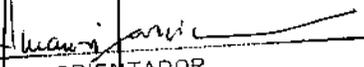


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR MARIA JOANA  
DA SILVA APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 27 05 91.

  
ORIENTADOR

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO  
DE MATERIAIS POR FUSÃO ZONAL**

07/91

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS**  
**POR FUSÃO ZONAL**

**Maria Joana da Silva**

**TESE APRESENTADA À FACULDADE DE**  
**ENGENHARIA DE CAMPINAS-UNICAMP,**  
**COMO PARTE DOS REQUISITOS**  
**NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO**  
**TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA**  
**MECÂNICA.**

**CAMPINAS**

**- 1991 -**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

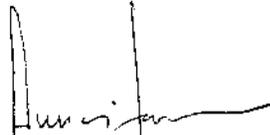
TESE DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TÍTULO DA TESE : OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE  
MATERIAIS POR FUSÃO ZONAL

AUTOR : MARIA JOANA DA SILVA

ORIENTADOR : PROF. DR. AMAURI GARCIA

APROVADO POR :

  
PROF. DR. AMAURI GARCIA (UNICAMP)

  
PROF. DR. REZENDE G. DOS SANTOS (UNICAMP)

  
DR. ENG<sup>o</sup> CARLOS A. G. PAGNANO (CTA-IAE-AMR)

CAMPINAS

- 1991 -

**Aos meus pais e ao meu noivo**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Amauri Garcia pela valiosa orientação deste trabalho e também pelo interesse, incentivo e amizade demonstrados durante o desenvolvimento do mesmo.

À Prof. Dra. Maria Clara Ierardi pelo apoio, colaboração e sugestões, de muita valia neste trabalho.

À UNICAMP, em particular aos professores e colegas de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia, pelo ensino, companheirismo e colaboração prestados.

À Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial, pelo apoio técnico e financeiro e, em especial ao Maj Eng José Cledi Lima Figueiredo, Chefe da Divisão de Materiais, ao Cap Eng<sup>o</sup> Cosme Roberto Moreira da Silva, responsável pela Subdivisão de Estudos, ao Dr. Eng<sup>o</sup> Carlos Alberto Guimarães Pagnano da Subdivisão Técnica e Eng<sup>o</sup> Carlos Firmo Schmidt Rover da Subdivisão de Processos Metalúrgicos, pela confiança e por terem me proporcionado a oportunidade de executar este trabalho.

Ao Eng<sup>o</sup> Paulo Remi Guimarães Santos, ex-Chefe da Divisão de Materiais do IAE/CTA pela ajuda na escolha do tema deste trabalho e pelo incentivo e apoio durante a sua realização.

Aos técnicos da Divisão de Materiais, Ronaldo Rodrigues da Cunha, Wanderlei R. Monteiro e Enoque F. dos Santos pelo apoio na parte experimental, Olivério M. da

Silva e Rogério D. Gonçalves pelos ensaios metalográficos, Leonildo Genova pelos desenhos e Jurandir C. de Siqueira pelo trabalho fotográfico.

À CESBRA, Companhia Estanífera do Brasil, na pessoa do Eng<sup>o</sup> Pedro Luis Fonseca de Carvalho, que muito gentilmente forneceu as barras de estanho para o trabalho experimental e executou toda a análise química do estanho purificado no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro parcial.

À Srta Clara de Fátima Rezende pelo trabalho datilográfico.

A todos aqueles que indiretamente colaboraram para que este trabalho fosse concluído.

E, acima de tudo a Deus pela Sua constante presença em todos os momentos de nossas vidas.

## RESUMO

O presente trabalho apresenta um equipamento otimizado que foi projetado e construído com a finalidade de purificar materiais pelo processo de fusão zonal.

O material de partida para o desenvolvimento experimental desse processo foi o estanho em dois níveis de pureza : comercial, o qual foi previamente pré-purificado por destilação à vácuo e o eletrolítico, o qual não sofreu nenhum tratamento antes da fusão zonal.

A utilização do estanho teve como objetivo não somente testar a eficiência do equipamento desenvolvido, mas, também de determinar as condições ótimas de purificação desse material e as técnicas e métodos para a sua caracterização.

Foi pesquisada a correlação das medidas de dureza e composição química durante a caracterização do estanho purificado por fusão zonal, e por técnicas micrográficas, um critério para a avaliação do grau de pureza de materiais, através da estabilidade da interface sólido-líquido.

A comparação das curvas de distribuição do soluto, obtidas experimentalmente, com as curvas teóricas, cujos resultados tiveram origem no programa computacional desenvolvido neste trabalho, baseado num método matemático modificado, revelou boa concordância entre os valores teóricos e experimentais.

Finalmente é apresentada neste trabalho a proposta de monitoração em tempo real do processo de fusão zonal com o objetivo de redução de tempo de processamento e custos operacionais. Os parâmetros que deverão ser monitorados via uma interface entre o microprocessador e os variadores de velocidade e potência do equipamento de fusão zonal são: velocidade de avanço da interface sólido-líquido, tamanho da zona líquida e gradiente térmico no líquido.

## ABSTRACT

This work presents the optimization of a zone melting equipment. Tin was used as the standard material for checking the apparatus performance with two different grades of purity: commercial previously purified by vacuum distillation and electrolytic without any additional treatment.

The correlation between microhardness and solute concentration after zone melting, as well as microstructure and solid/liquid interface stability were used as techniques of purity characterization.

The experimental results of solute distribution after zone melting were compared with theoretical predictions furnished by a numerical model developed in this work, and a good agreement was observed.

Finally, a proposition for minimizing the total time of the zone melting process is presented. It is based on parameters like speed of displacement of solid/liquid interface, length of liquid zone and thermal gradient in liquid, which are continuously monitored through a correlation of computer calculations and equipment control.

## INDICE

<b>I -</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
	I.1 - Materiais de Grau Eletrônico.....	02
	I.2 - Metais Especiais Aplicados à Eletrônica.....	03
	I.3 - Seleção do Material a ser Purificado.....	06
	I.4 - Como foi inventado o processo de fusão zonal.	07
	I.5 - Objetivos deste trabalho.....	09
<b>II -</b>	<b>FUSÃO ZONAL- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
	II.1 - Princípio do Processo de Fusão Zonal.....	12
	II.2 - Coeficiente de Distribuição do Soluto.....	13
	II.3 - Teoria do Processo de Fusão Zonal.....	20
	II.4 - Critérios de Estabilidade da Interface.....	31
<b>III -</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE FUSÃO ZONAL....</b>	<b>45</b>
	III.1 - Redistribuição do Soluto após Múltiplas Passadas.....	45
	III.2 - Métodos Matemáticos da Distribuição do Soluto após Múltiplas Passadas.....	46
	III.3 - Cálculo Computacional da Distribuição do Soluto no Processo de Fusão Zonal.....	48

<b>IV -</b>	<b>PROJETO E CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO DE FUSÃO ZONAL.</b>	<b>60</b>
IV.1 -	Unidade de Aquecimento.....	63
IV.2 -	Unidade de Potência.....	66
IV.3 -	Unidade de Apoio e Deslocamento dos Fornos..	68
<b>V -</b>	<b>DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>72</b>
V.1 -	Preparação de barras para a fusão zonal.....	72
V.2 -	Fusão Zonal propriamente dita.....	74
V.3 -	Preparação de corpos de prova para caracterização do material purificado.....	75
V.4 -	Métodos de Controle de Pureza.....	81
<b>VI -</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>86</b>
VI.1 -	Equipamento de Fusão Zonal - Condições Operacionais.....	86
VI.2 -	Escolha dos Parâmetros Operacionais.....	87
VI.3 -	Comportamento das Impurezas antes e após o processo de purificação por fusão zonal.....	88
<b>VII -</b>	<b>OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL.....</b>	<b>121</b>
VII.1 -	Otimização do Processo de Fusão Zonal.....	121
VII.2 -	Controle computadorizado do processo de fusão zonal.....	140
<b>VIII -</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>149</b>

<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>152</b>
<b>APÊNDICE 1. Projeto do Equipamento de Fusão Zonal.....</b>	<b>155</b>
<b>APÊNDICE 2. Programa Computacional para o cálculo dos valores de concentração do soluto numa barra purificada por fusão zonal.....</b>	<b>156</b>
<b>APÊNDICE 3. Detalhamento de siglas e abreviações utilizadas no item II.4.....</b>	<b>161</b>
<b>APÊNDICE 4. Propriedades e Aplicações do Estanho.....</b>	<b>163</b>

## **I - INTRODUÇÃO**

### **I.1 - Materiais de Grau Eletrônico**

Os materiais ultra puros, denominados materiais de grau eletrônico (MGE) incluem uma gama bastante vasta de materiais usados na fabricação de componentes eletrônicos, tais como, dielétricos para capacitores, compostos semicondutores, ligas para contatos, soldas metálicas e termopares, filamentos emissores de elétrons, intermetálicos supercondutores, etc.. O termo "grau eletrônico" traduz a característica fundamental desta classe de materiais, qual seja, a sua elevada e controlada pureza química se comparada à pureza exigida nos materiais industriais convencionais. O mesmo material pode ser utilizado tanto em aplicações convencionais quanto em eletrônica, diferenciando-se apenas por seu grau de pureza química. A elevação da pureza de um material convencional a nível MGE envolve processos de alta densidade tecnológica, o que resulta num aumento de ordens de grandeza no custo unitário do material.

### **I.2 - Metais Especiais aplicados à Eletrônica (1)**

Além dos condutores comuns, uma gama de metais caros possuem propriedades especiais que são indispensáveis ao progresso da eletrônica.

Esses metais especiais têm aplicação em ótica, assim como em dispositivos eletrônicos, tendo como ponto de

partida a matéria-prima de pureza tão alta quanto 99,999% ou maior, e a demanda para esses elementos e seus componentes está diretamente ligada ao avanço da tecnologia eletrônica.

O TÂNTALO é usado na fabricação de capacitores eletrolíticos compactos de alta qualidade - uma aplicação que soma a metade da demanda anual do mundo livre para  $Ta_2O_5$ . Ferramentas de carbeto para corte, revestimento de tanques de produtos químicos e ligas de altas temperaturas são os principais mercados desse metal.

Apesar do ALUMÍNIO, TÂNTALO, NIÓBIO, e TITÂNIO, na condição de anodizados poderem ser usados em capacitores, somente o alumínio e o tântalo são comercialmente competitivos.

Capacitores cerâmicos de multicamadas (MLC) feitos de titanato de bário ou niobato de chumbo, usam várias unidades de pequenos capacitores conectados em paralelo, com a finalidade de elevar o índice da capacitância. Ainda que hoje eles ofereçam alguma competitividade para as unidades de eletrólito de tântalo com baixa capacitância, está prevista para 1994 a produção de 10 bilhões de unidades de capacitores de tântalo.

Adições de óxido de tântalo e de nióbio no  $BaTiO_3$ , usados como isolantes de capacitores cerâmicos reduzem a dependência da temperatura do dispositivo.

O óxido de nióbio ou, às vezes óxido de tântalo são combinados ao óxido de lítio para formarem monocristais de

niobato (ou tantalato) de lítio. O  $\text{LiNbO}_3$  tem interessantes propriedades piezoelétricas servindo como base para o desenvolvimento de uma nova linha de filtros de superfície de onda acústica (SAW), foto moduladores, detectores a laser e switches Q. Os cristais são produzidos pela reação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , por puxamento de monocristal, pelo método Czochralski, e são cortados e polidos por métodos convencionais, sendo então os circuitos e os transdutores metálicos depositados sobre a sua superfície.

O  $\text{LiTaO}_3$  tem melhor estabilidade de temperatura, mas o  $\text{LiNbO}_3$  é mais barato e geralmente mais eficiente.

O ÍTRIO também tem chamado as atenções como sendo a mais popular das várias terras raras, adequado para uso em novos supercondutores de óxidos cerâmicos. O composto mais conhecido é o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , embora seja muito cedo para se falar se esta aplicação demandará grandes quantidades de ítrio.

Arseneto e fosfeto de GÁLIO continuam a mostrar um impressionante crescimento nas suas aplicações e o consumo de gálio de alta pureza no mundo livre já é por volta de 50 toneladas por ano. O uso em 1995 é previsto na base de 500 a 1000 toneladas por ano - um consumo que dependerá muito da velocidade com a qual os computadores irão incorporar novos dispositivos eletrônicos de alto desempenho que usem arseneto de gálio (GaAs).

Detetores e emissores de GaAs que operam na faixa de comprimento de onda do infravermelho, são usados como

acopladores óticos ou isolantes - uma área de aplicação em expansão. Dos compostos utilizados em semicondutores, o GaAs está sob o mais intenso desenvolvimento, como um material funcional para transistores e circuitos integrados (CIs). Os CIs de GaAs operam mais rápido que os componentes à base de silício e têm resistência à perda de radiação ionizante ("radiation hard") - uma óbvia vantagem nos sistemas militares.

Nas aplicações em CI, a matéria-prima deve ser extremamente pura e os cristais devem ser do tipo semi-isolante, por apresentarem um grau superior de pureza e de propriedades eletrônicas, quando comparado aos semicondutores.

A produção de monocristais de GaAs, GaP e InP é similar. Cristais são produzidos por crescimento horizontal (Horizontal Bridgeman, HB) ou crescimento vertical (liquid-encapsulated Czochralski, LEC).

Compostos semicondutores contendo gálio parecem ter uma firme base para desenvolvimento futuro, com uma grande fatia de trabalho no Japão. Gálio é um subproduto da indústria de alumínio, e o arsênio é encontrado nos minérios de cobre e zinco.

O GERMÂNIO encontra sua maior aplicação em janelas para radiação infravermelha. O germânio tem relativamente alta transparência para grandes comprimentos de onda de radiação infravermelha (8 a 14  $\mu\text{m}$ ) e é a janela adequada para dispositivo ou sistemas sensíveis à temperatura,

máquinas de combustão interna, etc..., onde a temperatura é abaixo de 500°C (900°F).

Os sistemas militares sensíveis à temperatura requerem um elemento fotovoltaico, e o TELÚRIO tem um importante papel nos semicondutores compostos utilizados para esse propósito. O elemento fotovoltaico, refrigerado a nitrogênio líquido em um envelope á vácuo, recebe radiação infravermelha através de um sistema ótico à base de germânio. Os materiais fotovoltaicos usados incluem PbSnTe, InSb, HgCdTe, e outros. O consumo de HgCdTe (chamado MCT), o mais popular para este uso, tem crescido de muitas toneladas por ano.

O telúrio é também usado como telureto de bismuto na linha de dispositivos termoelétricos com efeito Peltier. O componente, formado pelos procedimentos convencionais, é usado na forma policristalina. Dispositivos que contém telureto de bismuto podem melhorar o controle de precisão de temperatura para componentes ou instrumentos eletrônicos críticos; o esfriamento ou aquecimento é melhorado termoeletricamente, para suportar as variações ambientais.

### **I.3 - Seleção do Material a ser Purificado**

Para o desenvolvimento experimental desse trabalho que visa a Otimização do Processo de Purificação de Materiais, o estanho foi o material escolhido pela sua crescente aplicação na indústria eletrônica. O Brasil é o 7º país do

mundo em reservas do seu minério (cassiterita), e apesar de produzir e exportar estanho de pureza comercial e eletrolítica, tem produção nula de estanho ultra puro.

As propriedades e aplicações do estanho, são apresentadas nos Apêndices 4.1 e 4.2.

O maior mercado do estanho compreende a fabricação de recipientes metálicos, sendo que a substituição por alumínio, plásticos e outros materiais provocou uma diminuição no consumo deste metal.

No caso particular da indústria eletrônica, o estanho é usado para fabricação de fusíveis, em ligas supercondutoras, como filmes finos, condutores e transparentes que atuam como camadas anti-refletoras em células solares, como dopantes em compostos semicondutores III-V (por exemplo GaAs) e como constituintes minoritários em ligas empregadas na fabricação de diodos eletroluminescentes e fotodetetores. O grau de pureza do estanho empregado na eletrônica é tipicamente acima de 99,999% exigindo técnicas de purificação e análise especiais.

A obtenção do estanho ultra puro inclui como etapa inicial a pré-purificação por destilação a vácuo, onde o aquecimento prolongado do metal líquido em alto vácuo irá ocasionar o arraste das impurezas voláteis. Como etapa final e para chegar-se a pureza MGE, a passagem de uma ou várias zonas líquidas ao longo de uma barra permite que as impurezas em solução no metal líquido sejam deslocadas para as extremidades da barra. Esse processo conhecido como Fusão

Zonal tem sido aplicado não só para metais e ligas, mas também para materiais compostos semicondutores, compostos intermetálicos e compostos químicos orgânicos e inorgânicos.

#### I.4 - Como foi inventado o processo de fusão zonal.

O processo de fusão zonal foi inventado (2) não somente uma, mas duas vezes.

Na década de 30, Pfann era um assistente de laboratório num pequeno grupo de físicos metalurgistas no Departamento de Pesquisa da Companhia Bell Telephone Laboratories em New Jersey. O seu principal trabalho era a preparação de metais e ligas para exame microscópico.

Em 1939, Earle Schumacker, o diretor do grupo, permitiu que Pfann dedicasse a metade de seu tempo em pesquisa no assunto de seu interesse. Ele cresceu alguns monocristais de chumbo pelo método Bridgman, deformou-os e estudou as bandas de deslizamento. A adição de antimônio nesses monocristais levou-o a conhecer o fenômeno de segregação e a pensar na fusão zonal, embora, até então, o termo "fusão zonal" fosse totalmente desconhecido.

Com o deslocamento de uma pequena região líquida através de um cristal dopado de antimônio, ele conseguiu que esse elemento adicionado se distribuisse uniformemente na barra.

A sua mudança repentina para outra atividade de pesquisa, levou-o a abandonar a fusão zonal; e também, a

seus olhos essa técnica parecia ser tão óbvia, chegando a pensar que já era conhecida no universo da pesquisa.

Durante a Segunda Guerra Mundial, Pfann retornou como membro deste mesmo Departamento de Pesquisa, no grupo chefiado por Jack Scaff, que tinha como principais atividades a produção de lingotes de germânio e silício e o desenvolvimento de retificadores para receptores de radar.

Mais tarde, em 1947, surgiu o primeiro transistor e Henry Theuerer desenvolveu lingotes policristalinos de germânio através da solidificação direcional.

Bill Shockley pressionou intensamente os pesquisadores de materiais para desenvolver monocristais de germânio de alta pureza. Gordon Teal e John Little desenvolveram monocristais pelo bem conhecido método de puxamento de cristais, por eles inventado, porém os problemas de segregação e impureza persistiam.

Pfann, até então, não tinha as suas atividades voltadas para esse tipo de material, mas trabalhava bem próximo de Henry, o qual compartilhou com ele a sua preocupação com o problema da segregação.

Diante disso, a idéia de fusão zonal recorreu a Pfann, iniciando assim a construção de equipamentos para a fusão zonal de germânio. A idéia de um colega seu, de trabalho, sobre cristalização fracionada, foi o complemento para o imediato sucesso no refino de germânio por fusão zonal, utilizando como soluto o antimônio radioativo. (Um soluto com baixo K que, tal como o antimônio, segrega em

maior quantidade possível na solidificação direcional, mas em menor na fusão zonal).

Uma vez resolvido o problema de segregação, outras variações do processo de fusão zonal, surgiram rapidamente, tais como, fusão zonal com gradiente de temperatura, refusão por zona, refino contínuo por fusão zonal.

Nesse interim, Henry Theuerer volta a atenção para o silício, que não poderia ser refinado por fusão zonal em cadinho, e concebe a técnica de flotação por zona. Esta importante invenção não somente ampliou o campo de aplicação do processo de fusão zonal mas, também, viabilizou o método de crescimento de cristais.

A manufatura de transistores começou com a obtenção de materiais semicondutores altamente purificados por técnicas como fusão zonal e crescimento de cristais. Nos idos de 50 essas técnicas colaboraram para concretizar o progresso na tecnologia dos transistores, que levou a General Electric Company a anunciar em 1955 preços reduzidos de transistores aos fabricantes de equipamentos e a CBS-Columbia a anunciar os primeiros rádios inteiramente transistorizados.

Nenhum tratamento histórico dos transistores poderiam ser concluídos sem mencionar os SIMPÓSIOS (3) sobre SEMICONDUCTORES organizados por Comitês do Institute of Metals Division, The Metallurgical Society, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, através dos quais o mundo inteiro tomava conhecimento do atual estado de arte dos semicondutores, que na década de 60

já divulgavam novas técnicas de crescimento de cristais e de deposição de camadas epitaxiais em fase vapor.

No Brasil, os primeiros trabalhos publicados na área de Semicondutores surgiram na década de 60 por pesquisadores do Projeto Baterias Solares (4) da Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial, que se envolveram em pesquisas para obtenção de monocristais de Silício, Germânio e Gálio.(5)

Em meados da década de 70 e início da de 80, o Departamento de Materiais de Campinas deu continuidade às pesquisas na área dos semicondutores através de um Programa de Pesquisa (6) em convênio com a Telebrás, que visou a formação de especialistas na tecnologia dos materiais de grau eletrônico e instalação de laboratórios para obtenção monocristais de Silício, Gálio, Índio, Ouro, Alumínio e Estanho (7) pelos processos de fusão zonal e crescimento de cristais.

### **I.5 - Objetivos do Trabalho**

Este trabalho visa o desenvolvimento de uma infraestrutura para obtenção e caracterização de materiais de alta pureza, o qual conta com a seguinte estrutura:

1). O Capítulo II é consagrado ao estudo dos aspectos técnico-científicos do processo de purificação de materiais por fusão zonal, o qual é apresentado através de uma revisão bibliográfica do assunto;

2). O capítulo III apresenta o método matemático utilizado no programa computacional, aqui desenvolvido para simulação e acompanhamento do processo de purificação por fusão zonal;

3). O Capítulo IV detalha o projeto e construção do equipamento de fusão zonal, otimizado, para purificação de materiais;

4). No Capítulo V, descreve-se o desenvolvimento experimental da purificação do estanho comercial no equipamento construído, bem como, os métodos de controle de pureza empregados antes e após a fusão zonal. É mostrado também aqui a correlação existente entre os valores de dureza das amostras de estanho purificado e seus teores de impurezas.

5). O Capítulo VI diz respeito aos resultados experimentais relativos à evolução da pureza no estanho antes e após ser purificado e a discussão desses resultados.

6). O Capítulo VII trata da Otimização e Controle por Computador em Tempo Real dos parâmetros de fusão do equipamento construído.

## II - FUSÃO ZONAL

### II.1 - Princípio do Processo de Fusão Zonal

O termo geral, fusão zonal, compreende uma família de métodos para controle da distribuição de impurezas solúveis ou solutos nos materiais orgânicos e inorgânicos, tendo como objetivo primordial a purificação desses materiais.

Em todos esses métodos, uma pequena zona líquida é deslocada lentamente muitas vezes num mesmo sentido, ao longo de um carga sólida, com a finalidade de redistribuir o soluto.

O deslocamento da zona líquida é obtido pelo movimento do elemento aquecedor ou da carga.

Esta zona fundida é limitada por duas interfaces sólido-líquido: uma interface de fusão e uma interface de solidificação. A zona é capaz de redistribuir as impurezas, principalmente devido ao fenômeno que ocorre na interface de solidificação. Na interface de fusão, o material sólido é fundido e misturado ao conteúdo da zona líquida. Na interface de solidificação, a concentração do soluto no sólido recém solidificado, geralmente difere da concentração do líquido. Se o soluto abaixa o ponto de fusão do material (figura 2.1.a), a sua concentração no sólido que se forma, será inferior à do líquido. O soluto será então rejeitado pelo sólido, que irá se acumular na camada líquida em contato com a interface e, daí, difundindo-se por toda a

zona. Se o soluto eleva o ponto de fusão (figura 2.1.b) do solvente, será produzido o efeito inverso.

As impurezas do primeiro tipo são assim arrastadas no sentido do deslocamento da zona líquida, enquanto que as outras, no sentido contrário. Neste tratado, denominaremos as primeiras, de impurezas "diretas" e as outras de impurezas "inversas".

A eficiência do processo de purificação por fusão zonal depende de dois tipos de parâmetros: parâmetros operacionais, tais como, tamanho da zona líquida, velocidade de avanço da interface sólido/líquido, número de passadas e o de uma característica intrínseca ao material, conhecido como o coeficiente de distribuição do soluto  $K$ . Neste capítulo será discutido esse coeficiente de distribuição e sua variação com as condições de solidificação. Será tratado também o importante problema da redistribuição do soluto no processo de fusão zonal.

## **II.2 - Coeficiente de Distribuição**

### **II.2.1 - Coeficiente de Distribuição no Equilíbrio, $K_0$**

A primeira definição de coeficiente de distribuição no equilíbrio foi dada por Pfann (8) com a ajuda de um diagrama de fase do sistema binário com um soluto (impureza solúvel) e um solvente (material base) como componentes.

Uma parte desse diagrama no qual o soluto abaixa o ponto de fusão do solvente, é mostrado na figura 2.1.a. Uma solução contendo concentração  $C_L$  do soluto está inteiramente

líquida na temperatura acima da curva superior, denominada liquidus. Se a solução é levemente resfriada para a temperatura  $T$ , logo abaixo da curva liquidus, ela começa a se solidificar. O primeiro sólido a aparecer será o cristal rico em solvente contendo concentração  $C_S$  do soluto na solução sólida, onde  $C_S$  é dada pela intersecção da temperatura horizontal com a curva inferior, ou solidus.

O coeficiente de distribuição no equilíbrio  $K_0$  é a razão  $C_S/C_L$  tomada do diagrama constitucional ou de fase.

Na figura 2.1.a, as curvas solidus e liquidus tendem para baixo, levando o  $K_0$  a ser menor do que a unidade. O diagrama correspondente para o soluto que aumenta o ponto de fusão do solvente, e para o qual o  $K_0$  é maior que a unidade, é mostrado na figura 2.1.b.

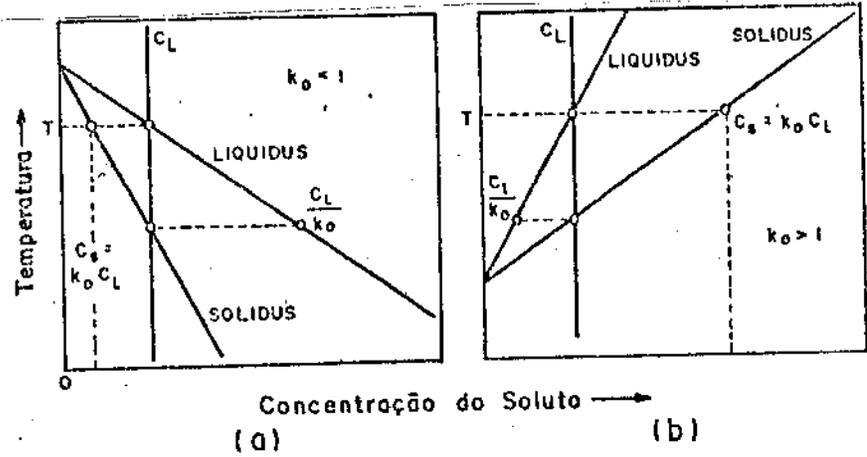


Figura 2.1 : Partes do diagrama de equilíbrio de ligas binárias.  
 a). No caso onde a impureza abaixa o ponto de fusão do metal.  
 b). No caso onde a impureza eleva o ponto de fusão do metal.

Como o nome sugere (9), o coeficiente de distribuição no equilíbrio é aplicável para processos de solidificação no equilíbrio, no qual, o gradiente de temperatura no sistema interface sólido/líquido é desprezível e a taxa de solidificação muito pequena levando à eliminação dos gradientes de concentração de impureza, pelo processo de difusão.

Na fusão zonal, assim como em outras técnicas de fusão, a solidificação não acontece em condições de equilíbrio. Frequentemente estão presentes altos gradientes de temperatura e concentração, a taxa de solidificação é alta, e a mistura de soluto no líquido é imperfeita. Torna-

se assim necessário definir o coeficiente efetivo de distribuição do soluto.

### II.2.2 - Coeficiente Efetivo de Distribuição, $K$

Se a solidificação ocorresse lentamente, a concentração do soluto no líquido seria uniforme, e a concentração no sólido seria  $K_0$  vezes a presente no líquido, onde  $K_0$  é o coeficiente de distribuição no equilíbrio. Como a solidificação não ocorre lentamente, isto não ocorre na prática. A rejeição do soluto pelo sólido formado, é muito mais rápida do que a difusão do mesmo no líquido, formando assim uma camada enriquecida na interface. A concentração do soluto nesta camada, maior do que a no líquido, determina a concentração do mesmo no sólido. Sob estas condições, a relação entre a concentração do soluto no sólido,  $C_S$ , e a no líquido,  $C_L$ , pode ser definida pelo coeficiente efetivo de distribuição  $K$  igual a razão  $C_S/C_L$  (vide figura 2.2.b).

A utilização desse coeficiente nos cálculos do processo da fusão zonal, torna bastante importante e necessário o conhecimento do valor do  $K$  no estado de equilíbrio.

Como mostra a figura 2.2.b, a interface é considerada estacionária no ( $x = 0$ ), e o avanço da frente de solidificação é considerada como o fluxo do líquido em direção à interface, na direção negativa ( $x$ ). Para  $K < 1$ , o soluto é rejeitado pelo sólido, e um gradiente de concentração é formado no líquido. A concentração no líquido da interface é designada por  $C_L(0)$ . A concentração  $C_S$  no

sólido é assumida ser igual a  $K_0 C_L (0)$ .  $C_L (0)$  continua a evoluir até que o estado de equilíbrio seja encontrado, no qual, o fluxo do soluto originado da interface - por difusão, transporte de fluido e incorporação no sólido - igualar-se-á ao fluxo do soluto arrastado para a interface, pelo líquido.

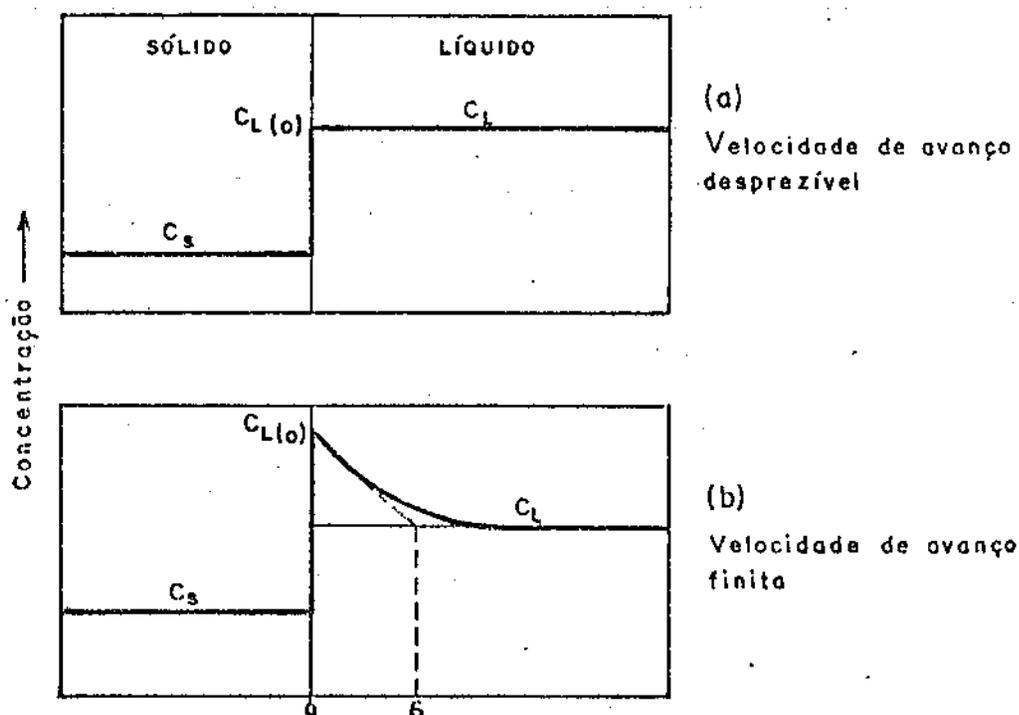


Figura 2.2: Concentração do soluto próxima à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço.  
a). Velocidade de avanço desprezível.  
b). Velocidade de avanço finita.

Burton et al (10) mostraram que se não há fluxo do soluto no líquido, e o único processo de transporte é o de difusão, este estado de equilíbrio será encontrado quando  $C_L (0)$  aumentar para um valor, tal que,  $(C_S = K_0 C_L (0) = C_L)$ , isto é, tal que  $(k = 1)$ . Isto significa que o líquido em

contato com o sólido, geralmente, não é passivo. Haverá algum movimento no líquido, resultante da convecção térmica ou de algum tipo de considerável agitação, tal que o valor de  $k$  oscilará entre  $k_0$  e 1.

Para qualquer tipo de fluxo do soluto no líquido, a velocidade aproximar-se-á de zero na interface, exceto o fluxo normal para a interface que é responsável pelo avanço da frente de solidificação. Se o fluxo no líquido é laminar ou turbulento, haverá uma região laminar muito próxima da interface onde a velocidade do fluxo é tão pequena que a difusão será a razão principal do excesso de soluto transportado do sólido.

Nesta região, que pode ser chamada camada de difusão, e cuja espessura será designada  $\delta$ , predomina o transporte por movimentação do soluto e a sua concentração no líquido aproxima-se de  $C_L$ , como mostrado na figura 2.2.b. O valor da espessura  $\delta$  depende da difusibilidade do soluto, mas muito levemente da velocidade de solidificação.

A dedução de Burton, Prim e Slichter para o  $K$  foi baseada no postulado de Nernst (41) que define a variação química na interface como instantânea e a taxa de reação líquido-soluto no sólido como dependente do processo de transporte governado pela difusão.

A equação por eles resolvida é uma equação unidimensional de difusão no estado de equilíbrio, designada

$$D \frac{d^2 C(x)}{dx^2} - v_x \frac{dC}{dx} = 0 \quad (2.1)$$

onde  $D$  = é o coeficiente de difusão do soluto,

$C$  = é a concentração do soluto,

$v_x$  = é a velocidade de avanço do líquido na direção  $x$ ,

$v_x = f + n$ , onde  $f$  é a velocidade de solidificação e  $n$

é a velocidade normal do fluido.

As condições de contorno aplicadas podem ser melhor compreendidas na figura 2.2, mencionadas como :

$$C = C_L(0) \quad \text{para } x = 0 \quad (a)$$

$$C = C_L \quad \text{para } x = \delta \quad (b)$$

A interface está situada no  $x = 0$  e a direção positiva de  $x$  se estende no líquido.

A condição (b) significa que nas proximidades da distância  $\delta$ , a concentração no líquido devido ao fluxo do soluto, é uniformemente igual a  $C_L$ . A camada da espessura  $\delta$  na interface é geralmente referida como a camada de difusão. Na camada de difusão temos que

$$v_x = f, \text{ isto é, } n = 0$$

Dessas condições de contorno, da expressão para a conservação do soluto na interface :

$$f C_L(0)(1 - K_0) + D \cdot \frac{dC_L(0)}{dx} = 0 \quad (2.2)$$

e da equação (2.1), muito similar à equação de fluxo de calor, os autores obtiveram a seguinte equação para o coeficiente efetivo de distribuição K :

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{K_0} - 1\right) e^{-f\delta/D}} \quad (2.3)$$

### **II.3 - Teoria do Processo de Fusão Zonal**

Os processos de solidificação nos quais a carga é inteiramente fundida e depois gradualmente solidificada unidirecionalmente, são geralmente conhecidos como processos de solidificação normal.

Para compreensão desses processos é importante a familiarização com as expressões da distribuição de impurezas nos processos de solidificação normal, abaixo detalhadas.

#### **II.3.1 - Distribuição do Solute no Processo de Solidificação Normal**

O processo de solidificação normal pode ser esquematicamente representado pela figura 2.3.a onde  $f_s$  é a fração solidificada.

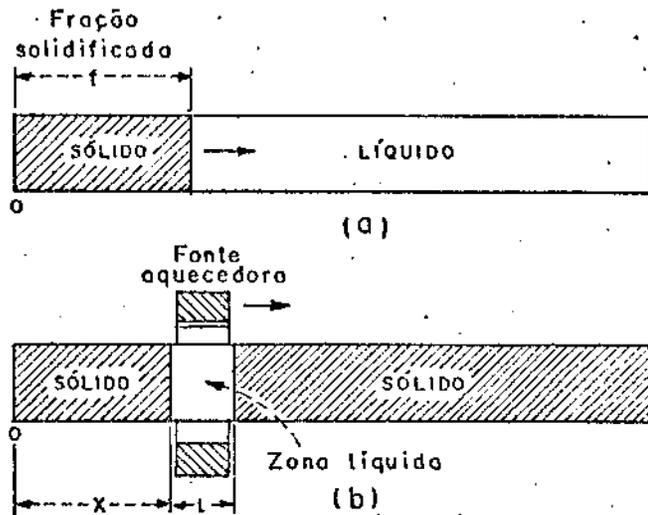


Figura 2.3 : a). Solidificação normal.

b). Fusão e solidificação por zona líquida.

As suposições que serão consideradas na dedução da primeira expressão para a distribuição de impurezas no processo de solidificação normal e abaixo enumeradas, são realmente válidas para sistemas com mistura completa, isto é  $C_L$  uniforme, e sistemas no estado de equilíbrio com mistura parcial onde a velocidade de solidificação e a espessura  $\delta$  da camada de difusão são constantes.

(1) A difusão do soluto considerado é mínima no sólido, isto é,

$$x^2 \gg Ds \cdot t \quad (2.4)$$

onde  $x$  é o comprimento da camada solidificada no tempo  $t$  e  $D_S$  é o coeficiente de difusão do soluto no sólido.

(2) O coeficiente efetivo de distribuição  $K$  é constante.

(3) A variação da densidade da solução durante a solidificação é zero.

Então, a concentração do soluto (por ex.: átomos de soluto/unidade de volume) no sólido, imediatamente próximo à interface é dada por :

$$C_S = - \frac{ds}{df_S} \quad (2.5)$$

onde  $C_S$  é a concentração do soluto no sólido,  $s$  é a quantidade de soluto no líquido, e  $f_S$  é a fração solidificada do volume original considerado como unidade .

Tomando a equação do coeficiente de distribuição no equilíbrio ( $K_0 = C_S/C_L$ ) e a definição de difusão, temos que:

$$C_S = K C_L \quad (2.6)$$

onde  $C_L$  é a concentração do soluto no líquido. Mas

$$C_L = \frac{S}{1-f_S} \quad (2.7)$$

então

$$C_S = \frac{Ks}{1-f_S} \quad (2.8)$$

Substituindo  $C_S$  na equação (2.5) e integrando, temos

$$\int_{S_0}^S \frac{ds}{S} = \int_0^{f_S} - \frac{K}{1-f_S} df_S \quad (2.9)$$

onde  $S_0$  é a quantidade total do soluto, sendo assim a quantidade inicial no líquido quando  $f_S = 0$ ; isto é :

$$S = S_0 (1-f_S)^K \quad (2.10)$$

Assim a equação (2.5) poderá ser reescrita como :

$$C_S = - \frac{ds}{df_S} = K S_0 (1-f_S)^{K-1} \quad (2.11)$$

Considerando que o volume original é igual à unidade, então

$$S_0 = C_0$$

onde  $C_0$  é a concentração original.

Logo :

$$C_S = K C_0 (1-f_S)^{K-1} \quad (2.12)$$

A determinação experimental da concentração do soluto  $C_S$  em função da fração solidificada  $f_S$  pode ser feita pela solidificação normal de um lingote.

Na figura 2.4 são apresentadas curvas de distribuição do soluto na solidificação normal, calculadas da equação (2.12), para alguns valores de K.

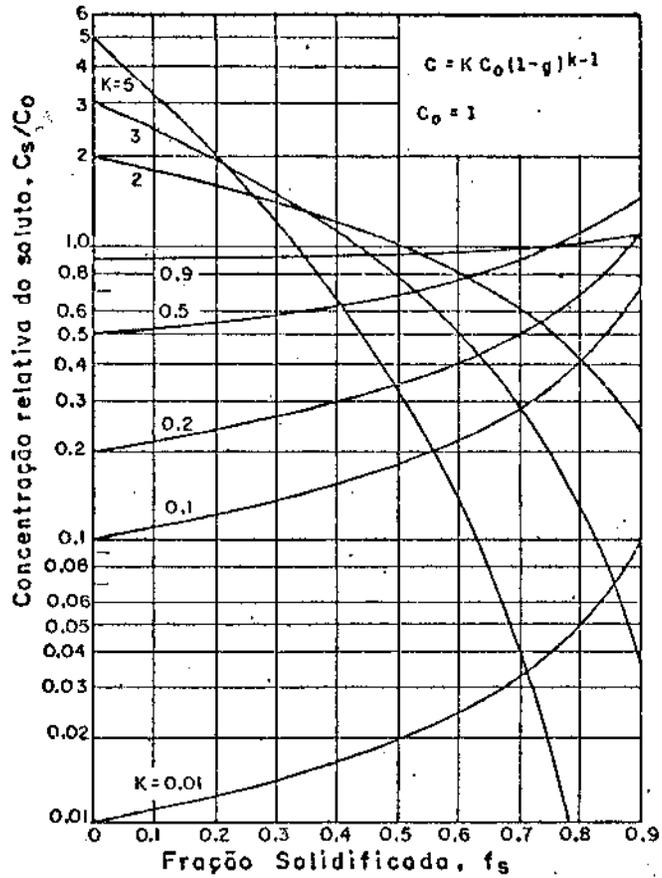


Figura 2.4: Curvas de concentração do soluto  $C_s/C_0$ , no sólido, versus a fração solidificada  $f_s$ , para solidificação normal.

### II.3.2 - Distribuição do Solute no Processo de Fusão Zonal

Neste item, serão consideradas as variáveis da distribuição do soluto através de uma barra de composição inicial uniforme, após uma única passada da zona líquida.

Para múltiplas passadas, essa distribuição do soluto é obtida através de métodos computacionais que serão apresentados no capítulo subsequente.

As variáveis que devem ser especificadas para a discussão da distribuição do soluto na fusão zonal são:

- (1) O tamanho da zona líquida  $l$  ;
- (2) O comprimento da barra  $L$ ;
- (3) A concentração inicial do soluto (se a composição é uniforme em toda a barra, ela será designada por uma constante,  $C_0$ );
- (4) Velocidade de avanço da zona líquida  $v$ .

Para simplificar as considerações nos cálculos matemáticos, as seguintes condições serão assumidas :

- (1) O coeficiente de distribuição  $K$  é constante;
- (2) O comprimento da zona líquida  $l$  é constante;
- (3) A concentração inicial  $C_0$  do soluto é uniforme na barra inteira;
- (4) As densidades do líquido e sólido considerados são as mesmas;
- (5) A difusão do soluto no sólido é desprezível.

Considerando uma barra cilíndrica ou lingote, de composição inicial  $C_0$  constante, no processo de fusão zonal, uma zona líquida de comprimento  $l$  , produzida por um

elemento aquecedor, atravessa lentamente essa barra, na direção  $x = 0$  a  $x = L$ , como mostrado na figura 2.3.b. Como a zona líquida avança ao longo do lingote, ela deixa para trás uma parte solidificada desse lingote.

A equação para a transferência do soluto devido à solidificação da carga de um volume incremental ( $dx$ ), a medida que a zona líquida avança, pode ser formulada baseando no seguinte argumento: Se  $C_L$  é a concentração do soluto no líquido, então o teor do soluto deixado após a passagem da zona líquida, devido à solidificação, será ( $K C_L dx$ ). O soluto imigrado da zona devido à liquefação da carga de volume ( $dx$ ) será ( $C_0 dx$ ). Assim, a variação líquida na quantidade total do soluto no líquido é :

$$d_s = (C_0 - K C_L) dx \quad (2.13)$$

Assumindo a seção transversal da barra e a zona líquida como unidade, a concentração na zona líquida é :

$$C_l = \frac{s}{l} \quad (2.14)$$

onde  $s$  é a quantidade de soluto na zona líquida na distância  $x$ .

Substituindo a equação (2.14) na (2.13) temos

$$ds = \left( C_0 - \frac{Ks}{l} \right) dx \quad (2.15)$$

ou

$$\frac{ds}{dx} + \frac{K}{l} s = C_0 \quad (2.16)$$

Como solução da equação (2.16) temos :

$$\int_{S_0}^S S \exp \left( \frac{K}{l} x \right) dx = C_0 \int_0^x \exp \left( \frac{K}{l} x \right) dx$$

ou

$$S \exp \left( \frac{K}{l} x \right) - S_0 = \frac{C_0 l}{K} \left\{ \exp \left( \frac{K}{l} x \right) - 1 \right\} \quad (2.17)$$

Na equação (2.17)  $S_0$  é a quantidade do soluto na zona em  $x = 0$ , isto é,

$$S_0 = C_0 l \quad (2.18)$$

Substituindo a equação (2.18) na (2.17) e rearranjado a equação (2.17), temos :

$$S = \left\{ C_0 l + \frac{C_0 l}{K} \left[ \exp \left( \frac{K}{l} x - 1 \right) \right] \exp \left( - \frac{K}{l} x \right) \right\} \quad (2.19)$$

A concentração do soluto  $C_S$  no sólido à qualquer distância  $x$  é dada por :

$$C_S = \frac{K \cdot S}{l} \quad (2.20)$$

Substituindo (2.19) em (2.20) temos :

$$\frac{C_S}{C_0} = \left\{ 1 - (1-K) \exp \left( - \frac{K}{l} x \right) \right\} \quad (2.21)$$

Na figura 2.5, que é um perfil esquemático da distribuição do soluto ( $K < 1$ ), para uma única passada, a equação (2.21) representa a distribuição na região I, que corresponde à região do lingote de  $x = 0$  a  $x = L - \lambda$ , onde  $L$  é o comprimento total do lingote. A região II na figura, é a última zona líquida a se solidificar e por ocorrer uma solidificação normal, a distribuição nesta região é dada pela equação (2.12).

Curvas de  $C_S$  versus  $x/L$ , a distância expressa em comprimento de zona, calculadas da equação (2.21) para ( $C_0 = 1$ ), são apresentadas na figura 2.6 para valores de  $K$  de 0,01 a 5,0 e comprimento total da barra  $L = 10\lambda$ .

Os primeiros nove comprimentos, de uma carga de 10 comprimentos de zona são mostradas nessa figura.

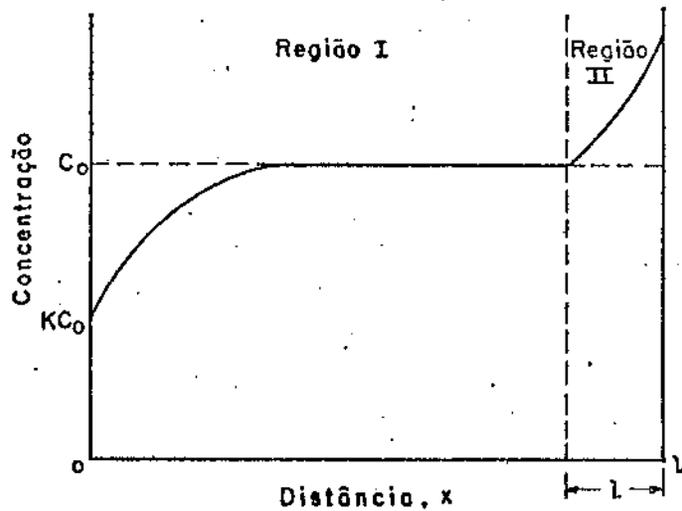


Figura 2.5 : Esquema da distribuição do soluto no sólido para uma única passada da zona líquida no processo de fusão zonal.

Nas curvas para ( $K < 1$ ), pode se observar uma tendência côncava, ao contrário das curvas de solidificação normal da figura 2.4, podendo-se concluir que menor purificação é obtida numa única passada de zona líquida, do que num lingotamento por solidificação normal.

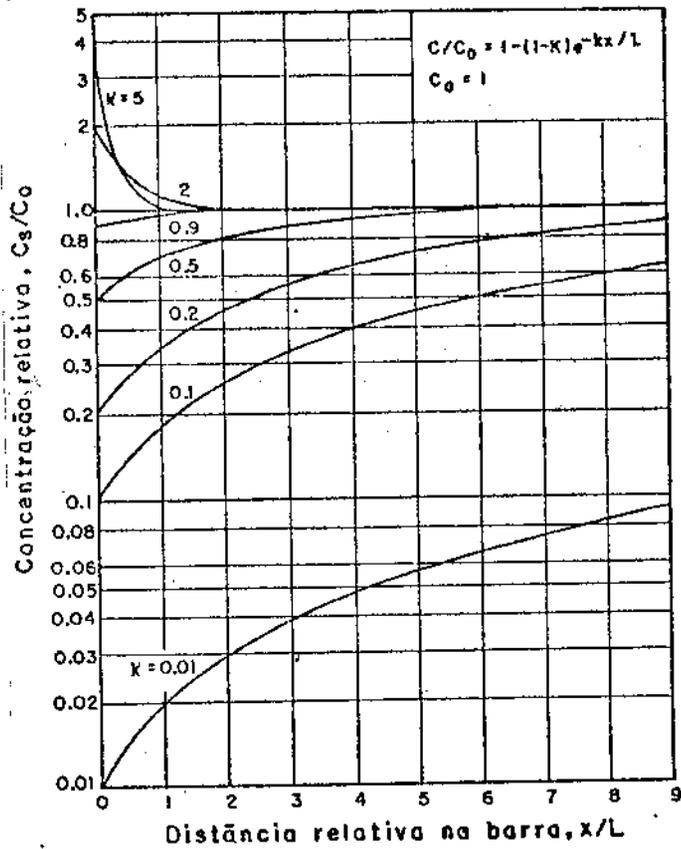


Figura 2.6 : Curvas de distribuição do soluto no sólido para uma única passada.

Uma comparação das curvas típicas da concentração do soluto na solidificação normal e na passada única da zona líquida é obtida na figura 2.7 através da superposição das duas curvas.

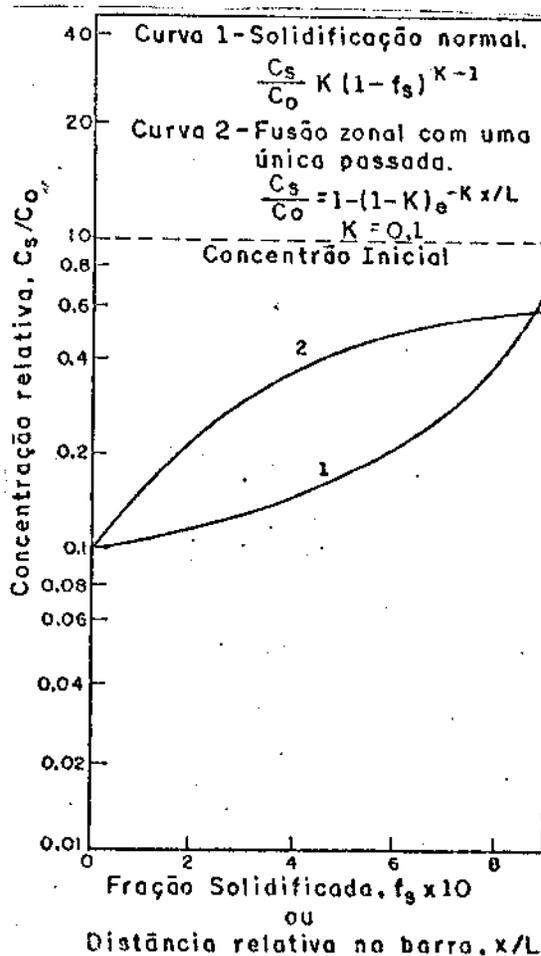


Figura 2.7 : Curvas típicas da concentração do soluto por solidificação normal (1) e por uma única passada de zona (2).

Uma maneira de acentuar a ação de refino de uma única passada da zona líquida é operar mais próximo à região do lado esquerdo da figura 2.6, usando um comprimento maior de zona, relativo ao comprimento do lingote.

#### II.4 - Critérios de Estabilidade da Interface Plana Sólido-Líquido

Das experiências que deram origem ao estudo da degeneração da interface plana, sólido/líquido em ondulações celulares, durante a solidificação unidirecional de ligas binárias, Chalmers e Rutter (14) propuseram um critério que prevê a instabilidade morfológica da interface, sempre que ocorrerem determinadas condições de avanço da frente de

solidificação na camada adjacente ao líquido superesfriado constitucionalmente.

As condições na quais ocorrem o superesfriamento constitucional, foram determinadas quantitativamente por Tiller et al (12).

Mullins e Sekerka (13) desenvolveram um tratado teórico, no qual analisam a estabilidade da interface plana levando em conta o efeito da tensão superficial na formação de perturbações na interface.

Estes dois critérios de estabilidade da interface plana serão a seguir descritos e comparados entre si, e denominados como segue :

- 1). Critério do Superesfriamento Constitucional (SC);
- 2). Critério de Mullins e Sekerka (MS).

#### **II.4.1 - Critério do Superesfriamento Constitucional, SC**

No item II.2, a redistribuição do soluto durante a solidificação foi examinada utilizando a suposição da interface sólido/líquido ser plana. Isto torna claro que, normalmente, uma camada enriquecida de soluto será formada na frente da interface em movimento, que poderá ter uma profunda influência na estrutura morfológica da frente solidificada.

Rutter e Chalmers (14) constataram que a estrutura resultante da presença dessa camada de alta concentração de impurezas no líquido adjacente à interface sólido/líquido, pode ser controlada por um adequado ajuste das variáveis do

processo de solidificação, tais como taxa de solidificação e gradiente de temperatura no líquido.

A redistribuição do soluto durante a solidificação de metais foi tratada teoricamente por Tiller et al (12). É mostrado que, na ausência de convecção, a concentração do soluto acumulado no líquido adjacente à interface sólido/líquido, para uma distribuição no estado de equilíbrio, é dada pela seguinte equação :

$$C_L = C_0 \left( \frac{1-K}{K} \right) \exp^{-(R/D)x} + C_0 \quad (2.22)$$

onde  $C_L$  é a concentração do soluto em qualquer distância  $x$  no líquido à frente da interface,  $C_0$  é a concentração inicial do soluto no metal fundido,  $K$  é a relação entre a concentração do soluto no sólido formado e a concentração no líquido ( $K$  é assumido ser constante),  $R$  é a taxa constante de solidificação  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto no líquido.

A concentração em qualquer ponto no líquido à frente da interface pode ser calculada pela equação 2.22 e a temperatura liquidus no equilíbrio,  $T_E$  em cada ponto no líquido pode ser calculado pela equação :

$$T_E = T_0 + m C_L - m C_0/K \quad (2.23)$$

onde  $T_0$  é a temperatura na interface e  $m$  é a inclinação da linha liquidus.

A temperatura real de qualquer ponto no líquido, depende principalmente do gradiente de temperatura  $G$  existente no metal líquido. Por isso, é possível que a temperatura real possa ser inferior à temperatura liquidus ou à temperatura de solidificação, no equilíbrio neste ponto. Se existir esta condição, como mostrado na figura 2.8, curva a, então o líquido neste ponto é dito estar constitucionalmente superesfriado. Como discutido por Rutter e Chalmers (14), sob estas condições a interface plana tornar-se-á instável, transformando-se em celular.

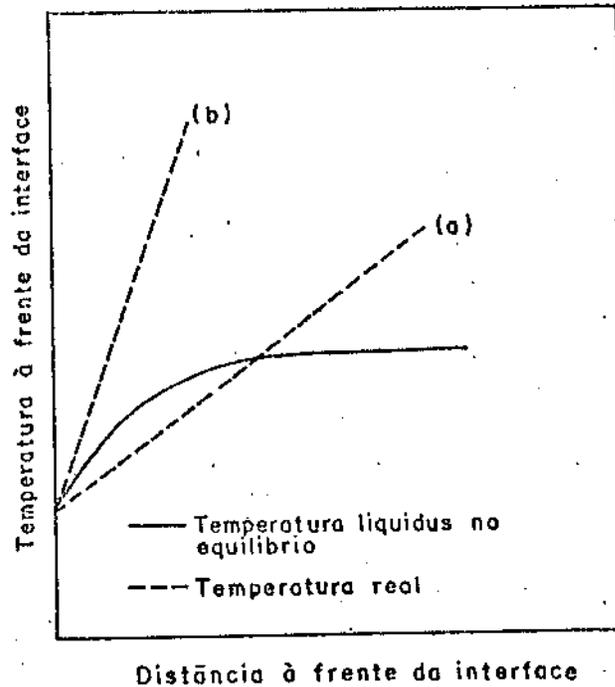


Figura 2.8 : Curva a demonstra as condições necessárias para o superesfriamento constitucional. Curva b ilustra as condições necessárias para a eliminação do superesfriamento constitucional. O líquido está constitucionalmente superesfriado quando a temperatura real é inferior à temperatura liquidus ou à temperatura de solidificação no equilíbrio.

O ponto inicial da instabilidade da interface plana quando ocorre o gradiente de temperatura na interface é igual a tangente à curva de distribuição da temperatura no equilíbrio, na interface, como mostrado na curva b da figura 2.8.

O gradiente de temperatura  $G$  na frente da interface pode ser deduzido pela seguinte equação :

$$T = T_0 + Gx \quad (2.24)$$

Assim, pelos equacionamentos da inclinação das duas curvas, dados pelas equações 2.23 e 2.24, é possível calcular as condições críticas de solidificação para não acontecer o superesfriamento e nem a instabilidade da interface plana. Os valores críticos podem ser encontrados pela equação :

$$G/R = -m \frac{C_0}{D} \left( \frac{1-K}{K} \right) \quad (2.25)$$

que resulta, como citado acima, do equacionamento da inclinação das 2 curvas dada pelas equações 2.23 e 2.24.

Se o primeiro termo da equação 2.25 for maior do que o segundo termo, observar-se-á a diminuição do Superesfriamento Constitucional e por consequência o aumento da estabilidade da interface plana. Para o G/R menor ou igual ao segundo termo, haverá o aumento do SC o qual acarretará a degeneração desta interface.

Walton et al(15) obtiveram resultados para o chumbo como soluto no estanho que estão plotados como  $C_0$  versus G/R na curva mostrada na figura 2.9.

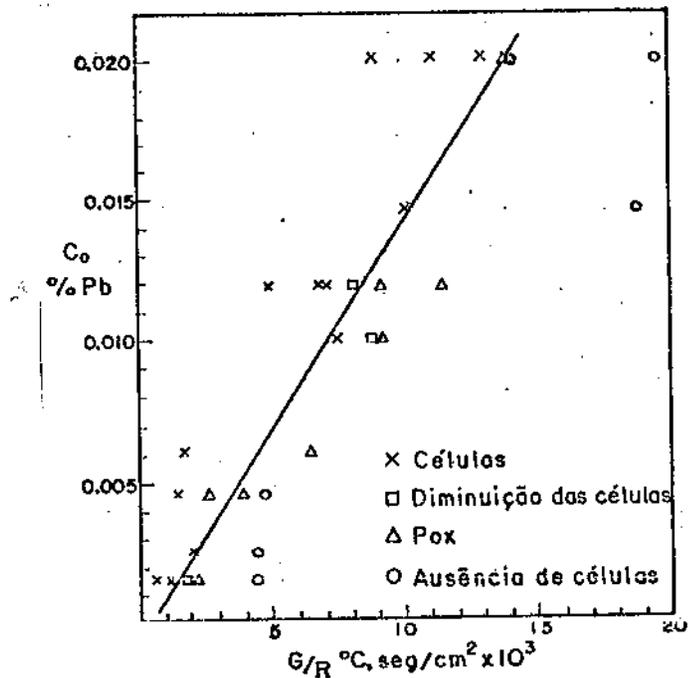


Figura 2.9 : Resultados para o chumbo como soluto no estanho, sendo  $C_0$  versus  $G/R$  para a formação da estrutura celular.

Nesta figura pode ser visto que, para baixas concentrações do soluto, as células poderão ser eliminadas com baixos valores de  $G/R$ . Para altas concentrações do soluto deve-se tomar altos valores de  $G/R$  a fim de evitar a formação da estrutura celular.

Desta forma, se a intenção é eliminar a estrutura celular para uma dada concentração de soluto, será necessário aumentar a relação  $G/R$  pelo aumento do gradiente e ou diminuição da taxa de solidificação, ficando bem claro que a estabilidade da interface plana depende da quantidade inicial do soluto e da relação  $G/R$  (e não desses parâmetros independentemente).

Das experiências realizadas por Walton et al (15), utilizando o estanho como material solvente e por Flemings et al (16) utilizando o alumínio, o estudo do mecanismo da degeneração da interface plana evidenciou que a formação da estrutura "poxlike", que consiste de uma matriz irregular de projeções na interface, é a primeira manifestação da redistribuição do soluto com a finalidade de eliminar pequenas quantidades de superesfriamento constitucional. Quando a quantidade do soluto é muito grande para ser redistribuída pela estrutura "poxlike", originar-se-á a estrutura celular.

A degradação da frente plana de solidificação mostrou estágios bem definidos à medida que o superesfriamento constitucional aumentava. A instabilidade inicial evidenciou o desenvolvimento da estrutura "poxlike" (17) seguida pelo crescimento celular, com a subsequente ramificação das células nas projeções dendríticas da interface.

#### **II.4.2 - Critério de Estabilidade de Mullins e Sekerka, MS**

Para obter-se mais informações sobre a estabilidade morfológica da interface plana do que as já fornecidas pelo critério do superesfriamento constitucional, é feita a suposição da interface levemente perturbada ou degenerada com objetivo de compreender a tendência da perturbação de crescer ou de desaparecer.

Para este fim, no critério MS é considerada uma interface de forma senoidal, como da figura 2.10, com uma

pequena amplitude, pois sendo a amplitude pequena, a forma senoidal representará a maioria genérica das perturbações, podendo-se assim supor ser um termo da série de Fourier descrita para qualquer perturbação.

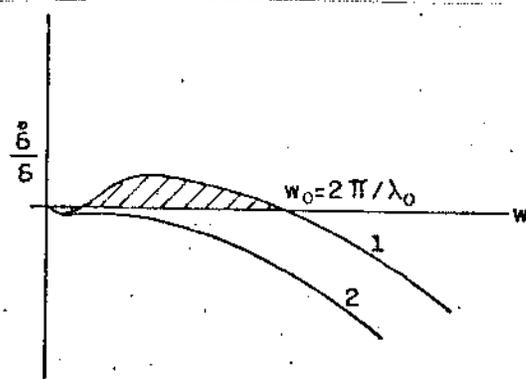


Figura 2.10 :  $\dot{\delta} / \delta$  como uma função da frequência para 2 casos: curva 1 instável, curva 2 estável.

Com estas suposições Mullins e Sekerka (13) mostraram que durante a solidificação de ligas binárias a uma velocidade constante, a interface plana sólido/líquido será estável quando :

$$-\frac{1}{2} (G' + G) + m G_c < h \quad (2.26)$$

A notação usada neste item está sumarizada no Apêndice 3.

A equação 2.26 é referida como o critério de estabilidade MS, onde o  $h$  é dado pela expressão :

$$h = | \max f(w) |$$

onde

$$f(w) = -T_m \Gamma_w^2 + m G_c \frac{(-2k)}{[1+(2wD/V)^2] - 1 + 2k} \quad (2.27)$$

Desta equação temos que se  $f$  fôr positivo para qualquer valor de  $W$ , a perturbação da interface aumentará e se for negativo para todos os valores de  $W$ , a perturbação desaparecerá e a interface tornar-se-á estável.

Para a estabilidade da interface, Sekerka (19) também introduziu a equação :

$$\frac{2K_L}{K_S + K_L(1-k)} \left[ \frac{L}{2K_L} + \frac{G}{V} \right] \frac{D}{(-m)C_0} > S(A, k) \quad (2.28)$$

onde  $S(A, K)$  é uma função de  $k$  e de um parâmetro adimensional,  $A$ , o qual considera a energia da interface.

A figura 2.11 ilustra a relação entre  $S(A, k)$  e  $A$ , podendo-se observar que existem 2 regimes onde a interface será estável: limite inferior e limite superior de estabilidade.

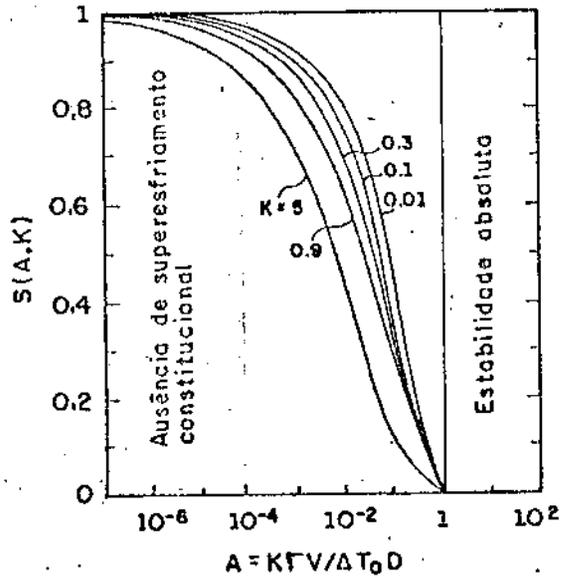


Figura 2.11 : Critério de Estabilidade versus A, parâmetro adimensional.

No limite inferior de estabilidade, para baixas velocidades, tais como as obtidas sob condições nulas de superesfriamento constitucional, A será muito menor do que a unidade, indicando que  $S \approx 1$ .

Visto que  $G/V$  é maior que  $|L/2 K_L|$ , a equação 2.28 será simplificada para :

$$\left(\frac{2K_L}{K_S + K_L}\right) \left(\frac{k}{1-k}\right) \left(\frac{DG}{V(-m)C_0}\right) > 1$$

Mas

$$\Delta T_0 = -m \Delta C_0 = (T_L - T_S)$$

e,

$$\Delta C_0 = C_0 \left( \frac{1-k}{k} \right)$$

Logo temos a equação 2.28 simplificada como :

$$\left( \frac{2 K_L}{K_S + K_L} \right) \left( \frac{D G}{\Delta T_0 V} \right) > 1 \quad (2.29)$$

Para o caso de estabilidade, este critério é bastante similar ao critério SC e torna-se o mesmo para valores iguais de condutividade térmica.

Considerando que a maioria dos metais tem condutividade mais baixa no estado líquido, à temperatura de fusão, do que no estado sólido, o critério de estabilidade será considerado para valores ligeiramente maiores do que a unidade. Por exemplo, para um caso comum onde  $K_L = K_S/2$ , temos :

$$\frac{D G}{\Delta T_0 V} > 1,5 \quad (2.30)$$

que pode ser comparada com a equação 2.25 do limite do superesfriamento constitucional. Segundo Sekerka (19) a equação 2.28 também poderá ser escrita como :

$$\frac{G^*}{m G_c} > S \quad (2.31)$$

onde  $G^* = (K_S G_S + K_L G_L) / (k_S + K_L)$ . Com referência ao limite de superesfriamento constitucional,  $S \simeq 1$  e  $G_C = \Delta T_0 V / D$ , temos então para a estabilidade morfológica :

$$\frac{D G^*}{\Delta T_0 V} > 1 \quad (2.32)$$

O limite superior de estabilidade, que é chamado "estabilidade absoluta", aumenta quando A for maior do que a unidade, e o parâmetro S (A,K) igualar-se a zero. Neste caso, de acordo com a equação 2.28, qualquer valor positivo do limite superior de estabilidade, levará à estabilização da interface.

Mas, pode-se observar pela figura 2.10 que considerando A maior do que 1, torna-se possível estimar as taxas de solidificação neste regime, tendo-se assim :

$$V_{obs} \geq \frac{\Delta T_0 D}{k \Gamma} \quad (2.33)$$

Para efeito de comparação com o critério SC, o arranjo da equação 2.28 e o uso da notação "gradiente do superesfriamento constitucional",  $dS/dx = m G_C - G$ , temos que a teoria MS prediz instabilidade quando

$$\frac{ds}{dx} > \frac{2K_L}{K_S + K_L} \left[ \frac{LV}{2K_L} + G \right] \frac{1}{S} - G \quad (2.34)$$

ou

$$\frac{ds}{dx} > \frac{1}{\delta} \left\{ \frac{K_s}{K_s + K_L} (G_s - G) + G(1 - \delta) \right\} \quad (2.35)$$

enquanto que no critério do SC a instabilidade é prevista quando

$$\frac{ds}{dx} > 0 \quad (2.36)$$

As equações 2.35 e 2.36 mostram que para ocorrer a instabilidade, não somente é necessário existir o superesfriamento constitucional, mas também haver um definido gradiente de superesfriamento constitucional. Como observado, quando  $S \rightarrow 0$ , aumenta a quantidade de superesfriamento constitucional necessário para ocorrer a instabilidade e tornando infinita para  $S = 0$  que é o início da estabilidade absoluta considerada por MS.

### III - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE FUSÃO ZONAL

#### III.1 - Redistribuição do Solute após Múltiplas (N) Passadas

No processo de refino por fusão zonal, a purificação é realmente conseguida, quando o lingote do material a ser purificado é submetido a repetidas passadas unidirecionais da zona líquida. Usando-se vários aquecedores (fornos) espaçados como na figura 3.1, várias zonas líquidas atravessam a barra numa única operação.

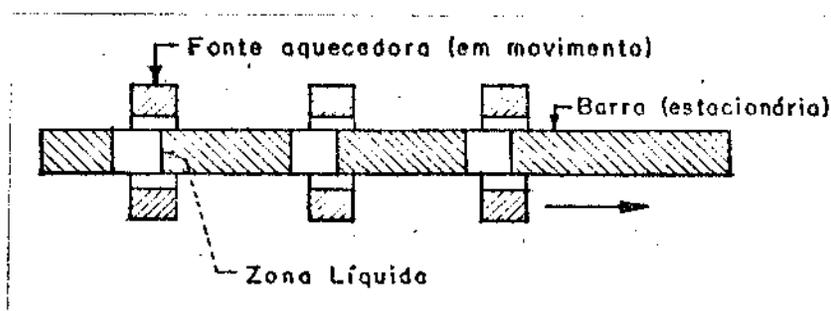


Figura 3.1 : Processo de fusão zonal por múltiplas passadas.

Qualitativamente a capacidade de purificação do processo de N passadas poderá ser compreendida pelo esquema da figura 2.5. Da segunda passada em diante, leva-se em consideração a curva de distribuição do soluto da passada anterior.

Quando a zona líquida passa na região I, ela acumula soluto ( $k < 1$ ), deixando para trás um sólido mais puro. A

impureza contida na zona começa a acumular-se na frente da região II, quando a zona encontra o início da região da solidificação normal, havendo uma subida abrupta da curva, que será sempre mais acentuada, em relação à curva da passada anterior.

A cada passada a curva apresentará valores inferiores na região I, valores crescentes na região II, e a diminuição do comprimento da região intermediária.

### III.2 - Métodos Matemáticos da Distribuição do Solute após Múltiplas Passadas

Nos itens expostos até então, pode-se perceber que enquanto os conceitos de purificação por fusão zonal são simples, é aparentemente difícil descrever matematicamente a distribuição do soluto após múltiplas passadas.

A inexistência de uma equação geral que expresse a concentração do soluto em função da distância, para qualquer número de passadas através de um lingote de tamanho determinado, levou ao surgimento de métodos matemáticos, mas, como já esperado, bastante complicados e envolvendo um considerável trabalho computacional.

A equação diferencial básica usada em todos esses métodos matemáticos foi deduzida independentemente por Reiss (20) e Lord, com as mesmas suposições consideradas no item II.3.2, para distribuição do soluto após uma passada, com a seguinte notação :

$$\frac{1}{K} d C_n(x) = [C_{n-1}(x+1) - C_n(x)] dx \quad (3.1)$$

onde  $C_n(x)$  é a concentração do soluto, solidificado antes da zona líquida na distância  $x$ , após a  $n$ ésima passada.

Quando a frente da zona encontra o final do lingote, a ( $x = L - l$ ) onde  $L$  é o comprimento do lingote, a equação (3.1) transformar-se-á na seguinte equação :

$$d C_n(x) = \frac{(1-K)}{(L-x)} C_n(x) dx \quad (3.2)$$

A solução da equação (3.1) para  $n=1$  (primeira passada) e  $C_{n-1} = C_0 = \text{constante}$ , é

$$C_n(x) = C_n(L-l) \left[ \frac{L-x}{l} \right]^{K-1} \quad (3.3)$$

que é a equação de solidificação normal expressa de uma outra forma.

Várias soluções foram dadas para a equação (3.1), cada uma delas com as seguintes considerações :

- (1) Para valores de  $K$  próximos à unidade por Lord (21);
- (2) Para uma barra semi-infinita por Reiss (20);
- (3) Para uma barra infinita por Reiss e Helfand (22);
- (4) Para um lingote finito com pequeno número de passadas, por Braun e Marshall (23);
- (5) Para um lingote finito e qualquer número de passadas por Helfand e Kornegay (24);
- (6) Para um lingote infinito ou semi-infinito e para qualquer distribuição inicial do soluto por Hemming (8).

Burris, Stockman e Dillon (25) prepararam curvas calculadas pelo método de Hemming, usando a integração pela regra trapezoidal para calcular a quantidade de soluto na zona. Nas figuras (3.2) e (3.3) são mostrados dois exemplos dessa coleção (8) de curvas para  $K = 0,5$  e  $K = 1,5$ .

### III.3 - Cálculo Computacional da Distribuição de Soluto no Processo de Fusão Zonal

A sistemática empregada no método iterativo dos cálculos teóricos da distribuição do soluto no processo de fusão zonal é baseada na forma modificada (26) do método matemático utilizado por Burris e outros pesquisadores.

Assumindo as mesmas suposições adotadas por Pfann - composição uniforme do líquido, difusão desprezível no sólido; coeficiente de distribuição  $K$  constante; e comprimento constante da zona líquida - Burris, Stockman e Dillon derivaram duas expressões para o cálculo da concentração do soluto num ponto qualquer da barra, dividida em duas partes após  $N$  passadas (8,25).

---


$$C(N, X) = C(N, X - DX) + \frac{KDX}{Z} \left[ C(N-1, X - DX + Z) - C(N, X - DX) \right] \quad (3.4)$$

para  $0 < X < 1 - Z$

---


$$C(N, X) = C(N, X - DX) + \frac{KDX}{1-X} \left[ C(N-1, 1 - DX) - C(N, X - DX) \right] \quad (3.5)$$

para  $1 - Z < X < 1$

onde :

X ...posição na barra, relativa ao comprimento

Z ...tamanho relativo da zona líquida considerado

x ...posição na barra

l ...comprimento da zona líquida

L ...comprimento da barra

C (N,X)...concentração do soluto no sólido no ponto

X após a enésima passada

DX ...incremento utilizado no método iterativo

em geral  $DX < Z/5$ )

( Obs.: Para a notação DX leia-se  $\Delta X$ )

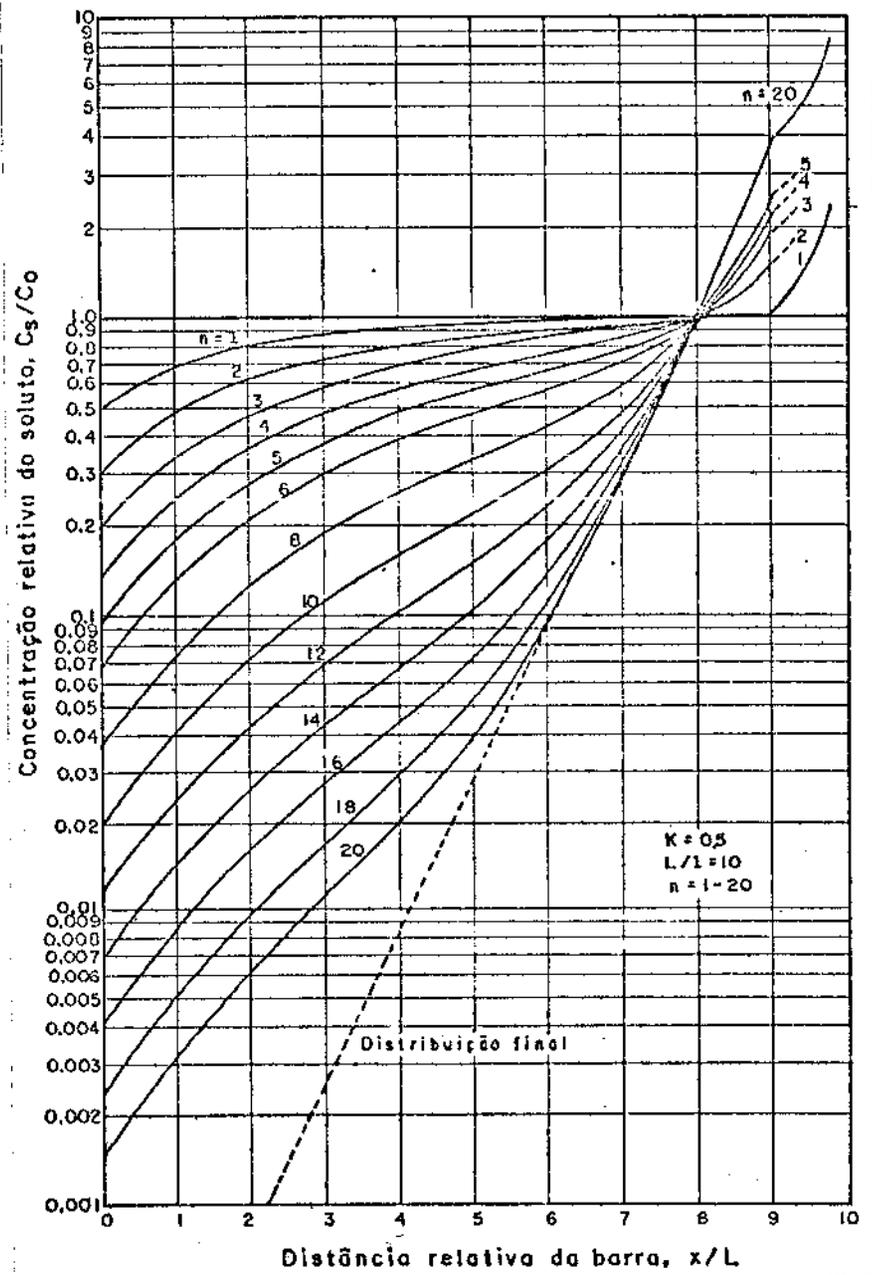


Figura 3.2 : Curvas de distribuição do soluto após múltiplas passadas para  $K = 0,5$  ,  $L/l = 10$  e  $N = 1 - 20$

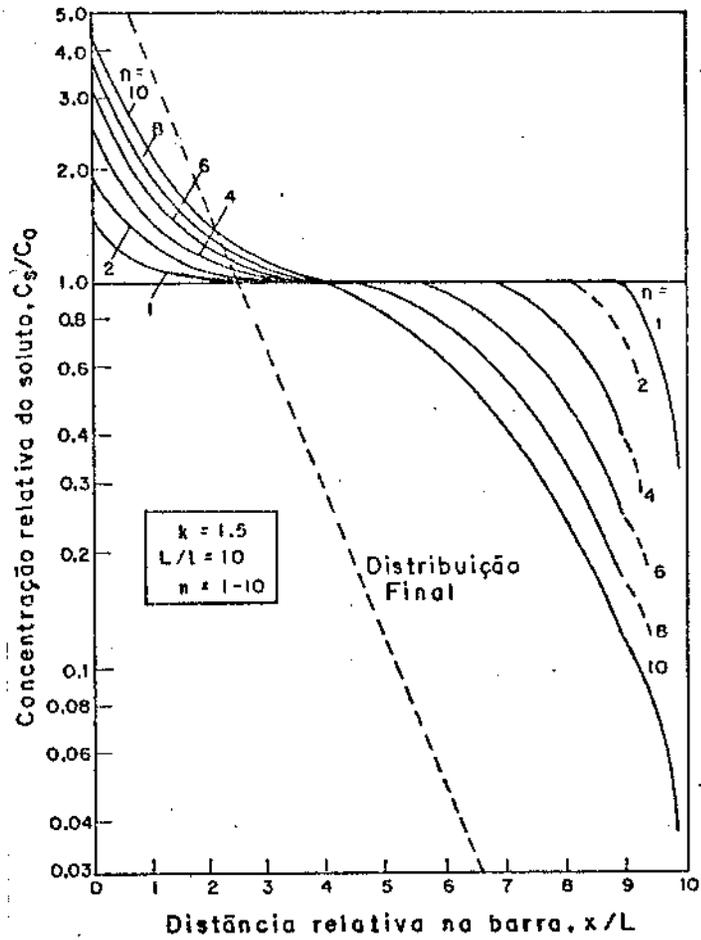


Figura 3.3 : Curvas de distribuição do soluto após múltiplas passadas para  $K = 1,5$ ,  $L/l = 10$  e  $N = 1 - 10$ .

Na forma modificada, Clyne e Barbosa (26), propuseram modificações das equações (3.4) e (3.5), dividindo a barra em quatro partes :

- (1)  $X = 0$
- (2)  $0 < X < 1 - Z$
- (3)  $1 - Z < X < 1$
- (4)  $X = 1$

Logo abaixo é feito o detalhamento das equações inerentes a cada parte dessa barra.

(1) Para  $X = 0$

Dividindo-se o tamanho relativo ( $Z$ ) da zona líquida em  $m$  segmentos de tamanho  $DX$ , como mostrado na figura 3.4, a nova concentração do soluto no líquido será a média das concentrações do soluto no sólido solidificado após a passada da zona líquida.

Logo, a equação da concentração do soluto no líquido,  $C_L$ , será

$$C_L(N,0) = \frac{m}{m+1} \sum_{i=0}^m C_s(N-1, i DX) \quad (3.6)$$

Mas

$$m = \frac{Z}{DX} \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.7) na (3.6) temos

$$C_L(N,0) = \frac{\sum_{i=0}^m C_s(N-1, i DX)}{\frac{Z}{DX} + 1} \quad (3.8)$$

Considerando a equação da concentração do soluto no sólido

$$C_s(N,0) = K C_L(N,0) \quad (3.9)$$

e substituindo a equação (3.8) na (3.9), temos a equação para  $X = 0$  como :

$$C_s(N,0) = K \left( \frac{DX}{Z+DX} \right) \sum_{i=0}^m C_s(N-1, i \cdot DX) \quad (3.10)$$

(2) Para  $0 < X < 1 - Z$

Neste intervalo correspondente ao meio do lingote, do balanço de massa na zona líquida (figura 3.5) temos :

$DX \cdot AC$ ...diferença do soluto entre o incremento  $DX$  líquido e o  $DX$  solidificado  
 $Z \cdot DC_L$ ...aumento do soluto  $DC_L$  na zona líquida  $Z$

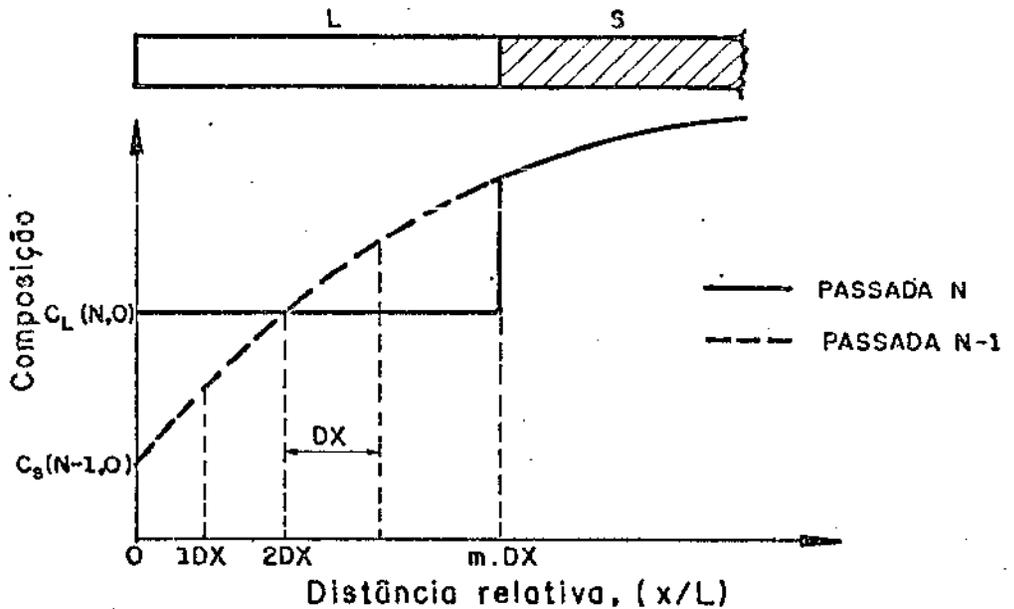


Figura 3.4 : Redistribuição de soluto por fusão zonal no início do lingote ( $X = 0$ )

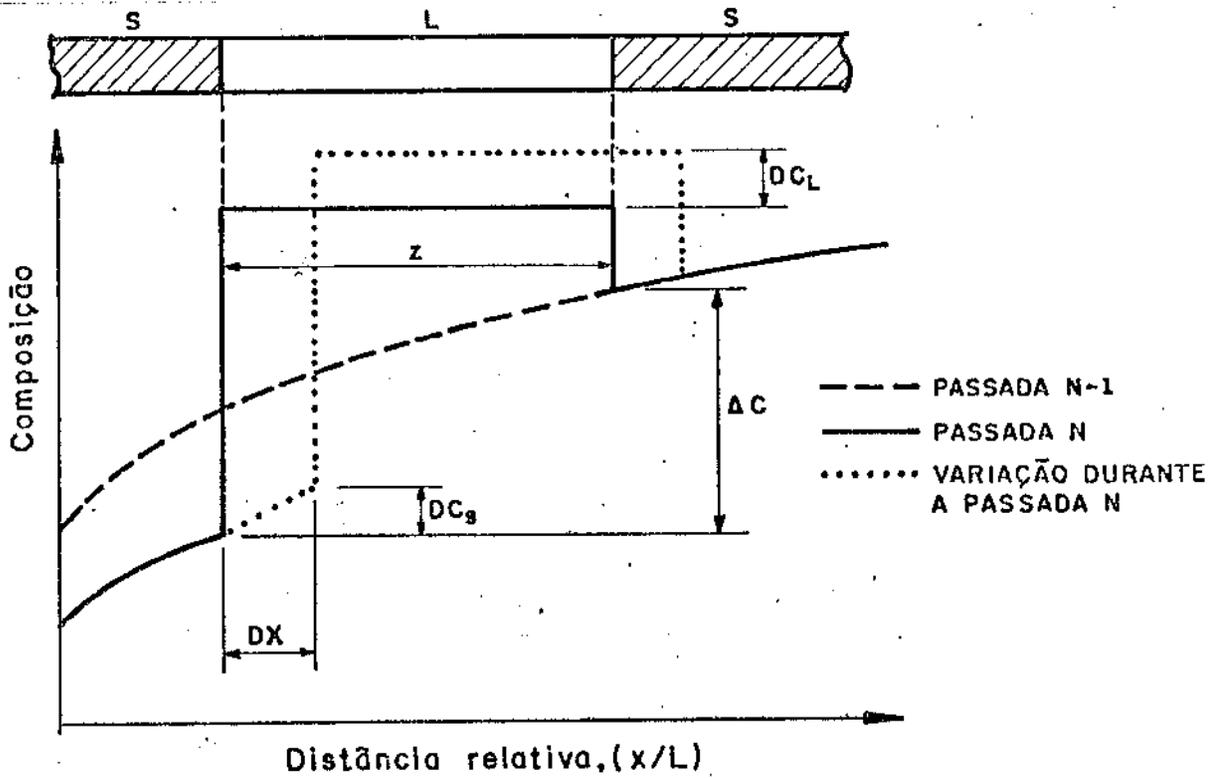


Figura 3.5 : Redistribuição do soluto por fusão zonal no meio do lingote  $0 < X < 1 - Z$ .

Como

$$Z \cdot DC_L = DX \cdot \Delta C \quad (3.11)$$

e

$$\Delta C = C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX) \quad (3.12)$$

E considerando a concentração do soluto no sólido

$$DC_s = K DC_L \quad (3.13)$$

Da substituição da equação (3.11) na (3.13) temos

$$DC_s = \left( \frac{KDX}{Z} \right) (\Delta C) \quad (3.14)$$

e da equação (3.12) na (3.14) temos

$$DC_s = \left( \frac{KDX}{Z} \right) \left[ C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX) \right] \quad (3.15)$$

Considerando que

$$C_s(N, X) = C_s(N, X-DX) + DC_s \quad (3.16)$$

E substituindo a equação (3.15) na (3.16) temos a seguinte equação da distribuição do soluto no sólido, válida para o intervalo  $0 < X < 1 - Z$  da barra:

$$C_s(N, X) = C_s(N, X-DX) + \frac{KDX}{Z} \left[ C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX) \right] \quad (3.17)$$

(3) Para  $1 - Z < X < 1$

Como já discutido no capítulo anterior, na região final do lingote, a redistribuição do soluto é consequência do processo de solidificação normal.

Da figura 3.6 tem-se o balanço de massa como :

$$DX \cdot \Delta C = (1-X) DC_L \quad (3.18)$$

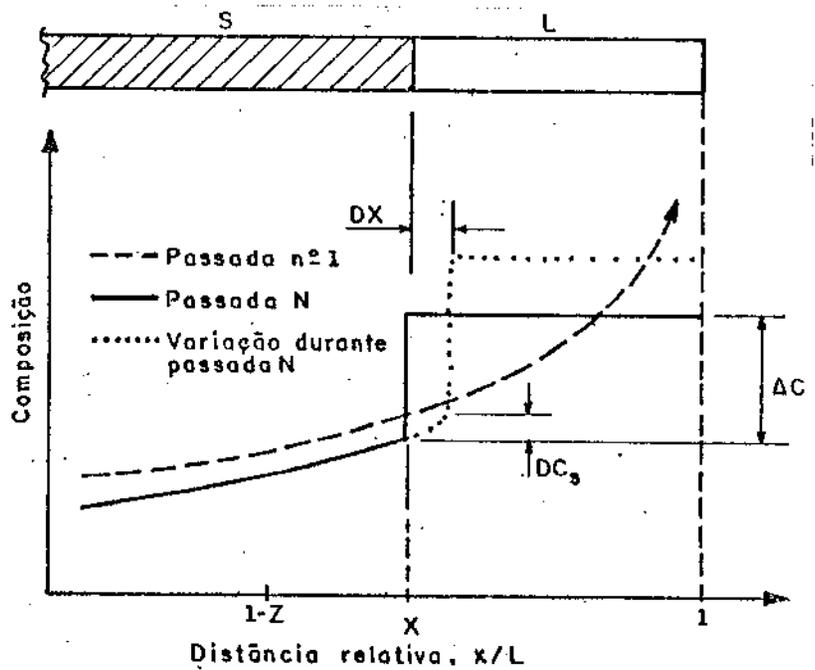


Figura 3.6 : Redistribuição de soluto por fusão zonal na região correspondente ao comprimento da última zona.

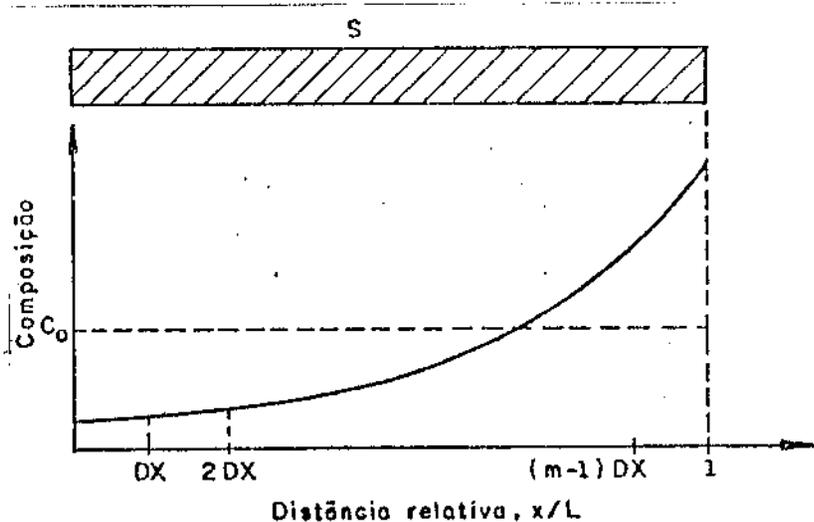


Figura 3.7 : Perfil de redistribuição de soluto após a fusão zonal.

Considerando que

$$DC_s = K DC_L \quad (3.19)$$

$$\Delta C = C_L(N, X - DX) - C_s(N, X - DX) \quad (3.20)$$

e

$$C_L(N, X - DX) = \frac{C_s(N, X - DX)}{K} \quad (3.21)$$

Da substituição da equação (3.21) na (3.20) e da (3.18) na (3.19) temos :

$$\Delta C = \left( \frac{1}{K} - 1 \right) C_s(N, X - DX) \quad (3.22)$$

e

$$DC_s = \frac{KDX}{(1-X)} \Delta C \quad (3.23)$$

Da equação (3.22) na equação (3.23) vem que :

$$DC_s = DX \frac{(1-K)}{(1-X)} C_s(N, X - DX) \quad (3.24)$$

Dai então temos a equação da distribuição do soluto no sólido para o intervalo  $1 - Z < X < 1$  como :

$$C_s(N, X) = C_s(N, X - DX) \left[ 1 + \frac{(1-K)}{(1-X)} DX \right] \quad (3.25)$$

(4) Para  $X = 1$

Na figura 3.7 temos o perfil de redistribuição do soluto no lingote após ser submetido ao processo de fusão zonal.

Da somatória da composição do soluto em todos os pontos ao longo do lingote, que deverá resultar na

composição inicial,  $C_0$ , segundo a condição de conservação de massa temos a seguinte equação :

$$\int_{x=0}^{x=1} C_s(N,X) DX = C_0 \quad (3.26)$$

Da integração temos a equação de distribuição do soluto para  $X = 1$  :

$$C(N,1) = C_0 - \int_{x=0}^{x=1} C(N,X) DX \quad (3.27)$$

A comparação feita por Garcia e Bertazzoli (21), das curvas de distribuição do soluto obtidas experimentalmente com as teóricas desse método modificado, revelou boa concordância entre os resultados teóricos e práticos.

Neste trabalho de tese foi desenvolvido um programa computacional baseado neste método modificado, o qual é apresentado no capítulo VII e no Apêndice 2.

Este programa tem como finalidade calcular os valores da curva de distribuição do soluto na barra por múltiplas passadas da zona líquida, e também calcular os valores, considerando a 1ª passada como solidificação normal e da 2ª em diante, as múltiplas passadas.

#### IV - PROJETO E CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO DE FUSÃO ZONAL

Visando à otimização do processo convencional de fusão zonal, foi projetado e construído um equipamento para obtenção de materiais de alta pureza.

Este equipamento que será descrito detalhadamente neste capítulo, conta com um sistema de multiplicidade de zona líquida e com o sistema operacional totalmente automático.

O sistema de multiplicidade de zona líquida é composto de 5 fornos e oferece a flexibilidade de utilizar-se de 1 a 5 zonas líquidas, de 20 a 120 mm de comprimento cada uma, numa barra de até 800 mm de comprimento, num percurso de 160 mm.

O sistema operacional automático torna possível o funcionamento contínuo do equipamento de fusão zonal e permite o retorno automático do conjunto de fornos ao ponto de partida a cada final de passada. Tendo chegado ao ponto de partida, o acionamento automático do equipamento permite o reinício de uma nova passada das zonas líquidas na barra.

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam o aspecto geral desse equipamento e o Apêndice 1 apresenta o projeto que compreende três unidades principais: a unidade de aquecimento, a unidade de potência e a unidade de apoio e de deslocamento dos fornos.

A unidade de aquecimento compreende o sistema de multiplicidade de zona líquida e as duas últimas, o sistema operacional automático.

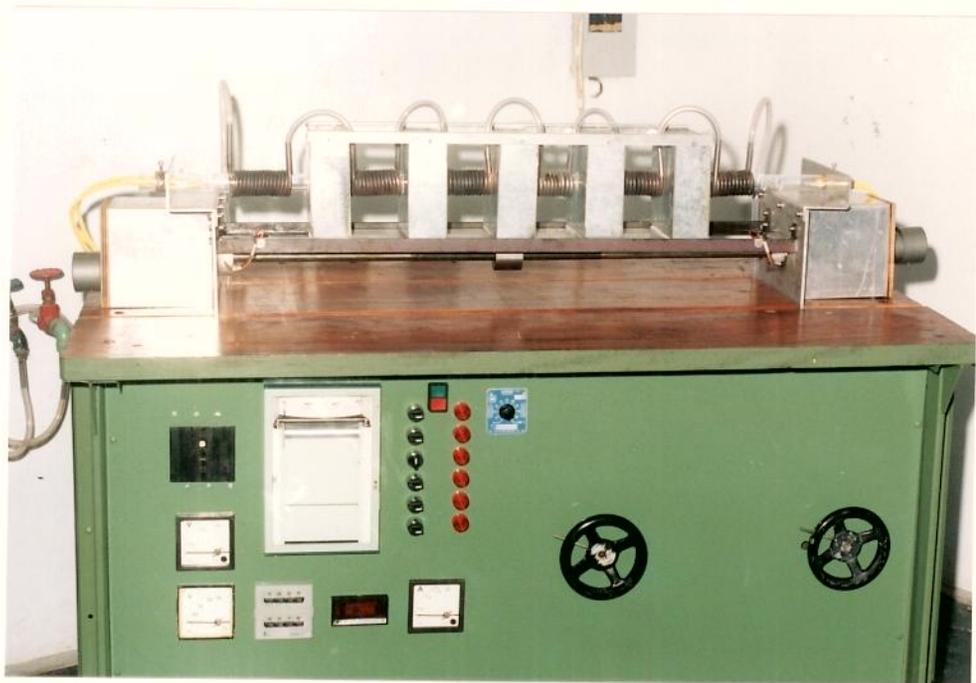


Figura 4.1 : Fotografia do equipamento de Fusão Zonal.

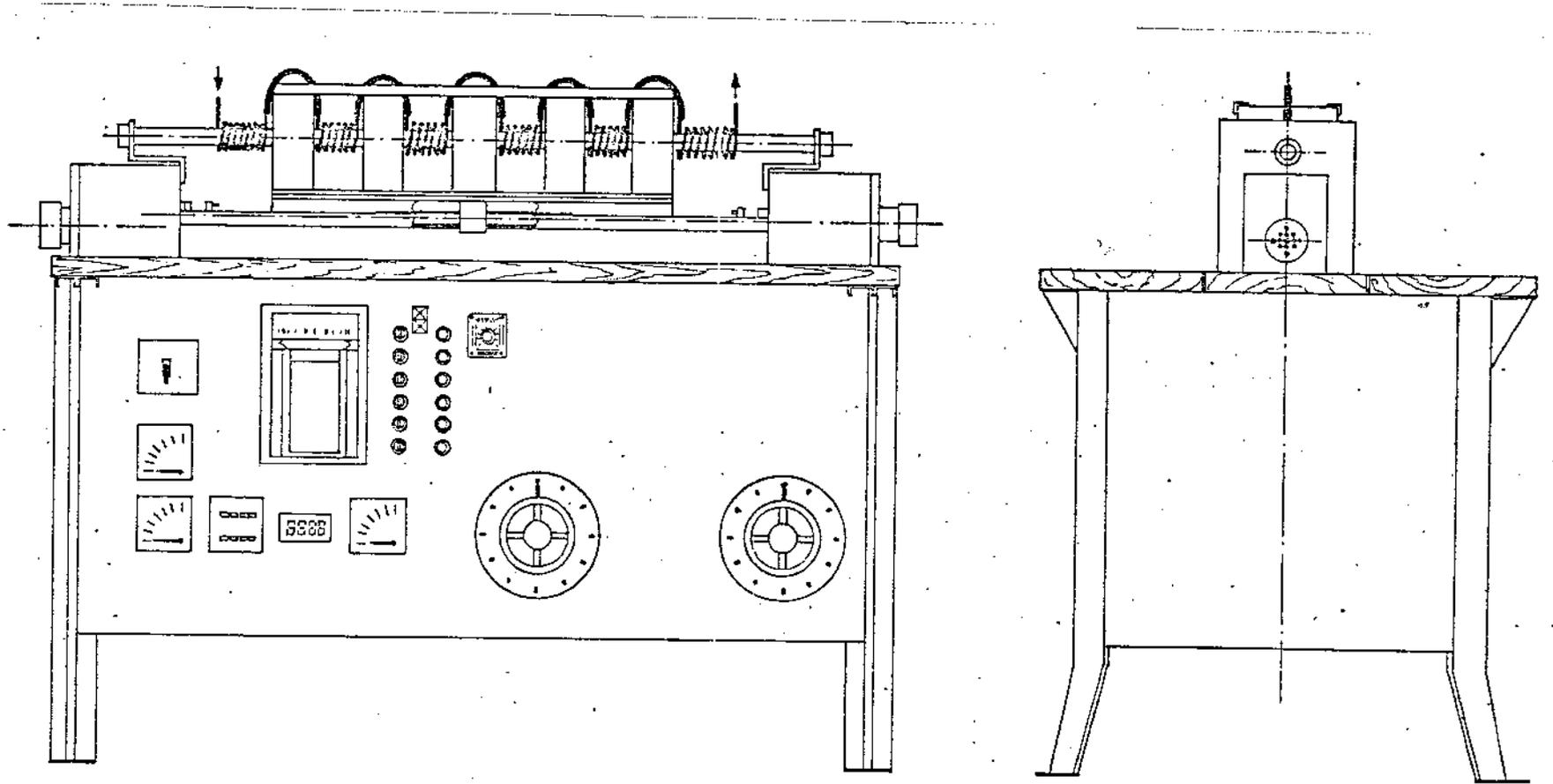


Fig.:4.2-Aspecto geral do equipamento de purificação de metais por fusão zonal.

#### IV.1 - Unidade de Aquecimento

A unidade de aquecimento é representada pelo item 7 do Apêndice 1, que é constituída de 5 fornos com 70 mm de largura, cada um, e espaçados de 160 mm.

As figuras 4.3 a 4.6 apresentam a sequência do procedimento utilizado para a construção do isolamento térmico do forno, no qual foram utilizados tijolo refratário, manta cerâmica, alumina e tubo de cerâmica.

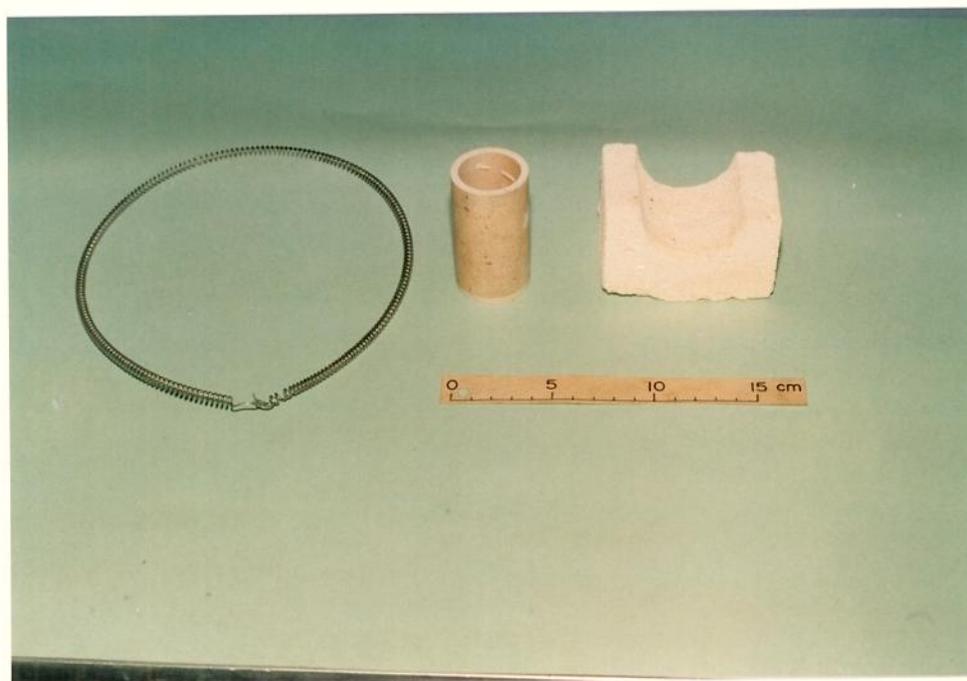


Figura 4.3 : Unidade de aquecimento do equipamento de fusão zonal.



Figura 4.4 : Unidade de aquecimento do equipamento de fusão zonal.

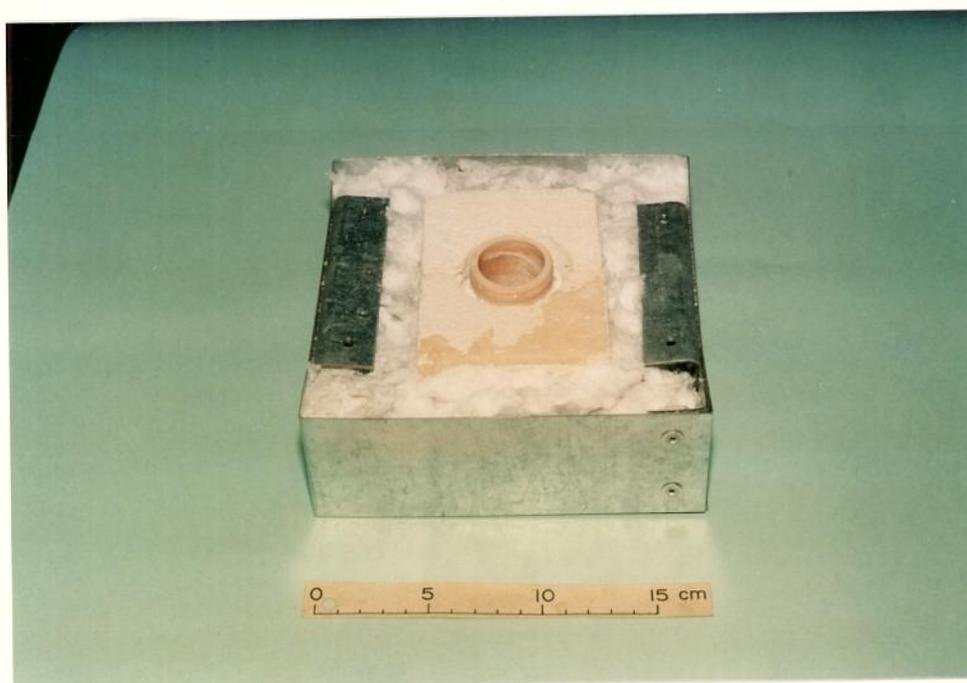


Figura 4.5 : Unidade de aquecimento do equipamento de fusão zonal



Figura 4.6 : Unidade de aquecimento do equipamento de fusão zonal.

O aquecimento dos fornos é feito à resistência elétrica envolvida em missangas cerâmicas, para garantia do perfeito isolamento elétrico da unidade.

A resistência obtida é próxima de 8 ohms, sendo a tensão e a corrente máximas de trabalho respectivamente de 64V e 4A, as quais permitem que os fornos atinjam a temperatura máxima em torno de 1100°C.

No item 5 do Apêndice 1, observa-se um tubo de quartzo que passa através dos fornos e suas extremidades são fixadas nos suportes do item 4, tendo a finalidade de alojar

o recipiente com o material a ser fundido. Um sistema de refrigeração (item 6 do Apêndice 1) removível, feito de serpentina de cobre e mangueira refrigerada à água, faz parte do equipamento para ser utilizado na fusão de materiais que exijam uma extração de calor mais severa.

#### **IV.2 - Unidade de Potência**

A unidade de potência compreende 2 variadores de voltagem acoplados a 5 controladores de temperatura.

No meio da parede quente de cada forno foi fixado um termopar tipo Cromel-Alumel, com duas ramificações, sendo uma acoplada ao registrador de temperatura e outra ao controlador de temperatura do forno assegurando assim o seu aquecimento.

O registrador de temperatura é equipado com um seletor de 6 canais, o que permite a monitoração da temperatura dos 5 fornos e do metal líquido.

O esquema elétrico desta unidade é apresentado na figura 4.7.

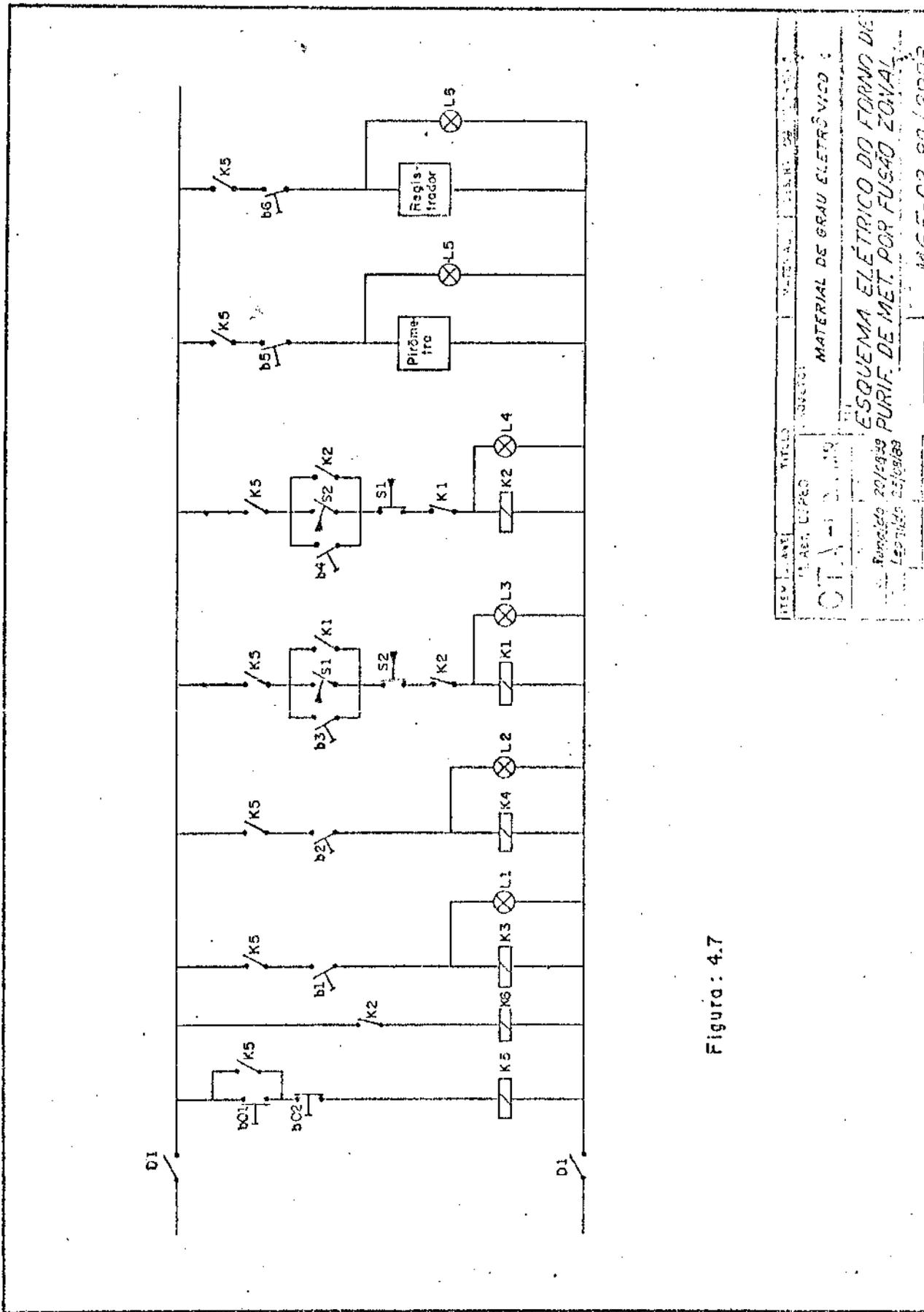


Figura : 4.7

NUM. L. ANO	TITULO	MATERIAL	PROFESSOR
CLASSE	DISCIPLINA	MATERIAL DE GRAU ELETRÔNICO :	
CTA - 1 - 2 - 19			
ESQUEMA ELÉTRICO DO FORNO DE PURIFICAÇÃO DE MET. POR FUSÃO ZONAL			
Fundado 20/10/1939			
Leopoldo Esteves			
MSE-102-89 / 2005			

### **IV.3 - Unidade de Apoio e Deslocamento dos Fornos**

Esta unidade é composta de um sistema automático de deslocamento do conjunto dos fornos à posição inicial após o término de cada passada, e de um sistema de reacionamento para o início de uma nova passada. Ela tem por finalidade tornar o processo de purificação de materiais por fusão zonal totalmente automático.

Este sistema compreende, além do carro porta-fornos (item 9 do Apêndice 1) que se desloca sobre trilhos, pelo movimento do conjunto fuso-porca esquematizado nas figuras 4.8 e 4.9, um par de motoredutores de corrente contínua - um tem como função o deslocamento da zona líquida e o outro o retorno do conjunto de fornos à posição inicial.

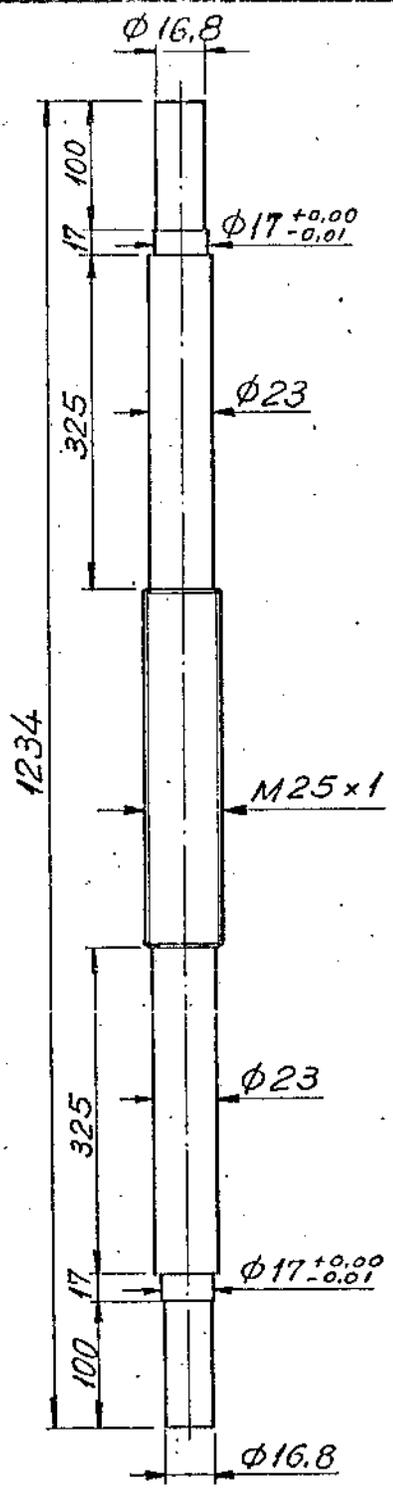


Figura : 4.8

QUANT. 01		MATERIAL - AÇO 1040		FOSS. AÇO 001	
M. ARI. DE PED		PROJETO:		TOLERÂNCIA $\pm 0.10$	
CTA - IPD/PARR		MATERIAL DE GRAU ELETRÔNICO		ACABAMENTO $\sqrt[3]{Ra}$	
TÍTULO:		FUSO DO COMANDO DO CARRO			
DES.	ISSUE	DATA		ESCALA:	
		Leonildo 12/03/90		SEM ESCALA	
DES. Nº		MGE-01-89/2913			

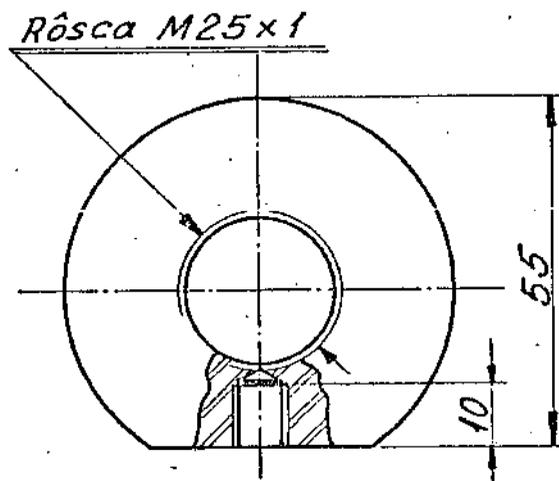
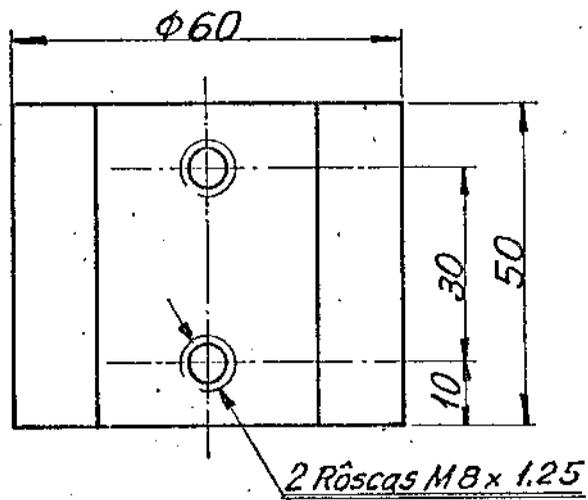


Figura: 49

QUANT: 01	MATERIAL: Aço 1040	PROJEÇÃO: 1ª
M. APT. DE PED: GTA - IPD/PMR	PROJETO: MATERIAL DE GRAU ELETRÔNICO	TOLERÂNCIA: $\pm 0,10$ $\sqrt[0,3]{Ra}$
DESIGNADO: Leonildo 12/03/90	TÍTULO: PORCA DO FUSO DO COM. DO CAR.	ESCALA: 1:1
	DES. Nº: MGE-01-89/2914	

Estes motoredutores estão dispostos de tal maneira que durante o funcionamento do sistema a atuação de ambos é inversa, isto é, a parada de um causa a partida do outro.

Graças aos acoplamentos eletromagnéticos polares e aos "microswitchs" (item 12 do Apêndice 1), colocados um no início e outro no final de curso do conjunto de fornos, no momento em que o carro porta-fornos atinge o final da barra que está sendo purificada, ele aciona o "microswitch" de final de curso que por sua vez aciona esse sistema de retorno dos fornos à posição inicial. Ao chegar na posição de partida o carro aciona o "microswitch" de início de curso dando assim continuidade ao processo de deslocamento da zona líquida com o início de uma nova passada.

No caso do não funcionamento do dispositivo de retorno, dois relês de segurança foram colocados, um a 10 mm antes do início de curso e outro a 10 mm após o final de curso, com a função de evitar que os motoredutores continuem a deslocar o carro porta-fornos até a ruptura das laterais do equipamento.

No momento que uma das extremidades do carro tocar este relê de segurança, a alimentação geral do equipamento será interrompida de imediato.

## V - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados no desenvolvimento experimental do processo de purificação de materiais por fusão zonal, assim como os métodos empregados para avaliar a evolução das impurezas ao longo da barra submetida à purificação.

Esta evolução será caracterizada por medidas de dureza, análise química, bem como, análise macro e micrográfica.

Este capítulo compreende os seguintes itens :

- 1). Preparação das barras para a fusão zonal;
- 2). Fusão zonal propriamente dita;
- 3). Preparação de corpos de prova para caracterização do material purificado;
- 4). Métodos de controle de pureza.

### V.1 - Preparação de barras para a fusão zonal

Para a parte experimental foi utilizado como material, barras de estanho com composições químicas diferentes.

Com a intenção de compreender melhor a trajetória das impurezas diretas ( $k < 1$ ) e indiretas ( $k > 1$ ), ao longo da barra, durante o processo de fusão zonal, selecionaram-se 3 barras de estanho de pureza comercial ( 99,5%), aqui denominadas V1, V2 e V3 e 3 barras de estanho de pureza eletrolítica, grau AA ( 99,98%), aqui denominadas, C1, C2 e C3, fabricadas pela Companhia Estanífera do Brasil (CESBRA).

As barras de estanho com elevado nível de impurezas, possuem por volta de 70 ppm de antimônio ( $k > 1$ ). Com o propósito de verificar a influência dessa impureza indireta, que deverá escoar-se para o início da barra no processo de fusão zonal, no trajeto das impurezas diretas com fluxo para o final da barra, foram selecionadas barras de estanho eletrolítico, com níveis menores que 10 ppm de Sb.

As barras de V1, V2 e V3 foram primeiramente submetidas ao processo de pré-purificação por destilação à vácuo.

O estanho líquido ficou exposto em vácuo de  $1 \times 10^{-3}$  Torr ( $1,33 \cdot 10^{-1}$  Pa), à temperatura de  $1300^{\circ}\text{C}$  em cadinho de grafite, no forno de indução eletromagnética, tipo IS-30-III, por 150 minutos.

Os lingotes obtidos foram deformados na máquina de forjamento rotativo, modelo 3F, para barras de 12 mm de diâmetro, tomando-se antes o cuidado de limpar as matrizes da máquina com tetracloreto de carbono, para evitar a contaminação do material por corpos estranhos.

Essas barras de estanho, cortadas em comprimentos de 700 mm, foram encapsuladas cada uma em um tubo de quartzo de 18 mm de diâmetro, após ter feito vácuo de  $1 \times 10^{-6}$  Torr ( $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa) dentro do tubo e injetado argônio pré-purificado sob pressão de 600 Torr ( $8 \times 10^4$  Pa).

A preparação das barras C1, C2 e C3, constou apenas da selagem à vácuo, não sendo, portanto, submetidas ao processo de pré-purificação à vácuo.

## V.2 - Fusão Zonal propriamente dita

As 3 barras de estanho de cada grupo foram respectivamente submetidas a 2, 3 e 10 passadas de cinco (5) zonas líquidas simultâneas, de 70 mm de largura cada uma, a uma velocidade constante de 5 mm/h, tendo na 1ª passada sido realizado a solidificação normal.

A fixação de termopares Cromel-Alumel em cada parede dos 5 fornos, permitiu o registro contínuo da temperatura de cada forno e com um termopar móvel, podia-se obter a medida de temperatura da zona líquida quando se fizesse necessário.

O tamanho da zona líquida foi obtido observando-se opticamente as duas interfaces entre o sólido e o líquido, sobre a superfície do metal e introduzindo-se uma régua metálica graduada dentro do forno, paralelamente ao tubo de quartzo.

Esses parâmetros acima, assim como a posição da zona líquida deslocada, foram medidos de hora em hora no período de trabalho.

O acoplamento dos controladores de temperatura ao variador de potência e aos fornos, permitiu uma variação de  $\pm 1^{\circ}\text{C/h}$  em torno da temperatura selecionada.

A constatação de um aumento considerável no tamanho da zona líquida, no início da barra nas primeiras horas de cada nova passada, levou-nos a diminuir a temperatura do primeiro forno nesse período no qual se apresentou a irregularidade,

com o objetivo de corrigir essa diferença em relação às outras 4 zonas líquidas ao longo da barra.

Sendo o percurso do carro porta-fornos fixado em 160 mm e a velocidade em 5 mm/h, o tempo decorrido em cada passada foi de 32 horas.

### **V.3 - Preparação de corpos de prova para caracterização do material purificado**

Cuidados devem ser tomados no manuseio do estanho desde o momento no qual as barras são extraídas do tubo de quartzo até a tomada de resultados de caracterização.

#### **V.3.1 - Corte de barra**

Ao tirar a barra do tubo, cuidou-se para evitar o movimento brusco da mesma ao transportá-la de um lugar para o outro, pois devido a alta maleabilidade do estanho, as tensões residuais decorrentes desses pequenos atritos são suficientes para gerar de imediato a formação de maclas na sua estrutura.

As barras foram imersas em recipiente com água gelada para o corte à velocidades bem baixas com serra manual. Devido ao baixo ponto de fusão (232°C) do estanho, sua temperatura de recristalização é próxima à temperatura ambiente e tratando-se de estanho de alta pureza, a recristalização poderá ocorrer à temperaturas inferiores.

Primeiramente cortou-se um pedaço de 150 mm de comprimento da região inicial da barra para análise

macrográfica. Após, extraiu-se 3 corpos de prova em 6 regiões, espaçados de 150 mm ao longo da barra, para análise química, medidas de dureza e análise microestrutural.

### **V.3.2 - Preparação das amostras para análise micrográfica**

Foram cortadas amostras de tamanho suficiente para eliminar a necessidade de embutimento para o subsequente polimento manual.

Para evitar o aquecimento, durante o polimento o operador mantinha no disco girante uma mão com a amostra e a outra com uma pedra de gelo.

As amostras polidas foram observadas no microscópio ótico antes e após o ataque químico.

As figuras 5.1 a 5.7 exemplificam as estruturas decorrentes do manuseio e preparação inadequados de amostras de estanho, que foram simuladas propositadamente no laboratório metalográfico com o objetivo de ilustração.



Figura 5.1 : Macroestrutura de barra de estanho revelando maclas decorrentes do manuseio incorreto.



Figura 5.2 : Microestrutura revelando regiões de recristalização e encruamento decorrentes do aquecimento durante o polimento. Seção transversal . Aumento : 10X.

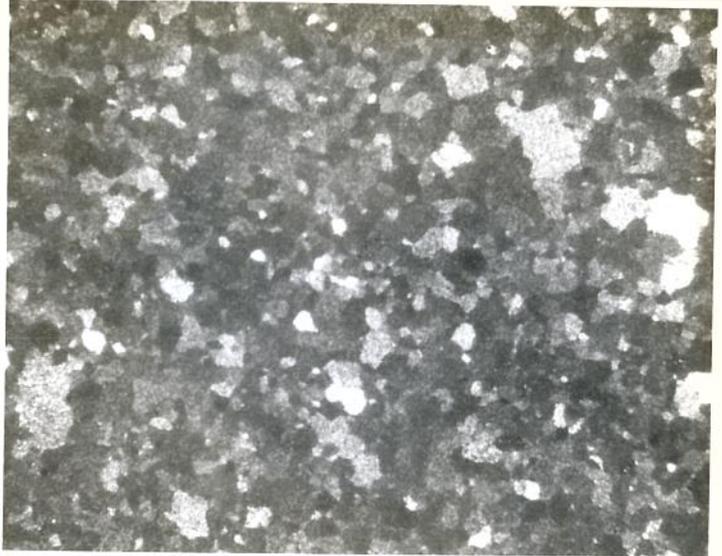


Figura 5.3 : Aspecto da microestrutura da figura 5.2, revelando com maior aumento a região de recristalização na extremidade da amostra. Seção transversal . Aumento : 37X.

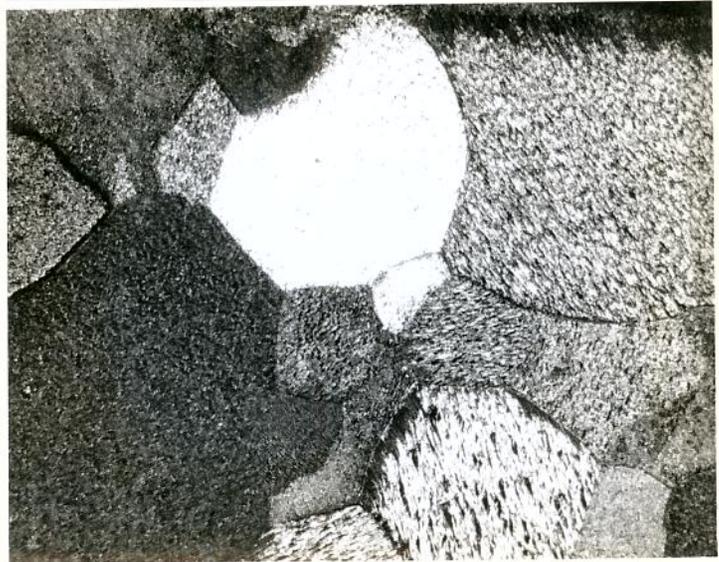


Figura 5.4 : Aspecto, com maior aumento, de um campo da figura 5.3. Seção transversal . Aumento 50X.

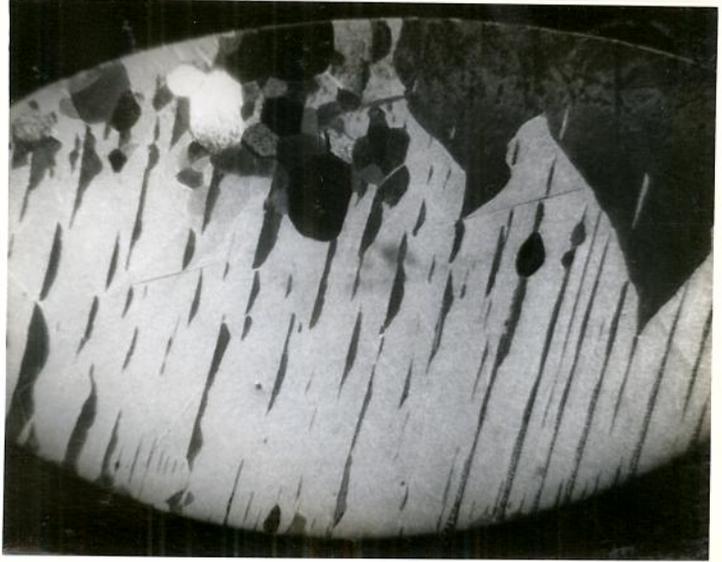


Figura 5.5 : Microestrutura revelando duas regiões que sofreram corte incorreto: região de granulação grosseira devido ao superaquecimento durante o corte em alta velocidade. A região de estrutura intensamente deformada decorreu de tensões introduzidas durante o corte e polimento inadequados.  
Seção Transversal . Aumento : 10X



Figura 5.6 : Aspecto, com maior aumento, de um campo da figura 5.5.  
Seção transversal . Aumento : 19X.



Figura 5.7 : Microestrutura revelando maclas decorrentes de manuseio incorreto do material.  
Seção transversal . Aumento : 37X.

### V.3.3 - Preparação das amostras para medidas de dureza

As amostras para medida de dureza também foram cortadas em tamanho suficiente para não necessitarem de embutimento. Após, foi feito o polimento manual com os já aqui mencionados cuidados para evitar o aquecimento e a maclação decorrentes de um provável choque da amostra com as bordas da politriz ou mesmo de sua queda.

As impressões foram feitas após as amostras terem sido submetidas a um leve ataque químico de ácido clorídrico concentrado, com o propósito de selecionar as regiões mais homogêneas e representativas.

### V.3.4 - Preparação das amostras para análise química

Exceto as já seguidas precauções indicadas nas normas padronizadas para cada elemento analisado numa amostra, por se tratar de material de alta pureza, tomou-se também o cuidado de manter limpeza rigorosa nas amostras, nos recipientes e nos laboratórios, mesmo com respeito a níveis muito baixos de poeira. Utilizaram-se os ácidos mais puros possíveis na dissolução das amostras.

#### **V.4 - Métodos de controle de pureza**

Para a caracterização do material purificado foram utilizados os seguintes métodos de controle:

- 1). Análise química;
- 2). Análise Macro e Micrográfica;
- 3). Medidas de dureza sob carga reduzida.

##### **V.4.1 - Análise química**

Foram analisadas amostras de estanho em todas as fases de purificação : antes e após a pré-purificação e a fusão zonal.

Os elementos Pb, Bi, Cu, Sb, As, Fe, Ag, Ni, Co, Zn, Cd e Al, foram analisados na CESBRA por espectrofotometria de absorção atômica e dependendo das concentrações, alguns elementos também foram analisados por espectrofotometria de emissão.

#### V.4.2 - Análise Macro e Micrográfica

As amostras foram atacadas quimicamente com HCl concentrado, com a finalidade de revelar a macroestrutura do material.

Para revelar a microestrutura foram feitos ataques de HCl concentrado alternados com polimento.

#### V.4.3 - Medidas de dureza

Como verificado por vários pesquisadores (28), (29), (30), (31), a resistividade residual a baixas temperaturas e a dureza dos metais são funções do teor de impurezas em solução e dos defeitos físicos presentes no metal.

Com a finalidade de completar a caracterização do material purificado, obteve-se neste trabalho, além da análise química, o levantamento de medidas de dureza sob carga reduzida.

As medidas foram feitas nas mesmas regiões de análise da composição química, permitindo assim fazer uma comparação direta entre as duas.

A dureza sob carga reduzida é dita constituir um bom critério de pureza e bastante sensível à composição química dos metais (30). No caso do estanho, que é o metal aqui em estudo, a dureza é particularmente sensível à presença de mínimas quantidades de certos elementos solúveis na matriz. A figura 5.8 mostra que a presença (32) de pequenas

quantidades de antimônio no estanho não traduz um aumento representativo na sua dureza, mas quando associado ao cádmio, o efeito de endurecimento é bastante considerável. Pode ser visto também que a dureza do estanho é bastante sensível a mínimas quantidades de Cd, Bi e Zn.

Na prática, foi de interesse levar em consideração a dureza das amostras antes e depois da fusão zonal, pois dessa forma um certo número de fatores perturbadores no que se refere à caracterização do teor de impurezas intersticiais são eliminadas.

Com a condição de que as medidas sejam efetuadas sob a mesma carga pelo operador, dentro das mesmas condições experimentais (mesma dureza de penetração do diamante, horizontalidade dos corpos de prova, etc.) e sobre as amostras que tenham sofrido idêntico tratamento de homogeneização, a comparação das medidas efetuadas antes e após a fusão deverá ser significativa na evolução dos teores das impurezas deslocadas ao longo da barra durante a fusão zonal.

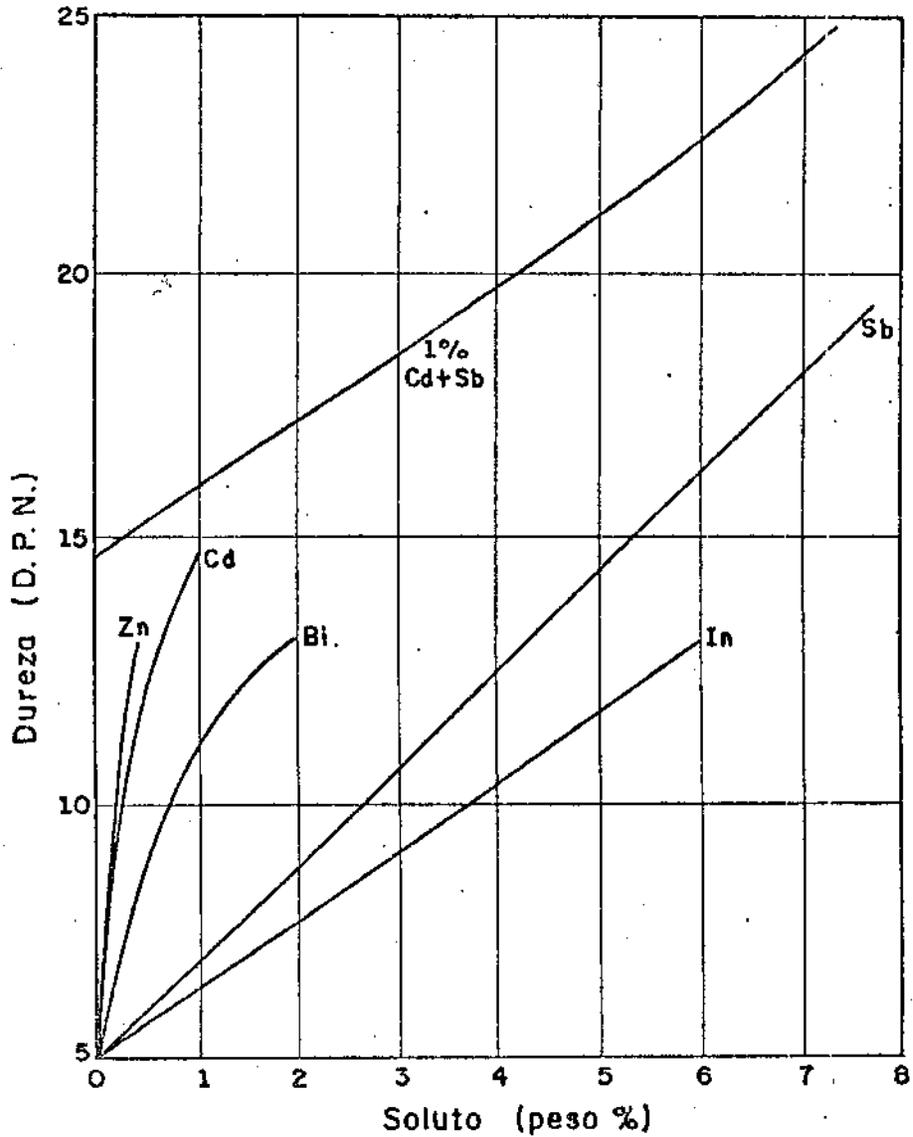


Figura 5.8 : O perfil de dureza do estanho com diferentes teores de elementos solúveis.

Para assegurar a eliminação total das tensões acidentalmente introduzidas nas amostras a serem submetidas ao ensaio de dureza, foi feito sistematicamente um recozimento de recristalização de 12 a 24 horas, sob

atmosfera controlada de argônio pré-purificado à temperatura de 210°C, vizinha ao ponto de fusão deste metal (232°C). Este recozimento foi seguido de resfriamento lento à velocidade de um grau por minuto. Será visto mais à frente, no capítulo sobre resultados experimentais, que tais condições de recozimento asseguram uma boa recristalização, isto é, baixa dispersão entre os valores de medida de dureza em cada amostra.

O equipamento utilizado foi Microhardness Tester, tipo Wilson Tukon, MO 1798, equipado de um penetrador em diamante do tipo Vickers. A penetração do diamante se efetuou a uma velocidade constante, com duração de 10 segundos. A carga de 2g adotada nos ensaios de dureza sob carga reduzida, cuja notação aqui utilizada é HV e expressa em kg/mm<sup>2</sup>, foi escolhida em função do compromisso entre uma boa precisão das medidas e uma pontualidade conveniente da tomada de impressões.

Segundo a dureza das amostras, a incerteza relativa sobre a medida do diâmetro das impressões variou entre 0,4 e 1,2%. Por outro lado foi observada uma dispersão das medidas de dureza entre as amostras na ordem de 0,1 a 5,4%. As medidas de dureza apresentadas neste trabalho são valores médios de 3 impressões, cada uma.

## **VI - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da pesquisa de melhores condições de obtenção do estanho de alta pureza. Aqui também serão evidenciadas as condições operacionais do forno de fusão zonal e os critérios de escolha do material do cadinho para fusão do estanho, da velocidade de avanço da interface sólido/líquido e do tamanho da zona líquida.

### **VI.1 - Equipamento de Fusão Zonal - Condições Operacionais**

O equipamento projetado e construído para purificação de materiais por fusão zonal permite o uso de barras de até 800 mm de comprimento. O sistema de multiplicidade de zona líquida, composto de 5 fornos aquecidos a resistência elétrica, proporciona a flexibilidade de utilizar numa só passada de 1 a 5 zonas líquidas de 20 a 120 mm de comprimento. O reinício de cada passada de zona líquida é comandado pelo sistema automático de reacionamento do forno.

## **VI.2 - Escolha dos Parâmetros Operacionais**

### **VI.2.1 - Material do Cadinho**

Trabalhos experimentais demonstram que o vidro Pirex e o quartzo não contaminam o estanho fundido em um período de contato de 120 horas, período equivalente ao tempo durante o qual cada pedaço de uma barra de estanho de 760 mm de comprimento se encontra efetivamente no estado líquido, no decorrer de 10 passadas sucessivas de uma zona líquida de 60 mm de comprimento e a uma velocidade de 5 mm/h.

Por motivo de disponibilidade utilizaram-se neste trabalho tubos de quartzo para o encapsulamento do estanho.

### **VI.2.2 - Velocidade de avanço e Tamanho da zona líquida**

Para o deslocamento da zona líquida adotou-se a velocidade de 5 mm por hora. Uma velocidade menor seria teoricamente mais eficiente, mas na prática Aleksandrov (37), no caso do estanho, não encontrou um grau de purificação notável ao diminuir a velocidade de 3 para 1,4 mm/h. Quanto ao tamanho da zona líquida, foi determinado como sendo igual à décima parte do comprimento da barra por razões puramente técnicas. É fato conhecido, que quanto menor é a zona líquida, maior será a dificuldade de manter o seu tamanho constante, o que explica o insucesso na prática

do emprego de pequenos comprimentos de zona líquida, tão eficazes teoricamente, para obter-se os mais elevados níveis de purificação (25).

### **VI.3 - Comportamento das impurezas antes e após o processo de purificação**

#### **VI.3.1 - Composição Química e Dureza Vickers**

As composições químicas das barras de estanho de pureza comercial e eletrolítica, purificadas por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas da zona líquida e aqui denominadas respectivamente como V1, V2, V3 e C1, C2 e C3, estão apresentadas nas Tabelas I e II.

Nos gráficos das figuras 6.1 a 6.8 pode-se observar a concentração relativa de cada soluto no estanho em função da distância relativa em cada uma dessas barras submetidas ao processo de fusão zonal, com 2, 3 e 10 passadas.

Tabela I :

IMPUREZAS ESPECÍFICAS DO MATERIAL (ppm)	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Sn (% p. d.)
COMPOSIÇÃO INICIAL	2900	2000	200	180	<10	60	10	250	<10	<10	<10	<10	>99,4360
DESTILADO A VÁCUO	270	258	202	70	2	60	10	150	2	2	2	2	99,8970
BARRA V 1 Nº de passadas(N=2)													
Distância relativa na barra (x/L)	0	31	53	33	148	<2	35	20	<2	<2	<2	<2	>99,9668
	20	101	136	647	78	<2	78	20	39	16	<2	<2	>99,8877
	40	47	79	77	119	<2	47	16	16	<2	<2	<2	>99,9589
	60	41	71	63	124	<2	24	17	<2	<2	<2	<2	>99,9648
	80	81	113	809	97	<2	39	18	39	<2	<2	<2	>99,8792
	100	289	295	4282	71	<2	62	26	174	27	<2	<2	>99,4766
BARRA V 2 Nº de passadas(N=3)													
Distância relativa na barra (x/L)	0	53	20	134	93	<2	47	15	17	<2	<2	<2	>99,9611
	20	22	70	<2	176	<2	37	16	<2	<2	<2	<2	>99,9667
	40	39	134	59	105	<2	25	16	<2	<2	<2	<2	>99,9610
	60	37	42	57	115	<2	30	16	<2	<2	<2	<2	>99,9691
	80	84	82	687	79	<2	36	18	33	<2	<2	<2	>99,8969
	100	983	218	6770	44	<2	39	59	221	31	<2	<2	>99,1628
BARRA V 3 Nº de passadas(N=10)													
Distância relativa na barra (x/L)	0	33	<2	<2	273	<2	12	15	<2	<2	<2	<2	>99,9651
	20	19	<2	<2	84	<2	12	15	<2	<2	<2	<2	>99,9854
	40	19	8	<2	53	<2	12	12	<2	<2	<2	<2	>99,9882
	60	13	10	<2	26	<2	22	16	<2	<2	<2	<2	>99,9901
	80	19	94	59	26	<2	23	16	20	<2	<2	<2	>99,9733
	100	1715	1493	7441	26	<2	47	94	210	20	<2	<2	>98,8946

TABELA I - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BARRAS DE ESTANHO NA SEGUINTE CONDIÇÃO: ESTADO INICIAL DE RECEBIMENTO, DESTILADO À VÁCUO, DESTILADO À VÁCUO e PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL COM 2 (BARRA V 1), 3 (BARRA V 2) e 10 (BARRA V 3) PASSADAS.

Tabela II :

IMPUREZAS ESPECIF. DO MATERIAL (ppm)	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Sn (% p.d.)
COMPOSIÇÃO INICIAL	100	40	20	<10	<5	10	5	<2	<5	<2	<2	<2	>99,9797
BARRA C1 Nº de passadas(N=2)													
Distância relativa na barra (x/L)	0	77	29	7	13	20	10	5	5	2	<2	<2	>99,9818
	20	36	31	3	22	21	9	3	5	2	<2	<2	>99,9857
	40	30	26	2	19	<2	8	4	4	2	<2	<2	>99,9889
	60	127	27	13	20	<2	12	4	6	2	<2	<2	>99,9773
	80	187	53	16	12	<2	10	6	4	1	<2	<2	>99,9685
	100	52	28	3	16	<2	12	4	5	4	<2	<2	>99,9860
BARRA C2 Nº de passadas(N=3)													
Distância relativa na barra (x/L)	0	38	21	<2	26	<2	22	16	<2	<2	<2	<2	>99,9863
	20	69	35	<2	22	<2	17	15	<2	<2	<2	<2	>99,9828
	40	50	29	<2	26	<2	12	16	<2	<2	<2	<2	>99,9853
	60	104	35	18	26	<2	25	16	<2	<2	<2	<2	>99,9764
	80	491	47	118	26	<2	31	16	14	<2	<2	<2	>99,9246
	100	592	56	140	26	<2	26	17	10	<2	<2	<2	>99,9123
BARRA C3 Nº de passadas(N=10)													
Distância relativa na barra (x/L)	0	8	<2	12	<10	<2	9	<5	<2	<1	<1	<2	>99,9945
	20	7	<2	12	<10	<2	8	<5	<2	<1	1	<2	>99,9947
	40	10	<2	12	<10	<2	9	<5	<2	<1	2	<2	>99,9942
	60	8	<2	12	<10	<2	9	<5	<2	<1	1	<2	>99,9947
	80	22	2	12	<10	<2	11	<5	<2	<1	3	<2	>99,9927
	100	970	86	55	<10	<2	53	13	10	10	2	<2	>99,8766

TABELA II - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BARRAS DE ESTANHO NAS SEGUINTE CONDIÇÕES ELETROLÍTICO (COMPOSIÇÃO INICIAL), ELETROLÍTICO e PURIFICADO PO FUSÃO ZONAL COM 2(BARRA C1), 3(BARRA C2) e 10(BARRA C3) PASSADAS

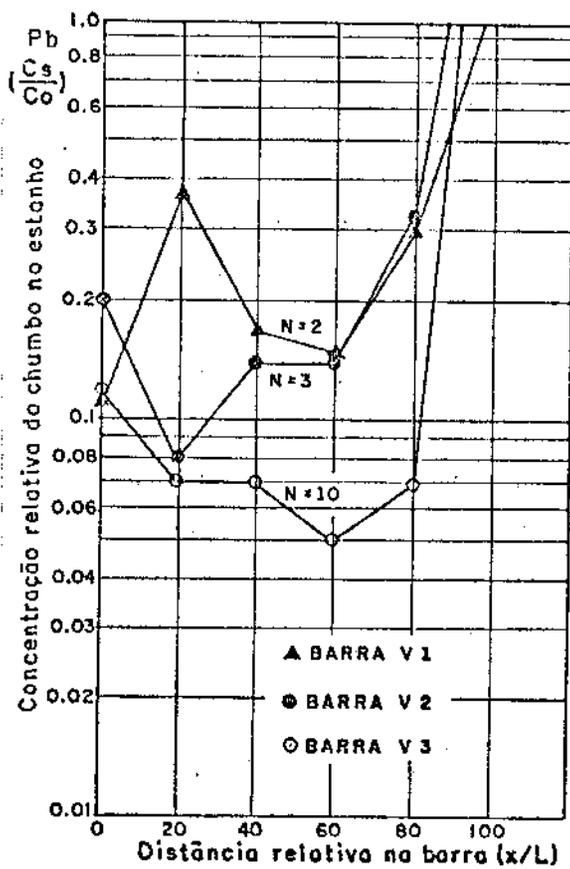


Figura 6.1 : Concentração relativa do Pb ( $K < 1$ ) ao longo da barra de Sn comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas.

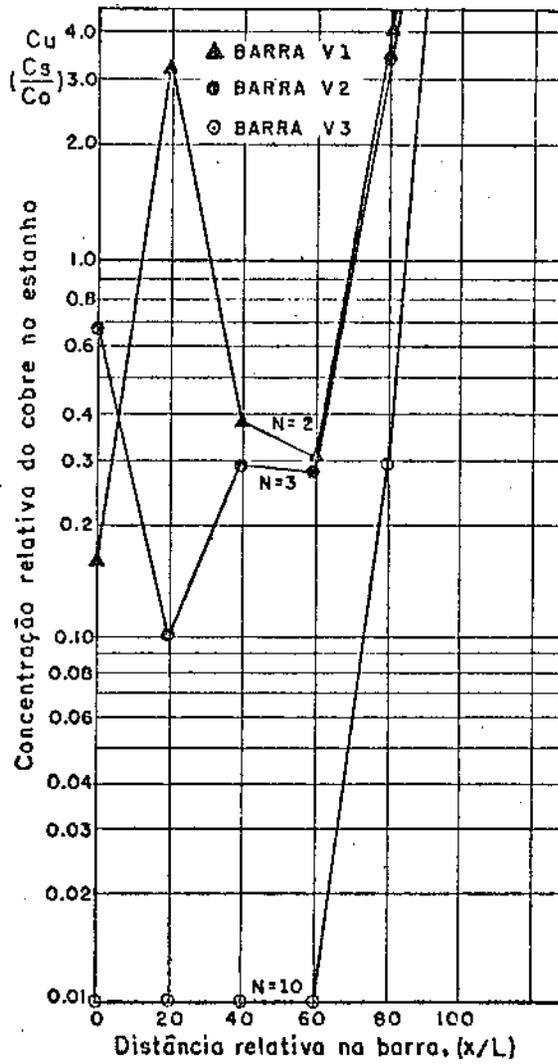


Figura 6.2 : Concentração relativa do Cu ( $K < 1$ ) ao longo da barra de Sn comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas.

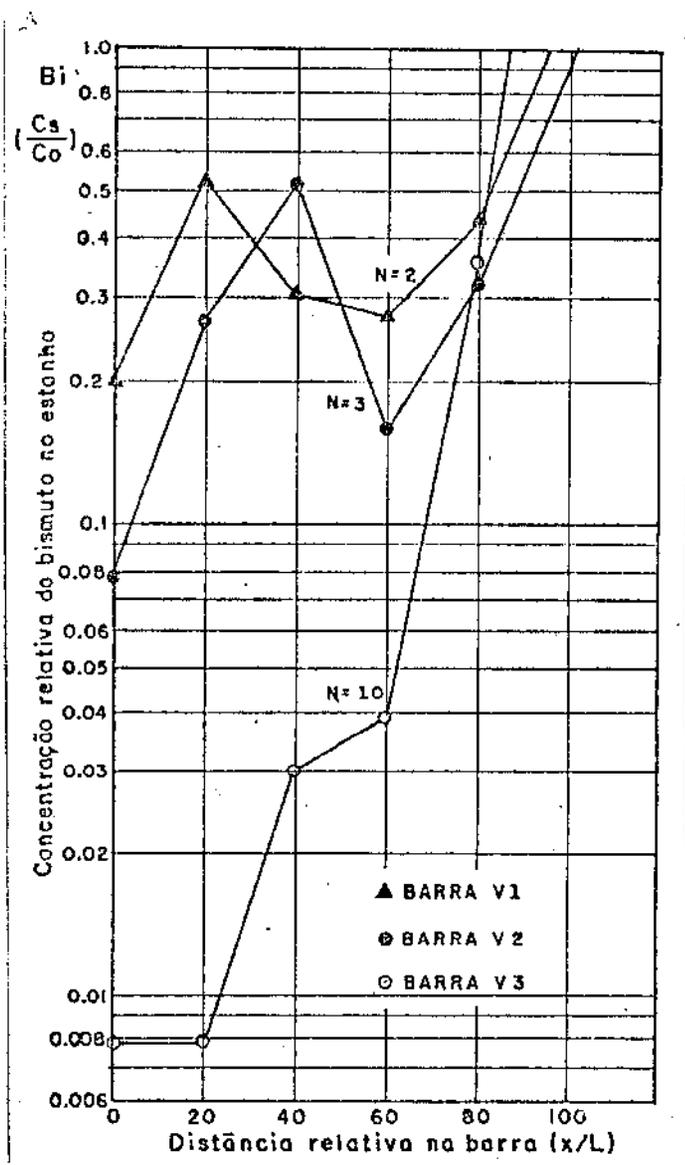


Figura 6.3 : Concentração relativa do Bi ( $K < 1$ ) ao longo da barra de Sn comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas.

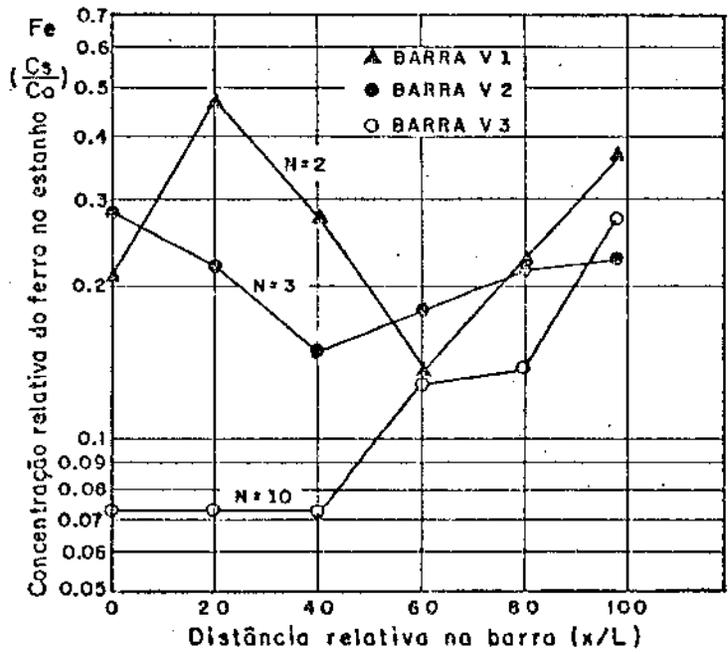


Figura 6.4 : Concentração relativa do Fe ( $K < 1$ ) ao longo da barra de Sn comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas.

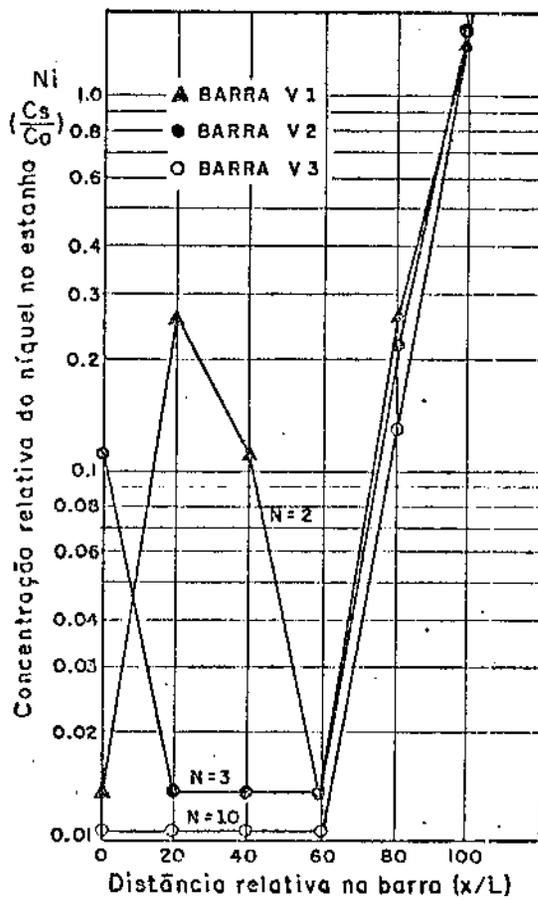


Figura 6.5 : Concentração relativa do Ni ( $K < 1$ ) ao longo da barra de Sn comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas.

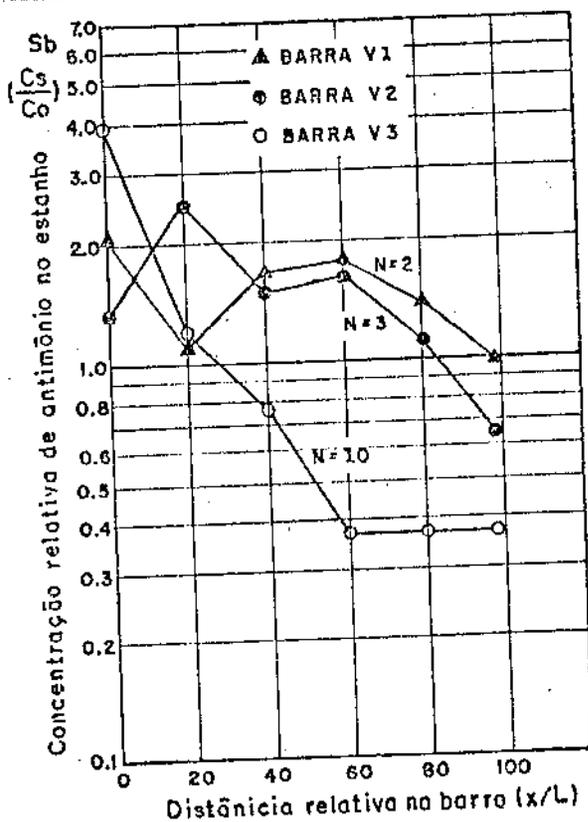


Figura 6.6 : Concentração relativa do Sb ( $K > 1$ ) ao longo da barra de Sn comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas.

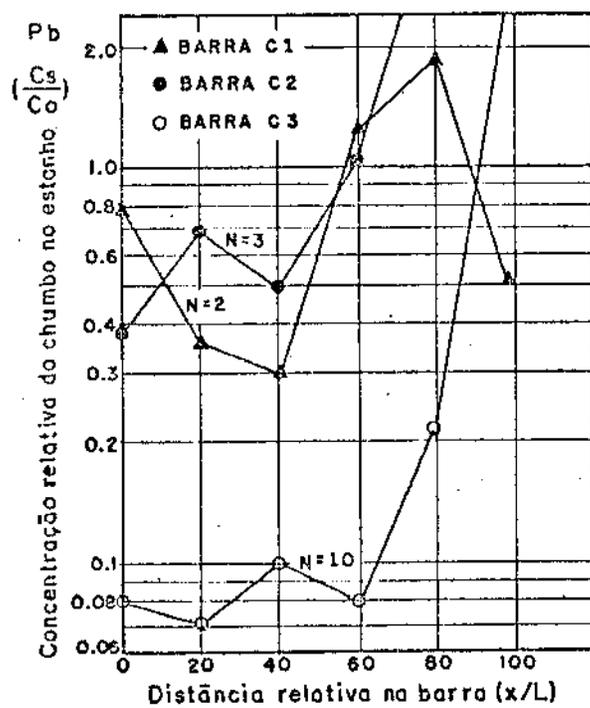


Figura 6.7 : Concentração relativa do Pb ( $K < 1$ ) ao longo da barra de Sn eletrolítico, purificado por fusão zonal com 2,3 e 10 passadas.

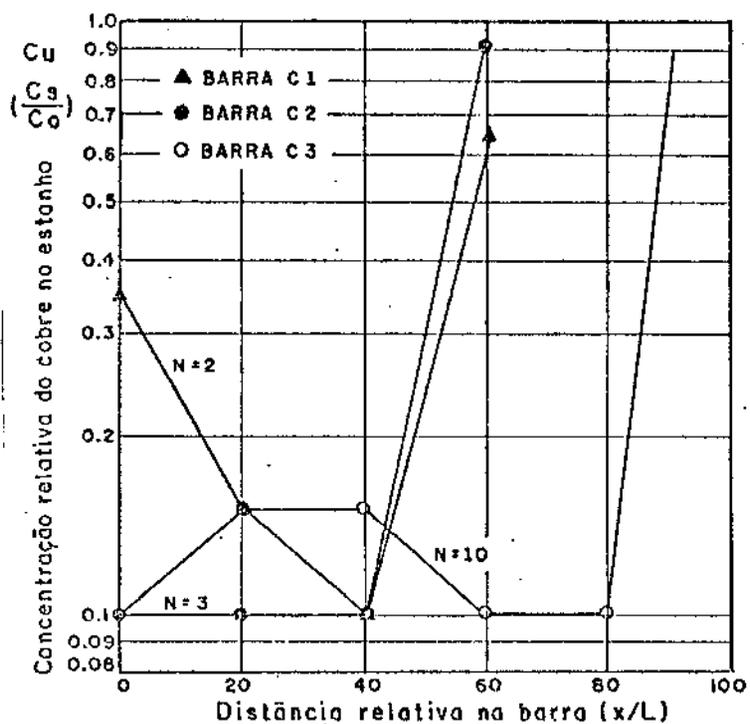


Figura 6.8 : Concentração relativa do Cu ( $K < 1$ ) ao longo da barra de Sn eletrolítico, purificado por fusão zonal com 2, 3 e 10 passadas.

As tabelas III e IV apresentam respectivamente medidas de dureza Vickers com carga reduzida, nas distintas fases de purificação, para o estanho de pureza comercial e o estanho de pureza eletrolítica.

Tabelas III :

DISTANCIA RELATIVA MATERIAL	0	20	40	60	80	100
DESTILADO À VÁCUO	10,90	10,90	10,90	10,90	10,90	10,90
BARRA V1 (N=2)	9,71	10,91	9,99	9,67	11,43	14,09
BARRA V2 (N=3)	9,78	9,89	10,29	9,93	11,01	13,55
BARRA V3 (N=10)	9,10	8,81	8,82	8,82	10,85	15,32

TABELA III - DUREZA VICKERS EM  $Kgf/mm^2$  DE BARRAS DE ESTANHO NAS SEGUINTE CONDIÇÕES: DESTILADO À VÁCUO, DESTILADO À VÁCUO E PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL COM 2(BARRA V1), 3(BARRA V2) E 10(BARRA V3) PASSADAS.

Tabela IV :

DISTANCIA RELATIVA MATERIAL	0	20	40	60	80	100
ELETROLÍTICO	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60
BARRA C1 (N=2)	8,64	8,94	8,87	9,02	9,06	8,84
BARRA C2 (N=3)	8,89	9,22	9,09	9,69	9,61	10,10
BARRA C3 (N=10)	8,59	8,63	8,48	8,73	8,70	9,90

TABELA IV - DUREZA VICKERS ( $HV_{2g}$ ) EM  $Kgf/mm^2$  DE BARRAS DE ESTANHO NAS SEGUINTE CONDIÇÕES: ELETROLÍTICO, ELETROLÍTICO E PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL COM 2(BARRA C1), 3(BARRA C2) E 10(BARRA C3) PASSADAS.

Tabela V

MATERIAL	TOTAL DE IMPUREZAS (ppm)	DUREZA VICKERS (Kgf/mm <sup>2</sup> )	PUREZA (% Sn)
COMPOSIÇÃO INICIAL	5640	—	> 99,4360
DESTILADO À VÁCUO	1030	10,90	> 99,8970
PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL Nº DE PASSADA(N=10)	99	8,82	> 99,9901

TABELA V - PUREZA DO ESTANHO DESTILADO À VÁCUO E EM SEGUIDA PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL COM 10 PASSADAS.

Tabela VI

MATERIAL	TOTAL DE IMPUREZAS (ppm)	DUREZA VICKERS (Kgf/mm <sup>2</sup> )	PUREZA (% Sn)
COMPOSIÇÃO INICIAL (ELETROLÍTICO)	203	9,60	> 99,9797
PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL Nº DE PASSADA(N=10)	53	8,48	> 99,9947

TABELA VI - PUREZA DO ESTANHO ELETROLÍTICO PURIFICADO POR FUSÃO ZONAL COM 10 PASSADAS.

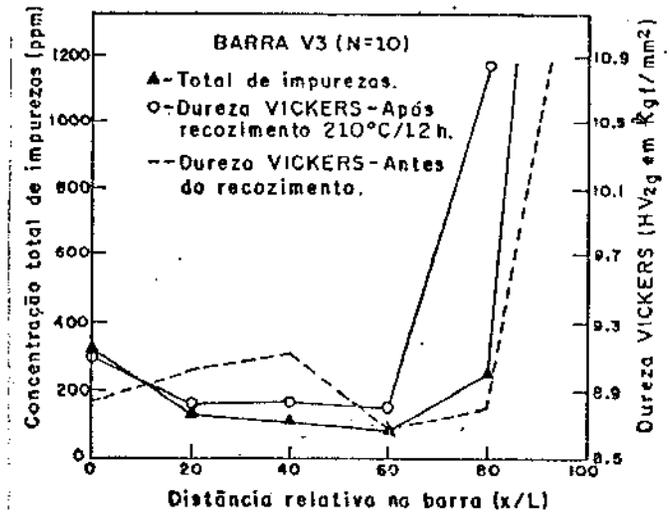
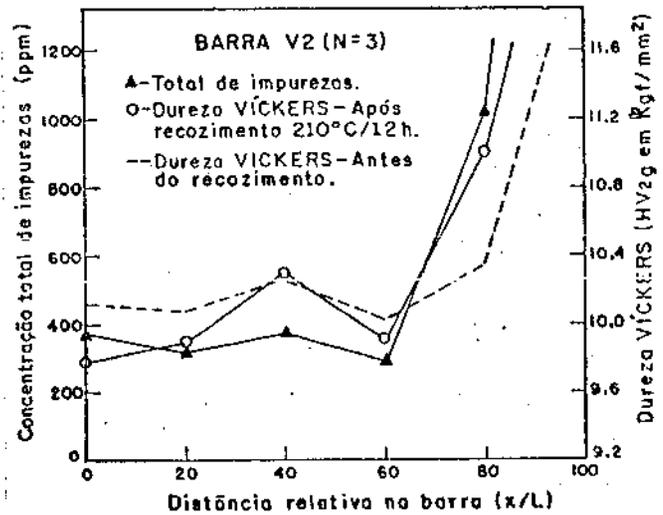
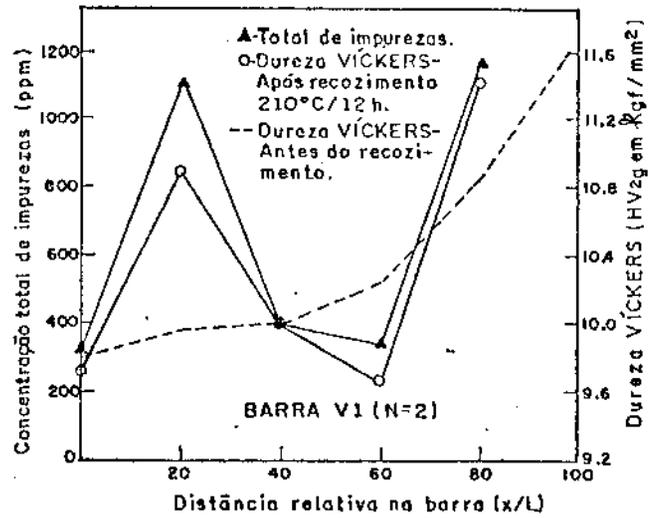


Figura 6.9 : Dureza Vickers e concentração total de impurezas ao longo da barra de Sn comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal com 2,3 e 10 passadas.

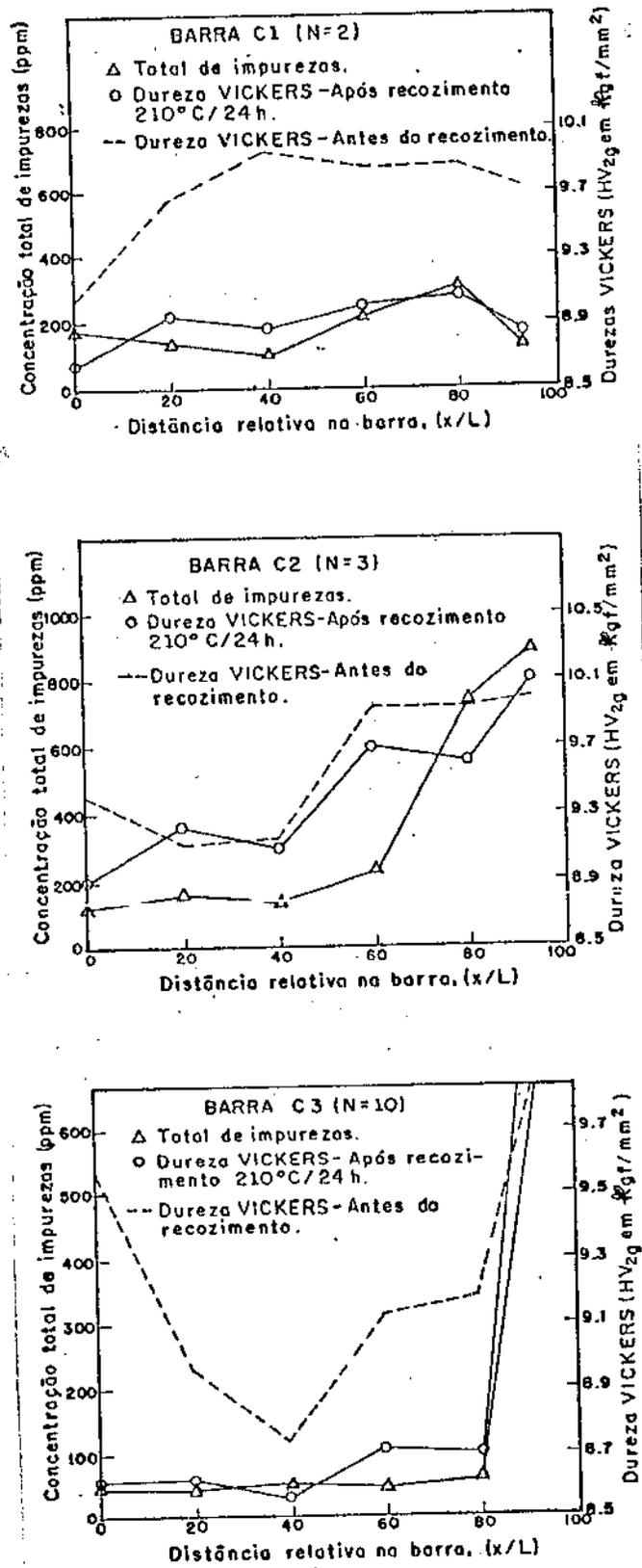


Figura 6.10: Dureza Vickers e concentração total de impurezas ao longo da barra de Sn eletrolítico, purificado por fusão zonal com 2,3 e 10 passadas.

As figuras 6.9 e 6.10 apresentam gráficos comparativos de dureza Vickers antes e após o recozimento das amostras e da concentração total de impurezas ao longo da barra de estanho purificado com 2, 3 e 10 passadas de zona líquida.

Para o estanho de pureza comercial, pode-se observar na tabela I que o procedimento adotado de purificação, constituído das fases de pré-purificação por destilação à vácuo e purificação por fusão zonal, proporciona severa redução de impurezas.

Na destilação a vácuo, para as condições de temperatura de  $1300^{\circ}\text{C}$  e pressão de  $1 \times 10^{-3}$  Torr ( $1,33 \times 10^{-1}$  Pa), não houve redução do ferro (Fe) e nem do cobre (Cu). O bismuto (Bi), o chumbo (Pb), o antimônio (Sb) e o níquel (Ni) foram destilados sem perdas apreciáveis de estanho, sendo menos intensa a redução dos dois últimos elementos do que a dos outros dois elementos.

No estanho de pureza comercial purificado por fusão zonal, as distâncias relativas de 20 a 60, que correspondem em média a 60% do comprimento total da barra, apresentaram a pureza  $> 99,99$ . Este nível é confirmado pelas medidas de dureza da Tabela III, as quais mantiveram-se constantes nesta região da barra V3, submetida a 10 passadas de zona líquida.

Como já esperado, o início e final das barras apresentaram alta concentração de impurezas. Isto é devido

ao fluxo das impurezas indiretas para o início da barra e ao fluxo das diretas para o final da barra.

Analisando o comportamento individual de cada soluto durante o processo de fusão zonal nas Figuras 6.1 a 6.6 ao longo da barra V3 ( $N = 10$ ), observa-se no início da barra a presença de níveis elevados de Sb e Pb.

Por tratar-se de uma impureza indireta ( $K > 1$ ), durante o processo de purificação por fusão zonal, o Sb desloca-se em sentido contrário ao percurso da zona líquida, sendo, portanto, inerente a esse processo de purificação o acúmulo dessa impureza no início da barra.

Para o Pb observa-se que houve um deslocamento bastante intenso do início para o final da barra para 2, 3 e 10 passadas, embora o teor deste elemento ainda seja elevado no início da barra para 10 passadas.

Esta acentuada tendência de deslocamento do Pb para o final da barra leva-nos a acreditar que para um número de passadas maior que 10, o Pb atingirá níveis inferiores aos apresentados para  $N = 10$  em 80% do comprimento total da barra.

O Bi, Cu e Ni, como impurezas diretas ( $K < 1$ ) apresentaram perfis normais de purificação, podendo-se observar na Tabela I níveis abaixo de 2 ppm para em média 60% do comprimento total da barra e a concentração maior dos mesmos no final da barra.

O Fe e a Ag apresentaram um deslocamento mais modesto, mas acredita-se que com o aumento do nº de passadas, eles seguirão a mesma tendência do Pb.

Para os elementos As, Zn, Cd e Al que já apresentavam níveis abaixo de 2 ppm no estanho inicial, não foi possível avaliar a sua tendência durante o processo de purificação por fusão zonal, devido ao limite de detecção do equipamento utilizado ficar acima dos níveis apresentados.

A Tabela II apresenta as composições químicas do estanho de pureza eletrolítica e deste estanho purificado por fusão zonal.

Para efeito de comparação, selecionaram-se barras de estanho eletrolítico com níveis bem mais baixos de impurezas (203 ppm) que as de estanho comercial (1030 ppm) e quase isentas de Sb (< 10 ppm), com o objetivo de verificar a influência dessa impureza indireta no deslocamento das impurezas diretas.

Na barra para N = 10, a pureza > 99,99 permaneceu constante em 80% do seu comprimento total, tendência esta confirmada pelas medidas de dureza Vickers apresentadas na Tabela IV.

Nas figuras 6.7 e 6.8 do comportamento individual do Pb e Cu no estanho eletrolítico durante o processo de purificação por fusão zonal, observa-se o já esperado deslocamento das impurezas diretas para o final da barra.

Os níveis abaixo de 5 ppm dos elementos As, Ag e Co, e os abaixo de 2 ppm do Ni, Zn, Cd e Al, fora do limite

de detecção do equipamento analisador, nos impede de traçar o perfil desses elementos durante o processo de purificação.

Em relação ao Sb o limite de detecção foi de 10 ppm, quantidade esta já existente no estanho eletrolítico inicial, não sendo portanto possível analisar o seu comportamento como impureza indireta ao longo da barra de estanho purificado.

É bem evidenciado na Tabela II e na figura 6.7, um deslocamento bastante favorável de Pb e Fe em 80% da barra de estanho eletrolítico para 10 passadas de zona líquida, não constatando desta vez elevada concentração de Pb no início da barra, como ocorrido na barra de estanho comercial com elevado teor de Sb.

Esta tendência leva-nos a concluir que a presença de altos níveis de Sb ( $K > 1$ ) no estanho, cuja impureza desloca-se em sentido contrário às impurezas diretas ( $K < 1$ ) no processo de purificação por fusão zonal, retarda o deslocamento do Pb e Fe para o final da barra, exigindo assim um aumento do nº de passadas de zona líquida.

Altos níveis de Sb no estanho leva também a um aproveitamento menor no comprimento de barra purificada, devido ao seu acúmulo no início da barra durante a fusão zonal.

Embora a concentração inicial do Bi na barra de estanho eletrolítico seja bem inferior (40 ppm) à sua concentração inicial na barra de estanho comercial (258 ppm), pode-se observar nas concentrações de Bi distribuídas

ao longo da barra purificada (Tabela I e II) a influência bem menos acentuada dos teores de Sb, do que nas concentrações de outros elementos solúveis.

O Bi atingiu concentrações de 2 ppm tanto na barra de estanho comercial quanto na de estanho eletrolítico, embora sejam constatados esses níveis em 80% do comprimento total da barra de estanho eletrolítico contra apenas em 20% da barra de estanho comercial.

### **VI.3.2 - Perfis de Concentração**

Neste item é apresentada uma comparação entre os perfis experimentais e teóricos de distribuição do soluto ao longo da barra de estanho, purificada por fusão zonal.

O soluto aqui escolhido para essa comparação foi o Bi por ter-se apresentado menos susceptível aos diferentes teores de impureza indireta (Sb) presente no estanho, como já discutido no item anterior.

Os resultados experimentais foram obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.

Os valores teóricos de distribuição do soluto foram calculados pelo programa computacional baseado no método matemático modificado, apresentado no capítulo III e no Apêndice 2 deste trabalho.

Nas figuras 6.11 e 6.12 são apresentados os perfis teóricos e experimentais da concentração relativa do bismuto

ao longo da barra de estanho purificado por fusão zonal, com 2, 3 e 10 passadas de zona líquida.

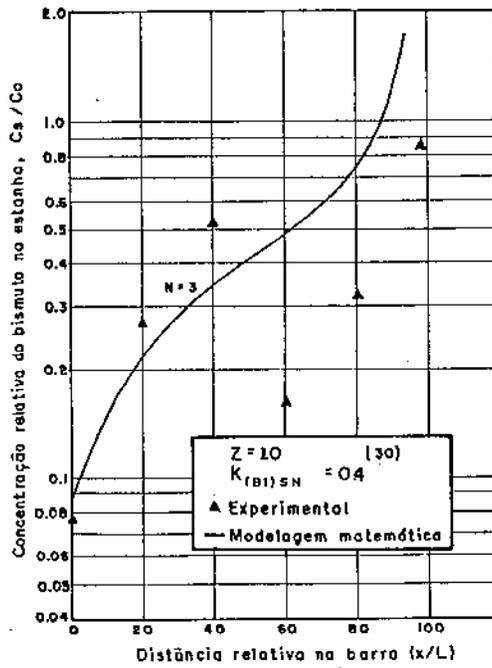
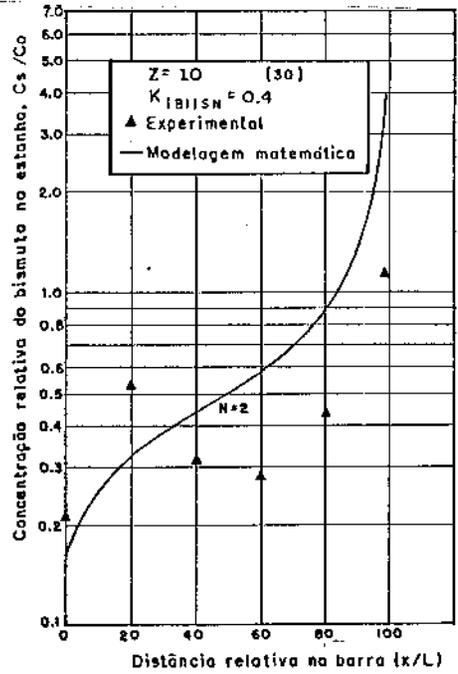


Figura 6.11: Perfis teórico e experimental da concentração relativa do Bi no Sn ao longo da barra purificada por fusão zonal para  $N=2$  (2 passadas), e  $N=3$  (3 passadas).

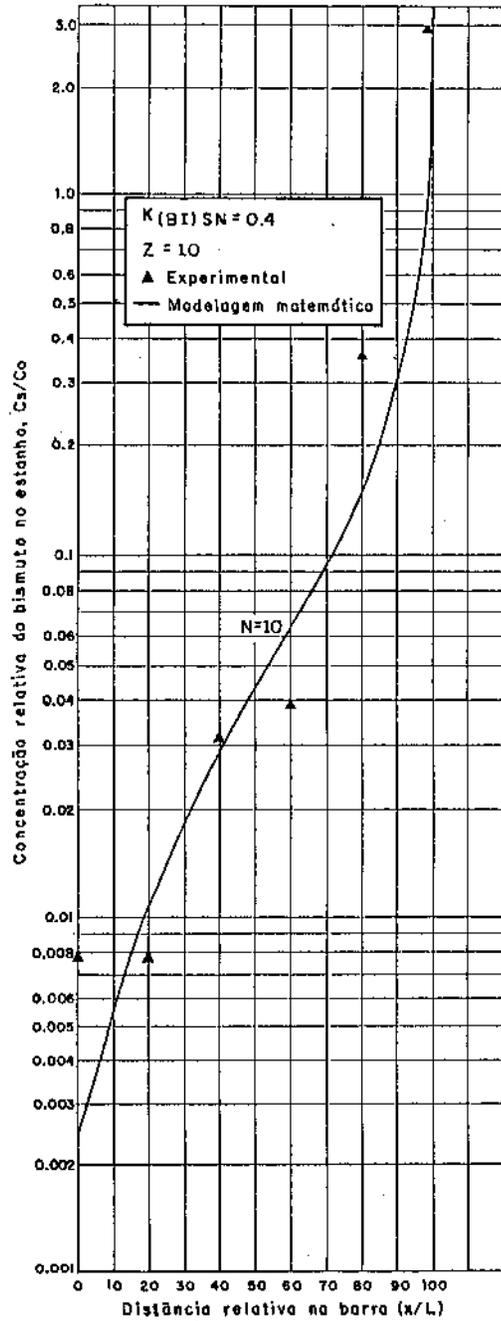


Figura 6.12: Perfis teórico e experimental da concentração relativa do Bi no Sn ao longo da barra purificada por fusão zonal para  $N=10$  (10 passadas).

Pode-se observar nos perfis para  $N = 2$  (2 passadas) e  $N = 3$  (3 passadas) da figura 6.11 que os valores teóricos estão subdimensionados em relação aos experimentais na parte

inicial da barra purificada. Da metade para o final da barra, ocorre situação inversa onde os valores experimentais são inferiores aos valores teóricos.

Essa defasagem pode ser atribuída à instabilidade do tamanho da zona líquida no início da barra, ocorrida durante o processo de fusão zonal nas 1<sup>as</sup> passadas, o qual retomava a sua estabilidade somente após a 5<sup>a</sup> ou 6<sup>a</sup> passada.

A necessidade de controle do tamanho da zona líquida em tempo real de operação do equipamento de fusão zonal, será um item em discussão mais adiante no Capítulo VII referente à otimização do processo de purificação por fusão zonal.

A boa concordância dos perfis teórico e experimental observada na Figura 6.12 da concentração relativa do Bi no Sn purificado com 10 passadas de zona líquida ( $N = 10$ ), evidencia a adequabilidade do método matemático, aqui utilizado, ao acompanhamento do processo de purificação por fusão zonal.

Como será sugerido no Capítulo VII sobre Otimização e Controle do Processo, será indispensável a monitoração, em tempo real, dos parâmetros da fusão zonal por esse programa computacional aqui desenvolvido.

### VI.3.3 - Análise Metalográfica

A figura 6.13 apresenta o aspecto macrográfico da barra de estanho, purificada por fusão zonal.

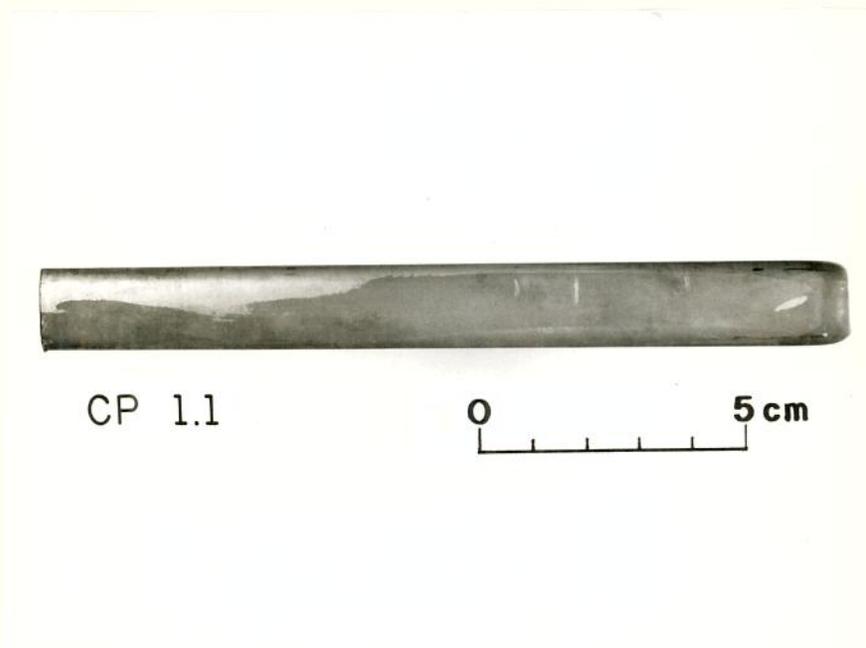


Figura 6.13 : Macroestrutura da barra de estanho purificada por fusão zonal.

O aspecto geral da macroestrutura da barra de estanho comercial purificado por fusão zonal revelou ser formado de grãos grandes na extremidade inicial tornando-se monocristalina na parte central da barra.

Para o estanho de pureza eletrolítica, purificado por fusão zonal a estrutura monocristalina se faz presente desde o início da barra.

As figuras 6.14 a 6.17 apresentam a microestrutura do estanho comercial, destilado a vácuo e purificado por fusão zonal.



Figura 6.14 : Microestrutura da barra de estanho comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal. Amostra retirada do início da barra. Seção transversal . Aumento : 100X.



Figura 6.15 : Microestrutura da barra de estanho comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal. Amostras retiradas das distâncias a 20, 40 e 60% do final da barra. Seção transversal . Aumento : 100X.

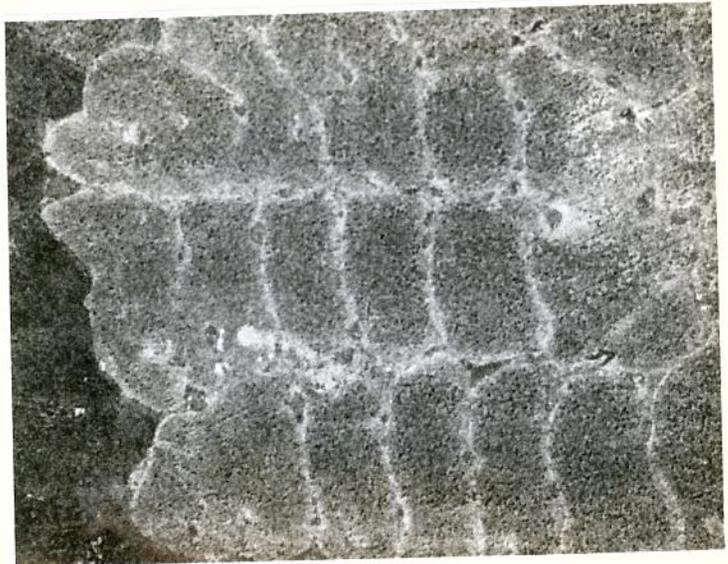


Figura 6.16 : Microestrutura da barra de estanho comercial, destilado à vácuo e purificado por fusão zonal. Amostra retirada da distância relativa a 80% do final da barra. Seção Transversal. Aumento : 100 X.



Figura 6.17 : Microestrutura da barra de estanho comercial, destilado a vácuo e purificado por fusão zonal. Amostra retirada do final da barra. Seção transversal . Aumento : 100X.

As microestruturas acima revelam no início da barra (figura 6.14) grandes grãos equiaxiais, tornando-se monocristalina (figura 6.15) até a distância relativa a 60% do final da barra. A 80% do final da barra, a micrografia da figura 6.16 revela uma estrutura celular formada de células hexagonais alongadas, com precipitados no seu contorno, que torna-se dendrítica (figura 6.17) no final da barra.

Estes aspectos micrográficos encontrados no estanho comercial, destilado a vácuo e purificado por fusão zonal, apresentam concordância com os resultados de trabalhos experimentais desenvolvidos por vários pesquisadores, e

sintetizados no gráfico da figura 2.9 do item II.4 do Capítulo II, sobre Critérios de Estabilidade da Interface Plana Sólido/Líquido.

O gráfico da figura 2.9 está reproduzido na figura 6.18, para maior facilidade de comparação das micrografias conseguidas no nosso trabalho experimental com as condições apresentadas nesse gráfico.

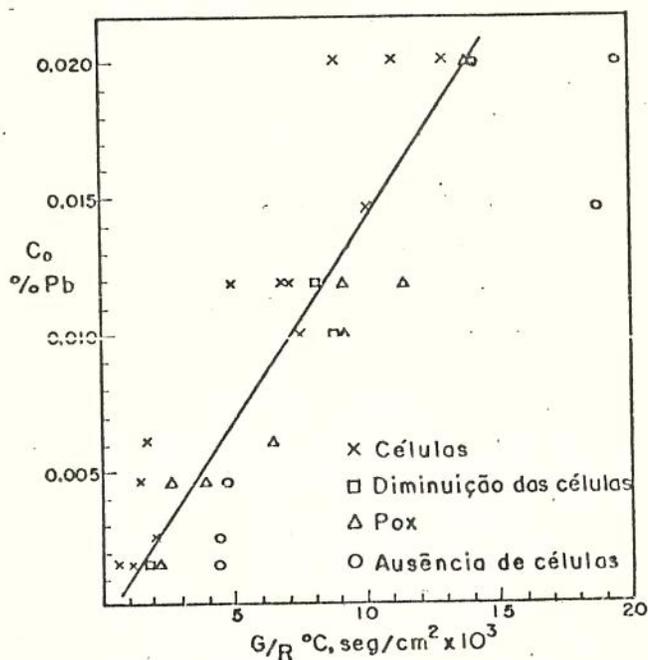


Figura 6.18 : Resultados para o chumbo como soluto no estanho.

Pode ser visto no gráfico que, para baixas concentrações de soluto, células podem ser eliminadas a baixos valores de G/R, mas para concentrações altas de soluto, torna-se um valor elevado de G/R para ser evitada a formação da estrutura celular.

No nosso trabalho experimental foram utilizados baixos valores de G/R, cujos resultados pudemos verificar

nas micrografias aqui apresentadas que as regiões de elevadas concentrações de soluto, como o início e final da barra de estanho, apresentaram estrutura celular. A estabilidade da interface plana foi encontrada nas regiões de baixa concentração de soluto, as quais revelaram estrutura monocristalina, para os baixos valores de G/R aqui utilizados.

O aspecto micrográfico do estanho eletrolítico, purificado por fusão zonal é apresentado nas figuras 6.19 a 6.22.



Figura 6.19 : Microestrutura da barra de estanho eletrolítico, purificado por fusão zonal. Amostras retiradas do início da barra e da distância relativa a 20% do final da barra. Seção transversal . Aumento : 100X.

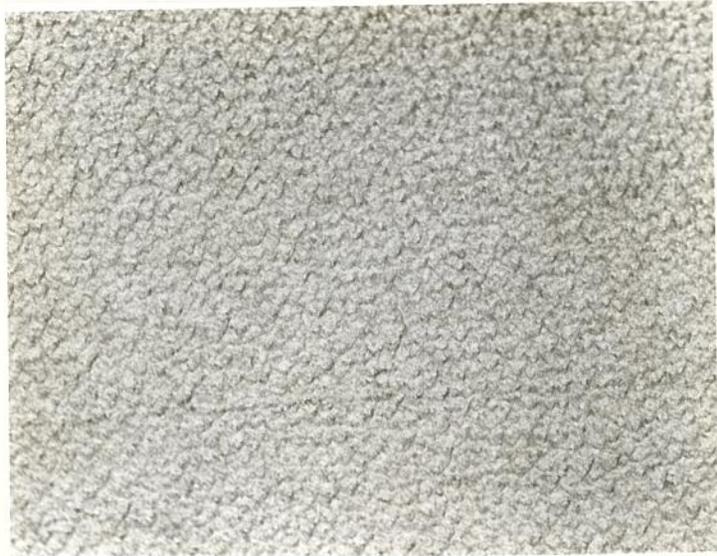


Figura 6.20 : Microestrutura da barra de estanho eletrolítico, purificada por fusão zonal. Amostra retirada da distância relativa a 40% do final da barra. Seção transversal . Aumento : 200X.



Figura 6.21 : Microestrutura da barra de estanho eletrolítico, purificado por fusão zonal. Amostra retirada da distância relativa a 60% do final da barra. Seção transversal . Aumento : 200X.



Figura 6.22 : Microestrutura da barra de estanho eletrolítico, purificado por fusão zonal. Amostras retiradas da distância relativa a 80% e do final da barra. Seção transversal . Aumento : 200X.

Nas micrografias acima, do estanho eletrolítico purificado por fusão zonal, é possível observar a estabilidade da interface plana no comprimento quase que total da barra, com estrutura isenta de formações celulares ou dendríticas.

Na figura 6.21, a micrografia correspondente à distância relativa a 60% do final da barra, revela a interface formada de estruturas "steplike", semelhante a degraus cristalográficos, e "poxlike", semelhante a protuberâncias que indicam ser projeções irregulares da matriz na interface. Se as amostras forem produzidas nas

condições situadas na extrema direita da região de transição da figura 6.18, pode-se obter estrutura isenta de contornos celulares, mas como visto na figura 6.21, é evidenciada a presença de degraus ("steplike") cristalográficos, investigados por Elbaum (15).

A estrutura "poxlike" aparece próxima à região de transição, não coexiste com estruturas celulares e trabalhos experimentais indicam que esta estrutura é a primeira manifestação da redistribuição do soluto com a finalidade de eliminar pequenas quantidades de superesfriamento constitucional. Quando a quantidade de soluto é muito grande para ser redistribuída por esta estrutura, então ocorre a formação da estrutura celular.

Assim, a transição da interface plana para a interface celular depende da concentração do soluto presente no líquido. Esta técnica, como visto na análise metalográfica acima, pode ser utilizada para avaliação do grau de pureza do material estudado, pela determinação experimental dos valores de  $G/R$  nos quais a interface plana torna-se instável. Substituindo-se estes valores na Equação 2.25 do Capítulo II, a concentração  $C_0$  poderá ser calculada para valores assumidos de  $k$  e  $m$ .

## **VII - OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL**

O objetivo deste capítulo é investigar teoricamente a eficiência do processo de purificação de materiais por fusão zonal, isto é, determinar métodos mais convenientes de obter-se um material de alta pureza, levando em conta as variáveis do processo.

### **VII.1 - Otimização do Processo de Fusão Zonal**

A otimização do processo, visando a redução do tempo de processamento e dos custos energéticos, poderá ser obtida com a variação dos seguintes parâmetros :

- 1). Multiplicidade de zona líquida;
- 2). Tamanho da zona líquida;
- 3). Velocidade de avanço da interface sólido-líquido;
- 4). Rotação da amostra durante o seu processamento.

#### **VII.1.1 - Otimização pela Multiplicidade de Zona Líquida**

Um número  $n$  de zonas líquidas podem ser passadas numa barra de comprimento  $L$  de três maneiras, que são equivalentes no efeito de purificação mas diferem consideravelmente na economia de tempo, energia e equipamento. São as seguintes :

a). Por  $n$  passadas do lingote através de um forno, como na figura 7.1.a. A principal objeção deste método é o desperdício de tempo;

b). Por uma passada através de  $n$  fornos, como na figura 7.1.b. Este método faz o trabalho num mínimo de tempo possível, mas o comprimento do equipamento e o número de fornos deverão ser muito grandes, principalmente se o número de passadas for grande.

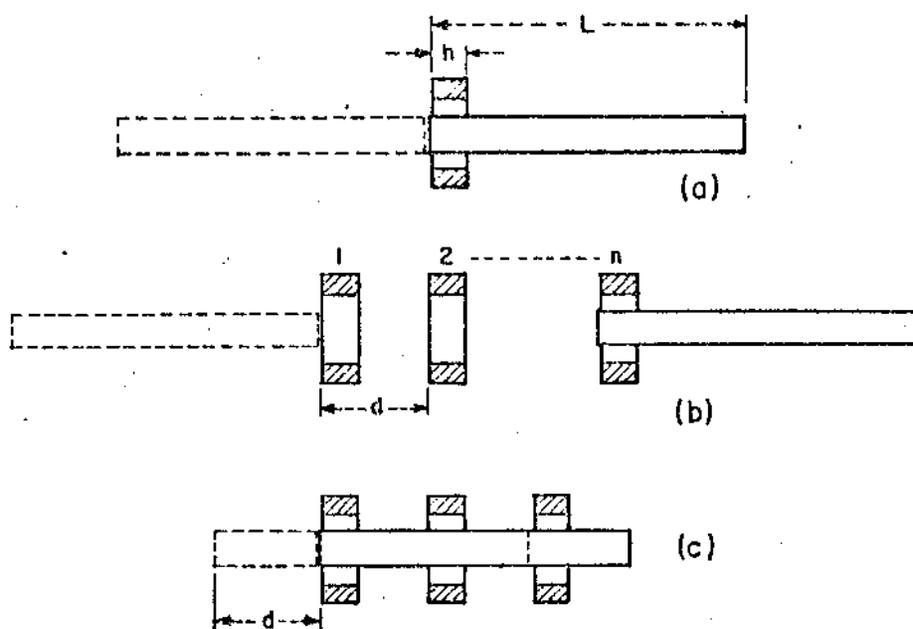


Figura 7.1 : Três métodos de passar  $n$  zonas líquidas numa barra de comprimento  $L$ .  
 a). um forno,  $n$  passadas;  
 b).  $n$  fornos, uma passada;  
 c).  $L/d$  fornos num percurso de comprimento  $d$ .

c). Por uma série de percursos alternados de ida e volta, usando  $F$  fornos, como na figura 7.1.c, onde ( $F = L/d$ ) e  $d$  é o intervalo entre os fornos, igual ao comprimento do

percurso. Geralmente o percurso começa no início da barra, de onde o carro porta-fornos desloca-se vagarosamente numa distância  $d$ , e é então retornado rapidamente para o seu ponto de partida, transferindo desta maneira cada zona líquida para o próximo forno. Sendo assim, qualquer número de zonas poderá ser passado através da barra, pela repetição desse ciclo.

Comparando-se estes três métodos no que se refere à economia, concluiu-se que (33) o método de multiplicidade de zonas líquidas (método c) é superior aos métodos a e b em economia de tempo, energia e equipamento, aumentando a sua superioridade com o aumento do número de passadas.

Esse método de multiplicidade de zona líquida num percurso  $d$  é também o mais adequado para a purificação de grandes quantidades de material, na ordem de toneladas.

O equipamento de fusão zonal desenvolvido neste trabalho de tese e apresentado no capítulo IV, conta com o método de multiplicidade de zona líquida.

#### VII.1.2 - Otimização pela variação do Tamanho da Zona Líquida.

Considerando o exposto no item II.3 sobre a eficiência da solidificação normal na primeira passada da zona líquida no processo de purificação por fusão zonal, incluiu-se no algoritmo do programa computacional apresentado no Apêndice 2, a opção de obter-se valores de concentração do soluto na primeira passada resultantes da

solidificação normal. Deu-se também condições a esse programa, de calcular as concentrações do soluto resultantes das múltiplas passadas, variando-se o tamanho da zona líquida.

As figuras 7.2 a 7.5 exibem as curvas de distribuição do soluto ao longo da barra cujos valores foram gerados pelo programa computacional, utilizando a condição de solidificação normal para a 1ª passada, e da 2ª à 10ª passada, utilizando primeiramente valores fixos do tamanho da zona líquida (Z) e depois variando este tamanho com o objetivo de obter níveis mais elevados de purificação do metal.

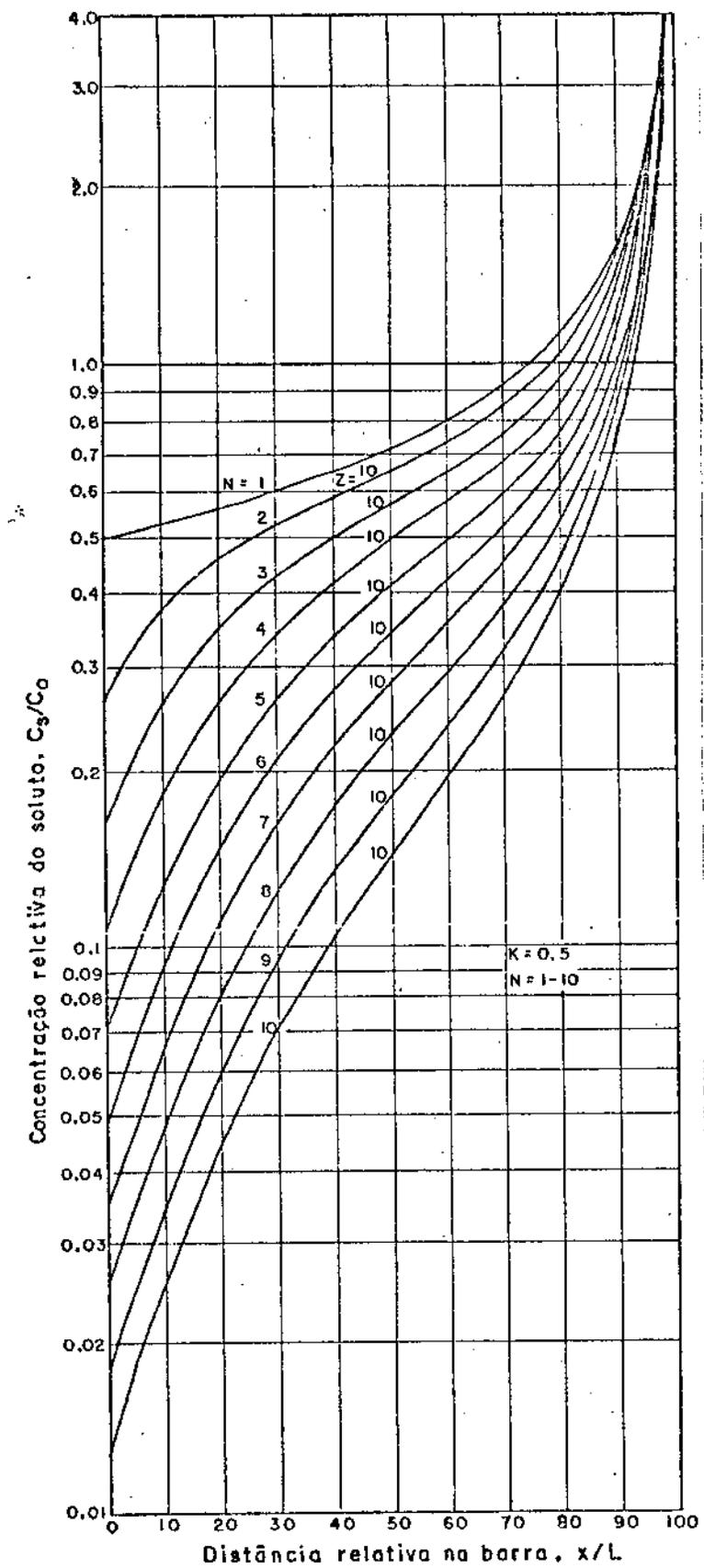


Figura 7.2 : Curvas de distribuição do soluto para  $k = 0,5$  e  $N = 1 - 10$ , sendo  $N = 1$  pelo processo de solidificação normal e  $N = 2 - 10$ , por fusão zonal com  $Z = 10$ .

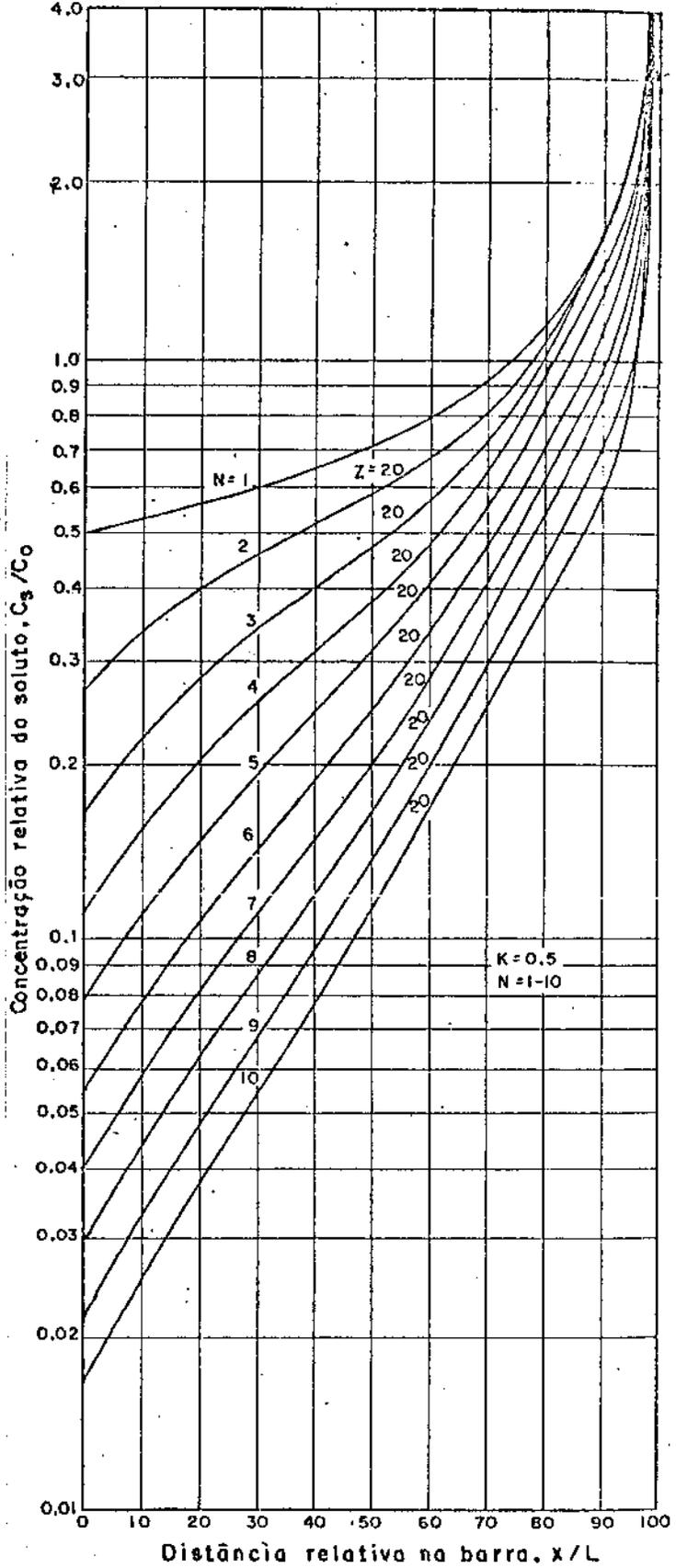


Figura 7.3 : Curvas de distribuição do soluto para  $k = 0,5$  e  $N = 1 - 10$ , sendo  $N = 1$  pelo processo de solidificação normal e  $N = 2 - 10$ , por fusão zonal com  $Z = 20$ .

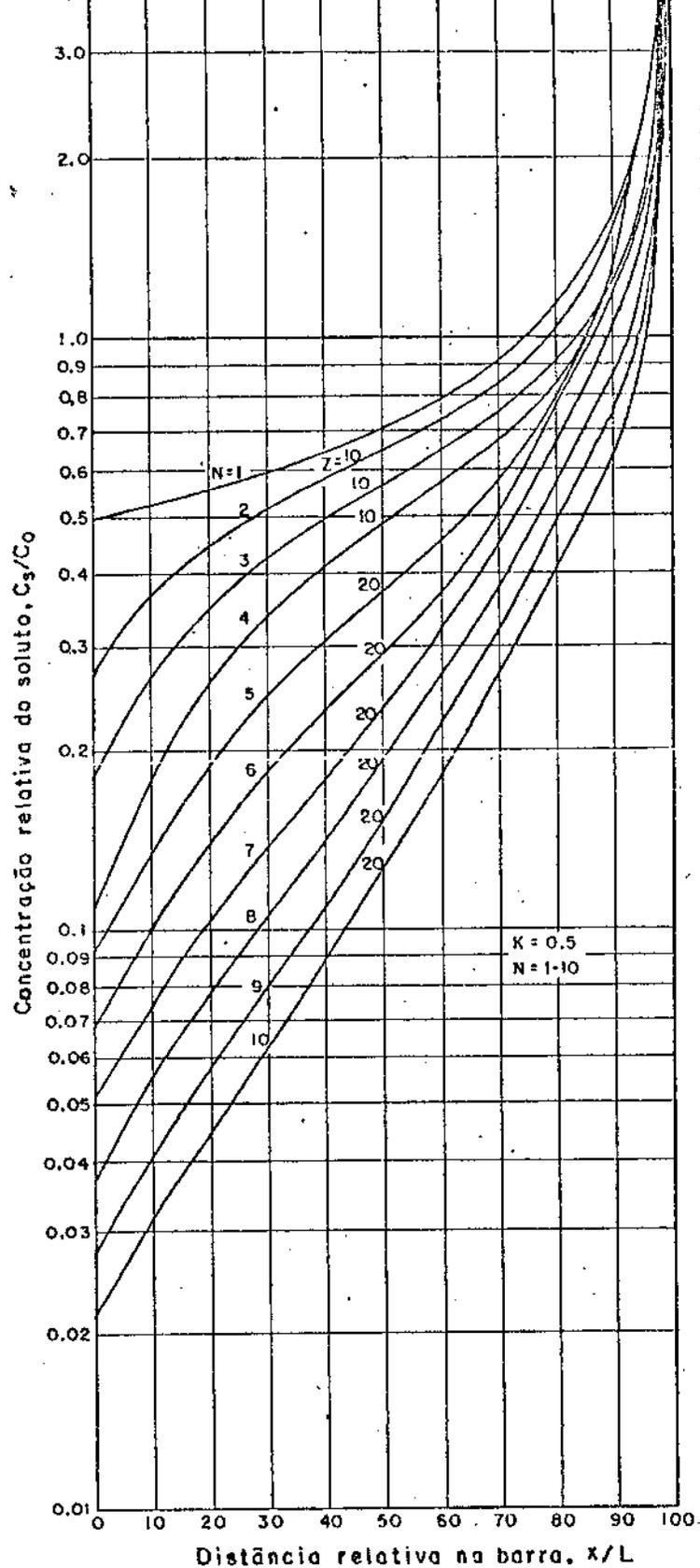


Figura 7.4 : Curvas de distribuição do soluto para  $k = 0,5$  e  $N = 1 - 10$ , sendo  $N = 1$  pelo processo de solidificação normal e  $N = 2 - 10$ , por fusão zonal. Para  $N = 2 - 4$ , o  $Z = 10$ ; e  $N = 5 - 10$ , o  $Z = 20$ .

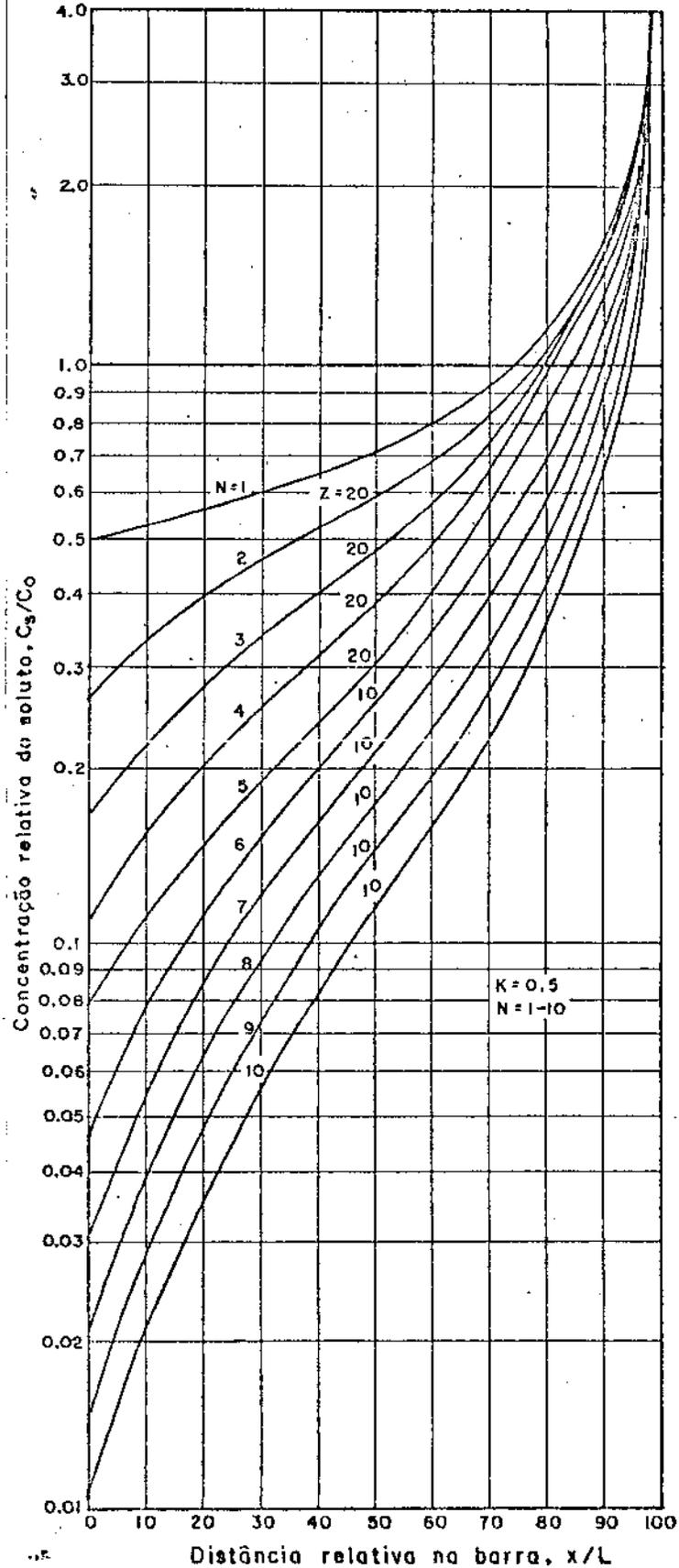


Figura 7.5 : Curvas de distribuição do soluto para  $k = 0,5$  e  $N = 1 - 10$ , sendo  $N = 1$  pelo processo de solidificação normal e  $N = 2 - 10$  por fusão zonal . Para  $N = 2 - 5$ , o  $Z = 20$  e  $N = 6 - 10$ , o  $Z = 10$ .

Para efeito de comparação, reproduziu-se na figura 7.6, as curvas das figuras A.2.4 do Apêndice 2, 7.2 e 7.5 para  $N = 10$ .

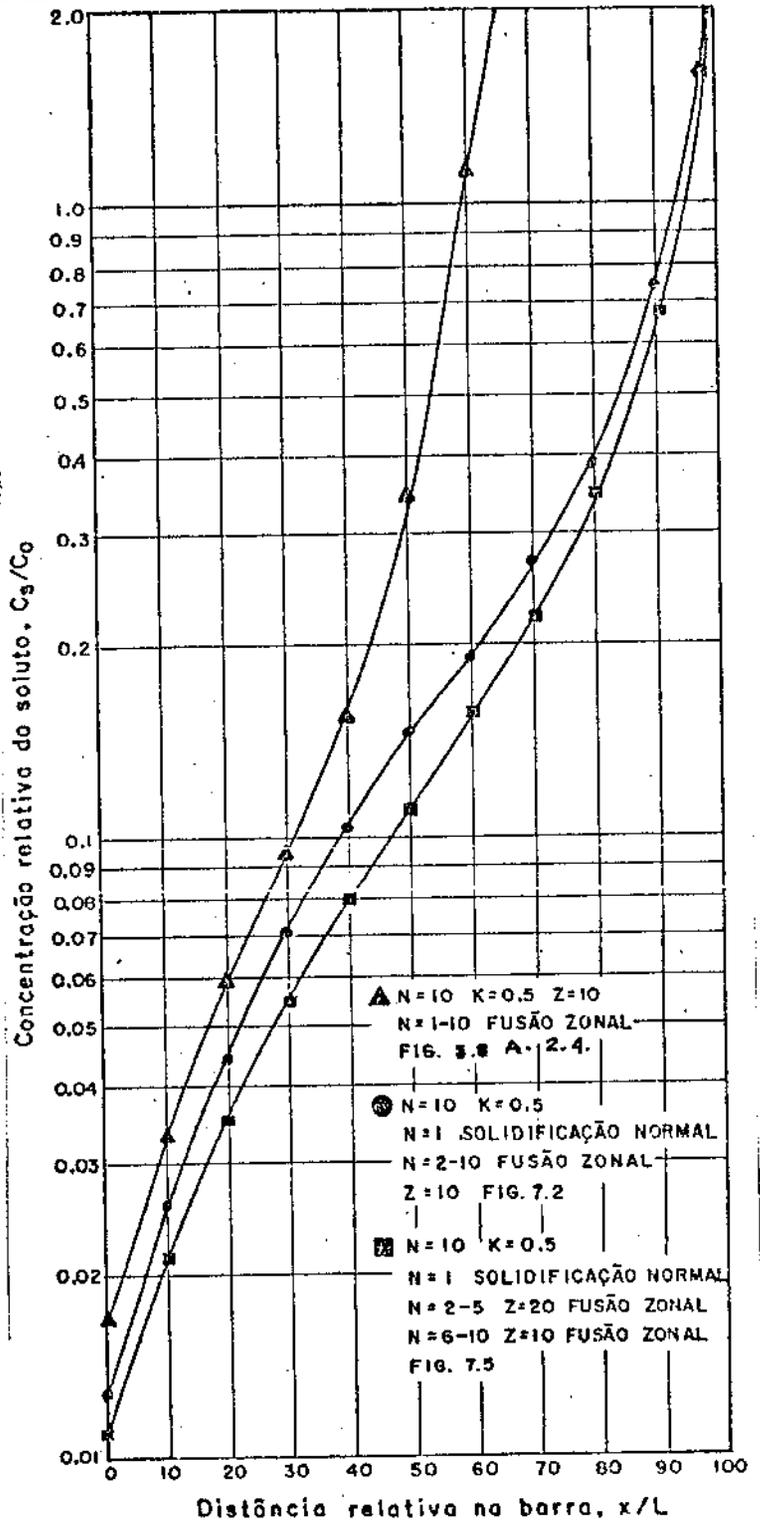


Figura 7.6 : Comparação das curvas de distribuição do soluto para  $k = 0,5$  e  $N = 10$  das figuras A.2.4 , 7.2 e 7.5, pelo processo de fusão zonal.

Na 3ª curva dessa figura, as condições de solidificação normal ( $Z = L$ ) para a 1ª passada e a diminuição do tamanho relativo da zona líquida de 20 ( $N = 2$  a 5) para 10 ( $N = 6$  a 10) nas passadas subsequentes, confirmam o ponto de vista de Burris (25) e Pfann (8) que mostram através de cálculos numéricos, o mérito da utilização de zonas líquidas, inicialmente maiores, com o objetivo de promover um rápido movimento do soluto para o final da barra.

Pode-se então concluir desta simulação que as condições operacionais mais eficientes, no que se refere à otimização pela variação do tamanho da zona líquida são :

#### 1ª Operação

- Para a 1ª passada ( $N = 1$ )

Processo utilizado = Solidificação Normal

#### 2ª Operação

- Da 2ª à 5ª passada ( $N = 2$  a 5)

Processo utilizado = Multiplicidade de Zona líquida.

Tamanho relativo da zona líquida = 20

#### 3ª Operação

- Da 6ª à 10ª passada ( $N = 6$  a 10)

Processo utilizado = Multiplicidade de zona líquida.

Tamanho relativo da zona líquida = 10

Como pode-se observar, nas condições operacionais acima, resultantes da otimização do processo de fusão zonal através da simulação computacional, houve redução de 10 operações ( $N = 10$ ) para 3 e também de 20 para 10% no tamanho relativo da zona líquida.

A redução do número de operações implicará na redução significativa de 65% no tempo de processamento e por consequência nos custos energéticos e operacionais, que são também reduzidos pela diminuição do tamanho da zona líquida.

No que refere à parte operacional do equipamento de fusão zonal, a variação do tamanho da zona líquida deverá ser feita pelo controle automático de temperatura nas unidades de aquecimento e na zona líquida.

Um sistema eficiente de monitoração de temperaturas, poderá ser obtido usando um conjunto de termopares acoplados ao banho líquido, bem como nas unidades de aquecimento, que juntamente com a unidade de potência do forno, será conectado num sistema de interfaceamento, acoplado a um microprocessador.

Os dados de temperatura serão enviados ao microprocessador, via interface, os quais serão processados por um programa computacional adequado ao acompanhamento do processo de fusão zonal. Após o tratamento desses dados em tempo real, o programa deverá ter condições de, via interface, enviar sinais à unidade de potência para a alteração desejada do tamanho da zona líquida.

### VII.1.3 - Otimização pela variação da velocidade de avanço da interface sólido/líquido.

Na prática do processamento de materiais por fusão zonal, têm-se adotado velocidade constante que a literatura (34) recomenda ser na faixa de 0,12 a 1,5 cm/h e no caso particular do estanho, a velocidade constante de 0,5 cm/h (35). No entanto, a equação (2.25) deixa evidente a dependência do critério de estabilidade à velocidade e ao gradiente de temperatura durante o processamento.

Nestas condições, para um certo gradiente, determinado pelas características da unidade de aquecimento do forno de fusão zonal, observa-se que o fato de manter a velocidade constante ao longo da barra, conduz, em determinadas regiões da mesma, as condições superestimadas de estabilidade da interface.

A figura 7.7 apresenta um exemplo da variação da velocidade de avanço da interface ao longo de uma barra, considerando-se um suposto gradiente térmico no líquido de  $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  e coeficiente de difusão de  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

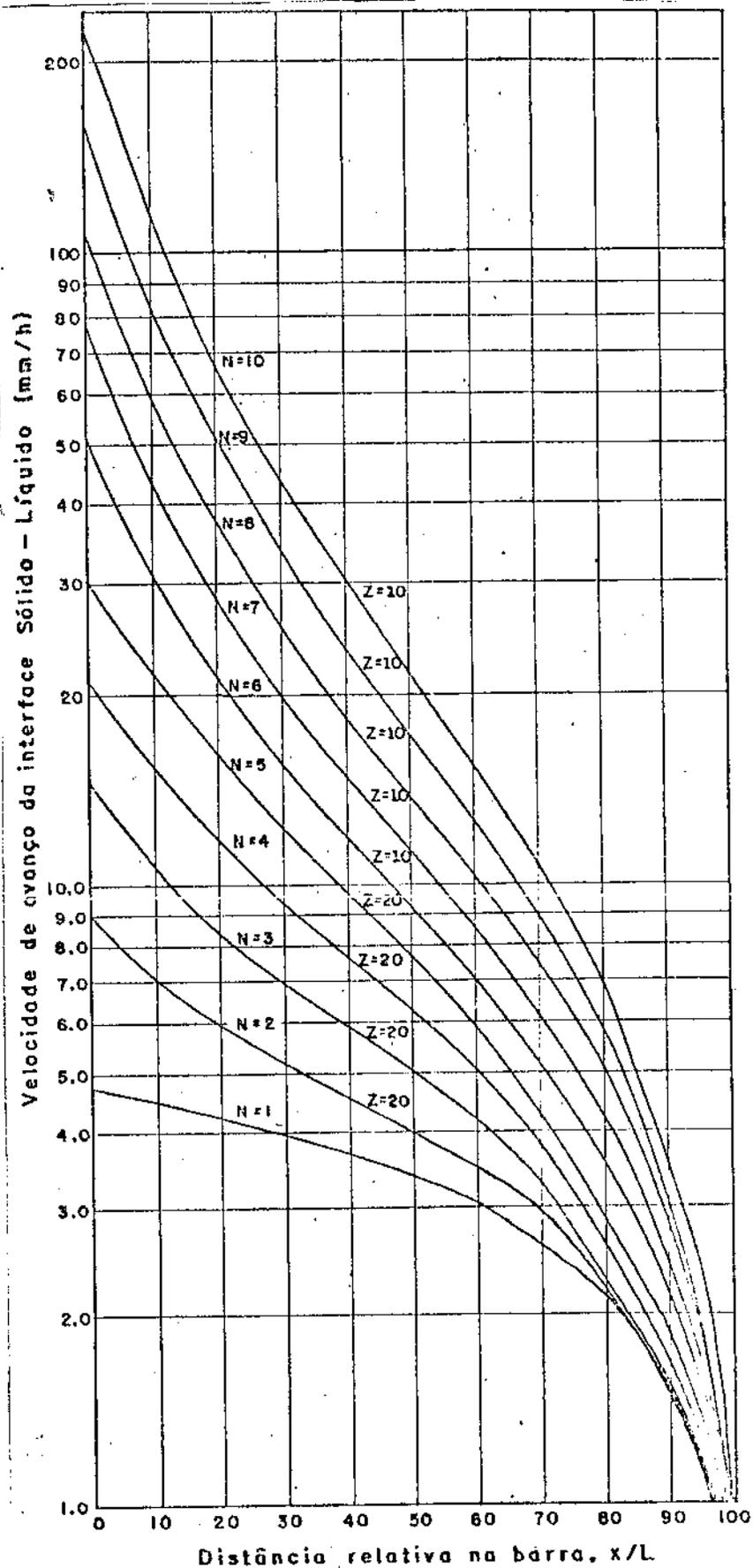


Figura 7.7 : Variação da velocidade de avanço da interface sólido/líquido ao longo de uma barra, para soluto com  $k = 0,5$ ,  $N = 1 - 10$ .

Neste gráfico pode-se observar que o processo de fusão zonal poderá ser iniciado a velocidades mais altas que as usadas tradicionalmente e diminuída gradativamente segundo a equação 2.25.

A figura 7.8 mostra uma tabela comparativa de otimização do processo de fusão zonal pela variação de velocidade de avanço da interface a qual aponta uma redução de tempo bastante significativa de 77% quando passa-se de uma única zona para múltiplas zonas, permanecendo a velocidade constante. Uma redução de tempo ainda maior é obtida quando associa-se às múltiplas zonas a velocidade variável, atingindo 89% em relação ao tempo de processamento gasto na passada de uma única zona com velocidade constante.

ITEM	NÚMERO DE FORNOS	VELOCIDADE (mm/h)	Nº DE PASSADAS	TEMPO DE PROCESSAMENTO (h)
(1)	1	Constante (5mm/h)	10	1400
(2)	5	Constante (5mm/h)	10	320
(3)	5	Variável	10	160
Redução de tempo do item (1) p/ (2)				77%
Redução de tempo do item (2) p/ (3)				50%
Redução de tempo do item (1) p/ (3)				89%

**Figura 7.8 : Tabela comparativa da otimização do processo de fusão zonal pela variação de velocidade de avanço da interface sólido-líquido.**

- (1) Uma zona líquida e velocidade constante de 5 mm/h (21).
- (2) Multiplicidade de zona líquida (5) e velocidade constante de 5 mm/h.
- (3) Multiplicidade de zona líquida (5) e velocidade variável (figura 7.7).

Sendo assim, a velocidade de avanço da interface poderá ser utilizada como instrumento de otimização do processo de fusão zonal, se a mesma for variada em função da composição química do soluto.

Semelhante à variação do tamanho da zona líquida, a variação da velocidade do processamento poderá ser obtida, acoplando-se, através de interfaceamento, o variador contínuo de velocidades do equipamento de fusão zonal ao microprocessador.

O algoritmo baseado nas equações 3.10, 3.17 e 3.25 do capítulo III, para cálculo da distribuição do soluto nas diferentes posições da barra e na equação 2.25 para cálculo da velocidade, fornecerá dados de alteração em tempo real de operação, que serão enviados, via interface, aos motoredutores do forno para a alteração desejada da velocidade de avanço da interface.

#### **VII.1.4 - Otimização pela rotação da barra**

A agitação da zona líquida através da rotação da amostra pode ser usada como método de otimização da segregação do soluto durante a solidificação. A região em frente à interface que se solidifica possui uma concentração de soluto bastante elevada, que vai diminuindo gradativamente na zona líquida. Essa região enriquecida está sujeita a instabilidades térmicas e composicionais que poderá levar à degeneração da estrutura da interface.

Neste sentido a agitação da zona líquida vem contribuir para a uniformização da concentração do soluto em seu interior, diminuindo a probabilidade do superesfriamento constitucional. Esse procedimento diminui a probabilidade de aprisionamento de grãos de soluto pela interface que solidifica, levando à maior eficiência o processo de purificação do material.

Os sistemas de rotação empregados nos equipamentos de fusão zonal são aqueles que utilizam um motoredutor de velocidades, o que facilita a manutenção de baixas rotações na carga e minimiza o problema de estabilidade de giro, bem como melhora o torque. O sistema de controle dos motores deve ser transistorizado, com malha de realimentação usando sincronismo de frequência e etapa de potência baseada na técnica PWM (Pulse Width Modulation). A descrição do funcionamento deste sistema pode ser vista no diagrama de blocos da figura 7.9, onde a velocidade controlada é tomada antes da redução mecânica, e que permite para baixas velocidades, o controle numa velocidade superior.

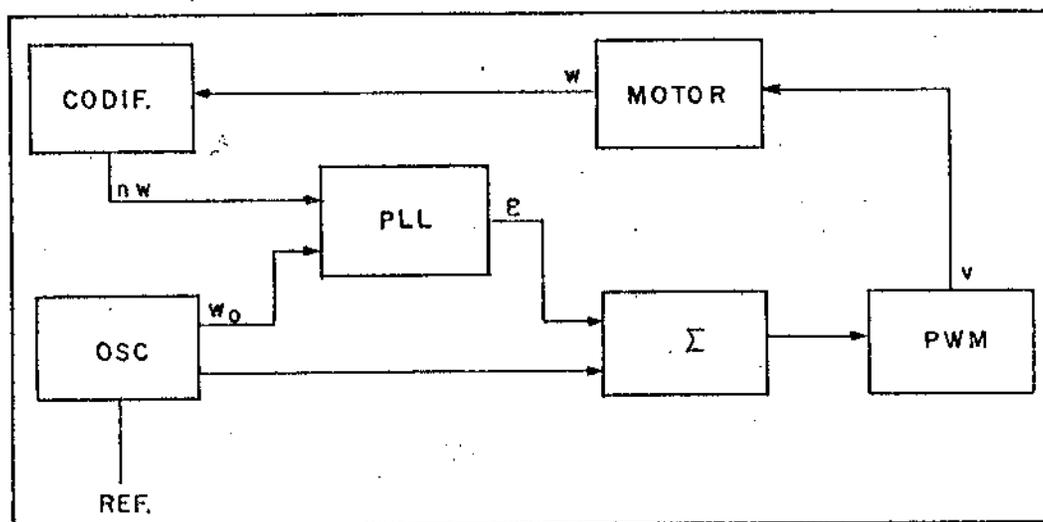


Figura 7.9 : Diagrama de blocos do controlador transistorizado, com realimentação da velocidade.

O motor gira a uma velocidade  $W$ , que é codificada por um sensor acoplado ao eixo, transformando a rotação numa sequência de pulsos  $n.W$ .

Um oscilador, controlado por um sinal de referência gera uma série de pulsos com frequência  $\omega_0$ , através de um PLL (Phase Locked Loop) compara-se as frequências  $\omega_0$  e  $n.W$ . Em função da comparação existente, um novo sinal (contínuo) é gerado, sendo o mesmo proporcional à diferença entre as frequências  $\omega_0$  e  $n.W$ .

O sinal resultante, chamado de E, é o sinal de erro do sistema, significando o quanto a velocidade real está afastada da ajustada ( $W_0$ ). O sinal de erro é em seguida somado a outro proporcional ao sinal de referência e serve como controle para a etapa de potência do circuito.

Esta etapa consta de um conversor PWM e o controle do motor é efetuado na tensão de armadura, uma vez que o campo é permanente.

## VII.2 - Controle Computadorizado do Processo de Fusão Zonal

O uso de microprocessadores e computadores para a automação ou parcial automação do equipamento de fusão zonal, torna possível a otimização para melhor reprodutibilidade do processo e obtenção de materiais mais puros.

A figura 7.10 mostra um arranjo típico do sistema de automação, onde o dado obtido do sistema, juntamente com o dado estocado, são processados por meio de algoritmos de computação digital. Os resultados são alimentados no sistema. Os parâmetros medidos diretamente, tais como, corrente, voltagem, temperatura, velocidade, etc., são obtidos por meio de sensores adequados, tais como, termopares, voltímetros, amperímetros, etc. Os sinais analógicos dos sensores são convertidos em sinais digitais pelo Conversor Analógico-Digital. Então a informação é processada pelo computador através do algoritmo de

computação digital e o valor digital de saída, calculado, é convertido em um sinal de controle analógico por meio de um Conversor Digital-Analógico. Este sinal é então usado pelo Controlador Eletrônico para controlar a corrente da fusão, a voltagem, a temperatura dos fornos, e a velocidade de avanço da interface.

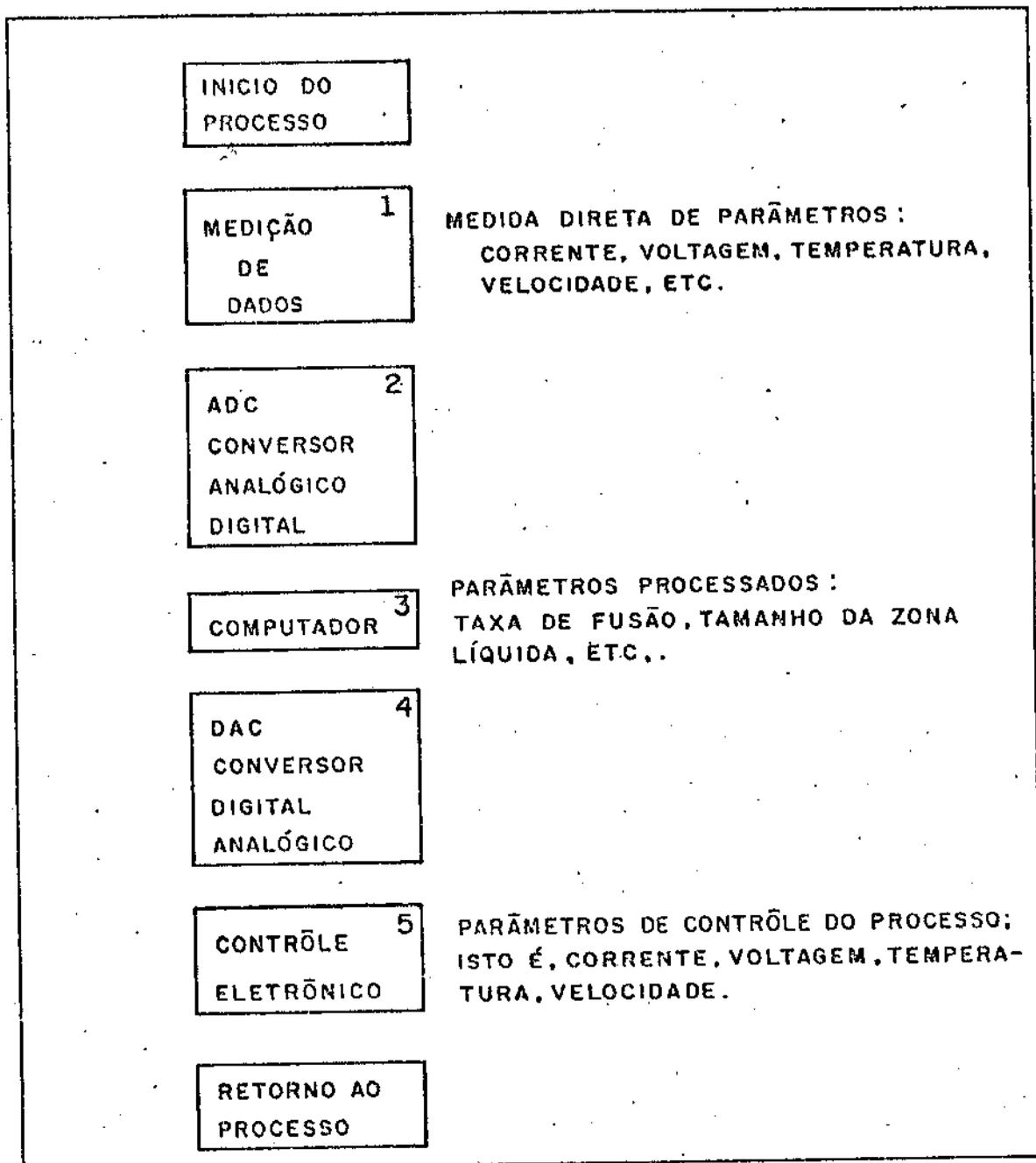


Figura 7.10 : Arranjo típico do sistema de automação do processo de fusão zonal.

A tabela da figura 7.11, mostra um sumário dos parâmetros que deverão ser controlados pelo processo de automação, onde o microprocessador deverá controlar a velocidade de avanço da interface sólido/líquido no material carga, e o tamanho da zona líquida. Ao mesmo tempo o microprocessador controlará o forno, atuará como um sistema de aquisição de dados e fornecerá diagnósticos de erro.

PROCESSO	TAREFA DO MICROPROCESSADOR (PROBLEMA)	PROPRIEDADES ESPECIAIS DO MICROPROCESSADOR (SOLUÇÃO)
FUSÃO ZONAL	<ul style="list-style-type: none"> <li>- OPERAÇÃO AUTOMÁTICA</li> <li>- VELOCIDADE PROGRAMADA.</li> <li>- TAMANHO DE ZONA LÍQUIDA PROGRAMADA.</li> <li>- AQUISIÇÃO DE DADOS.</li> <li>- DIAGNÓSTICOS DE ERRO.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CAPACIDADE DE ESTOCAR DADOS.</li> <li>- CAPACIDADE DE PROCESSAR DADOS.</li> <li>- CAPACIDADE DE FAZER OPERAÇÕES LÓGICAS.</li> </ul>

Figura 7.11 : Aplicação do controle por computador na purificação por fusão zonal.

A figura 7.12 mostra um ciclo de fusão automatizada, realizado por computador.

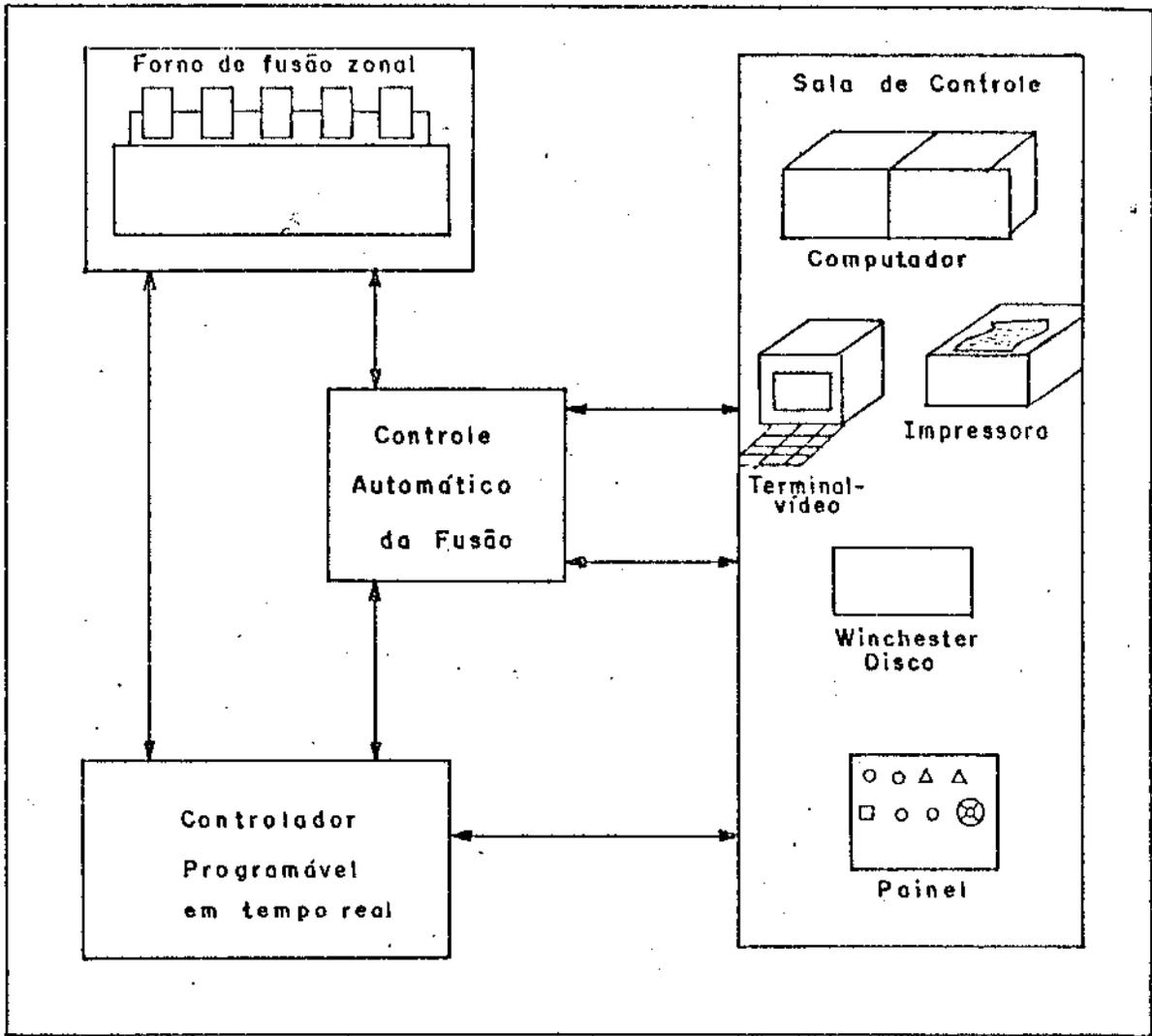


Figura 7.12 : Equipamentos de controle do processo de fusão zonal

A partida do forno é completamente automática.

A zona líquida é supervisionada pelo microprocessador e no caso de extinção, a partida é automaticamente repetida. O tamanho da zona líquida é ajustado via computador, de acordo com os valores de entrada da corrente, da voltagem e da velocidade no programa computacional de acompanhamento da fusão (figura 7.13).

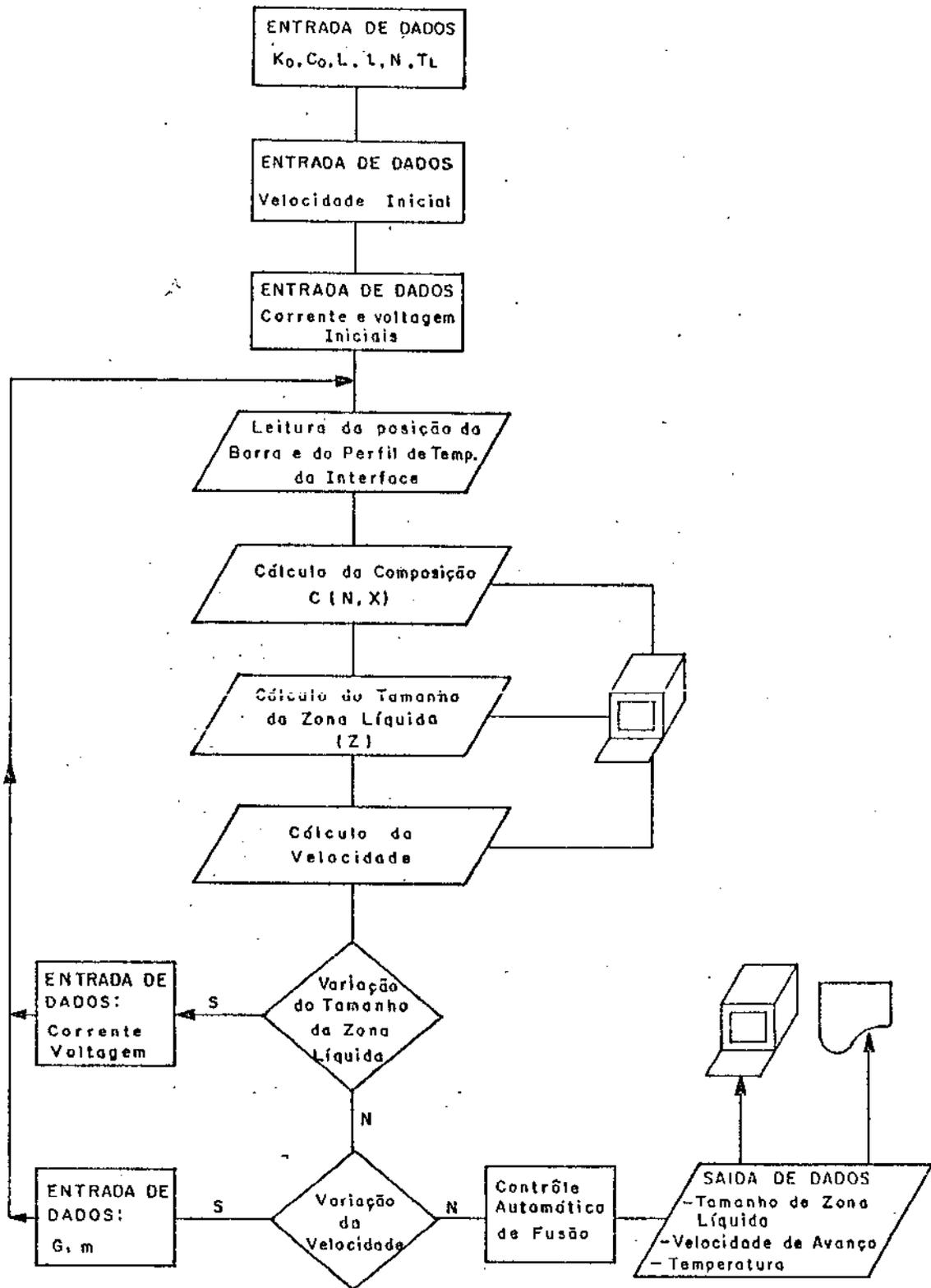


Figura 7.13 : Subrotina de acompanhamento do processo automatizado de fusão zonal.

A velocidade de avanço dos fornos é convertida pelo computador em valores reais de taxa de fusão.

A tarefa do controle da velocidade de fusão e do tamanho da zona líquida é acompanhada por um microprocessador, subordinado a um controlador programável do qual ele recebe os dados operacionais e informações do forno.

O completo relatório da fusão é estocado no disco ou Winchester, sendo a entrada inicial dos parâmetros de fusão e a geração de registro feitos via terminal-vídeo e impressora respectivamente, os quais trabalham em sistema integrado na sala de controle.

Durante o ciclo de fusão, o computador produzirá um relatório de acompanhamento de fusão, de acordo com a tabela da figura 7.14, listando em tempo real, a taxa de fusão, a posição da barra, a temperatura de cada forno, e o tamanho da zona líquida.

DATA	HORÁRIO H, MIN	VELOCIDADE DE FUSÃO mm/MIN	POSIÇÃO (mm)	FORNO 1		FORNO 2		FORNO 3		FORNO 4		FORNO 5	
				T (°C)	ZL (mm)								

Figura 7.14 : Relatório de acompanhamento do processo de fusão zonal, automatizado.

## VIII - CONCLUSÕES

O desempenho do equipamento otimizado de fusão zonal e os resultados obtidos do estanho purificado nos permitiram extrair as seguintes conclusões :

1ª. O equipamento de fusão zonal otimizado com o sistema de multiplicidade de zona líquida e os sistemas de operação e reacionamento automáticos, apresentou ótimo desempenho e economia de tempo de processamento.

A possibilidade de utilizar numa só passada, de 1 a 5 zonas líquidas ao longo da barra, ter um sistema de refrigeração removível, contar com diferentes velocidades de avanço, e atingir temperaturas por volta de 1100°C, tornou este equipamento versátil e adequado à purificação não somente de materiais de baixo ponto de fusão como o estanho, mas também outros materiais de ponto de fusão mais elevado.

2ª. Resultados de análise macro e microestrutural e de medidas de dureza nas amostras de estanho preparadas de maneira inadequada, mostraram a influência dos procedimentos adotados no Desenvolvimento Experimental, no que se refere à preparação dos corpos de prova, na interpretação dos mesmos. O procedimento aqui adotado na preparação das amostras para análise macro e micrografica não ocasionou alterações na estrutura do estanho puro.

O Tratamento Térmico efetuado nas amostras como preparação dos corpos de prova para os ensaios de dureza assegurou boa recristalização da estrutura, obtendo-se por

isso baixa dispersão<sup>3</sup> entre os valores de dureza em cada amostra.

3<sup>a</sup>. O procedimento adotado neste trabalho para purificação do estanho, que teve como primeira etapa a pré-purificação por destilação à vácuo e como segunda a fusão zonal, mostrou grande eficiência na obtenção de materiais de alta pureza.

Partindo-se do estanho comercial com o total de 5640 ppm de impurezas chegou-se ao estanho com 99 ppm (pureza > 99,990).

Do estanho eletrolítico com 203 ppm de impurezas obteve-se pureza maior que 99,995, atingindo-se portanto 53 ppm em total de impurezas (Tabela V e VI).

4<sup>a</sup>. Na destilação a vácuo, para as condições de 1300°C de temperatura e pressão de  $1 \times 10^{-3}$  Torr ( $1,33 \times 10^{-1}$  Pa) não houve redução de ferro e de cobre no estanho de pureza comercial.

O Bi, Pb, Sb e Ni foram destilados sem perdas apreciáveis de estanho, sendo menos intensa a redução dos dois últimos elementos.

5<sup>a</sup>. Na Fusão Zonal, a presença de altos níveis de antimônio no estanho, retarda o deslocamento do Pb e do Fe para o final da barra e leva à obtenção de um comprimento menor de barra purificada.

O Bi se mostrou menos sensível às diferentes concentrações de Sb no estanho, apresentando, após a fusão

zonal, baixas concentrações tanto no estanho comercial quanto no eletrolítico.

6<sup>a</sup>. A análise das impurezas antes da fusão zonal e após em várias regiões da barra purificada, nos permitiu verificar que as medidas de dureza constituem excelentes critérios de pureza para o estanho.

7<sup>a</sup>. Na técnica de análise da microestrutura resultante da transição da interface plana, foi visto que ela também pode ser utilizada para avaliação do grau de pureza do material purificado.

8<sup>a</sup>. A boa concordância dos perfis teóricos e experimentais evidenciou a adequabilidade do método matemático modificado, aplicado ao programa computacional desenvolvido neste trabalho, no acompanhamento em tempo real do processo de purificação de materiais por fusão zonal.

9<sup>a</sup>. A otimização do processo de purificação por fusão zonal proposta neste trabalho através da variação do tamanho da zona líquida, da variação da velocidade de avanço da interface sólido/líquido e da multiplicidade de zona líquida, indica uma redução no tempo de processamento de 1.400 para 320 horas quando passa-se de uma única zona para múltiplas zonas. Associando às múltiplas zonas a velocidade variável, o tempo de processamento é ainda reduzido para 160 horas, o que demonstra um aumento significativo na produtividade.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) BELZ, L.H. - Advanced Materials & Process inc Metal Progress, 132, 5, 65, 1987.
- (2) PFANN, W.G. -Progress in Crystal Growth and Characterization, volume 6, nº 1, 1983.
- (3) DACEY, G.C. - Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors edited by Ralph O. Grubel, Syracuse, New York, 1961.
- (4) CANUTO, T.C. - Relatório Final do Projeto Baterias Solares, Publicação Interna da Divisão de Materiais do CTA, junho, 1964.
- (5) MÜLLER, I.L. - Publicação Interna da Divisão de Materiais do CTA, 10, 5, 1967.
- (6) PRATES, M.C. - Publicação Interna do Departamento de Materiais da UNICAMP, 1976.
- (7) MEI, P.R.; CLYNE, T.W.; PRATES, M.C. - Metalurgia ABM, 36, 269, abril, 1980.
- (8) PFANN, W.G. -Zone Melting, 2ª edição, Wiley, New York, 1966.
- (9) SHAH, J.S. -Crystal Growth, cap. 20, 301-355.
- (10) BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P., -J.Chem. Phys., 21, 1987, 1953.
- (11) NERNST, W. -Z.Physik Chem., 47, 52, 1904.
- (12) TILLER, W.A.; JACKSON, K.A; RUTTER, J.W.; CHALMERS, B., -Acta Metallurgica, 1, 428, 1953.
- (13) MULLINS, W.W.; SEKERKA, R.F., -Journal of Applied

- Physics, 35, 2, 444, 1964.
- (14) RUTTER, J.W.; CHALMERS, B. -Canadian Journal of Physics 31, 15, 1953.
- (15) WALTON, D.; TILLER, W.A.; RUTTER, J.W.; WINIGARD, W.C.- Journal of Metals, 203, 1023, 1955.
- (16) FLEMINGS, M.C.; ADAMS, A.C.; TAYLOR, H.F.; HUCKE, E. E., Physical Chemistry of Process Metallurgy, part 2, 815, april, 27, 1959.
- (17) TILLER, W.A.; RUTTER, J.W.; - Canadian Journal of Physics, 34, 107, 1956.
- (18) KURZ, W.; FISHER, D.J -Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publications, 1984, USA.
- (19) SEKERKA, R.F. -Journal of Applied Physics, 36, 1, 264, 1965
- (20) REISS, H. -Trans. AIME, 200, 1053, 1954.
- (21) LORD, N.W. -Trans. AIME, 197, 1531, 1953.
- (22) REISS, H.; HELFAND, E.; -J.Appl.Phys. 32, 288, 1961.
- (23) BRAUN, I.; MARSHALL, S. -Br J.Appl. Phys. 8, 157, 1957.
- (24) HELFAND, E.; KONERGAY, R.L. -J.Appl.Phys., 37, 6, 2484, 1967.
- (25) BURRIS, L.; STOCKMAN, C.H.; Dillon, I.G. - Journal of Metals, 7, 1017, 1955.
- (26) CLYNE, T.W.; BARBOSA, L.C. -Anais do IV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, p. 977, 1977.
- (27) GARCIA, A.; BERTAZZOLI, R., -Metalurgia ABM, 39, 302, 1983.
- (28) LAMES, S.; MC QUILLAN, A.D., -Acta Met., 4, 619, 1956.
- (29) BERLINCOURT, T.G., -Phys. Rev., 127, 170-9, 1962.
- (30) BÜCKLE, H. - "L' essai de microdureté et ses

applications" (Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air), 1960.

- (31) BOUCHER, C.- "Application de la fusion par bombardement d'électrons à la purification des métaux et à l'élaboration d'alliages de pureté élevée (These Paris, 1972).
- (32) HEDGES, E.S.; -Tin and Its Alloys, Edward Arnold (Publishers) Ltd ,1960.
- (33) DAVIES, L.W. -Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 215, 627, 1959.
- (34) SCHMIDT, A.H.-Journal of Electrochem Soc.,31,112, 1955.
- (35) TANENBAUM, M.; GROSS, A.J.; PFANN, W.G.; - Journal of Metals , 762, june 1954.
- (36) FOULQUIER, M.; TRICHÉ, H., -Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg., LXVII, 9, 599, 1970.
- (37) ALEKSANDROV, B.N.; VERKIN, B.I.; LAZAREV, B.G. -Fís. Metal. Metalloved., 2, 93, 1956.

**APÊNDICE 2**

**PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O CÁLCULO  
DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO  
NUMA BARRA PURIFICADA POR FUSÃO ZONAL**

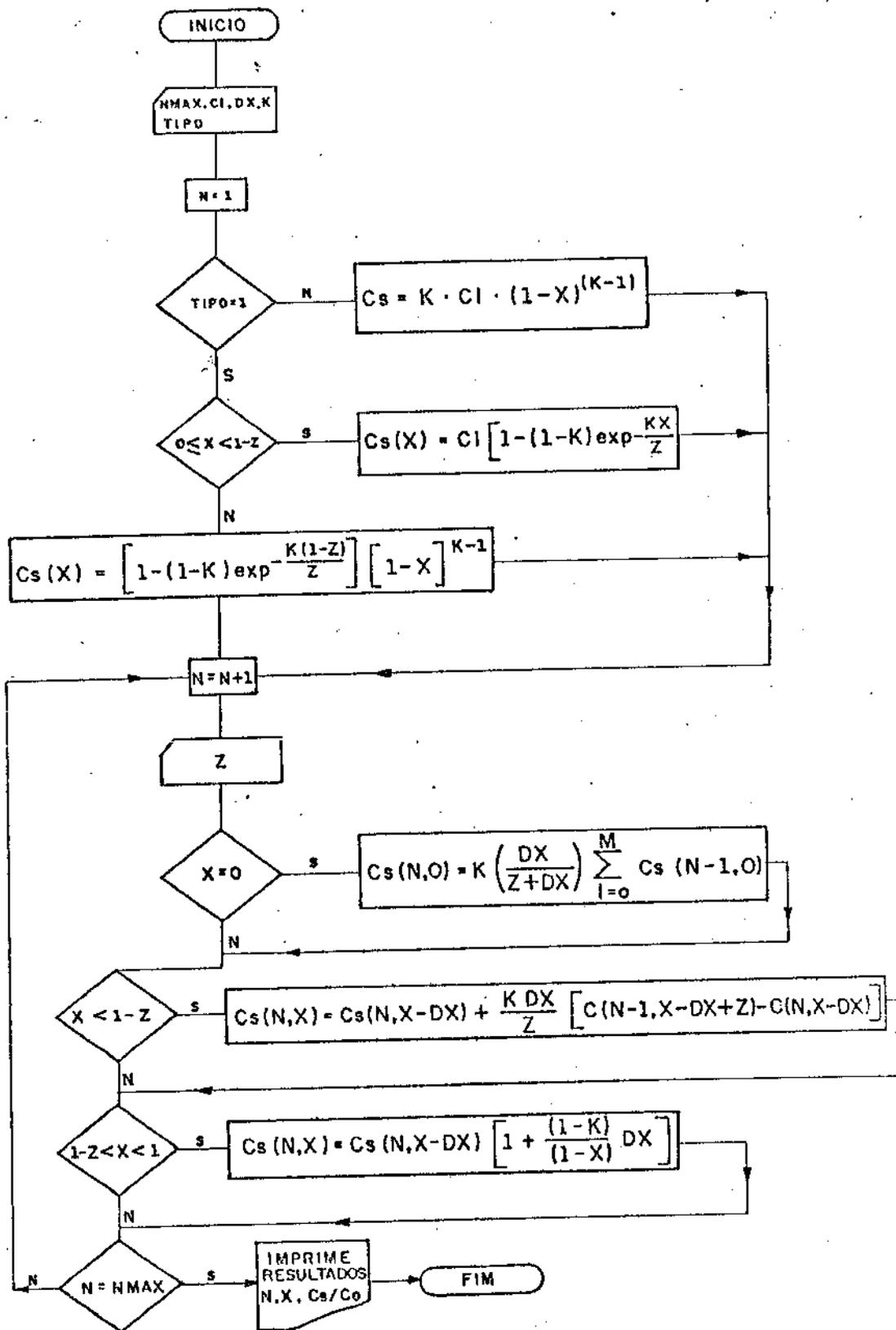


Figura A.2.2 : Fluxograma do Algoritmo para calcular os valores da curva de distribuição do soluto numa barra purificada por fusão zonal.

PROGRAM PURIFIC 74/760 UPT=0,ROUND= A/ S/ M/-0,-0S FIN 5.1\*0  
 DD=-LONG/-0I,ARG=-COMMON/-FIXED,CS\* USER/-FIXED,DB=-TB/-SH/-SL/ EP/-ID/  
 FTNS,I=P,L=X.

```

1      PROGRAM PURIFIC(INPUT,SAIDA ,TAPE5=INPUT,TAPE6=SAIDA )
2      REAL K
3      DOUBLE PRECISION CS(20,100),CR(20,100),ZZ(20)
4      CHARACTER*30 TIPOS(2)
5      DATA TIPOS(1)/'CALCULO PELO METODO DE PFANN'/
6      DATA TIPOS(2)/'CALCULO PELO METODO DE SCHREIL'/
7      C   READ(5,*)TIPO,NMAX,CI,Z,DX,K
8      NMAX = 20
9      TIPO = 2
10     READ(5,9) (ZZ(I),I=1,NMAX)
11     A   CI = .36
12     DX = .01
13     K = .5
14     C   TIPO = 1 :   CALCULA PELO METODO DE PFANN
15     C   TIPO = 2 :   CALCULA PELO METODO DE SCHREIL
16     N=1
17     C   WRITE(6,36) TIPOS(TIPO),(ZZ(I),I=1,NMAX)
18     C 36  FORMAT(1H1,////,6X,A,///,2X,'Z = ',20F9.2,///)
19     DO 10 L=1,100
20     Z = ZZ(L)
21     X=L-1
22     IF(TIPO.EQ.1) GO TO 22
23     CS(N,L) = K*CI*(1-X/100)**(K-1)
24     GO TO 30
25     22 IF((X/100)-(1-Z))15,20,20
26     20 CS(N,L)=(1-(1-K)*EXP(-(K*(1-Z)/Z)))*((1-(X/100))**(K-
27     GO TO 30
28     15 CS(N,L)=(CI*(1-(1-K)*EXP(-(K*(X/100))/Z)))
29     LL = X
30     CR(N,L) = CS(N,L) / CI
31     33 WRITE(6,96)N,LL,CS(N,L),LL,CR(N,L)
32     96  FORMAT(" N= ",I2," CS(",I2," ) = ",F12.8," CR(",I2," )
33     + ,F17.8)
34     10 CONTINUE
35     M = Z/DX+1.2
36     DO 42 N=2,NMAX
37     Z = ZZ(N)
38     DO 60 L=1.99
39     I1 = L-(DX*100)
40     X=L-1
41     IF(X.GT.0) GO TO 90
42     SOMA=0
43     DO 12 J=1,M
44     SOMA=SOMA+CS(N-1,J)
45     12 CONTINUE
46     CS(N,L)=SOMA*K*(DX/(Z+DX))
47     GO TO 60
48     90 IF((X/100).GT.(1-Z)) GO TO 75
49     I2 =(X/100.-DX+Z)*100 + 1
50     CS(N,L)=CS(N,I1)+((K*DX)/Z)*(CS(N-1,I2) - CS(N,I1))
51     GO TO 60
52     75 CS(N,L)=CS(N,I1)*(1+((1-K)/(1-X/100))*DX)
53     60 CONTINUE
54     WRITE(6,37)
55     37  FORMAT(10(/))
56     DO 85 L=1.99
57     LL = L - 1
58     CR(N,L)=CS(N,L)/CI
59     WRITE(6,96)N,LL,CS(N,L),LL,CR(N,L)
60     85 CONTINUE
61     42 CONTINUE
62     STOP
63     END

```

Figura A.2.1 : Programa Computacional para calcular os valores da curva de distribuição do soluto numa barra purificada por fusão zonal.

Z	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10	.10
N= 1	CS1 01			.00160000	CR1 01										.40000000
N= 1	CS1 11			.00160968	CR1 11										.40241917
N= 1	CS1 21			.00161951	CR1 21										.40487816
N= 1	CS1 31			.00162951	CR1 31										.40737742
N= 1	CS1 41			.00163967	CR1 41										.40991825
N= 1	CS1 51			.00165001	CR1 51										.41250178
N= 1	CS1 61			.00166052	CR1 61										.41512920
N= 1	CS1 71			.00167121	CR1 71										.41780172
N= 1	CS1 81			.00168208	CR1 81										.42052062
N= 1	CS1 91			.00169315	CR1 91										.42328722
N= 1	CS1101			.00170441	CR1101										.42610290
N= 1	CS1111			.00171588	CR1111										.42896908
N= 1	CS1121			.00172755	CR1121										.43188725
N= 1	CS1131			.00173944	CR1131										.43485809
N= 1	CS1141			.00175154	CR1141										.43788586
N= 1	CS1151			.00176388	CR1151										.44096958
N= 1	CS1161			.00177645	CR1161										.44411191
N= 1	CS1171			.00178926	CR1171										.44731466
N= 1	CS1181			.00180232	CR1181										.45057976
N= 1	CS1191			.00181564	CR1191										.45390917
N= 1	CS1201			.00182922	CR1201										.45730505
N= 1	CS1211			.00184308	CR1211										.46076951
N= 1	CS1221			.00185722	CR1221										.46430406
N= 1	CS1231			.00187163	CR1231										.46791348
N= 1	CS1241			.00188634	CR1241										.47159787
N= 1	CS1251			.00190144	CR1251										.47536066
N= 1	CS1261			.00191682	CR1261										.47920458
N= 1	CS1271			.00193253	CR1271										.48313252
N= 1	CS1281			.00194859	CR1281										.48714752
N= 1	CS1291			.00196501	CR1291										.49125278
N= 1	CS1301			.00198181	CR1301										.49545452
N= 1	CS1311			.00199899	CR1311										.49974739
N= 1	CS1321			.00201658	CR1321										.50414405
N= 1	CS1331			.00203458	CR1331										.50864537
N= 1	CS1341			.00205302	CR1341										.51325552
N= 1	CS1351			.00207192	CR1351										.51797709
N= 1	CS1361			.00209128	CR1361										.52281178
N= 1	CS1371			.00211113	CR1371										.52777132
N= 1	CS1381			.00213150	CR1381										.53284759
N= 1	CS1391			.00215240	CR1391										.53804088
N= 1	CS1401			.00217385	CR1401										.54334620
N= 1	CS1411			.00219588	CR1411										.54876962
N= 1	CS1421			.00221852	CR1421										.55431629
N= 1	CS1431			.00224179	CR1431										.56000478
N= 1	CS1441			.00226572	CR1441										.56584121
N= 1	CS1451			.00229035	CR1451										.57183819
N= 1	CS1461			.00231571	CR1461										.57799729
N= 1	CS1471			.00234183	CR1471										.58432998
N= 1	CS1481			.00236874	CR1481										.59083779
N= 1	CS1491			.00239650	CR1491										.59752561
N= 1	CS1501			.00242515	CR1501										.60440863
N= 1	CS1511			.00245472	CR1511										.61149093
N= 1	CS1521			.00248528	CR1521										.61877908
N= 1	CS1531			.00251687	CR1531										.62627820
N= 1	CS1541			.00254956	CR1541										.63399097
N= 1	CS1551			.00258340	CR1551										.64192122
N= 1	CS1561			.00261847	CR1561										.65007467
N= 1	CS1571			.00265484	CR1571										.65845528
N= 1	CS1581			.00269259	CR1581										.66706878
N= 1	CS1591			.00273180	CR1591										.67591821
N= 1	CS1601			.00277258	CR1601										.68501448
N= 1	CS1611			.00281502	CR1611										.69436957
N= 1	CS1621			.00285921	CR1621										.70400071
N= 1	CS1631			.00290535	CR1631										.71392332
N= 1	CS1641			.00295351	CR1641										.72415256
N= 1	CS1651			.00300386	CR1651										.73470408
N= 1	CS1661			.00305656	CR1661										.74559300
N= 1	CS1671			.00311170	CR1671										.75683490
N= 1	CS1681			.00316979	CR1681										.76844660
N= 1	CS1691			.00323075	CR1691										.78044678
N= 1	CS1701			.00329494	CR1701										.79285467
N= 1	CS1711			.00336265	CR1711										.80568657
N= 1	CS1721			.00343420	CR1721										.81895917
N= 1	CS1731			.00350996	CR1731										.83268910
N= 1	CS1741			.00359034	CR1741										.84689582
N= 1	CS1751			.00367583	CR1751										.86159960
N= 1	CS1761			.00376698	CR1761										.87682987
N= 1	CS1771			.00386441	CR1771										.89260727
N= 1	CS1781			.00396867	CR1781										.90896346
N= 1	CS1791			.00408020	CR1791										.92593012
N= 1	CS1801			.00420244	CR1801										.94354012
N= 1	CS1811			.00433737	CR1811										.96183740
N= 1	CS1821			.00448668	CR1821										.98087710
N= 1	CS1831			.00465288	CR1831										.1.00071908
N= 1	CS1841			.00483850	CR1841										.1.02142443
N= 1	CS1851			.00504519	CR1851										.1.04305479
N= 1	CS1861			.00527477	CR1861										.1.06566120
N= 1	CS1871			.00552914	CR1871										.1.08930870
N= 1	CS1881			.00580967	CR1881										.1.114051825
N= 1	CS1891			.00611568	CR1891										.1.140051877
N= 1	CS1901			.00644871	CR1901										.1.167362868
N= 1	CS1911			.00681038	CR1911										.1.196034618
N= 1	CS1921			.00720215	CR1921										.1.226120568

Figura A.2.3 : Listagem dos valores da curva de distribuição do soluto numa barra purificada por fusão zonal, gerada pelo programa computacional da figura anterior.

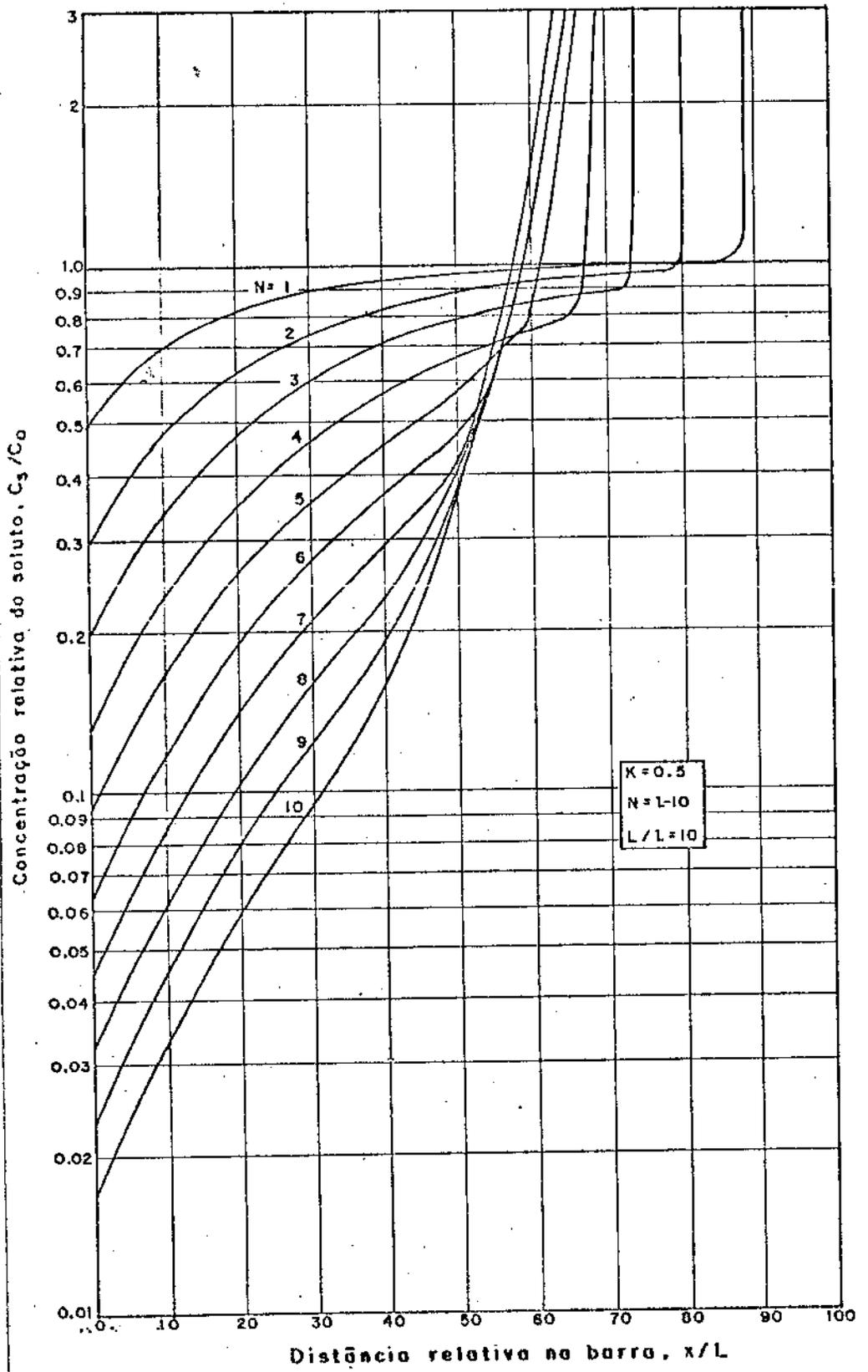


Figura A.2.4 : Curvas de distribuição do soluto para  $k = 0,5$  e  $N = 1 - 10$ , por múltiplas passadas da zona líquida.

APÊNDICE 3 : DETALHAMENTO DA NOTAÇÃO UTILIZADA NO ITEM II.4

$$A = \frac{k^2}{(1-k)} \cdot \frac{\Gamma V}{D} \cdot \frac{T_M}{(-m)C_{\infty}} = k \cdot \frac{\Gamma V}{D} \cdot \frac{T_M V}{m G_C D}$$

= parâmetro de estabilidade (adimensional).

$C_0$  = concentração do soluto no líquido à frente da interface  
(peso %)

$D$  = coeficiente de difusão no líquido ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$G$  = gradiente de temperatura no líquido ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )

$G_C$  = gradiente do soluto no líquido (peso %/ $\text{cm}$ )

$G_S$  = gradiente de temperatura no sólido ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )

$\bar{G} = G (K_L/\bar{K})$  = gradiente generalizado no líquido ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )

$\bar{G}' = G_S (K_S/\bar{K})$  = gradiente generalizado no sólido ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )

$k$  = coeficiente de distribuição do soluto no solvente  
(adimensional)

$K_L$  = condutibilidade térmica do líquido ( $\text{erg}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$ )

$K_S$  = condutibilidade térmica do sólido ( $\text{erg}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$ )

$\bar{K} = (K_L + K_S)/2$  = condutibilidade térmica média do sistema  
( $\text{erg}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$ )

$L$  = calor latente de fusão por unidade de volume do solvente  
puro ( $\text{erg}/\text{cm}^3$ )

$m$  = inclinação da linha liquidus no diagrama de fase  
( $^{\circ}\text{C}/\text{peso } \%$ )

$T_M$  = ponto de fusão do solvente puro ( $^{\circ}\text{C}$ )

$V$  = velocidade de solidificação (cm/s)

$W = 2\pi$  por comprimento de onda da perturbação senoidal  
da interface ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\sigma$  = energia livre de superfície sólido/líquido ( $\text{erg}/\text{cm}^2$ )

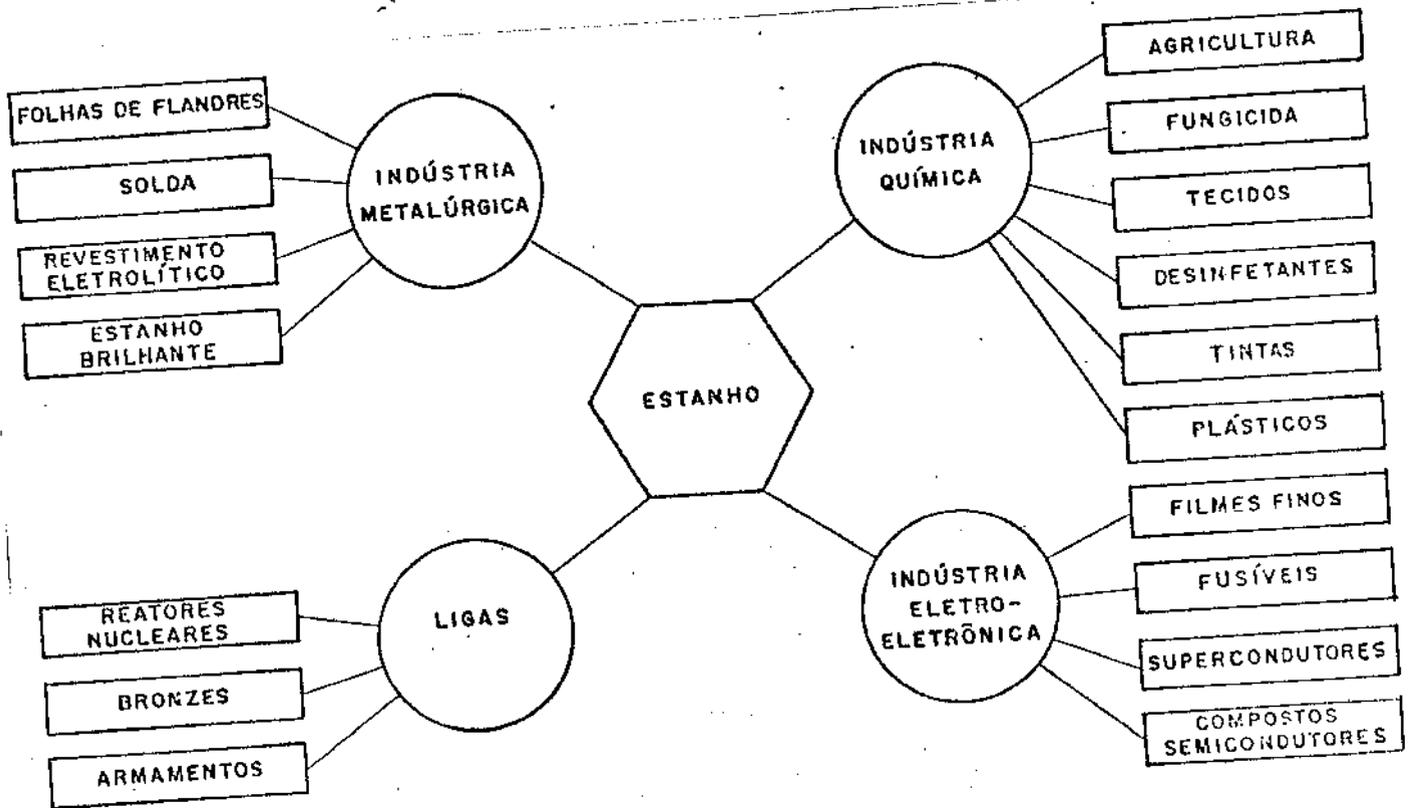
$\Gamma = \sigma/L =$  constante de capilaridade (cm)

**APÊNCIDE 4**

**APÊNDICE 4.1 : PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS DO ESTANHO**

Símbolo.....	Sn
Número atômico.....	50
Peso atômico.....	118,69
Densidade a 20°C.....	7,3 g/cm <sup>3</sup>
Contração de solidificação.....	2,8 %
Coeficiente linear de expansão(por grão)	
a 0°C.....	19,9x10 <sup>-6</sup>
a 100°C.....	23,8x10 <sup>-6</sup>
Ponto de fusão (p.f).....	231,9 °C
Ponto de ebulição (p.e.).....	2270 °C
Sistema de cristalização	
Estanho branco ( ).....	Tetragonal
Estanho cinza ( ).....	cúbico
Temperatura de Transformação (Resfriamento).....	13,2°C
Calor específico a 25°C.....	0,053 cal/g
Calor Latente de Fusão.....	14,5 cal/g
Calor Latente de Transformação (Resfriamento).....	4,2 cal/g
Calor latente de vaporização a 2270 °C.....	570 cal/g
Condutibilidade Térmica a 0°C.....	0,150 cgs
Condutibilidade Elétrica .....	15,6 % iacs
Resistividade elétrica a 0°C.....	11 microhm-cm
Resistividade elétrica a 232°C.....	45 microhm-cm

Suscetibilidade magnética.....	0,027x10 <sup>-6</sup> cgs
Resistência à tração	
a 15°C.....	2100 psi
a 200°C.....	650 psi
a - 40°C.....	2900 psi
Módulo de elasticidade.....	6 a 6,5 milhão psi
Módulo de elasticidade a 225°C.....	1,5 milhão psi
Módulo de rigidez.....	2,4 milhão psi
Dureza a 20°C.....	3,9 Bhn



— QUADRO DAS APLICAÇÕES DO ESTANHO

APÊNDICE 4.2 : APLICAÇÕES DO ESTANHO.