

IPEN-DOC-1941

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM ABSORVEDOR DE ZIRCONIO COM POROSIDADE CONTROLADA

Luis Filipe C.P. de Lima, Maria Silvia Gorski, Francisco Ambrózio Filho, Vladimir Araujo de Sousa, Wilson A. Bruzina. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP

Angela Regina Mattos de Castro.
Coordenadoria para Projetos Especiais-COPESP/SP

Resumo

Através de métodos específicos de processamento de pó de Zr foi obtido um tipo de absorvedor de gases com determinadas características para sua utilização como getter em medidores de pressão absoluta, tipo membrana capacitiva.

Além do desenvolvimento do absorvedor com porosidade controlada, foi estudada a ativação do material e determinadas as condições de operação para absorção dos gases: H_2 , O_2 , N_2 e CO_2 .

O trabalho enfatiza o comportamento do absorvedor na presença do H_2 , principal contaminante em medidores de pressão tipo membrana capacitiva.

Abstract

By using specific methods of Zr powder processing it was attained a kind of absorbent gases with characteristics proper for its utilization as getter in the High Accuracy Pressure Measurement with capacitive membrane.

We made both; the research and development of the absorbent with controlled porosity and carried out studies about activation and conditions of operations in the absorption of the following gases: H_2 , O_2 , N_2 e CO_2 . We emphasize the H_2 behaviour wich is the predominant gas in the High Accuracy Pressure Measurement with capacitive membrane.

Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais

16 a 20 de março de 1992

1. Introdução

Um absorvedor de gases (getter)^[1] é um dispositivo cuja função é fazer ou manter um vácuo adequado, num sistema previamente evacuado a níveis compatíveis com determinadas finalidades. Isto é possível graças à propriedade de absorver gases que permeiam ou são liberados pelas paredes do sistema. No caso de medidores de pressão absoluta, tipo membrana capacitiva^[2], o getter é utilizado para preservar baixas pressões em componentes selados, previamente submetidos a ultra alto vácuo. Quando confeccionado com zircônio apresenta capacidade e velocidade de absorção elevadas, para diversos tipos de gases. Sua presença não interfere na operação do componente, não afetando suas características elétricas, sendo quimicamente estável.

Neste caso, esses absorvedores são utilizados na forma de um dedal com densidade próxima a 3,3 g/cm³ e distribuição de poros controlada, características essenciais para a absorção dos gases difundidos através das paredes metálicas e das soldas do componente.

O objetivo deste trabalho é apresentar o método de fabricação de um getter confeccionado com zircônio pela técnica de metalurgia do pó, bem como sua caracterização para aplicação em medidores de pressão absoluta tipo membrana capacitiva.

2. Procedimento Experimental

A fabricação de peças porosas por metalurgia do pó, segue geralmente, a metodologia que engloba as diversas etapas pde processamento apresentadas no fluxograma da figura 1. As características do pó, no que concerne ao tamanho de partícula, foram obtidas por meio da caracterização de um absorvedor de gases comercial confeccionado com zircônio^[3]. Neste sentido foi adquirido pó de zircônio da firma Fluka (pureza 97%), especificado como sendo para absorvedor de gases.

As etapas do processamento consistiram do estabelecimento das condições de preparação do pó, compactação e sinterização. As condições que propiciaram obter pastilhas com as características próximas às do absorvedor analisado foram: i) material formador de poros (bicarbonato de amônio) adicionado ao pó de zircônio, sem aglomerante, ii) pressão de compactação de 350MPa e iii) temperatura de sinterização de 950°C durante uma hora^[3]. Estas foram as condições utilizadas no desenvolvimento do getter.

A particular geometria do getter, na forma de um dedal, exigiu o projeto e a confecção de uma matriz para compactação.

O sistema de desgaseificação e de estudo das características funcionais do absorvedor (figura 2) consta de uma bomba de titânio (C) para ultra alto vácuo, com pressão de trabalho da ordem de 10^{-9} mbar, sendo o pré-vácuo efetuado por adsorção química à temperatura do nitrogênio líquido (A). Os gases estudados são introduzidos através da válvula de agulha V1 com pressões controladas pelo medidor tipo membrana capacitiva (B), e as leituras das massas feitas por um espectrômetro de massa (EM) acoplado à linha. Este analisador de gas residual (Modelo EQ 80F Edwards) permite a leitura direta das pressões parciais dos gases, além de realizar a varredura automática da massa atômica de 1 a 80.

O getter analisado foi colocado dentro do tubo de quartzo aquecido por forno resistivo (F). A temperatura foi obtida com um termopar tipo K de Cromel-Alumel e o seu ajuste, feito manualmente por meio de Variac, fez com que se adotasse faixas de temperaturas para este estudo. Os espectros de absorção e desorção dos gases foram obtidos em um registrador conectado ao espectrômetro.

Após a sinterização o absorvedor apresenta um filme fino de óxido em sua superfície. A remoção deste filme pelo aquecimento da amostra em vácuo é denominada ativação; o oxigênio é dissolvido no material havendo portanto uma desoxidação da superfície das partículas.

Foram determinadas as melhores condições de temperatura de ativação para um tempo de duas horas, conveniente para a aplicação em questão.

Uma vez ativado o absorvedor, foram obtidas as curvas de absorção para H_2 , N_2 e CO_2 visando determinar a faixa de temperatura ideal para o getter absorver esses gases contaminantes durante o funcionamento do componente. Para a determinação da capacidade de absorção do getter, foi utilizado o gas hidrogênio, principal contaminante do medidor de pressão.

3. Resultados e Discussão

Na figura 3 está apresentada uma fotografia do absorvedor em sua forma final, obtida após o seu processamento. O pó de zircônio utilizado para a fabricação do getter apresentou a morfologia mostrada na figura 4. Após as etapas de compactação e sinterização, foi observada a microestrutura da figura 5, na qual a existência de pescoços evidencia o processo de sinterização. A micrografia ótica da figura 6, permite visualizar a existência de porosidade fina e grosseira, cuja distribuição obtida por porosimetria de

mercúrio, forneceu valores situados nas faixas de 1 a 3 μm e 10 a 100 μm , respectivamente. Esta porosidade é responsável pelo valor de 3,2 g/cm^3 obtido para a densidade.

Para a determinação das condições de ativação foi realizada uma série de medidas a temperaturas situadas entre 800 e 1000°C.

Os espectros da figura 7 mostram as pressões parciais dos gases nas seguintes condições:

- à temperatura ambiente (26°C), curva A.
- ao atingir a faixa de temperatura de ativação (850-900°C), curva B, e
- após duas horas de ativação, curva C.

Na curva B desta figura observa-se a liberação do hidrogênio absorvido durante a confecção e manipulação do getter, com uma queda significativa após duas horas, como pode ser notado na curva C. Este comportamento não foi verificado de forma tão acentuada na faixa de 800 a 850°C. Acima de 900°C, apesar do comportamento similar aos das curvas B e C, foi constatada uma contração do getter.

Após o término da ativação e resfriamento do getter, foram obtidas as curvas de absorção dos gases (N_2 , H_2 e CO_2) em função da temperatura (figura 8). Como pode ser notado, a partir de aproximadamente 600°C ocorre um aumento da absorção para os gases em questão. Com base nessas curvas, foi definida uma faixa de temperatura operacional de 770 a 790°C. Nesta faixa, o hidrogênio, principal gás contaminante em medidores de pressão tipo membrana capacitiva, é rapidamente absorvido nos primeiros minutos para uma ativação na faixa de 850 a 900°C, curva A da figura 9. Na curva B, pode-se observar desempenho inferior para a faixa de ativação de 800 a 850°C.

O getter de zircônio apresentou uma capacidade de absorção para o hidrogênio na faixa de 770 a 790°C, em relação à temperatura ambiente, de cerca de 60 vezes.

4. Conclusão

O absorvedor de gases de zircônio apresentou excelentes resultados para sua aplicação em medidores de pressão tipo membrana capacitiva. Diversas amostras analisadas apresentaram características idênticas no que concerne à densidade, porosidade e comportamento (capacidade de absorção). Os dados obtidos em relação à absorção do H_2 permitem concluir que o absorvedor é apropriado para esta função.

Referências Bibliográficas

[1] W.H.Kohl, Materials and Techniques for Electron Tubes. General Telephone & Electronics, Technical Series, Reinhold Publishing Corporation, New York, N.Y., 1960.

[2] High Accuracy Pressure Measurement, Bulletin 390-12/83. MKS Instruments, Inc., U.S.A.

[3] O.C.de S. Ribeiro, A. Raineri, F. Ambrózio Fº e L.F.C.P. de Lima, Anais do 9º CBECIMAT, Aguas de São Pedro, S.P, 1990, pp 724-727.

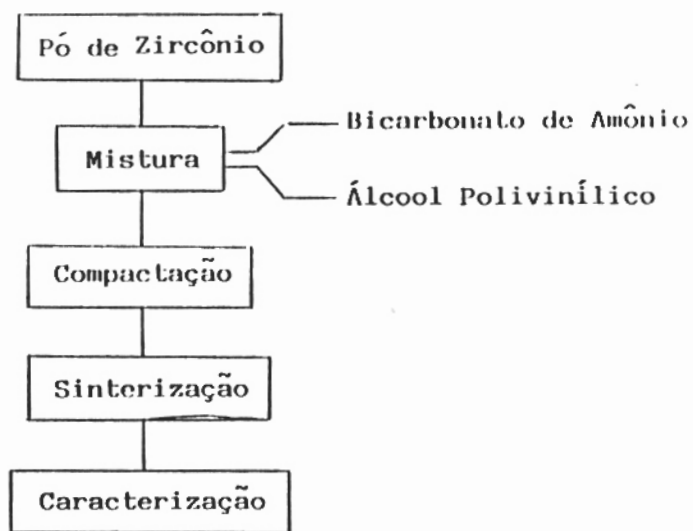


Figura 1 - Fluxograma das etapas do processo de obtenção do getter.

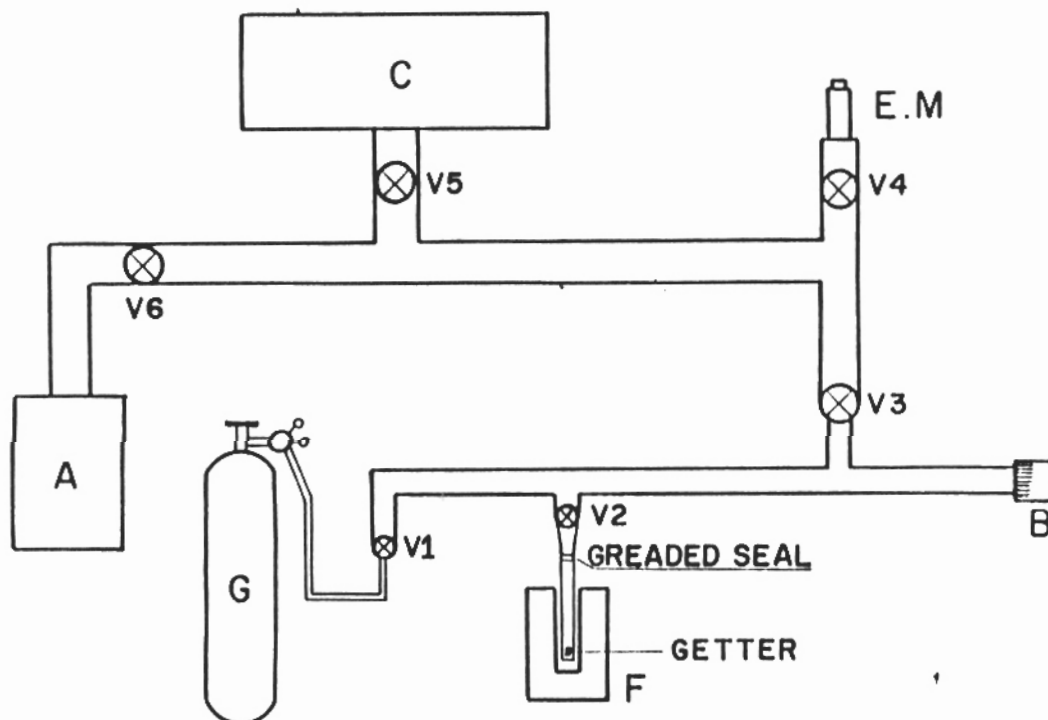


Figura 2 - Sistema para análise do desempenho do getter: A - Bomba de adsorção química, B - Medidor de pressão tipo membrana capacitiva, C - Bomba de Titânio, G- Cilindro de gás, F - Forno, EM -Espectômetro de massa.



Figura 3 - Getter de zircônio.



Figura 4 - Micrografia eletrônica de varredura do pó de zircônio.

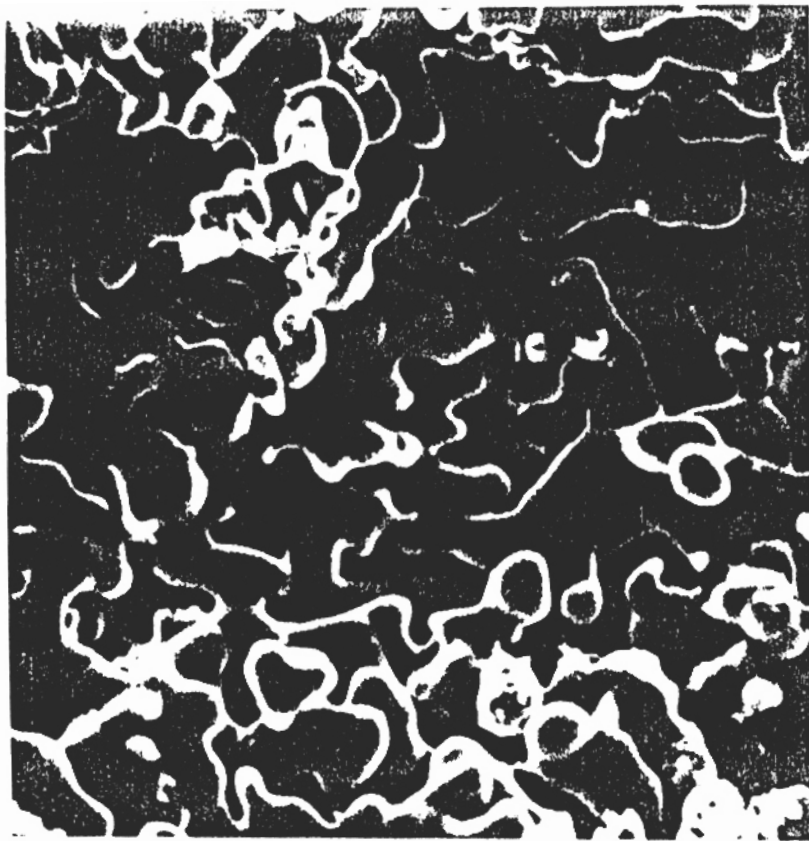


Figura 5 - Micrografia eletrônica de varredura de amostra do absorvedor de gases de zircônio.

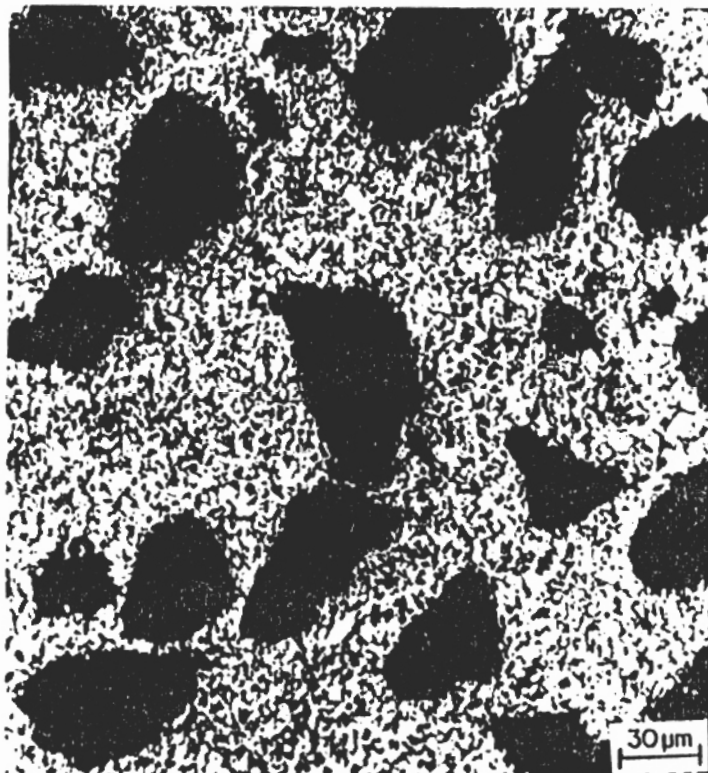


Figura 6 - Micrografia ótica de amostra do absorvedor de gases de zircônio. Presença de poros finos e grosseiros.

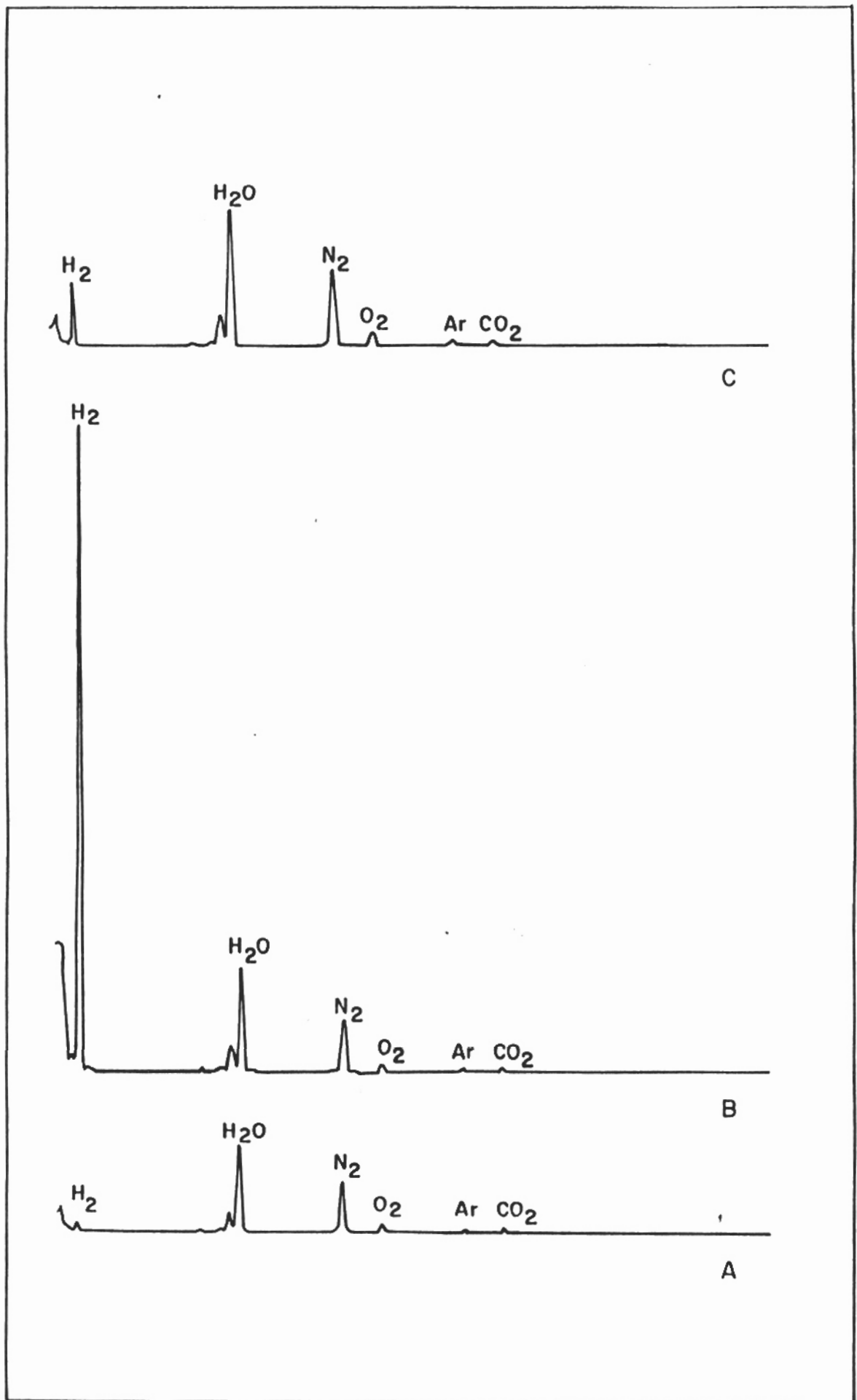


Figura 7 - Pressões parciais dos gases com o getter no sistema:
 A - à temperatura ambiente, B - ao atingir a faixa de temperatura de 850 a 900°C e, C - após duas horas.

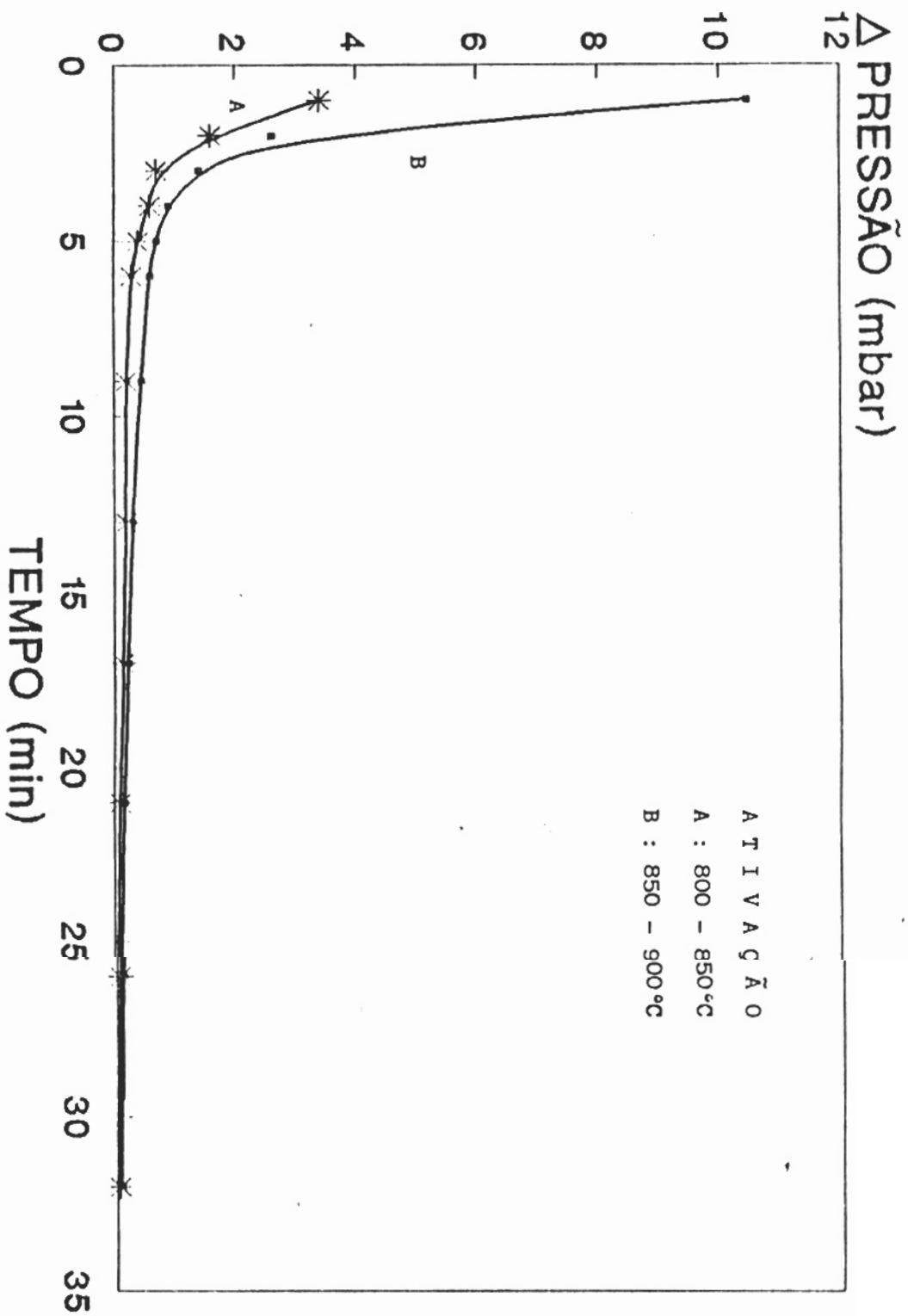


Figura 9 - Curvas de absorção do H_2 em função do tempo, no intervalo de temperatura de 770 a 790°C, para duas faixas de ativação do getter.

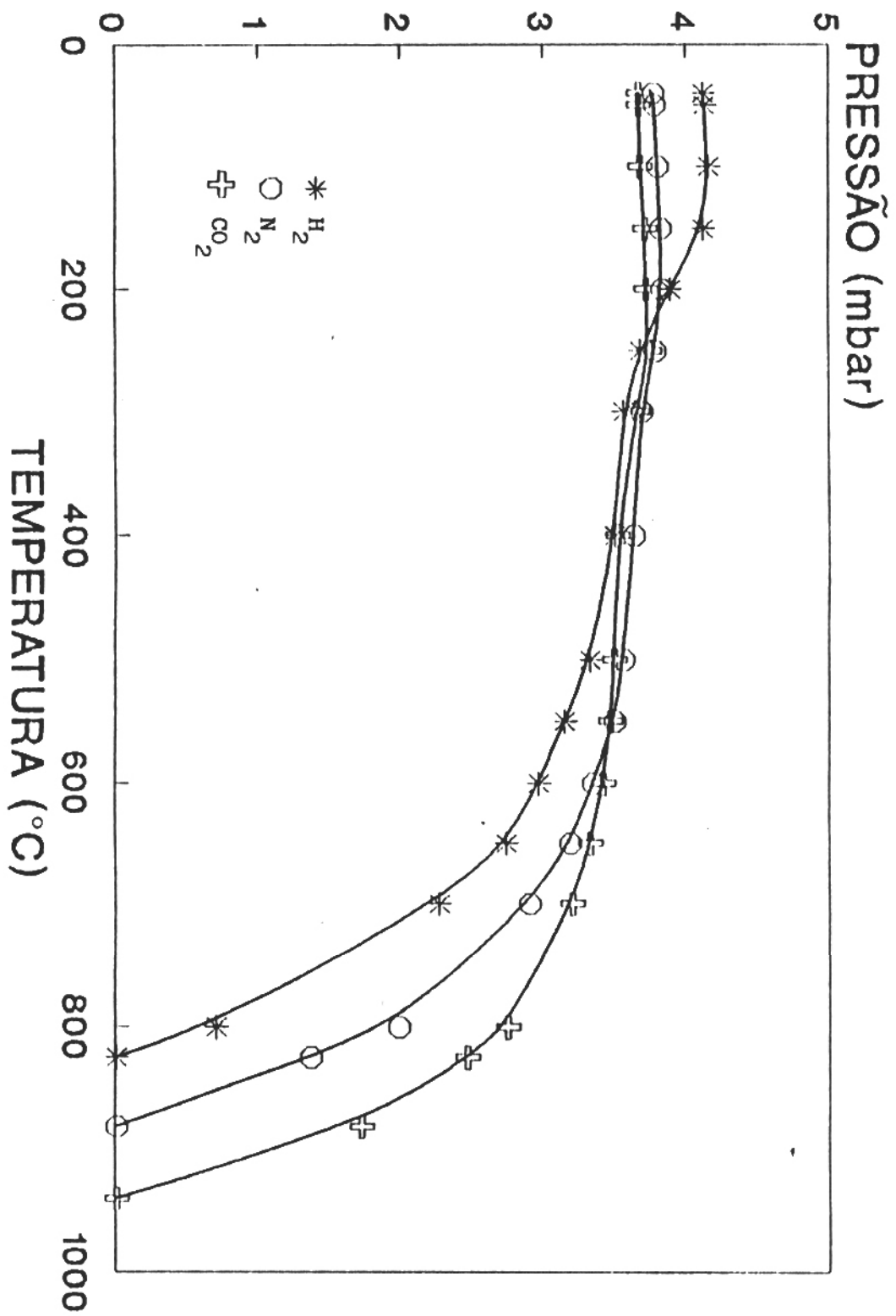


Figura 8 - Curvas de absorção dos gases (H₂, N₂ e CO₂) em função da temperatura.