elétrica e térmica, trabalho em ambientes aquecidos sob vácuo ou em atmosfera de hidrogênio, estampagem profunda e extrusão por impacto, processos eletroquímicos de deposição do cobre onde se requeira anodos de alta pureza.

Logo, é recomendado para peças em equipamentos de microondas, radares e mísseis, tubos de vácuo e barras de comutador, diodos retificadores (de potência), anodos para processos eletroquímicos, peças que requeiram solda, especialmente brasagem e fabricação de laminados e trefilados em multi-camadas, os chamados "metal-clad", principalmente com aço e alumínio.

Por esta razão a produção deste material é limitado a alguns por cento da produção bruta de cobre nos países industrializados. A Europa Ocidental representa hoje um mercado da ordem de 20.000 ton por ano, sendo seu preço cerca de 450,00 DM/ton superior ao do cobre tenaz.

A produção industrial de escala iniciou-se nos Estados Unidos da América, na década de 1920, obtendo-se o produto por fusão de cátodos selecionados fundidos em um forno de indução, sob cobertura de carvão vegetal e atmosfera redutora (gás DRYCOLENE) num processo patenteado (processo SCOMET). O próprio lingoteamento sendo executado sob atmosfera composta por este gás.

Até o início da década de 70 a origem do cobre isento de oxigênio e de alta condutividade consumido no Brasil era de origem norteamericana, especificamente de um produtor, que efetuou um fornecimento anual da ordem de 7 a 10 ton.

Não existem, atualmente, estatísticas para o consumo nacional, com apenas uma empresa produzindo algumas formas de cobre OF (oxygen free) no país. Razoável parte do consumo brasileiro, todavia, é feito através da importação de componen-

tes manufaturados ou semi-manufaturados para montagem em conjuntos que são, por sua vez, incorporados a equipamentos mais complexos, de produção seriada geralmente, para montagem de equipamentos industriais.

1.4 ESCOLHA DO MÉTODO METALÚRGICO

Do exposto nas seções anteriores, em particular em 1.2.1, letra a), acredita-se que se poderá obter um metal de qualidade superior não apenas pela fusão de cátodos selecionados, em atmosfera redutora ou inerte, mas permitindo-se um certo grau de re-oxidação do metal que possa, por decorrência, oxidar certas impurezas solúveis no cobre, no estado sólido, nomeadamente Pb, Fe, Sn, Zn, P, Co, Si e Cr, óxidos estes que, oclusos na massa líquida, possam ser removidos por um processo clássico, tal como o burbulhamento através do banho de Argônio ou Nitrogênio, até a superfície do banho, com fixação a algum tipo escória, com posterior desoxidação (residual) do metal. Além do que tal processo permitirá a utilização de reciclagem de metal oxidado, acidentalmente ou incidentalmente, desde que tenha passado pelo refino eletrolítico. O uso de gases neutros, borbulhado através do banho metálico, tem sido, aliás, meio suficiente de eliminação do hidrogênio dissolvido⁽¹²⁾, o que se adiciona à ação de limpeza.

A esta lógica segue-se a questão de qual o método mais eficiente, rápido e econômico para restaurar ao cobre a condição de "isento de oxigênio" sem a introdução de novos contaminantes.

Para alcançar uma resposta procede-se a seguir um

estudo termodinâmico da desoxidação residual do cobre no estado líquido.

Os modelos propostos não estão isentos de algumas simplificações usuais em Termodinâmica, especialmente no que diz respeito aos modelos matemáticos para "soluções diluídas" já que se tratará de oxigênio, $\{O\}$ Cu_2O , ou óxido cuproso, $[Cu_2O]$, bem menores que 1%.

2 TERMODINÂMICA DA DESOXIDAÇÃO RESIDUAL DO COBRE

2.1 COMENTÁRIOS GERAIS

Os cátodos de cobre produzidos por eletrólise, como se pratica há muitos anos, como um processo clássico de refino de cobre metálico, são de alta pureza e isento de oxigênio.

Todavia as características físicas e geométricas destes cátodos impedem seu uso imediato através dos sistemas de conformação mecânica tais como laminação, forja, trefilação, estampagem, usinagem mecânica e outros.

É necessário fundir estes cátodos e verter o metal líquido assim obtido em lingoteiras ou moldes adequados para conformação posterior.

É neste momento que o cobre eletrolítico, embora mantendo sua pureza no que se refere aos elementos químicos diversos, reage com o oxigênio atmosférico que nele se dissolve fácil e rapidamente, já que a reação:



é exotérmica quando o metal se encontra na fase líquida.

Obviamente, portanto, a obtenção de um lingote de cobre isento de oxigênio fisicamente e geometricamente adequado à conformação mecânica posterior, está condicionado à fusão do metal em (absoluta) ausência de oxigênio ou, alternativamente, à retirada do mesmo através de agentes que como ele reajam com

acentuada preferência.

Em outras palavras, sugere-se a existência de duas maneiras de obter cobre isento de oxigênio e de alta condutividade, a saber:

a) Fusão na ausência de oxigênio (no vácuo) ou em atmosferas isentas de oxigênio;

b) retirada do oxigênio dissolvido através de um agente desoxidante.

Estes dois métodos básicos são estudados a seguir quanto à sua viabilidade termodinâmica.

2.2 FUSÃO NO VÁCUO

Para compreender as condições e implicações de fusão sob vácuo, ou mesmo em um ambiente gasoso porém isento de oxigênio, pode-se imaginar, inicialmente, um sistema material formado por duas fases: uma a atmosfera (gasosa, portanto) contendo cerca de 21% de oxigênio e outra cobre líquido, contendo algum oxigênio já dissolvido, no que se poderia considerar uma "solução diluída".

Fisicamente este sistema está representado na Figura 9, ao qual se adiciona um dispositivo através do qual se poderá rarefazer a pressão gasosa, ou aumentá-la, onde podemos distinguir:

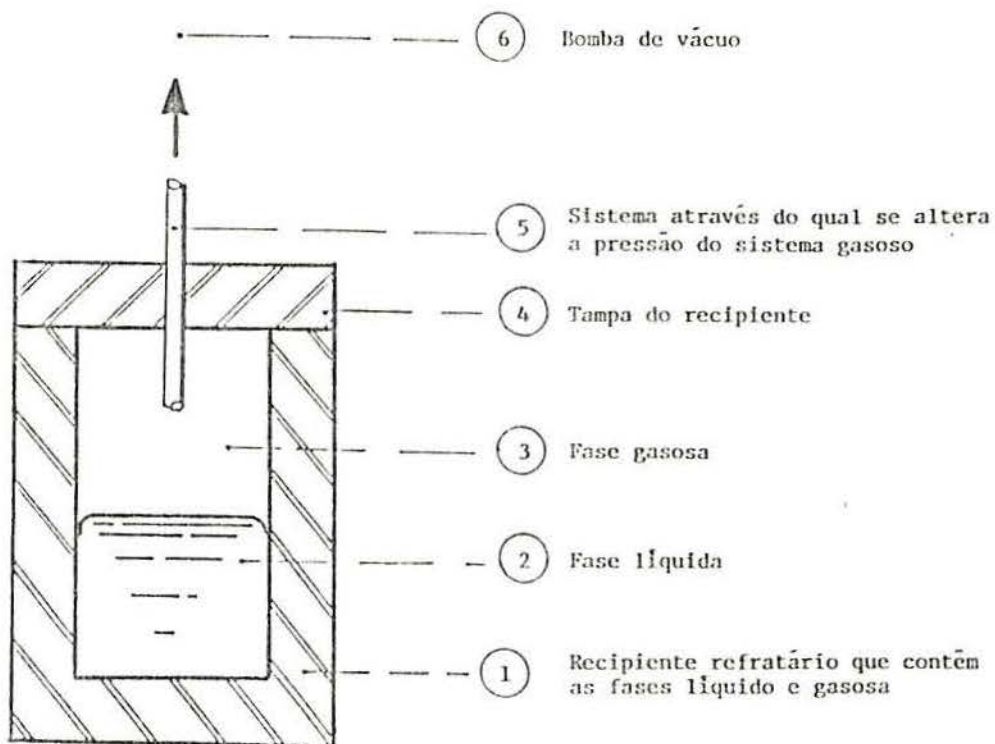


Figura 9

Sistema Bifásico (cobre líquido e atmosfera gasosa) e de dois componentes (cobre líquido e oxigênio atmosférico).

ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DO ÓXIDO CUPROSO (Cu ₂ O) E DO MONÓXIDO DE CARBONO (CO)				
Reação	Faixa de Temperatura (°K)	H° (cal)	S° (cal/ K)	Precisão Provável (± cal)
4Cu + O ₂ = 2Cu ₂ O	298 a 1357	- 79.700	- 30,12	1.000
4Cu + O ₂ = 2Cu ₂ O	1357 a 1509	- 92.140	- 39,28	1.000
4Cu + O ₂ = 2Cu ₂ O	1509 a 1573	- 65.260	- 21,44	1.000
2C + O ₂ = 2CO	298 a 2500	- 53.400	+ 41,90	1.000

Figura 10 (Referência 16)

A aplicação simples da "regra das Fases" de Gibbs:

$$L = C + 2 - F \quad (2)$$

onde: L = graus de Liberdade do Sistema

C = número de Componentes do Sistema

F = número de Fases do Sistema

ou seja: L = 2 + 2 - 2

que resulta em: L = 2 (3)

Ou seja duas variáveis independentes do sistema, pressão, P, e temperatura, T, controlarão a concentração do oxigênio na fase líquida, $\{O\}_{Cu_2O}$

Matematicamente: $f(T, P, \{O\}_{Cu_2O}) = 0$ (4)

Seja agora a reação:



para a qual a constante de equilíbrio, K_1 , é dada por:

$$K_1 = \frac{a_{O_2} \cdot a_{Cu}^4}{a_{Cu_2O}^2} \quad (6)$$

e a energia livre, de Gibbs, padrão será dado, simultaneamente, por:

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_{4Cu}^\circ + \Delta G_{O_2}^\circ) - (\Delta G_{2Cu_2O}^\circ) \quad (7)$$

e
$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_1 \quad (8)$$

Ao sistema de equações formados pelas equações (6), (7) e (8), por tratar de soluções muito diluídas, pode-se conferir os valores seguintes, tornando implícito um certo erro em cálculo futuro:

$$a_{\text{Cu}} \cong 1$$

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}} \cong [\text{Cu}_2\text{O}]$$

$$a_{\text{O}_2} \cong P_{\text{O}_2}$$

onde: $[\text{Cu}_2\text{O}]$ = concentração molar de óxido cuproso no metal líquido, que obedece à Lei de HENRY.

P_{O_2} = pressão parcial de oxigênio na fase gasosa

e: $a_{\text{Cu}} \cong 1$ por ser o solvente, obedecendo à Lei de RAOULT.

Racionalizando e simplificando o sistema tem-se:

$$-\Delta G_{2\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} = -RT \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{Cu}_2\text{O}]^2} \right)$$

ou:
$$\frac{\Delta G_{2\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ}}{RT} = \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{Cu}_2\text{O}]^2} \right)$$

ou ainda:
$$\frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{Cu}_2\text{O}]^2} = \exp \left(\frac{\Delta G_{2\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ}}{RT} \right) \quad (9)$$

onde:
$$\left\{ O \right\}_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{15,994}{2 \cdot 63,54 + 15,994} [\text{Cu}_2\text{O}] = 0,11179 \cdot [\text{Cu}_2\text{O}] \quad (10)$$

$$\Delta G_{2\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} = \Delta H_{2\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta S_{2\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} \cdot T \quad (11)$$

e:
$$R = 1,9872 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad (12)$$

Os valores de (9), são tabelados conforme apresentados na Figura 10 e, portanto, o sistema será, finalmente, representado por:

a)
$$\underline{298 \text{ K} \leq T \leq 1357 \text{ K}}$$

$$\left\{ O \right\}_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,11179 \cdot \exp \left(\frac{79.700 - 30,12 \cdot T}{2 \cdot 1,9872 \cdot T} \right) \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (13)$$

b) 1357 K < T ≤ 1509 K

$$\left\{ O \right\}_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,11179 \cdot \exp \left(\frac{92.140 - 39,28 \cdot T}{2 \cdot 1,9872 \cdot T} \right) \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (14)$$

c) 1509 K < T ≤ 1573 K

$$\left\{ O \right\}_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,11179 \cdot \exp \left(\frac{69.260 - 21,44 \cdot T}{2 \cdot 1,9872 \cdot T} \right) \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (15)$$

Observa-se perfeita coerência entre as equações (3), (13), (14) e (15) ou seja a concentração de oxigênio no metal líquido (=solução) será uma função de pressão parcial do oxigênio na fase gasosa sobre este metal líquido e da temperatura deste.

Se poderá conhecer, portanto, valores específicos para $\left\{ O \right\}_{\text{Cu}_2\text{O}}$, alocando-se pares de valores específicos a P_{O_2} e T, como na Figura 11. Percebe-se a marcante influência da pressão parcial do oxigênio e a modesta interferência da temperatura se considerarmos que, em termos práticos, os processos metalúrgicos são conduzidos dentro de estreitas faixas de temperatura, geralmente tão baixas quanto possível, e por razões práticas, e que pressões de trabalho podem ir desde milionésimos até centenas de atmosferas.

Estas relações numéricas podem ser visualizadas na Figura 12.

CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO EM EQUILÍBRIO COM COBRE LÍQUIDO DE ACORDO COM A PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO							
T		$\{^{\circ}\}_{\text{Cu}_2\text{O}}$ (mol O ₂ /mol metal)					Obs.
°C	°K	P _{O₂} = 1,0	P _{O₂} = 10 ⁻⁴	P _{O₂} = 10 ⁻⁸	P _{O₂} = 10 ⁻¹²	P _{O₂} = 10 ⁻¹⁶	
1.083	1.356	1,51 x 10 ²	1,51 x 10 ⁰	1,51 x 10 ⁻²	1,51 x 10 ⁻⁴	1,51 x 10 ⁻⁶	fusão
1.100	1.373	1,23 x 10 ²	1,23 x 10 ⁰	1,23 x 10 ⁻²	1,23 x 10 ⁻⁴	1,23 x 10 ⁻⁶	
1.120	1.393	9,64 x 10 ¹	9,64 x 10 ⁻¹	9,64 x 10 ⁻³	9,64 x 10 ⁻⁵	9,64 x 10 ⁻⁷	
1.140	1.413	7,62 x 10 ¹	7,62 x 10 ⁻¹	7,62 x 10 ⁻³	7,62 x 10 ⁻⁵	7,62 x 10 ⁻⁷	
1.160	1.433	6,06 x 10 ¹	6,06 x 10 ⁻¹	6,06 x 10 ⁻³	6,06 x 10 ⁻⁵	6,06 x 10 ⁻⁷	
1.180	1.453	4,85 x 10 ¹	4,85 x 10 ⁻¹	4,85 x 10 ⁻³	4,85 x 10 ⁻⁵	4,85 x 10 ⁻⁷	
1.200	1.473	3,90 x 10 ¹	3,90 x 10 ⁻¹	3,90 x 10 ⁻³	3,90 x 10 ⁻⁵	3,90 x 10 ⁻⁷	
1.220	1.493	3,16 x 10 ¹	3,16 x 10 ⁻¹	3,16 x 10 ⁻³	3,16 x 10 ⁻⁵	3,16 x 10 ⁻⁷	
1.240	1.513	2,62 x 10 ¹	2,62 x 10 ⁻¹	2,62 x 10 ⁻³	2,62 x 10 ⁻⁵	2,62 x 10 ⁻⁷	
1.260	1.533	2,28 x 10 ¹	2,28 x 10 ⁻¹	2,28 x 10 ⁻³	2,28 x 10 ⁻⁵	2,28 x 10 ⁻⁷	

Figura 11 (Nota: |P_{CO}| = atmosfera)

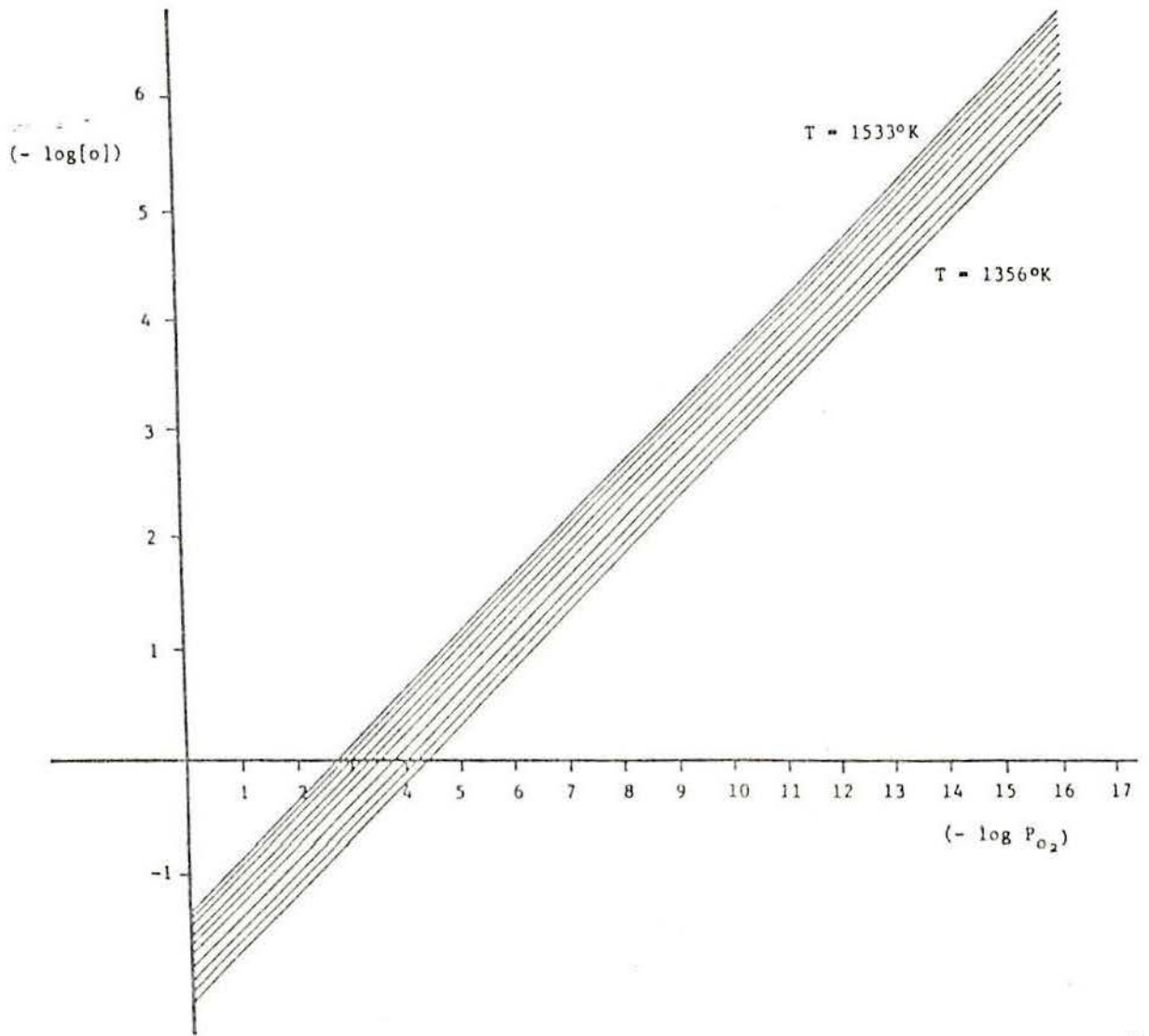


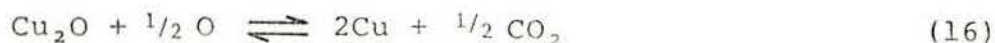
Figura 12 - Concentração de Oxigênio em Função da Pressão Parcial do Oxigênio

2.3 FUSÃO COM DESOXIDAÇÃO

Diversos elementos químicos poderão ser adicionados ao metal líquido e que reagirão com o oxigênio como se viu na seção 1 deste capítulo, entretanto, os resíduos (sólidos ou líquidos) remanescentes no metal prejudicarão seriamente suas qualidades.

Assim sendo, imagina-se um elemento com forte afinidade com este oxigênio e que leve à formação de um produto gasoso imicível neste metal.

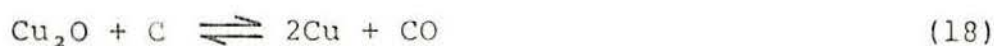
Seja este elemento o carbono, com o que a reação de desoxidação será:



Sabe-se que o gás resultante reagirá com o excesso de carbono conforme:



de tal maneira que o resultado final será:



ora, se ao sistema idealizado na figura 9 for adicionada mais uma fase (sólida), formada por uma camada de carvão vegetal ou grafite sobre o metal, conforme a figura 12A, onde se distingue:

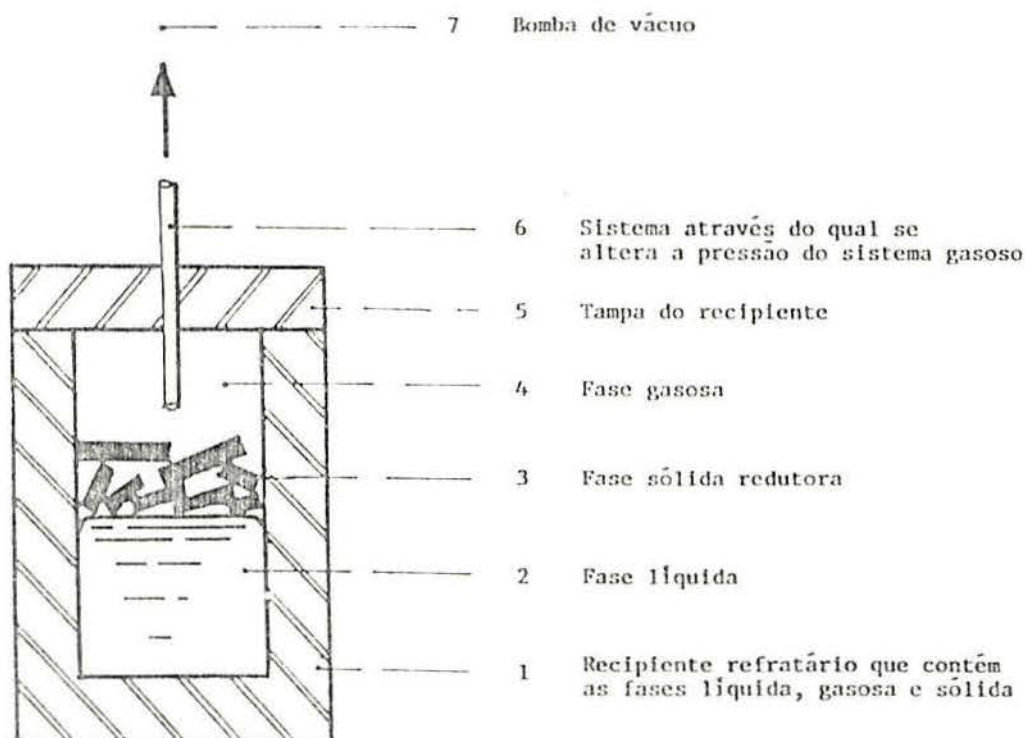


Figura 12A - Sistema Trifásico (Cobre Líquido, carvão e atmosfera gasosa) e de três componentes (Cobre Líquido, oxigênio atmosférico e carbono)

e aplicando a "regra das Fases" de GIBBS, tem-se:

$$L = 3 + 2 - 3$$

ou: $L = 2$ (19)

A fase gasosa, após um certo intervalo de tempo, se apresentará com um típico "equilíbrio de BOUDOUARD que, nas temperaturas do sistema, $T > 1083^{\circ}\text{C}$, será constituído quase que inteiramente de monóxido de carbono, conforme a Figura 13.

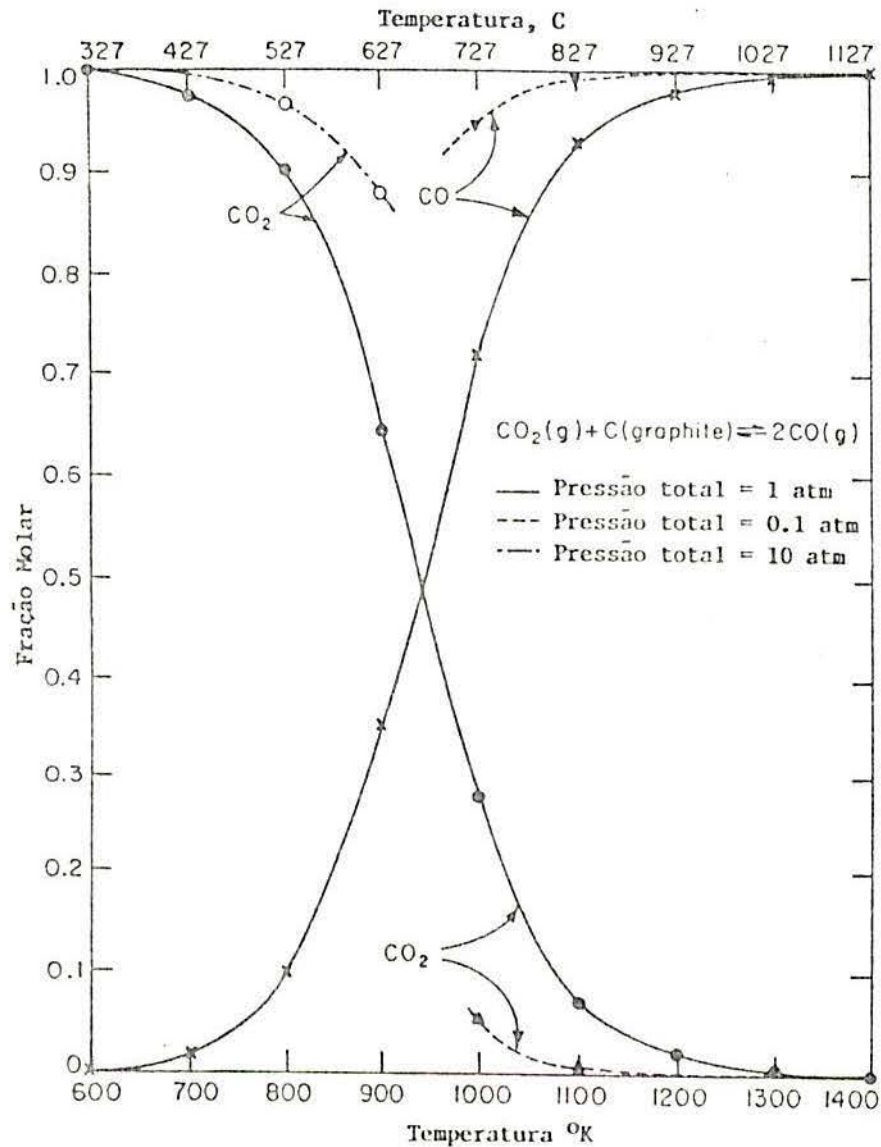


Figura 13 - Equilíbrio de Boudouard (referência 17)

O sistema será descrito matematicamente por:

$$f(P_{\text{Co}}, T, [\text{O}]) = 0 \quad (20)$$

similar ao anteriormente abordado.

Esta reação apresentará o seguinte coeficiente de equilíbrio:

$$K_2 = \frac{a_{\text{Co}} \cdot a_{\text{Cu}}^2}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{Cu}_2\text{O}}} \quad (21)$$

onde:
$$\Delta G^\circ = (\Delta G_{2\text{Cu}}^\circ + \Delta G_{\text{CO}}^\circ) - (\Delta G_{\text{C}}^\circ + \Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ) \quad (22)$$

e:
$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln \cdot K_2$$

Racionalizando, simplificando e aplicando os coeficientes conhecidos, já que os sistemas são semelhantes:

$$\frac{-\Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ}{-RT} = \ln \left(\frac{P_{\text{Co}}}{[\text{Cu}_2\text{O}]} \right) \quad (23)$$

e daí:
$$\left\{ \text{O} \right\}_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,11179 \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ}{RT} \right) \cdot P_{\text{Co}} \quad (24)$$

Utilizando-se novamente os dados da Figura 10 obtendo-se:

a) 298 K ≤ T < 1357 K

$$[\text{O}] = 0,11179 \cdot \exp \left(\frac{15.150 - 36,01 \cdot T}{1,9872 \cdot T} \right) \cdot P_{\text{Co}} \quad (25)$$

b) 1357 K < T ≤ 1509 K

$$\left\{ \text{O} \right\}_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,11179 \cdot \exp \left(\frac{19.370 - 40,59 \cdot T}{1,9872 \cdot T} \right) \cdot P_{\text{Co}} \quad (26)$$

c) $1509 \text{ K} < T < 1573 \text{ K}$

$$\{O\}_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,11179 \cdot \exp\left(\frac{6000 - 31,67 \cdot T}{1,9872 \cdot T}\right) \cdot P_{\text{CO}} \quad (27)$$

Novamente a coerência entre a função proposta e a regra das fases se faz notar, porém a concentração de oxigênio no metal é agora fortemente dependente da pressão parcial do monóxido de carbono na fase gasosa e fracamente dependente da temperatura.

Alocando-se pares de valores a T e P_{CO} se poderá avaliar quantitativamente $\{O\}_{\text{Cu}_2\text{O}}$, como na Figura 15, visualizada na Figura 14.

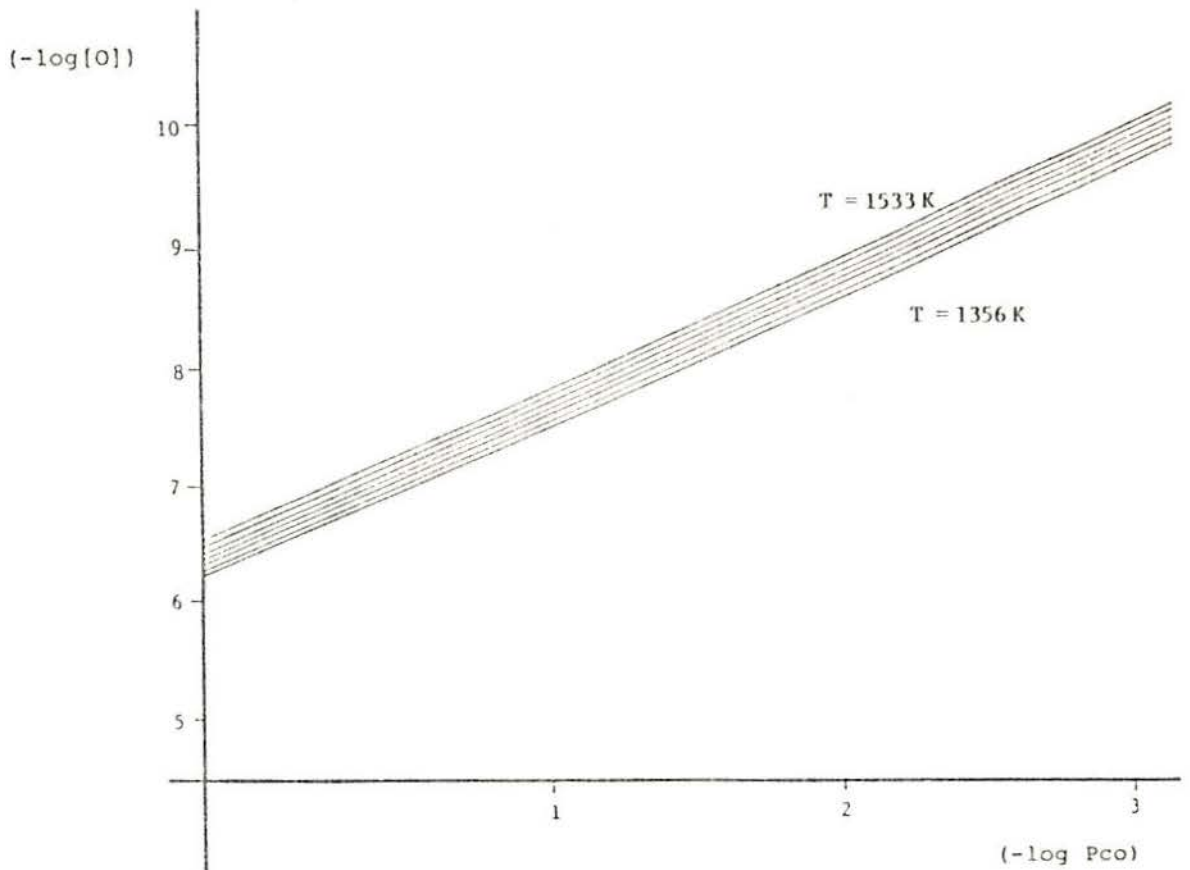


Figura 14 - Concentração de Oxigênio em Função da Pressão Parcial de CO.

CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO EM EQUILÍBRIO COM COBRE LÍQUIDO, NA PRESENÇA DE CARBONO, EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO							
T		$\{O\}_{Cu_2O}$ (mol O ₂ /mol metal)					Obs.
°C	K	P _{CO} = 1,0	P _{CO} = 10 ⁻¹	P _{CO} = 10 ⁻²	P _{CO} = 10 ⁻³	P _{CO} = 10 ⁻⁴	
1.083	1.356	2,0 × 10 ⁻⁷	2,0 × 10 ⁻⁸	2,0 × 10 ⁻⁹	2,0 × 10 ⁻¹⁰	2,0 × 10 ⁻¹¹	fusão
1.100	1.373	1,8 × 10 ⁻⁷	1,8 × 10 ⁻⁸	1,8 × 10 ⁻⁹	1,8 × 10 ⁻¹⁰	1,8 × 10 ⁻¹¹	
1.120	1.393	1,6 × 10 ⁻⁷	1,6 × 10 ⁻⁸	1,6 × 10 ⁻⁹	1,6 × 10 ⁻¹⁰	1,6 × 10 ⁻¹¹	
1.140	1.413	1,5 × 10 ⁻⁷	1,5 × 10 ⁻⁸	1,5 × 10 ⁻⁹	1,5 × 10 ⁻¹⁰	1,5 × 10 ⁻¹¹	
1.160	1.433	1,4 × 10 ⁻⁷	1,4 × 10 ⁻⁸	1,4 × 10 ⁻⁹	1,4 × 10 ⁻¹⁰	1,4 × 10 ⁻¹¹	
1.180	1.453	1,2 × 10 ⁻⁷	1,2 × 10 ⁻⁸	1,2 × 10 ⁻⁹	1,2 × 10 ⁻¹⁰	1,2 × 10 ⁻¹¹	
1.200	1.473	1,1 × 10 ⁻⁷	1,1 × 10 ⁻⁸	1,1 × 10 ⁻⁹	1,1 × 10 ⁻¹⁰	1,1 × 10 ⁻¹¹	
1.220	1.493	1,0 × 10 ⁻⁷	1,0 × 10 ⁻⁸	1,0 × 10 ⁻⁹	1,0 × 10 ⁻¹⁰	1,0 × 10 ⁻¹¹	
1.240	1.513	1,0 × 10 ⁻⁷	1,0 × 10 ⁻⁸	1,0 × 10 ⁻⁹	1,0 × 10 ⁻¹⁰	1,0 × 10 ⁻¹¹	
1.260	1.533	9,6 × 10 ⁻⁸	9,6 × 10 ⁻⁹	9,6 × 10 ⁻¹⁰	9,6 × 10 ⁻¹¹	9,6 × 10 ⁻¹²	

Figura 15 (Nota: |P_{CO}| = atmosfera)

2.4 ANÁLISE DO ERRO TEÓRICO

Ambas as equações descritivas dos processos são do tipo:

$$z = K \cdot e^u \cdot P^a$$

onde: $u = f(x)$

e à todas as grandezas, com exceção de ΔG , podem ser atribuídos valores exatos.

Assim, se

$$dz = K \cdot e^u \cdot P^a \cdot du$$

ou seja: $dz = Z \cdot du$

$$\text{então: } d \left\{ O \right\}_{Cu_2O} = \left\{ O \right\}_{Cu_2O} \cdot d \left(\frac{\Delta G^o}{2RT} \right) \quad (28)$$

para a fusão sob vácuo , e:

$$d \left\{ O \right\}_{Cu_2O} = \left\{ O \right\}_{Cu_2O} \cdot d \left(\frac{\Delta G^o}{RT} \right) \quad (29)$$

para redução por carbono .

Racionalizando e reduzindo, de acordo com as equações (13) a (15), (25) a (27) e Figura 10 chega-se a:

$$\left| \xi \left\{ O \right\}_{Cu_2O} \right| = 251,61 \frac{\left\{ O \right\}_{Cu_2O}}{T}$$

$$\text{e: } \left| \xi \left\{ O \right\}_{Cu_2O} \right| = 503,22 \frac{\left\{ O \right\}_{Cu_2O}}{T} \quad (31)$$

com o que se pode construir as Figuras 16 e 17 a partir dos dados das Figuras 14 e 15.

ERRO TEÓRICO ABSOLUTO DO TEOR DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NO COBRE LÍQUIDO EM FUNÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO CALCULADO E DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA BIFÁSICO							
T		$ \mathcal{E}\{O\}_{Cu_2O} _{bi}$					Obs.
°C	K	$P_{O_2} = 1,0$	$P_{O_2} = 10^{-4}$	$P_{O_2} = 10^{-8}$	$P_{O_2} = 10^{-12}$	$P_{O_2} = 10^{-16}$	
1.083	1.356	$0,56 \times 10^2$	$0,56 \times 10^0$	$0,56 \times 10^{-2}$	$0,56 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-6}$	Fusão
1.100	1.373	$0,45 \times 10^2$	$0,45 \times 10^0$	$0,45 \times 10^{-2}$	$0,56 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-6}$	
1.120	1.393	$3,48 \times 10^1$	$3,48 \times 10^{-1}$	$3,48 \times 10^{-2}$	$3,48 \times 10^{-4}$	$3,48 \times 10^{-6}$	
1.140	1.413	$2,71 \times 10^1$	$2,71 \times 10^{-1}$	$2,71 \times 10^{-2}$	$2,71 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10^{-6}$	
1.160	1.433	$2,13 \times 10^1$	$2,13 \times 10^{-1}$	$2,13 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-6}$	
1.180	1.453	$1,68 \times 10^1$	$1,68 \times 10^{-1}$	$1,68 \times 10^{-2}$	$1,68 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-6}$	
1.200	1.473	$1,33 \times 10^1$	$1,33 \times 10^{-1}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-6}$	
1.220	1.493	$1,07 \times 10^1$	$1,07 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-6}$	
1.240	1.513	$0,87 \times 10^1$	$0,87 \times 10^{-1}$	$0,87 \times 10^{-2}$	$0,87 \times 10^{-4}$	$0,87 \times 10^{-6}$	
1.260	1.533	$0,75 \times 10^1$	$0,75 \times 10^{-1}$	$0,75 \times 10^{-2}$	$0,75 \times 10^{-4}$	$0,75 \times 10^{-6}$	

Figura 16 (Nota: $|P_{Co}| = \text{atmosfera}$)

ERRO TEÓRICO ABSOLUTO DO TEOR DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NO COBRE LÍQUIDO EM FUNÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO CALCULADO E DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA TRIFÁSICO							
T		$ \varepsilon\{O\}_{Cu_2O} _{tri}$					Obs.
°C	K	$P_{Co} = 1,0$	$P_{Co} = 10^{-1}$	$P_{Co} = 10^{-2}$	$P_{Co} = 10^{-3}$	$P_{Co} = 10^{-4}$	
1.083	1.356	$0,4 \times 10^{-7}$	$0,4 \times 10^{-8}$	$0,4 \times 10^{-9}$	$0,4 \times 10^{-10}$	$0,4 \times 10^{-11}$	Fusão
1.100	1.373	$0,3 \times 10^{-7}$	$0,3 \times 10^{-8}$	$0,3 \times 10^{-9}$	$0,3 \times 10^{-10}$	$0,3 \times 10^{-11}$	
1.120	1.393	$0,3 \times 10^{-7}$	$0,3 \times 10^{-8}$	$0,3 \times 10^{-9}$	$0,3 \times 10^{-10}$	$0,3 \times 10^{-11}$	
1.140	1.413	$0,3 \times 10^{-7}$	$0,3 \times 10^{-8}$	$0,3 \times 10^{-9}$	$0,3 \times 10^{-10}$	$0,3 \times 10^{-11}$	
1.160	1.433	$0,3 \times 10^{-7}$	$0,3 \times 10^{-8}$	$0,3 \times 10^{-9}$	$0,3 \times 10^{-10}$	$0,3 \times 10^{-11}$	
1.180	1.453	$0,2 \times 10^{-7}$	$0,2 \times 10^{-8}$	$0,2 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^{-10}$	$0,2 \times 10^{-11}$	
1.200	1.473	$0,2 \times 10^{-7}$	$0,2 \times 10^{-8}$	$0,2 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^{-10}$	$0,2 \times 10^{-11}$	
1.220	1.493	$0,2 \times 10^{-7}$	$0,2 \times 10^{-8}$	$0,2 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^{-10}$	$0,2 \times 10^{-11}$	
1.240	1.513	$0,2 \times 10^{-7}$	$0,2 \times 10^{-8}$	$0,2 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^{-10}$	$0,2 \times 10^{-11}$	
1.260	1.533	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-12}$	

Figura 17 (Nota: $|P_{Co}| = \text{atmosfera}$)

2.5 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS PROPOSTOS

O aspecto mais evidente e marcante entre os dois sistemas é sem dúvida a predominância da influência da pressão parcial dos gases semelhantes, oxigênio e monóxido de carbono, das reações sobre a temperatura, se considerarmos os limites práticos operacionais desta sobre aquela.

As pressões parciais extremamente baixas (alternativamente o alto vácuo) necessárias para a redução de $\{O\}_{Cu_2O}$ a níveis que garantem o teor máximo admissível de oxigênio, isto é $\{O\}_{Cu_2O} < 10$ ppm (referência 4 e 5) que decorrem do sistema bifásico são de difícil obtenção e alto custo, não sendo portanto recomendados. No sistema trifásico, entretanto, teores de oxigênio extremamente baixos podem ser obtidos com pressões parciais de CO relativamente fáceis de serem obtidos, quer por equipamentos de vácuo industriais, que obtem valores da ordem de 10^{-3} Torr (10^{-6} atmosferas) ou por dissolução com gases inertes, como o nitrogênio, que podem ser fornecidos com teores de oxigênio de 10^{-6} ppm. Em adição, a matéria prima essencial para a composição do sistema trifásico pode ser obtida com boa pureza, alta reatividade e baixo custo, na forma de carvão vegetal.

Além do que, possíveis vazamentos de oxigênio atmosférico para o interior do sistema podem ser evitados pela injeção de um gás inerte a pressões mínimas equivalentes a alguns centímetros de coluna d'água.

Por estas razões a parte experimental foi desenvolvida basicamente com este sistema trifásico como a seguir abordado no capítulo 3.

Não foi abordado o aspecto teórico da cinética das reações. Presumiu-se que o equilíbrio químico seria atingido no curto lapso de tempo decorrido desde a fusão do metal até que todo o sistema atingisse uma temperatura pré-determinada para o início de resfriamento.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Para a produção do cobre isento de oxigênio, por desoxidação do cobre tenaz com carvão ou grafite são utilizados os equipamentos e materiais a seguir relacionados.

3.1.1 Matérias Primas

3.1.1.1 Cobre Oxidado (= cobre tenaz)

Foram selecionados dois lotes de 6 e 7 kg do fio de cobre tenaz AWG nº 2, na forma trefilada e bobinado, que foram processados em tesoura e prensa reduzindo-os, primeiramente, a pedaços de 200 mm de comprimento, para carregamento em feixes verticais no cadinho de fusão. Posteriormente o restante do material foi cortado em comprimento de 10 mm a 15 mm para obtenção de melhor densidade aparente da carga.

A Figura 18 mostra este material na segunda forma em que foi utilizado. Não foi feita deca-pagem química.

A análise química deste material, executada em três laboratórios distintos, caracteriza este material como "cobre eletrolítico tenaz"⁽⁶⁾, e a Figura 19 apresenta os resultados destas análises.

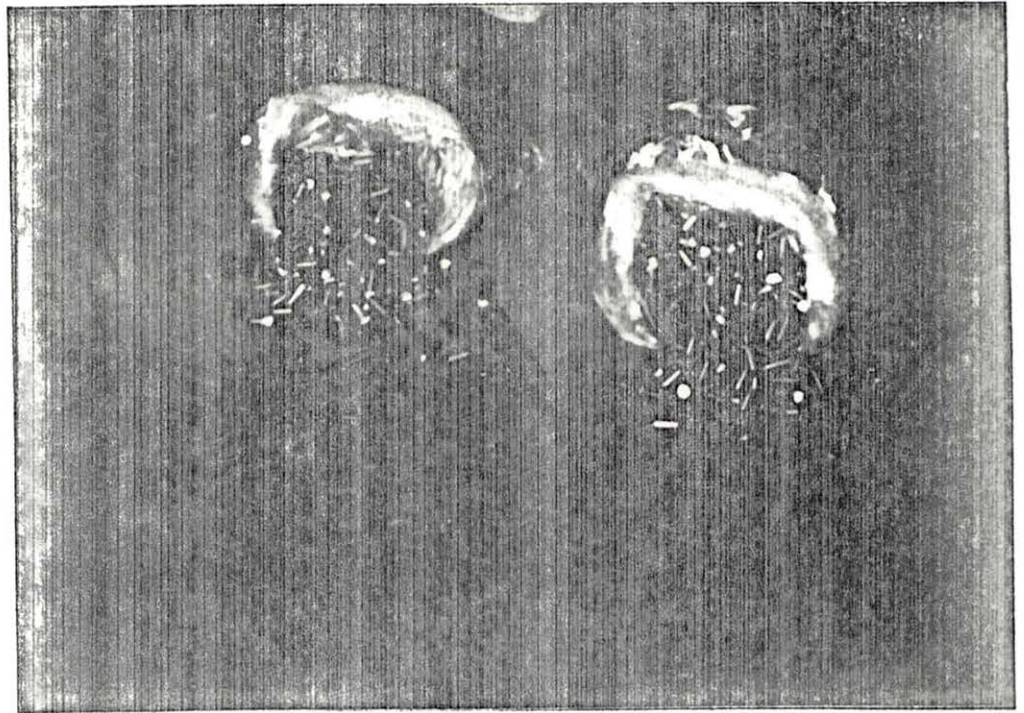


Figura 18 - Matéria Prima utilizada: arame de cobre tenaz AWG nº 2, trefilado, comprimento médio 10 a 15 mm.

Composição Química da Matéria Prima (Cobre Tenaz eletrolítico) utilizada			
Elemento Químico	Teor (ppm)		
	Amostra nº 1 (Laboratório A)	Amostra nº 10A (Laboratório B)	Amostra nº 1B (Laboratório C)(4)
Cu	(*)	(*)	(*)
Bi	ND (1)	NP (2)	1,7
Cd	3	NP	1,0
Pb	NP	NP	426
Hg	ND	NP	NP
O (3)	249	180	445
P	11	NP	NP
Se	NP	NP	2,2
S	7	NP	NP
Te	NP	NP	1
Zn	ND	NP	54
Sb	ND	NP	60
As	10	NP	8,3
Mn	ND	NP	2
Sn	NP	NP	35

(*) Cobre tomado como a diferença da soma dos demais elementos a 10^6 ppm

(1) ND = não detectado

(2) NP = não pesquisado

(3) Análise por aparelho detector de oxigênio marca LECO.

(4) Análise por emissão ótica, exceto para o oxigênio.

Figura 19

3.1.1.2 Carvão Vegetal

Este material foi adquirido conforme disponível na praça, para consumo doméstico, em embalagens de 5 kg, submetido à inspeção visual e triagem manual. Foram utilizados somente os pedaços perfeitamente carbonizados, limpos e de granulometria acima de 30 mm.

Primeiramente o material foi moído, sendo usado os finos até 5 mm. Com o decorrer da parte experimental, à semelhança do cobre tenaz, foi alterado o processamento com o uso de grãos de 10 a 20 mm exclusivamente, selecionados manualmente a partir da primeira triagem.

Toda a fração utilizada foi secada em temperatura acima de 100°C - imediatamente antes do uso.

3.1.1.3 Atmosfera Inerte

Devido às dificuldades técnicas e econômicas na produção de uma atmosfera redutora externamente ao redutor decidiu-se pelo uso de um gás neutro e inerte, comercial, adquirido em cilindros de aço.

Dos gases disponíveis destacou-se o Nitrogênio por ser inativo em relação ao cobre, atóxico, não inflamável, de alta pureza e econômico.

De acordo com a Figura 20 são disponíveis três tipos.

Por economia de processo foi utilizado o tipo SUPER SECO, sendo que o oxigênio residual foi considerado um risco de

contaminação aceitável.

Nitrogênio Comercial Formas Disponíveis no Mercado Fornecedor X		
Especificações	Recipiente	
	Pequeno	Grande
Tipo ULTRAPURO com pureza 99,999% e teor máximo de oxigênio de 1 ppm	1,0 m ³ 180 kgf/cm ²	8,7 m ³ 180 kgf/cm ²
Tipo ZERO com pureza de 99,995% e teor máximo de oxigênio de 4 ppm	1,0 m ³ 180 kgf/cm ²	8,7 m ³ 180 kgf/cm ²
Tipo SUPER SECO com pureza de 99,995% e teor máximo de oxigênio de 5 ppm.	1,0 m ³ 180 kgf/cm ²	8,7 m ³ 180 kgf/cm ²

Figura 20

3.1.1.4 Cadinho

O cadinho onde o cobre tenaz sofreu as reações químicas e físicas previstas foi construído a partir de um eletrodo de grafite para forno elétrico trifásico a arco, com diâmetro de 10 polegadas, de origem importada.

Este material foi selecionado entre dois materiais disponíveis, sendo o outro um eletrodo similar com diâmetro de

cerca de 20 polegadas, por sua textura mais fina e melhor acabamento após usinagem mecânica, quase isento de porosidades visíveis.

A figura 21 ilustra o cadinho utilizado inicialmente.

Posteriormente, com as alterações introduzidas no equipamento, como se verá em 3.1.1.6, foi executado uma tampa especial, conforme a figura 29, para injeção de Nitrogênio e inserção de termopar. Este reator será comentado posteriormente em 3.1.1.7.

3.1.1.5 Equipamento de Fusão e Arranjo Geral

O cadinho, e posteriormente os reatores utilizados têm também como finalidade aquecer o cobre por irradiação pois que sua permeabilidade magnética é bem maior que a do metal e o sistema de aquecimento usado foi um por indução eletromagnética existente, cujas características são apresentadas nas figuras 23 e 24.

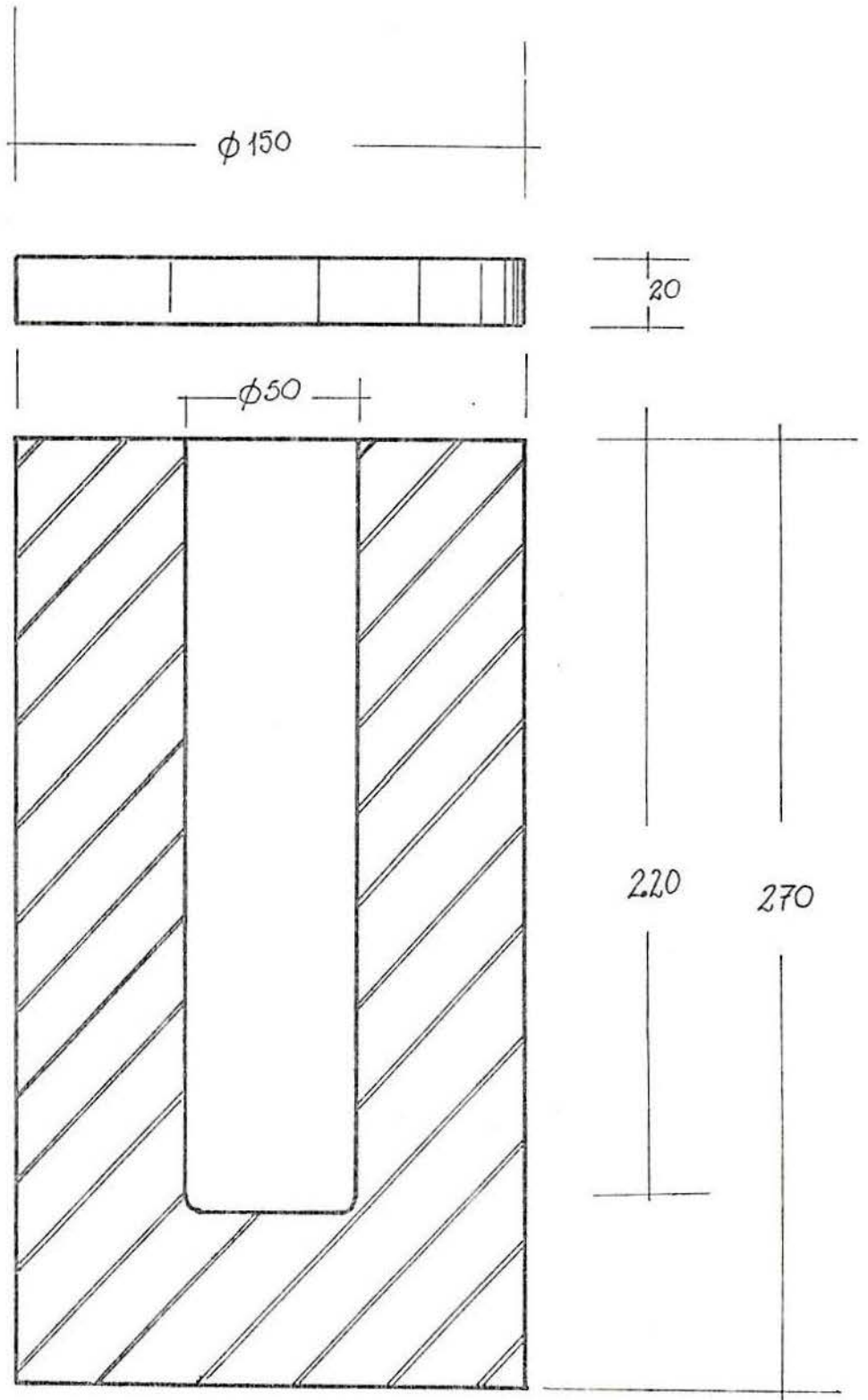


Figura 21 - Cadinho de grafite

Boilliant
1987

Sistema de Fusão por Indução Eletromagnética	
Característica	Valor Nominal
Potência máxima de fusão	20 kW
Controle de Potência (contínua)	0 a 100%
Frequência de Operação	9600 Hz
Potência de Ligação	24 kVA
Capacidade de Produção (bronze)	27 kg/h (1180°C)
Capacidade da Carga (bronze)	25 kg
Tensão de Alimentação	480 V
Frequência de Alimentação	60 Hz
Água de Refrigeração (3,5 kgf/cm ²)	16 l/min
Arranjo geral da instalação	Foto nº 2C/3C
Basculamento	manual
Espiras independentes (fornos)	dois

Figura 22

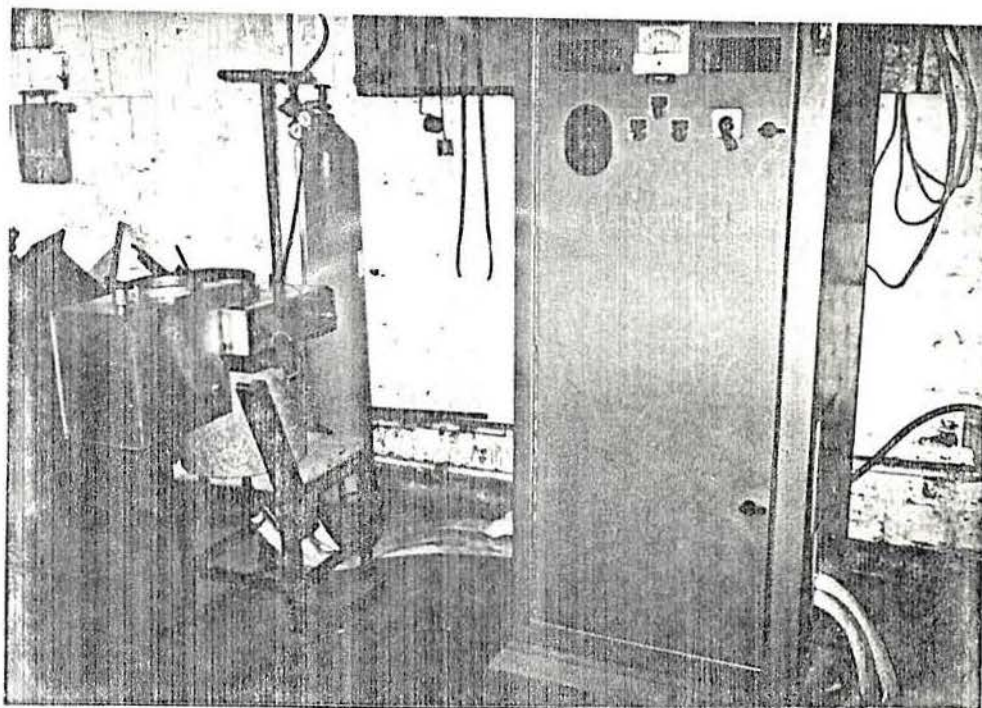


Figura 23 - Arranjo Geral do Sistema de Fusão por Indução Eletromagnética, Câmara de Atmosfera Controlada e Sistemas auxiliares (vista esquerda).

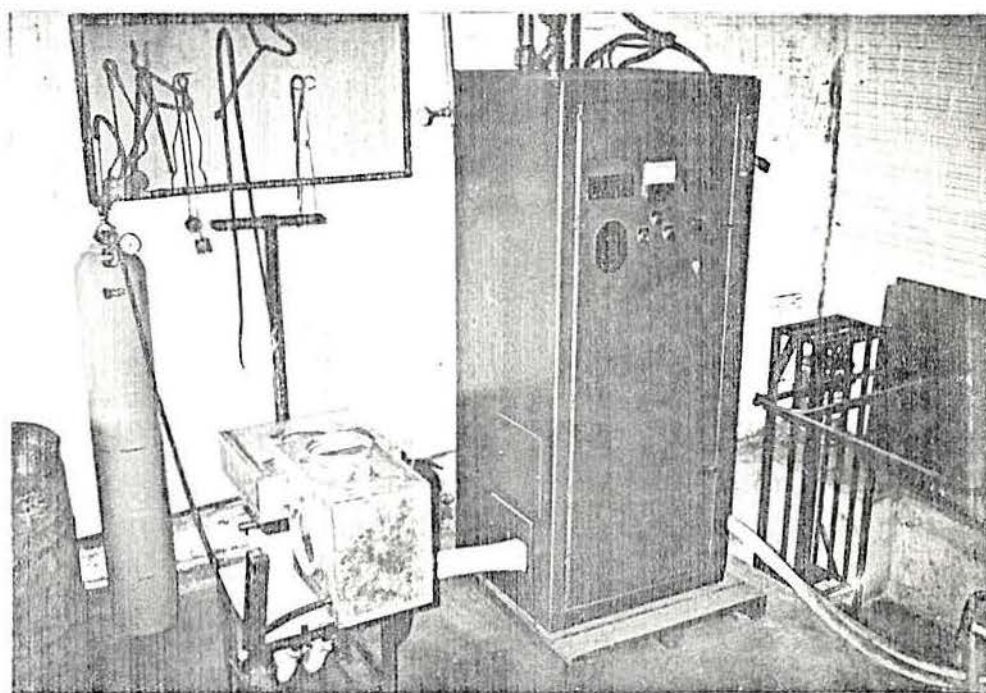


Figura 24 - Arranjo Geral do Sistema de Fusão por Indução Eletromagnética, Câmara de Atmosfera Controlada e Sistemas auxiliares (vista direita).

3.1.1.6 Câmara de Atmosfera Controlada

Cogitou-se, inicialmente em adaptar à estrutura das espiras (= forno) uma câmara dividida em dois compartimentos, um contendo e envolvendo parte do forno e ligado ao segundo compartimento contendo a lingoteira que, manuseada através de dispositivos mecânicos desde o exterior, receberia o metal líquido (desoxidado) obtido no final do processo, por basculamento do conjunto.

As Figuras 25 e 26 mostram maquetes em papelão confeccionadas para estudo, sendo a peça executada e instalada conforme a Figura 27 (simulação do basculamento).



Figura 25 - Maquete em papelão da câmara de atmosfera controlada, em escala 1:1, montada para teste de manuseio da lingoteira (vista esquerda).

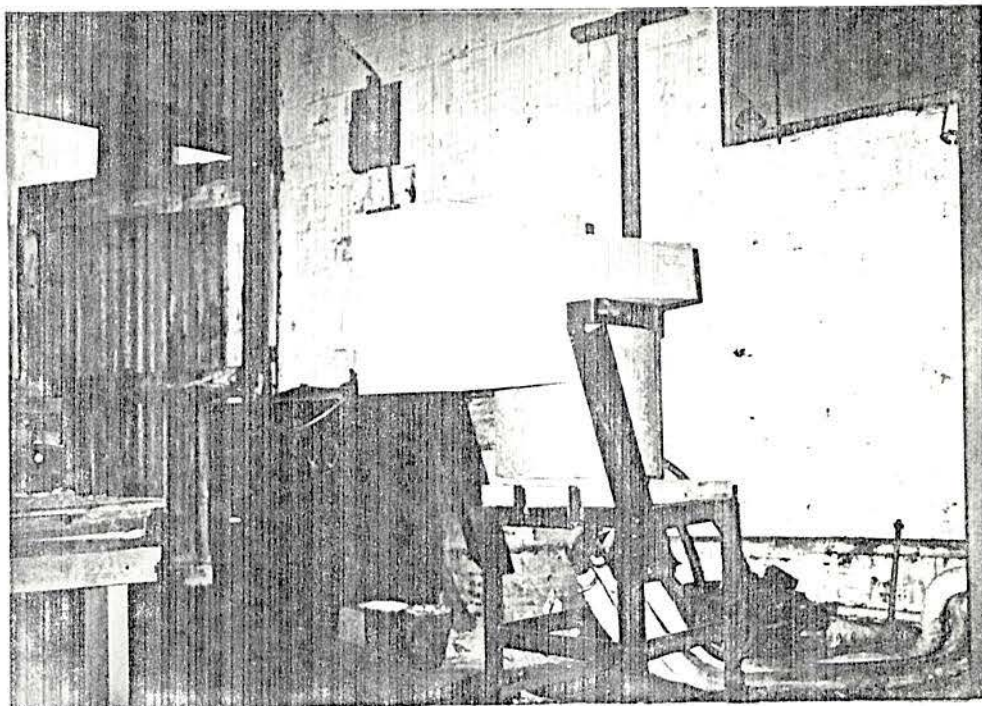


Figura 26 - Maquete em papelão da câmara de atmosfera controlada, em escala 1:1, montada para teste de manuseio da lingoteira (Vista direita).



Figura 27 - Câmara de Atmosfera controlada montada, para teste de basculamento e manuseio.

As vigias e aberturas são destinadas à carga do forno, retirada e manipulação da lingoteira e injeção de nitrogênio.

A pressão do nitrogênio na câmara é mantida por uma válvula tipo silenciosa, de bronze sinterizado, regulada a partir da observação de um medidor de pressão de coluna líquida em "U", construído de vidro tendo uma de suas extremidades ligada à câmara por uma mangueira.

A câmara foi construída em chapa fina de aço e, para evitar o aquecimento irradiado do topo do cadinho um isolamento de cerca de 10cm de camadas sucessivas de lã mineral, asbesto e fibra de vidro foi arranjado, sendo deixado um orifício central de 4 cm de diâmetro para observação, tomada de amostra do metal e medição de temperatura. A janela situada sobre este ponto foi prevista de chapa isolada e um alojamento para uma espia de vidro temperado de espessura 8 mm e um diâmetro de 50 mm.

A fixação da câmara ao forno foi feita mediante o ajuste com aperto do furo redondo na base do compartimento menor com o corpo do forno, sendo este aperto obtido com um anel de borracha.

A câmara, projetada para operar com uma pressão interna máxima a 20 cm de coluna d'água^{(10) (12)}, deveria manter-se acoplada à carcaça cilíndrica do forno de indução por seu próprio peso e pela força de aperto do anel de borracha.

No início da primeira fusão evidenciou-se que o campo eletromagnético disperso no exterior da bobina era demasiadamente intenso provocando um aquecimento da câmara que prejudicava seriamente a vedação de borracha de acoplamento e, a menos que um intenso sistema de refrigeração fosse adicionado nesta região não se conseguiria nenhuma pressão interna. Por esta razão o sistema foi abandonado e o conjunto cadinho-câmara reprojeto na forma de um reator bastante similar ao da figura 12, Capítulo 2, como se descreve a seguir.

3.1.1.7 Reatores

Ao longo da parte experimental foram portanto utilizados três reatores. O primeiro pela transformação do cadinho com a adição de uma tampa, como na figura 21, tampa esta que, eventualmente teve seu projeto alterado, com o que foram executadas as fundições nº 5 e nº 6, como se verá em 3.2.5 e 3.2.6. Este reator, visto na figura 29, foi desenhado com um encaixe cônico entre a tampa e o cadinho, através da qual foram inseridos um tubo de aço inoxidável, para injeção de nitrogênio, e a haste de um termopar de isolamento mineral, para controle da temperatura, ambos fixados com massa refratária à base de areia, pó de grafite e silicato de sódio.

O excelente contato entre a tampa e o cadinho proporcionado pelo material (grafite) e o assentamento cônico permitiram obter facilmente quaisquer pressões, desde o mínimo de deslocamento da coluna d'água até a máxima, determinada pelo próprio peso da tampa.

As partes externas do reator, em relação à bobina

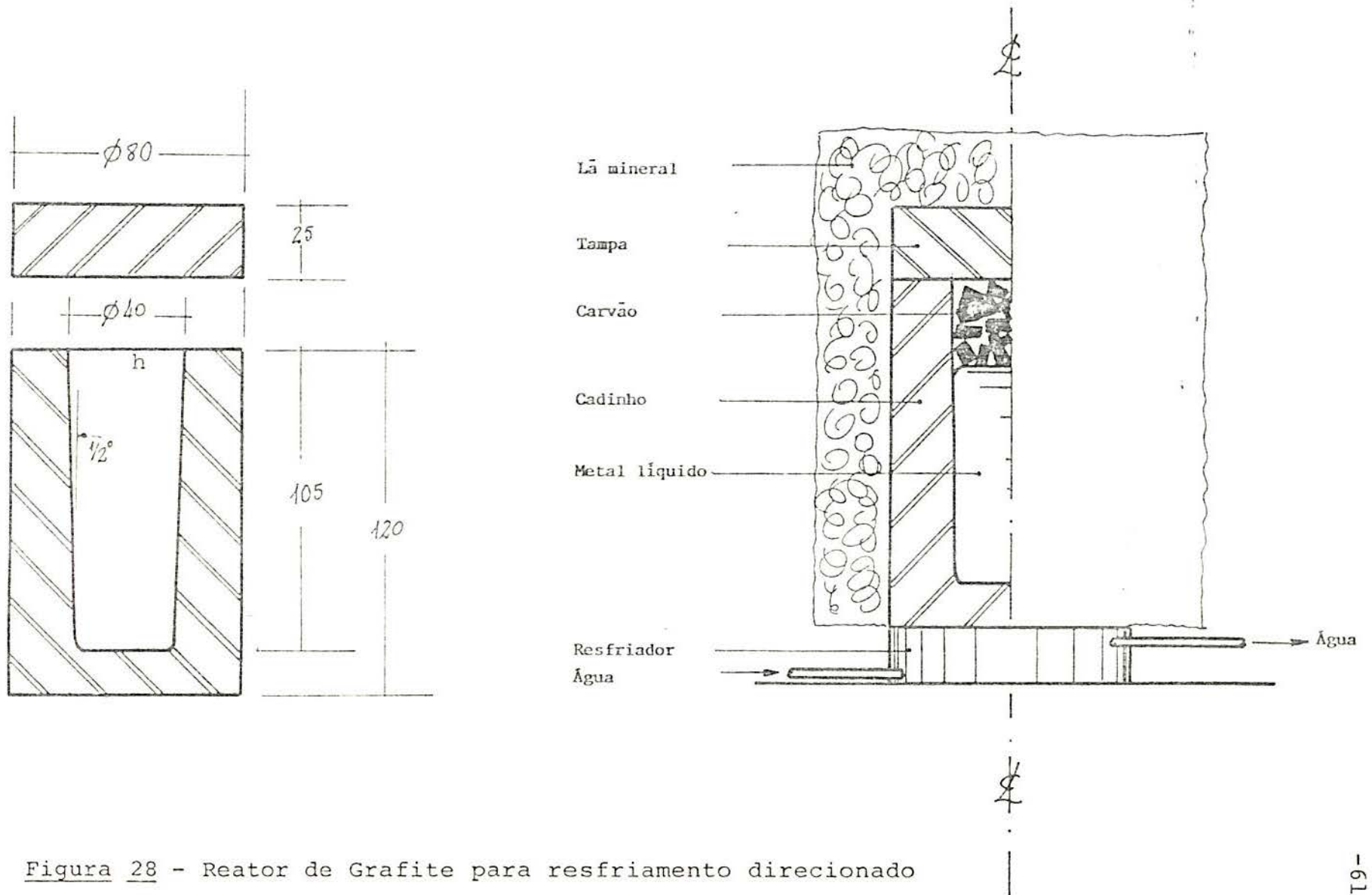


Figura 28 - Reator de Grafite para resfriamento direcionado

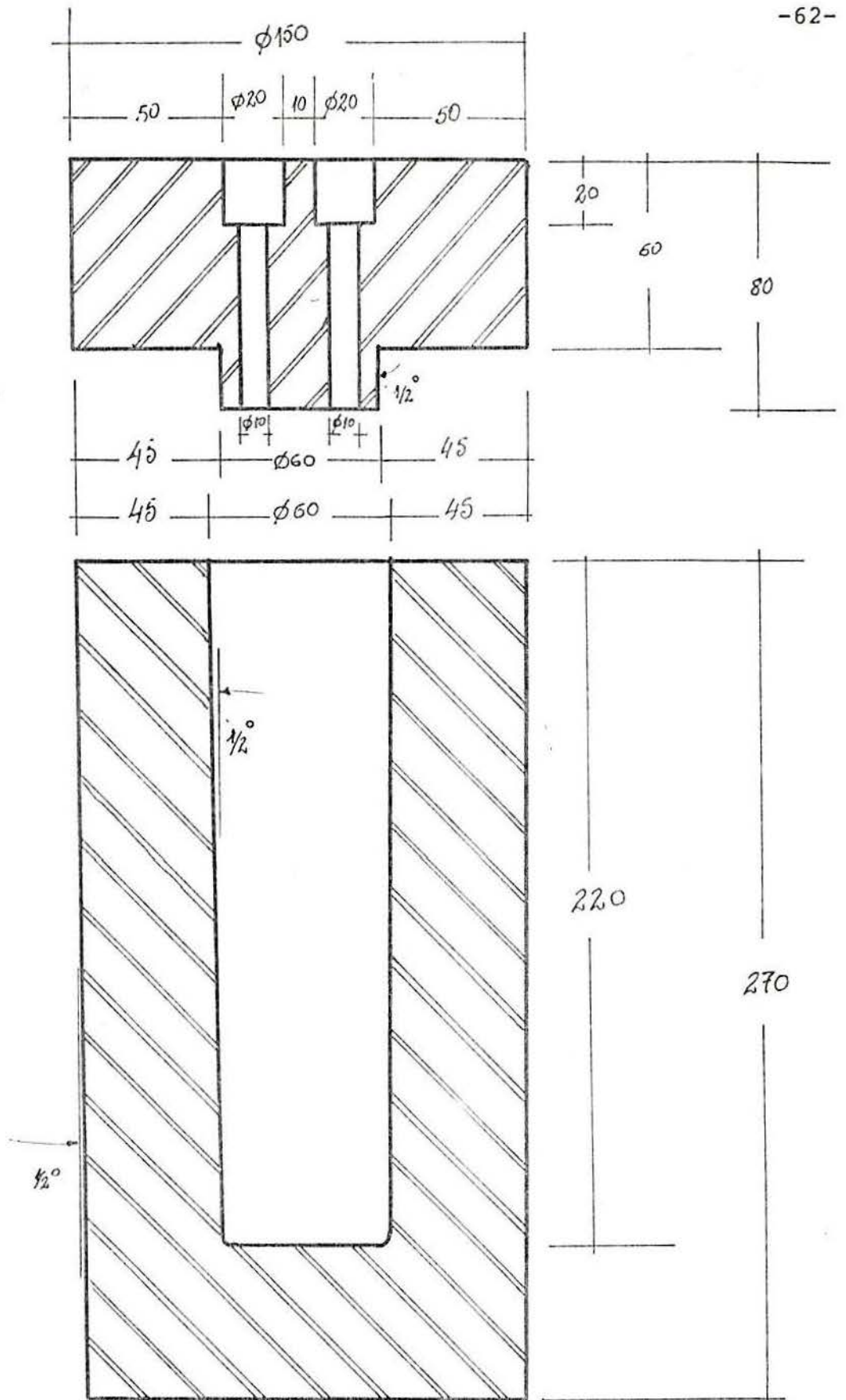


Figura 29 - Reator alterado

Clóvis Pinheiro
1987

de indução, foram envolvidas em lã mineral e amianto, por segurança, homogeneização de temperatura e minimização de oxidação do grafite. A montagem final deste sistema pode ser observado nas Figuras 30 e 31.



Figura 30 - Reator com tampa de Encaixe cônico - Geral

O terceiro reator, basicamente igual ao primeiro, porém de menores dimensões, foi utilizado na quarta fundição, como se verá, para obtenção de resfriamento direcionado do lingote, sendo a extração do calor pelo fundo. A figura 28 mostra

o reator completamente envolto em uma cobertura de lã mineral e assentado em um dispositivo resfriado a água para extração rápida de calor pelo fundo, calculada em cerca de 5 vezes a perda lateral, no início do resfriamento.

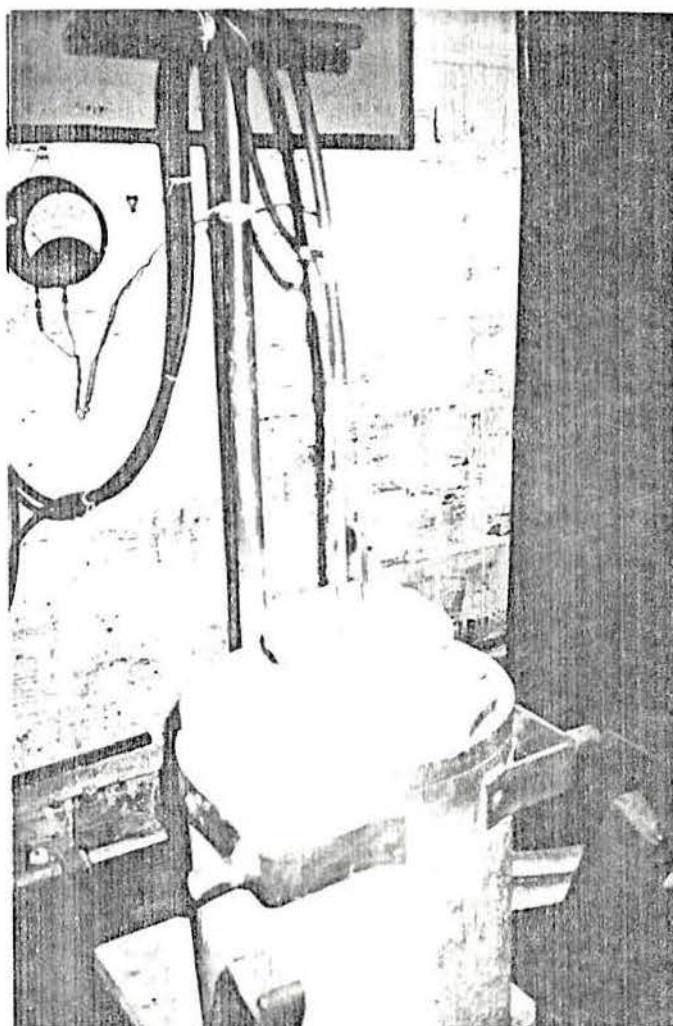


Figura 31 - Reator com tampa de Encaixe cônico - Detalhe

3.1.1.8 Fusão sob Vácuo

Foi utilizado também, para fusão sob vácuo parcial um equipamento existente para puxamento de monocristais pelo sistema CZOCHRALSKI, conforme mostra a Figura 32. Suas caracte-

rísticas principais são a fusão do metal por indução eletromagnética em cadinho de grafite com possibilidade de trabalho sob vácuo ou com atmosferas neutras.

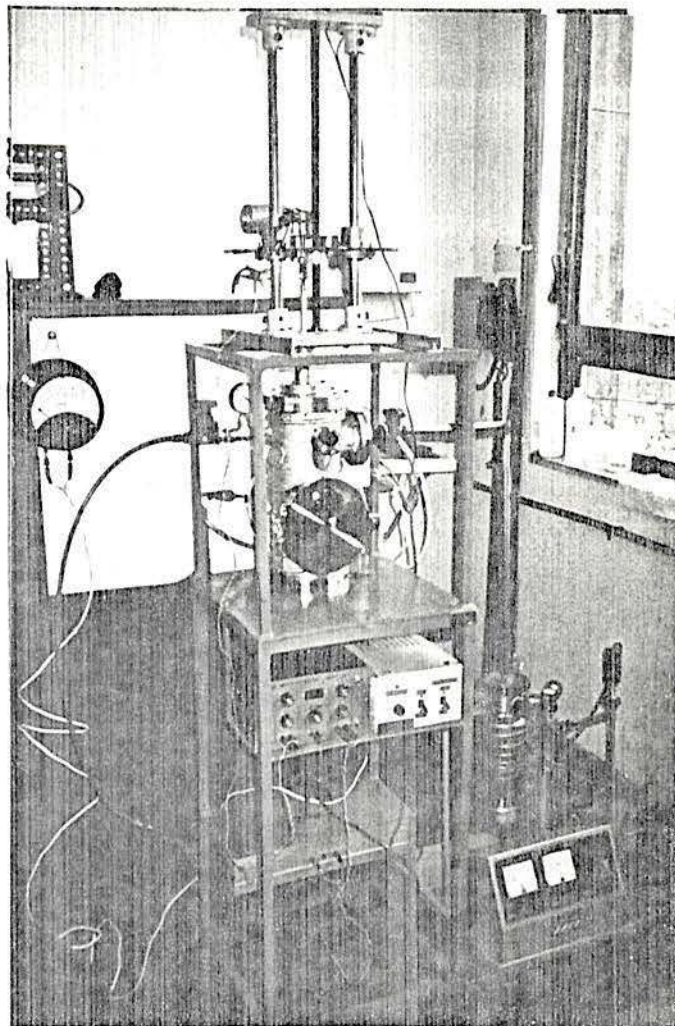


Figura 32 - Equipamento para puxamento de cristais pelo método CZOCHRALSKI

3.1.1.9 Instrumentos e Ferramentas Acessórios

Assistindo os equipamentos principais destacamos:

a) Rotâmetro de vidro para vazões de água zero a 12.000 ml/min, utilizado para controle da vazão de Nitrogênio, conforme se observa em algumas fotos, localizado à saída do re-

dutor de pressão do cilindro.

b) Ampolas evacuadas, de vidro, para tomada de amostras em algumas corridas, conforme Figura 34.

c) Termopar Cromel-Alumel, cabo e instrumento de medida, convencionais, também mostrados nas Figuras 30 e 31.

d) Lingoteira utilizada na fusão nº 3, usinada em aço SAE 1020, Figuras 33 e 37, untada internamente com grafite em pó.

e) Laminador utilizado na conformação a frio de amostras, duo, diâmetro dos cilindros: 175 mm, velocidade angular dos rolos 27 rpm, potência do motor: 49 kW, conforme Figura 39.

f) Forno para recozimento das amostras laminadas a frio, tubular, com atmosfera de Argônio, conforme Figura 36, utilizado correntemente no estudo de redução de minérios.

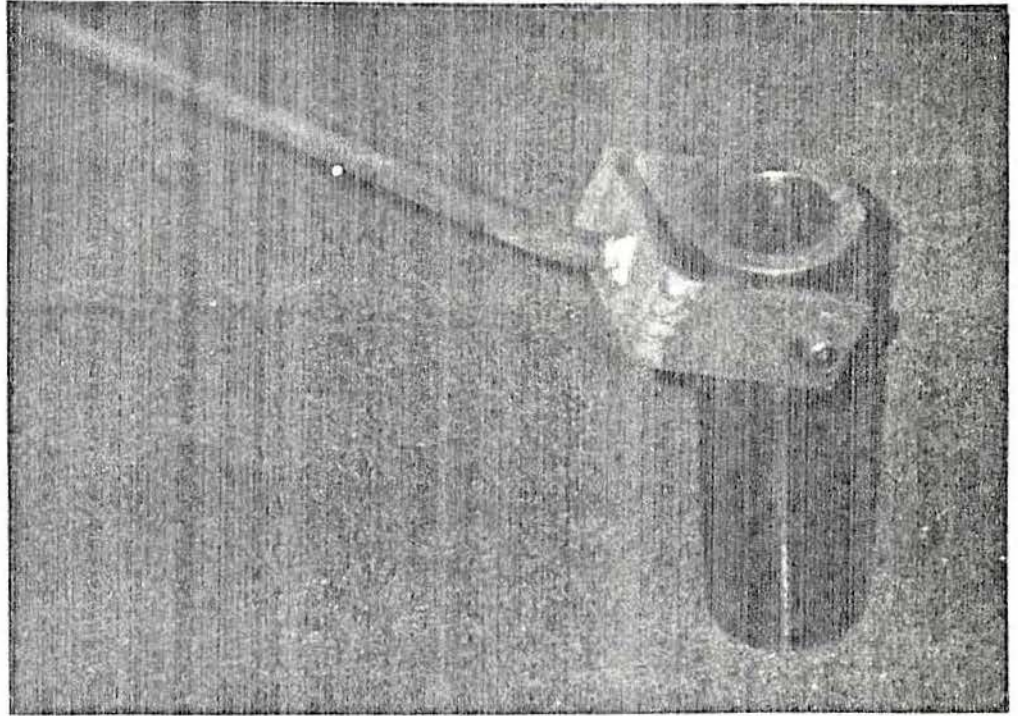


Figura 33 - Lingoteira de aço

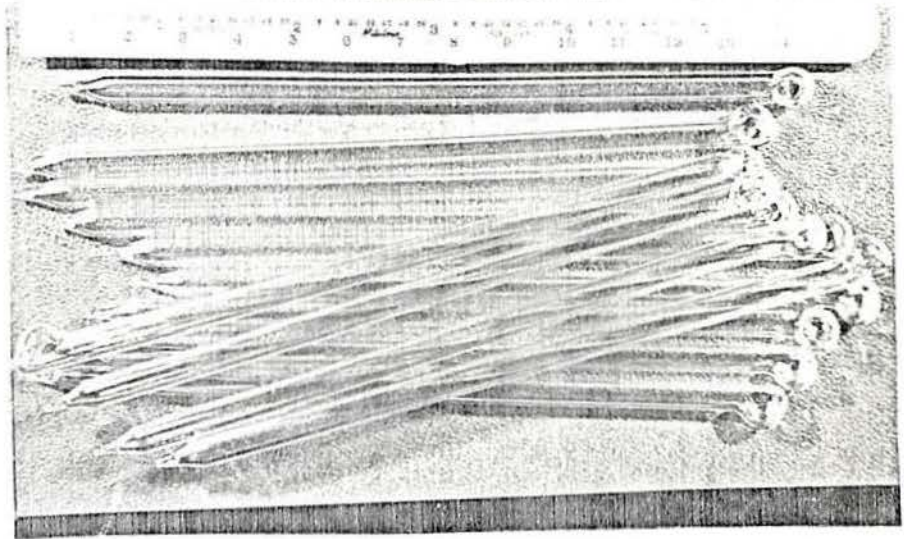


Figura 34 - Ampôlas evacuadas para coleta de amostras de metal líquido.

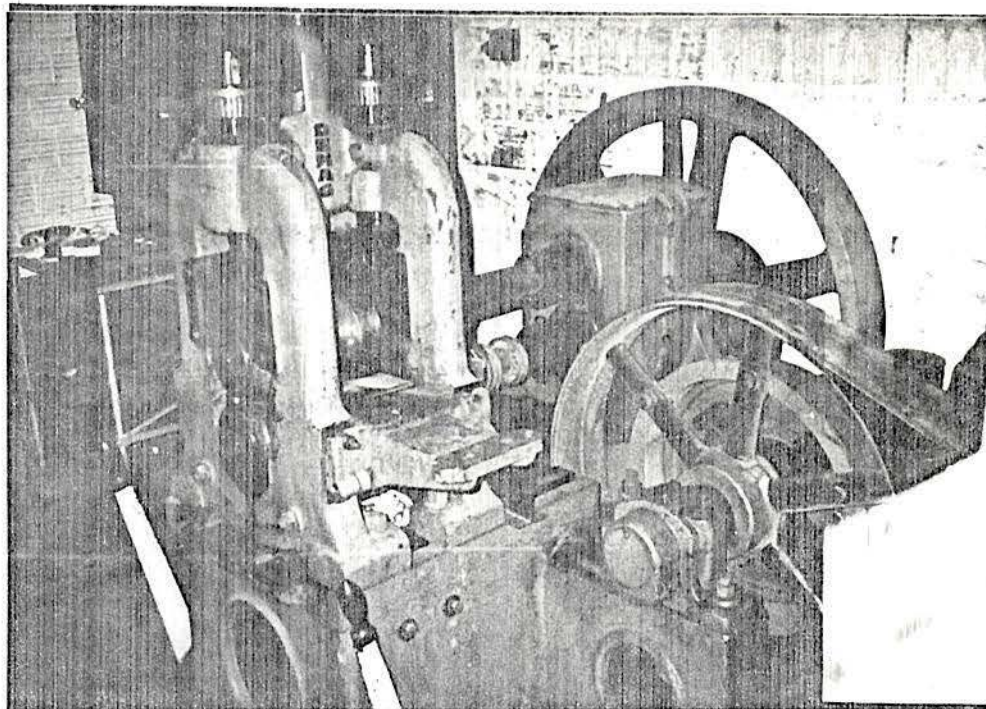


Figura 35 - Laminador Duo \varnothing 175 mm

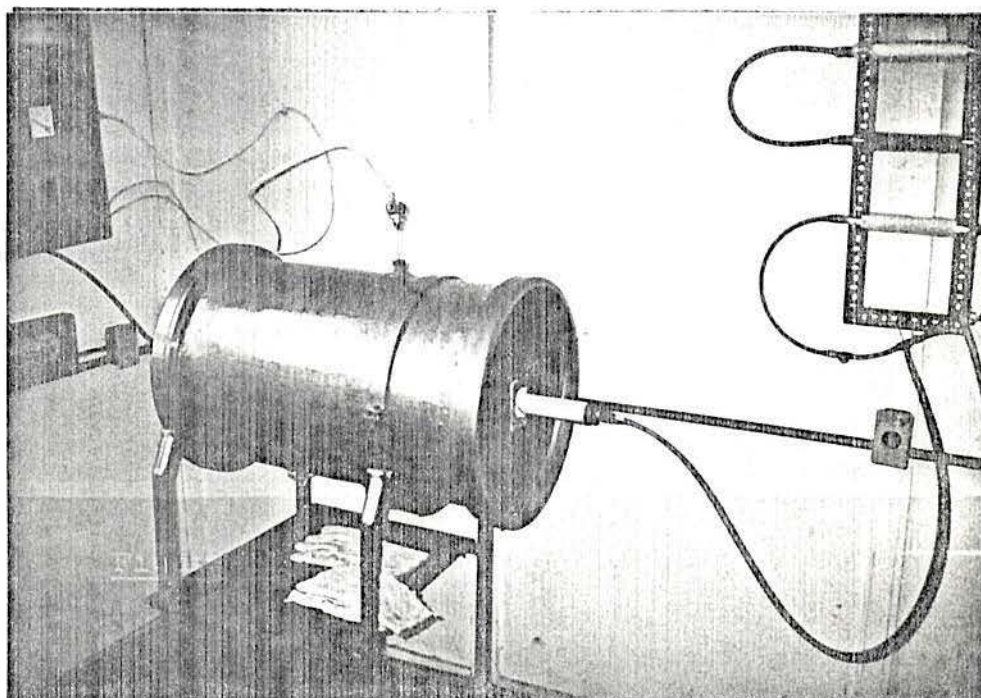
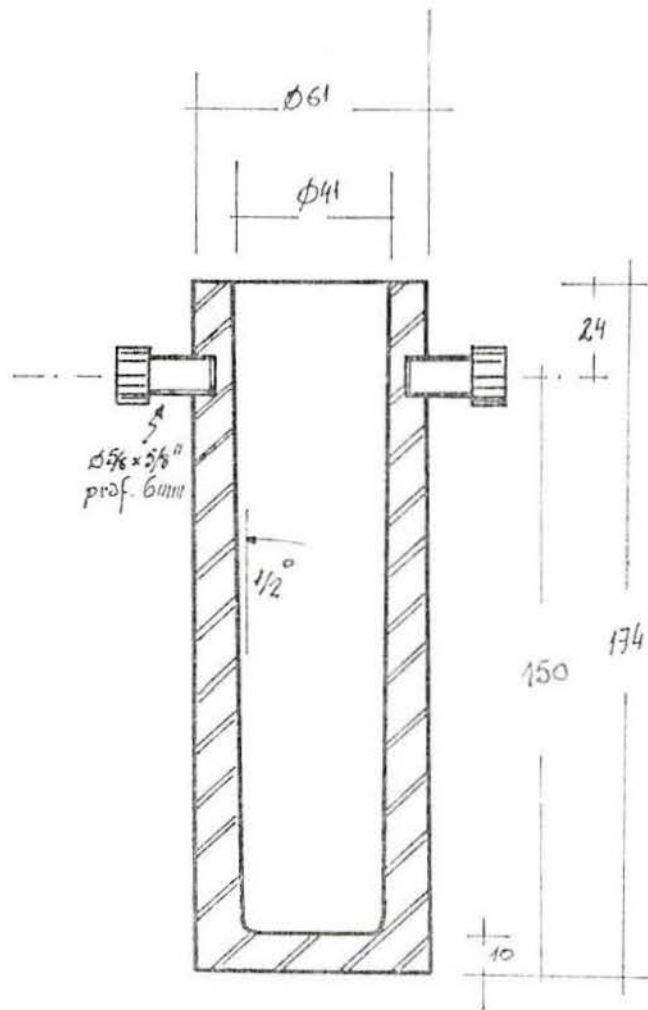


Figura 36 - Forno tubular com atmosfera de Argônio



Arns Pich
1987

Figura 37 - Lingoteira usinada, em aço ao carbono.

3.2 SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Descrição Geral

Foram realizadas, ao todo, sete fundições conduzidas, basicamente, sob quatro condições diferentes assim resumi-das:

a) em reator de cadinho e tampa de grafite, cobertura de carvão vegetal e sem injeção de atmosfera neutra do exterior, resfriamento do metal no cadinho e em lingoteiras;

b) idem ao caso anterior, com resfriamento direcio-nado no próprio cadinho;

c) em reator de cadinho e tampa de grafite, cobertura de carvão vegetal, com injeção de atmosfera neutra do exterior com resfriamento do metal no cadinho;

d) em cadinho de grafite, sem cobertura de carvão vegetal, em interior de câmara estanque, a baixa pressão, lava-gem de Argônio, resfriamento no próprio cadinho.

Estas fundições são descritas na forma de seus Re-gistros, Figuras 38 a 44, desde a preparação da sucata até a desmoldagem do lingote, conforme o Apêndice.

3.3 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

3.3.1 Primeira Fundição (Lingote A: \varnothing 5 cm x 12 cm)

3.3.1.1 Inspeção Visual

O lingote desta fundição apresentou superfície externa, lateral e pé, de má qualidade devido à grande quantidade de grãos de carvão parcialmente e, possivelmente, totalmente oclusos com profundo rechupe central. Superfície do metal não totalmente brilhante, algo opaca indicando contato com oxigênio "a quente". Topo do lingote sem oclusão de carvão.

Figuras 45 e 46.

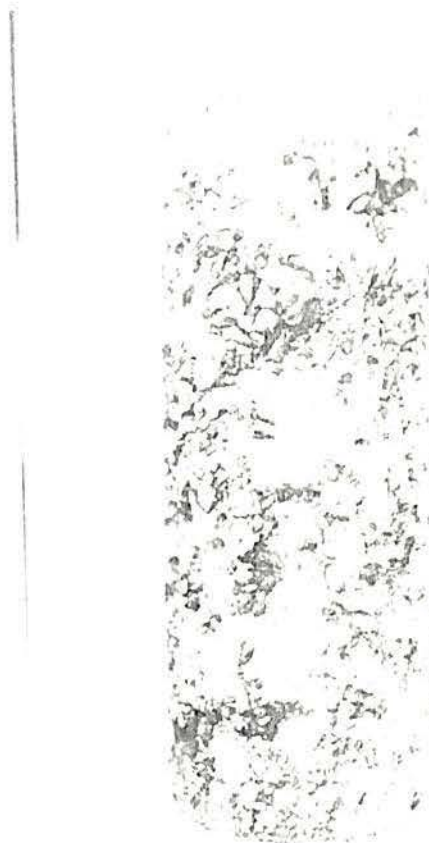


Figura 45 - Lingote A (primeira fusão) Superfície externa lateral.
Aumento: ver figura 47



Figura 46 - Lingote A (primeira fusão)
Topo
Aumento: aprox. 1 x 1

3.3.1.2 Macrografia

Um corte da seção longitudinal central evidencia intensa oclusão de pedaços de carvão vegetal e profundo rechupe central de solidificação ocupando cerca de 66% da altura do lingote. Cristais grosseiros, aproximadamente equiaxiais, típicos de solidificação lenta.

Figura 47.

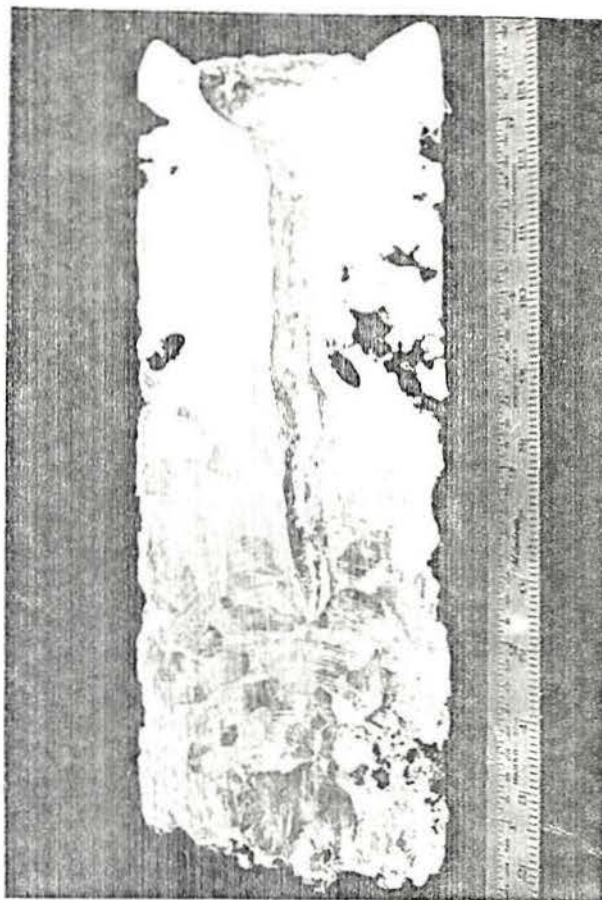


Figura 47 - Lingote A
Macrografia da Seção Longitudi-
nal Central
Ataque: Ácido nítrico concentra-
do
Aumento: Ver escala na figura.

3.3.1.3 Micrografias

Duas amostras foram preparadas das posições indica-
das na figura 48, apresentados nas Figuras 50 e 51, apresen-
tando grão grosseiro com contorno poligonal de linhas ligeiramente
curvas, com segregações visíveis de óxido de cobre e isento de
microporosidades. A estrutura granulada da Figura 51 não foi
identificada.

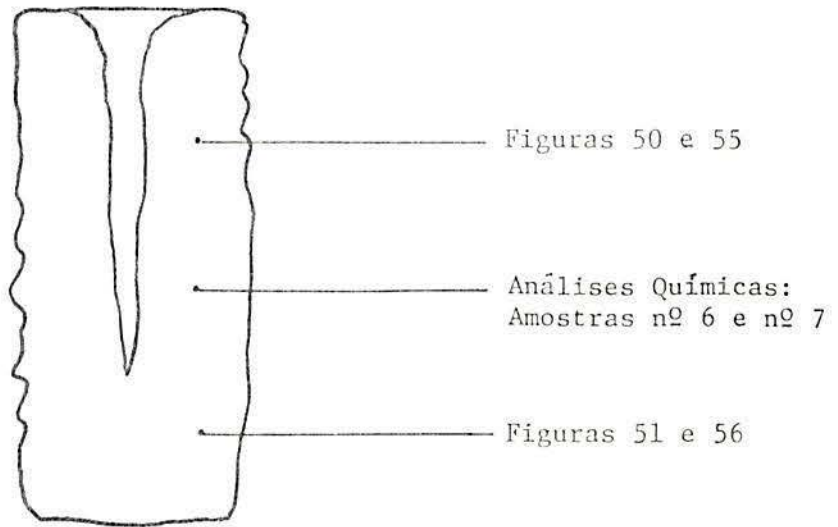


Figura 48 - Lingotes A e B
Plano de amostragem micrográfica e química para a seção longitudinal central

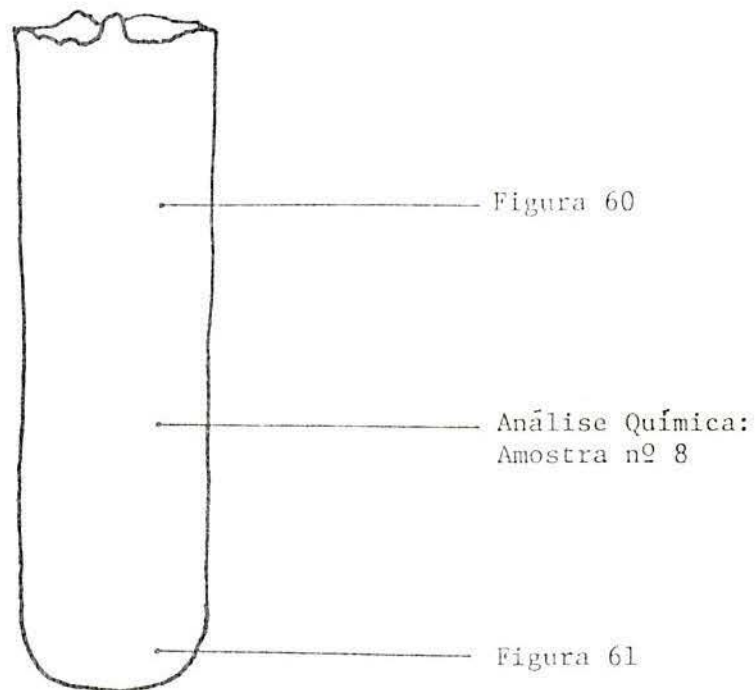


Figura 49 - Lingote C
Plano de amostragem micrográfica e química para a seção longitudinal central

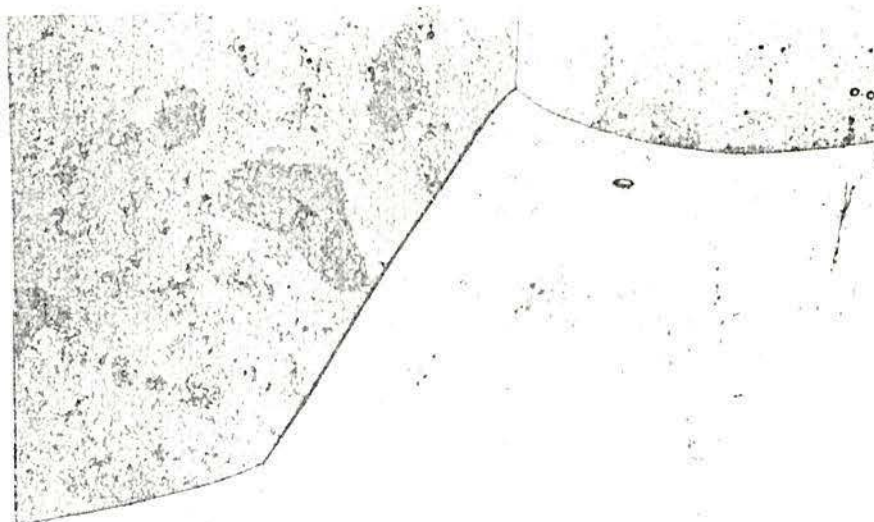


Figura 50 - Micrografia Lingote A
A meio-raio da metade superior
Ataque: Dicromato de Potássio (100x)

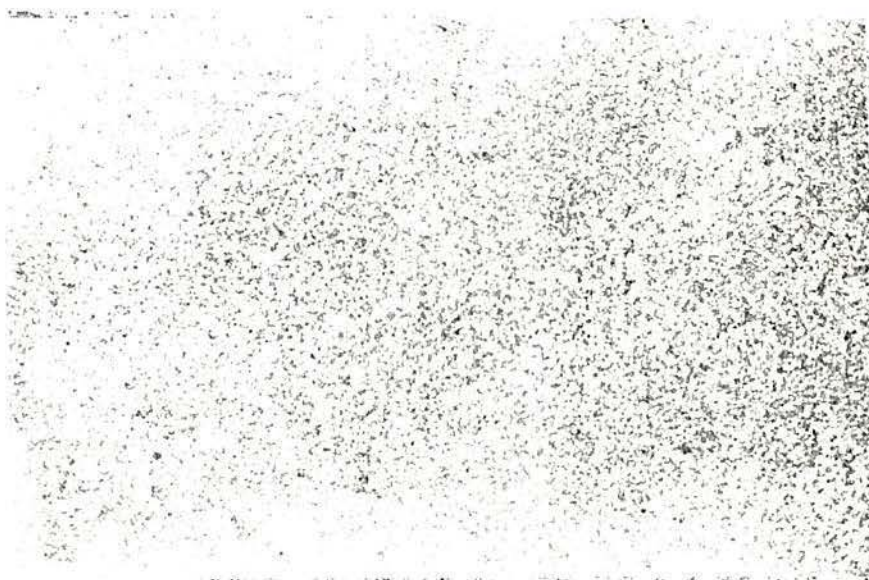


Figura 51 - Micrografia Lingote A
A meio-raio da metade inferior
Ataque: Dicromato de Potássio (200x)

3.3.1.4 Análise Química

Foram os seguintes os teores de oxigênio encontrados nas amostras tomadas nesta fusão:

- a) Amostra nº 2: 252 ppm
- b) Amostra nº 3: 138 ppm
- c) Amostra nº 4: 133 ppm
- d) Amostra nº 6: 249 ppm

3.3.2 Segunda Fundição (Lingote B: Ø 5 cm x 12 cm)

3.3.2.1 Inspeção Visual

Superfície lateral externa muito semelhante à do lingote da primeira fundição, porém com menor quantidade de carvão ocluso. Rechupe profundo e estrutura dendrítica clássica no topo do lingote.

Figuras 52 3 53.

3.3.2.2 Macrografia

Corte da seção longitudinal central, idêntica ao primeiro lingote, revela menor oclusão de pedaços de carvão e mesmos cristais grosseiros. Rechupe central idêntico à anterior: 66% da altura do lingote.

Figura 54.

3.3.2.3 Micrografias

Duas amostras foram preparadas das posições indicadas na figura 48 e apresentadas nas Figuras 55 e 56 mostrando grãos grosseiros com contorno poligonal de linhas ligeiramente curvas, sem segregações visíveis de óxido de cobre e isento de

microporosidades.

3.3.2.4 Análise Química

Teor de oxigênio da amostra nº 7: 256 ppm.



Figura 52 - Lingote B (segunda fusão)
Superfície externa lateral
Aumento: ver Figura 54.

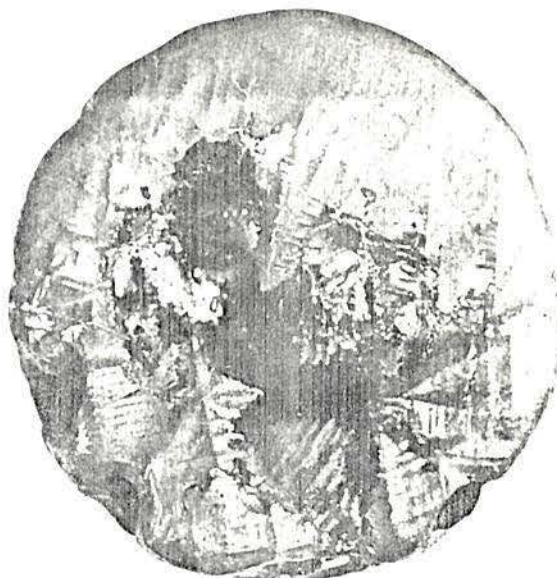


Figura 53 - Lingote B (segunda fusão)
Topo
Aumento: ver Figura 54.

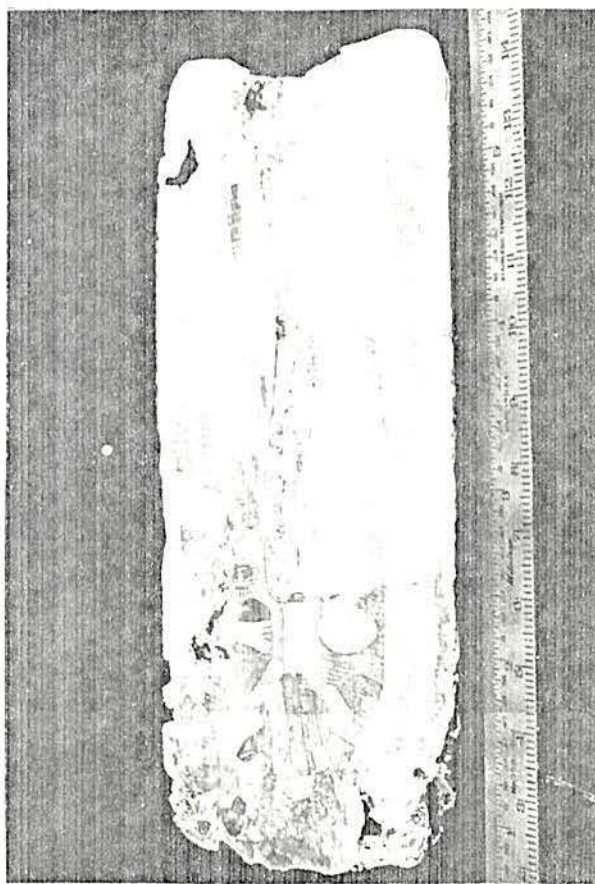


Figura 54 - Lingote B - Macrografia da seção longitudinal central
Ataque: Ácido nítrico concentrado
Aumento: ver escala na Figura.

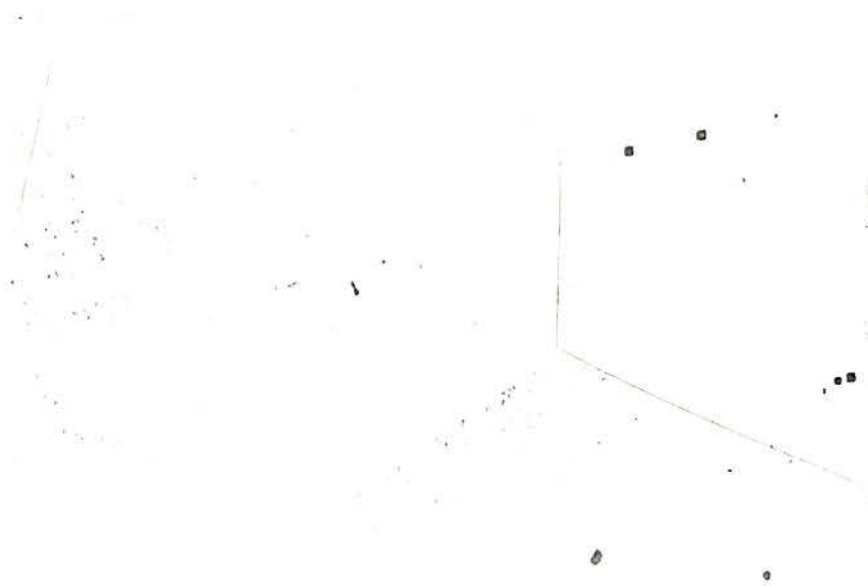


Figura 55 - Micrografia Lingote B
A meio-raio da metade superior
Ataque: Dicromato de Potássio (100x)

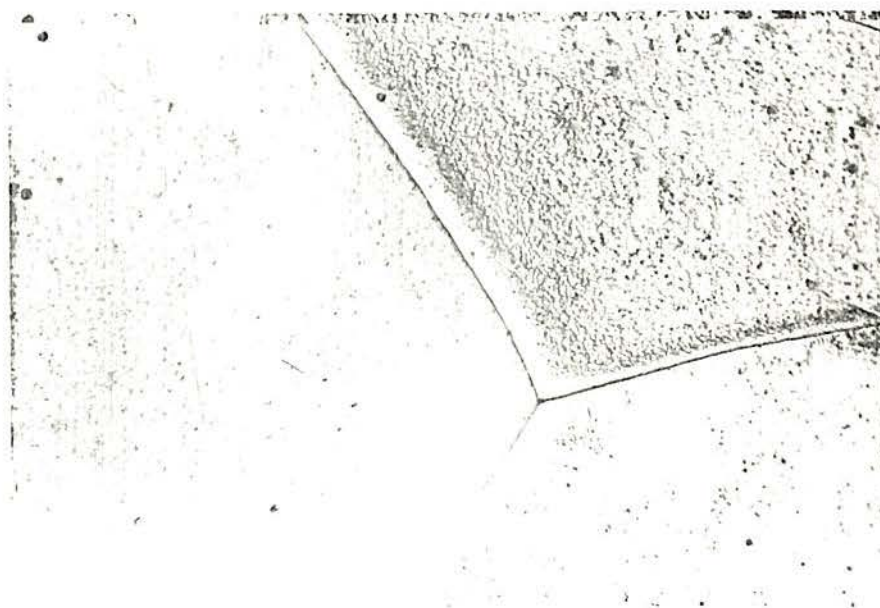


Figura 56 - Micrografia Lingote B
A meio-raio da metade inferior
Ataque: Dicromato de Potássio (200x)

3.3.3 Terceira Fundição (Lingote C: \emptyset 3 cm x 13 cm)

3.3.3.1 Inspeção Visual

Superfície externa de boa qualidade com esparsas aderências de pequenos pedaços de carvão vegetal. Topo de lingote apresenta excrescência ou exudação de pequena quantidade de metal típico de evolução de hidrogênio durante a solidificação.

Figuras 57 e 58.

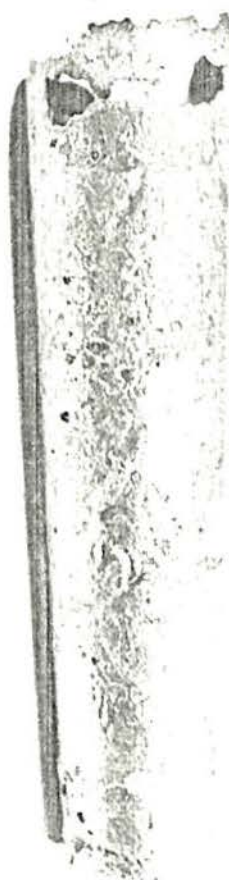


Figura 57 - Lingote C (terceira fusão)
Superfície externa lateral
Aumento: ver Figura 58

BIBLIOTECA



Figura 58 - Lingote C (terceira fusão)
Topo
Aumento: ver Figura 59.

3.3.3.2 Macrografia

Corte da seção longitudinal central mostra lingote típico de resfriamento rápido com longos cristais colunares da superfície externa até a linha de centro. Grande quantidade de cavidades subsuperficiais, esféricas, aspecto interno brilhante, não oxidado, diâmetro até 3 mm, típicas de evolução de hidrogênio durante a solidificação.

Figura 59.

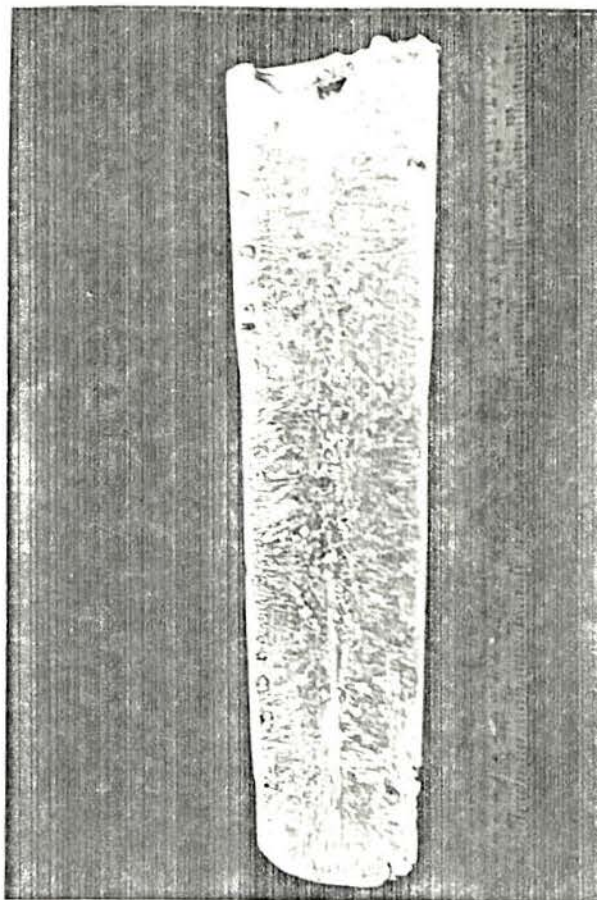


Figura 59 - Lingote C
Macrografia da seção longitudinal central
Ataque: Ácido nítrico concentrado
Aumento: ver escala na figura.

3.3.3.3 Micrografia

Duas amostras foram preparadas das posições indicadas na figura 49 e apresentadas nas Figuras 60 e 61, mostrando granulação grosseira, alongada, contornos curvos, marcados por um rosário, possivelmente de óxido de cobre segregado, e abundante microporosidades de formas poliedricas e alongadas ou levemente convexas.

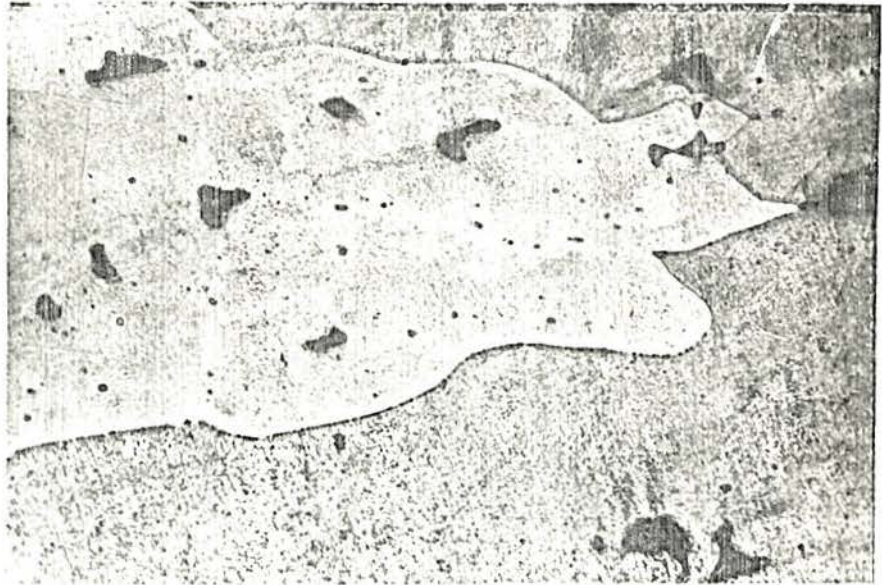


Figura 60 - Micrografia Lingote C
A meio-raio da metade superior
Ataque: Dicromato de Potássio (200x)



Figura 61 - Micrografia Lingote C
A meio-raio da metade inferior
Ataque: Dicromato de Potássio (200x)

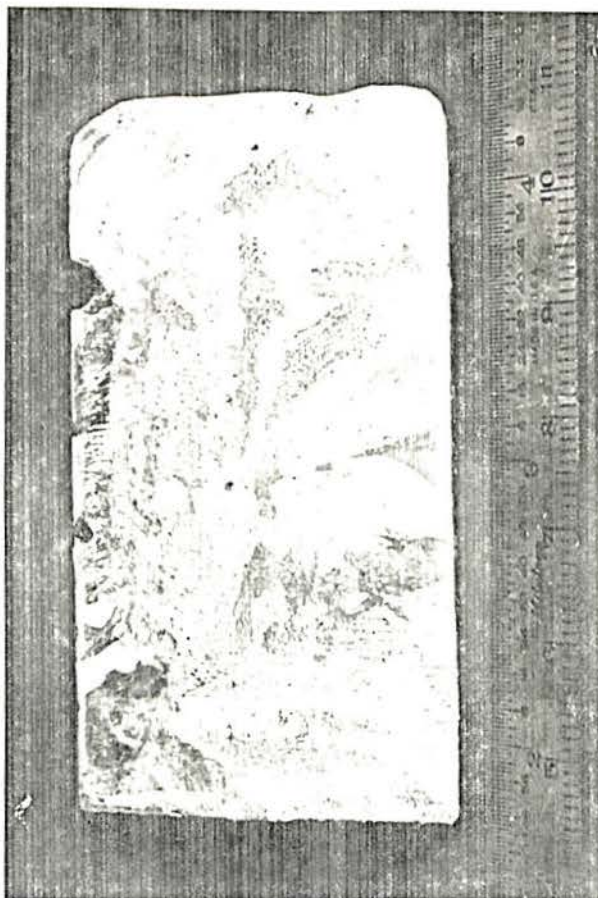


Figura 62 - Lingote D
Macrografia da seção transversal longitudinal central
Ataque: Ácido nítrico concentrado
aumento: ver escala na Figura.

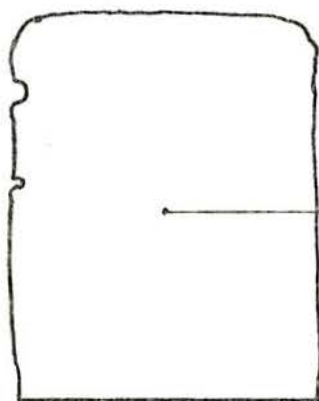


Figura 63
Análise Química:
Amostras nº 9 e
nº 9A

Figura 63 - Lingote D
Plano de amostragem micrográfica e química para a seção longitudinal central

3.3.3.4 Análise Química

Foi o seguinte o teor de oxigênio:

Amostra nº 8: 264 ppm.

3.3.4 Quarta Fundição (Lingote D: Ø 4 cm x 6,5 cm)

3.3.4.1 Inspeção Visual

Superfície externa de boa qualidade, opaca, raras adições de carvão.

3.3.4.2 Macrografia

Corte da seção transversal longitudinal central, Figura 62, apresenta cristalização grosseira de solidificação com predominância de ao comprimento das dimensões verticais ou inclinadas, não apresenta rechupe de solidificação.

3.3.4.3 Micrografia

Exame da seção mostra grãos grosseiros de solidificação de linhas curvas sem evidência de óxido de cobre; intensa microporosidade de formas esféricas.

Figura 63A.

3.3.4.4 Análise Química

Foram os seguintes os teores de oxigênio encontrados:

a) Amostra nº 9: 20,6 a 23,7 ppm

b) Amostra nº 9A: menor que 10 ppm.



Figura 63A - Micrografia Lingote D
A meio-raio da porção média
Ataque: Dicromato de Potássio (200x)

3.3.5 Quinta Fundição (Lingote E: \varnothing 6 cm x 4,5 cm)

3.3.5.1 Inspeção Visual

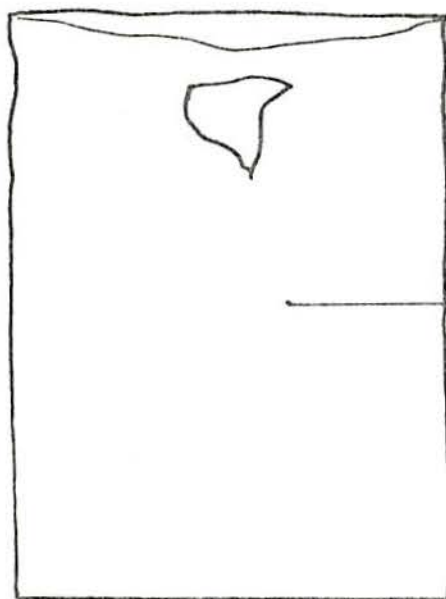
A superfície externa é de boa qualidade, com raras e pequenas oclusões superficiais de carvão, recoberta de fina e aderente camada de pó de grafite, que pode ser removida mediante fricção com tecido macio ou algodão, revelando brilho metálico totalmente isento de oxidação.

Rechue central de 55% da altura do bloco. Evidências de cristalização grosseira ou dentrítica no topo.

Figura 64.



Figura 64 - Lingotes E (esquerda), F (centro) e G (direita) respectivamente quinta, sexta e sétima fusões.
Superfícies externas e topos.
Aumento: ver escala na Figura.



Figuras 67 e 68.

Figura 65 - Lingotes E e F
Plano de Amostragem Micrográfrica
para seção transversal central

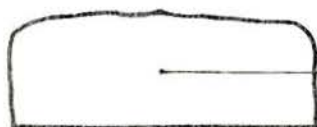


Figura 69

Figura 66 - Lingote G
Plano de Amostragem Micrográfrica
para seção transversal central

3.3.5.2 Micrografia

A estrutura metalográfica deste material, conforme Figura 67, tomada conforme o plano de amostragem da figura 65, apresenta granulação grosseira de solidificação, com o limite de grão quase em linha reta, nítido e isento de segregações, formando grãos poligonais.

Virtual ausência de microporosidades.

3.3.5.3 Análise Química

O teor de oxigênio encontrado na amostra nº 11A: Menor que 10 ppm.

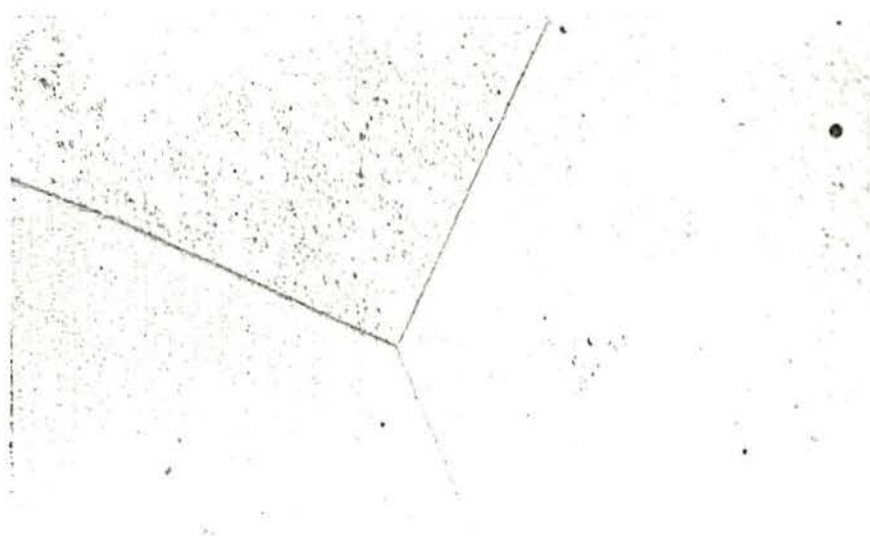


Figura 67 - Micrografia Lingote E
A meio-raio da porção média
Ataque: Dicromato de potássio (200x)

3.3.6 Sexta Fundição (Lingote F: Ø 6 cm x 4,5 cm).

3.3.6.1 Inspeção Visual

Superfície externa e demais características idênticas ao lingote da quarta fundição.

Figura 64.

3.3.6.2 Micrografia

Estrutura e demais características idênticas ao lingote da quarta fundição.

Figura 68.

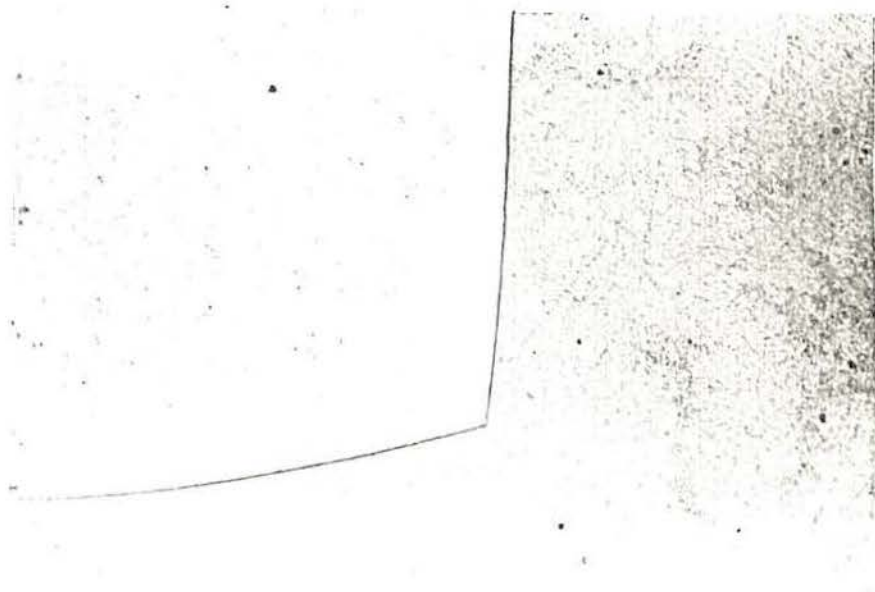


Figura 68 - Micrografia Lingote F
A meio-raio da porção média
Ataque: Dicromato de Potássio (200x)

3.3.6.3 Análise Química

O teor de oxigênio encontrado na amostra nº 12A:
menor que 10 ppm.

3.3.7 Sétima Fundição (Lingote G: Ø 3,5 cm x 1,5 cm)

3.3.7.1 Inspeção Visual

Superfície externa de boa qualidade mas opaca, indicando oxidação. Isenta de rechupe central de solidificação. Base do lingote mostra cavidades claras mas opacas, sugerindo a formação de bolhas na superfície de contato do metal com o fundo do cadinho.

3.3.7.2 Micrografia

Granulometria grosseira de solidificação, contorno de grão curvo apresentando irregularidades, possivelmente segregação de óxido de cobre em "rosário".

Figuras 66 e 69.

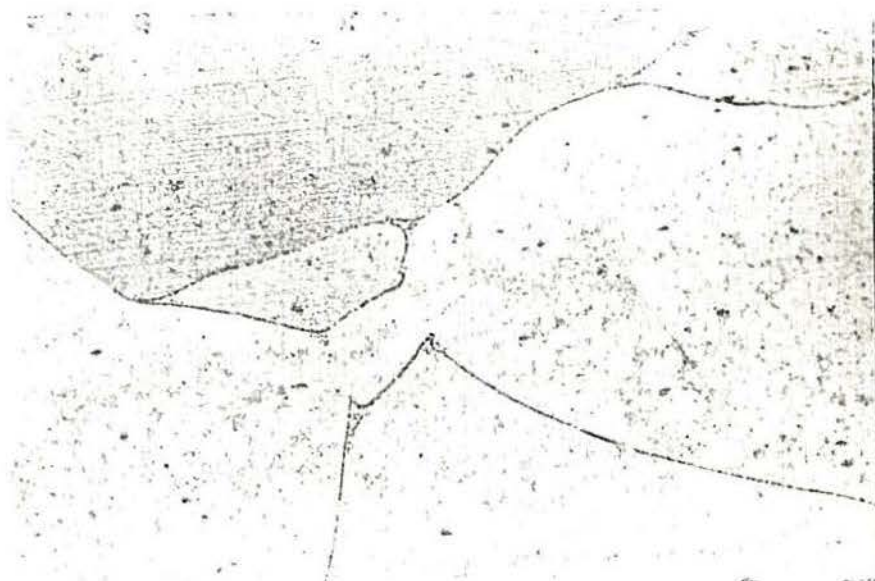


Figura 69 - Micrografia Lingote G
Amostra da porção média central
Ataque: Dicromato de Potássio (200x)

3.3.7.3 Análise Química

Os teores de oxigênio encontrados foram:

Amostra nº 13: 162 ppm

Amostra nº 13A: 170 ppm.

3.3.8 Ensaaios Especiais

Em decorrência dos resultados das análises metalográficas e químicas foram conduzidos testes de resistividade elétrica pelo "método dos quatro pontos" como segue:

3.3.8.1 Lingote F (sexta fusão)

Uma quarta parte do lingote, obtida por duplo corte longitudinal, foi deformada a frio, por laminação, após preparação prévia em prensa hidráulica, sendo obtida uma tira de 80 g nas dimensões brutas de $W = 18 \times H = 5 \times L = 20$ mm com redução aproximada da área da seção transversal de 60%.

Figura 70.

O material assim obtido foi recozido em forno tubular, sob atmosfera de argônio, por 1 hora em temperatura de 650°C ($\pm 15^{\circ}\text{C}$).

Amostras de cada uma das tiras recozidas foram coletadas amostras preparadas para análise metalográfica da seção transversal, conforme as Figuras 71 e 72.

As tiras assim obtidas sofreram fresamento nas faces planas e ensaiadas para resistividade elétrica pelo "método dos quatro pontos" sendo obtidos os resultados apresentados na

Figura 73.

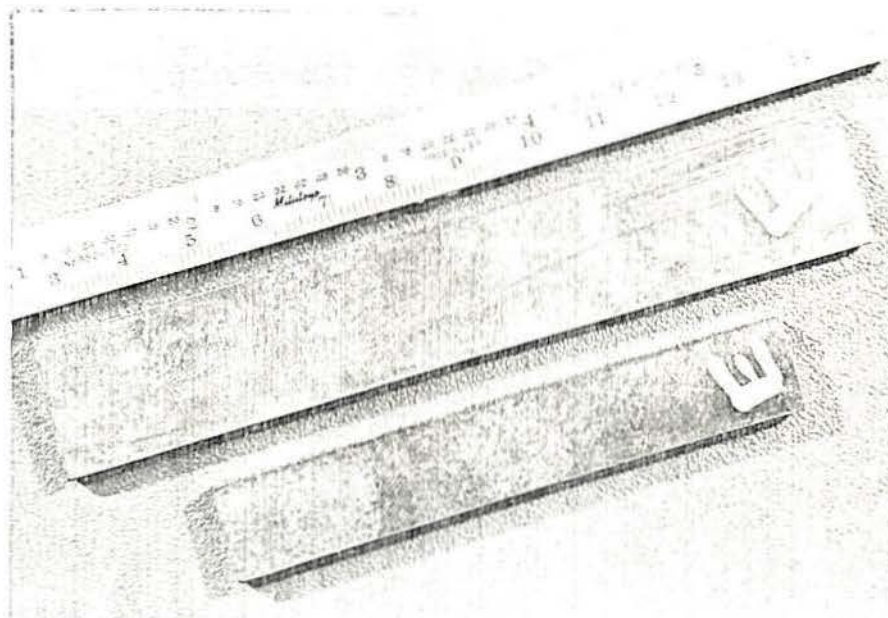


Figura 70 - Lingote E (esq.) e F (dir.)
Tiras laminadas a frio
Aspecto após recozimento e fresagem

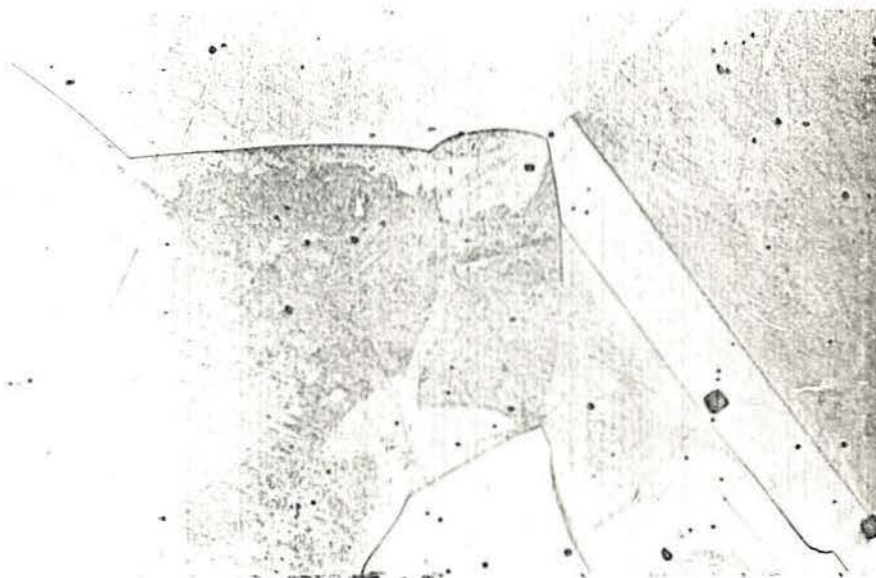


Figura 71 - Lingote E
Produto laminado e recozido a 650°C/
1 hora
Ataque: Dicromato de Potássio (100x)



Figura 72 - Lingote F
 Produto laminado e recozido
 a 650°C/1 hora
 Ataques: Dicromato de Potássio (100x)

Avaliação das Propriedades Elétricas			
Testes de Resistividade Elétrica			
Origem do Material	Valores Quantitativos		
	Resistividade ohm . mm ² /m	Condutibilidade	
		ohm . mm ² /m	% IACS
Lingote E	não pes- quisado	-	-
Lingote F	0,018	55,5556	95,8
	0,019	52,6316	90,7

Figura 73

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

A descrição geral dos experimentos, classificando-os de acordo com as condições básicas de execução, seção 2, item 2.1, permite avaliar os resultados de maneira similar, já que os resultados obtidos são consistentemente diferentes.

4.1 FUNDIÇÕES Nº 1, 2, 3 e 4

4.1.1 Qualidade Física dos Lingotes

O lingote A, resultado da primeira fundição, apresentou dois aspectos que reduziram seu rendimento útil a cerca de 4%, em peso. De fato, a intensa oclusão de pedaços de carvão vegetal junto à superfície e mesmo no interior da massa de metal e o profundo rechupe central de solidificação reduziram o metal disponível para laminação a cerca de 70 g, após a separação de amostras para micrografia e análise química, na forma de um cilindro usinado com diâmetro de 10 mm.

O primeiro fenômeno, sem nenhuma referência específica na bibliografia consultada, teve origem provavelmente durante a tomada de amostra utilizando-se a ampôla de vidro graduada que, fixo a uma haste longa, foi inserida no metal líquido através de cobertura de carvão. Sendo este, inicialmente, utilizado na forma moída poderá ter formado blocos ou cachos que sofreram algum tipo de absorção às paredes de grafite do reator, já que o fenômeno não foi observado no topo.

Esta teoria parece ter apoio pela melhor qualidade do segundo lingote e a virtual ausência no terceiro, quando vazado em lingoteira.

Todavia a sensível melhoria do lingote B e, particularmente, do C sobre o primeiro, conforme mostram as fotos foi parcialmente prejudicada pela intensa evolução de hidrogênio observado por dois aspectos clássicos:

a) Macroporosidades de forma esférica localizadas abaixo da superfície externa lateral do lingote, Figura 59.

b) Exudação ou secreção da última porção de metal líquido no topo do lingote com formação característica, mostrada nas Figuras 58 e 59.

A quantidade residual de metal disponível para laminação aumentou para cerca de 10%.

O hidrogênio provocou, ainda, microporosidades visíveis nas Figuras 60 e 61.

Procurou-se a solução destes fenômenos através da quarta fundição com apreciável melhoria. Salvo pelas microporosidades causadas pelo hidrogênio a massa bruta de metal disponível para laminação, após amostragem, foi de 50%, ou cerca de 35% após preparação do tarugo por usinagem prévia.

4.1.2 Composição Química: o teor de oxigênio

Conforme caracterizado nas três primeiras fundições a tampa do reator foi removida para inspeção e tomada de temperatura, com exposição do metal líquido ao ar, havendo inclusive lingotamento ao ar. Embora se tenha efetivamente rebaixado o teor de oxigênio, de acordo com as amostras nº 2, 3 e 4, tomadas na primeira fusão e apresentadas em 3.1.4, tal situação foi neutralizada como fica evidente pela análise final do lingote

(nº 6).

Foi somente com a completa não exposição do metal ao ar, evitando-se inclusive a remoção da tampa do reator, como procedido na quarta fundição, que se obteve notável redução do teor deste elemento.

4.2 FUNDIÇÕES Nº 5 e 6

Com as profundas alterações sofridas pelos equipamentos, materiais e procedimentos a partir dos cinco primeiros experimentos, incluída a tentativa de fusão em câmara de atmosfera controlada, foram executadas as fundições nº 5 e 6, a seguir discutidas.

4.2.1 Qualidade Física Dos Lingotes

A alta qualidade apresentada pelos lingotes permitiu a disponibilidade bruta de 75% do metal para laminação, aproveitados integralmente por processamento preliminar em prensa hidráulica.

Esta qualidade, apresentada na foto 31C, é atribuída portanto a:

a) maior granulometria do carvão vegetal utilizado, inibindo a formação de massas ou cachos de grãos;

b) menor granulometria da sucata, com o conseqüente aumento da densidade aparente, evitando a penetração de carvão nos seus interstícios;

c) não-interferência mecânica na carga líquida provocando o afundamento forçado da cobertura do metal.

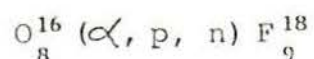
Este procedimento criou, porém, uma dificuldade: o monitoramento da evolução real da temperatura do metal. Por esta razão a junção do termopar não esteve nunca em contato físico com o metal, mantendo-se no interior da cobertura, a uns 40 mm da superfície deste. Considerando-se que todo o reator sofreu aquecimento devido às correntes de FOUCOULT estima-se pequena a diferença entre as temperaturas real e medida e considerando-se ainda não ser a temperatura um parâmetro importante a controlar, a diferença foi desprezada.

4.2.2 Composição Química: o teor de oxigênio

Todas as análises de teor de oxigênio foram executadas por aparelho determinador de oxigênio do tipo LECO, largamente empregado industrialmente. No caso das análises das fundições 5 e 6, entretanto foram feitas várias determinações e o resultado fornecido na forma de um valor médio, com garantia estatística de situar-se a "menos de 10 ppm".

Tal resultado poderá parecer sujeito a um erro demasiado, principalmente se for imaginado um confronto das concentrações calculadas para o equilíbrio químico, no capítulo II, e os valores reais encontrados.

Convém enfatizar entretanto que para sensibilidade nos teores de 0,5 ppm de oxigênio são recomendados métodos por bombardeamento da amostra com partículas atômicas, tal como cita ALBERT⁽¹⁾, através de reações do tipo:



com o que 0,001 ppm de oxigênio podem ser detectados no silício.

Outros métodos ainda mais atuais poderão com certeza serem usados, porém envolvendo equipamento e recursos além do escopo do presente trabalho.

Atribui-se, contudo, o baixo teor de oxigênio obtido às condições de neutralidade da atmosfera no interior do reator. Na realidade a atmosfera deverá ter sido redutora com a pressão parcial do CO mantida possivelmente a menos de 10 ppm. De fato, o contínuo fluxo de nitrogênio contendo cerca de 5 ppm de oxigênio direcionado sobre o carvão vegetal a alta temperatura deverá ter criado um "equilíbrio de BOUDOUARD favorável ao processo de desoxidação.

A manutenção da pressão positiva no reator até o resfriamento às temperaturas mais baixas do lingote, 200°C ou menos, garantiu total prevenção de oxidação ao ponto da superfície do metal apresentar lustro metálico clássico, sem manchas.

4.2.3 Estrutura Metalográfica

As estruturas metalográficas do estado bruto de fusão apresentam excelente concordância com os padrões apresentados por NEWTON & WILSON⁽¹⁴⁾, HEBERLEIN⁽¹²⁾, CONE⁽¹⁰⁾ e RECUSANI⁽¹⁵⁾ com contornos de grão característicos, como já descrito.

Quanto ao material laminado a frio e recozido apresenta boa concordância com o padrão ASTM⁽⁴⁾ e material manufaturado da Figura 1. O tamanho exagerado do grão, em ambas as

amostras, resulta possivelmente da temperatura de recozimento, 650°C, haver sido escolhida para garantir completo amolecimento para fins de medição da condutibilidade elétrica.

Não foram identificadas as cavidades de forma poligonal surgidas após o ataque (não foram observadas antes do ataque). Presume-se tratar-se de alguma contaminação grosseira removida durante a ação do reagente metalográfico.

4.2.4 Condutibilidade Elétrica

Em valor absoluto as resistividades medidas na amostra nº 12, fundição 6, mostram que o material obtido, apesar de se caracterizar como "livre de oxigênio", não é de alta condutibilidade. De fato, se a resistividade de 0,017241 ohm · mm²/m corresponde a condutibilidade de 100% IACS então os valores encontrados representam apenas 95,8 e 90,7% IACS.

Tal resultado é entretanto expressivo pois, ao serem comparados os resultados obtido pelas análises químicas da matéria prima, Figura 19 com Figura 4 pode-se somar facilmente uma perda de condutibilidade de 3% IACS devido a teores de contaminantes muito acima do permitido.

Considerando-se que as referidas análises foram parciais, e que portanto outros contaminantes não quantificados não foram considerados, é facilmente compreensível a baixa condutibilidade elétrica encontrada.

Convém também mencionar que esta medida elétrica não foi obtida em corpo de prova padrão IACS, ou seja "um fio de comprimento 1 m e de massa 1 g", mas a partir de uma tira

grossa de 2,5 x 20 x 120 mm e com correntes circulantes da ordem de 2000 A, pelo método dos "quatro pontos", e sem o devido controle da temperatura sobre o mesmo, para execução de ensaio a 20°C.

4.3 FUNDIÇÃO Nº 7

4.3.1 Qualidade Física dos Lingotes e Teor de Oxigênio

A boa qualidade da superfície interna do cadinho, o rápido resfriamento da massa líquida e a ausência da cobertura levaram à boa qualidade da superfície deste lingote.

É de particular interesse o aspecto da base. As diversas cavidades de superfície clara, quase brilhante, sugerem a intensa formação de bolhas nesta superfície de contato o que poderia explicar a intensa agitação do metal líquido a ponto de provocar respingos em toda a parede interna da câmara. Como a pressão no interior da câmara, mesmo após a lavagem com Argônio foi mantida a cerca de 130 mmHg, sugere-se que a presença do oxigênio provocou a seguinte reação na superfície exposta:



o óxido cuproso assim formado, levado pela circulação de líquido devido à indução, provocam a reação:



na base, com a conseqüente formação de bolhas.

Não surpreende, portanto, o resultado e o aumento do teor de oxigênio em relação ao inicial deveria ser esperada

pela própria agitação da superfície do líquido.

4.3.2 Estrutura Metalográfica

Está claramente demonstrado o teor mais alto de oxigênio pela segregação de óxido cuproso "em rosário" no contorno do grão.

5 CONCLUSÕES

Do exposto conclue-se que:

1) A utilização de vácuo, isoladamente, na obtenção de cobre isento de oxigênio não é recomendado devido a complexidade técnica, e conseqüente alto custo do equipamento necessário para a manutenção do alto vácuo compatível com baixos teores de oxigênio.

2) A utilização de uma atmosfera neutra, isoladamente, na obtenção de cobre isento de oxigênio não é recomendada pois qualquer contaminação deste elemento contaminará igualmente o metal.

3) O uso simultâneo de uma espessa cobertura de carvão vegetal, ou de grafite, e de uma atmosfera neutra, mantida a uma discreta pressão positiva, no interior do forno de fusão produzirá um metal isento de oxigênio, atmosfera esta que protegerá o metal em toda a corrida, até a completa solidificação do lingote.

4) A atmosfera neutra deverá ser isenta de H_2 para a garantia de lingotes isentos de porosidades.

5) Os lingotes de cobre isento de oxigênio devem ser obtidos com:

a) Baixas taxas de vazamento de metal líquido em lingoteira;

b) alta taxa de remoção de calor na lingoteira, preferivelmente direcionada para o fundo desta, para evitar a formação de "vazio de solidificação (= rechupes).

Para esta operação é particularmente recomendado o "lingotamento contínuo".

6) O processo permite o uso de sucata e retorno de usina como matéria prima, desde que de origem "eletrolítica" para satisfazer o baixo teor permitido aos demais elementos residuais, na produção de cobre "isento de oxigênio". Quando o objetivo for a produção de cobre "isento de oxigênio e de alta condutibilidade", entretanto, deverão ser usados catodos selecionados para que se possa prestar estrita obediência aos teores isolados (e combinados) permitidos de acordo com a Figura 2.

6 SUGESTÕES

Os resultados obtidos sugerem pesquisa adicional em algumas áreas correlacionadas com o cobre isento de oxigênio, com o objetivo de melhor controle técnico sobre o produto final, tais como:

1) Estudo de atmosferas neutras ou redutoras, isento de hidrogênio, como meio de evitar a recontaminação do metal líquido com o oxigênio atmosférico.

Este assunto reveste-se também de importância econômica, já que o custo na obtenção dos gases e misturas gasosas varia enormemente com os compostos predominantes.

2) Estudo da correlação entre as propriedades mecânicas e físicas e as temperaturas de laminação e recozimento do cobre.

Observou-se que o pleno recozimento do cobre após o encruamento por laminação a frio, para medição da resistividade elétrica, levou a um crescimento exagerado do grão. Tal granulação grosseira poderá proporcionar mau acabamento final onde as últimas operações de fabricação de componentes deste material envolverem deformação a frio (estampagem).

Inversamente, ciclos de temperatura após deformação a quente (brazagem) poderão produzir peças excessivamente moles ou de granulação grosseira.

3) Estudo da correlação entre difusão de oxigênio (superficial), tempo e temperatura. Operações de conformação a

quente do cobre exigirão menor potência instalada, mas aumentará a perda de material pela difusão de oxigênio na superfície dos lingotes e tarugos, caso não for utilizado atmosfera neutra ou redutora.

4) Estudo de desoxidação residual do cobre em sistema misto de carvão vegetal/grafite e vácuo.

Embora, como se concluiu, a aplicação isolada de vácuo, não garante a eliminação do oxigênio, o sistema trifásico: solução diluída de oxigênio em cobre líquido, carvão/grafite e atmosfera com oxigênio poderá resultar em um equilíbrio final favorável a um rebaixamento expressivo do teor de oxigênio, com vantagem da desnecessidade do uso de atmosferas artificiais. Adicionalmente fica totalmente suprimida a questão imposta pela presença do hidrogênio e suas consequências no metal solidificado.

7 APÊNDICE

Registro de Fusão nº 1	
Data: 27/03/87	
(Reator figura 21)	
Hora	Evento
	Feixe vertical de arames com 200 mm, peso total 1.800 g, cobertura com carvão vegetal de 2 cm espessura, moído fino.
13h30min	Liga a potência com 1 kw.
13h48min	Liga a potência com 5 kw.
14h04min	Liga a potência com 10 kw.
14h09min	Liga a potência com 12,5 kw.
14h14min	Liga a potência com 15 kw.
14h19min	Desliga potência; tampa removida para inspeção, carga ainda sólida.
14h20min	Liga a potência com 15 kw
14h30min	Desliga a potência para inspeção: carga líquida. Tomada de amostra (por sucção) nº 2, com a tampa removida.
14h34min	Liga a potência com 15 kw.
14h38min	Desliga potência; remove tampa e mede temperatura: 1200°C; toma amostra (por sucção) nº 3 e recoloca tampa.
14h54min	Remove tampa, toma amostra (por sucção) nº 4, mede temperatura: 1200°C; recoloca tampa.
15h03min	Remove tampa e mede temperatura: 1000°C
15h04min	Fim da corrida. Recoloca tampa, desliga a a chave geral.
	Resfriamento no cadinho por 15 horas.
07h00min	Desmolda lingote (marcado A).

Figura 38

Registro de Fusão 2	
Data: 30/03/87	
(Reator figura 21)	
Hora	Evento
	Carga do cadinho: feixe vertical de arames com 170 mm, peso total 1.800 g, cobertura com carvão vegetal de 2 cm de espessura, moído fino.
08h44min	Liga a potência com 1 kw.
08h59min	Liga a potência com 5 kw.
09h11min	Desligamento automático por baixa pressão d'água de resfriamento das bobinas.
09h34min	Liga a potência com 12,5 kw.
09h41min	Liga a potência com 15 kw.
09h50min	Desliga potência, abre a tampa, carga desceu (fundiu), fecha a tampa e desliga a potência. Resfriamento do metal no cadinho por 10 horas.
20h00min	Desmolda lingote (marcado B).

Figura 39

Registro de Fusão nº 3 Data: 31/03/87 (Reator figura 21)	
Hora	Evento
	Carga do cadinho: feixe vertical de arames com 170 mm, peso total 1.800 g, cobertura com carvão vegetal de 2 cm de espessura, moído fino.
07h30min	Liga a potência com 1 kw.
07h45min	Liga a potência com 5 kw.
08h00min	Liga a potência com 10 kw.
08h15min	Liga a potência com 15 kw.
08h25min	Desliga a potência, remove a tampa e inspeciona: carga fundida, temperatura 1200°C.
08h26min	Tomada de amostra (por sucção) nº 5.
08h28min	Vazamento na lingoteira, ao ar, através da camada de carvão. Lingoteira resfriada com água.
08h40min	Resto de metal é vazado em areia. Lingote marcado C.

Figura 40

Registro de Fusão nº 4 Data: 18/04/87 (Reator figura 28)	
Hora	Evento
	Carga do cadinho: feixe vertical de arames com 100 mm de comprimento, peso total 700 g, coberto com camada de carvão vegetal de 2 cm de espessura, granulometria aproximada 10 mm.
13h30min	Liga potência com 1 kw.
13h40min	Liga potência com 5 kw.
13h50min	Liga potência com 10 kw.
14h00min	Liga potência com 12,5 kw.
14h10min	Liga potência com 15 kw.
14h30min	Desliga potência. Medida da temperatura <u>externa</u> do reator: aproximadamente 1.150°C.
14h33min	Coloca reator sobre dispositivo de resfriamento da base e cobre o conjunto com capuz de lã mineral com 2 cm de espessura.
14h55min	Remove cobertura isolante e desmolda com resfriamento do lingote sólido em água. Lingote marcado D.

Figura 41

Registro de Fusão nº 5 Data: 19/07/87 (Reator figura 29)	
Hora	Evento
08h20min	Carga constituída de fio de cobre cortado em pedaços de 10 a 15 mm de comprimento, recoberto com cerca de 80 mm de carvão vegetal com granulometria 10 a 20 mm (1000 g). Colocado a tampa, iniciada vazão de N com: $t = 18^{\circ}\text{C}/dp = 80 \text{ mm}/H = 40 \text{ m}/q = 1000 \text{ ml}/\text{min}/T = \text{sem registro}/ (*)$.
08h26min	Liga potência com 1 kw.
08h31min	Liga potência com 5 kw.
08h34min	Liga potência com 10 kw.
08h36min	Liga potência com 15 kw.
08h41min	Liga potência com 19 kw.
08h46min	$T = 360^{\circ}\text{C}$.
08h49min	$T = 610^{\circ}\text{C}; dp = 140 \text{ mm}; q = 1000 \text{ ml}/\text{min}$.
08h53min	$T = 800^{\circ}\text{C}; dp = 160 \text{ mm}$.
08h57min	$T = 900^{\circ}\text{C}; dp = 160 \text{ mm}; q = 600 \text{ ml}/\text{min}$.
09h01min	Desliga potência $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $dp = 160 \text{ mm}; q = 650 \text{ ml}/\text{min}$. Desliga chave geral.
09h11min	$T = 720^{\circ}\text{C}; dp = 160 \text{ mm}; q = 1000 \text{ ml}/\text{min}$.
21h00min	Desliga vazão de nitrogênio, remove a tampa do reator (T menor que 400°C).
08h00min	Desmolda lingote a frio, marcado E.
	(*) Obs.: t = temperatura da água de refrigeração; dp = pressão do N no reator, em mm de coluna d'água; H = pressão d'água de refrigeração; q = vazão do rotâmetro; T = temperatura da carga de metal.

Figura 42

Registro de Fusão nº 6	
Data: 20/07/87	
(Reator figura 29)	
Hora	Evento
08h55min	Carga constituída de fio de cobre cortado em pedaços de 10 e 15 mm de comprimento, recoberto com cerca de 80 mm de carvão vegetal com granulometria de 10 a 20 mm (1000 g). Colocada a tampa, iniciada a vazão de N com $T = 16^{\circ}\text{C}/dp = 20 \text{ mm}/H = 40 \text{ m}/q = 1000 \text{ ml}/\text{min}/T = 20 \text{ C}$.
09h01min	Liga a potência com 1 kw.
09h05min	Liga a potência com 5 kw ($dp = 20 \text{ mm}$).
09h10min	Liga a potência com 10 kw ($dp = 40 \text{ mm}/q = 1.300 \text{ ml}/\text{min}$).
09h15min	Liga potência com 15 kw ($dp = 40 \text{ mm}$).
09h19min	Liga potência com 19 kw ($dp = 60 \text{ mm}$).
09h21min	$T = 720^{\circ}\text{C}/dp = 80 \text{ mm}/q = 700 \text{ ml}/\text{min}$.
09h31min	$T = 940^{\circ}\text{C}/dp = 120 \text{ mm}/q = 700 \text{ ml}/\text{min}$.
09h35min	$T = 1040^{\circ}\text{C}/dp = 140 \text{ mm}/q = 650 \text{ ml}/\text{min}$.
09h36min	Temperatura salta subitamente para $T = 1200^{\circ}\text{C}$ e após começa a cair lentamente. Presume-se a quebra do termopor.
09h37min	Desliga potência. Com início do resfriamento no cadinho ($dp = 1000 \text{ ml}/\text{min}$).
20h00min	Desliga vazão de N, remove a tampa.
08h00min	Desmolda o lingote a frio, marcado F. Constatado o rompimento do termopor por fusão.

Figura 43

Registro de Fusão nº 7 Data: 20/07/87 (Equipamento CZOCHRALSKI)	
Hora	Evento
	Carga do cadinho com cerca de 150 g de pedaços de 10 a 15 mm de arame de cobre previamente decapados com ácido nítrico, sem cobertura de carvão.
10h00min	Início do bombeamento para rarefação da atmosfera no interior da câmara.
10h20min	Metal fundido $P_i = 130$ mm Hg. Forte agitação do metal, possivelmente ebulição com respingamento nas paredes. Desliga potência.
10h30min	Metal solidificado. Liga potência.
10h45min	Metal fundido $P_i = 130$ mm Hg. Lavagem da câmara com Argônio. Metal continua em ebulição.
10h50min	Desliga potência.
11h00min	Metal solidificado. $P_i = 130$ mm Hg.
11h15min	Metal e cadinho não estão mais incandescentes. Desliga o sistema de vácuo.
14h00min	Bloco de metal é retirado da câmara.

Figura 44

8 BIBLIOGRAFIA

1. ALBERT, P. Systematic analysis of metals of very high purity. In: SEMINAR OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Oct. 1961. Ultra-high-purity metals. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1962. Cap. 5, p. 68-84.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard classification of coppers: ASTM B 224-80. Philadelphia, Pa., 1980. 5p.
3. _____. Standard practice for numbering metals and alloys (UNS): ASTM E 527-83. Philadelphia, Pa., 1983. 8p.
4. _____. Standard specification for oxygen-free copper in wrought forms for electron devices: ASTM F 68-82. Philadelphia, Pa., 1982. 5p.
5. _____. Standard specification for oxygen-free electrolytic copper-refinery shapes: ASTM B 170-79. Philadelphia, Pa., 1979. 4p.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Produtos e ligas de cobre: NBR-5019. Rio de Janeiro, 1982. 16p.
7. BRUNHUBER, E. Schmelz- und Legierungstechnik von Kupferwerkstoffen. Berlin, Fachverlag Schiele & Schön GMBH, 1968. 301p.
8. BUTTS, A. Copper: The science and technology of the metal, its alloys and compounds. New York, Reinhold, 1954, 936p.
9. CARVALHO, H. L. & HABESCH, R. Elaboração das ligas de cobre para fundição. In: CENTRO BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO DO COBRE. Fundição de cobre e ligas de cobre: curso teórico e prático. São Paulo, 1971, p.III.3-III.31.
10. CONE, E. F. The manufacture of oxygen-free high-conductivity copper. Metals and Alloys, Easton, Pa., 8:33-7, 1937.
11. FILIPPOV, S. The theory of metallurgical processes. Moscow, Mir, 1975. 296p.
12. HEBERLEIN, M. F. W. DFHC - Kupfer. Zeitschrift fuer Metallkunde, Berlin, 45(6):317-21, 1954.
13. KUNZLER, J. E. Electrical properties of metals and the importance of purity. In: SEMINAR OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Oct. 1961. Ultra-high-purity metals. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1982. cap. 9, p. 171-200.

14. NEWTON, J. & WILSON, C. L. Metallurgy of copper. New York, John Wiley, 1942. 518p.
15. RECUSANI FILHO, A. O cobre de alta condutibilidade, isento de oxigênio; suas características físicas e mecânicas. São Paulo, CEBRACO, 1971. 20p. (Boletim Técnico, 81).
16. WARD, R. G. An introduction to the physical chemistry of iron and steel making. London, Edward Arnold, 1962. 238p.
17. WILHELM, H. A. & PETERSON, D. T. Pure metals from chemical processes. In: SEMINAR OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Oct. 1961. Ultra-high-purity metals. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1962. cap. 2, p. 12 - 35.

9 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Metalográfica	17
Figura 2 - Tolerância para Composição Química do Cobre Isento de Oxigênio de Alta Condutibilidade	18
Figura 3 - Decréscimo de Condutividade do Cobre Tenaz com as Impurezas	20
Figura 4 - Decréscimo de Condutividade do Cobre Isento de Oxigênio com as Impurezas	20
Figura 5 - Diagrama de Fases Cu-O	22
Figura 6 - Solubilidade do Hidrogênio no Cobre em Função do Teor de Oxigênio à Temperatura Constante ..	24
Figura 7 - Solubilidade do Hidrogênio no Cobre em Função do Teor de Oxigênio à Pressão Constante	24
Figura 8 - Solubilidade do Hidrogênio no Cobre Puro em Função da Temperatura	25
Figura 9 - Sistema Bifásico e de Dois Componentes	32
Figura 10 - Energia Livre de Formação do Óxido Cuproso e do Monóxido de Carbono	32
Figura 11 - Concentração de Oxigênio em Equilíbrio com Cobre Líquido de Acordo com a Pressão Parcial de Oxigênio	36
Figura 12 - Concentração de Oxigênio em Função da Pressão Parcial do Oxigênio	37
Figura 12A - Sistema Trifásico e de Três Componentes	38
Figura 13 - Equilíbrio de Boudouard	39
Figura 14 - Concentração de Oxigênio em Função da Pressão Parcial de CO	41

Figura 15 - Concentração de Oxigênio em Equilíbrio com Cobre Líquido, na Presença de Carbono, em Função da Pressão Parcial de Monóxido de Carbono	42
Figura 16 - Erro Teórico Absoluto do Teor de Oxigênio Dissolvido no Cobre Líquido em Função do Teor de Oxigênio Calculado e da Temperatura para o Sistema Bifásico	44
Figura 17 - Erro Teórico Absoluto do Teor de Oxigênio Dissolvido no Cobre Líquido em Função do Teor de Oxigênio Calculado e da Temperatura para o Sistema Trifásico	45
Figura 18 - Matéria Prima Utilizada	49
Figura 19 - Composição Química da Matéria Prima	50
Figura 20 - Nitrogênio Comercial	52
Figura 21 - Cadinho de Grafite	54
Figura 22 - Sistema de Fusão por Indução Eletromagnética .	55
Figura 23 - Arranjo Geral do Sistema de Fusão por Indução Eletromagnética, Câmara de Atmosfera Controlada e Sistemas Auxiliares (vista esquerda).....	56
Figura 24 - Arranjo Geral do Sistema de Fusão por Indução Eletromagnética, Câmara de Atmosfera Controlada e Sistemas Auxiliares (vista direita).....	56
Figura 25 - Maquete em Papelão da Câmara de Atmosfera Controlada (vista esquerda).....	57
Figura 26 - Maquete em Papelão da Câmara de Atmosfera Controlada (vista direita)	58
Figura 27 - Câmara de Atmosfera Controlada Montada, para Teste de Basculamento e Manuseio	58

Figura 28 - Reator de Grafite para Resfriamento Direcional	61
Figura 29 - Reator Alterado	62
Figura 30 - Reator com Tampa de Encaixe Cônico - Geral ...	63
Figura 31 - Reator com Tampa de Encaixe Cônico - Detalhe .	64
Figura 32 - Equipamento para Puxamento de Cristais pelo Método Czochralski	65
Figura 33 - Lingoteira de Aço	67
Figura 34 - Ampôlas Evacuadas para Coleta de Amostras de Metal Líquido	68
Figura 35 - Laminador Duo Ø 175 mm	69
Figura 36 - Forno Tubular com Atmosfera de Argônio	69
Figura 37 - Lingoteira Usinada, em Aço ao Carbono	70
Figura 38 - Registro de Fusão Nº 1	109
Figura 39 - Registro de Fusão Nº 2	110
Figura 40 - Registro de Fusão Nº 3	111
Figura 41 - Registro de Fusão Nº 4	112
Figura 42 - Registro de Fusão Nº 5	113
Figura 43 - Registro de Fusão Nº 6	114
Figura 44 - Registro de Fusão Nº 7	115
Figura 45 - Lingote A - Superfície Externa Lateral	72
Figura 46 - Lingote A - Topo	73
Figura 47 - Lingote A - Macrografia da Seção Longitudinal Central	74
Figura 48 - Lingotes A e B - Plano de Amostragem Micrográfica e Química para a Seção Longitudinal Central	75

Figura 49 - Lingote C - Plano de Amostragem Micrográfica e Química para a Seção Longitudinal Central	75
Figura 50 - Micrografia Lingote A - A maior-raio da Metade Superior	76
Figura 51 - Micrografia Lingote A - A menor-raio da Metade Inferior	76
Figura 52 - Lingote B - Superfície Externa Lateral	78
Figura 53 - Lingote B - Topo	79
Figura 54 - Lingote B - Macrografia da Seção Longitudinal Central	79
Figura 55 - Micrografia Lingote B - A menor-raio da Metade Superior.....	80
Figura 56 - Micrografia Lingote B - A menor-raio da Metade Inferior	80
Figura 57 - Lingote C - Superfície Externa Lateral	81
Figura 58 - Lingote C - Topo	82
Figura 59 - Lingote C - Macrografia da Seção Longitudinal Central	83
Figura 60 - Micrografia Lingote C - A menor-raio da Metade Superior	84
Figura 61 - Micrografia Lingote C - A menor-raio da Metade Inferior	84
Figura 62 - Lingote D - Micrografia da Seção Transversal Longitudinal Central	85
Figura 63 - Lingote D - Plano de Amostragem Micrográfica e Química para a Seção Longitudinal Central	85

Figura 63A - Micrografia Lingote D - A meio-raio da Porção Média	87
Figura 64 - Lingote F, G e H - Superfícies Externas e Topos	88
Figura 65 - Lingotes E e F - Plano de Amostragem Micrográ- fica para Seção Transversal Central	89
Figura 66 - Lingote G - Plano de Amostragem Micrográ- fica para Seção Transversal Central	89
Figura 67 - Micrografia Lingote E - A meio-raio da Porção Média	90
Figura 68 - Micrografia Lingote F - A meio-raio da Porção Média	91
Figura 69 - Micrografia Lingote G - Amostra da Porção Mé- dia Central	92
Figura 70 - Lingote E e F - Tiras Laminadas a Frio	94
Figura 71 - Lingote E - Produto Laminado e Recozido	94
Figura 72 - Lingote F - Produto Laminado e Recozido	95
Figura 73 - Avaliação das Propriedades Elétricas	95

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA