

IMPORTÂNCIA DA EXTRAÇÃO À VÁCUO EM ALTAS TEMPERATURAS
NA DETERMINAÇÃO DE GASES RESIDUAIS

JOSÉ OSCAR W. VEGA BUSTILLOS, JUAN FRANCISCO MENDEZ GAMARO
E SÉRGIO CARVALHO MOURA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS - 05499 - São Paulo - SP



RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as diferentes técnicas de extração à vácuo em altas temperaturas utilizadas na determinação de gases residuais em metais e não metais. Três tipos de fornos são utilizados no trabalho: resistivo, pulsos elétricos e rádio frequência. Os sistemas de vácuo acoplados aos fornos atingem pressões de 10×10^{-6} mbar obtidas por meio de bombas de vácuo tipo difusoras.

Esta avaliação visa a melhor performance na determinação dos gases que foram adsorvidos ou que estejam oclusos ou até mesmo que estejam intersticial nas amostras a serem analisadas. Os determinadores de gases utilizados no presente trabalho são o Espectrômetro de Massa (EM) e a Cromatografia Gasosa (CG). Diferentes parâmetros analíticos como velocidade de extração de gases, extração parcial e total dos gases, aceleradores, cadinhos e coletores de gases são discutidos.

INTRODUÇÃO

A presença de gases nos metais afetam consideravelmente a suas propriedades físicas e mecânicas. Dependendo do teor de gás estas propriedades como a condutividade elétrica, atrito interno, características plásticas, forças termoeletromotrizes, permeabilidade magnética e outras são modificadas. Além disto a presença dos gases causa inúmeras dificuldades na produção e no processo dos metais.

XI Congresso Bras. de Aplicações de Vácuo
na Indústria e na Ciência, São Paulo, SP,
24-26 de julho, 1990

Para produzir metais e ligas metálicas de alta qualidade é necessário melhorar as técnicas do controle das impurezas gasosas contidas nos metais.

Segundo a ciência denominada "Gases em Metais" os elementos: hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e carbono, sendo que os três primeiros elementos são substâncias gasosas simples nas condições normais, destroem consideravelmente as propriedades metálicas. O controle de qualidade da maioria dos metais, permite apenas impurezas gasosas da ordem de $10 \exp (-2)$ e $10 \exp (-4)\%$. Desta forma a sensibilidade da técnica para avaliar o teor de gases que estão contidos nos metais são de grande importância no controle de qualidade. O método mais utilizado para atingir este objetivo é o da Extração à Vácuo em Altas Temperaturas. Existem vários tipos de fornos de extração os mais importantes são: pulsos elétricos, rádio frequência e resistivo.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as diferentes técnicas de extração à vácuo em altas temperaturas. O sistema de vácuo acoplado aos fornos atingem pressões de $10 \exp (-6)$ mbar obtidas por bombas de vácuo tipo difusoras. Esta avaliação é realizada pela utilização das técnicas analíticas: Espectrometria de Massa (EM) e Cromatografia Gasosa (CG).

SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE GASES À VÁCUO POR MEIO DO FORNO DE PULSOS ELÉTRICOS

Este sistema é constituído de uma linha de extração à vácuo, uma linha de coleta e transferência de gases e uma linha analítica (CG). Na figura 1 apresentamos o esquema do sistema de extração à vácuo acoplada a Cromatografia Gasosa.

Este sistema constitui o determinador de gases da Leybold-Heraeus modelo Evolograph VH9.

A linha de extração à vácuo tem condições de aquecer a amostra em um forno de pulsos elétricos, cuja amostra é pesada e introduzida num cadinho de grafita. Este forno de pulsos elétricos está baseado na irradiação de energia na forma de calor, semelhante a uma resistência elétrica onde os eletrodos são representados pela parte superior e inferior que constitui o forno, sendo o cadinho de grafite uma ponte resistiva entre estes dois eletrodos citados anteriormente. Desta forma aplica-se uma ddp nos eletrodos, de elevada corrente elétrica, provocando as-

sim uma migração de elétrons entre os eletrodos e consequentemente o cadinho, tal como um filamento, apresenta uma irradiação de calor.

Dessa forma a amostra que foi introduzida no cadinho previamente desgaseificado provoca uma liberação de uma determinada quantidade de gás que sofre um processo de bombeamento. Bombas de vácuo do tipo difusoras mantêm o sistema à baixas pressões ($10 \exp (-6)$ mbar). O processo finaliza com a operação de introdução dos gases no sistema analítico por um bomba de transferência do tipo Toepler. O sistema de vácuo consiste de três bombas mecânicas de mercúrio e duas bombas mecânicas marca Leybold modelo S2A. Por este sistema de vácuo é atingida pressões de até $10 \exp (-6)$ mbar e seu objetivo é manter alto vácuo no sistema extrator e transferir o gás do forno até a bomba Toepler. A bomba Toepler tem o objetivo de coletar e realizar a introdução dos gases a serem analisados dentro da linha analítica que é a CG.

O equipamento fornece uma faixa de tempo de bombeamento que varia de 1 segundo até 6 horas o qual depende da quantidade de gás na amostra. O mesmo cuidado deve ser tomado em relação ao tempo e a temperatura de aquecimento da amostra durante sua queima, pois ambas dependem de um estudo realizado previamente a sua análise. Normalmente a temperatura de aquecimento está no limite inferior do ponto de fusão do material analisado, isto visa apenas retirar os gases sem afetar na configuração cristalina do material.

O sistema analítico é do tipo CG que através do seu sistema coletor de gás recebe a mistura gasosa, que foi liberada da amostra, e faz uma separação dos componentes desta mistura por colunas cromatográficas que pela separação seletiva nos dá os componentes desta mistura.

O sistema analítico apresenta-se hábil para realizar a determinação de três tipos de gases: hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Com relação a versatilidade deste método, pode-se aumentar o campo de determinação fazendo uma troca de colunas de acordo com o gás que se quer determinar. Atualmente utilizamos colunas do tipo peneira molecular, que é compatível para os gases acima mencionados. Os tipos de amostras que se pode introduzir no sistema de aquecimento, devem ser amostras sólidas. A

única restrição com relação as amostras, é que não se pode trabalhar com amostras em solução, pós e materiais que em geral se decompõem a altas temperaturas. Quando se tem amostras em pó, torna-se recomendável fazer uma compactação prévia. O limite mínimo de detecção deste sistema é de 1 ppm para o H, N e O.

SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE GASES À VÁCUO POR MEIO DO FORNO DE RÁDIO FREQUÊNCIA

O sistema de extração de gases foi desenvolvido pela área de Processos Especiais, IPEN/CNEN-SP.

Neste sistema se encontram quatro distintas unidades: unidade de extração, unidade de transferência e desumidificação dos gases, unidade de medida e unidade de vácuo.

A unidade de extração é constituída de um forno de alta frequência, sistema para introdução de amostra, sistema de queima de amostra por meio de um cadinho de grafite e um sistema de descarga de amostra o qual otimiza o sistema de extração. Na unidade de extração, a amostra é introduzida no cadinho de grafite, localizado no forno de alta frequência marca Politron de 10 Kw de potência e 540 KHz de frequência. A temperatura de aquecimento no forno atinge de 1500° a 1700°C , com o objetivo de extrair os gases oclusos das amostras. No forno, a bobina indutora está dentro de um sistema de resfriamento a base de água reciclada, o qual permite o desenvolvimento da extração sem afetar o tubo de quartzo.

A unidade de transferência e desumidificação é dotada de duas bombas de difusão construídas em pyrex, com capacidade de repasse de 30 litros por minuto e um frasco lavador mantida a uma temperatura de -96°C , retendo assim a unidade dos gases extraídos. A função das bombas é de repasse dos gases para a unidade de medida.

A unidade de medida constitui de uma bomba Toepler e um medidor de pressão McLeod com volumes calibrados. Os objetivos desta unidade são os de captar os gases da queima através da bomba Toepler, medir a pressão do gás no medidor McLeod e introduzir os gases coletados em containers para serem posteriormente analisados pela técnica de EM. A unidade de vácuo está composta de uma bomba difusora de mercúrio Edwards, duas bombas difusoras de duplo estágio Edwards, duas bombas difusoras de vi-

dro pyrex e uma bomba Toepler. As bombas rotativas têm como função, realizar um pré-vácuo a bomba difusora a qual atinge um vácuo de até $10 \exp (-5)$ mbar. Na figura 2 apresentamos detalhes desta linha.

SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE GASES À VÁCUO POR MEIO DO FORNO RESISTIVO

Este sistema é constituído de um forno resistivo acoplado a um analisador de gases do tipo Espectrômetro de Massa (EM). Os gases contidos na amostra a ser analisada são extraídos pelo aquecimento do forno resistivo e transportados para o interior do EM para uma análise quantitativa e qualitativa.

O sistema pode ser dividido em três unidades: unidade de extração, unidade de transferência e unidade analítica, todas acopladas a um sistema de alto vácuo. Este sistema consiste de uma bomba difusora a óleo marca Varian e duas bombas mecânicas rotativas, o qual permite uma pressão interna no EM de até $10 \exp (-8)$ mbar e uma pressão de $10 \exp (-2)$ mbar na unidade de transferência, medidores de termopar e ion gauge fazem parte da monitoração deste sistema de alto vácuo.

A unidade de extração consiste de um forno resistivo, uma ampola de quartzo onde é introduzida a amostra, a qual é acoplada ao sistema de transferência. O forno resistivo está acoplado a um sistema de monitoração e controle de temperatura. A monitoração de temperatura é constituída de um termopar Ni Cr-Ni conectado a um indicador digital marca Jonhis modelo IDCJ 10. O controle é realizado por meio de um Variac acoplado a um sistema de controle de temperatura composto de um relê mecânico e um termostato do tipo ON/OFF.

A unidade de transferência dos gases constitui-se de duas válvulas esféricas, duas válvulas de retenção, uma válvula molecular e uma bomba mecânica. Por meio desta unidade é possível a transferência dos gases liberados pela amostra durante o aquecimento para o interior do EM. A velocidade desta transferência é imediata, devido a dois fatores: a bomba de vácuo e o curto espaço físico entre o forno e o EM.

A unidade de análise dos gases consiste de um EM tipo quadrupolo, marca Varian modelo VGA-100, este aparelho apresenta um limite de detecção de 0.05% (Vol.) com uma precisão de 2%.

Com este Sistema de Extração à Vácuo, é possível a análise

se direta dos gases, sem que haja necessidade de uma unidade de coleta e de cadinho para a sustentação da amostra, simplificando assim o processo.

O tempo utilizado para cada análise é de aproximadamente três horas, considerando que todo o sistema esteja a uma pressão de 10×10^{-6} mbar. O forno tem condições de aquecimento de até 800°C , sendo possível o aquecimento da amostra a temperaturas relativamente baixas, isto é, desde 50°C a 800°C possibilitando o estudo mais detalhado da liberação dos gases superficiais provenientes da amostra. As amostras podem ser metais ou não metais, sem que se precisa aceleradores ou fundentes adicionais comumente utilizados nos outros dois fornos discutidos anteriormente.

Nesta análise não é realizada a medida do volume total dos gases liberados pela amostra, o que implica a análise de uma alíquota deste gás, quantificando e qualificando a mistura gasosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparando os três sistemas de extração à vácuo em altas temperaturas, descritos anteriormente, conclui-se que a utilização dos mesmos dependerá do tipo de análise que será realizada nos gases extraídos da amostra. Estas análises podem ser as seguintes: análise dos gases superficiais ou adsorvidos; análise dos gases oclusos ou absorvidos e análise dos gases intersticiais.

A análise sobre os gases adsorvidos ou superficiais é realizada utilizando-se o Sistema de Extração à Vácuo por meio do Forno Resistivo, pois com temperaturas relativamente baixas, de 50°C a 500°C , são extraídos somente os gases adsorvidos pela superfície da amostra. Porém, utiliza-se muito tempo para extração, aproximadamente 3 horas. Este sistema, no entanto, não possui limitações com relação ao tipo de amostra, além disto, não é necessária a utilização de aceleradores ou fluxos.

Para análises dos gases absorvidos ou oclusos, deve-se atingir altas temperaturas, próximas ao ponto de fusão da amostra, portanto, o sistema utilizado neste caso é o de Extração à Vácuo por meio do forno de Rádio Frequência. O aquecimento do sistema é rápido, atingindo temperaturas de até 1700°C em ape-

nas um segundo. A dificuldade existente neste sistema está no gradiente de temperatura que está sujeita a amostra, sendo necessária a utilização de um fluxo que diminua este impacto na amostra. A limitação deste sistema se encontra na análise de gases oclusos de amostras não metálicas, por exemplo: os materiais cerâmicos, neste caso, é necessária a utilização de fluxo, comumente utilizado e a mistura tungstênio/estanho.

O Sistema de Extração à Vácuo por meio do Forno de Pulsos Elétricos, é utilizado para a análise dos gases intersticiais nos metais. Por meio deste sistema as amostras podem ser aquecidas a partir de 500°C até 3000°C, dependendo do ponto de fusão da amostra, podendo analisar compostos intersticiais da maioria dos metais, mesmo que estes possuam ponto de fusão elevado. A limitação deste sistema é com relação ao tipo e tamanho da amostra que o sistema admite.

Portanto, seja qual for o tipo de sistema a ser utilizado na determinação de gases residuais, um sistema de alto vácuo é necessário. O binômio; alta temperatura/vácuo somente é possível com certos tipos de sistema de vácuo e com materiais de alta pureza. Nas condições de baixa pressão e alta temperatura, muito cuidado deve ser tomado para recalcular os dados termodinâmicos já que os mesmos geralmente estão tabelados nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP). Por este motivo a monitoração da pressão e temperatura é um fator importante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de: Kátia R. Ferrari; Laurelis Nolla; Ana Maria Rodriguez e Ivone Sato.

BIBLIOGRAFIA

1. VEGA, O. e IMAKUMA, K. "Determinação do O, N e H ocluso no Zircaloy-4 pela Técnica de Extração à Vácuo acoplada a Cromatografia Gasosa". Rev. Brasil. - Aplic. Vácuo, vol. 3 - nº 1 e 2, 1983.
2. GUIMARÃES, L. e VEGA BUSTILLOS, J. O. "Análise quantitativa de componentes individuais em uma mistura gasosa utilizando-se a Técnica de Espectrometria de Massa". IPEN - Pub. 140 (junho 1988).

3. VEGA, O.; RIELLA, H.; RODRIGUES, C. "Quantitative Analysis of Occluded Gases in UO_2 Pellets by Quadrupole Mass Spectrometer and its Application in Quality Control of Nuclear Fuel" J. Nucl. Mat. 106(1982) 121-126.
4. VANCE, D.; SMITH, M.E.; WATERBURY, G.R. "Determination of Total Amount of Volatiles in Mixed-Oxide Reactor Fuel Pellets". LA-S 108.
5. SLOMAN, H.A.; HARVEY, A. "Fundamental Reaction in the Vacuum Fusion Method and its Application to the Determination of O, N and H in Mo, Ti, U, V and Zr". J. Int. Met. 80:391-405, 1952.
6. RIELLA, H.G. "Determinação de gases em pastilhas de Urânio". IEA-DT-114.
7. ROBERTS, L.E.J. "The Adsorption and Absorption of Gases by Uranium Dioxide". AERE - C/R 887.

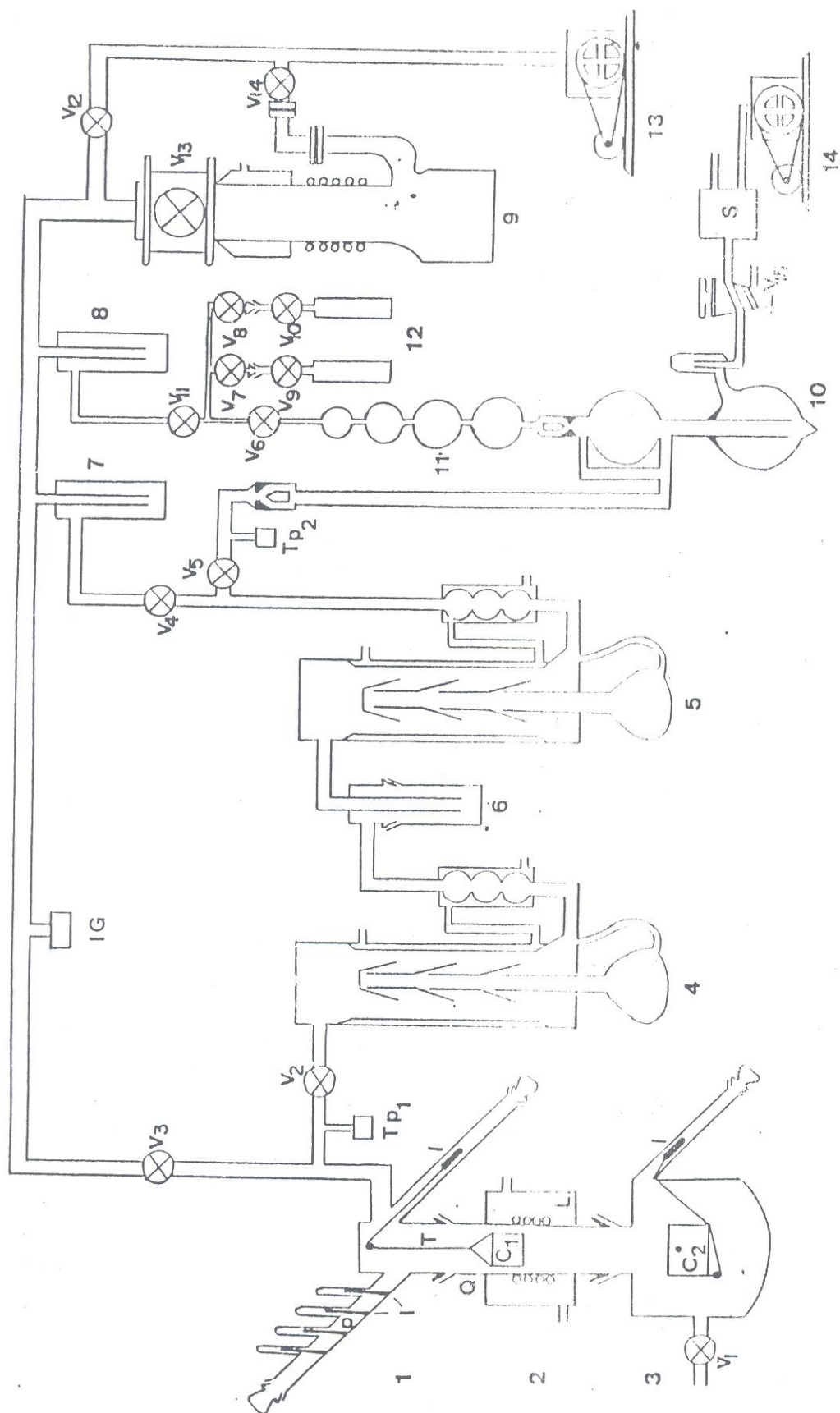


Figura II - I: Sistema de extração de gases (Detalhes na página seguinte).

Figura II-1: Sistema de extração de gases

- 1 - Sistema de introdução da amostra
- 2 - Forno de indução,
- 3 - Sistema de descarregamento
- 4 e 5 - Bombas difusoras de mercúrio de vidro
- 6, 7 e 8 - Traps
- 9 - Bomba difusora de mercúrio metálica
- 10 - Bomba Toepler
- 11 - Medidor Mcleod
- 12 - Recipientes
- 13 e 14 - Bombas mecânicas
- V_1 a V_{11} - Válvulas de vácuo
- V_{12} a V_{14} - Válvulas de retenção
- V_{15} - Válvula de três caminhos
- C_1 - Cadinho de grafita
- C_2 - Cadinho de vidro
- I - Imã
- Q - Tubo de vidro quartzo
- T - Fio de tungstênio
- L - Cuba de lucite (refrigeração do tubo de quartzo)
- P - Compartimento das pastilhas de UO_2
- TP_1 e TP_2 - Termopares
- IG - Medidor de vácuo tipo "Ion gauge"
- S - Solenóide

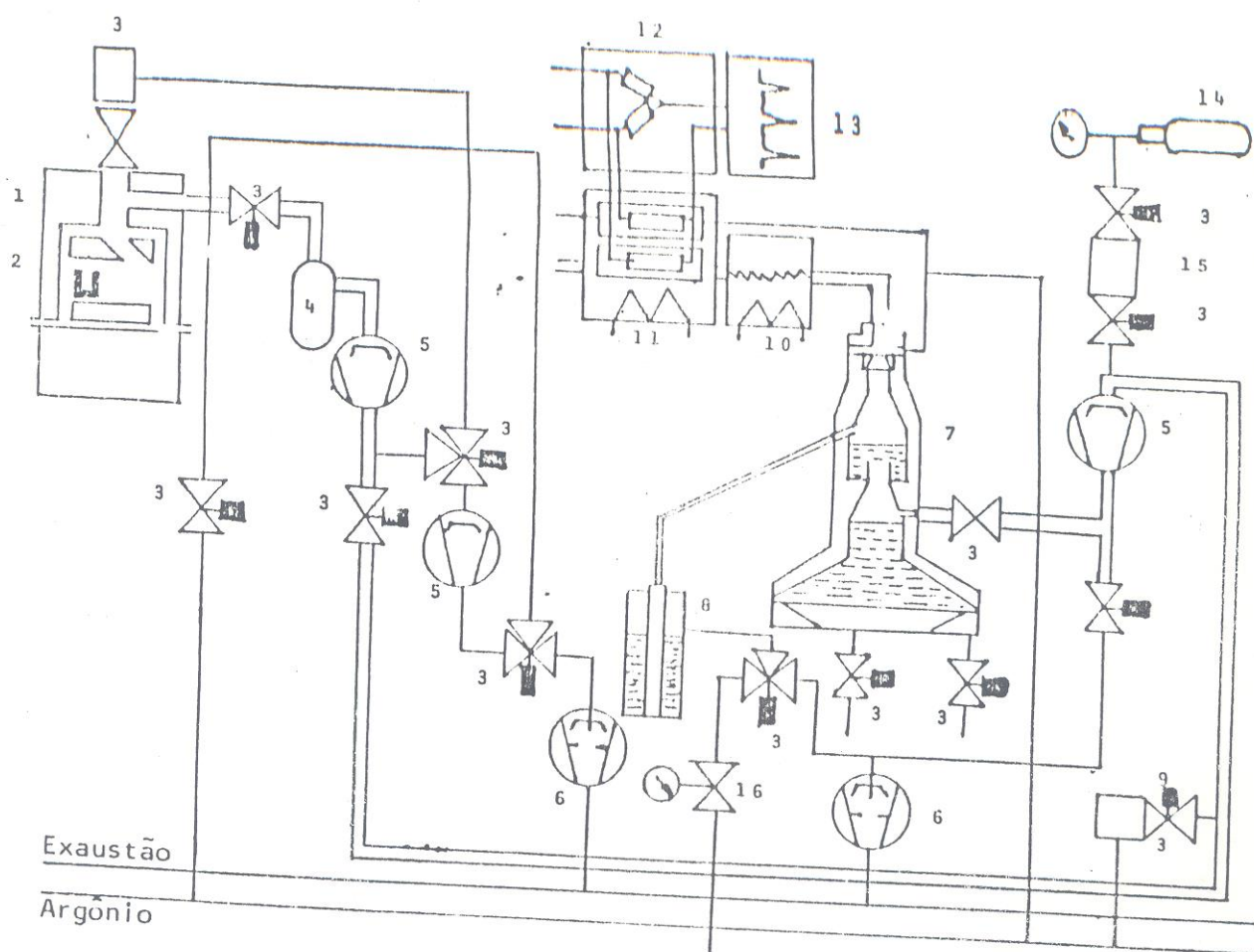


FIGURA 2: DETERMINADOR DE GASES

- 1= Forno
- 2= Cadinho de grafite
- 3= Válvulas solenóides
- 4= Trap
- 5= Bomba difusora
- 6= Bomba rotativa
- 7= Bomba coletora
- 8= Depósito de mercúrio
- 9= Válvula de introdução de argônio
- 10= Coluna cromatográfica
- 11= Detector
- 12= Ponte de Weastone
- 13= Integrador
- 14= Gás de calibração
- 15= Camera de volume constante
- 16= Válvula de ar comprimido