

ANÁLISE DE FATORES DE INFLUÊNCIA  
EM PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO BASEADOS  
NA TRANSFORMAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO

028/83

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
SETOR DE MATERIAIS E PROCESSOS

ANÁLISE DE FATORES DE INFLUÊNCIA EM PROCESSOS  
DE PURIFICAÇÃO BASEADOS NA TRANSFORMAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO

RUBENS CARAM JUNIOR

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia de Campinas - UNICAMP  
como parte dos requisitos neces-  
sários para obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

- CAMPINAS -  
1983

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Amauri Garcia pela orientação, amizade e incentivos demonstrados no decorrer deste trabalho;

ã Telecomunicações Brasileiras S/A - TELEBRÁS, pelo suporte financeiro através do Programa TELEBRÁS / MGE;

aos colegas Rodnei Bertazzoli e Mario Cesar<sup>s</sup> da Silva, pela discussão dos resultados;

ã Rosa Maria Fernandes dos Santos, pela datilografia;

ã Loraine Mondini, pela computação dos métodos numéricos;

ã Luiza Maria de Campos e Marcos Antonio Padula, pelos desenhos;

ã Rita Buso Jacon e Jefferson Maurício Simoni, pelo auxílio experimental;

ao Sr. Antonio Laerte Struziato, Laercio Aparecido Fregati e Emilcio Cardoso, pela confecção dos dispositivos experimentais;

ao Antonio Roberto Donadon, pelas fotografias;

a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho.

A  
Clara e Rubens,  
Olga e Carlos



## RESUMO

Este trabalho objetiva essencialmente, analisar de forma teórica e experimental os fatores que influenciam processos de purificação de materiais baseados na transformação líquido/sólido. Inicialmente, realizou-se uma revisão da teoria de redistribuição de soluto que ocorre durante a solidificação, e fêz-se uma análise crítica de modelos e técnicas relacionados com os processos de solidificação unidirecional e fusão zonal. Em seguida, foram desenvolvidos dispositivos experimentais que permitem a análise direta da transformação líquido/sólido, através do processamento de amostras de compostos orgânicos. Estes compostos dependendo de suas características físicas intrínsecas, têm comportamento análogo a metais ou semicondutores, e podem ser utilizados na simulação de processos de purificação destes materiais, no que diz respeito à análise de fatores individuais de influência. Os resultados experimentais obtidos com compostos orgânicos foram comparados com previsões teóricas fornecidas por modelos analíticos e numéricos. A análise conjunta de todas as variáveis de influência, permitiu dimensionar um modelo otimizado do processo de purificação de materiais por fusão zonal. Finalmente, a análise realizada com compostos orgânicos, forneceu informações sobre parâmetros fundamentais de influência sobre a purificação baseada na transformação líquido/sólido, o que permitiu o desenvolvimento de um equipamento de solidificação unidirecional horizontal para metais e ligas de baixo e médio ponto de fusão. O desempenho e operacionalidade do equipamento foi testado através do crescimento de ligas de composição eutética.

## ABSTRACT

The main purpose of this work is to analyse theoretically and experimentally, parameters which affect the purification processes based on the liquid-solid transformation. Firstly, a theoretical review was made concerning the solute redistribution during solidification as well as a critical analysis of models and techniques related with the normal freezing and zone melting processes. Experimental devices were developed, which permit direct analysis of the solid-liquid transformation by processing organic compound samples. Depending on their intrinsic physical characteristics, these compounds have an analogous behaviour to metals or semiconductors, and can be used in the simulation of purification processes. The experimental results obtained with organic compounds were compared with theoretical predictions furnished by analytical and numerical models. The analysis of influence factors has permitted to elaborate an optimized model of the purification process. Finally, the analysis with organic compounds, has furnished informations about the fundamentals parameters affecting the purification based on liquid-solid transformation. This has permitted the development of an horizontal unidirectional solidification equipment for low and medium melting point metals and alloys. The performance of this equipment has been checked by the controlled growth of an eutectic alloy.

# Í N D I C E

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Considerações Gerais .....	11
I.2 - Objetivos deste Trabalho .....	12

## CAPÍTULO II - ASPECTOS TEÓRICOS DE PROCESSOS COM TRANSFORMAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO E SUA APLICAÇÃO NO MÉTODO DE PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL

II.1 - Considerações sobre o Processo de Solidificação .....	14
II.2 - Coeficiente de Distribuição de Solute no Equilíbrio .....	14
II.3 - Redistribuição de Solute durante o Processo de Solidificação Normal .....	16
II.3.1 - Processo de Solidificação em Condições de Equilíbrio .....	20
II.3.2 - Processo de Solidificação em Condições de Não Equilíbrio .....	22
II.3.2.a - Redistribuição de Solute por Mistura Completa no Líquido, sem Difusão de Retorno no Sólido. ....	24
II.3.2.b - Redistribuição de Solute por Mistura Completa no Líquido, com Difusão de Retorno no Sólido .....	28
II.3.2.c - Redistribuição de Solute Apenas por Difusão no Líquido .....	30
II.3.2.d - Redistribuição de Solute por Mistura Parcial no Líquido .....	41

II.4 - Camada Limite de Difusão .....	44
II.5 - Processo de Purificação por Fusão Zonal ..	47
II.5.1 - Considerações sobre o Processo de Fusão Zonal .....	47
II.5.2 - Análise Teórica do Processo de Fusão Zonal Após a Passagem de Apenas uma Zona Fundida .....	50
II.5.3 - Análise Teórica do Processo de Fusão Zonal Após a Passagem de N Zonas Fundidas ..	55
II.5.4 - Distribuição Limite .....	72
II.5.5 - Processo de Fusão Zonal com Coeficiente de Distribuição de Solute Variável .....	75
II.6 - Estabilidade da Interface Sólido-líquido e Sua Relação com o Superesfriamento Constitucional .....	79
II.6.1 - Aplicação da Teoria de Estabilidade da Interface Sólido-Líquido na Determinação de Parâmetros de Solidificação .....	90
II.7 - Considerações Sobre a Simulação da Solidificação por Meio de Compostos Análogos a Metais ou a Semicondutores .....	91
II.7.1 - Analogia do Sistema Real com o Sistema Análogo Durante o Processo de Solidificação .....	93

### CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Seleção de um Material Análogo à Materiais Semicondutores .....	104
III.2 - Dispositivos Desenvolvidos para a Simulação com Materiais Análogos .....	104

III.2.1 - Forno de Solidificação Unidirecional Horizontal .....	106
III.2.2 - Dispositivo de Observação Microscópica da Solidificação .....	111
III.2.3 - Dispositivo de Controle de Temperaturas	111
III.3 - Caracterização do Material Análogo Processado. ....	111
III.4 - Forno de Solidificação Unidirecional Horizontal para Metais de Médio e Baixo Ponto de Fusão .....	118
III.4.1 - Sistema de Aquecimento e Refrigeração .	123
III.4.2 - Sistema de Deslocamento .....	123

#### CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - Determinação das Características Físicas do Composto Orgânico Análogo .....	128
IV.1.1 - Coeficiente de Distribuição de Solute ..	128
IV.1.2 - Coeficiente de Difusão do Solute .....	128
IV.2 - Simulação Através de Compostos Orgânicos Análogos .....	133
IV.2.1 - Influência da Convecção Forçada na Redistribuição de Solute no Processo de Solidificação Normal .....	133
IV.2.2 - Influência da Velocidade do Processo de Solidificação Normal na Redistribuição de Solute .....	135
IV.2.3 - Influência do Gradiente Térmico na Redistribuição de Solute no Processo de Solidificação Normal .....	135
IV.2.4 - Influência da Convecção Forçada na Redistribuição de Solute no Processo de Fusão Zonal .....	137

IV.2.5 - Influência da Velocidade do Processo de Fusão Zonal na Redistribuição de Solute ..	137
IV.2.6 - Influência do Gradiente Térmico na Redistribuição de Solute no Processo de Fusão Zonal .....	140
IV.2.7 - Influência do Tamanho da Zona Líquida na Redistribuição de Solute para N Passadas de Fusão Zonal .....	140
IV.3 - Processo de Fusão Zonal Otimizado .....	147
IV.4 - Solidificação Unidirecional de Metais e Ligas de Médio e Baixo Ponto de Fusão .....	147
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	158
BIBLIOGRAFIA .....	160
APÊNDICE 1 - SIMBOLOGIA .....	165
APÊNDICE 2 - DADOS EXPERIMENTAIS .....	167
APÊNDICE 3 - MÉTODO NUMÉRICO USADO NA DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO PARA N PASSADAS.	193

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 - Considerações Gerais

Atualmente, a produção de manufaturados, as atividades comerciais, as telecomunicações, além de um grande número de atividades corriqueiras dependem de equipamentos eletrônicos, em cuja fabricação são utilizados dispositivos semicondutores, circuitos integrados e componentes eletrônicos em geral: O insumo básico destes elementos é constituído pelos materiais de grau eletrônico (MGE) que compreendem espécies de materiais tais como metais, semicondutores, materiais dielétricos, polímeros, gases ultrapuros entre outros. Estes materiais caracterizam-se por apresentarem alto grau de pureza química, níveis controlados de dopantes e processos de obtenção de elevada precisão operacional, cuja eficiência é determinante no desempenho e durabilidade do produto final.

Dentre os vários métodos de purificação e preparação de materiais de grau eletrônico, destaca-se a técnica da solidificação fracionada, aplicada principalmente a metais e semicondutores. Numa primeira etapa da utilização desta técnica, pode-se usar um processo que se conhece por solidificação normal, onde uma barra ou amostra do material em questão é totalmente fundida, para então sofrer solidificação controlada a partir de uma de suas extremidades. O resultado desta seqüência operacional consiste na alteração composicional ao longo da amostra, permitindo a obtenção de níveis de impureza bastante mais baixos em determinada posição da amostra. Como a repetição deste processo não implicaria em alteração no perfil das impurezas pode-se passar a uma segunda etapa de purificação, onde a parte mais pura da amostra obtida na solidificação normal, seria submetida ao processo conhecido como fusão zonal. Este processo foi descrito inicialmente por PFANN<sup>(1)</sup> no início da década de 50, e dado o nível de eficiência de purificação que permite obter, teve influência decisiva no desenvolvimento da indústria eletrônica, já que permite a obtenção de monocristais puros e a dopagem de semicondutores, que são fundamentais na fabricação de componentes eletrônicos.

O processo de fusão zonal consiste essencialmente da passagem de uma ou mais zonas fundidas ao longo de uma barra sólida

da, através do deslocamento lento e controlado. Este procedimento faz com que as impurezas sejam redistribuídas, ficando predominantemente alojadas nas extremidades da barra ao final de uma passagem das zonas fundidas pela amostra. Repetições do procedimento conduzem a uma eliminação gradativa das impurezas da amostra, concentrando-as nas extremidade, cuja eliminação permite a obtenção da porção da barra de material purificado. Este processo, assim como a solidificação normal, são influenciados sensivelmente por importantes fatores operacionais tais como a velocidade de processamento, gradiente térmico à frente da interface sólido-líquido, convecção térmica no líquido imposta artificialmente e tamanho da zona líquida no caso da fusão zonal. Uma forma bastante conveniente e de fácil manipulação em laboratório, e que permite analisar individualmente ou conjuntamente os fatores de influência mencionados, consiste em utilizar a analogia existente entre compostos orgânicos e metais ou semicondutores sob o ponto de vista do crescimento a partir do estado líquido. A utilização destes compostos análogos, e de dispositivos experimentais que permitam a realização tanto do processo de solidificação normal quanto da fusão zonal, possibilitam simular condições operacionais a que devem ser submetidos metais ou semicondutores, fornecendo conseqüentemente importantes subsídios ao planejamento operacional destes processos.

## I.2 - Objetivos deste Trabalho

Em função da abordagem efetuada anteriormente, dimensionou-se os seguintes objetivos para este trabalho.

- I.2.1 - Revisão e análise crítica da teoria envolvida em processos de transformação líquido-sólido associados a purificação de materiais.
- I.2.2 - Construção de um conjunto experimental que permita o desenvolvimento dos processos de solidificação normal e fusão zonal de compostos orgânicos.
- I.2.3 - Simulação de condições operacionais de processos de solidificação normal e fusão zonal encontradas em metais e semicondutores, utilizando compostos orgânicos análogos.



- I.2.4 - Análise individual de fatores que influenciam a redistribuição de soluto em processos de solidificação normal e fusão zonal, tais como velocidade do processo, gradiente térmico na interface de solidificação, convecção no meio líquido, tamanho de zona fundida, etc.
- I.2.5 - Elaboração de um modelo ótimo de operação do processo de fusão zonal através da análise conjunta de todos os fatores de influência.
- I.2.6 - Desenvolvimento de um equipamento de solidificação normal para metais e ligas de médio e baixo ponto de fusão.
- I.2.7 - Análise do comportamento operacional do equipamento desenvolvido através da caracterização da estrutura de eutéticos solidificados unidirecionalmente.

## CAPÍTULO II

### ASPECTOS TEÓRICOS DE PROCESSOS COM TRANSFORMAÇÃO LÍQUIDO - SÓLIDO E SUA APLICAÇÃO NO MÉTODO DE PURIFICAÇÃO POR FUSÃO ZONAL

#### II.1 - Considerações sobre o Processo de Solidificação

A redistribuição dos componentes de uma solução durante uma mudança de fases do sistema é há muito conhecida<sup>(2)</sup>. Um clássico exemplo deste fenômeno é uma solução de água e sal inserida em um recipiente mantido a baixas temperaturas<sup>(3)</sup>. Com a consequente solidificação da solução, nota-se a formação de cristais puros de água nas camadas externas do volume, crescendo em direção ao centro, enquanto que o sal dissolvido é progressivamente concentrado na fase líquida remanescente, como esquematizado na figura II.1.

O deslocamento do sal e o crescimento dos cristais permitem visualizar o fenômeno conhecido como redistribuição de soluto durante a transformação sólido-líquido. Esta segregação de soluto durante a solidificação é aqui analisada com o processo de transformação líquido-sólido sendo realizado unidimensionalmente e a velocidade constante, conhecido como solidificação normal. A partir dos princípios básicos elaborados nesta análise desenvolve-se então a teoria de fusão zonal<sup>(1)</sup>, através da qual aplica-se a técnica de rejeição de soluto na purificação de materiais, na homogeneização da distribuição de soluto, no crescimento de cristais e na fabricação de junções semicondutoras.

A alteração composicional do material após o processo de solidificação, dependerá de alguns parâmetros básicos que regem o fenômeno, dentre os quais, o mais significativo consiste em uma constante característica da solução e denominada de coeficiente de distribuição de soluto.

#### II.2 - Coeficiente de Distribuição de Soluto no Equilíbrio<sup>(1,3,4)</sup>

Nos diagramas de fases, assentam-se os princípios teóricos da solidificação. Estes diagramas determinam o comportamento e as condições em que processam as transformações de fases,

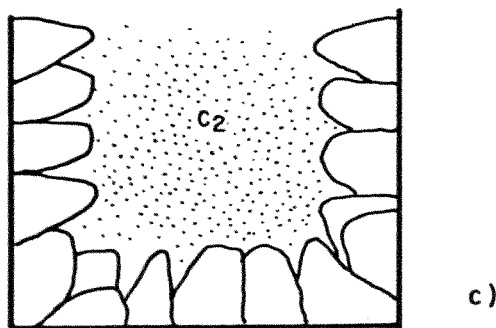
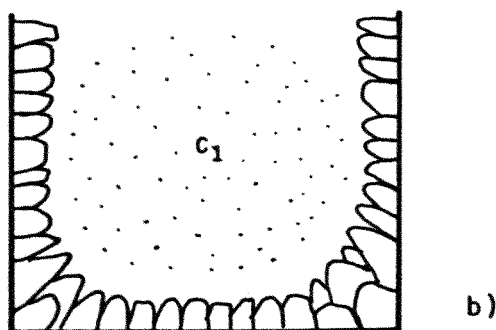
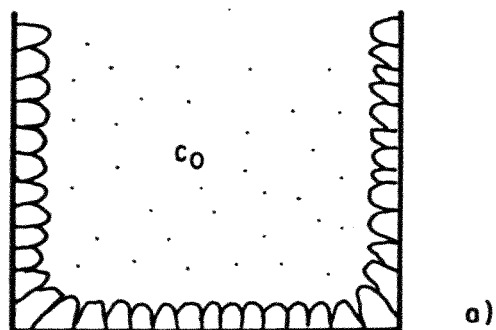


Figura II.1 - Fenômeno de redistribuição de soluto ilustrado por uma solidificação de uma solução de água e sal<sup>(3)</sup>. A composição do líquido  $C_0$  no caso A é menor que  $C_1$  no caso B que é menor que  $C_2$  no C.

quando existe um equilíbrio entre o soluto e o solvente. Existem dois tipos básicos de diagramas<sup>(3)</sup>, aqueles que apresentam misturas eutéticas conforme a figura II.2.b e aqueles que mostram uma solução sólida conforme as figuras II.2.a e II.2.c. A figura II.2.d apresenta um modelo de diagrama de fases que é composição destes dois tipos mencionados.

A redistribuição de soluto durante a solidificação baseia-se na análise destes diagramas. Tomando-se os dois modelos da figura II.3, um com a linha liquidus decrescendo com o aumento da concentração de soluto e o outro tendo a mesma linha crescendo para a mesma situação. Considerando o primeiro caso, e supondo que uma porção de uma solução na fase líquida com composição  $C_L$ , tem sua temperatura decrescida vagarosamente até a temperatura  $T^*$ , a solidificação desta solução tem início nesta temperatura, conforme mostra a figura II.4.

Nestas condições, quando o primeiro sólido é formado, este surge com uma composição que difere da inicial e é igual a  $C_S$ . Analisando este fenômeno, define-se como coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio ( $k_0$ ), a razão entre a concentração na fase sólida e a concentração na fase líquida, quando estas duas fases coexistem para uma dada temperatura ou seja,

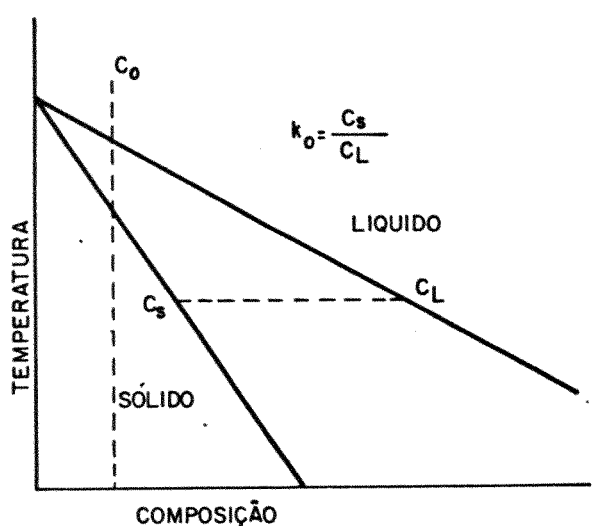
$$k_0 = C_S / C_L \quad (II.1)$$

Como visto na figura II.3, tem-se para o caso (a), o soluto diminuindo o ponto de fusão do solvente, onde ter-se-a coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio menor que a unidade ( $k_0 < 1$ ) ou no caso (b) onde o soluto aumenta o ponto de fusão do solvente e conseqüentemente o coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio será maior que a unidade ( $k_0 > 1$ ). Resumindo, o coeficiente  $k_0$  será menor que um ( $k_0 < 1$ ) quando a solubilidade do soluto no solvente for maior no estado líquido que no estado sólido.

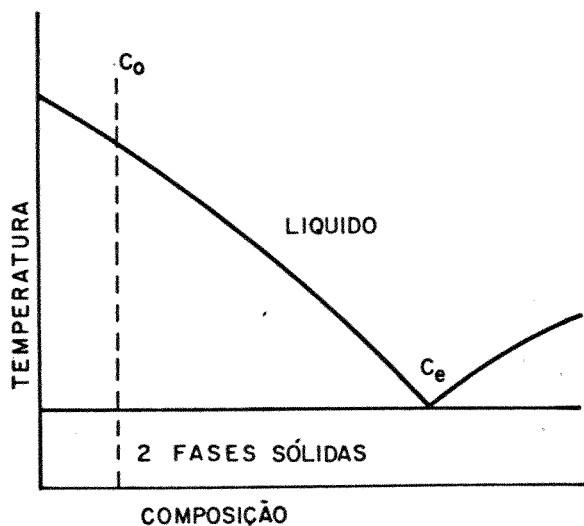
Na tabela II.1, são apresentados valores de  $k_0$  para diversos sistemas.

### II.3 - Redistribuição de Solute durante o Processo de Solidificação Normal (1,3,4,5)

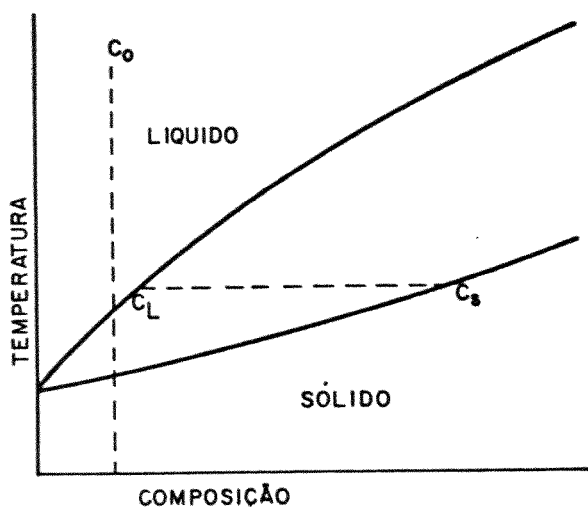
Considerando uma barra de material sólido constituído



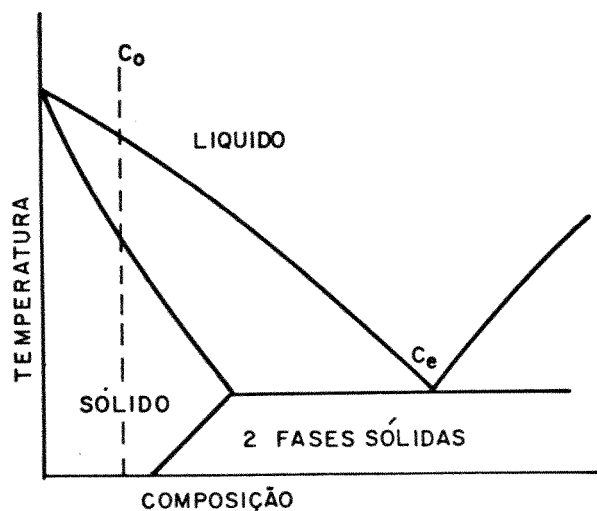
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura II.2 - Modelos de diagramas de fases.

- a) Solução sólida com  $k_0$  constante.
- b) Sistema eutético simples.
- c) Solução sólida com  $k_0$  variável.
- d) Solução sólida parcial com composto eutético.

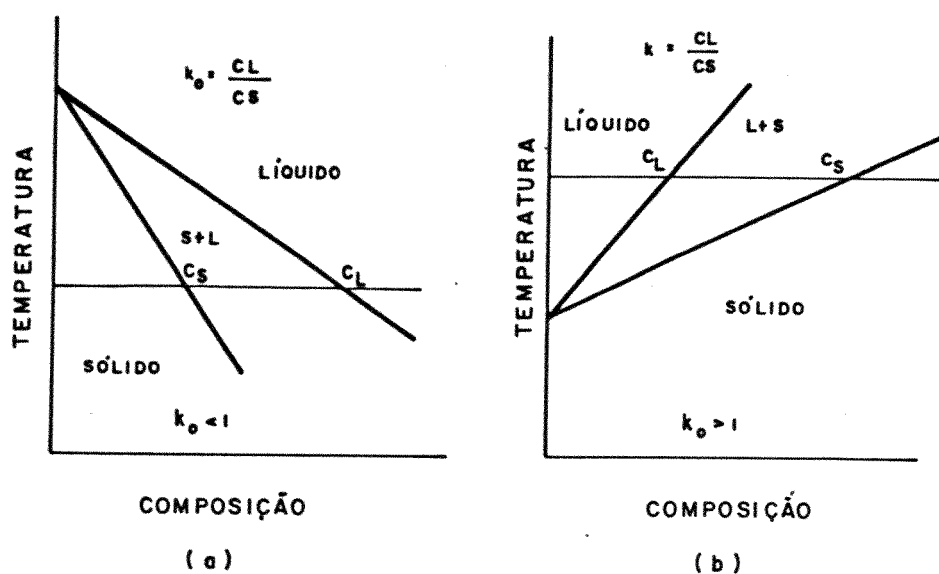


Figura II.3 - Modelo de diagramas com diferentes inclinações da linha líquidus. a)  $k_0 < 1$ , b)  $k_0 > 1$ .

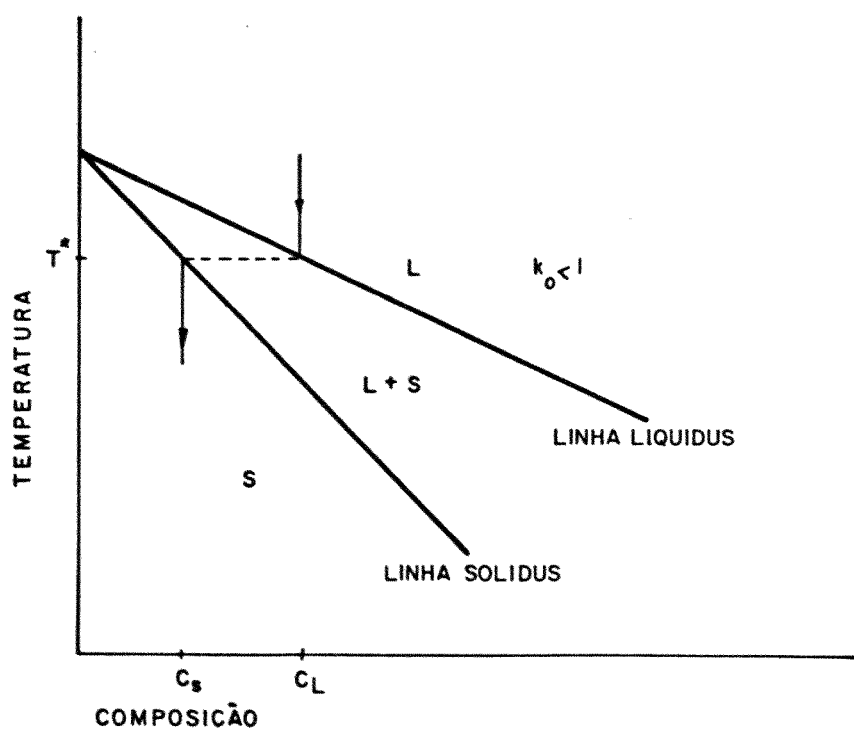


Figura II.4 - Variação composicional após o resfriamento controlado de um material fundido.

SOLUTO	SOLVENTES			
	Al	Si	Ge	GaAs
Li	-	0,01	0,02	-
Be	0,1	-	-	-
B	-	0,8	17	-
Mg	0,5	0,0000032	0,00001	0,1
Al	1	0,002	0,073	3
Si	0,14	1	5,5	0,1
P	-	0,35	0,08	2
S	-	0,00001	0,0000011	0,3
Ti	1,4	0,000002	-	-
V	3,7	0,000004	0,0000003	-
Cr	1,4	0,000011	-	-
Mn	0,8	0,00001	0,000001	0,0004
Fe	0,03	0,000008	0,00003	0,003
Co	0,02	0,000008	0,000001	0,02
Ni	0,009	0,000032	0,000003	0,02
Cu	0,17	0,0004	0,000015	0,002
Zn	0,4	0,00001	0,0004	1,9
Ga	< 1	0,008	0,087	-
Ge	0,13	0,33	1	0,01
As	-	0,3	0,02	0,02
Se	-	-	0,000001	0,1
Zr	2,5	0,000000017	-	-
Nb	1,57	-	0,000005	-
Mo	2,3	0,000000045	-	-
Pd	< 1	-	0,0000001	-
Ag	0,07	0,00000001	0,0000004	0,1
Cd	-	0,00000001	0,00001	0,02
In	-	0,0004	0,001	-
Sn	< 1	0,016	0,02	0,003
Sb	0,09	0,023	0,003	-
Te	< 1	0,000004	0,000001	0,05
W	17,8	0,0000016	-	-
Ta	< 1,6	0,0000001	0,000003	-
Pt	< 1	-	0,000005	-
Au	< 1	0,000025	0,000013	-
Hg	< 1	-	-	-
Tl	-	-	0,00004	-
Pb	0,13	0,0001	0,00017	0,02
Bi	0,45	0,0007	0,00045	-
V	-	0,000004	0,0000003	-
N	-	0,0000001	-	-
O	-	0,5	-	-
C	-	0,07	-	-

Tabela II.1 - Coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio ( $k_0$ )<sup>(6)</sup> para diversos sistemas.

por uma liga binária de composição  $C_0$ , fundindo-se e solidificando-se posteriormente de forma unidimensional, a partir de uma de suas extremidades, como o exemplificado na figura II.5. Após a total solidificação desta barra, ter-se-á uma distribuição de soluto ao longo da mesma, que é diferente da concentração inicial  $C_0$ . Nesta variação composicional notar-se-á um acúmulo de soluto no final da amostra, para o caso em que  $k_0 < 1$ , ou seja durante a solidificação, o sólido rejeita o soluto, conforme ilustrado na figura II.6, de forma que este se concentra no líquido. Para a situação contrária, em que  $k_0 > 1$ , ter-se-á uma maior concentração de soluto no início da barra, mostrando que o sólido ao crescer recebe o soluto do líquido, concentrando-o na forma mostrada na figura II.7.

Como mencionado anteriormente, a redistribuição de soluto está também relacionada com vários parâmetros, como o gradiente térmico na interface sólido-líquido ( $G$ ), a velocidade de deslocamento da interface ( $V$ ), a concentração inicial da amostra ( $C_0$ ), o coeficiente de difusão do soluto na fase sólida ( $D_S$ ) e na fase líquida ( $D_L$ ), o grau de convecção no líquido, etc. Considerando estes parâmetros, pode-se observar duas situações em que o processo de solidificação normal pode ocorrer.

### II.3.1 - Processo de Solidificação em Condições de Equilíbrio (5)

Considera-se que um processo de solidificação desenvolve-se em condições de equilíbrio quando a velocidade de crescimento do sólido é suficientemente pequena, a tal ponto que ocorre a total difusão de soluto nas fases presentes no sistema em solidificação. Supondo a situação em que uma amostra de uma liga de composição  $C_0$ , com diagrama de fases semelhante aquele da figura II.3.a, é fundida e então solidificada unidirecionalmente. O sólido formado terá concentração igual a  $C_S$ , sendo que  $C_S = k_0 C_L$ , onde  $C_L$  é a concentração de soluto no líquido remanescente.

Deste modo, nota-se que o primeiro sólido a ser formado terá composição levemente inferior aos sólidos crescidos subsequentemente e o líquido terá sua composição progressivamente aumentada. Como o processo é desenvolvido lentamente, os gradientes de concentração existentes nas duas fases, serão gradativamente anulados pela difusão atômica no sólido e no líquido, ou seja, no final do processo, todo soluto estará uniformemente distribuído ao longo da amostra, como é apresentado na sequência do proces



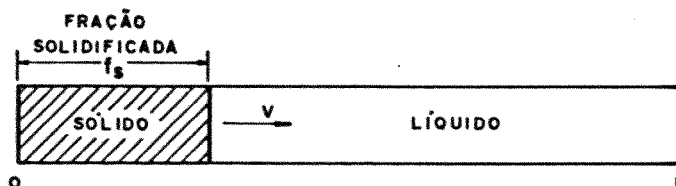


Figura II.5 - Diagrama esquemático de um processo de solidificação normal<sup>(1)</sup>.

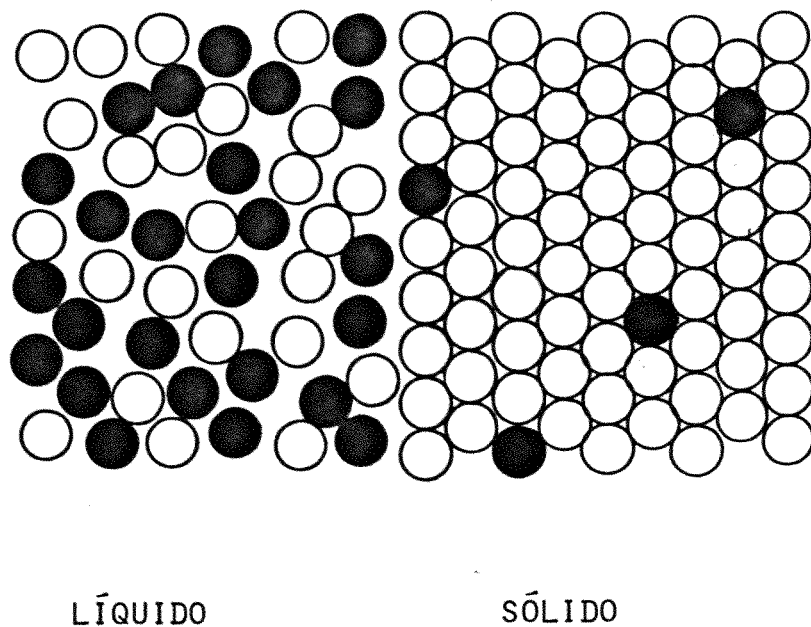


Figura II.6 - Processo de rejeição de soluto pela fase sólida, em uma solidificação envolvendo  $k_0 < 1$ .<sup>(7)</sup>

so, mostrada pela figura II.8.

Para uma determinada temperatura de equilíbrio da interface sólido-líquido e através da regra da alavanca, pode-se escrever :

$$C_S f_S + C_L f_L = C_O \quad (\text{II.2})$$

onde  $f_S$  é a fração de sólido e  $f_L$  a fração de líquido. Através desta expressão é possível obter a concentração do soluto no sólido ( $C_S$ ) após a solidificação de uma fração  $f_S$  de líquido, então

$$C_L = \frac{C_S}{k_0} \quad (\text{II.3})$$

$$C_S f_S + \frac{C_S}{k_0} f_L = C_O \quad (\text{II.4})$$

$$f_L = 1 - f_S \quad (\text{II.5})$$

logo:

$$C_S = \frac{k_0 C_O}{1 + f_S (k_0 - 1)} \quad (\text{II.6})$$

Observa-se da expressão II.6 que  $C_S$  será igual a  $k_0 C_O$  quando  $f_S = 0$  e  $C_S$  igual a  $C_O$  quando  $f_S = 1$ , o que permite concluir que não se formarão gradientes de concentração de soluto no final da solidificação.

### II.3.2 - Processo de Solidificação em Condições de Não Equilíbrio (5,7)

O processo de solidificação desenvolve-se em condições

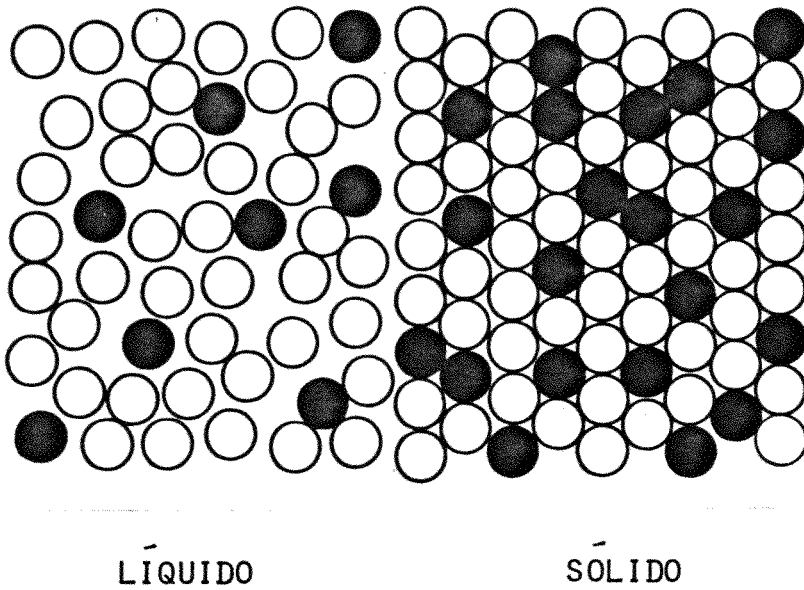


Figura II.7 - Processo de rejeição de soluto pela fase líquida, em uma solidificação envolvendo  $k_0 > 1$ .

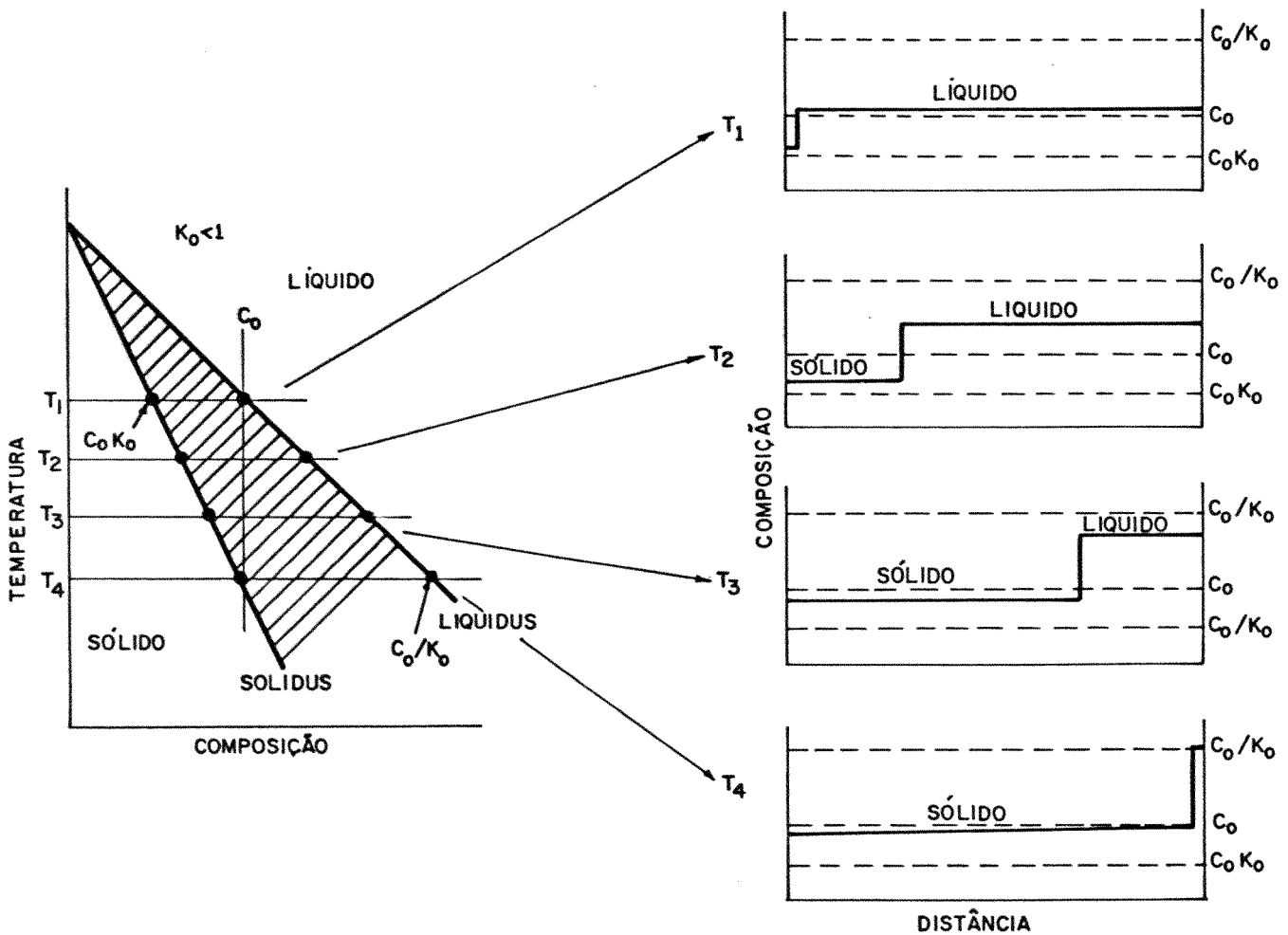


Figura II.8 - Sequência de redistribuição de soluto<sup>(5)</sup>, durante um processo de solidificação em condições de equilíbrio.

de não equilíbrio quando a taxa de resfriamento durante a solidificação é tal que não permite difusão completa do soluto na fração sólida. Com o objetivo de analisar o processo de solidificação fora do equilíbrio de forma quantitativa, é necessário considerar um sistema em solidificação normal sob as seguintes condições:

a) Redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido. (5,7)

b) Redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, com difusão de retorno no sólido. (8)

c) Redistribuição de soluto apenas por difusão no líquido. (5,7,9)

d) Redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido. (5,7,9)

II.3.2.a) Redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido (5,7)

A mistura completa da fase líquida e a consequente homogeneização do soluto nesta fase é obtida através de convecção forçada resultante dos mais variados tipos de agitação, como a mecânica, magnética, etc. Neste caso a difusão atômica no sólido é considerada suficientemente pequena o bastante para não causar modificações sensíveis no resultado final. Fazendo-se uma análise destas condições através do perfil de distribuição de soluto durante a solidificação normal apresentado na figura II.9 é possível quantificar o processo. Tomando-se um incremento  $df_s$  da fração solidificada, próximo da interface, a realização de um balanço de massas impõe que a variação de soluto antes e após a solidificação de  $df_s$  é igual a variação de soluto no líquido remanescente, ou seja:

$$(C_L df_s - C_S df_s) = (1 - f_s) dC_L \quad (II.7)$$

$$(C_L - C_S) df_s = (1 - f_s) dC_L \quad (II.8)$$

$$\frac{df_s}{(1 - f_s)} = \frac{dC_L}{(C_L - C_S)} \quad (II.9)$$

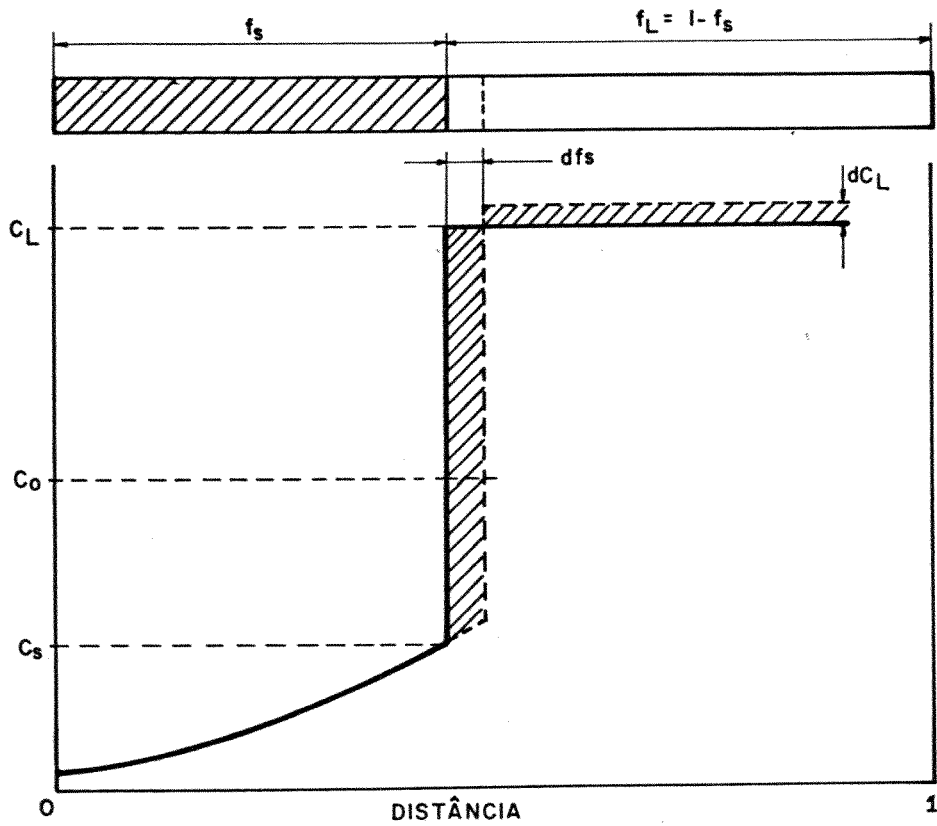


Figura II.9 - Perfil de concentração de soluto durante o processo de solidificação normal com mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido.

Substituindo II.1 em II.9, e integrando nos limites do processo, obtêm-se:

$$\int_0^{f_s} \frac{df_s}{1 - f_s} = \int_{C_o}^{C_L} \frac{dC_L}{(1 - k_o)C_L} \quad (\text{II.10})$$

que resulta em:

$$\ln (1 - f_s) = \frac{1}{1 - k_o} \ln \frac{C_L}{C_o} \quad (\text{II.11})$$

$$\ln (1 - f_s) = \ln \left( \frac{C_L}{C_o} \right)^{1/1-k_o} \quad (\text{II.12})$$

Assim

$$C_L = C_o (1 - f_s)^{k_o - 1} \quad (\text{II.13})$$

ou

$$C_s = k_o C_o (1 - f_s)^{k_o - 1} \quad (\text{II.14})$$

Esta expressão fornece a concentração de soluto no sólido após uma determinada fração de líquido ser solidificada e é conhecida como a equação de Scheill.

Na figura II.10 podem ser observadas diversas curvas de redistribuição de soluto sob condições de mistura total, sem difusão de retorno no sólido, para vários valores de  $k_o$  no processo de solidificação normal.

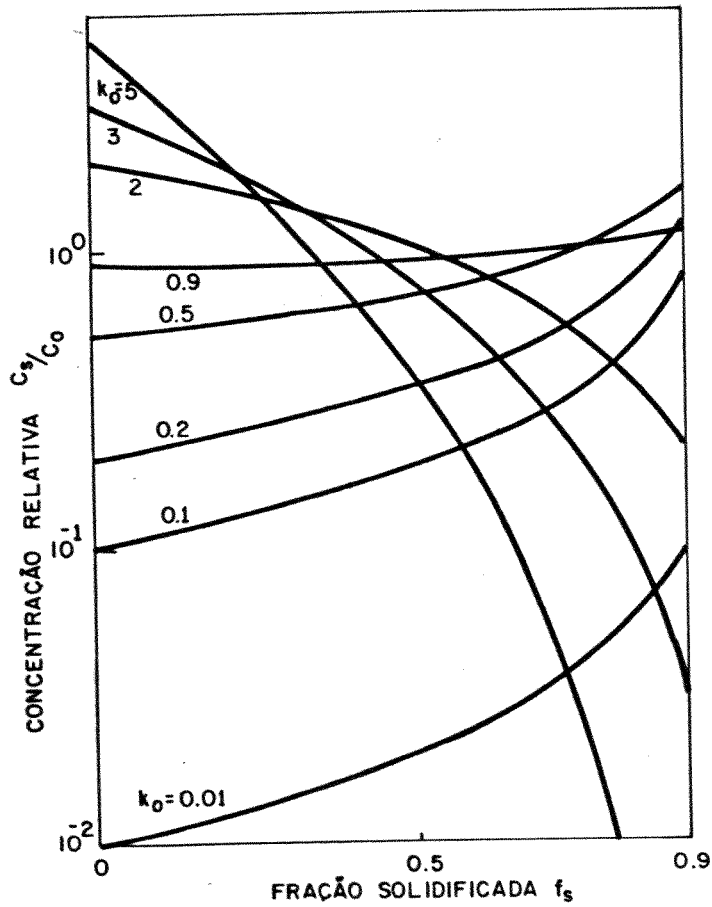


Figura II.10 - Curvas de redistribuição de soluto no processo de solidificação normal, com mistura total na fase líquida, sem difusão de retorno no sólido<sup>(1)</sup>.

Substituindo II.1 em II.9, e integrando nos limites do processo, obtêm-se:

$$\int_0^{f_s} \frac{df_s}{1 - f_s} = \int_{C_o}^{C_L} \frac{dC_L}{(1 - k_o)C_L} \quad (\text{II.10})$$

que resulta em:

$$\ln (1 - f_s) = \frac{1}{1 - k_o} \ln \frac{C_L}{C_o} \quad (\text{II.11})$$

$$\ln (1 - f_s) = \ln \left( \frac{C_L}{C_o} \right)^{1/1-k_o} \quad (\text{II.12})$$

Assim

$$C_L = C_o (1 - f_s)^{k_o - 1} \quad (\text{II.13})$$

ou

$$C_s = k_o C_o (1 - f_s)^{k_o - 1} \quad (\text{II.14})$$

Esta expressão fornece a concentração de soluto no sólido após uma determinada fração de líquido ser solidificada e é conhecida como a equação de Scheill.

Na figura II.10 podem ser observadas diversas curvas de redistribuição de soluto sob condições de mistura total, sem difusão de retorno no sólido, para vários valores de  $k_o$  no processo de solidificação normal.



II.3.2.b) Redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, com difusão de retorno no sólido (7)

A difusão de retorno no sólido é quase sempre colocada em um plano não significativo nos estudos de redistribuição de soluto durante processos de solidificação. Isto leva a uma boa concordância para o caso de sistemas metálicos, cuja estrutura cristalina é compacta. Entretanto, para o caso dos semicondutores especialmente o silício, isto não é verdadeiro. Esta difusão de retorno torna-se bastante importante ao considerar o caso de difusão atômica intersticial. Através da figura II.11, pode-se escrever o seguinte balanço de massas para esta situação:

$$C_L df_s - C_s df_s = (1 - f_s) dC_L + \frac{1}{2} \frac{\delta_s}{L} dC_s \quad (\text{II.15})$$

O levantamento de perfis experimentais de concentração permitem escrever que :

$$\delta_s = 2 \frac{D_s}{V} \quad (\text{II.16})$$

onde  $\delta_s$  é a espessura da camada limite e  $D_s$  é a difusividade no sólido.

Como na interface sólido-líquido  $C_L = C_s / k_o$  então,

$$dC_L = \frac{dC_s}{k_o} \quad (\text{II.17})$$

Assim II.15 é escrita da seguinte forma

$$\left(\frac{C_s}{k_o} - C_s\right) df_s = (1 - f_s) \frac{dC_s}{k_o} + \frac{1}{2} 2 \frac{D_s}{V \cdot L} \cdot dC_s \quad (\text{II.18})$$

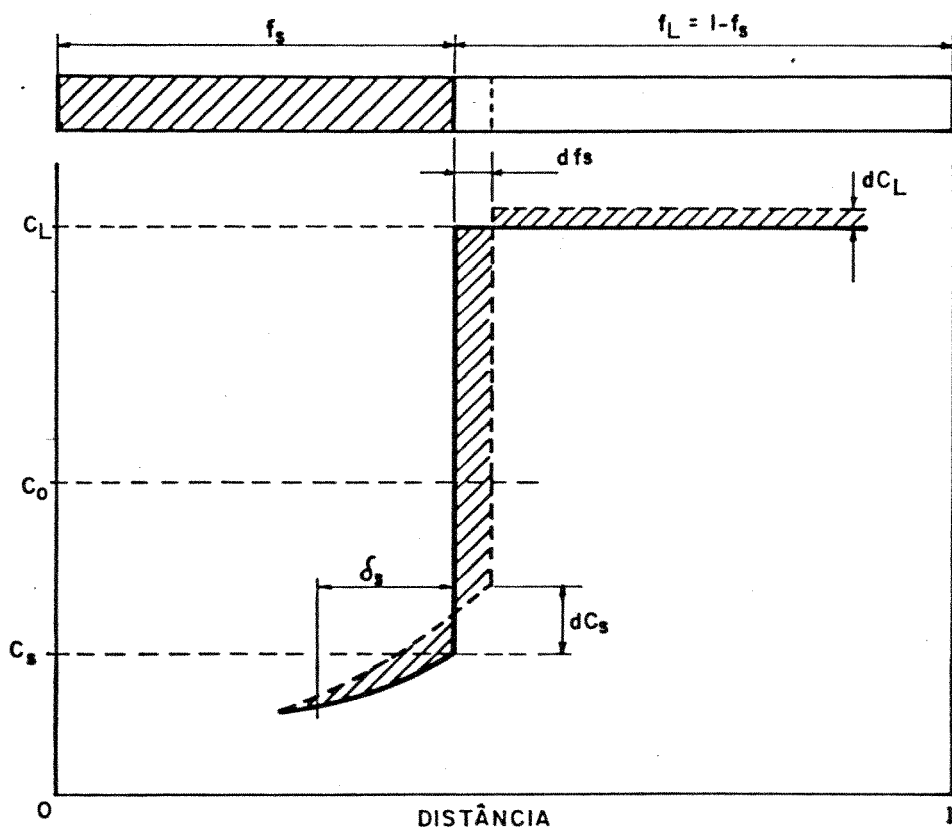


Figura II.11 - Perfil de concentração de soluto durante o processo de solidificação normal com mistura total na fase líquida, com difusão de retorno no sólido.

fazendo  $\beta = \frac{D_s}{V \cdot L}$  e rearranjando, obtêm-se:

$$\left( \frac{1 - k_0}{k_0} \right) C_s df_s = \left( \frac{1 - f_s}{k_0} + \beta \right) dC_s \quad (\text{II.19})$$

$$\left( \frac{dC_s}{C_s} \right) = \frac{1 - k_0}{(1 - f_s) + \beta k_0} \cdot df_s \quad (\text{II.20})$$

integrando dentro dos limites do sistema

$$\int_{k_0 C_0}^{C_s} \frac{dC_s}{C_s} = (1 - k_0) \int_0^{f_s} \frac{df_s}{(1 - f_s) + \beta k_0} \quad (\text{II.21})$$

logo

$$\ln \frac{C_s}{k_0 C_0} = - (1 - k_0) \left| \frac{\ln (1 - f_s) + \beta k_0}{1 + \beta k_0} \right| \quad (\text{II.22})$$

e finalmente

$$C_s = k_0 C_0 \left( 1 - f_s / (1 + \beta k_0) \right)^{k_0^{-1}} \quad (\text{II.23})$$

Esta expressão é denominada como a equação de Scheill modificada. Na figura II.12, observa-se a influência da difusão de retorno na redistribuição de soluto durante a solidificação, na tabela II.2 são listados alguns valores de  $D_s$  para diversos sistemas.

### II.3.2.c) Redistribuição de soluto apenas por difusão no líquido (5,7,9)

Quando um processo de solidificação unidirecional tem

SOLUTO	SOLVENTE	COEFICIENTE DE DIFUSÃO ( $10^{-4} \times m^2 / s$ )
CARBONO	FERRO cfc	$1 \times 10^{-10,3*}$
CARBONO	FERRO ccc	$1 \times 10^{-7,2*}$
FERRO	FERRO cfc	$1 \times 10^{-19,5*}$
FERRO	FERRO ccc	$1 \times 10^{-16,1}$
NÍQUEL	FERRO cfc	$1 \times 10^{-19*}$
MANGANÊS	FERRO cfc	$1 \times 10^{-19,6*}$
ZINCO	COBRE	$1 \times 10^{-12,2}$
COBRE	ALUMÍNIO	$1 \times 10^{-9,3}$
COBRE	COBRE	$1 \times 10^{-15,1}$
PRATA	PRATA ( cristal )	$1 \times 10^{-12,9}$
PRATA	PRATA ( contorno de grão )	$1 \times 10^{-6,9}$
CARBONO	TITÂNIO hc	$1 \times 10^{-11,5}$
LÍTIO	SILÍCIO	$3 \times 10^{-4}$
ALUMÍNIO	SILÍCIO	$4 \times 10^{-10}$
FÓSFORO	SILÍCIO	$5 \times 10^{-11}$
ENXOFRE	SILÍCIO	$3 \times 10^{-7}$
FERRO	SILÍCIO	$2 \times 10^{-5}$

(\*) FASE METAESTÁVEL

Figura II.2 - Valores do coeficiente de difusão ( $D_S$ ) no sólido à  $500^\circ\text{C}$ , para diversos sistemas<sup>(10)</sup>.

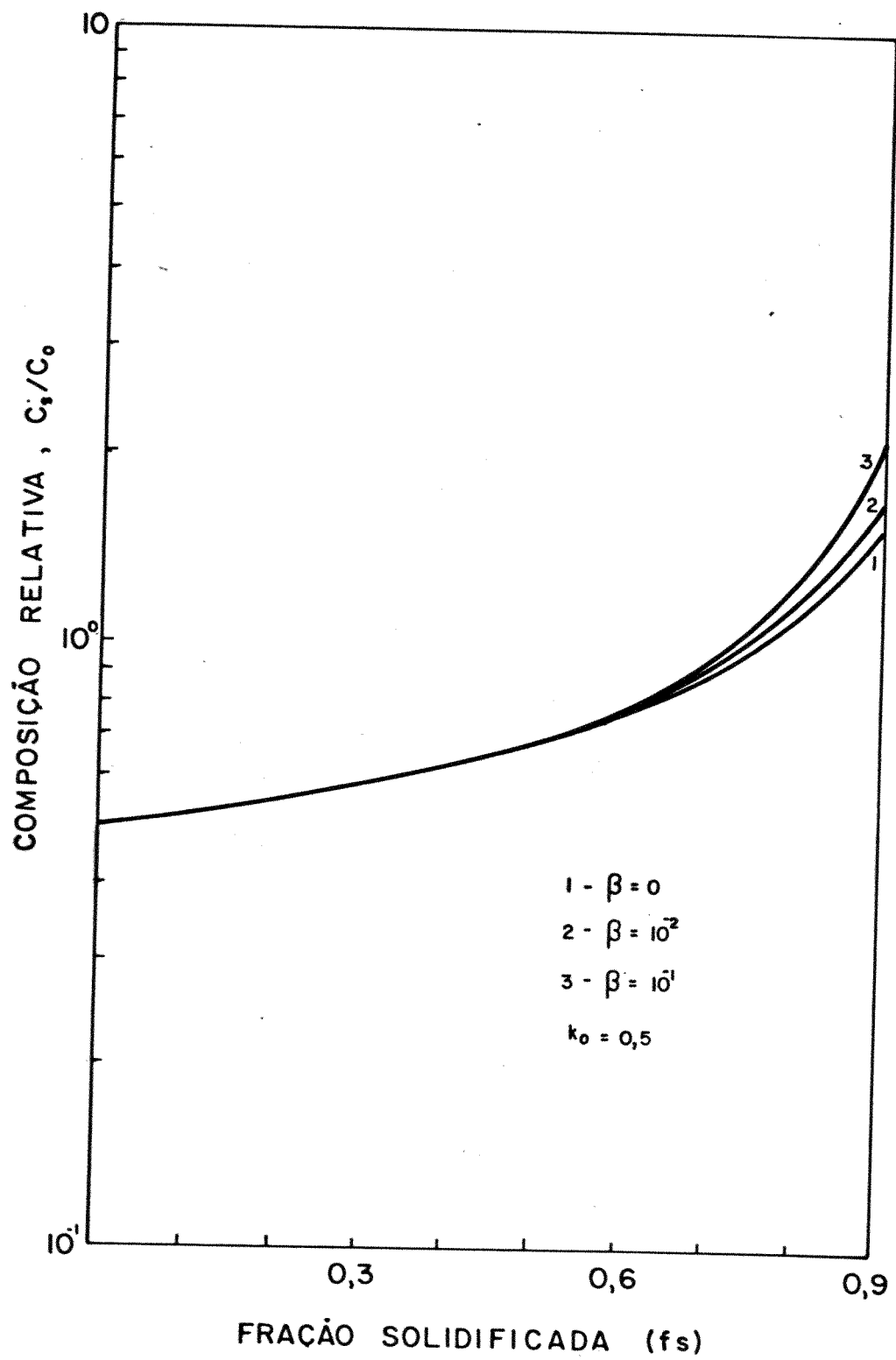


Figura II.12 - Influência da difusão de retorno na redistribuição de soluto durante a solidificação normal.

como mecanismo de transporte de soluto no líquido, somente a difusão atômica, ter-se a uma transferência de massa nesta fase muito limitada, acarretando assim na formação de uma camada enriquecida de soluto, no caso  $k_0 < 1$ , à frente da interface sólido-líquido e com espessura igual  $\delta_L$  conforme a figura II.13.

O processo de enriquecimento desta camada prossegue até o término do transiente inicial, quando a seguir ocorre o regime permanente. Nesta situação a velocidade de rejeição de soluto é justamente igual a velocidade de difusão à partir da interface. Ou seja, não havendo segregação durante a mudança de fase, o líquido ao solidificar mantém constante sua composição.

Através da figura II.14, observa-se que o sólido formado durante o regime permanente terá composição igual à  $(C_0 / k_0) k_0 = C_0$ , sendo que a interface ao se deslocar recebe líquido de composição  $C_0$ . Este estado continua até a formação de um transiente final, onde o líquido recebido pela camada de difusão difere de  $C_0$ .

Para uma análise quantitativa do fenômeno, toma-se um pequeno elemento de volume  $\Delta x'$ , a uma distância  $x'$  à frente da interface conforme a figura II.15. Observa-se que no volume analisado, ao mesmo tempo em que o soluto é aprisionado devido ao movimento da interface, ocorre também um movimento de soluto por difusão resultante de gradientes de concentração. O fluxo de soluto por difusão ( $J$ ) é dado pela primeira lei de Fick:

$$J = D_L \partial C_L / \partial x' \quad (\text{II.24})$$

Considerando que o processo desenvolve sob as seguintes condições:

a) O líquido a frente da interface não varia sua densidade.

b) A secção transversal da amostra é constante e tem área unitária.

O balanço de massas no elemento de volume será,

Fluxo por difusão entrando no volume por unidade de tempo

$$- D_L \left( \partial C_L / \partial x' \right)$$

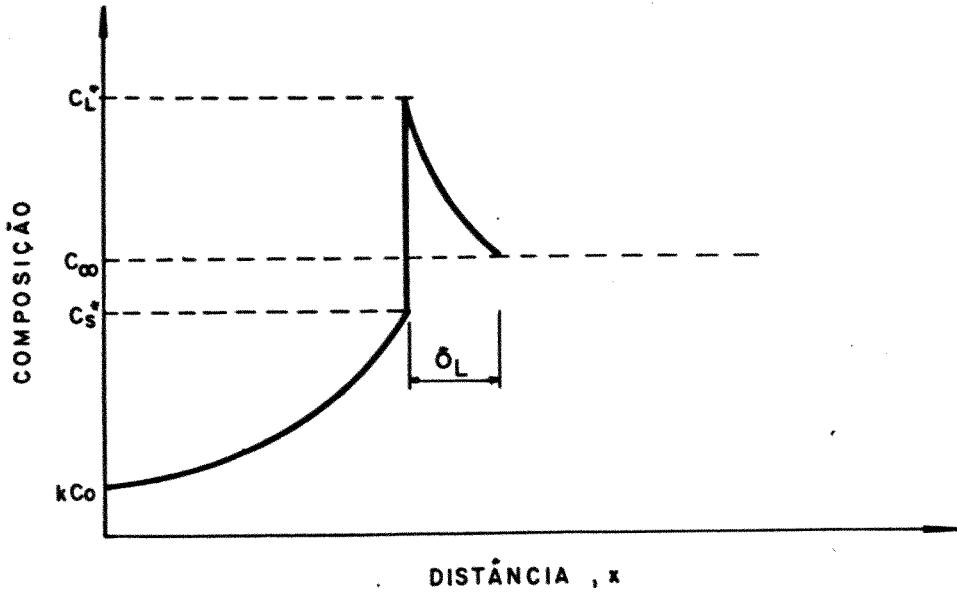


Figura II.13 - Camada limite de difusão decorrente da falta de miscibilidade do soluto no líquido.

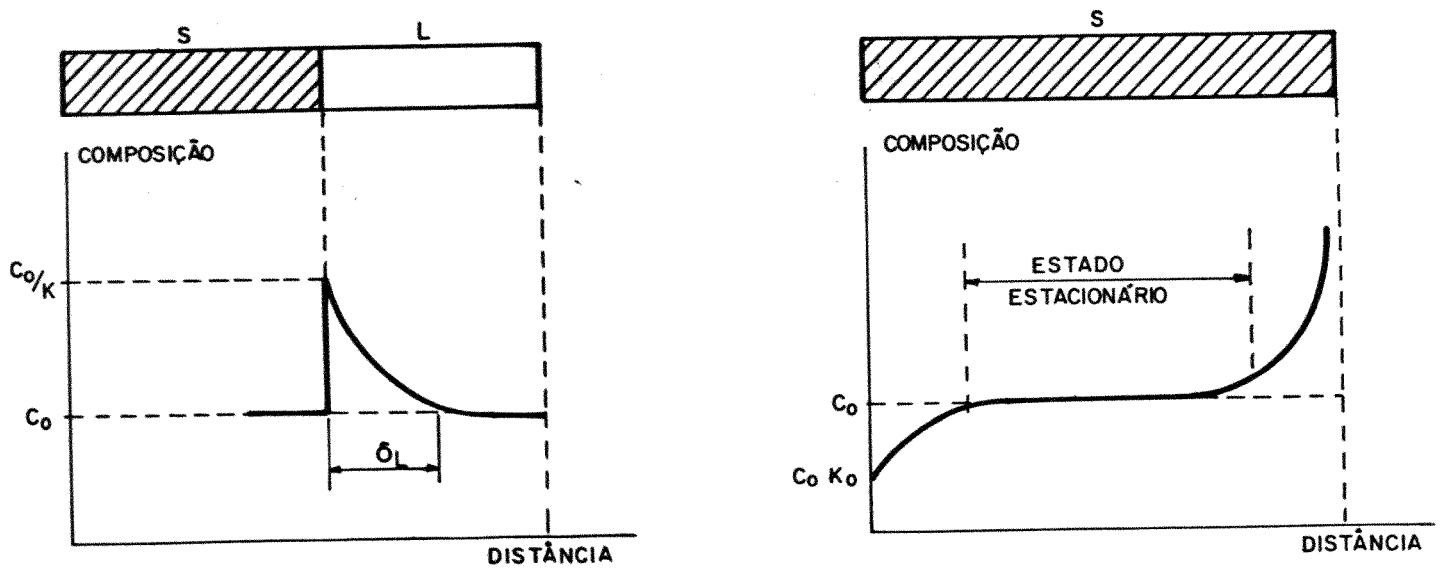


Figura II.14 - a) Redistribuição de soluto no regime estacionário<sup>(11)</sup>

b) Perfil final da distribuição de soluto no processo de solidificação com redistribuição apenas por difusão no líquido<sup>(11)</sup>.

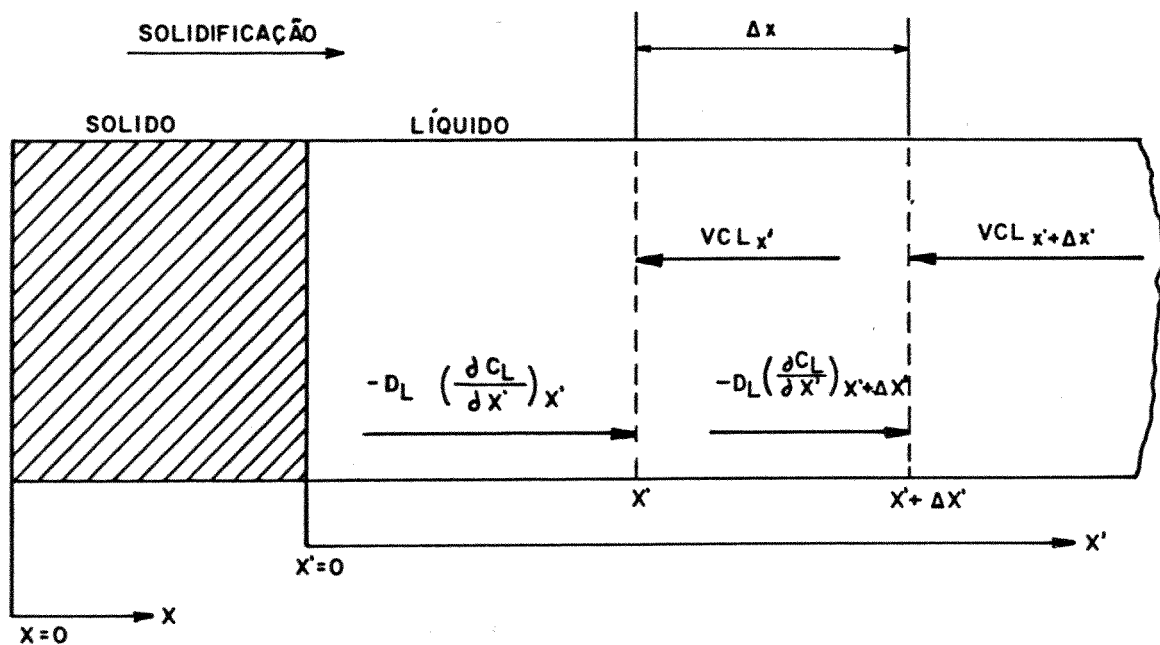


Figura II.15 - Balanço de massas em um elemento de volume à frente da interface<sup>(11)</sup>.



Fluxo por difusão saindo do elemento por unidade de tempo :

$$- D_L \left( \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)$$

Variação da quantidade de soluto no elemento devido ao deslocamento da interface por unidade de tempo:

$$V ( C_{L_{x'+\Delta x'}} - C_{L_{x'}} )$$

Variação da quantidade de soluto no elemento por unidade de tempo:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t}$$

Assim escreve-se:

$$\left( \left( -D_L \left( \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right) \right)_{x'} - D_L \left( \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x' + \Delta x'} \right) + V ( C_{L_{x'+\Delta x'}} - C_{L_{x'}} ) \frac{1}{\Delta x'} = \frac{\partial C_L}{\partial t}$$

(II.25)

Fazendo  $\Delta x' \rightarrow 0$ , obtêm-se:

$$D_L \cdot \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + \frac{\partial C_L}{\partial x'} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (\text{II.26})$$

no regime permanente  $\frac{\partial C_L}{\partial t}$  será nula.

Assim

$$D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + V \frac{\partial C_L}{\partial x'} = 0 \quad (\text{II.27})$$

Sendo esta equação diferencial homogênea, a solução será do tipo:

$$C_L = A \exp ( m_1 x' ) + B \exp ( m_2 x' ) \quad (\text{II.28})$$

onde  $m_1$  e  $m_2$  são raízes de,

$$D_L m^2 + Vm = 0 \quad (\text{II.29})$$

$$\text{onde } m_1 = 0 \text{ e } m_2 = - \frac{V}{D_L}$$

$$\text{Assim } C_L = A + B \exp \left( - \frac{V}{D_L} x \right) \quad (\text{II.30})$$

As condições de contorno para este sistema são:

$$\text{Em } x' = 0 \rightarrow C_L = C_o / k_o$$

$$\text{Em } x' = \infty \rightarrow C_L = C_o$$

Substituindo estas condições em II.30, resulta em,

$$e \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_o}{k_o} = A + B \\ C_o = A \end{array} \right.$$

logo

$$B = C_o \left( \frac{1 - k_o}{k_o} \right) \quad (\text{II.31})$$

Concluindo

$$C_L = C_0 + C_0 \left( \frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp \left( - \frac{V}{D_L} x' \right) \quad (\text{II.32})$$

ou

$$C_L = C_0 \left| 1 + \left( \frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp \left( - \frac{V}{D_L} x' \right) \right| \quad (\text{II.33})$$

A distribuição de soluto no sólido é calculada considerando que  $C_s$  aumenta a partir de  $k_0 C_0$ , tendendo assintoticamente a  $C_0$  com o desenvolver da solidificação. De acordo com o princípio da conservação de massa, a área compreendida entre as curvas  $C_0$  e  $C_s$  é igual a aquela área situada entre as curvas  $C_L$  e  $C_0$ , conforme a figura II.16. Considerando que a curva  $C_s$  aproxima-se da curva  $C_0$  com uma razão proporcional a respectiva diferença entre estas curvas, então pode-se escrever<sup>(4)</sup>:

$$\frac{d(C_0 - C_s)}{dx} = - (C_0 - C_s) C \quad (\text{II.34})$$

onde  $C$  é uma constante de proporcionalidade. A solução desta equação é do tipo:

$$C_0 - C_s = A \exp(-Cx) + B \quad (\text{II.35})$$

As condições de contorno para esta situação são:

$$\text{Em } x = 0 \quad \rightarrow \quad C_s = kC_0$$

$$\text{Em } x = \infty \quad \rightarrow \quad C_s = C_0$$

Substituindo estas condições em II.35, resulta em

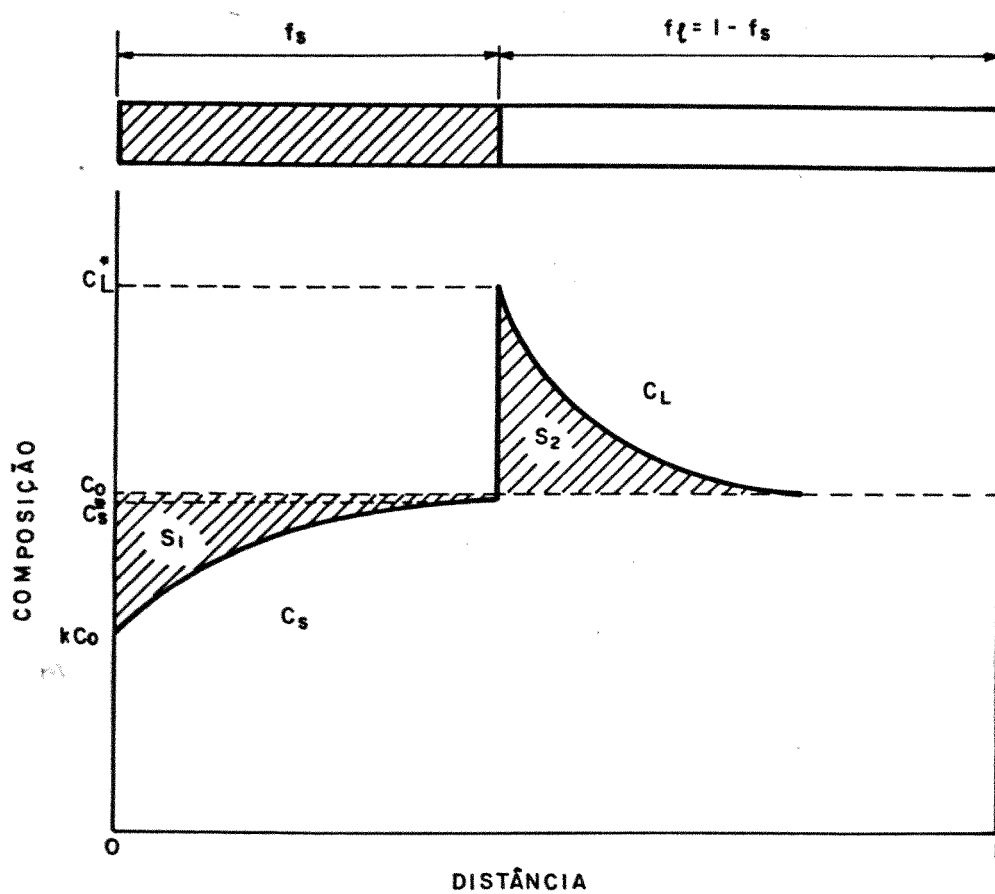


Figura II.16 - Curva de redistribuição de soluto durante a solidificação normal.

$$C_s = C_o - C_o(1 - k_o) \exp(-Cx) \quad (\text{II.36})$$

ou

$$C_s = C_o ((1 - k_o)(1 - \exp(-Cx)) + k_o) \quad (\text{II.37})$$

Por integração é possível calcular as áreas  $S_1$  e  $S_2$  da figura II.16, as quais respectivamente representam a deficiência de soluto no sólido e o acréscimo de soluto no líquido.

A área  $S_1$  será igual à:

$$S_1 = \int_0^{\infty} (C_o - C_s(x)) dx \quad (\text{II.38})$$

$$S_1 = \int_0^{\infty} C_o dx - \int_0^{\infty} C_o dx + \int_0^{\infty} C_o(1 - k_o) \exp(-Cx) dx \quad (\text{II.39})$$

Assim

$$S_1 = \frac{C_o}{C} (1 - k_o) \quad (\text{II.40})$$

A área  $S_2$  será igual à

$$S_2 = \int_0^{\infty} (C_L(x') - C_o) dx' \quad (\text{II.41})$$

$$S_2 = \int_0^{\infty} C_o dx' - \int_0^{\infty} C_o \left( \frac{1 - k_o}{k_o} \right) \exp\left(-\frac{Vx'}{D_L}\right) dx' - \int_0^{\infty} C_o dx' \quad (\text{II.42})$$

Assim

$$S_2 = C_o \frac{(1 - k_o)}{k_o} \frac{D_L}{V} \quad (\text{II.43})$$

Se

$$S_1 = S_2 \quad (\text{II.44})$$

então:

$$C_o \frac{D_L}{V} \frac{(1 - k_o)}{k_o} = \frac{C_o}{C} (1 - k_o) \quad (\text{II.45})$$

que resulta em:

$$C = \frac{k_o V}{D_L} \quad (\text{II.46})$$

Substituindo II.46 em II.37 obtém-se:

$$C_s = C_o \left( (1 - k_o) \left( 1 - \exp \left( - \frac{k_o V x}{D_L} \right) \right) + k_o \right) \quad (\text{II.47})$$

#### II.3.2.d) Redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido (5,7,9)

Ter-se a o processo de redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido, quando em uma solidificação normal em que  $k_o < 1$ , o soluto ao ser rejeitado pelo sólido acumular-se, de frente a interface sólido-líquido, ocorrendo a formação de uma camada limite, onde o movimento deste soluto segregado ocorre somente por difusão. Fora desta camada limite a composição se mantém uniforme através da presença de convecção forçada. Burton, Prin, Slicher<sup>(9)</sup> desenvolveram o tratamento matemático desta situação. Considerando que a camada limite de difusão tem um comprimento igual a  $\delta_L$  e se a a equação II.27 for submetida às seguintes condições de contorno conforme a figura II.17.

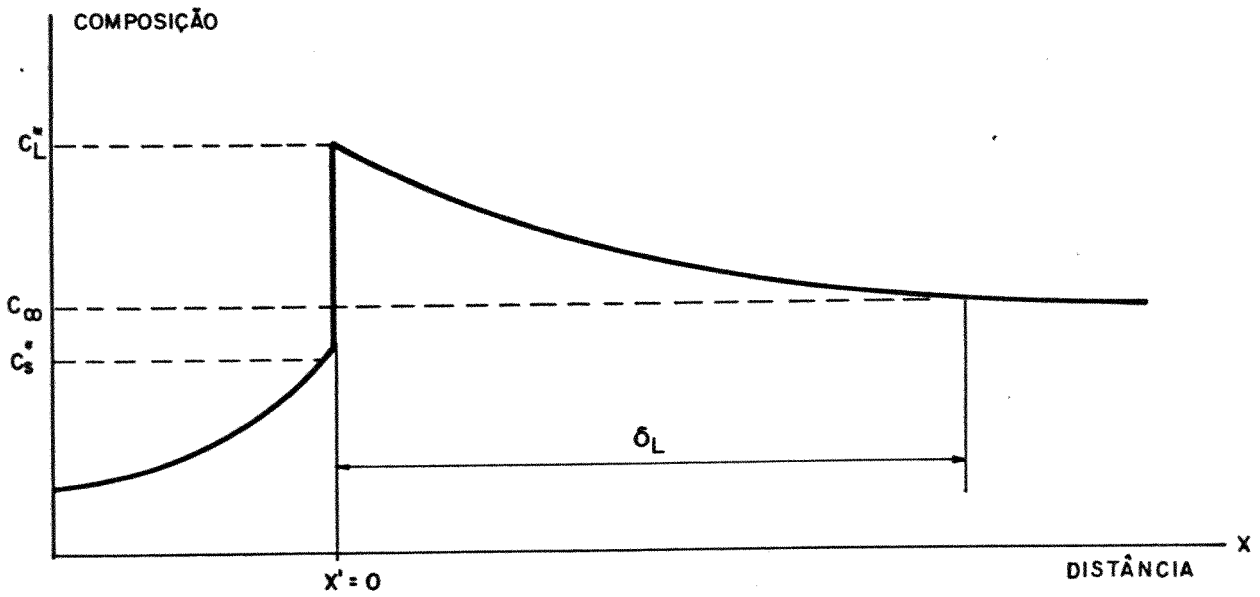


Figura II.17 - Camada limite de difusão com espessura  $\delta_L$ , no processo de solidificação com mistura parcial no líquido.

$$\text{Em } x' = 0 \rightarrow C_L = C_L^*$$

$$\text{Em } x' = \delta_L \rightarrow C_L = C_\infty$$

onde  $C_L^*$  é a concentração de soluto no líquido da interface. A solução desta equação será (9):

$$\frac{C_L^* - C_S^*}{C_\infty - C_S^*} = \exp\left(-\frac{V\delta_L}{D_L}\right) \quad (\text{II.48})$$

onde  $C_S^*$  é a concentração de soluto no sólido presente na interface. Se o coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio é igual a:

$$k_o = C_S^* / C_L^* \quad (\text{II.49})$$

e um coeficiente de distribuição de soluto efetivo é definido como:

$$k_e = \frac{C_S^*}{C_\infty} \quad (\text{II.50})$$

onde  $C_\infty$  é a composição do líquido em uma posição  $x' \gg \delta_L$ , então pode-se escrever:

$$\frac{\frac{C_S^*}{k_o C_o} - \frac{C_S^*}{C_o}}{1 - \frac{C_S^*}{C_o}} = \exp\left(-\frac{V\delta_L}{D_L}\right) \quad (\text{II.51})$$

ou

$$k_e \left( \frac{1 - k_o}{k_o} \right) = (1 - k_e) \exp\left(-\frac{V\delta_L}{D_L}\right) \quad (\text{II.52})$$



finalmente

$$k_e = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp\left(-\frac{V\delta_L}{D_L}\right)} \quad (\text{II.53})$$

O valor do coeficiente de distribuição de soluto efetivo ( $k_e$ ) pode ser usado no cálculo da distribuição de soluto em um processo de solidificação com mistura parcial no líquido, usando para tanto a equação de Scheill, que fica:

$$C_s = k_e C_o (1 - f_s)^{k_e - 1} \quad (\text{II.54})$$

De uma análise de II.53, conclui-se que:

Se  $\frac{V\delta_L}{D_L} \rightarrow 0$ , então  $k_e \rightarrow k_o$  (mistura completa no líquido)

Se  $\frac{V\delta_L}{D_L} \rightarrow \infty$ , então  $k_e \rightarrow 1$  (mistura somente por difusão)

mostrando que,  $k_o \leq k_e \leq 1$  para  $k_o < 1$  e  $k_o \geq k_e \geq 1$  para  $k_o > 1$

Na figura II.18 apresenta-se a comparação dos diversos perfis de concentração de soluto, resultantes respectivamente das várias situações em que pode se realizar um processo de solidificação. Vale a pena lembrar que as equações que definem os perfis de concentração dos vários casos aqui estudados, não são válidas quando da formação de fases eutéticas, peritéticas, ou qualquer precipitado de segunda fase no sistema. Na figura II.19 é mostrado o perfil de soluto durante uma solidificação normal até o ponto onde ocorre a formação de um composto eutético.

#### II.4 - Camada Limite de Difusão

O processo de solidificação mais comum, é aquele em que a mistura de soluto no líquido ocorre de forma parcial. Neste

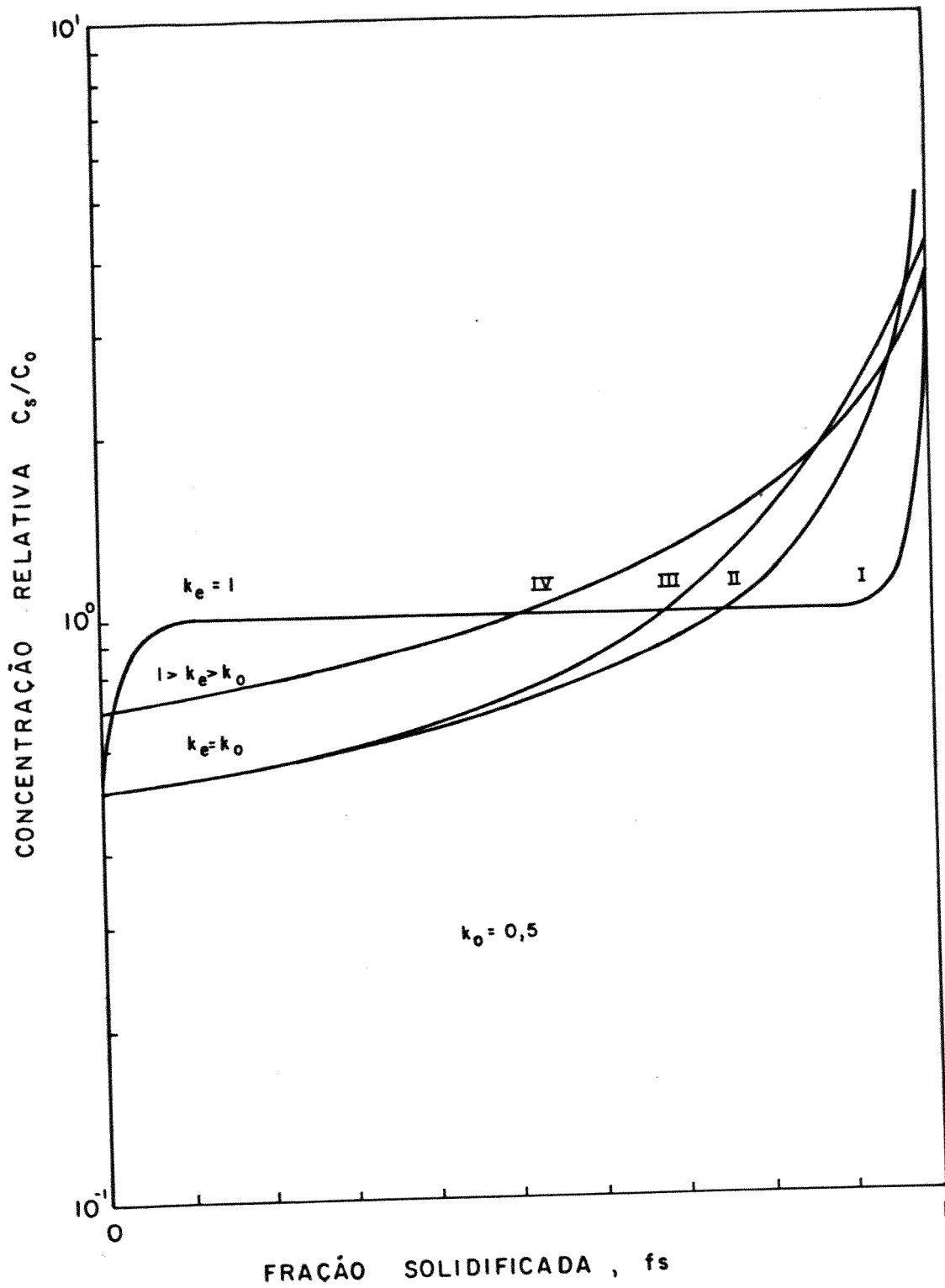


Figura II.18 - Perfis de distribuição de soluto para as diversas condições em que a solidificação pode ocorrer.

- I - Solidificação com transporte de massa apenas por difusão.
- II - Solidificação com mistura total no líquido, sem difusão de retorno.
- III - Solidificação com mistura total no líquido, com difusão de retorno.
- IV - Solidificação com mistura parcial no líquido.

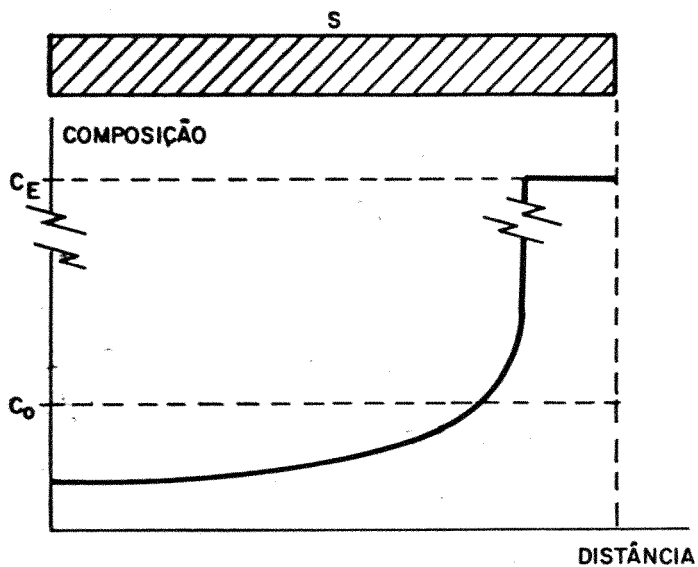


Figura II.19 - Perfil de concentração de soluto, onde pode ser observado a ocorrência de um ponto de constituição eutética.

caso o transporte de soluto na fase líquida não é suficiente para homogeneizar a distribuição do mesmo, em consequência disto, como já foi visto, ocorre a formação de uma camada limite de difusão. Burton et alli<sup>(9)</sup> desenvolveram um modelo analítico para prever o valor da espessura desta camada ( $\delta_L$ ), que é válido somente quando o valor da velocidade de crescimento do sólido é pequeno e é igual a:

$$\delta_L = 1,6 D_L^{1/3} \nu^{1/6} w^{-1/2} \quad (\text{II.55})$$

onde  $D_L$  é o coeficiente de difusão no líquido,  $\nu$  é a viscosidade cinemática e  $w$  a velocidade angular da amostra. Na figura II.20 pode-se observar a influência destes parâmetros no tamanho da camada limite de difusão.

Na tabela II.3 podem ser vistos alguns valores de  $\delta_L$  para alguns sistemas.

## II.5 - Processo de Purificação por Fusão Zonal<sup>(1,5,7,13)</sup>

### II.5.1 - Considerações sobre o processo de fusão zonal

Como analisado anteriormente, o processo de solidificação normal pode ser usado como técnica de purificação de materiais, onde a eliminação de impurezas estaria relacionada diretamente com a redistribuição de soluto.

Entretanto, o processamento de um material através deste método, apresenta certos inconvenientes se o objetivo final é a obtenção de um elevado grau de pureza. Se uma análise deste processamento é feita, nota-se que após o término da solidificação, a parcela de menor nível de impurezas, terá no mínimo a concentração  $k_0 C_0$ . Assim no caso em que o valor do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio ( $k_0$ ) do sistema apresentar um valor próximo da unidade, esta purificação não será muito significativa. Em vista disto, poderia ser proposto uma repetição do processo, para o que seria necessário isolar a porção de material com menor nível de impurezas. À seguir esta porção da amostra seria novamente fundida e então solidificada nas mesmas condições anteriores. O resultado seria um maior grau de pureza e a consequente eliminação das impurezas. Por outro lado, a cada repetição de processo, a quantidade de material purificado seria

## SOLIDIFICAÇÃO NORMAL

SOLVENTE	SOLUTO	$\delta_L (10^{-2} \text{ x m})$
Pb	1% Sb	0,05
Mg	0,0016% Fe	0,007
Antraceno	0,1% Tetraceno	0,2
H <sub>2</sub> O	2-10g/100 ml ureia	0,02
H <sub>2</sub> O	2 - 5g/100 ml ureia	0,009

## CRESCIMENTO CZOCHRALSKI

SOLVENTE	SOLUTO	$\delta_L (10^{-2} \text{ x m})$
Ge	$< 10^{-3}\%$ Ta	0,04
Ge	Sb	0,01
Ge	Ga	0,01
Si	Al	0,03
NaCl	0,5% I	0,0005

## FUSÃO ZONAL

SOLVENTE	SOLUTO	$\delta_L (10^{-2} \text{ x m})$
Pb	10% Sn	0,08
Pb*	10% Sn	0,016
Fe	0,2% Ta	$< 0,0015$
GaCl <sub>3</sub>	$1,4 \times 10^{-5}\%$ FeCl <sub>3</sub>	0,008
Naftaleno	10% Ácido benzoico	0,07

\* Cristal crescido sob convecção forçada.

Tabela II.3 - Valores do tamanho da camada limite de difusão no crescimento de cristais (12).

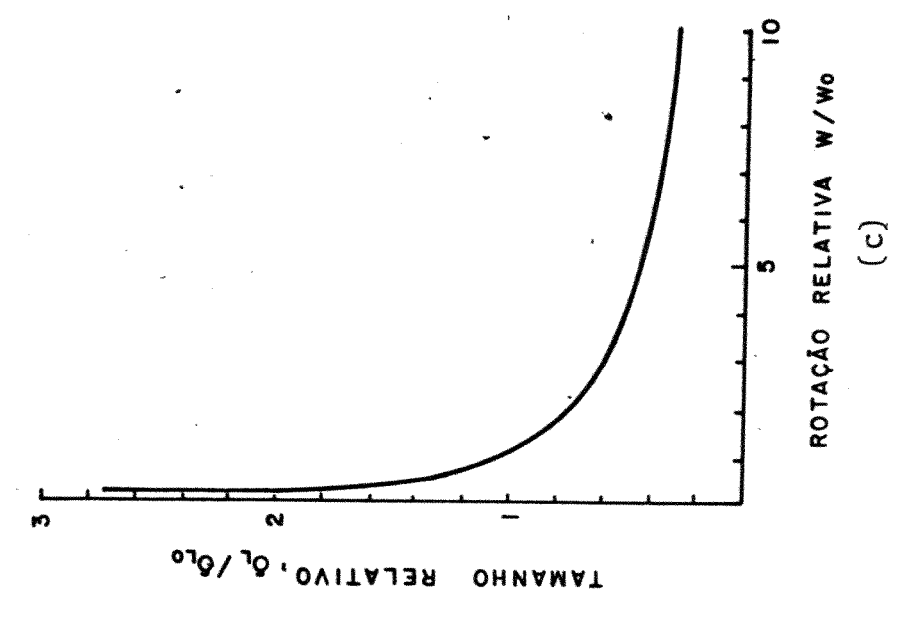
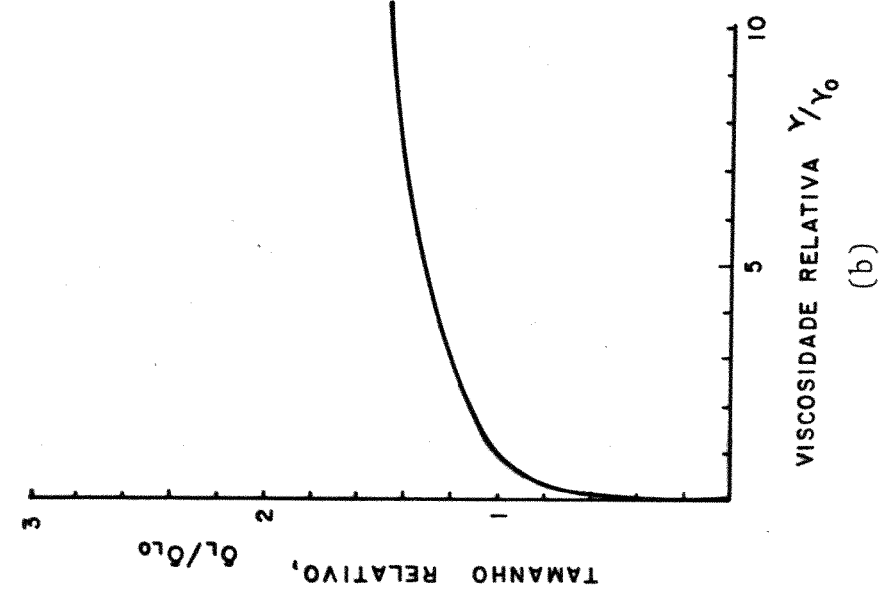
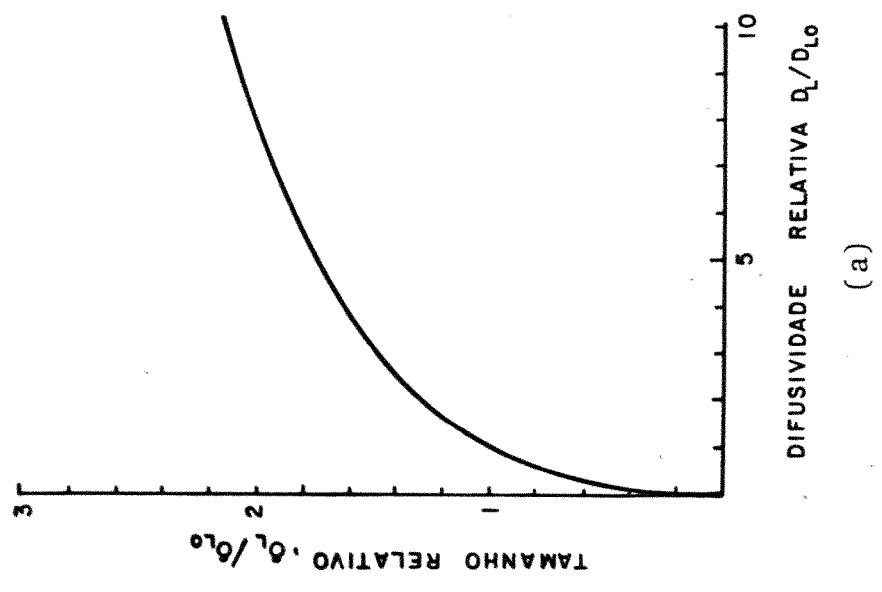


Figura II.20 - Comportamento da espessura da camada limite de difusão ( $\delta_L$ ).

- a) difusividade atômica no líquido
- b) viscosidade cinemática do líquido
- c) velocidade angular da amostra

cada vez menor.

Esta dificuldade é contornada pelo processo inventado por W.G. Pfann em 1952<sup>(13)</sup> e denominado fusão zonal. O método de fusão zonal consiste basicamente na passagem de uma ou mais zonas fundidas, com velocidades de deslocamento extremamente baixas, através de uma barra de sólido impuro. Na figura II.21, mostra-se um diagrama do processo de fusão zonal. Esta técnica de purificação é usada largamente na indústria microeletrônica, química, farmacêutica, etc, na obtenção de altíssimos graus de pureza em materiais como os metais, semi-condutores, compostos orgânicos e inorgânicos, etc. Um esquema de um equipamento típico de fusão zonal horizontal é apresentado pela figura II.22.

#### II.5.2 - Análise teórica do processo de fusão zonal após a passagem de apenas uma zona fundida. <sup>(1,5,13)</sup>

Os princípios básicos da técnica de fusão zonal estão fundamentados na teoria de redistribuição de soluto durante o processo de solidificação normal. Em uma análise quantitativa do método de fusão zonal, considera-se a amostra da figura II.23 onde:

a) A secção transversal da amostra é constante e de área unitária ao longo de todo o comprimento.

b) O coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio para este material é menor que a unidade e permanece constante em todo o processo.

c) Durante a transformação sólido-líquido, não ocorre a formação de precipitados de segunda fase.

d) A concentração inicial de soluto na amostra é uniformemente distribuída e igual a  $C_0$ .

e) A concentração no líquido é uniforme.

f) Não existe difusão de soluto no estado sólido.

Supondo que esta amostra é submetida ao processo de fusão zonal, através da geração de uma zona líquida que se desloca com velocidade constante e igual a  $V$ . Durante o movimento desta zona ao longo do material, é possível escrever o seguinte

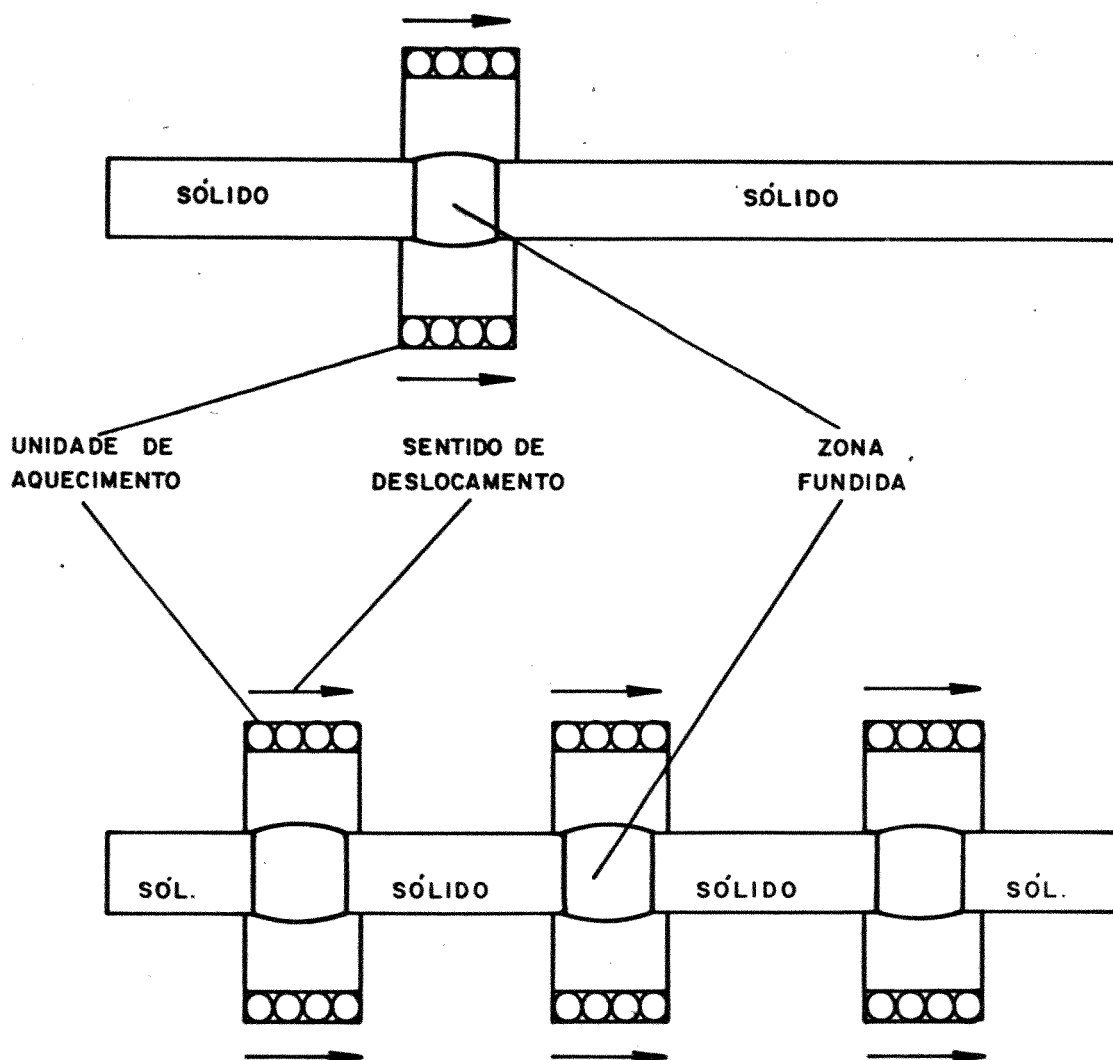


Figura II.21 - Esquema básico de um processo de purificação por fusão zonal  
com <sup>(11)</sup>

- (a) 1 fonte de aquecimento
- (b) 3 fontes de aquecimento



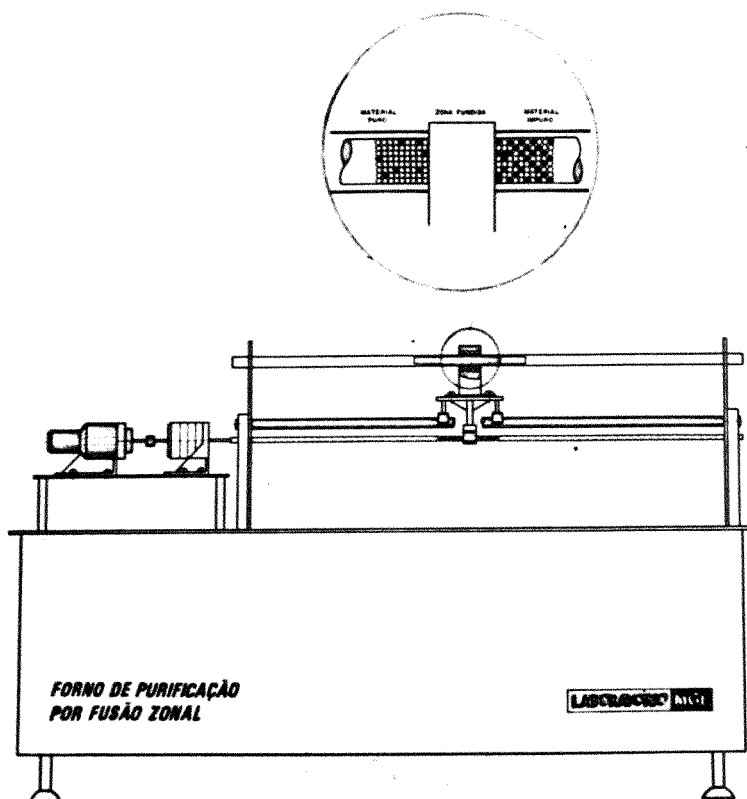


Figura II.22 - Diagrama esquemático de um equipamento de fusão zonal horizontal. Note a rejeição do soluto que ocorre durante o processo.

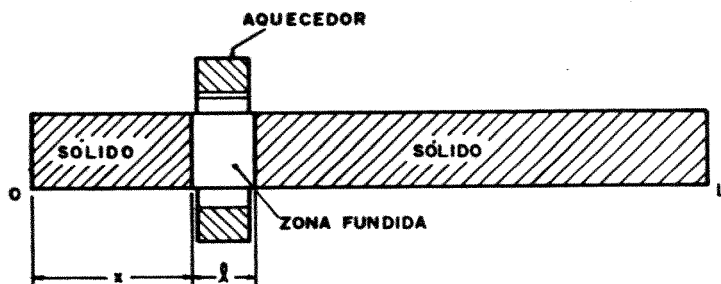


Figura II.23 - Diagrama esquemático do processo de fusão zonal<sup>(1)</sup>.

balanço de massas, conforme a figura II.24, onde  $C_S$  é a composição no sólido da interface de solidificação e  $C_L$  a concentração de soluto na zona líquida, assim escreve-se:

$$(C_0 - C_S) dx = \ell dC_L \quad (\text{II.56})$$

como

$$C_S = k_0 C_L \quad (\text{II.57})$$

$$(C_0 - k_0 C_L) dx = \ell dC_L \quad (\text{II.58})$$

Assim integrando II.58, obtém-se

$$\int_0^x \frac{dx}{\ell} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{(C_0 - k_0 C_L)} \quad (\text{II.59})$$

logo

$$C_L(x) = \frac{C_0}{k_0} \left( 1 - (1 - k_0) \exp\left(-k_0 \frac{x}{\ell}\right) \right) \quad (\text{II.60})$$

ou em termos de  $C_S$

$$C_S(x) = C_0 \left( 1 - (1 - k_0) \exp\left(-k_0 \frac{x}{\ell}\right) \right) \quad (\text{II.61})$$

Estudando o desenvolvimento do processo, nota-se que método de fusão zonal se transforma em uma solidificação normal, quando a interface de solidificação da zona líquida, atinge a posição  $x = L - \ell$ , ou seja, a equação (II.61) somente é válida na região  $0 \leq x < L - \ell$ . Nesta região onde um novo estado predomina, de acordo com II.14, escreve-se,



$$C_s(x) = k_o C_o' \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_o-1} \quad (\text{II.62})$$

onde  $C_o'$  é a concentração de soluto na zona líquida quando esta ocupa a região  $L - \ell \leq x \leq L$ . Assim usando II.60 para  $x = L - \ell$ , obtém-se

$$C_o' = C_L(L - \ell) = \frac{C_o}{k_o} \left(1 - (1 - k_o) \exp\left(-k_o \left(\frac{L - \ell}{\ell}\right)\right)\right) \quad (\text{II.63})$$

ou

$$C_s(x) = C_o \left(1 - (1 - k_o) \exp\left(-k_o \left(\frac{L - \ell}{\ell}\right)\right)\right) \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_o-1} \quad (\text{II.64})$$

Nas figuras II.25 e II.26, mostra-se as distribuições de soluto após a primeira passada de fusão zonal, respectivamente para diversos valores de  $k_o$  e diversos valores de  $\ell / L$ .

### II.5.3. Análise teórica do processo de fusão zonal após a passagem de N zonas fundidas (13,14,15)

Uma confrontação entre os perfis de distribuição de soluto no final de uma solidificação normal e após a passagem de uma zona fundida pela técnica de fusão zonal, demonstra que o primeiro método é mais eficiente, conforme apresenta a figura II.27. Por outro lado, a técnica de fusão zonal permite uma repetição do processo, por um número de vezes tão grande quanto se queira, constituindo assim em uma grande vantagem em relação ao outro processo. A análise matemática deste processo para um número N de passadas, apresenta um difícil equacionamento decorrente da dependência existente entre o perfil de distribuição da N-ésima passada e o perfil da passada anterior. Ou seja, a distribuição de soluto no sólido  $C_s(N, x)$ , será função da distribuição de soluto no sólido  $C_s(N-1, x)$ . Assim dividindo a amostra de tamanho L, em duas partes distintas, que são:

a)  $0 \leq x < L - \ell$

b)  $L - \ell \leq x \leq L$

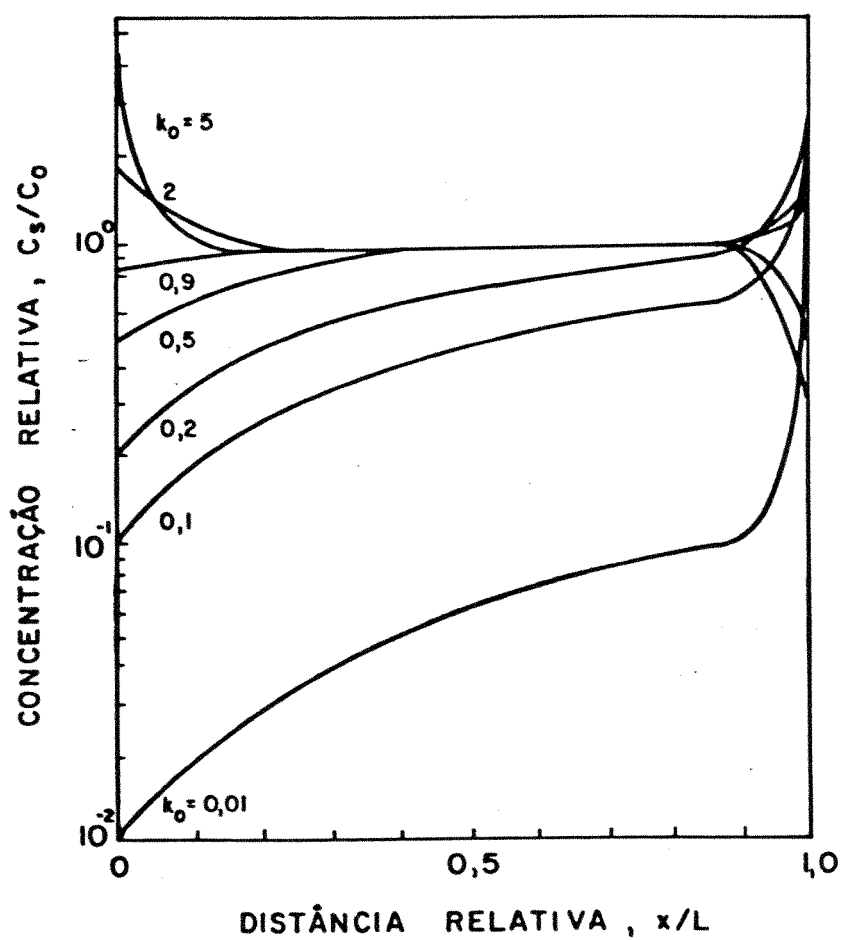


Figura II.25 - Perfis de concentração de soluto após a primeira passada de fusão zonal para diversos valores de  $k_0$ , usando  $l/L = 0,1$ .

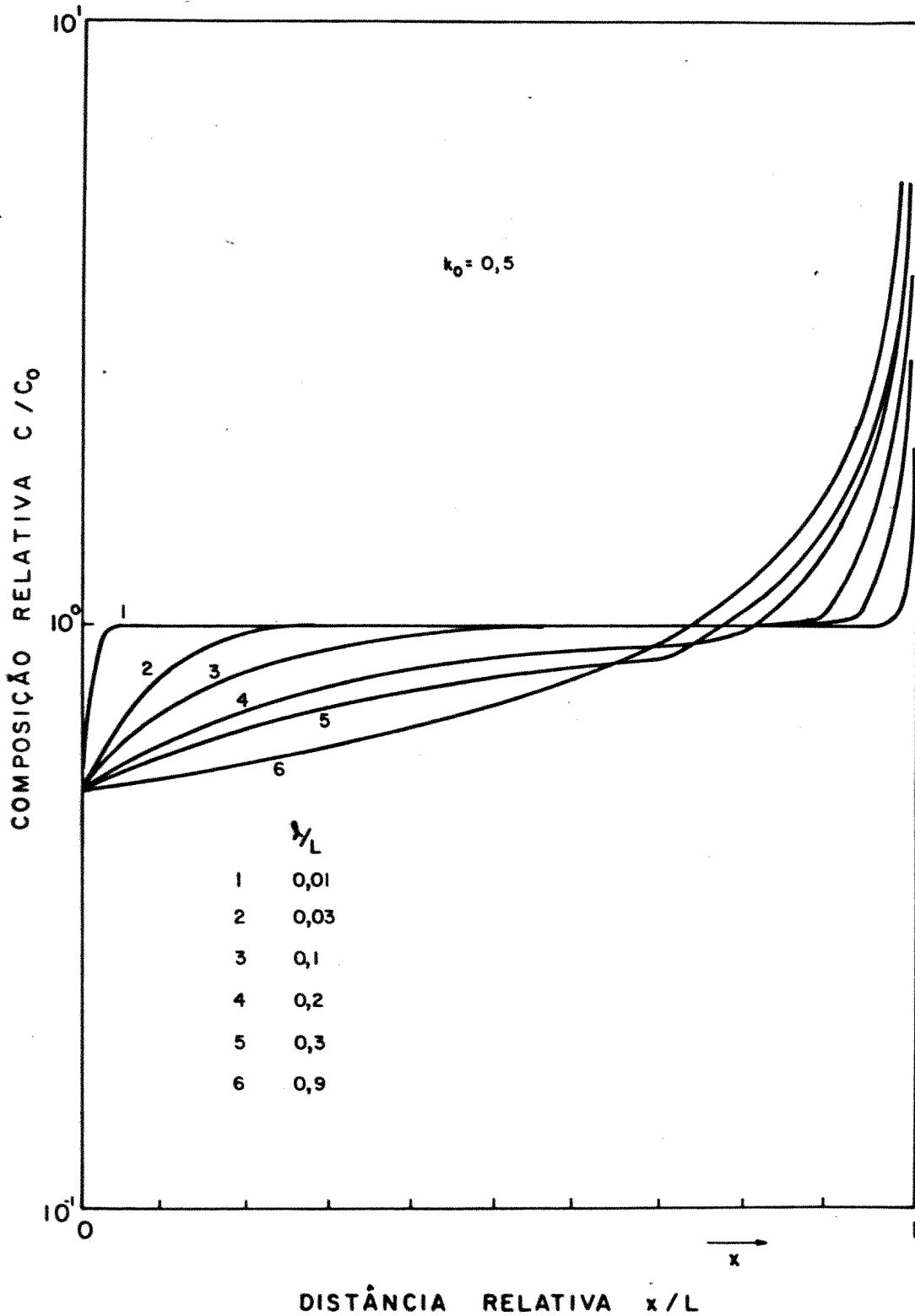


Figura II.26 - Perfis de concentração de soluto após a primeira passada de fusão zonal para diversos valores de  $\lambda / L$ .

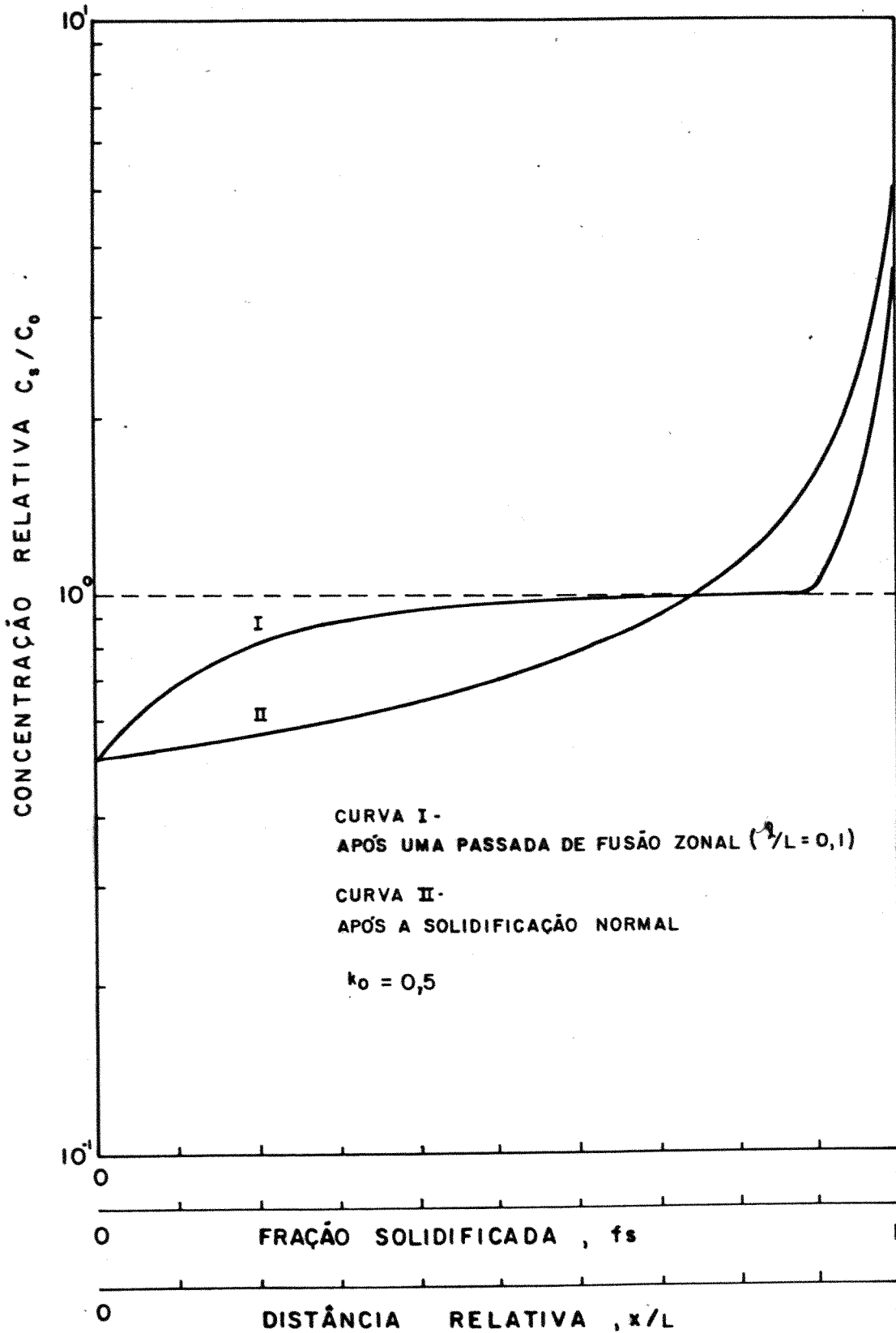


Figura II.27 - Comparação dos perfis de concentração de soluto resultantes do processo de solidificação normal e do processo de fusão zonal.

e admitindo que as mesmas condições usadas no cálculo para apenas uma passada aqui sejam válidas, ter-se-á desta maneira, a composição do sólido dependendo de duas variáveis que são:

$N$  ( número de passadas )

$x$  ( posição na amostra )

a) Solução para a região  $0 \leq x < L - \ell$  (16,17,18,19,20)

Observando-a figura II.28, pode-se escrever:

$$\ell dC_L = dx \Delta c \quad (\text{II.65})$$

$$\Delta c = C_S ( N - 1, x - dx + \ell ) - C_S ( N, x - dx ) \quad (\text{II.66})$$

se  $C_S = k_o C_L \quad (\text{II.67})$

então

$$dC_S = k_o dC_L \quad (\text{II.68})$$

Substituindo II.65 em II.68 obtêm-se :

$$dC_S = k_o dx \frac{\Delta c}{\ell} \quad (\text{II.69})$$

usando II.66 fica:

$$C_S(N, x) = \frac{k_o}{\ell} \left( \int_0^{x+\ell} C_S(N-1, x) dx - \int_0^x C_S(N, x) dx \right) \quad (\text{II.70})$$

b) Solução para a região  $L - \ell \leq x \leq L$  (16,17,18,19,20)

Observando a figura II.29, nota-se que existindo com vecção total na fase líquida, a passada  $N$  independe da passada  $N - 1$ , assim:



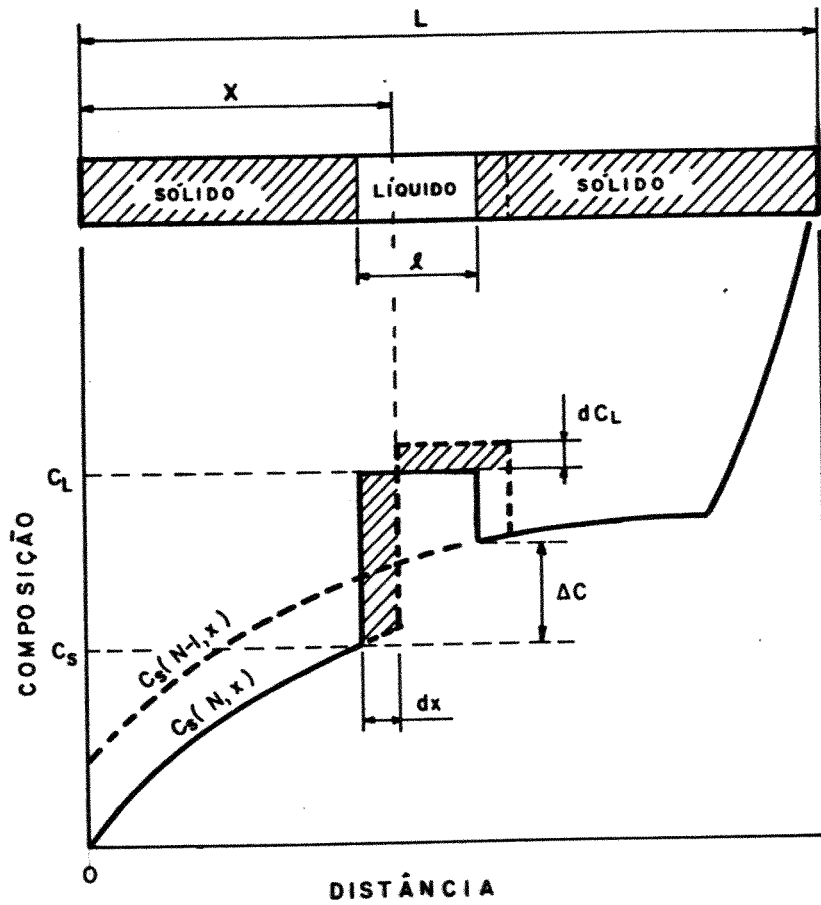


Figura II.28 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal para  $N$  passadas ( região  $0 \leq x < L - \ell$  ).

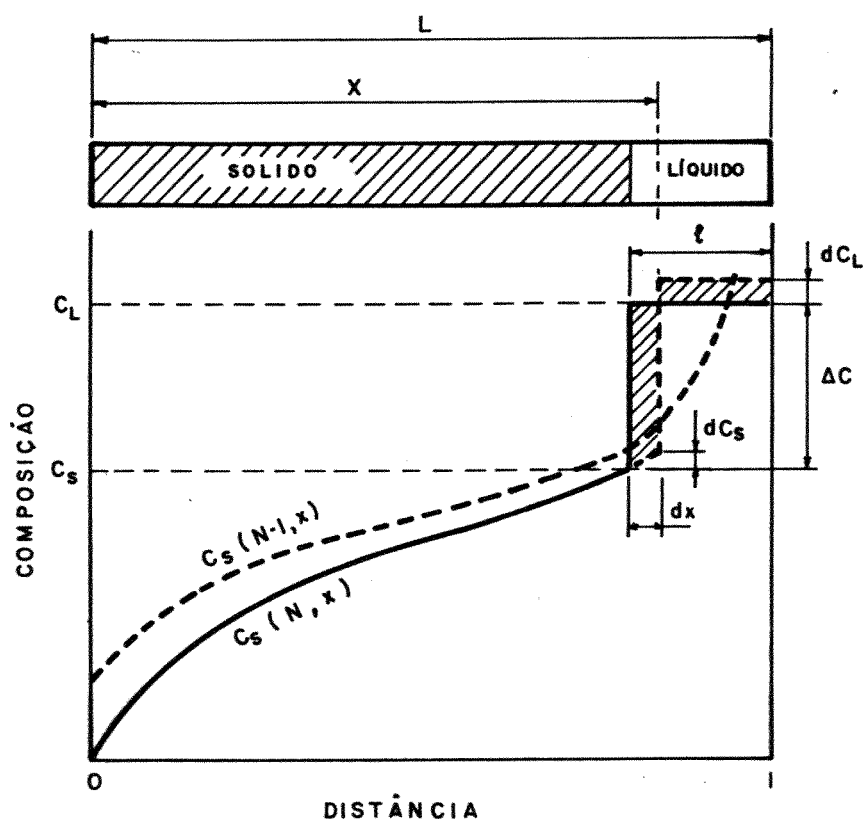


Figura II.29 - Perfil de distribuição de soluto durante o processo de fusão zonal para  $N$  passadas ( região  $L - l \leq x \leq L$  ).

$$dx\Delta_c = (L - x) dC_L \quad (\text{II.71})$$

$$\Delta c = C_L (N, x - dx) - C_S (N, x - dx) \quad (\text{II.72})$$

mas

$$C_L (N, x - dx) = \frac{C_S}{k_o} (N, x - dx) \quad (\text{II.73})$$

Assim,

$$\Delta c = C_S (N, x - dx) \left( \frac{1}{k_o} - 1 \right) \quad (\text{II.74})$$

usando II.71 combinada com II.74 e II.67 fica :

$$dC_S = \left( \frac{1 - k_o}{L - x} \right) C_S (N, x - dx) \quad (\text{II.75})$$

logo:

$$C_S (N, x) = \frac{1 - k_o}{L - x} \int_0^x C_S (N, x) dx \quad (\text{II.76})$$

Em  $x=L$ , a equação II.76 não terá uma definição, assim supondo que exista conservação de soluto durante o processo, es creve-se:

$$\int_0^L C_S (N, x) dx = C_o \quad (\text{II.77})$$

ou seja, o somatório das concentrações de soluto em todos os pontos da amostra é igual a quantidade de soluto inicial. Através da expressão II.77 é possível determinar a composição em  $x = L$ . Nas figuras II.30 a II.38, são apresentados perfis de distribuição de soluto no processo de fusão zonal com multipassadas, para diversos

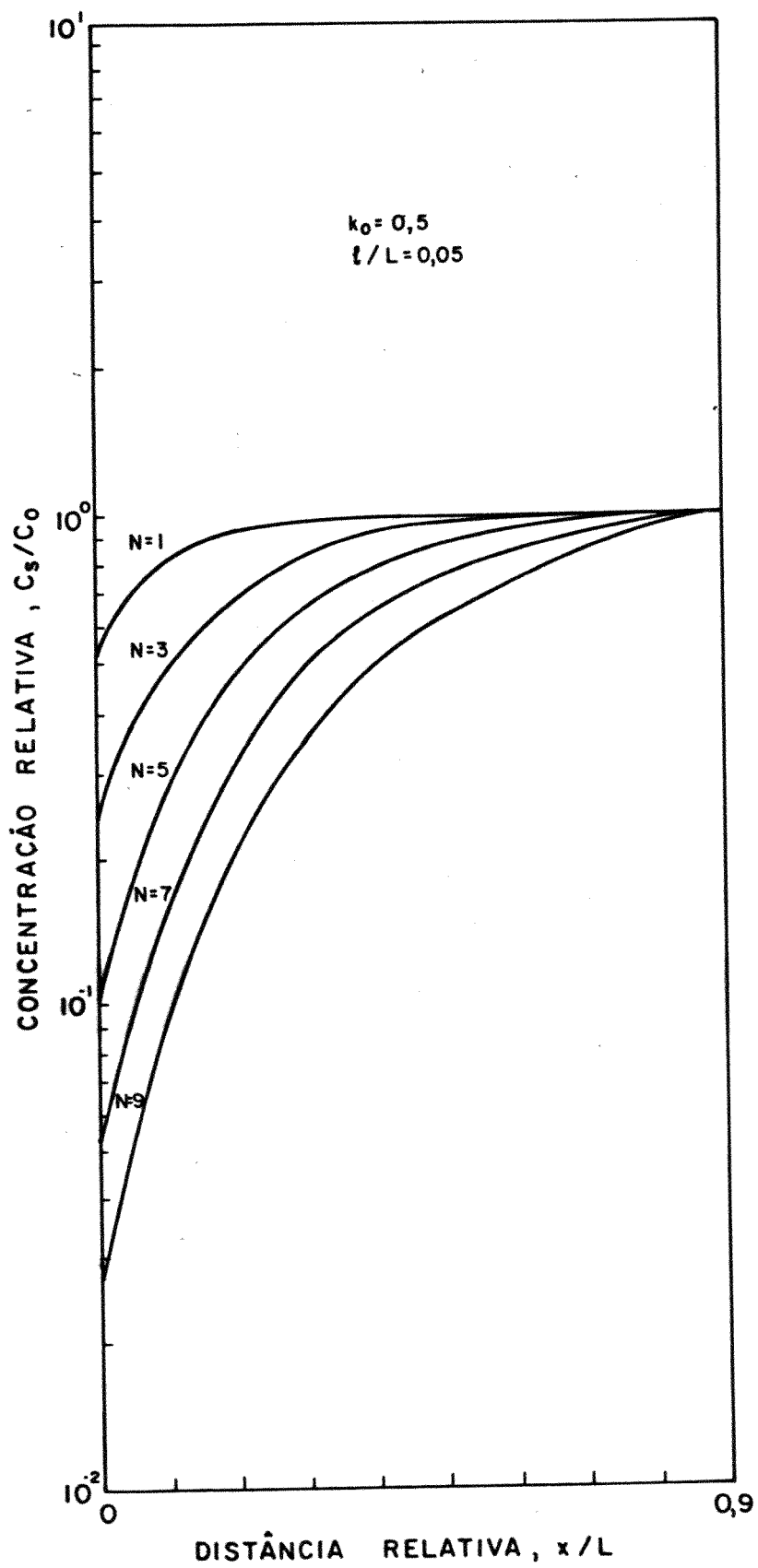


Figura II.30 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

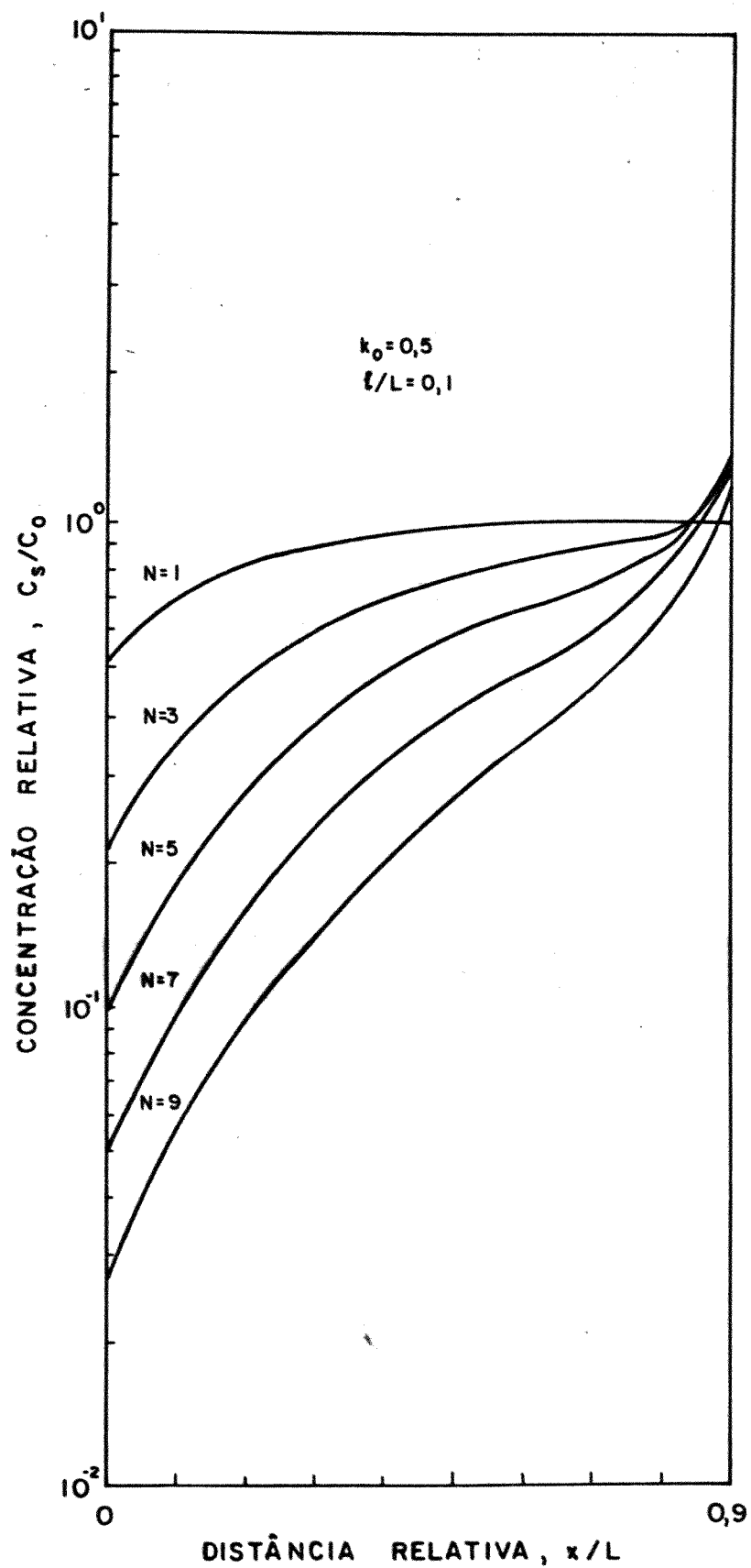


Figura II.31 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

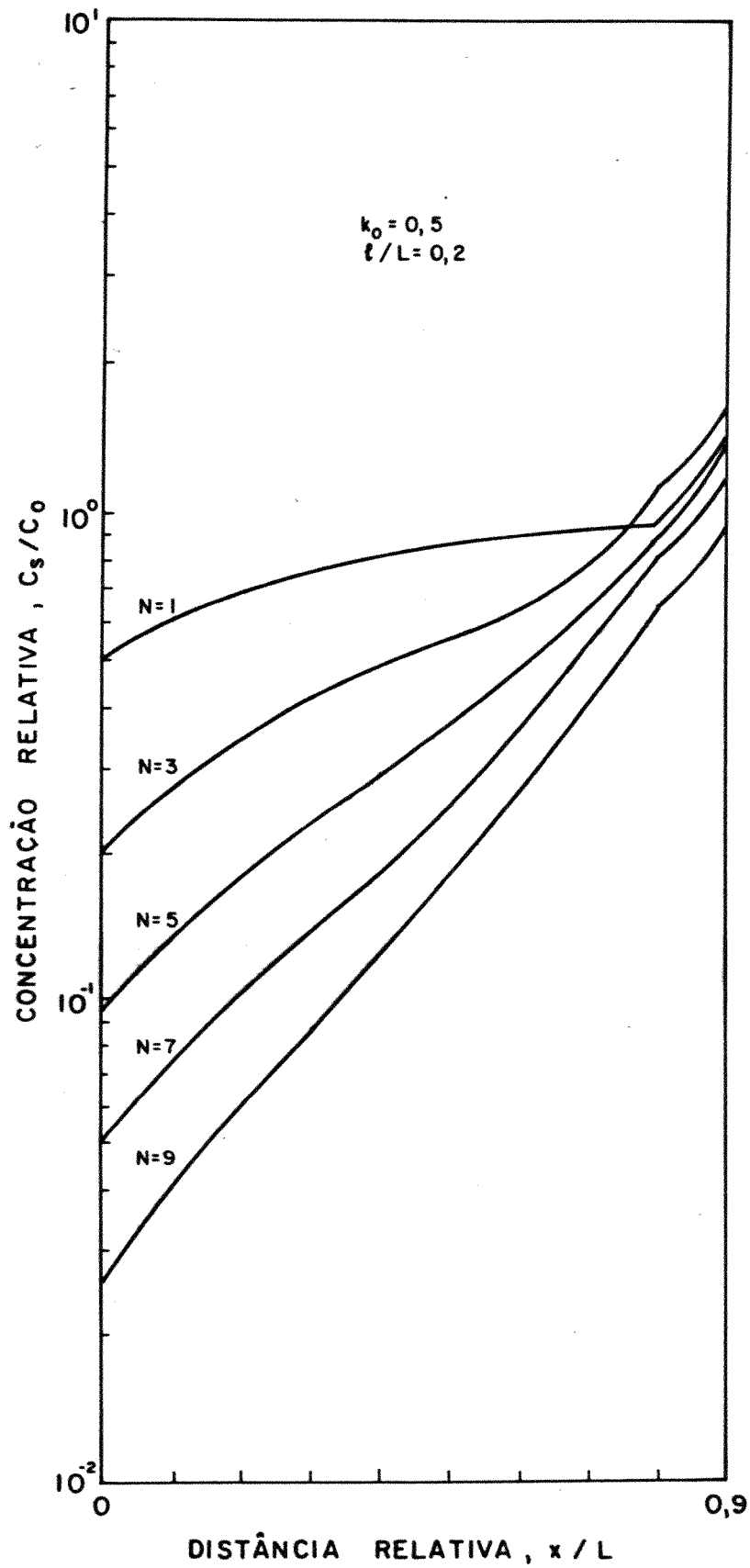


Figura II.32 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

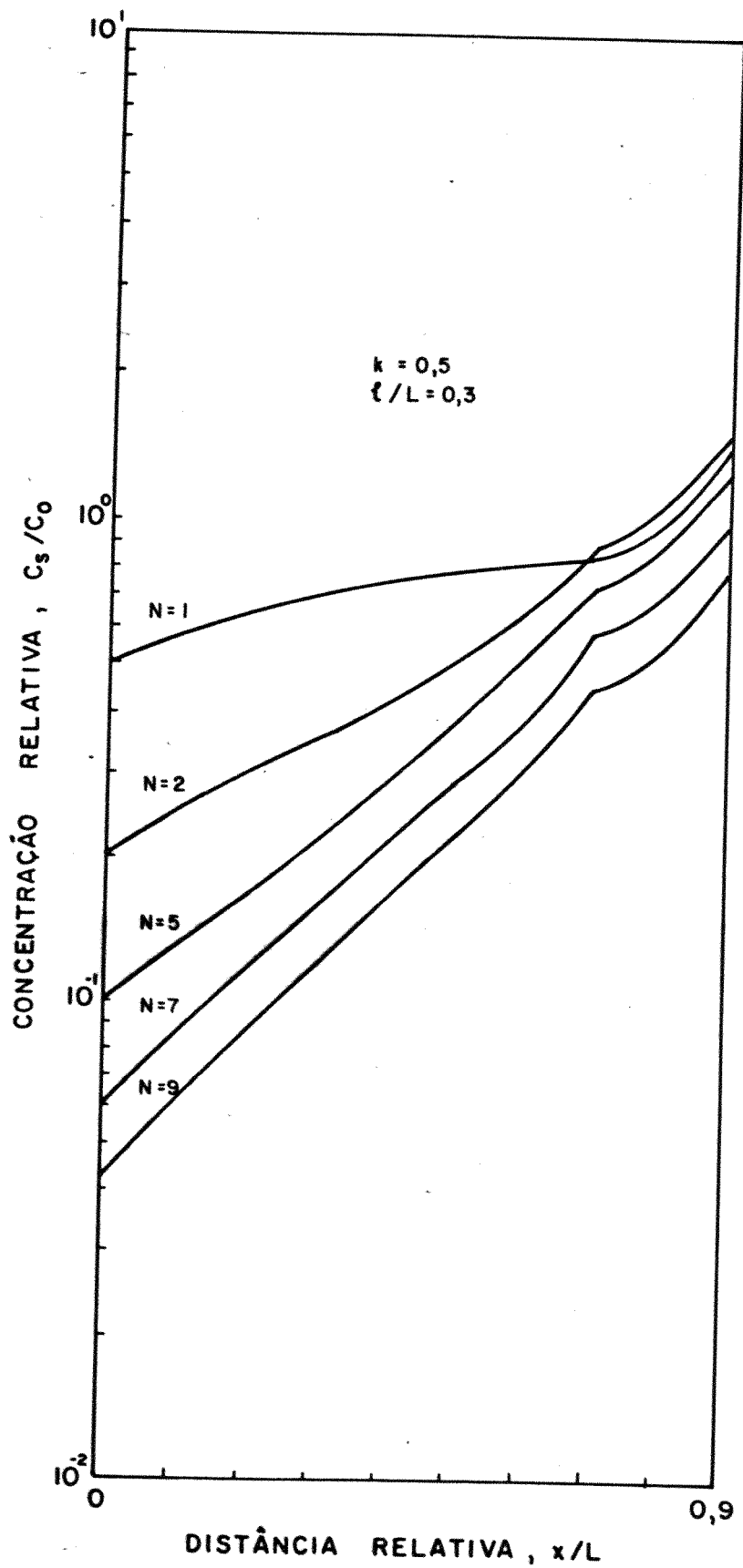


Figura II.33 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

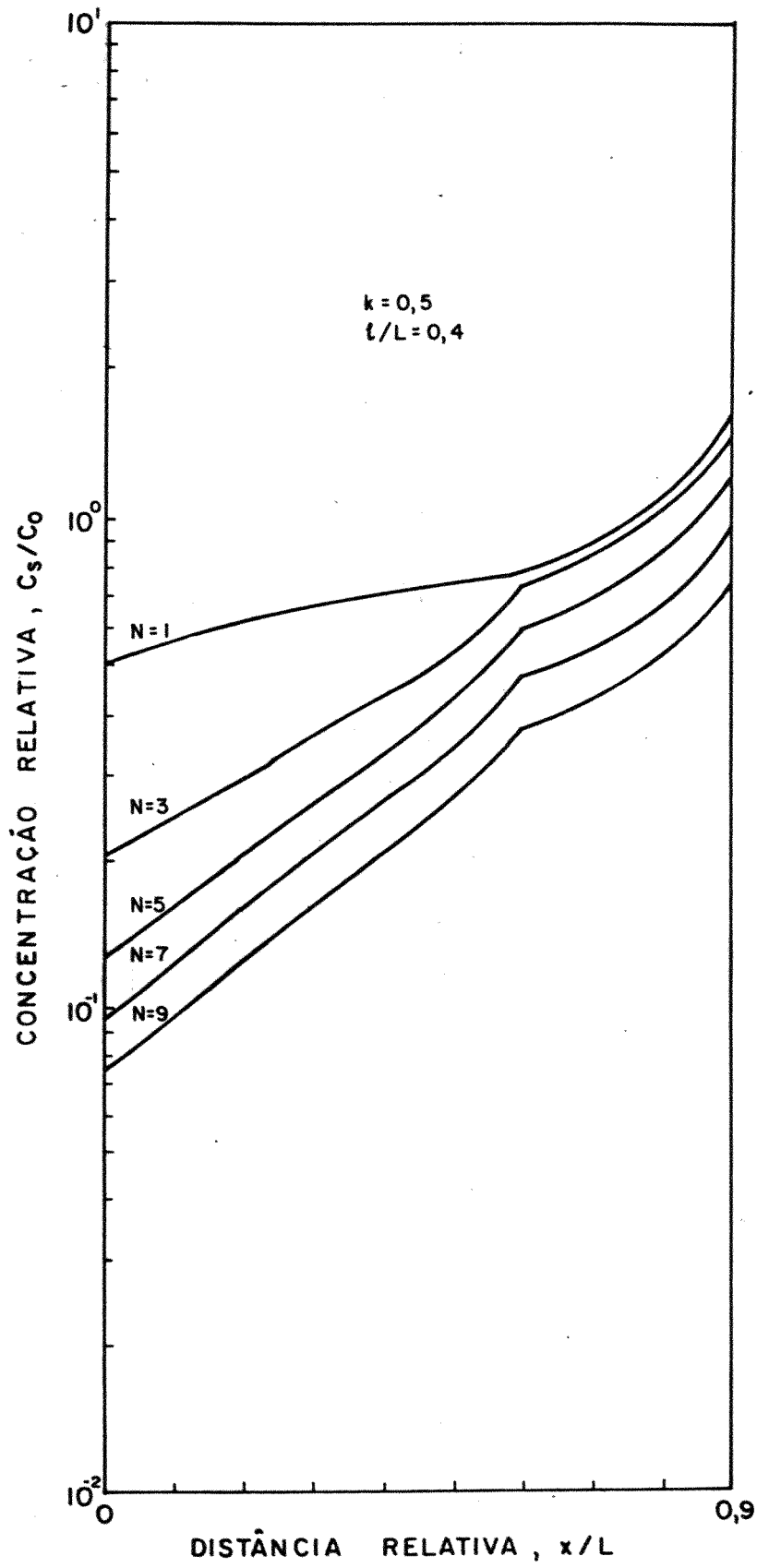


Figura II.34 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.



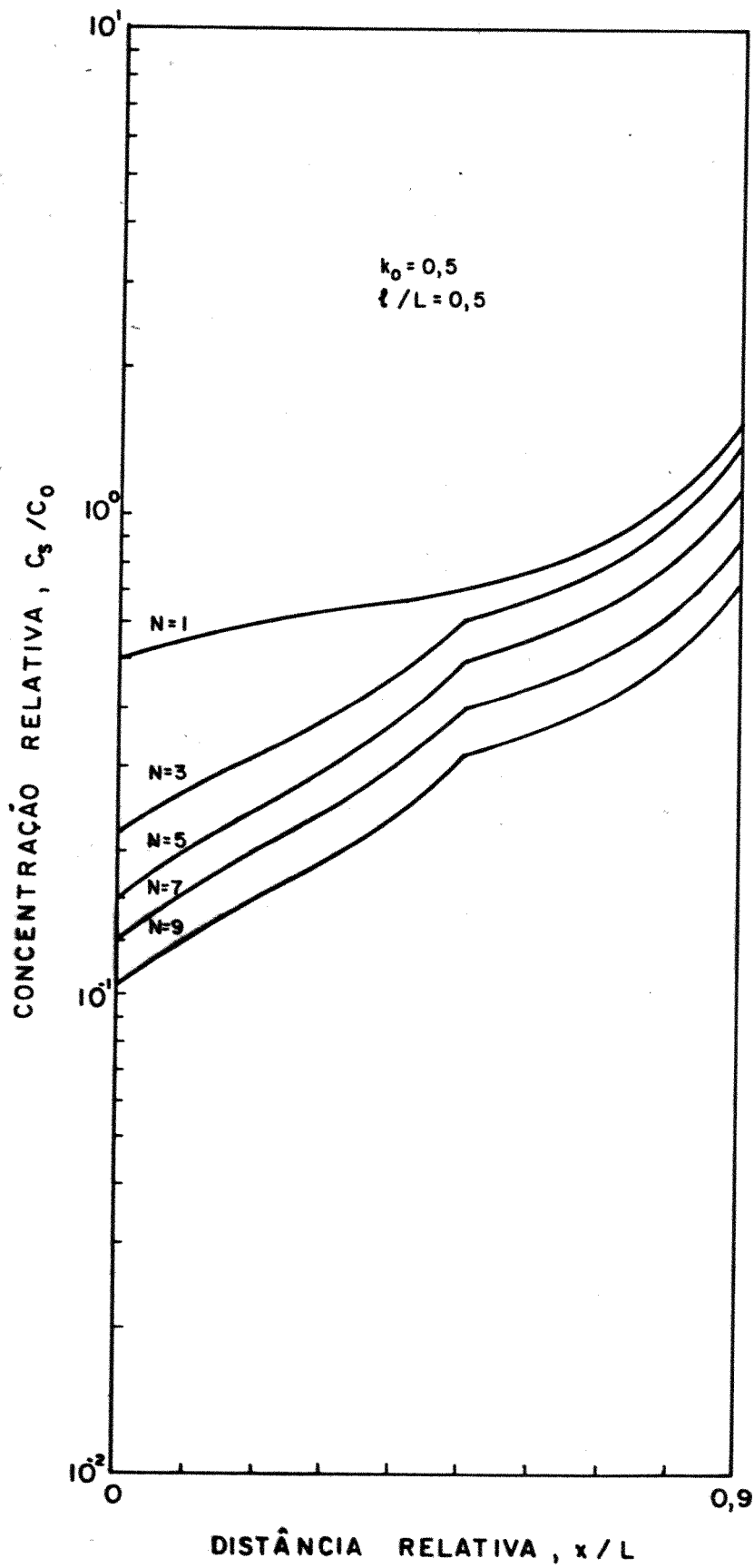


Figura II.35 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

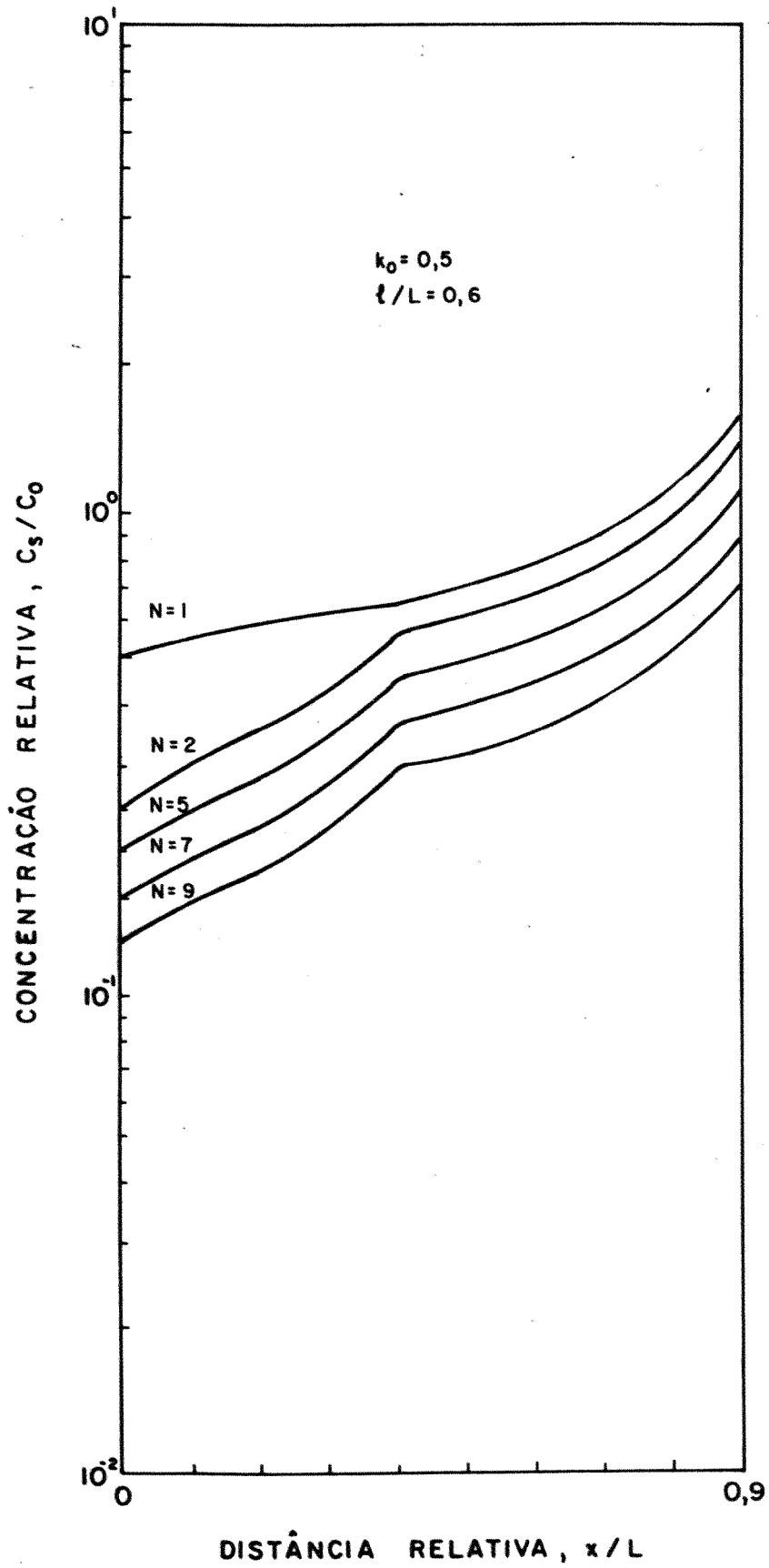


Figura II. 36 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

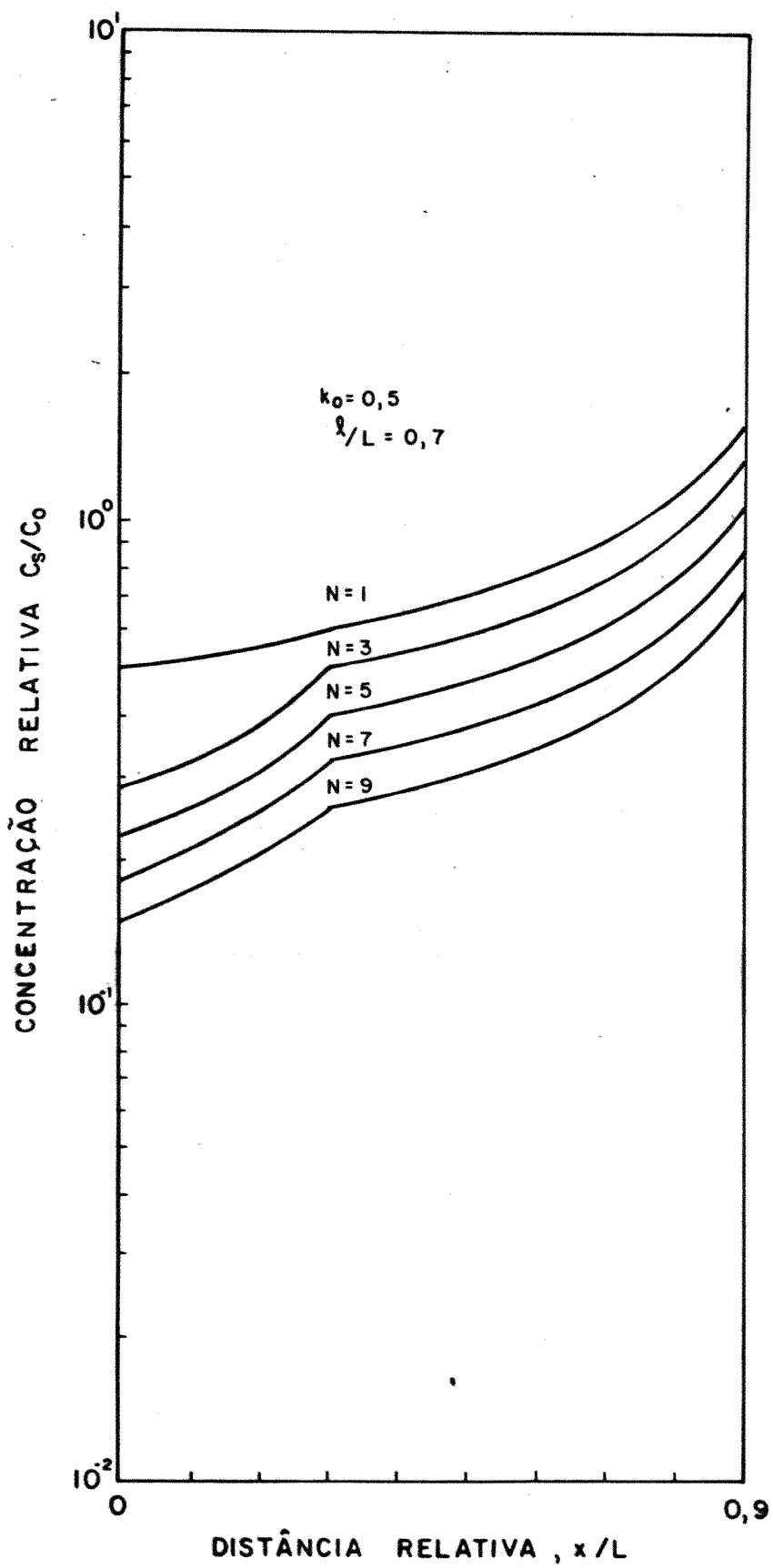


Figura II.37 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

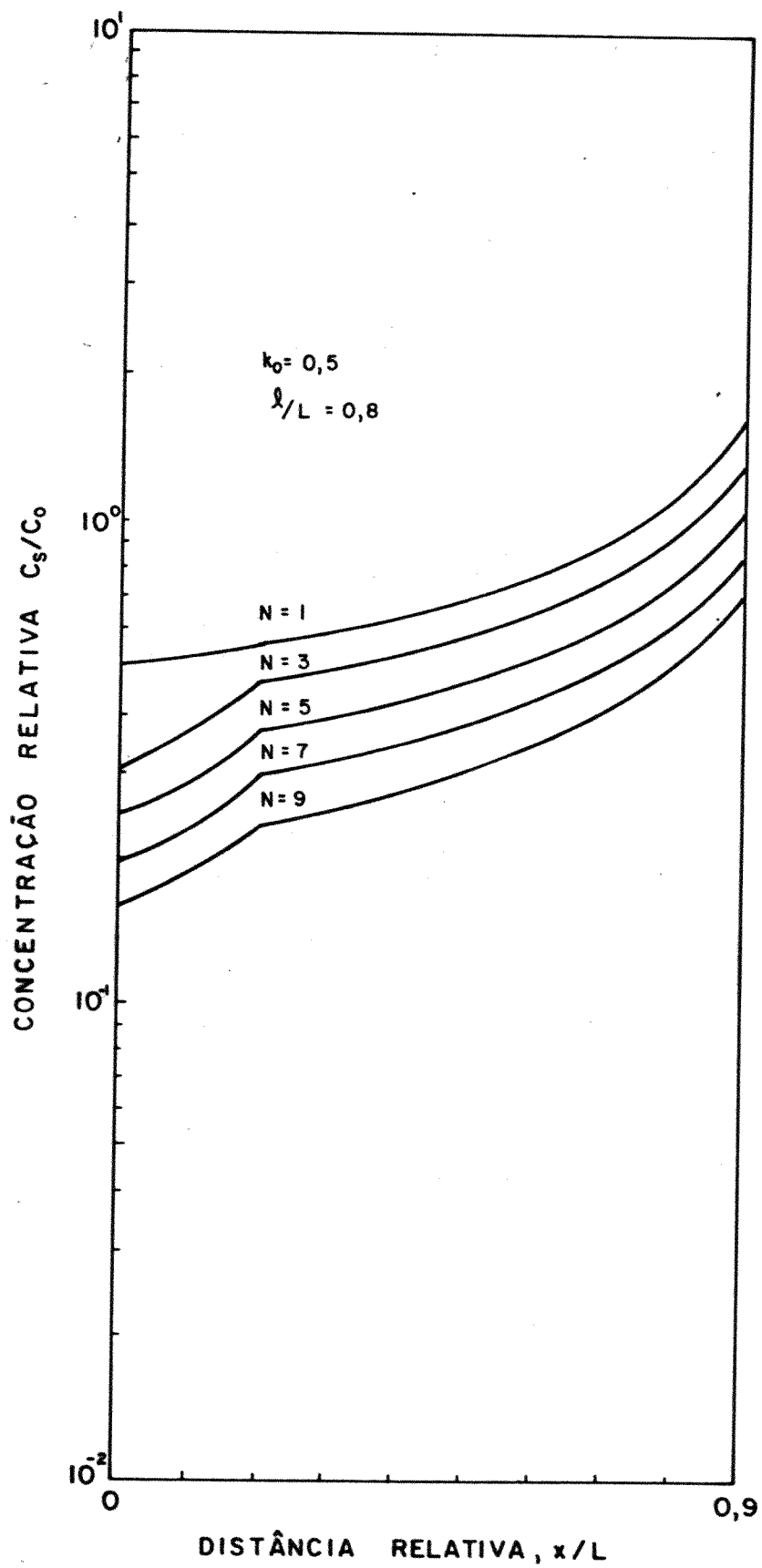


Figura II.38 - Curvas de distribuição de soluto para  $N$  passadas.

valores de  $\ell / L$ . Todas as equações obtidas para o processo de fusão zonal, utilizam-se do princípio em que existe mistura completa do soluto no líquido, ou seja,  $k_e = k_o$ , caso isto não seja verdade, estas equações são válidas para quaisquer valores de  $k_e$ .

#### II.5.4. Distribuição limite<sup>(1,21,22,23,24)</sup>

A distribuição limite no processo de fusão zonal é aquele perfil de concentração de soluto estacionário, que é obtido após um determinado número de passadas, conservando entretanto, os valores de  $k_o$  e  $\ell / L$  constantes durante todo o desenvolver do processo. Nesta distribuição limite, o processo apresenta-se em um regime no qual não é observado nenhuma alteração no perfil de distribuição de soluto, com o aumento do número de passadas. Ou seja, o perfil da N-ésima passada é igual ao perfil da passada anterior, como é apresentado pela figura II.39. Observando a mesma figura, pode-se escrever que a quantidade de soluto na região  $x \tilde{a} x + \ell$ , para as passadas N e N-1 são iguais. Considerando portanto o regime estacionário, escreve-se (considerando que o tamanho da amostra é unitário):

$$QC_N = \frac{\ell}{k_o} (C_S(N, x)) \quad (II.78)$$

e

$$QC_{N-1} = \int_x^{x+\ell} C_S(N-1, x) dx \quad (II.79)$$

como

$$QC_N = QC_{N-1} \quad (II.80)$$

logo

$$\frac{\ell}{k_o} C_S(N, x) = \int_x^{x+\ell} C_S(N-1, x) dx \quad (II.81)$$

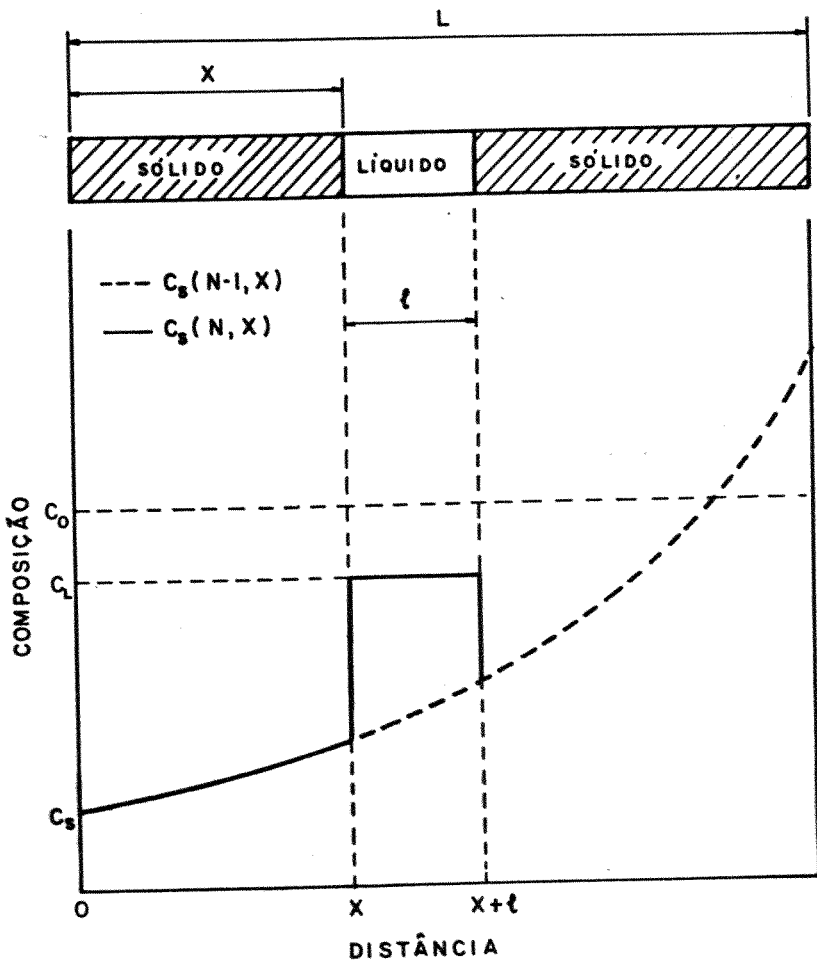


Figura II.39 - Diagrama esquemático do processo de fusão zonal no ponto em que a distribuição limite é atingida.

como

$$C_S(N, x) = C_S(N - 1, x) \quad (\text{II.82})$$

Assim

$$\frac{\ell}{k_0} C_S^*(x) = \int_x^{x+\ell} C_S^*(x) dx \quad (\text{II.83})$$

que tem solução do tipo:

$$C_S^*(x) = Ae^{Bx} \quad (\text{II.84})$$

onde A e B são constantes.

Assim

$$\frac{\ell}{k_0} Ae^{Bx} = \int_x^{x+\ell} Ae^{Bx} dx \quad (\text{II.85})$$

que resulta em :

$$\frac{\ell}{k_0} = \frac{1}{B} (e^{B\ell} - 1) \quad (\text{II.86})$$

como

$$\int_0^1 C_S^*(x) dx = C_0 \quad (\text{II.87})$$

então

$$\int_0^1 Ae^{Bx} dx = C_0 \quad (\text{II.88})$$

logo

$$A = \frac{B C_0}{e^B - 1} \quad (\text{II.89})$$

Assim se os valores de  $k_0$ ,  $l$  e  $C_0$  são conhecidos, então  $A$  e  $B$  são possíveis de serem determinados através de métodos interativos. Feito isto, à partir da curva  $C_S^*(N,x)$  (curva de distribuição limite) obtêm-se o número máximo de passadas para o qual o processo conserva-se eficiente. Na figura II.40 apresentam-se curvas de concentração de soluto limite em função do tamanho de zona e em função de  $k_0$ .

#### II.5.5. Processo de fusão zonal com coeficiente de distribuição do soluto variável (25,26,27,28,29,30)

Nos estudos e análises elaborados até aqui, considerou-se que durante o desenvolvimento do processo de solidificação, o coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio permanece constante. Entretanto, este valor recebe influências da temperatura<sup>(30)</sup>, da densidade do líquido<sup>(27)</sup> e também da concentração de soluto do líquido adjacente à interface de transformação<sup>(27)</sup>. Este último fator mostra-se como o de maior significado no valor final de  $k_0$ . Assim sendo, seria interessante desenvolver um estudo quantitativo objetivando obter a influência deste fator no valor final do coeficiente de distribuição de soluto. Supondo que a quantidade de soluto em uma solução apresente valores pequenos, pode-se afirmar que a temperatura e a densidade não provocam alterações consideráveis. Nestas condições é possível calcular o valor deste coeficiente segundo as equações de Thurmond et alli<sup>(28)</sup> que foram derivadas para o caso de soluções ideais. Segundo aspectos termodinâmicos, um diagrama de fases pode ser expressado analiticamente em termos do coeficiente de distribuição de soluto calculado para sistemas onde a quantidade de soluto é próxima de zero ( $k^*$ ), e de outras grandezas termodinâmicas. Desta maneira, as equações que definem o diagrama são as seguintes<sup>(28)</sup>:

$$\ln ( 1 - C_L ) = \Delta H_2^f \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^f} \right) \quad (\text{II.90})$$



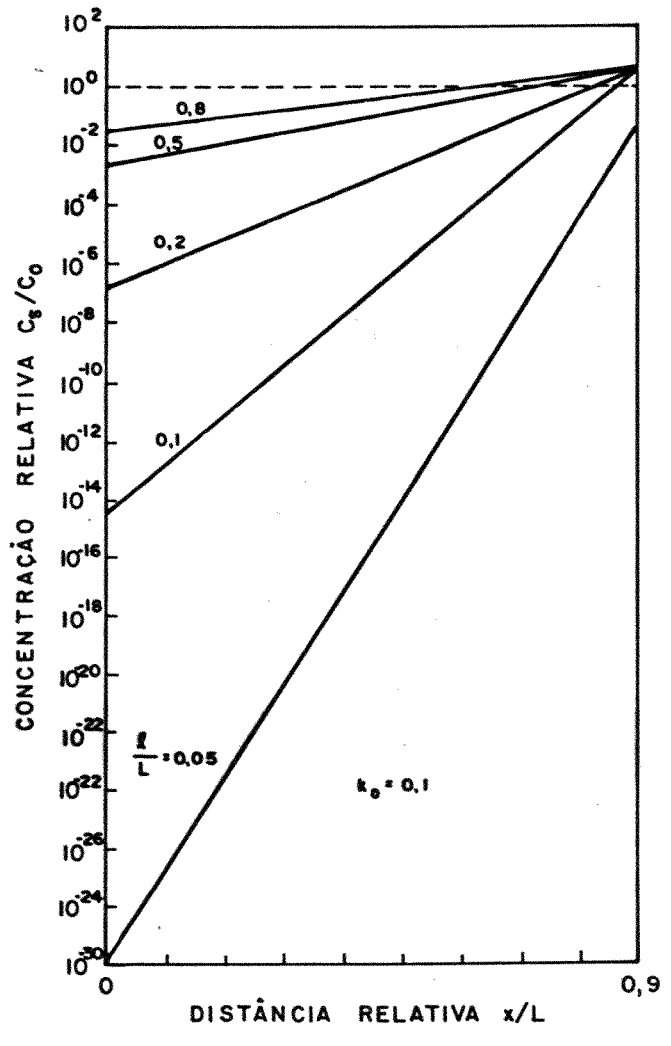


Figura II.40.a - Perfis de distribuição de soluto limite em função de  $k_0$ .

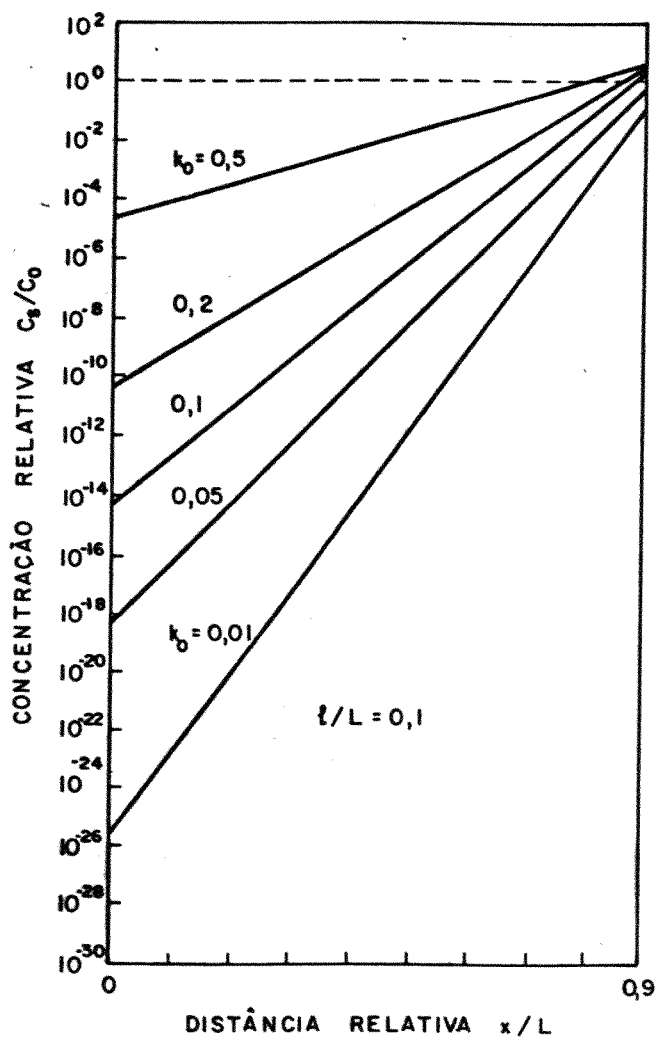


Figura II.40.b - Perfis de distribuição de soluto limite em função de  $\ell / L$ .

$$\ln\left(\frac{C_S}{C_L}\right) = \ln(k(C_L)) = T_1^f \ln k^* + \frac{\Delta S_2^f}{R} \left(\frac{T_1^f}{T} - 1\right) \quad (\text{II.91})$$

onde  $\Delta H_i^f$  é o valor do calor de fusão,  $T_i^f$  é a temperatura de fusão,  $i$  é o índice usado para designar os componentes da solução,

$$\Delta S_i^f = \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f} \quad \text{é a variação da entropia do componente durante a}$$

fusão e  $R$  é a constante universal dos gases. O índice 1 é relativo ao componente de maior ponto de fusão. Das equações II.90 e II.91, eliminando-se a temperatura, pode-se definir uma expressão para o coeficiente de distribuição de soluto em função da concentração de soluto do líquido, que desta forma fica:

$$k(C_L) = k^* (1 - C_L)^{-\alpha} \quad (\text{II.92})$$

onde

$$\alpha = \frac{1}{\Delta S_1^f} (R \ln k^* + \Delta S_2^f) \quad (\text{II.93})$$

se  $C_L$  é menor que a unidade, então é possível desenvolver  $k(C_L)$  em potências de  $C_L$  ou seja:

$$k(C_L) = k^* \left( 1 + \alpha C_L + \left(\frac{\alpha^2 + \alpha}{2}\right) C_L^2 + \dots \right) \quad (\text{II.94})$$

Tomando apenas os dois primeiros termos, pois os de maior grau podem ser desprezados, já que  $C_L$  é muito pequeno, segue-se:

$$k(C_L) = k^* (1 + A C_L) \quad (\text{II.95})$$

onde  $A$  seria o coeficiente linear obtido no desenvolvimento da série de potência. Assim sendo, esta análise permite afirmar que

o coeficiente de distribuição de soluto terá uma dependência linear com a concentração de soluto na face líquida<sup>(27)</sup>. Na tabela II.4, são listados alguns valores de "A" para diversos sistemas. A relação de  $k(C_L)$ ,  $k^*$ ,  $\alpha$  e  $C_L$  é apresentada na figura II.41. Desta maneira, a redistribuição de soluto no processo de solidificação normal ficaria definida por<sup>(27)</sup>:

$$\frac{C_s}{C_o} = k^*(1 - f_s)^{k^*-1} \left| 1 + \frac{AC_o k^*}{1 - k^*} + AC_o \frac{(1 - 2k^*)}{(1 - k^*)} (1 - f_s)^{k^* - 1} \right| \quad (\text{II.96})$$

Na figura II.42 apresentam-se curvas de redistribuição de soluto para diversos valores de "A". Após a passagem de uma zona líquida pela técnica de fusão zonal, a concentração de soluto ao longo da amostra ficaria dada por<sup>(27)</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{C_s}{C_o} = & (1 - (1 - k^*) e^{-k^*(1 + \frac{2AC_o}{k^*}) \frac{x}{\ell}} + 2 \frac{AC_o}{k^*} (1 - k^*)^2 e^{-k^*(1 + \frac{2AC_o}{k^*}) \frac{x}{\ell}} - \\ & - \frac{AC_o}{k^*} (2 - k^*)^2 e^{-k^*(1 + \frac{2AC_o}{k^*}) \frac{x}{\ell}} + 2 \frac{AC_o}{k^*} (1 - k^*)^2 e^{-2k^*(1 + \frac{2AC_o}{k^*}) \frac{x}{\ell}} \end{aligned} \quad (\text{II.97})$$

Na figura II.43, mostra-se a influência do coeficiente linear A nos perfis de distribuição de soluto após o processo de fusão zonal. Desta análise, nota-se que o efeito purificador aumenta com o decréscimo no valor do coeficiente "A".

## II.6 - Estabilidade da interface sólido-líquido e sua relação com o superesfriamento constitucional <sup>(12)</sup>

Quando o processo de redistribuição de soluto foi anteriormente estudado, considerou-se que a interface de transformação desenvolvia-se de forma plana. Entretanto, um acúmulo de soluto à frente desta, no caso em que  $k_o < 1$ , pode propiciar o aparecimento de instabilidades interfaciais. Estas instabilida

SOLUTO	SOLVENTE	
	Ge	Si
Al	-0,3	-1,67
Ga	-0,025	-0,72
In	-1,88	-2,02
Sb	-1,01	-0,59
Bi	-2,39	-1,74
Cu	-3,06	-2,01
Au	-2,88	-2,79

Tabela II.4 - Valores do coeficiente A para diversos sistemas (29).

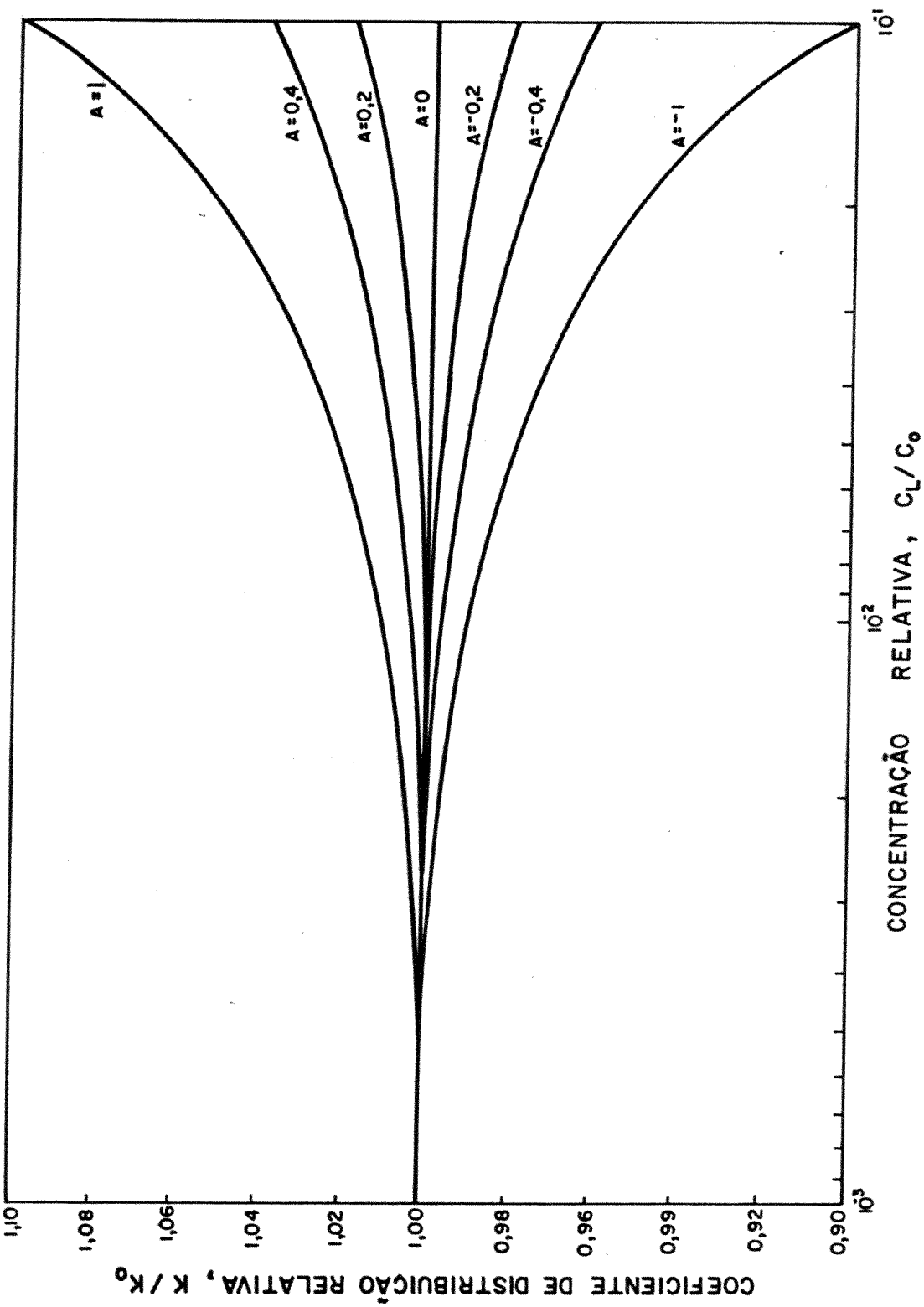


Figura II.41 - Relação entre o coeficiente de distribuição de soluto e a concentração de soluto na fase líquida.

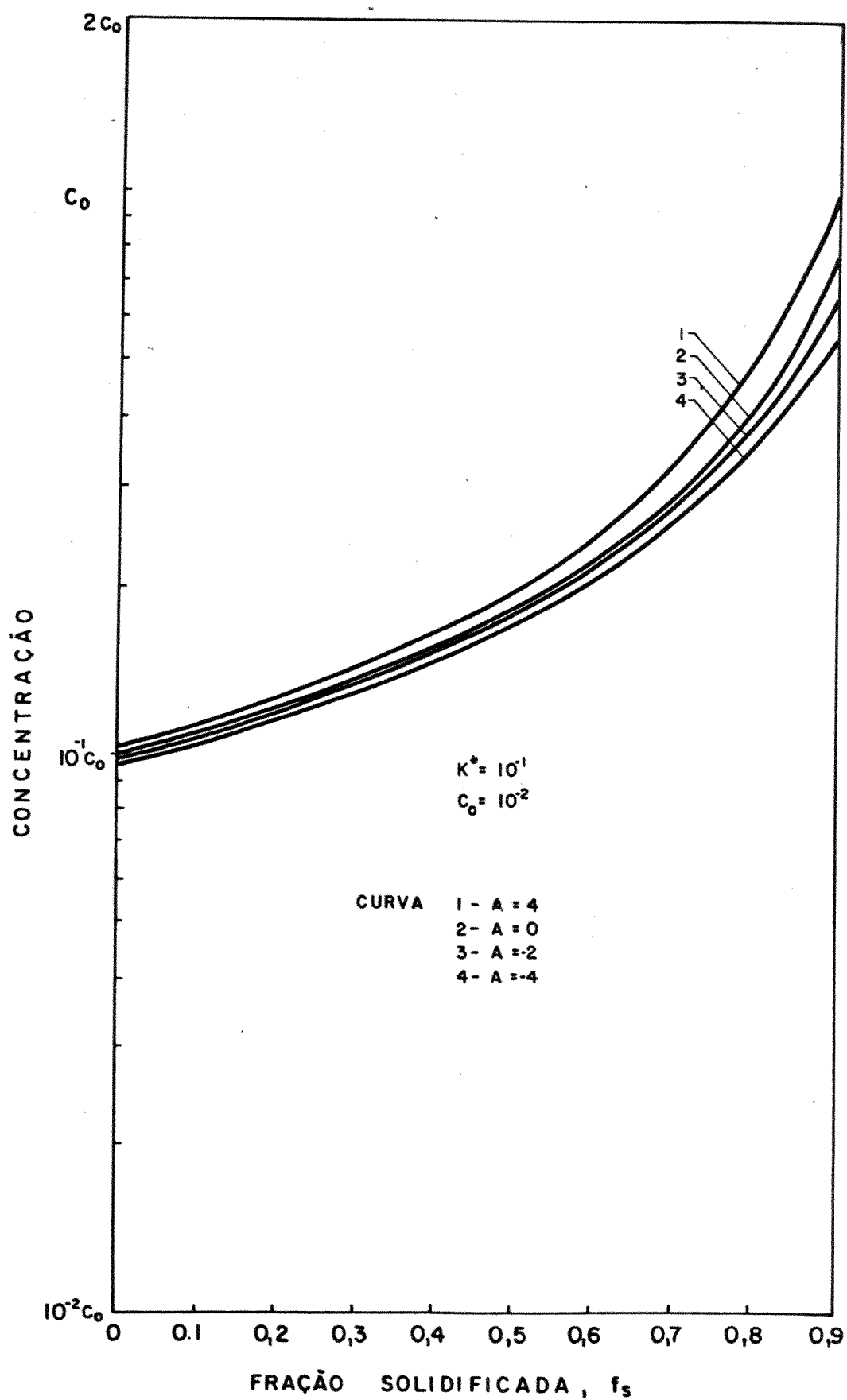


Figura II.42 - Influência do coeficiente "A" nos perfis de distribuição de soluto após o processo de solidificação normal.

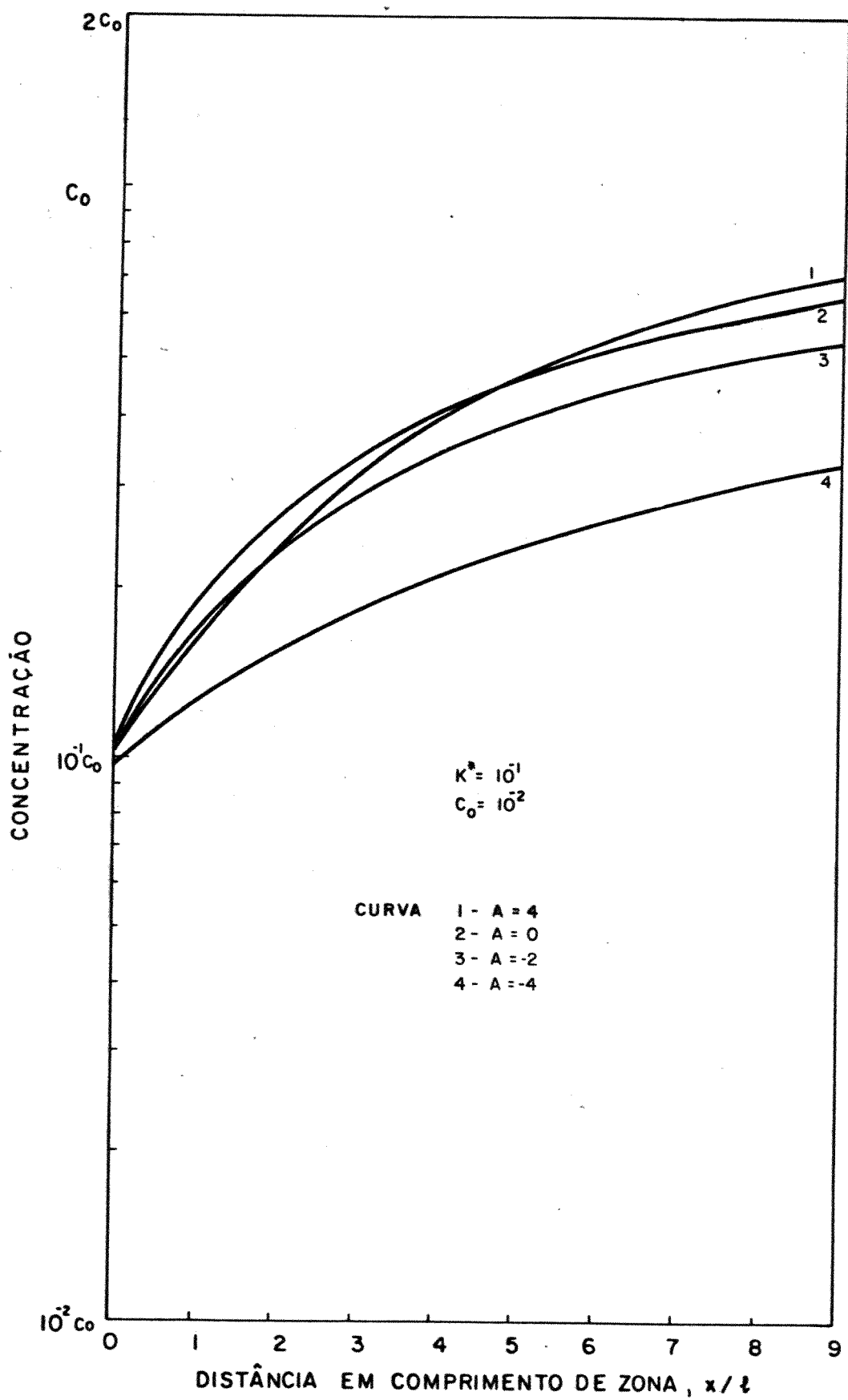


Figura II.43 - Influência do coeficiente "A" nos perfis de distribuição de soluto após o processo de fusão zonal.



des que podem degenerar a forma plana, acarretam em profundas modificações estruturais no material solidificado. A transformação morfológica na interface é decorrente do fenômeno denominado de superesfriamento constitucional ( SRC ). Tomando-se um processo de solidificação normal em que  $k_0 < 1$ , nota-se que com o desenvolvimento da solidificação, ocorre um enriquecimento de soluto à frente da interface. O perfil de concentração deste acúmulo é máximo exatamente na interface, decrescendo à partir dela, conforme ilustra a figura II.44.a. A este perfil de concentração decrescente, corresponderá um perfil de temperaturas liquidus crescente, uma vez que menores concentrações de soluto implicam em temperaturas liquidus maiores, de acordo com a figura II.44.b. Como o de maior concentração de soluto na interface, existe também um gradiente de concentração à partir deste ponto, implicando assim em um gradiente de temperaturas liquidus no material.

Se o gradiente de temperaturas imposto for menor que o gradiente de temperaturas liquidus, como exemplificado na figura II.45, o líquido à frente da interface estará superesfriado constitucionalmente. Assim qualquer protuberancia gerada nesta interface, encontrará um meio líquido superesfriado e portanto condições de crescimento. Esta protuberancia, se desenvolvida pode transformar a interface plana em celular e posteriormente em dendrítica, como pode ser observado na figura II.46.

Uma análise quantitativa do fenômeno de superesfriamento constitucional pode ser realizada, considerando que o processo de solidificação desenvolve-se em um estado de regime estacionário e não ocorre difusão de soluto no estado sólido. Nestas condições pode-se escrever, conforme a figura II.47:

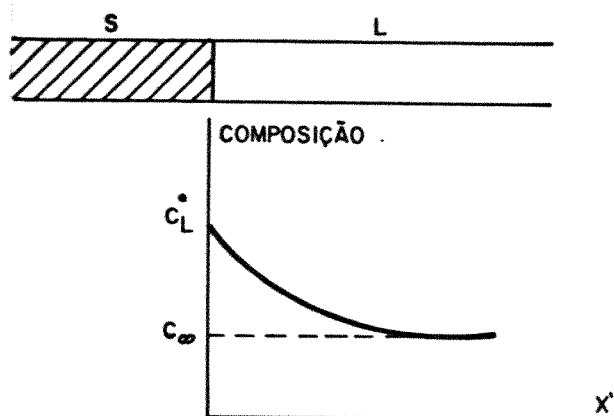
$$-D_L \left( \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} = V ( C_L^* - C_S^* ) \quad (\text{II.98})$$

$$\left( \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} = - \frac{V}{D_L} ( C_L^* - C_S^* ) \quad (\text{II.99})$$

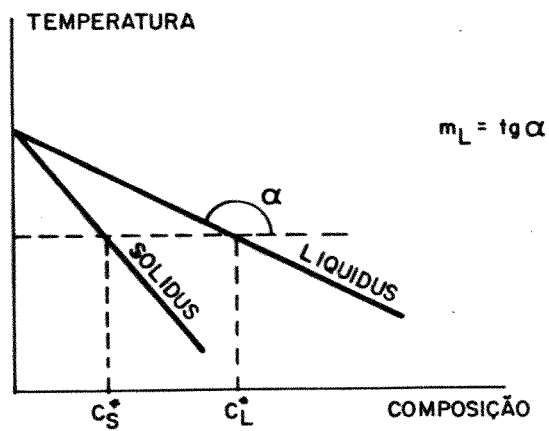
como

$$k_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*} \quad (\text{II.100})$$

então

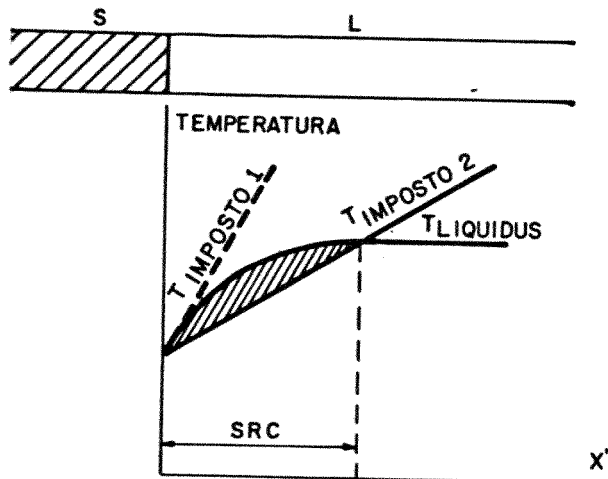


(a)

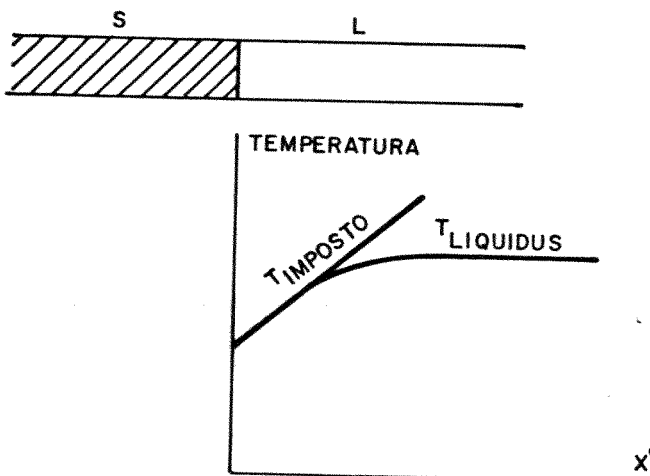


(b)

Figura II.44 - a) Perfil de concentração de soluto à partir da interface sólido-líquido  
 b) Parte de um diagrama de fases em que  $k_0 < 1$

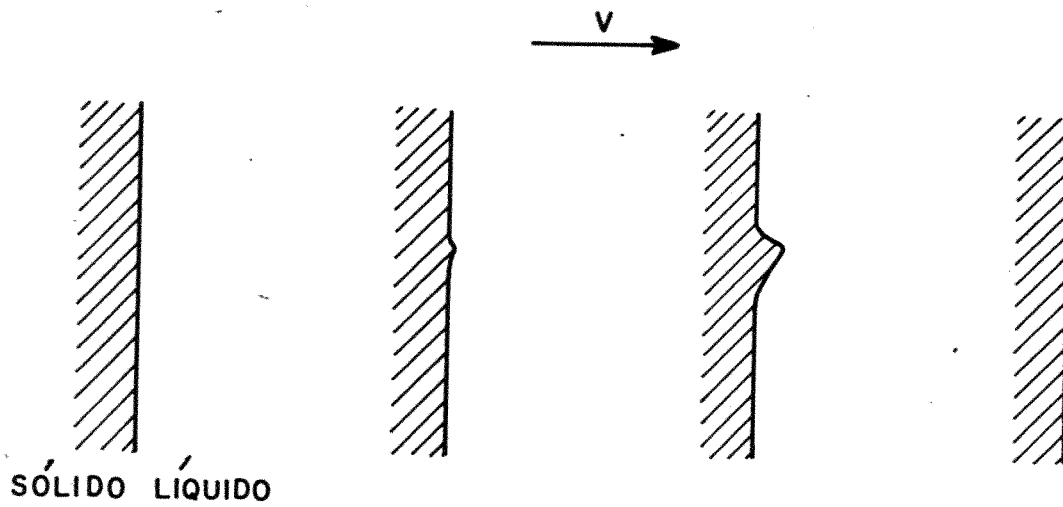


(a)

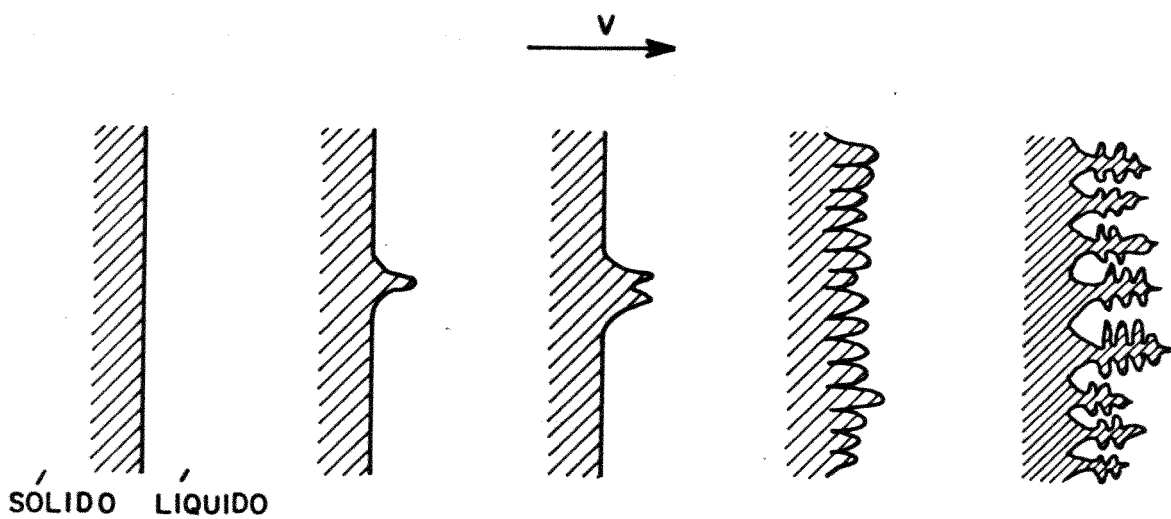


(b)

- Figura II.45 - a) Gradiente imposto menor que o gradiente de temperaturas liquidus ( existe SRC )
- b) Gradiente imposto igual ao gradiente de temperaturas liquidus ( SRC nulo ).



(a)



(b)

Figura II.46 - a) Interface sôlido-líquido sem SRC (interface estável)

b) Interface sôlido-líquido com SRC (interface instável)

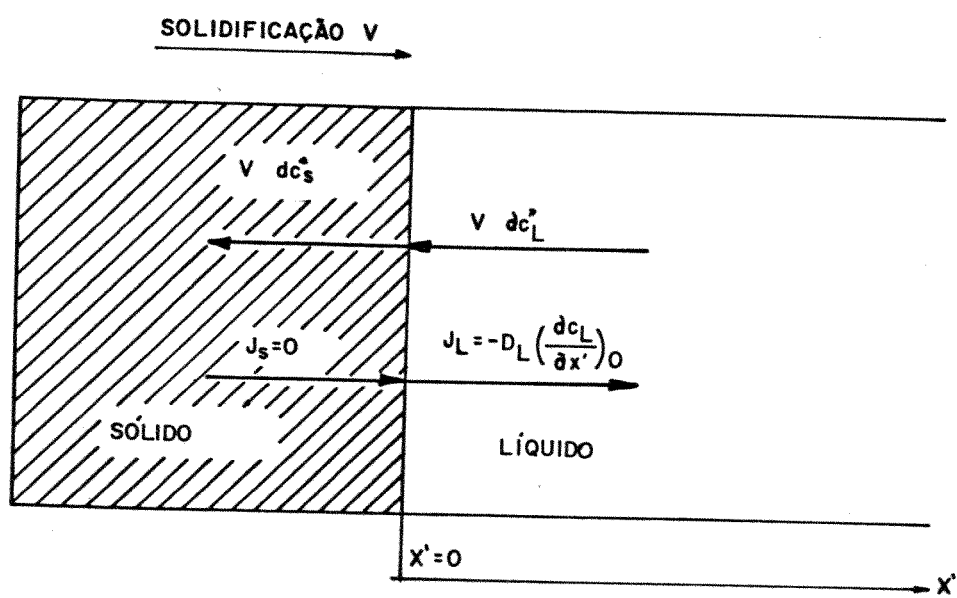


Figura II.47 - Balanço de massas na interface sólido - líquido<sup>(11)</sup>.

$$\left( \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} = \frac{-V}{D_L} C_L^* (1 - k_o) \quad (\text{II.101})$$

mas

$$\frac{\partial T_L}{\partial x'} = \frac{\partial T_L}{\partial C_L} \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x'} \quad (\text{II.102})$$

onde

$$\frac{\partial T_L}{\partial C_L} = m_L \quad (\text{II.103})$$

$m_L$  é a inclinação da linha liquidus.

Assim na interface ( $x' = 0$ )

$$\left( \frac{\partial T_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} = m_L \left( \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} \quad (\text{II.104})$$

$$\left( \frac{\partial T_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} = m_L V C_L^* \left( \frac{1 - k_o}{D_L} \right) \quad (\text{II.105})$$

Para que não ocorra o SRC e assim a interface sólido-líquido tem a possibilidade de se manter estável, é necessário que o gradiente de temperaturas imposto no líquido desta interface seja maior ou igual ao gradiente de temperaturas liquidus, ou seja:

$$G_i = \left( \frac{\partial T_{iL}}{\partial x'} \right)_{x'=0} \geq \left( \frac{\partial T_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} \quad (\text{II.106})$$

ou

$$G_i \geq - m_L \frac{V C_L^* (1 - k_o)}{D_L} \quad (\text{II.107})$$

ou ainda em termos de  $C_S^*$  :

$$Gi \geq - m_L V \frac{C_S^* (1 - k_o)}{k_o D_L} \quad (II.108)$$

### II.6.1. Aplicação da teoria de estabilidade da interface sólido-líquido na determinação de parâmetros de solidificação (31)

A estabilidade da interface sólido-líquido, aliada ao fenômeno do superesfriamento constitucional pode ser usada como um método extremamente versátil e de muita utilidade na determinação de parâmetros como a composição dos materiais processados através de técnicas de solidificação. Este método baseia-se diretamente na teoria do superesfriamento constitucional. Em um sistema em solidificação, a morfologia da interface sólido-líquido é função de uma série de parâmetros. Esta interface conserva-se plana desde que a condição de inexistência do SRC for satisfeita, ou seja:

$$Gi \geq - \frac{m_L}{D_L} V C_L^* (1 - k_o) \quad (II.109)$$

onde as variáveis e constantes acima são as mesmas definidas anteriormente. Quando a interface inicia a transição plana - celular, II.109, fica:

$$Gi = \frac{m_L}{D_L} V C_L^* (1 - k_o) \quad (II.110)$$

$$\frac{Gi D_L}{V} = m_L (C_L^* - C_L^* k_o) \quad (II.111)$$

$$\frac{Gi D_L}{V} = m_L (C_L^* - C_S^*) \quad (II.112)$$

mas

$$m_L ( C_L^* - C_S^* ) = \Delta T \quad (II.113)$$

onde  $\Delta T$  é a faixa de fusão ou seja

$$\Delta T = T_L - T_S \quad (II.114)$$

Assim escreve-se

$$\frac{G_i \cdot D_L}{V \cdot \Delta T} = 1 \quad (II.115)$$

Desta maneira, observando II.115, nota-se que quanto menor o valor de  $\Delta T$ , menor será a diferença entre os valores de  $T_S$  e  $T_L$ , implicando assim em um maior nível de pureza do material analisado, conforme ilustra a figura II.48. Entretanto, a utilização desta técnica de medidas contém duas limitações. A primeira refere-se a dificuldade de detecção do início das instabilidades interfaciais, o que deve ser feito usando meios apropriados a este fim. Outra limitação decorre da falta de valores precisos de  $D_L$ . Uma maneira razoável de contornar este problema, é considerar as medidas de forma relativa. Inicialmente toma-se o valor de  $\Delta T$  antes que o material seja purificado. Após o processo de purificação ser efetuado, uma nova medida de  $\Delta T$  é realizada. Finalmente, por meio de um confronto entre os dois valores, o grau de purificação obtido é determinado.

## II.7 - Considerações sobre a Simulação da Solidificação por Meio de Compostos Análogos à Metais ou à Semicondutores

A análise "in situ" de fenômenos que se desenvolvem durante processos envolvendo a solidificação de metais ou semicondutores é extremamente difícil. Isto decorre da total opacidade que caracteriza estes materiais. Existem numerosas técnicas que podem ser utilizadas na investigação de fenômenos relacionados a transformações sólido-líquido. Entretanto, apenas um número muito



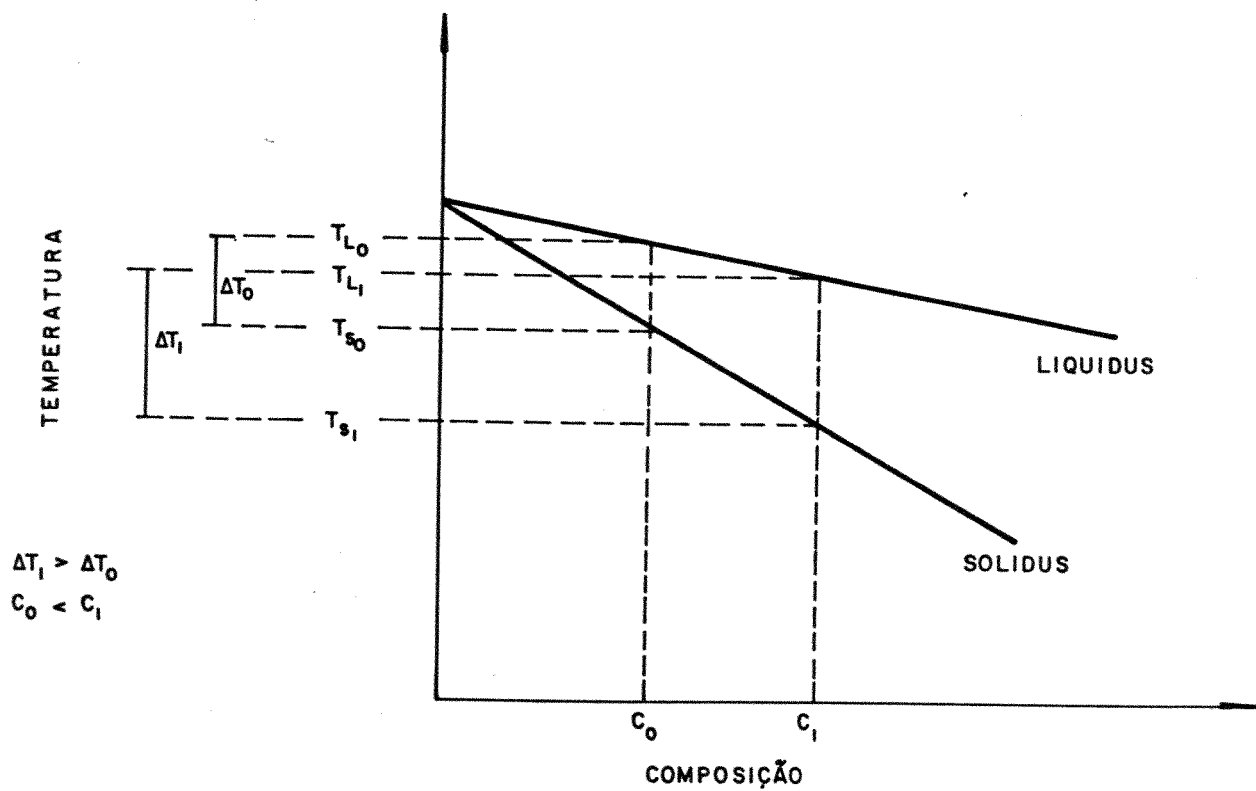


Figura II.48 - Relação entre a composição do material e  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_L - T_S$ ).

restrito destas permite a observação direta do fenômeno, pois na mudança de fases, seria muito interessante a observação da interface sólido-líquido, bem como a possível redistribuição de soluto que ocorre. Uma destas técnicas de estudo, consiste em analisar o sistema em solidificação através de um modelo análogo<sup>(32)</sup>. Este modelo é elaborado a partir da analogia existente entre a solidificação de algumas substâncias transparentes com as de metais ou a de semicondutores. Estas substâncias são basicamente de dois tipos: os compostos inorgânicos e os compostos orgânicos.

A utilização de compostos inorgânicos é limitada, uma vez que estes materiais caracterizam-se por apresentarem elevados pontos de fusão, implicando assim em maiores dificuldades experimentais. Por outro lado, o uso de compostos orgânicos foi por longo tempo ignorado, até que no início dos anos 60, JACKSON e HUNT<sup>(32)</sup> redescobriram estes materiais, que anteriormente haviam despertado o interesse de TIMMERMANS<sup>(33)</sup>. Os orgânicos são materiais que mostram baixas temperaturas de fusão, tornando-se elementos ideais na análise de diversos fenômenos relativos a transformação da fase líquida em fase sólida. Muitos aspectos dos processos de solidificação, como a morfologia da interface, a segregação de soluto, a cinética de crescimento, etc, podem ser investigados com o auxílio desta ferramenta: Na tabela II.5<sup>(34)</sup>, são apresentados alguns estudos relativos a simulação de processos de solidificação usando compostos orgânicos análogos.

#### II.7.1 - Analogia do Sistema Real com o Sistema Análogo durante o Processo de Solidificação

O uso de métodos análogos para estudar um sistema, pode ser uma elegante ilustração do desenvolvimento de um fenômeno natural. Entretanto, uma simulação pode acarretar em erros, se as hipóteses consideradas, não foram bem formuladas. Os principais itens a serem considerados em um trabalho desta natureza são:

a) Certos fenômenos podem não ocorrer no sistema análogo, mas ocorrem no sistema real.

b) O sistema análogo pode exibir um comportamento que não é esperado no sistema real.

c) Efeitos similares podem ocorrer em ambos os sistemas, mas suas origens não são as mesmas.

AUTOR	ANO	MATERIAL USADO	FENÔMENO SIMULADO
JACKSON et alli (32)	1965	Diversos	Morfologia de interface
HUNT et alli (36)	1966	Diversos	Morfologia de interface
JACKSON et alli (37)	1966	Diversos	Crescimento dendritico
WILCOX (38)	1969	Naftaleno	Fusão zonal
WILCOX (39)	1969	Antraceno	Crescimento de enteticos
WILCOX et alli (40)	1969	Anilina	Crescimento de enteticos
CLARO et alli (41)	1970	Salol	Vibrações na solidificação
SCHAEFER et alli (42)	1970	Sucinonitrila	Estabilidade interfacial
ABE et alli (43)	1971	Ciclohexanol	Convecção durante o crescimento
SCOTT et alli (44)	1971	Ciclododecano	Estabilidade interfacial
SAVAGE et alli (45)	1972	CBr <sub>4</sub>	Crescimento dendritico
OVSIIENKO et alli (46)	1974	Ciclohexanol	Crescimento dendritico
OKAMOTO et alli (47)	1975	Ciclohexanol	Crescimento dendritico
MIROSH. et alli (48)	1976	P-bromonitrobenzeno	Segregação durante a solidificação
ALLEM et alli (49)	1976	Canfora	Crescimento dendritico
GLICKSMAN et alli (50)	1976	Sucinonitrila	Crescimento dendritico
FISHER (34)	1978	Diversos	Crescimento de eutéticos
WILCOX et alli (51)	1980	Canfora	Fusão zonal
WILCOX et alli (52)	1980	CBr <sub>4</sub>	Fusão zonal
HOSHINO et alli (53)	1980	Naftaleno	Fusão zonal
CARAM JR. et alli (54)	1982	Naftaleno	Fusão zonal

Tabela II.5 - Alguns trabalhos em solidificação, utilizando métodos simulativos.

Com o objetivo de contornar as possíveis falhas de analogia em um processo de simulação, é necessário considerar as relações análogas assentadas em um ponto crucial da solidificação, que é definido na interface sólido-líquido. Uma interface se desenvolve quando átomos da fase líquida são adicionados a fase sólida. A maneira pela qual estes átomos passam de uma fase a outra, determina a estrutura interfacial, a morfologia do sólido formado e o número e a distribuição de imperfeições no cristal crescido. Partindo-se de princípios termodinâmicos, Jackson<sup>(35)</sup> definiu que a deposição de átomos na superfície sólida esta relacionada com a variação da energia livre relativa em função da fração de átomos ordenados na interface, assim

$$\frac{\Delta E}{n \cdot R \cdot T_f} = \alpha \cdot X(1-X) + X \ln X + (1-X) \ln(1-X) \quad (\text{II.116})$$

onde  $\Delta E$  é a variação da energia livre na interface,  $n$  é o número de possíveis átomos da interface,  $R$  é a constante de Boltzmann para os gases,  $T_f$  é a temperatura de fusão,  $X$  é a proporção ou fração de átomos ordenados e  $\alpha$  é definido como sendo,

$$\alpha = \frac{L_f}{RT_f} \cdot \xi \quad (\text{II.117})$$

onde  $L_f$  é o calor latente de fusão atômico e  $\xi$  é a relação existente entre o número de átomos vizinhos mais próximos, considerando o plano da interface e o número total de átomos vizinhos mais próximos que é o número de coordenação.

Na figura II.49, mostra-se a variação da energia livre relativa para diversos valores de  $\alpha$ , em função da fração de átomos ordenados.

Segundo critérios termodinâmicos, a interface se estabiliza nos pontos onde a fração de átomos ordenados ( $X$ ) corresponder a uma condição de energia livre relativa mínima. Nestes pontos, pode-se escrever:

$$\frac{d \left( \frac{\Delta E}{nR T_f} \right)}{dX} = 0 \quad (\text{II.118})$$

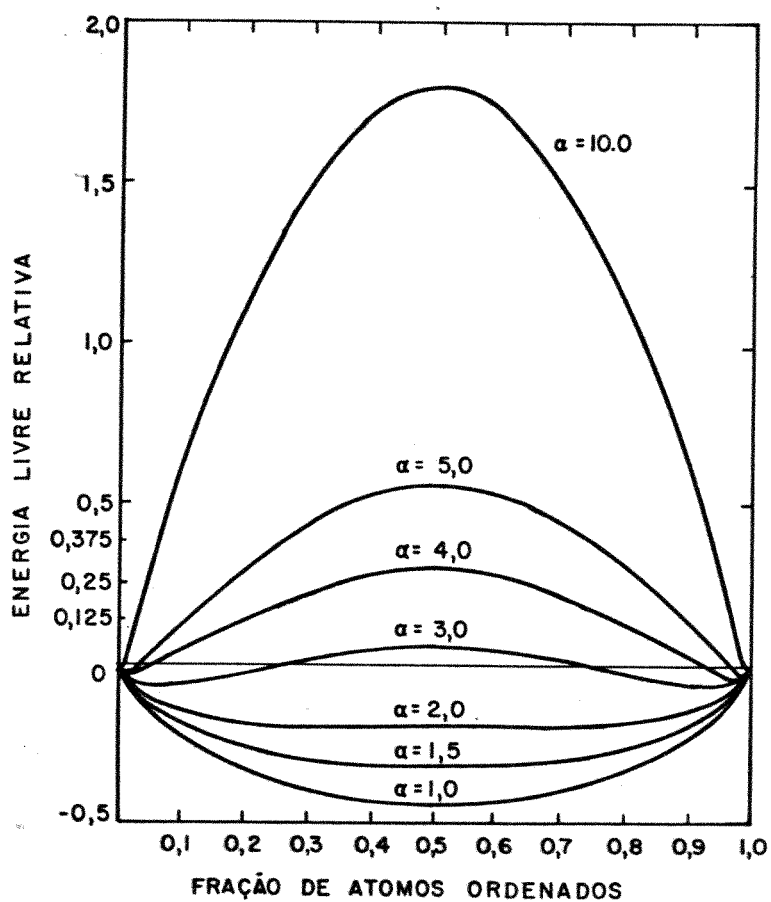


Figura II.49 - Variação da energia livre relativa da interface sólido-líquido em função da fração de átomos ordenados<sup>(35)</sup>.

ou

$$\alpha_{\min} \cdot (1 - 2X) + \ln X - \ln(1 - X) = 0 \quad (\text{II.119})$$

logo

$$\alpha_{\min} = \frac{\ln(X / 1-X)}{2X - 1} \quad (\text{II.120})$$

Na figura II.50 é observado a variação de  $\alpha_{\min}$  em função de  $X$ . Assim a interface pode ter seu crescimento caracterizado por dois modos. O primeiro seria aquele no qual ela se estabilizaria em um único ponto ou seja com um valor de  $X$  próximo de 50%, conforme a figura II.50. Isto implicaria na formação de uma estrutura interfacial caracterizada por uma variação na ordenação atômica muito pequena. Assim a interface seria do tipo difusa ou não facetada. No caso em que a energia livre relativa for mínima para valores de  $X$  próximos de 10% ou 90%, teria-se a estabilidade em dois pontos. Assim a estrutura interfacial seria composta de ordenações atômicas máximas e mínimas, constituindo assim em uma interface facetada.

As figuras II.51 e II.52 mostram os dois tipos de estrutura interfacial, respectivamente ao nível atômico e ao nível microscópico. Desta maneira define-se que para valores de  $\alpha < 2$  observa-se interface do tipo difusa, que é tipicamente encontrada nos metais. Para  $\alpha > 4$ , a interface será facetada, que é apresentada durante a solidificação dos cerâmicos e polímeros. No caso em que  $\alpha$  situa-se entre estes dois valores, ter-se-á um tipo de interface com características intermediárias entre a não-facetada ou difusa e a facetada. Este modo de solidificar é apresentado durante a solidificação dos materiais semicondutores.

Esta teoria, em princípios, aplica-se somente para o caso em que a interface esteja em equilíbrio, pois dependendo da velocidade de crescimento do sólido, uma interface do tipo facetada, poderia ser confundida com uma não-facetada e vice-versa.

Na tabela II.6, é apresentado uma relação de algumas características de alguns compostos orgânicos usados como análogos e na tabela II.7 é exibido outra relação contendo valores de

SUBSTÂNCIA	Tf(°C)	Tv(°C)	$\alpha / \xi$	AGRAVANTE
CBr <sub>4</sub>	90,0	180,0	1,20	A
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	185,0	186,0	2,20	A.B.C
Borneol	210,0	212,0	2,10	B
Ácido Pivalico	32,0	164,0	1,00	-
Amino-Butileno-Glicol	149,0	151,0	1,00	-
Neo-pentil - Álcool	53,0	114,0	1,50	-
Neo-pentil - Glicol	125,0	208,0	1,40	-
Naftaleno	80,0	218,0	6,40	A
Sucinonitrila	54,5	266,0	1,78	A
d. Canfora	180,0	204,0	1,40	-

A - Tóxico, B - Ponto de Fusão próximo ao de ebulição,  
C - Sublimação

Tabela II.6 - Características principais de alguns compostos orgânicos análogos a metais e semicondutores (32,34,54).

SUBSTÂNCIA	$\alpha/\xi$
SiO <sub>2</sub>	0,84
Fe	0,91
P	0,95
Al	1,34
Sucinonitrila	1,78
Ga	2,21
H <sub>2</sub> O	2,63
C	3,07
NaCl	3,12
Si	3,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,64
MgZn <sub>2</sub>	5,91
Salol	7,10
ThO <sub>2</sub>	41,60
$\alpha$ -fenil-ortocresol	15,00

Tabela II.7 - Valores de  $\alpha/\xi$  para várias substâncias<sup>(34)</sup>.



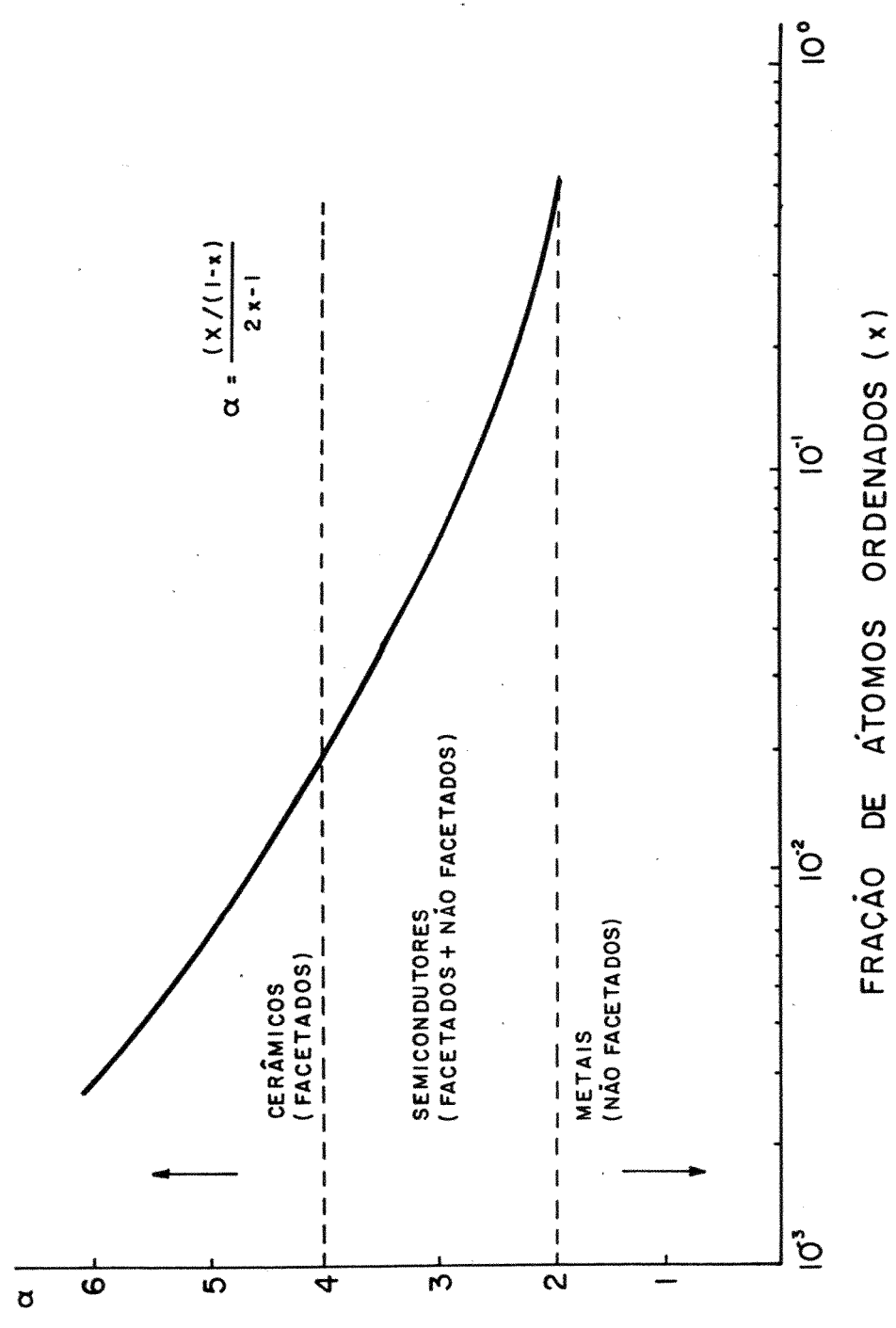


Figura II.50 - Variação de  $\alpha_{min}$  em função da fração de átomos ordenados.

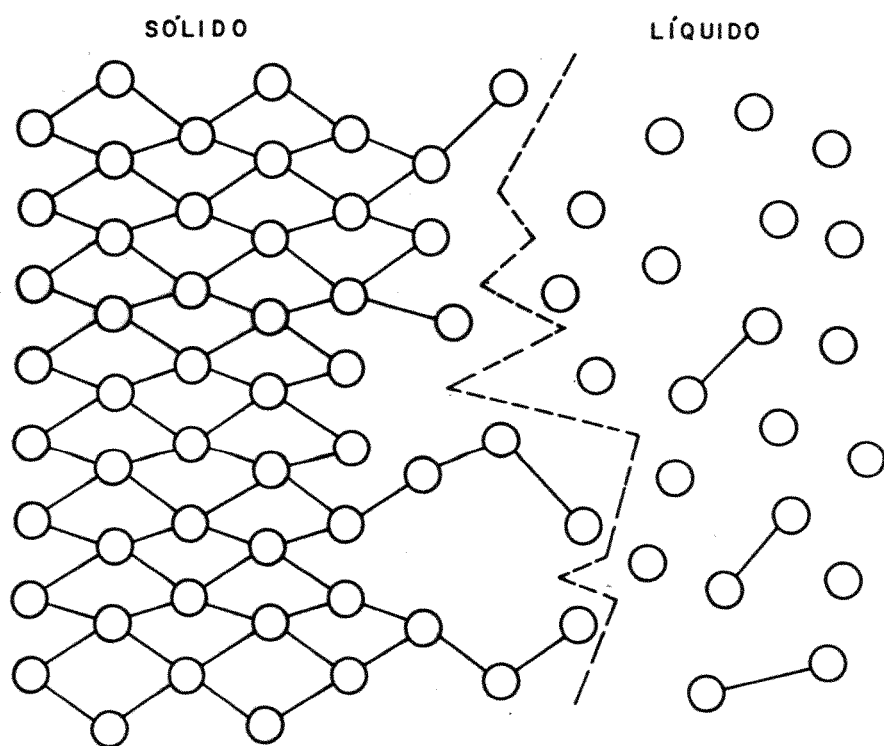
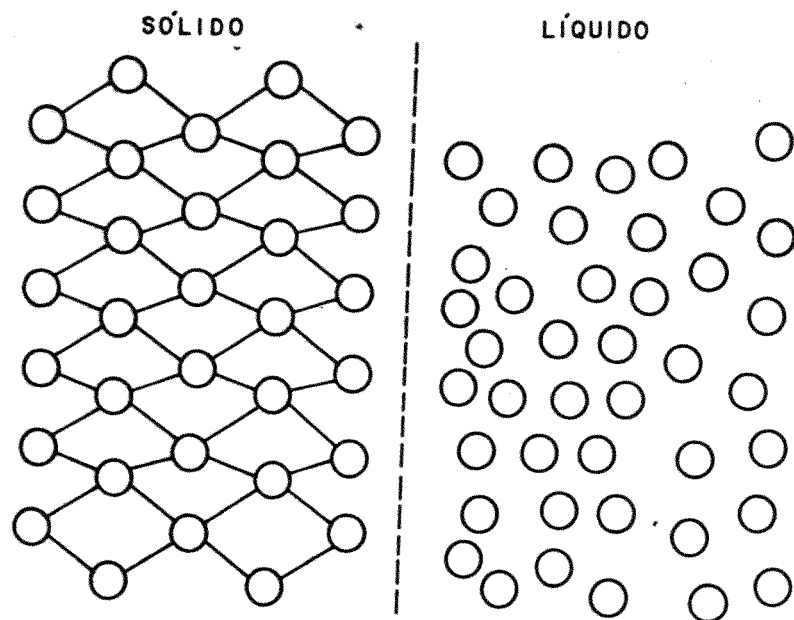


Figura II.51 - Estruturas de interface ao nível atômico<sup>(6)</sup>  
 a) não facetada ou difusão  
 b) facetada

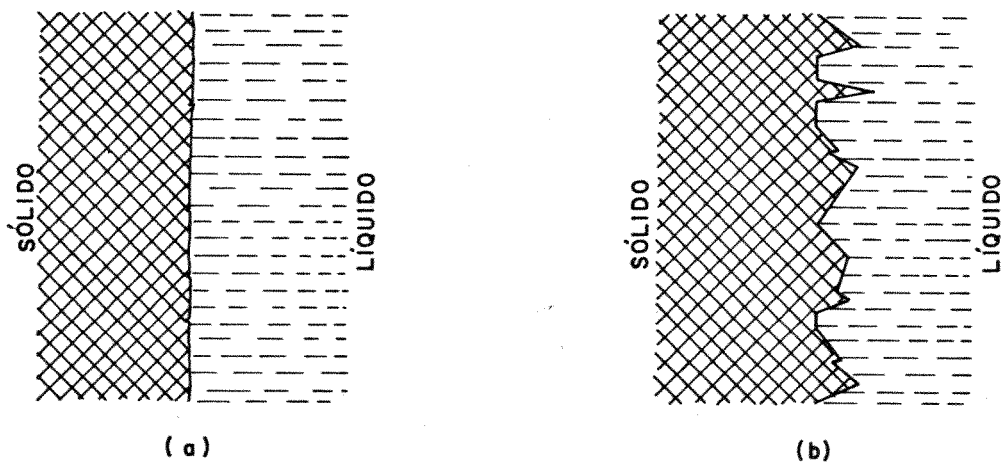


Figura II.52 - Estruturas de interface ao nível microscópico.

- a) não facetada ou difusa
- b) facetada

$\alpha / \xi$  para diversos materiais. Com base neste estudo, define - se como sistema análogo durante a solidificação, aqueles que apresentem um mesmo tipo de estrutura interfacial ou seja, aqueles que tenham valores de  $\alpha$  situados na mesma classe.

## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 - Seleção de um Material Análogo à Materiais Semicondutores

Os materiais semicondutores, como o silício e o germânio, quando em solidificação mostram na maioria das vezes uma estrutura interfacial facetada. O estudo e a compreensão de fenômenos que ocorram durante a mudança de estado destes materiais são de grande importância, já que estes são os insumos básicos da indústria eletrônica. Considerando este aspecto, desenvolveu-se um trabalho de análise destas substâncias quando processadas através de técnicas de solidificação ligadas a purificação de materiais. Nesta análise, utilizou-se como material análogo, algo que apresentasse compatibilidade com os requisitos da simulação da solidificação de um semicondutor, mostrasse boa disponibilidade, contribuisse nas facilidades experimentais, etc. Deste modo, esta escolha recaiu sobre o composto orgânico naftaleno, que apesar de relativamente tóxico, serviu para os propósitos inicialmente definidos. A este material, que quando puro apresenta-se translúcido, foi adicionado o elemento corante vermelho denominado rodamina. A partir da soma destes, obteve-se uma liga, onde o solvente seria o naftaleno e o soluto o corante. Esta liga foi preparada em um equipamento projetado especificamente para este fim. Neste dispositivo, que é visto na figura III.1, para que não houvesse, ebulição do material, o aquecimento e fusão foi realizado sob controle eletrônico.

#### III.2 - Dispositivos desenvolvidos para a Simulação com Materiais Análogos

A simulação de processos de solidificação unidirecional associados à técnica de purificação de metais ou semicondutores foi elaborada a partir da utilização de dois dispositivos experimentais. Estes dois equipamentos permitem observar os fenômenos ligados a solidificação em dois níveis. O primeiro, ou seja, o forno de solidificação unidirecional horizontal, possibilita o estudo ao nível macroscópico, onde a análise realizada está basi

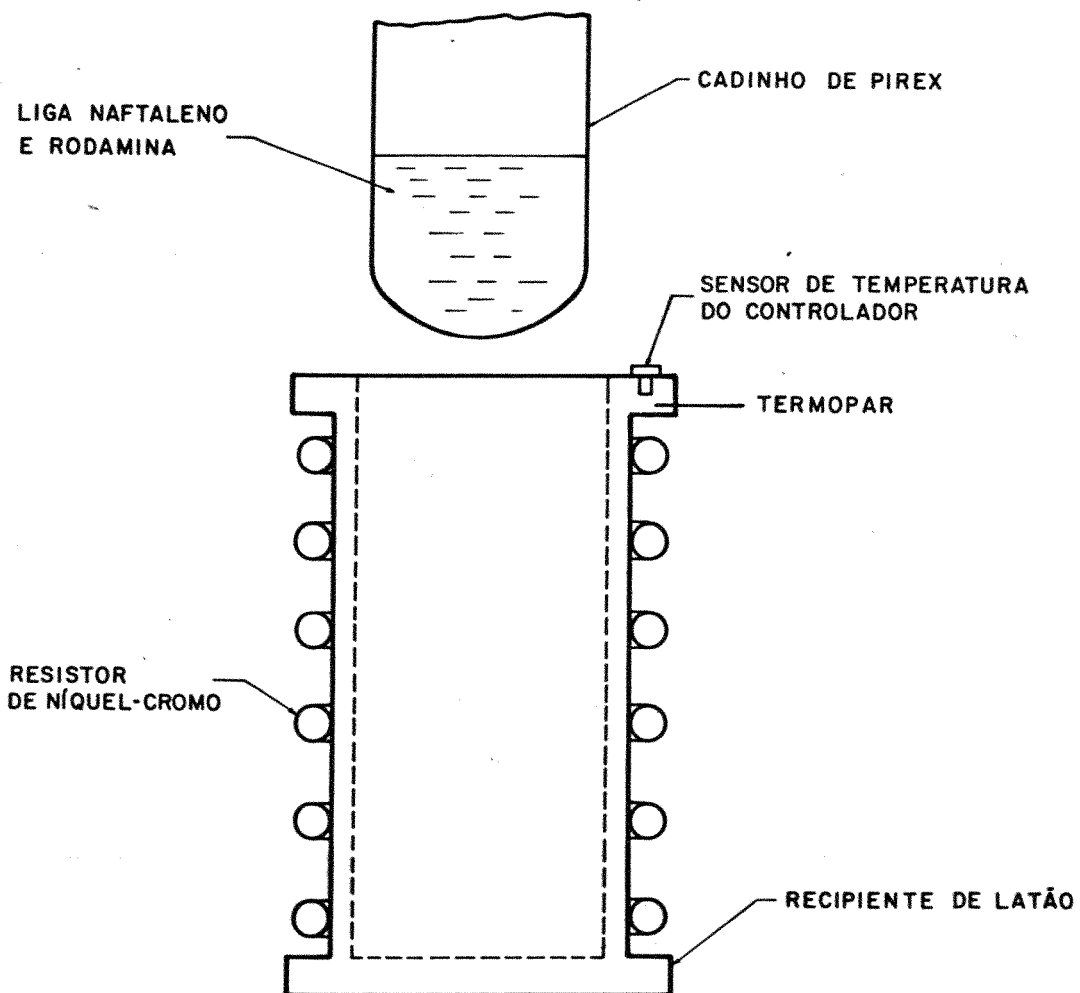


Figura III.1 - Detalhe do forno e do cadinho onde a liga naftaleno / rodamina foi produzida.

camente assentada na redistribuição de soluto ao longo de toda a amostra. O outro equipamento, denominado de dispositivo de observação microscópica da solidificação é constituído de um microscópio ótico especialmente adaptado para este fim. Neste sistema é possível acompanhar o deslocamento da interface sólido-líquido, bem como a segregação de soluto que ocorre na mesma.

### III.2.1 - Forno de Solidificação Unidirecional Horizontal

Este equipamento foi concebido de modo a permitir o desenvolvimento do processo de solidificação unidirecional horizontal sob as mais diversas condições operacionais. Este dispositivo, que encontra-se representado esquematicamente na figura III.2 consiste basicamente de três sistemas: de acionamento, de agitação mecânica e de aquecimento.

O sistema de acionamento consta de um conjunto motorreductor acoplado a um fuso que por sua vez desloca a unidade de aquecimento. Este deslocamento abrange uma faixa de velocidades desde  $10^{-6}$  m/s até  $10^{-4}$  m/s. A agitação mecânica, que contribui para a homogeneização do soluto na fase líquida, é obtida através do acoplamento de um motorreductor à amostra processada, permitindo assim que esta gire. O aquecimento e fusão da liga processada é realizado de dois modos. O primeiro permite fundir a amostra em toda sua extensão, obtendo desta forma o processo de solidificação normal. O dispositivo de aquecimento neste caso é mostrado na figura III.2.a. O outro modo é aquele que possibilita a realização do processo de fusão zonal, conforme mostra a figura III.2.b. Isto é feito através do dispositivo apresentado em detalhes pela figura III.3.a. Com este dispositivo é possível obter os mais diversos tamanhos de zona por meio da introdução de tubos de cobre de diferentes comprimentos na estrutura da unidade de aquecimento. Associado a este dispositivo, opera uma luva de resfriamento, que é vista na figura III.3.b. Esta, além de contribuir na manutenção do tamanho da zona, permite também a elevação do gradiente térmico na interface sólido-líquido. O processamento das amostras pelo forno de solidificação unidirecional horizontal, foi efetuado a partir da introdução das mesmas, em tubos pirex. Posteriormente, estes tubos, que acomodam amostras com até 0,40 metros de comprimento, foram lacrados com material vedante.

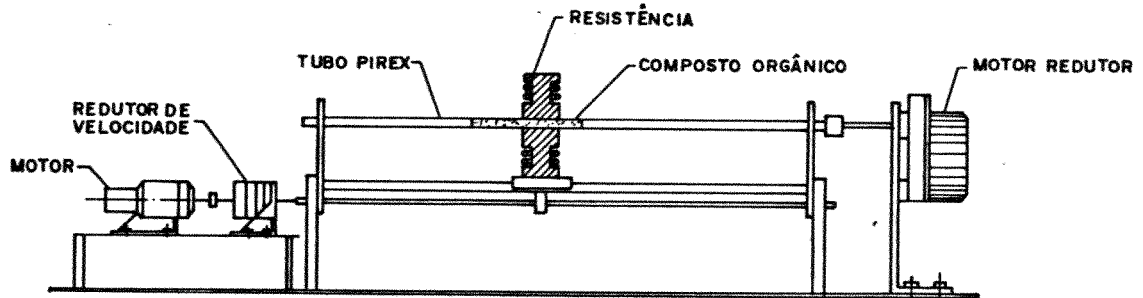


Figura III.2.a - Equipamento utilizado no processo de solidificação normal.

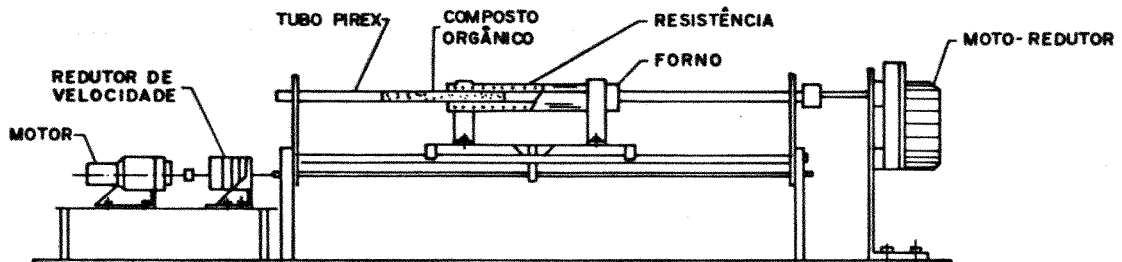


Figura III.2.b - Equipamento utilizado no processo de fusão zonal.



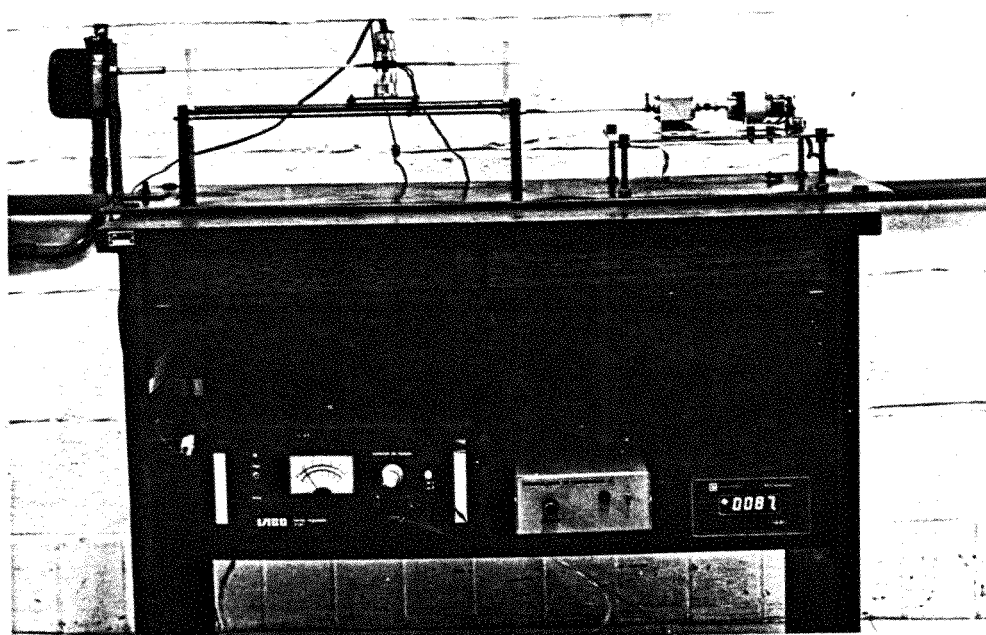


Figura III.2.c - Vista geral do equipamento operando com o dispositivo de fusão zonal.

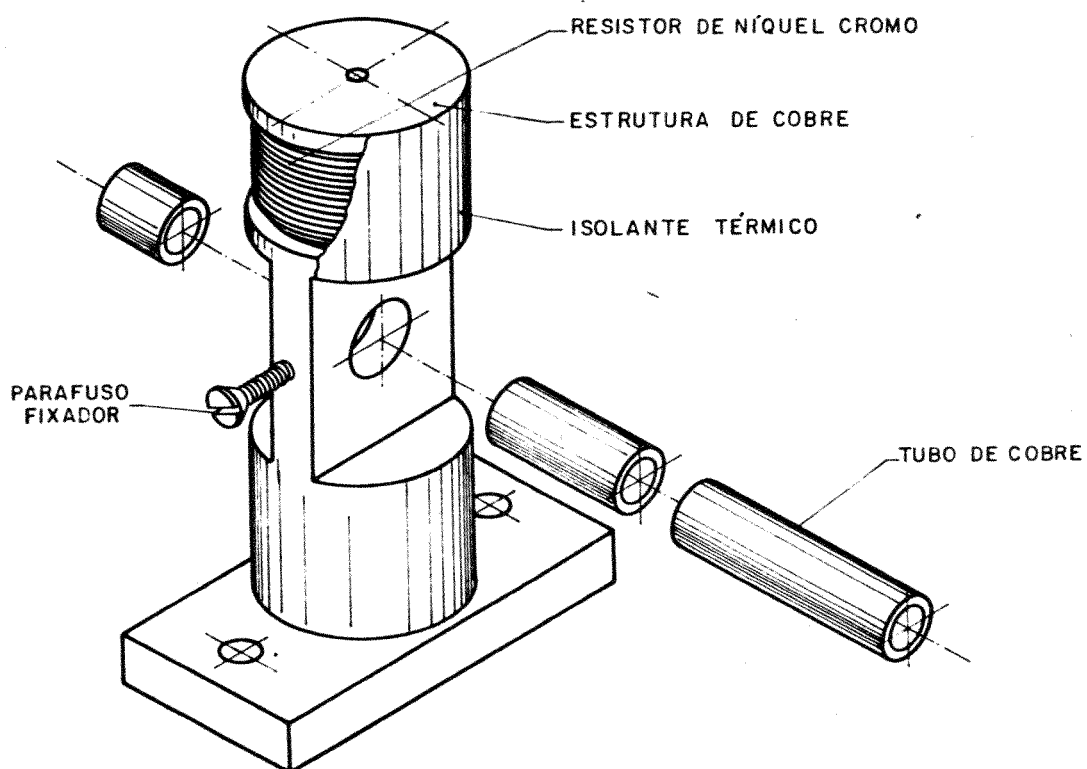


Figura II.3.a - Unidade de aquecimento do forno de fusão zonal.

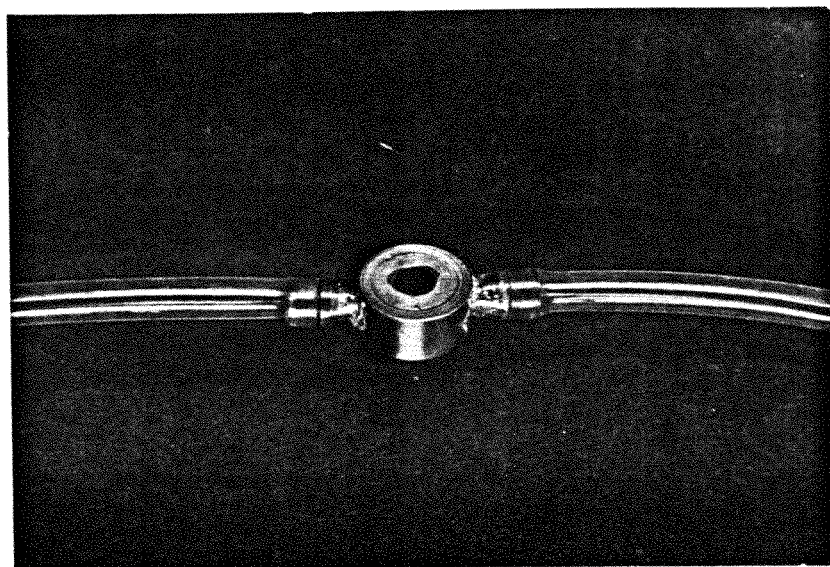


Figura III.3.b - Luva de resfriamento usada no forno unidirecional horizontal para compostos orgânicos.

### III.2.2 - Dispositivo de Observação Microscópica da Solidificação

Este equipamento constitui-se do dispositivo exibido na figura III.4 e foi idealizado especialmente para ser acoplado a um microscópio ótico. Assim este conjunto, que é apresentado na figura III.5, permite observar de forma direta, o desenvolvimento de um processo de solidificação, onde o deslocamento da interface sólido-líquido é acompanhado pela objetiva do microscópico. Deste conjunto consta uma unidade de acionamento do mesmo tipo daquele descrito para ser usado no forno de solidificação unidirecional horizontal. Esta unidade desloca um sistema porta-amostras em relação a uma unidade de aquecimento. Neste porta-amostras, são inseridas duas lâminas de vidro, sobrepostas e convenientemente espaçadas, conforme mostra a figura III.6. Entre estas lâminas é colocado o material análogo a ser processado. Na determinação de medidas de temperaturas, utilizou-se termopares de alta sensibilidade, com diâmetros da ordem de 20  $\mu\text{m}$ .

### III.2.3. - Dispositivo de Controle de Temperaturas

A utilização de compostos orgânicos como uma ferramenta de estudo de processos de solidificação é uma solução bastante versátil. No entanto o processamento destes materiais requer cuidados especiais em relação ao controle de temperaturas. Durante o processo, se a temperatura de ebulição do material for atingida, torna-se evidente o risco de explosões já que as amostras estão acondicionadas em sistemas fechados. Como solução deste problema, o controle de temperaturas de todas as unidades de aquecimento descritas, foi efetuado a partir de um controlador eletrônico de temperaturas. Este aparelho que tem seu circuito eletrônico representado na figura III.7, utiliza como elemento sensor, uma simples transistor. Operando em um sistema realimentado, este equipamento permite controlar temperaturas de 40°C até 150°C, com variações máximas  $\pm 0,5\%$ , como pode ser comprovado pela figura III.8.

### III.3 - Caracterização do Material Análogo Processado

A determinação do perfil de concentração de soluto ao longo da amostra foi efetuada a partir de um dispositivo ótico-eletrônico. Este dispositivo, que foi idealizado especialmente pa

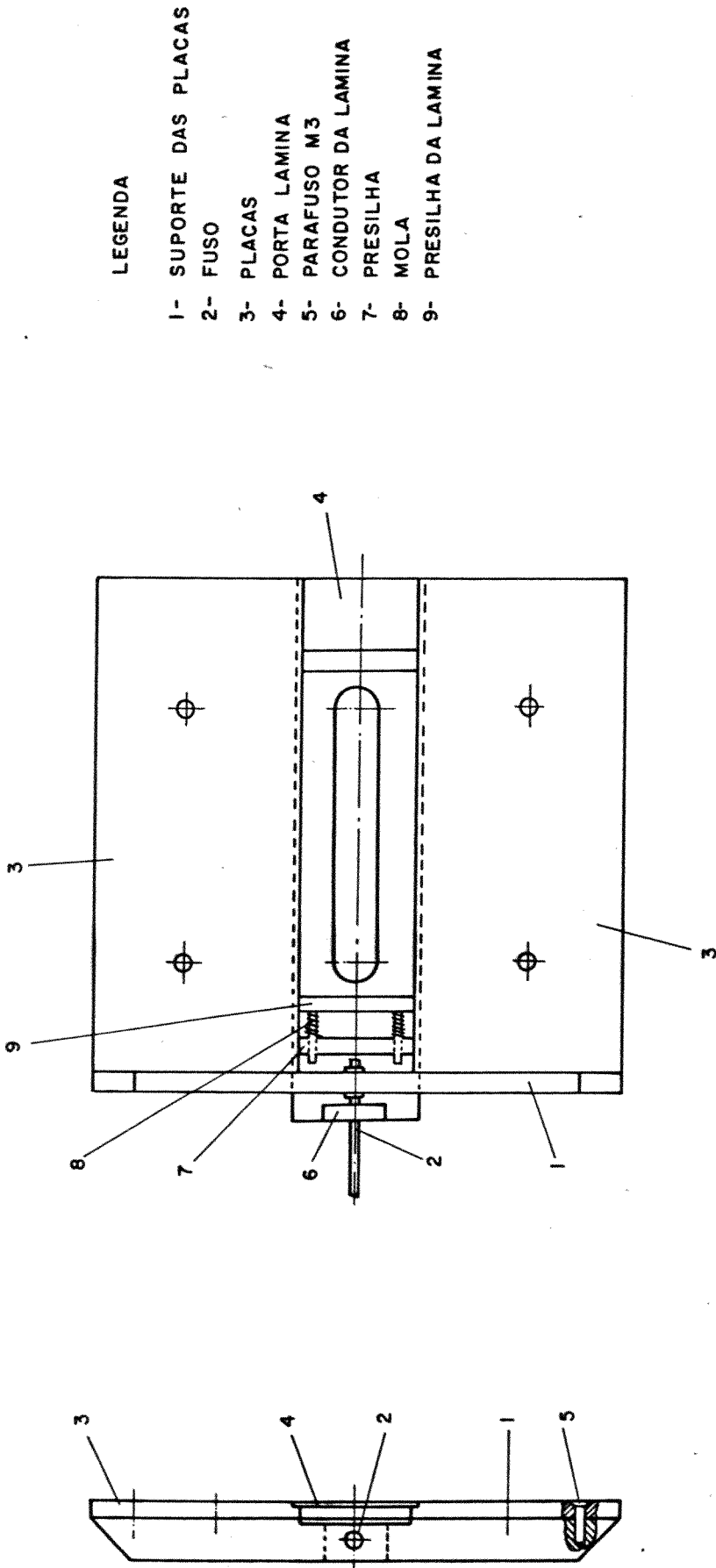


Figura III.4 - Detalhe do dispositivo usado em conjunto com o microscópio ótico na observação microscópica da solidificação.

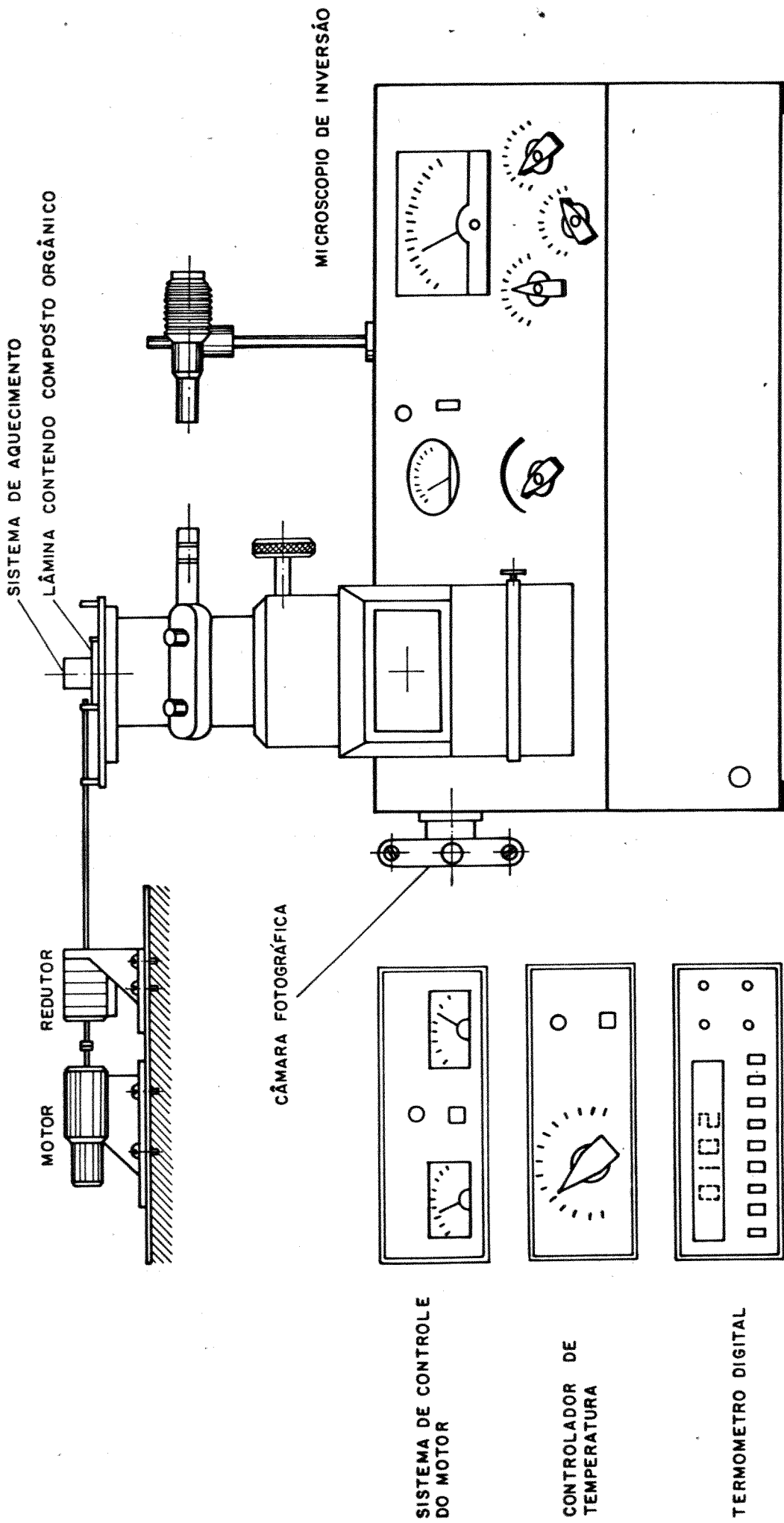


Figura III.5.a - Representação esquemática do conjunto utilizado no observação microscopica da solidificação.

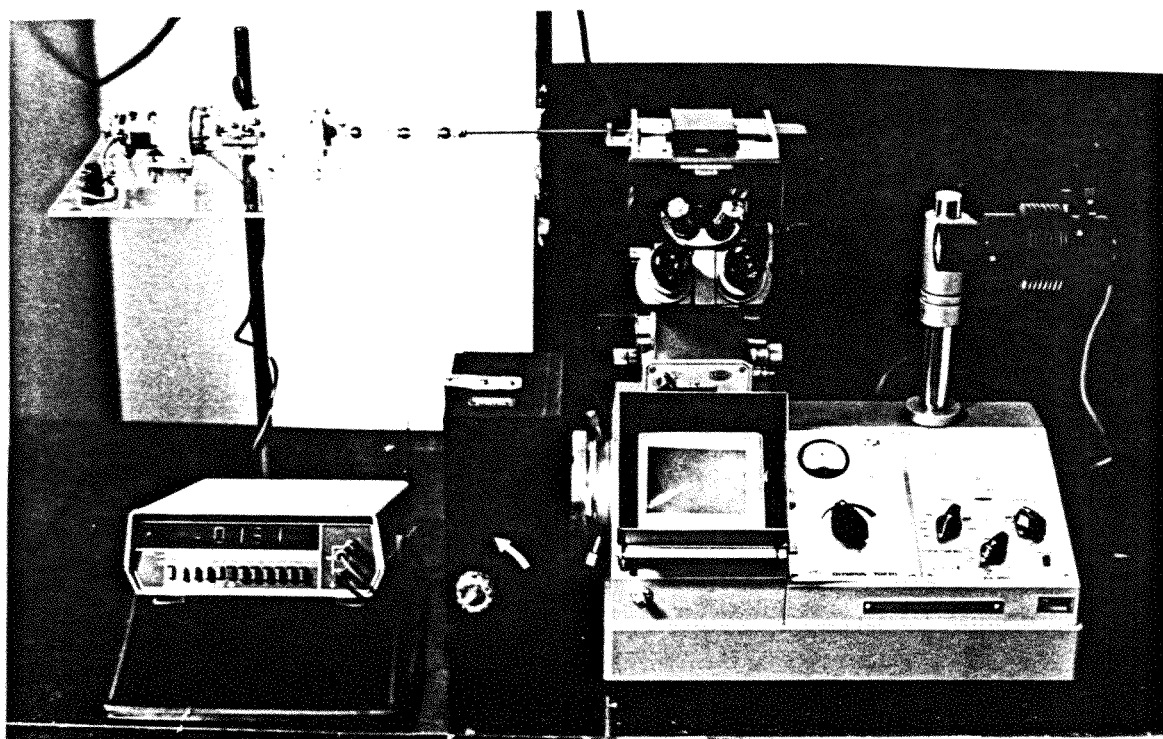


Figura III.5.b - Vista geral do conjunto experimental utilizado na observação microscópica da solidificação.

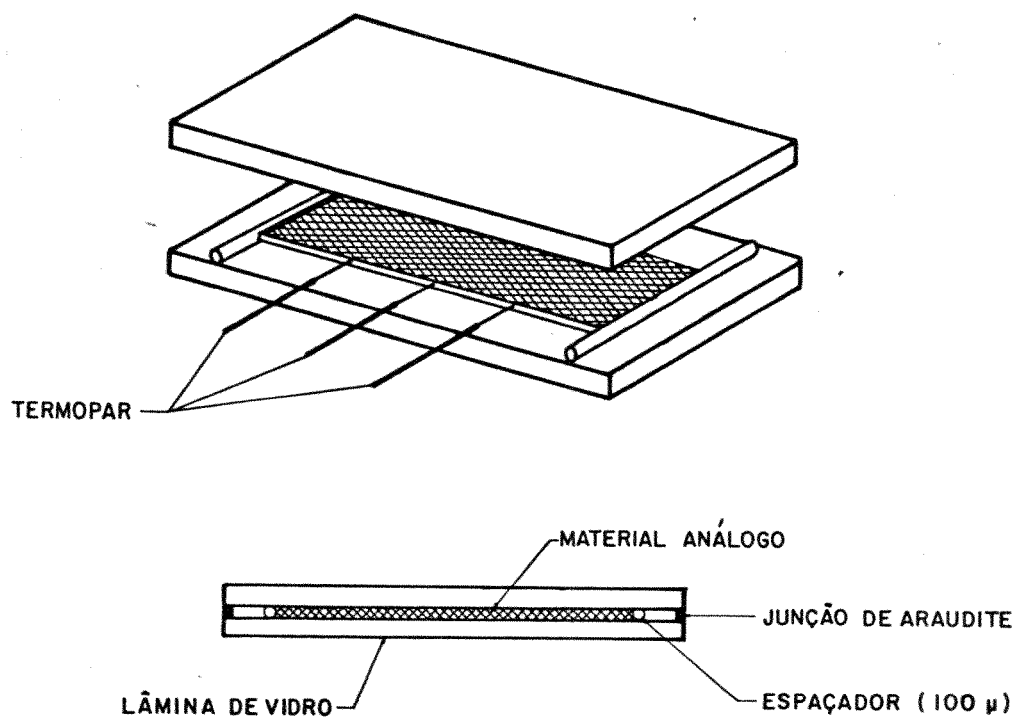


Figura III. 6 - Detalhe da amostra processada por meio do dispositivo de observação microscópica da solidificação.





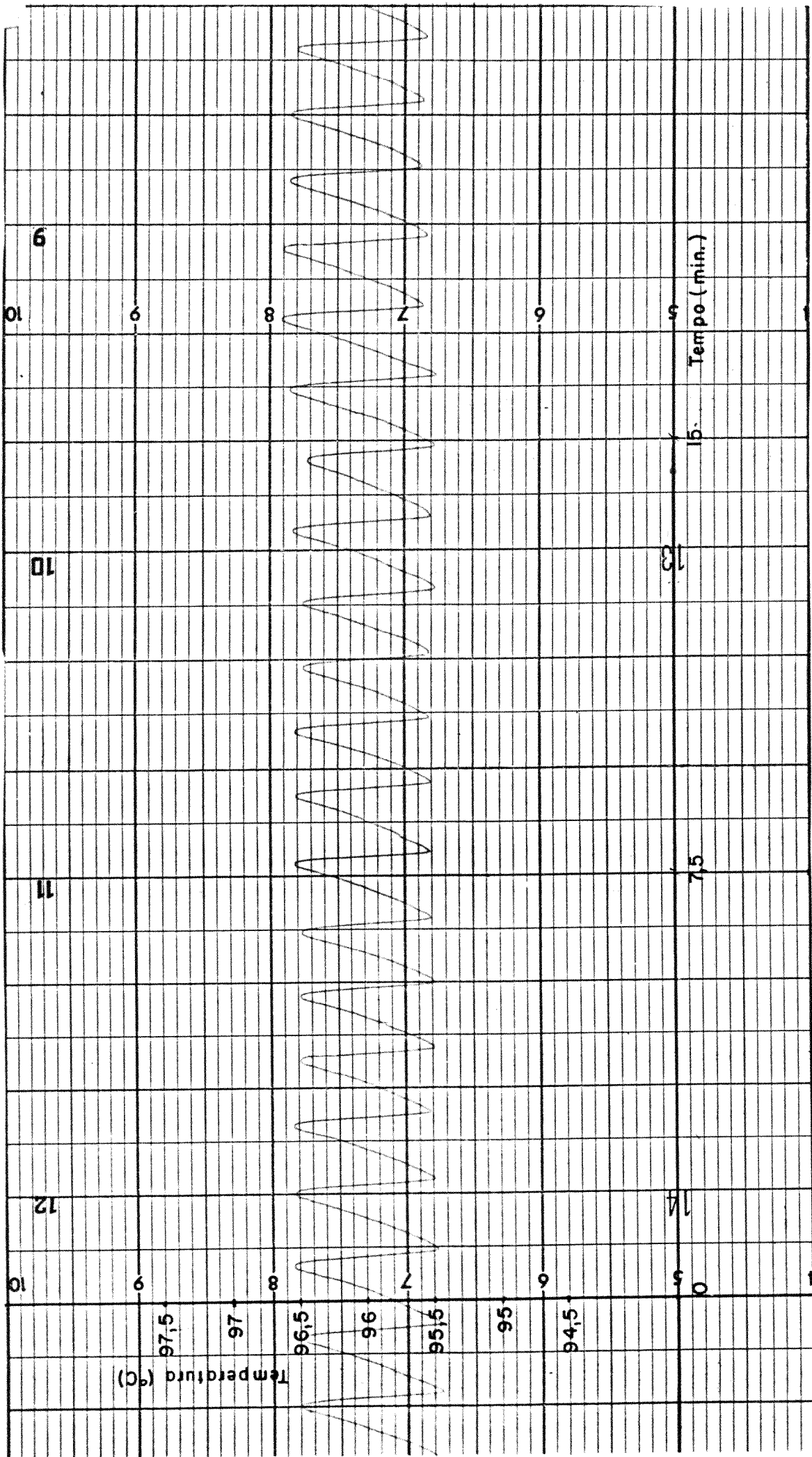


Figura III. 8 - Desempenho do circuito controlador de temperaturas usado no trabalho de simulação.

ra analisar amostras deste tipo, opera segundo princípios básicos de ótica. Conforme apresenta a figura III.9, a emissão de luz gerada por um " Diodo Emissor de Luz " ( LED ) é direcionada através da amostra analisada. A fração de luminosidade que cruza o material, é detectada por um " Resistor Dependente de Luz "(LRD), que assume valores de resistência elétrica inversamente proporcionais à luminosidade a que é exposto. A potência luminosa gerada pelo LED, é mantida por uma fonte de tensão contínua e estabilizada. A resistência apresentada pelo LDR é determinada por um ohmímetro de alta sensibilidade. Todo este conjunto é inserido em um corpo de nylon, que além de proteger os dispositivos eletrônicos, permite que as medidas efetuadas não sofram interferência da luminosidade do ambiente. A aferição deste equipamento foi realizada por meio de vários padrões, relativos à diversas concentrações de soluto. Como pode ser observado na figura III.10, quando o naftaleno mostra-se puro, a resistência elétrica percebida pelo ohmímetro é mínima, pois nesta forma, este composto orgânico apresenta-se quase transparente. Na proporção que a concentração de soluto na amostra é incrementada, esta resistência aumenta já que este soluto é um corante vermelho e assim eleva a opacidade do material analisado, implicando que uma quantidade menor de luz atravessa o mesmo. Com o objetivo de evitar uma anisotropia ótica, as medidas foram realizadas utilizando-se amostras do material no estado líquido.

#### III.4 - Forno de Solidificação Unidirecional Horizontal para Metais de Médio e Baixo Ponto de Fusão

À partir da análise teórica desenvolvida, bem como da análise experimental com modelos análogos, foi possível a elaboração do projeto e construção de um forno unidirecional que permite o processamento de metais de médio e baixo ponto de fusão. A idealização deste equipamento, que é apresentado nas figuras III.11 e III.12, foi delineada por meio da fixação de alguns parâmetros operacionais relativos do processo, sendo que este sistema foi proposto inicialmente para desenvolver o processo de solidificação normal. Deste modo, o dispositivo permite a purificação de materiais, o crescimento de ligas eutéticas, etc. Entretanto foi previsto que com alterações mínimas, este equipamento torna-se capacitado em promover o processo de fusão zonal. Um aparelho deste tipo é constituído basicamente de dois sistemas, o sistema de aquecimento e refrigeração e o sistema de acionamento.

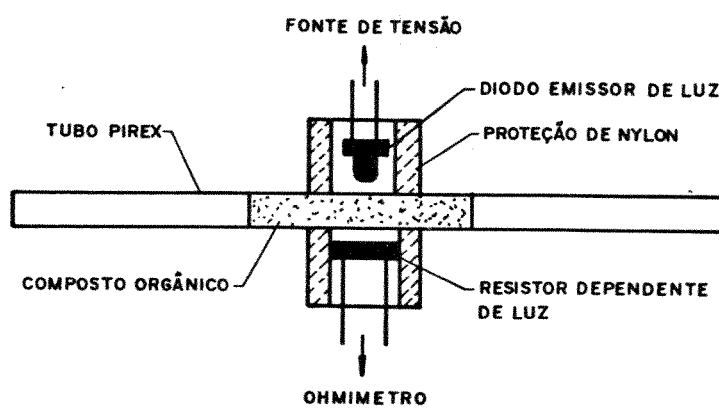


Figura III.9 - Diagrama esquemático do sistema utilizado nas medidas de concentração de soluto.

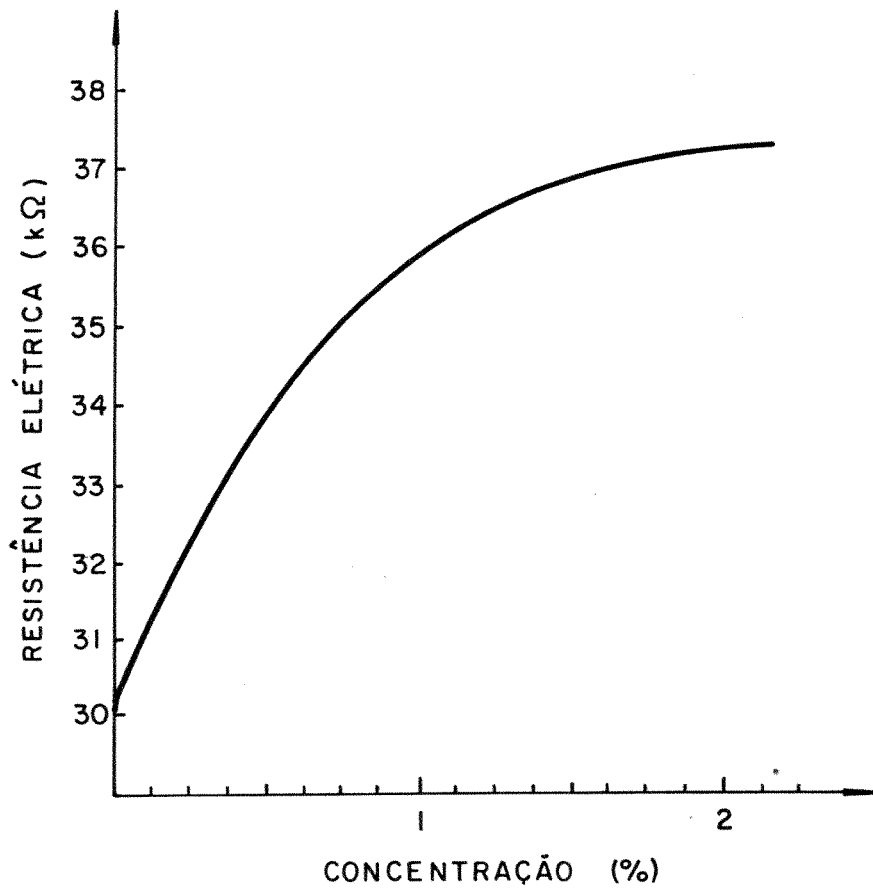


Figura III.10 - Curva de aferição do dispositivo ótico - eletrônico de análises de concentrações.



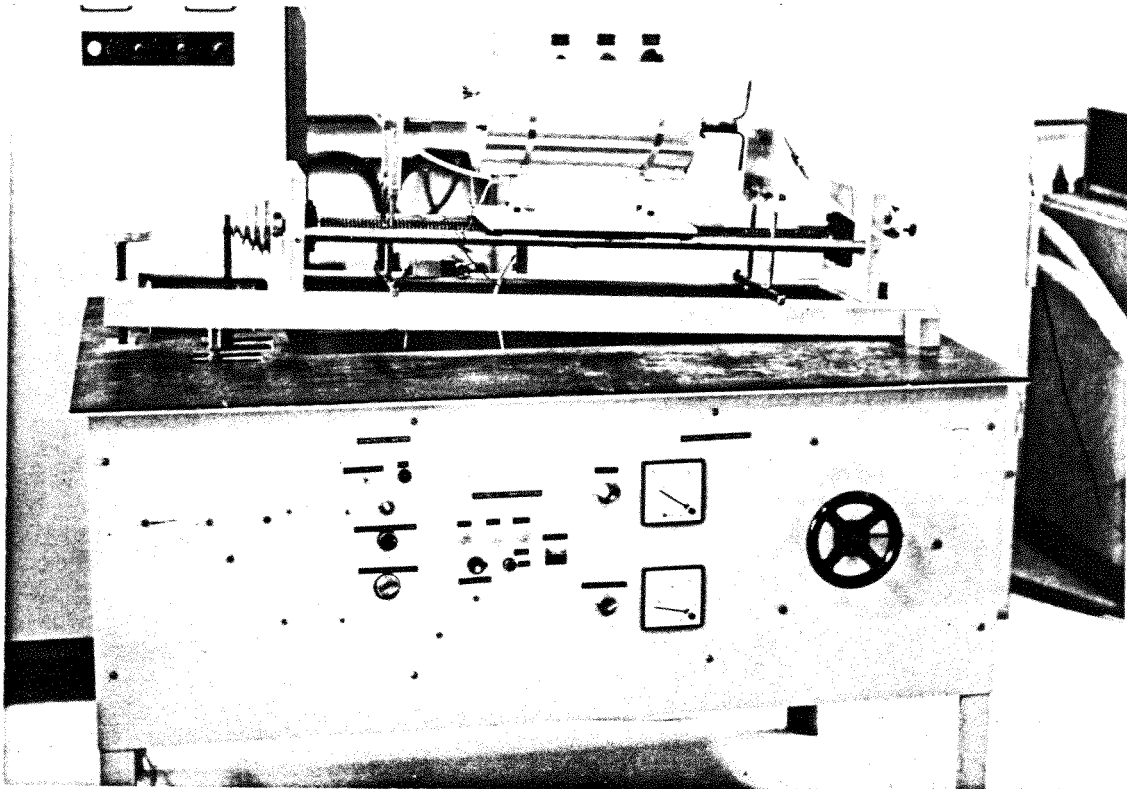


Figura III.12 - Vista geral do forno de solidificação uni direcional horizontal para metais de médio e baixo ponto de fusão.

### III.4.1 - Sistema de Aquecimento e Refrigeração

A obtenção e a manutenção de uma interface sólido-líquido plana está intimamente relacionada com a imposição de um gradiente de temperaturas apropriado. Neste equipamento, a fixação de determinado gradiente térmico é o resultado do uso de uma unidade de aquecimento associada a outra de refrigeração. Esta unidade de aquecimento, que pode ser vista na figura III.13, foi construída com resistores de níquel-cromo e dissipa uma potência máxima de 1800w, suficiente para aquecer e fundir amostras com pontos de fusão de até 1200°C. O controle de temperaturas no caso é efetuado por um circuito eletrônico operando em malha fechada. Da eficiência deste controle dependerá a estabilidade da interface. A unidade de refrigeração, que é vista na figura III.14, opera ao lado da unidade de aquecimento, sendo constituída de uma luva de resfriamento, que envolve a amostra. Neste dispositivo a refrigeração é conseguida através de um fluxo forçado de água. Desta maneira, trabalhando com uma fonte fria e outra quente é possível obter um elevado gradiente térmico na interface sólido / líquido.

### III.4.2 - Sistema de Deslocamento

Para que a interface sólido-líquido movimente-se ao longo da amostra é necessária a utilização de um sistema que permita o deslocamento controlado da frente de solidificação. Isto é possível por meio de um conjunto formado por um motoredutor acoplado a um par de polias escalonadas que aciona um fuso. Por meio deste fuso, os sistemas de refrigeração e aquecimento deslocam-se possibilitando assim o movimento da interface de transformação. Na figura III.15 é possível observar alguns detalhes do equipamento. Esta unidade faz com que este forno de solidificação unidirecional apresente velocidades de solidificação de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  m/s em amostras de até 0,8m de comprimento.



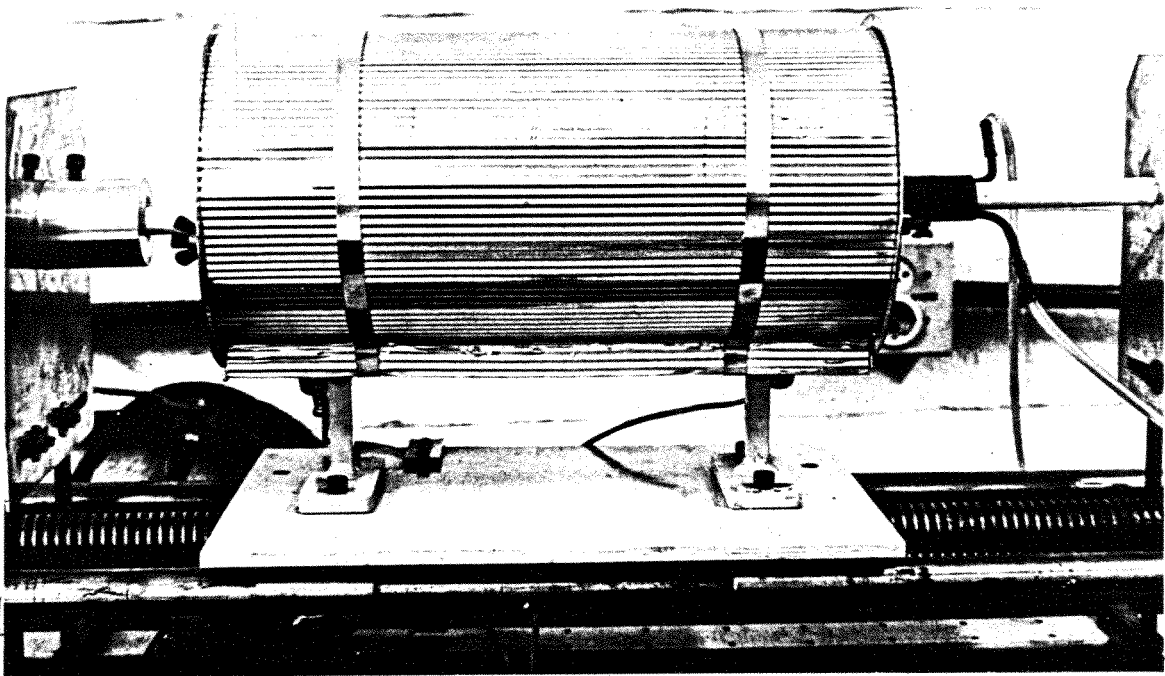


Figura III.13 - Unidade de refrigeração do forno de solidificação unidirecional horizontal para metais de médio e baixo ponto de fusão.

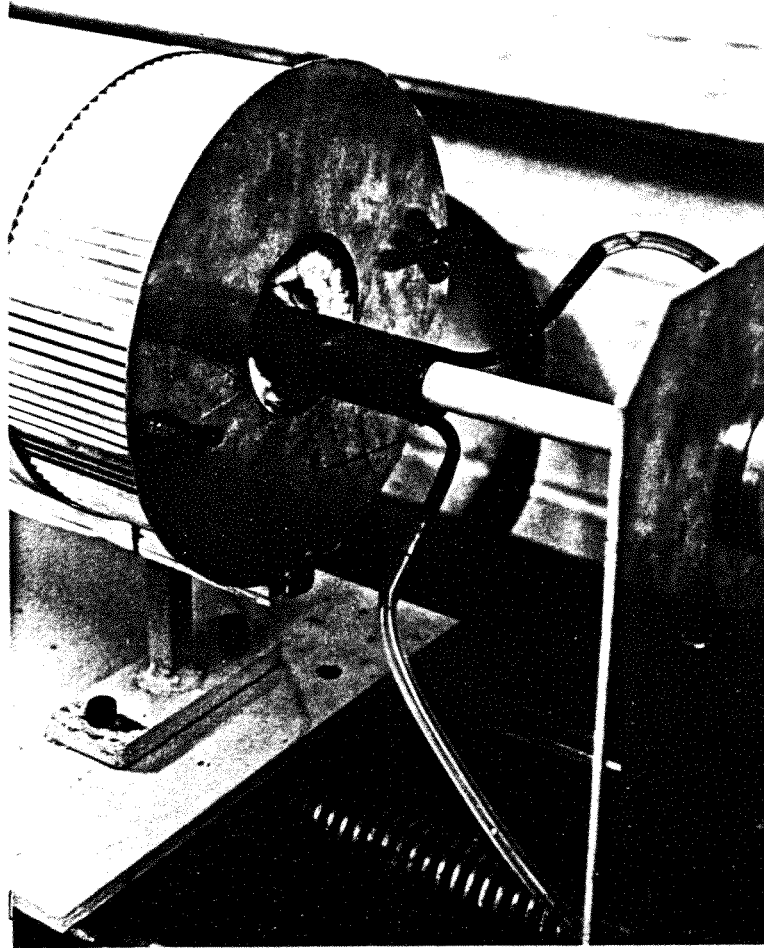


Figura III.14 - Unidade de refrigeração do forno de solidificação unidirecional horizontal para metais de médio e baixo ponto de fusão.

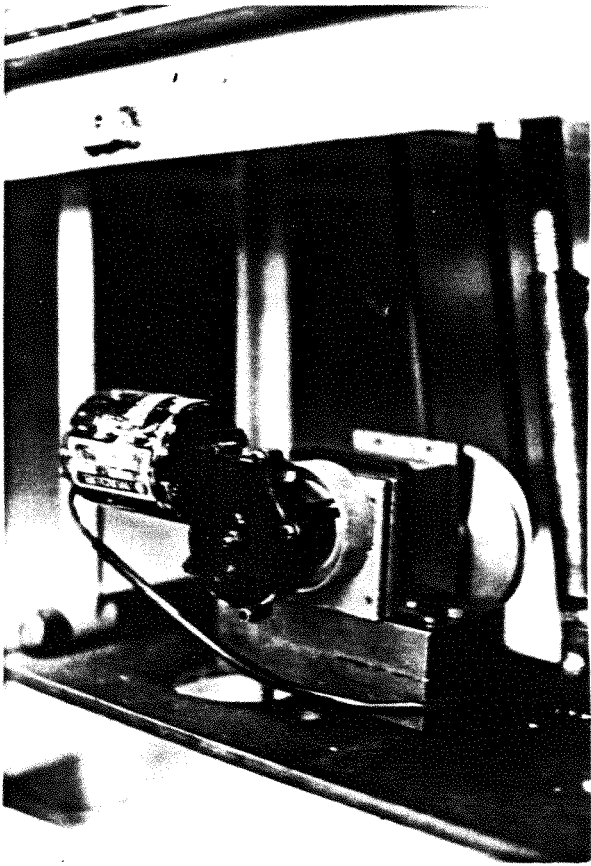
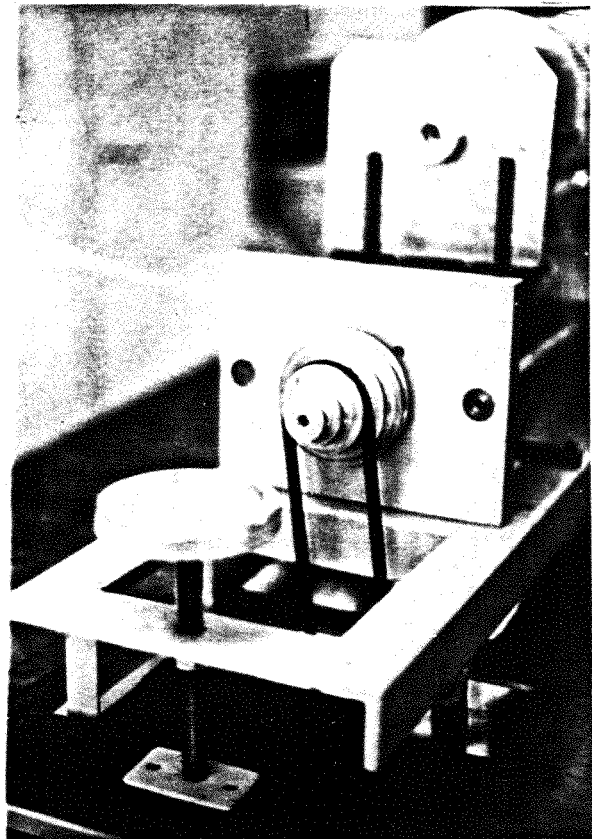


Figura III.15.a - Sistema de motoredução do forno de solidificação unidirecional horizontal para metais de médio e baixo ponto de fusão.

Figura III.15.b - Uma das polias escalonadas do forno de solidificação unidirecional horizontal para metais de médio e baixo ponto de fusão.



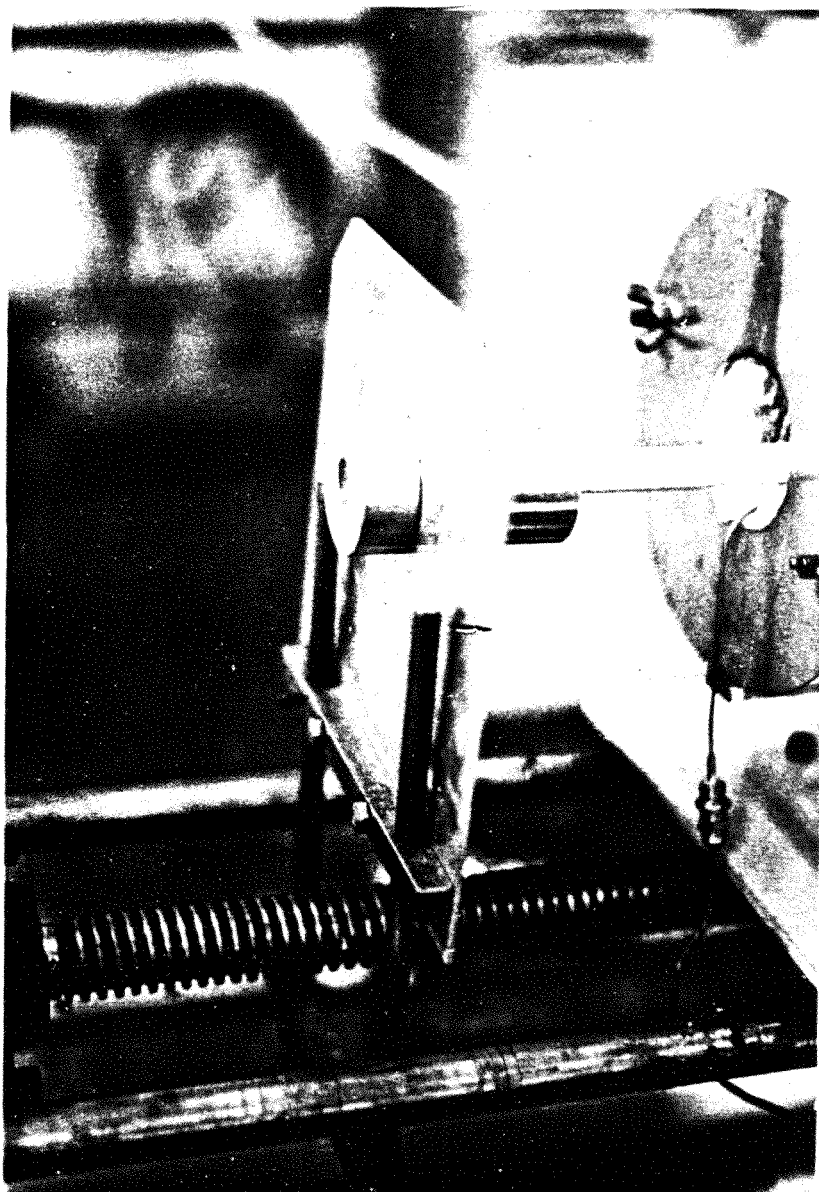


Figura III.15.c - Fuso do sistema de deslocamento do forno de solidificação unidirecional horizontal para metais de médio e baixo ponto de fusão.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### IV.1 - Determinação das Características Físicas do Composto Orgânico Análogo

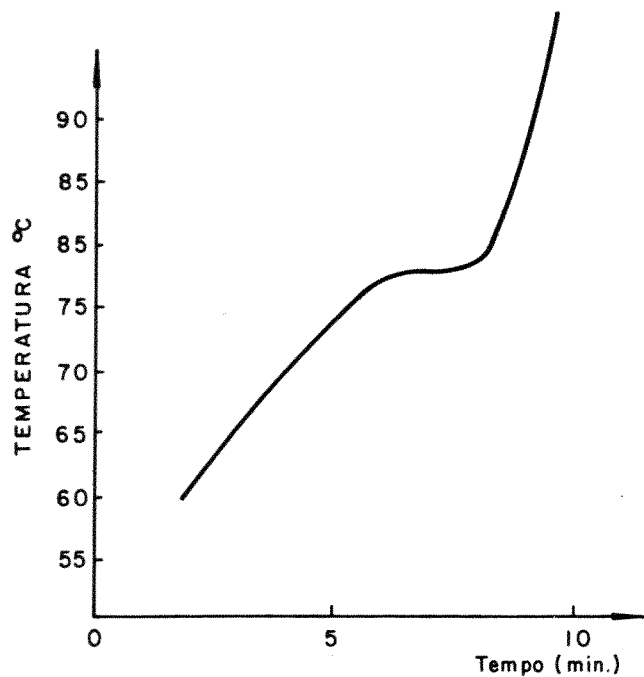
Através de métodos experimentais, determinou-se algumas características físicas do composto orgânico análogo; o coeficiente de distribuição de soluto e o coeficiente de difusão de soluto para a liga naftaleno / rodamina.

##### IV.1.1 - Coeficiente de Distribuição de Soluto

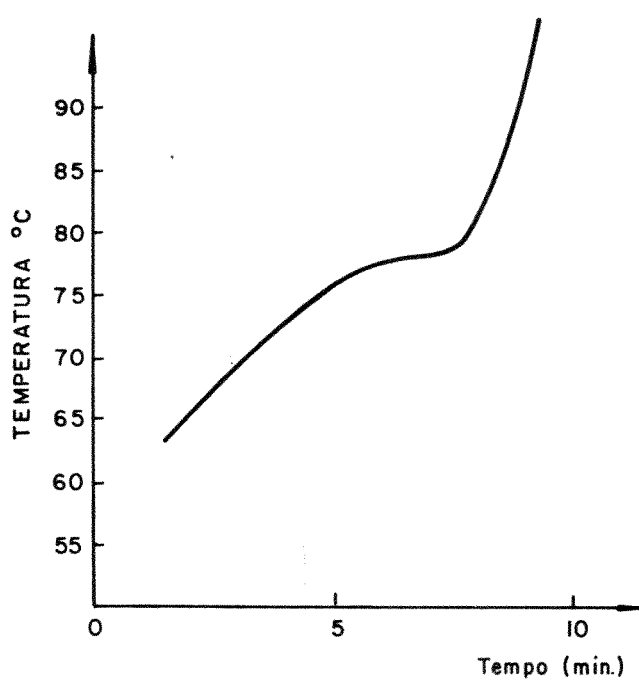
O registro e a posterior análise das curvas de resfriamento controlado da liga naftaleno / rodamina, relativas à diversas composições, que são exibidas pela figura IV.1. permitiram a construção de uma pequena fração do diagrama de fases da liga mencionada. Este diagrama, que é exposto na figura IV.2, foi elaborado à partir da determinação das temperaturas liquidus e solidus de cada curva. Considerando que para baixas concentrações, estas curvas exibiam um comportamento linear, obteve-se deste diagrama, o valor do coeficiente de distribuição de soluto. Como previsto inicialmente, já que o soluto diminui o ponto de fusão do solvente, este coeficiente é menor que a unidade e igual à 0,5.

##### IV.1.2 - Coeficiente de Difusão do Soluto

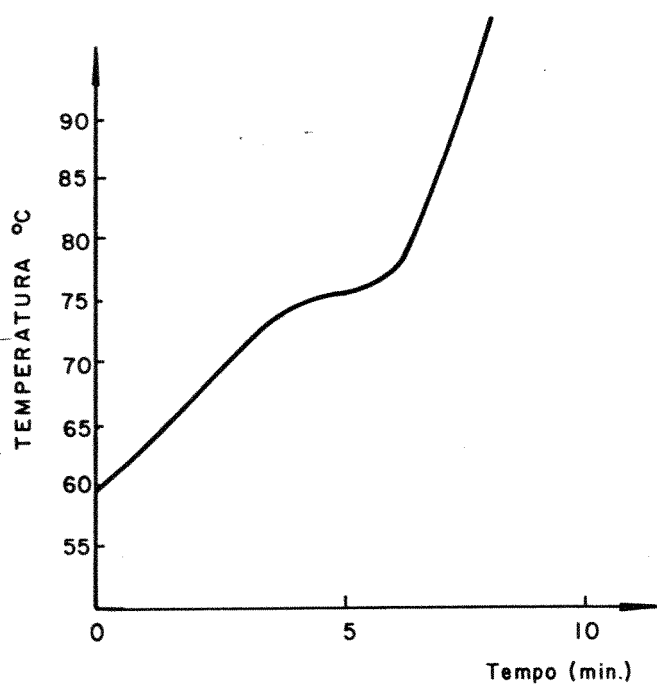
A solidificação unidirecional da liga naftaleno / rodamina, efetuada por meio do dispositivo descrito no ítem III.2.2, associada à teoria do superesfriamento constitucional, permitiu a estimativa do valor do coeficiente de difusão da rodamina no naftaleno. Para tanto, desenvolveu-se este processo de solidificação sob diversas taxas de crescimento da fase sólida. Deste modo, foi possível, como é visto na figura IV.3, detectar em que velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido, ocorreu a transição morfológica plana-celular. Nesta velocidade de transição, observou-se o início da degeneração interfacial, ou seja, o ponto onde foi evidenciado o efeito do superesfriamento cons



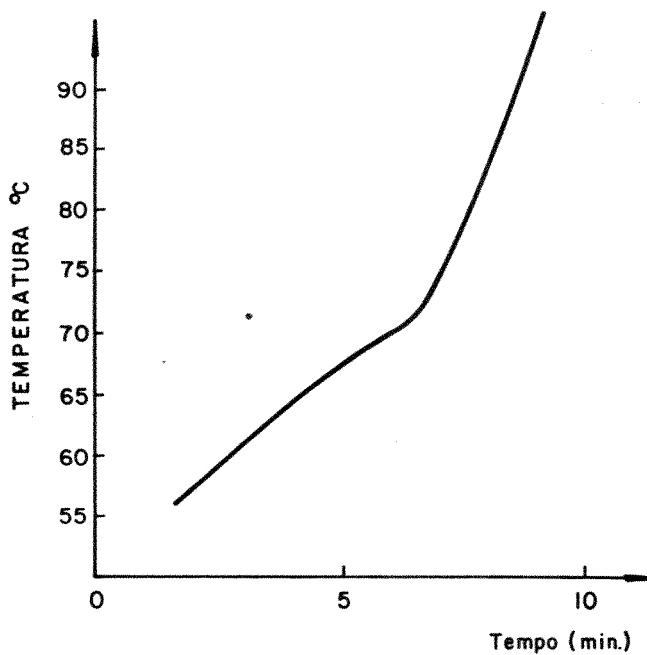
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.1 - Curvas de resfriamento da liga naftaleno / rodamina.

- a) Concentração de soluto - 0,25%
- b) Concentração de soluto - 0,5%
- c) Concentração de soluto - 1,0%
- d) Concentração de soluto - 2,5%

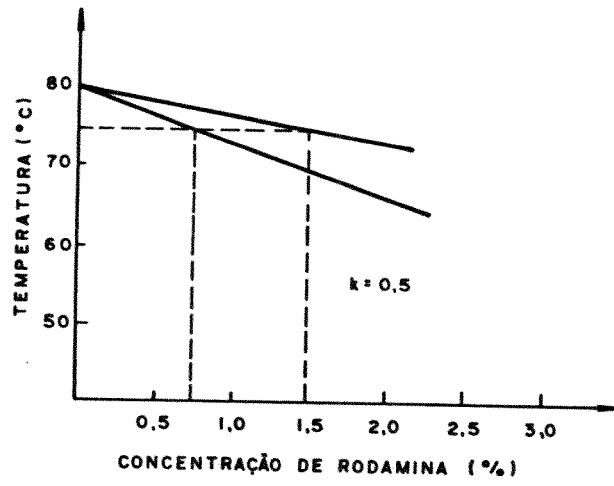


Figura IV.2 - Diagrama de fases da liga naftaleno/rodamina obtida à partir de curvas de resfriamento.

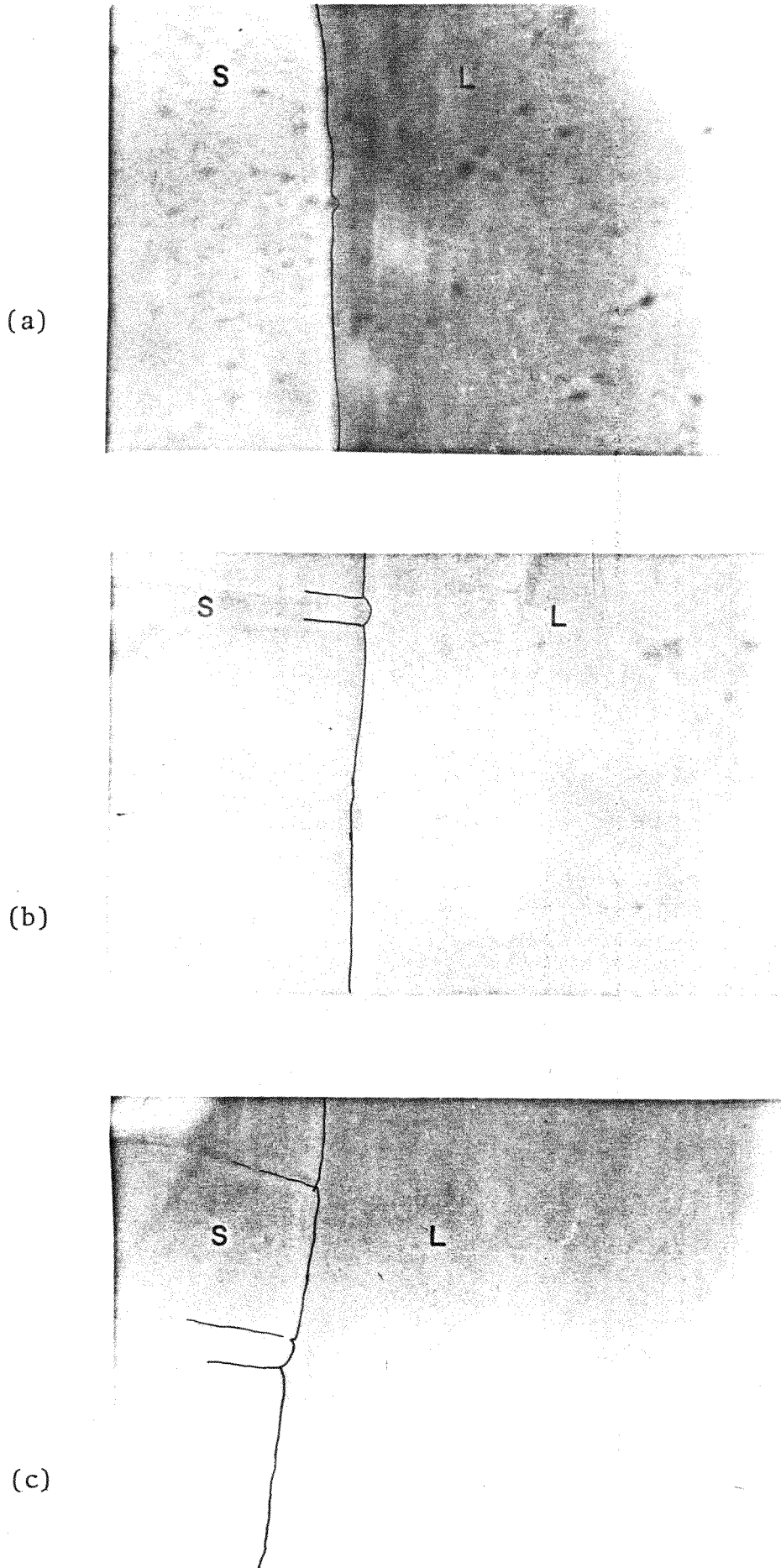


Figura IV.3.a - Interface sólido-líquido plana  
 b - Interface sólido líquido plana  
 c - Interface sólido-líquido celular



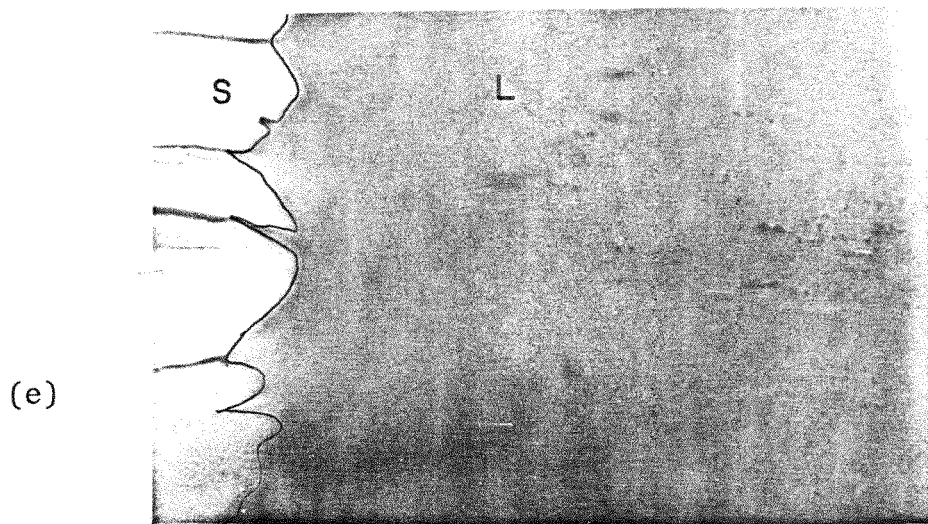
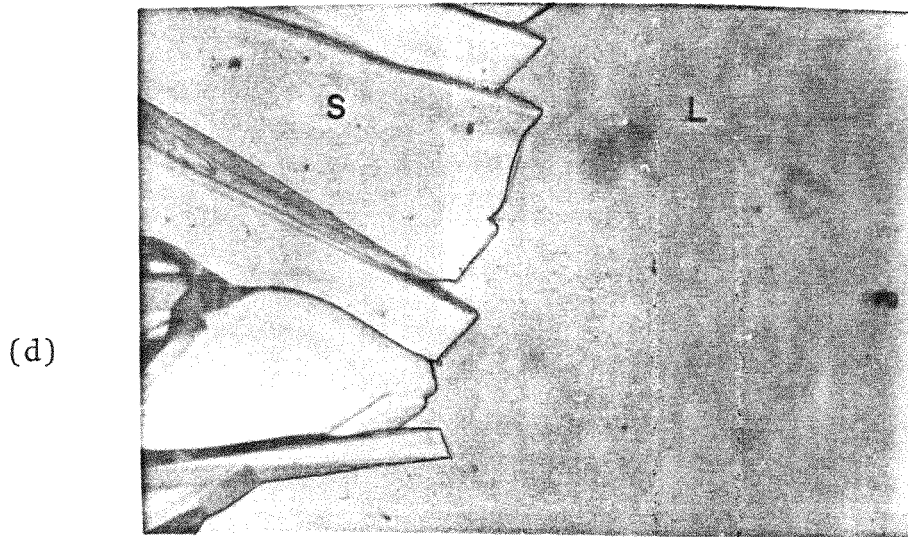


Figura IV.3.d - Interface sólido-líquido celular  
e - Interface sólido-líquido dendrítica  
f - Interface sólido-líquido dendrítica

titucional. Assim sendo, e considerando que a amostra processada exibia:

- a) gradiente térmico de  $8 \times 10^3$  °C/m.
- b) coeficiente de distribuição de soluto igual a 0,5.
- c) inclinação da curva liquidus igual à 3,3.
- d) concentração de soluto na fase líquida igual a 0,2%.

e velocidade de crescimento na transição como igual à  $1,5 \times 10^{-5}$  m/s. Deste modo, o coeficiente de difusão, calculado por meio da equação II.110, apresentou um valor em torno de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

#### IV.2 - Simulação através de Compostos Orgânicos Análogos

Os perfis de concentração de soluto, obtidos de processos de solidificação unidirecional, onde analisou-se a influência de diversos parâmetros, foram comparados aos perfis teóricos de distribuição de soluto. À partir desta comparação foi possível delinear a influência da convecção forçada, da velocidade de deslocamento da interface e do gradiente térmico, no valor do coeficiente de distribuição de soluto efetivo. Analisou-se também, a influência do tamanho de zona fundida, nos perfis de distribuição de soluto para N passadas de fusão zonal. As amostras processadas, exibiam um comprimento total de 0,15m e concentração de soluto igual à 0,5%.

##### IV.2.1 - Influência da Convecção Forçada na Redistribuição de Solute no Processo de Solidificação Normal

A agitação mecânica da fase líquida, que contribui para a homogeneização de soluto nesta fase, foi obtida à partir da rotação da amostra processada. Neste processamento, esta rotação assumiu os valores de 0,30, 100 e 500 rpm. O efeito desta agitação pode ser constatado na figura IV.4. Esta permite observar que para qualquer valor de revolução da amostra, o valor de  $k_e$  diminui, aproximando-se de  $k_0$ . Conseqüentemente observa-se que existe um aumento substancial na segregação de soluto resultante do processo. Entretanto, nota-se destes resultados, que para a rotação de 500 rpm, não existe diferença considerável no

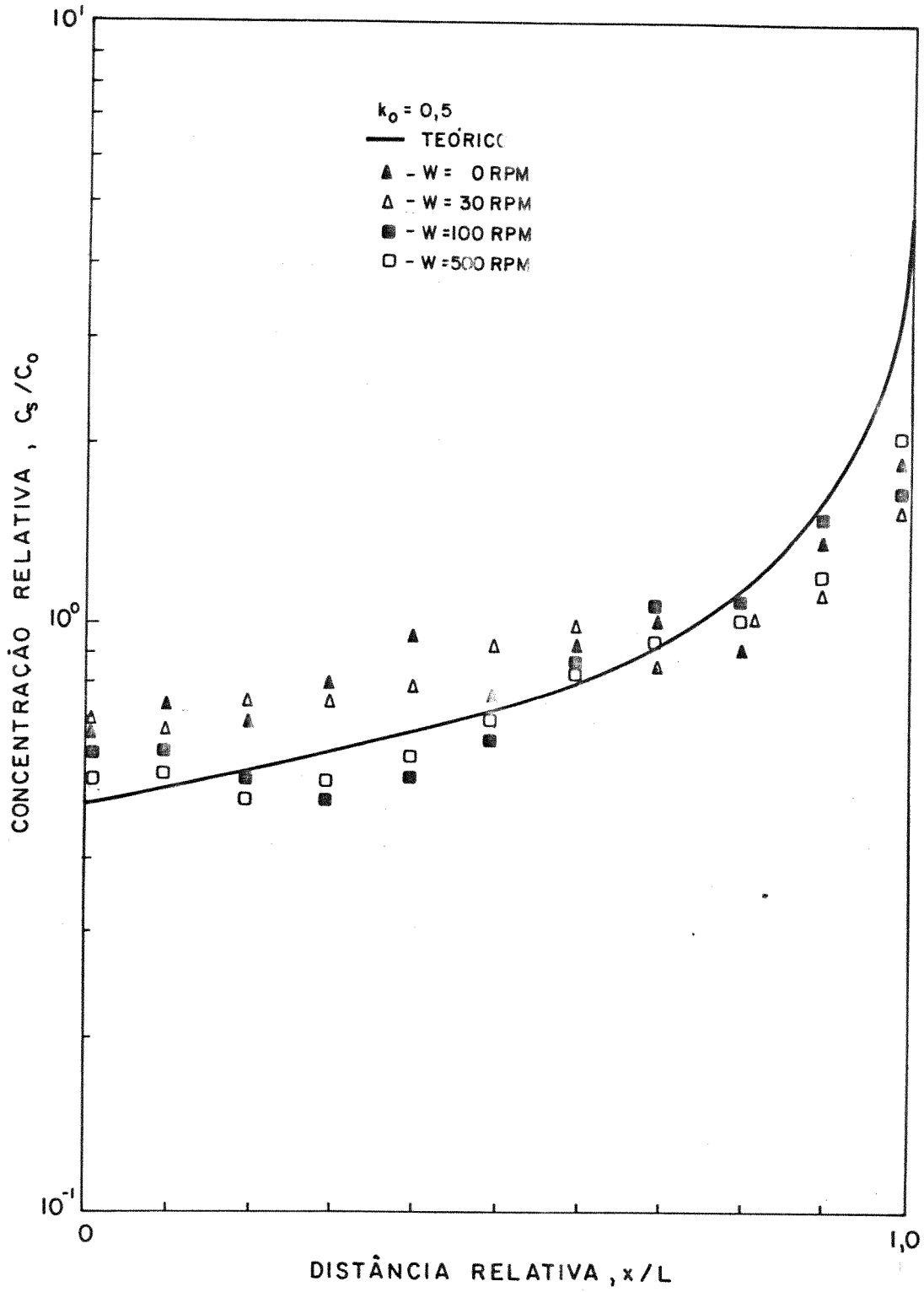


Figura IV.4 - Influência da convecção forçada no perfil de concentração de soluto após o processo de solidificação normal.

perfil de distribuição de soluto em relação ao efeito observado pela agitação provocada por 100 rpm. Deste modo, seria mais viável processar uma amostra desta natureza, submetendo-a a uma rotação igual a 100 rpm. É importante salientar que o processo desenvolveu-se sob um gradiente térmico de  $1,0 \times 10^4$  °C/m e a uma velocidade de  $7,0 \times 10^{-6}$  m/s.

#### IV.2.2 - Influência da Velocidade do Processo de Solidificação Normal na Redistribuição de Soluto

A velocidade é um dos parâmetros operacionais de mais fácil acesso experimental em um processo de solidificação associado a purificação de materiais. Deste modo, este parâmetro representa um fator importante no decréscimo do efeito do superesfriamento constitucional na segregação de soluto. Considerando estes fatos analisou-se o processo de solidificação normal com a interface sólido-líquido deslocando-se à  $1,4 \times 10^{-6}$ ,  $4,2 \times 10^{-6}$ ,  $7,0 \times 10^{-6}$ ,  $11,1 \times 10^{-6}$  e  $16,7 \times 10^{-6}$  m/s. Conforme mostra a figura IV.5, nota-se que para as duas velocidades superiores, o efeito de rejeição de soluto pode ser considerado como nulo. Na medida em que esta velocidade da frente de solidificação é diminuída e portanto o fenômeno do superesfriamento constitucional é contido, o efeito de segregação de soluto é fortemente incrementado. Observa-se também, que o valor  $7 \times 10^{-6}$  m/s é um valor operacional bastante viável. Pois, velocidades inferiores a esta, apesar de implicarem em uma purificação maior, já que  $k_e$  aproxima-se de  $k_0$ , tornam o processo demasiadamente lento. O desenvolvimento deste processo ocorreu sem agitação mecânica e sob um gradiente térmico igual à  $1,0 \times 10^4$  °C/m.

#### IV.2.3 - Influência do Gradiente Térmico na Redistribuição de Soluto no Processo de Solidificação Normal

Da mesma forma que a velocidade da interface sólido-líquido e o grau de convecção no líquido, o gradiente térmico na interface representa um fator importante na diminuição do efeito provocado pelo superesfriamento constitucional. Partindo deste fato, durante o processo de solidificação, utilizou-se a luva de resfriamento descrita no ítem III.2.1. Através deste dispositivo, foi possível elevar o gradiente térmico do processo de  $1,0 \times 10^4$  °C/m para  $1,5 \times 10^4$  °C/m. O resultado é mostrado pela

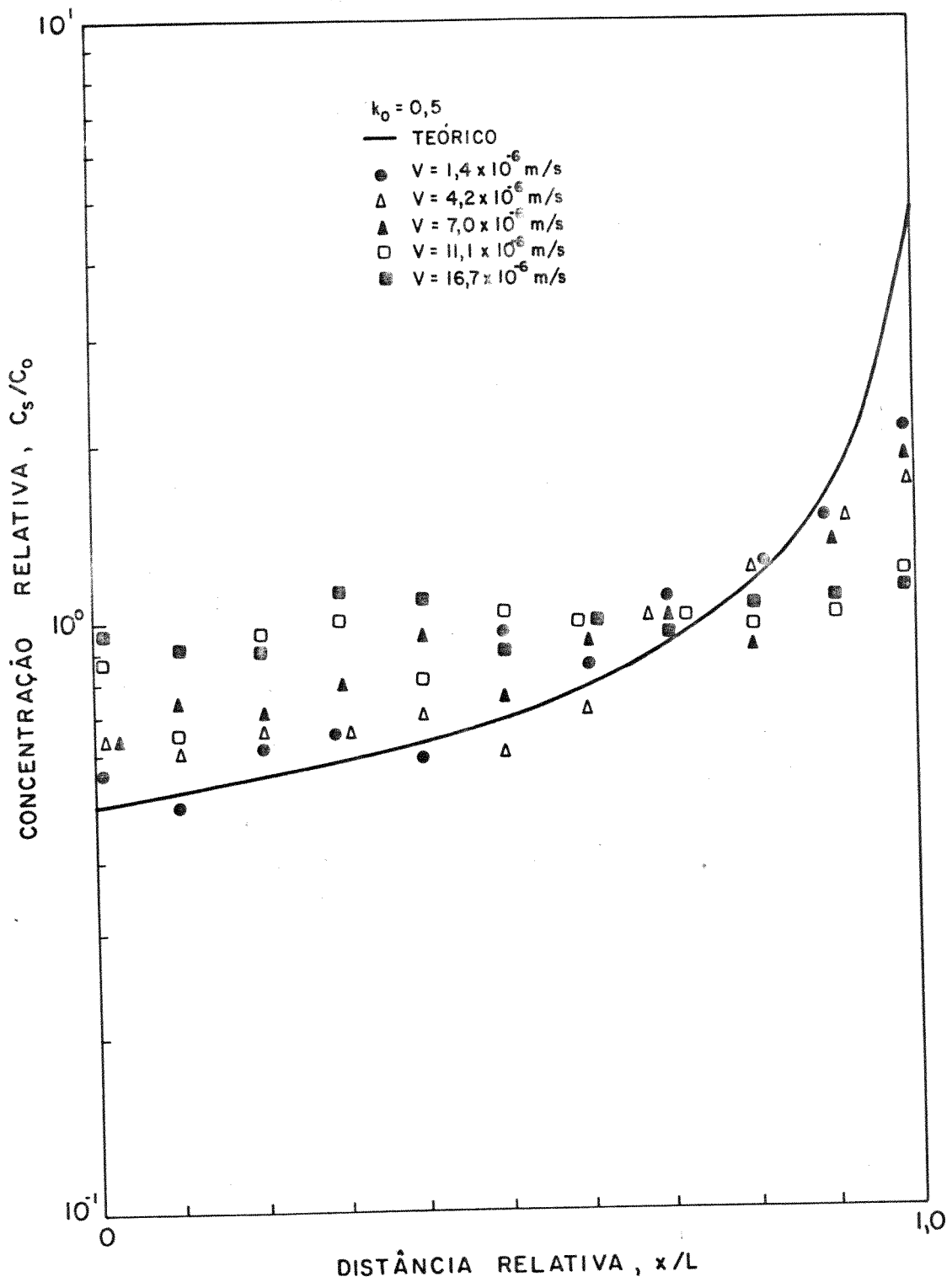


Figura IV.5 - Influência da velocidade do processo de solidificação normal sobre o perfil de redistribuição do soluto.

figura IV.6. Nesta ilustração, nota-se que o perfil de concentração de soluto relativo ao gradiente de maior valor indica que apesar de pequeno, ocorreu um aumento no fenômeno de segregação do processo. Este efeito poderia ser incrementado de forma maior se o desempenho deste sistema de refrigeração fosse melhorado. Neste experimento utilizou-se a velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido igual a  $7,0 \times 10^{-6}$  m/s e com ausência de agitação mecânica.

#### IV.2.4 - Influência da Convecção forçada na Redistribuição de Soluto no Processo de Fusão Zonal

A rotação da amostra com a sequente agitação do líquido, foi usada como método de otimização da segregação de soluto ou seja, um meio de aproximar  $k_e$  de  $k_o$ . Uma análise da influência deste parâmetro neste processo foi elaborada a partir da confrontação de perfis de concentração experimentais relativas a diversos níveis de convecção. A figura IV.7 apresenta os dados obtidos após a passagem da zona líquida, quando a amostra exibia revoluções de 0, 30, 100 e 500 rpm. Destes dados, nota-se que até 50% da barra, são nítidas as diferenças resultantes das diversas rotações. Nesta região, também pode ser constatado que quanto mais elevado é o número de revoluções, mais pronunciado é o grau de purificação. Na parte restante da barra, devido ao elevado grau de concentração de soluto na zona líquida, surge o superesfriamento constitucional e portanto isto não permite que existam distinções entre os resultados obtidos das diversas taxas de rotações, imprimidas à amostra. Pode-se notar também que os resultados relativos a maior rotação utilizada são os que melhor concordam com a expectativa teórica, embora não existam grandes diferenças entre os valores obtidos para 100 e 500 rpm. A velocidade de deslocamento durante este processo foi de  $7,0 \times 10^{-6}$  m/s e com um gradiente térmico de  $1,0 \times 10^4$  °C/m.

#### IV.2.5 - Influência da Velocidade do Processo de Fusão Zonal na Redistribuição de Soluto

Durante o desenvolvimento do processo de fusão zonal, executou-se, como anteriormente no processo de solidificação normal, uma análise do efeito da velocidade de solidificação no grau de purificação resultante. Para tanto, deslocou-se a zona líquida à  $1,4 \times 10^{-6}$ ,  $4,2 \times 10^{-6}$ ,  $7,0 \times 10^{-6}$ ,  $11,1 \times 10^{-6}$  e

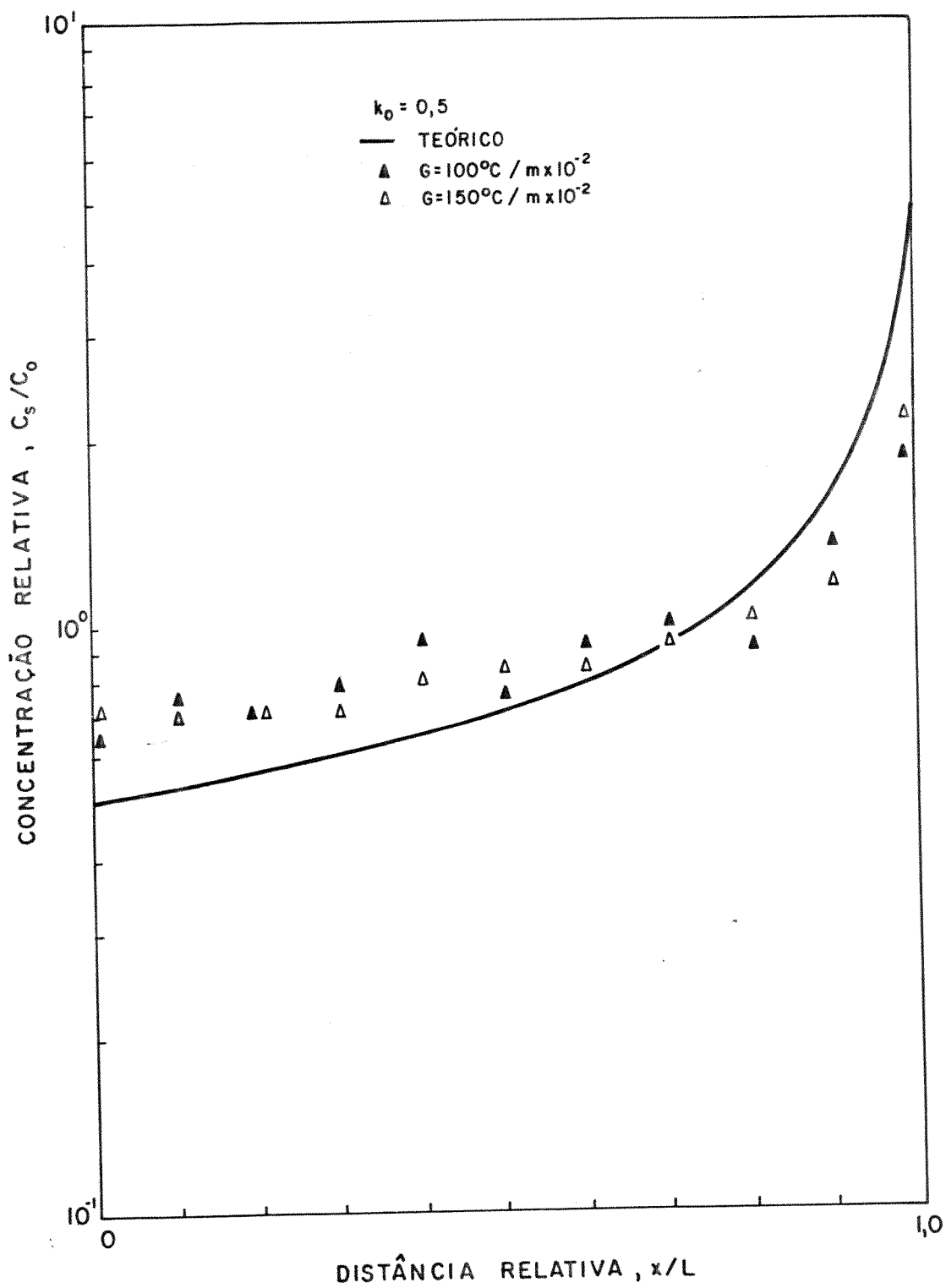


Figura IV.6 - Influência do gradiente térmico na redistribuição de soluto após o processo de solidificação normal.

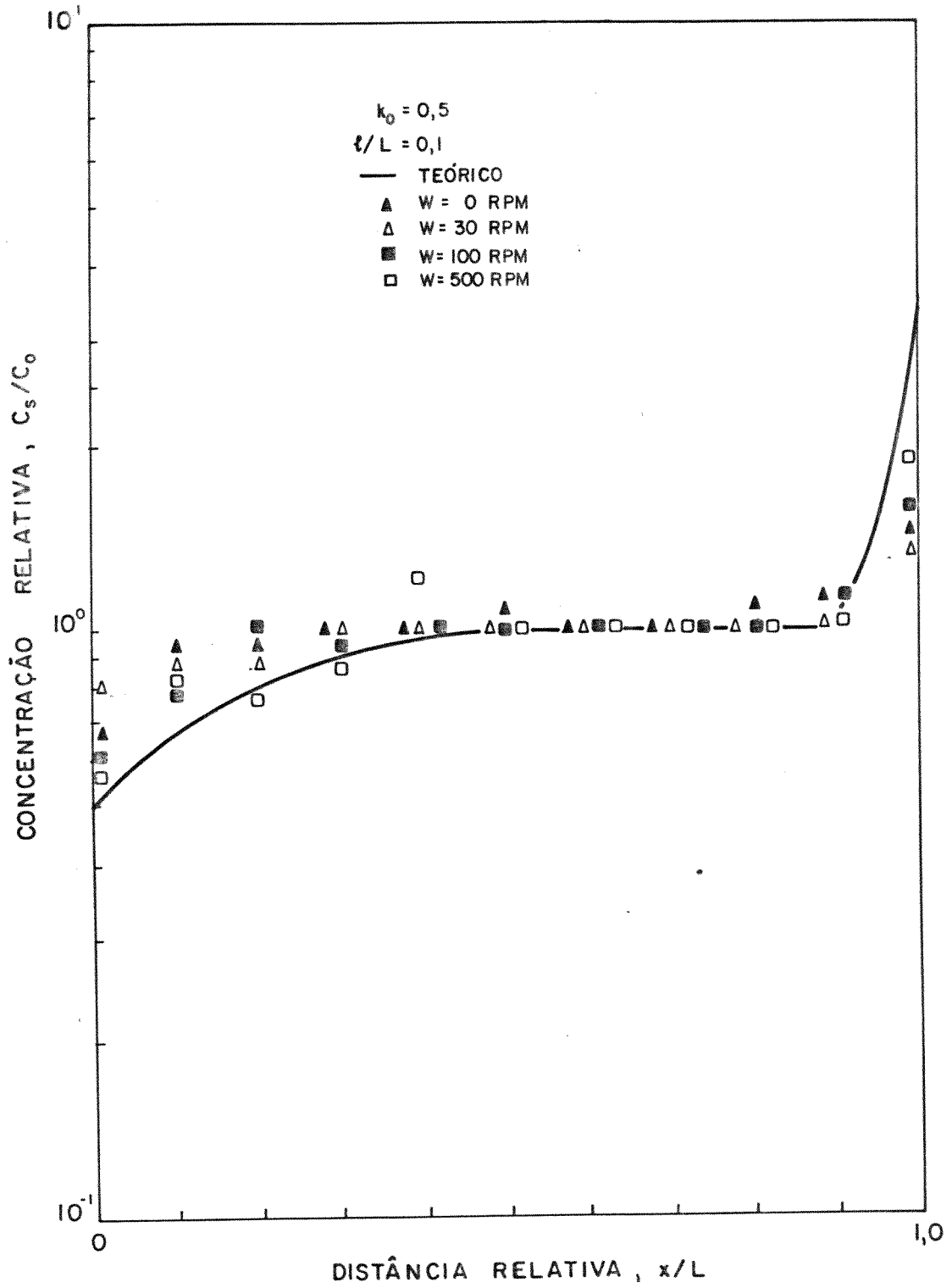


Figura IV.7 - Influência da convecção forçada na redistribuição de soluto após o processo de fusão zonal.



$16,7 \times 10^{-6}$  m/s. Os resultados obtidos estão representados na figura IV.8. Nesta ilustração, observa-se que na primeira metade da amostra, as duas velocidades maiores inibiam quase que totalmente o fenômeno de segregação de soluto. Nas demais taxas, o efeito purificador foi claramente observado, sendo que para as duas menores, o processo teve seu desempenho bastante elevado. Na região restante da amostra o aumento demasiado da concentração de soluto na zona líquida, provocou a degeneração interfacial. Esta degeneração implicou em uma completa inibição do efeito purificador para todas as velocidades da zona líquida. O processo desenvolveu-se sob um gradiente térmico de  $1,0 \times 10^4$  °C/m e sem convecção forçada.

#### IV.2.6 - Influência do Gradiente Térmico na Redistribuição de Soluto no Processo de Fusão Zonal

A figura IV.9 exhibe a confrontação de dois perfis de concentração de soluto resultantes de processos de fusão zonal, onde a interface de solidificação da zona líquida sofreu a imposição de diferentes gradientes térmicos. Estes dados experimentais mostram que a elevação do gradiente de  $1,0 \times 10^4$  °C/m a  $1,5 \times 10^4$  °C/m, não permitiu que ocorresse um acréscimo substancial no efeito de rejeição de soluto neste processo. Na região inicial da amostra, o perfil relativo ao gradiente de maior valor, mostrou-se ligeiramente mais eficiente. Na parte restante, esta diferença quase que não foi notada. Este processo desenvolveu-se sem convecção forçada e a uma velocidade igual a  $7,0 \times 10^{-6}$  m/s.

#### IV.2.7 - Influência do Tamanho da Zona Líquida na Redistribuição de Soluto para N Passadas de Fusão Zonal

No processo de purificação por fusão zonal, após a primeira passada. Quanto maior o tamanho da zona líquida, mais pronunciado torna-se o efeito da segregação de soluto resultante do processo. Ou seja na medida em que este comprimento é aumentado, a redistribuição dos componentes, aproxima-se daquela obtida em um processo de solidificação normal. Isto pode ser constatado a partir dos resultados experimentais exibidos na figura IV.10. Nesta ilustração, observa-se que com o aumento do número de passadas, tem-se que para um tamanho de zona grande, o perfil de

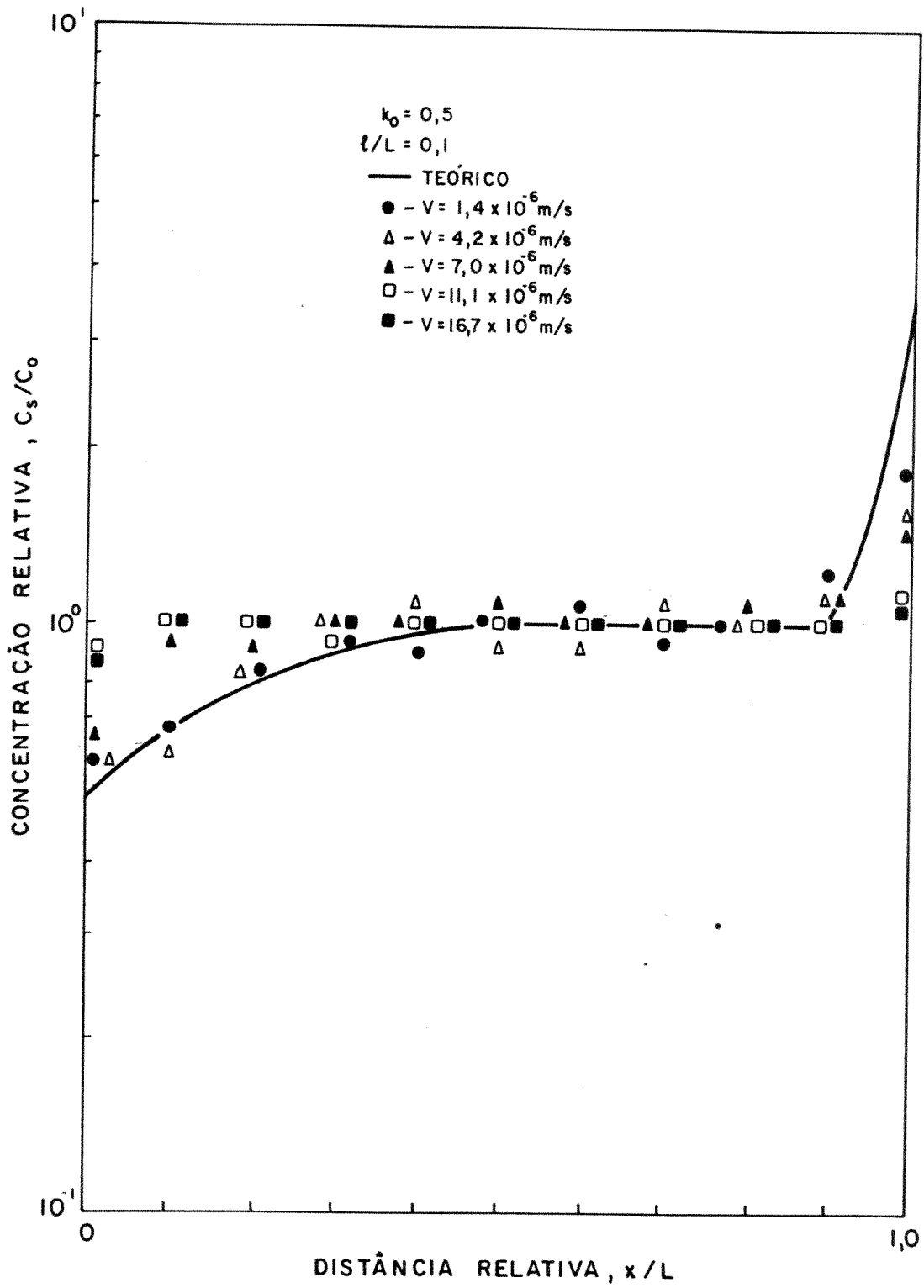


Figura IV.8 - Influência da velocidade na redistribuição de soluto no processo de fusão zonal.

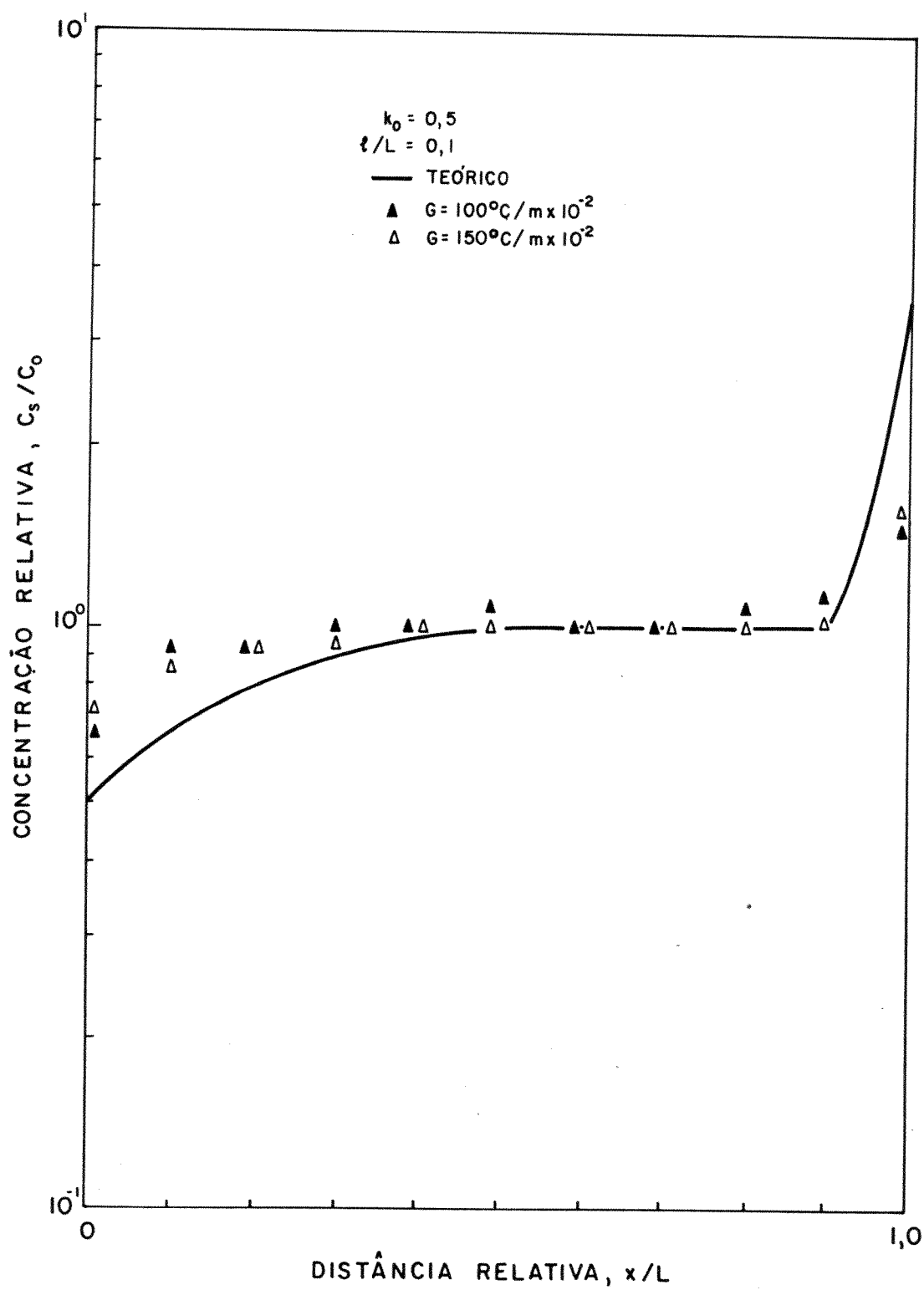


Figura IV.9 - Influência do gradiente térmico na redistribuição desoluta após o processo de fusão zonal.

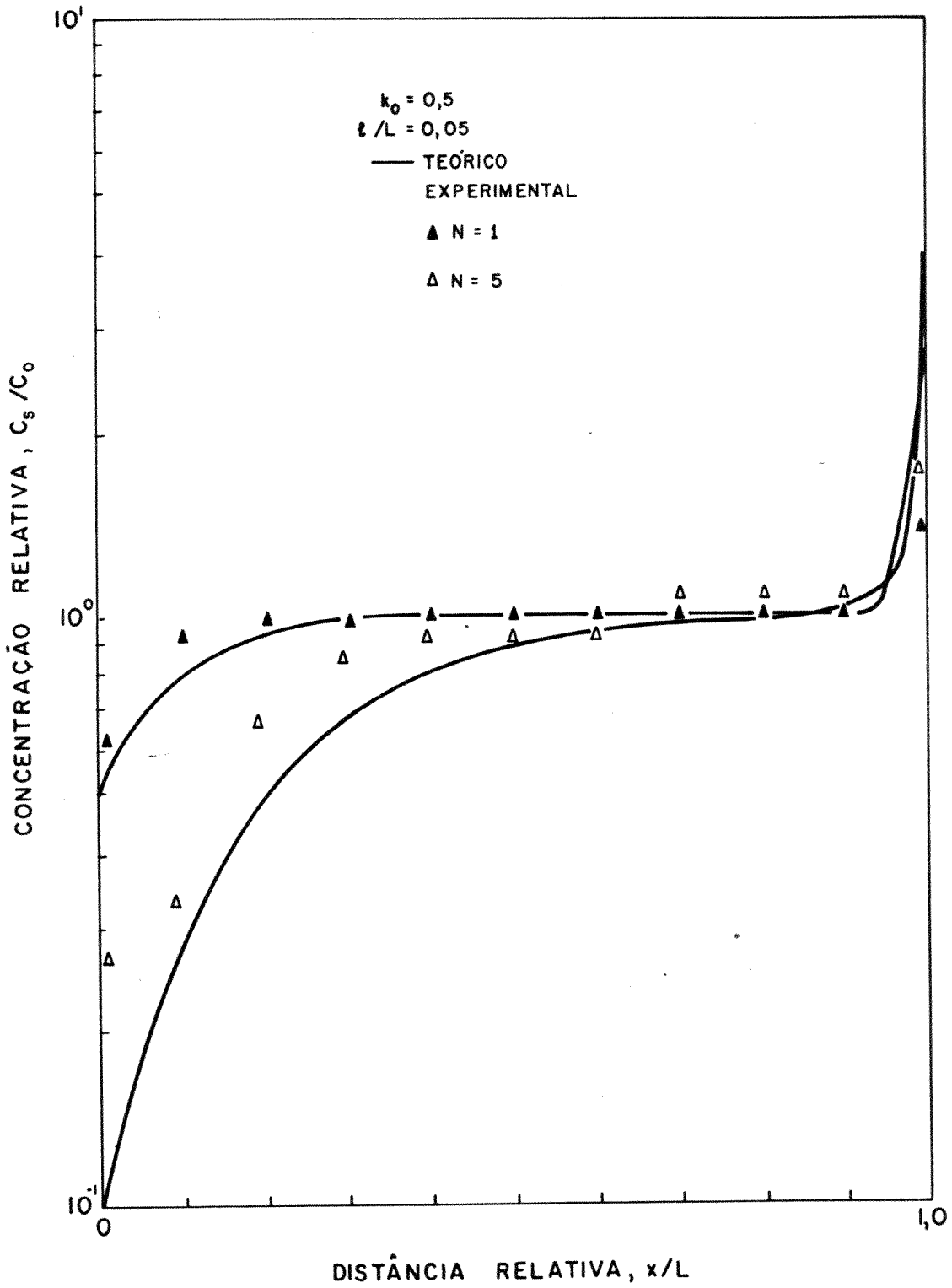


Figura IV.10.a - Influência do tamanho da zona líquida no processo de fusão zonal com N passadas.

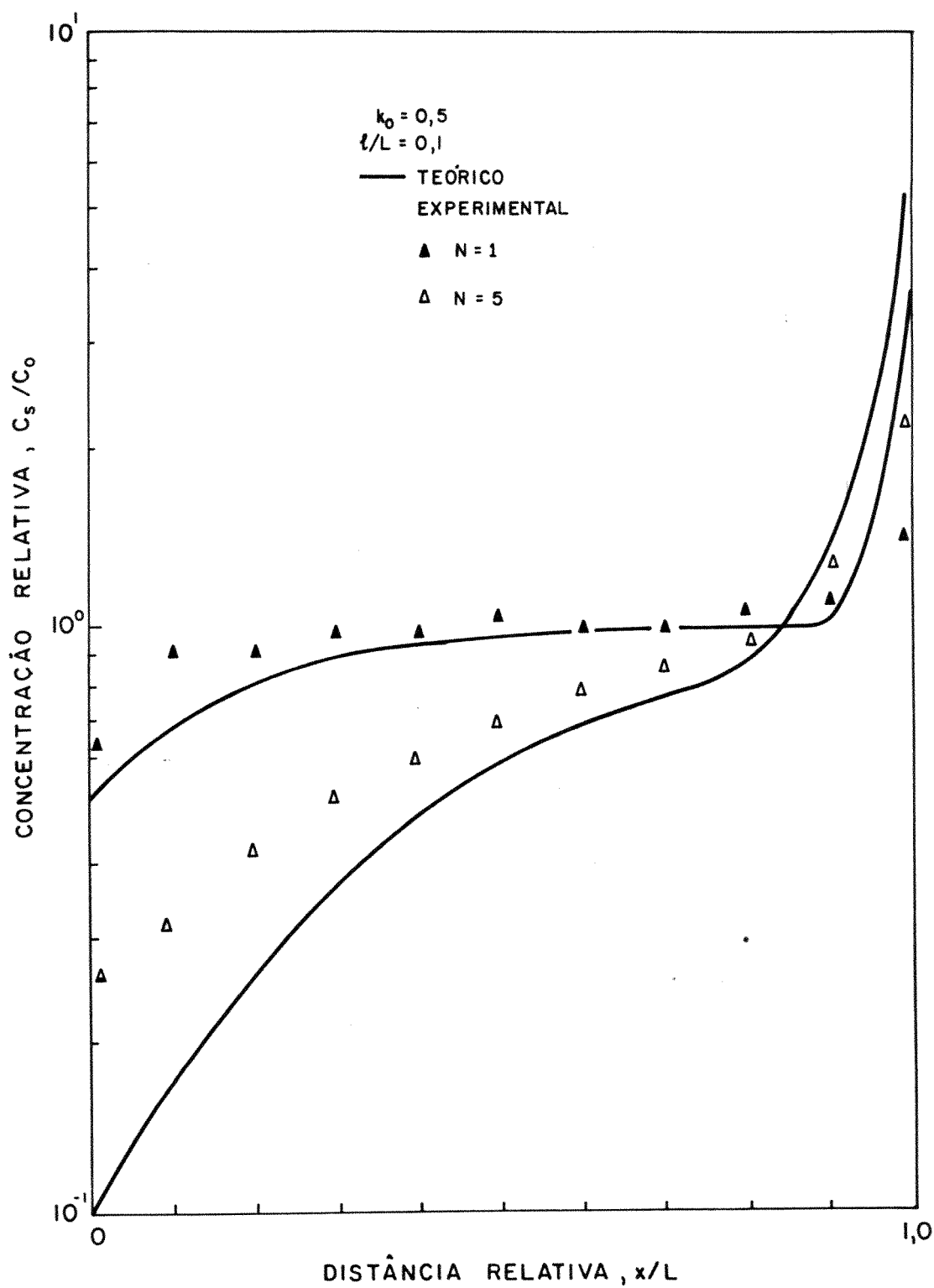


Figura IV.10.b - Influência do tamanho da zona líquida no processo de fusão zonal com N passadas.

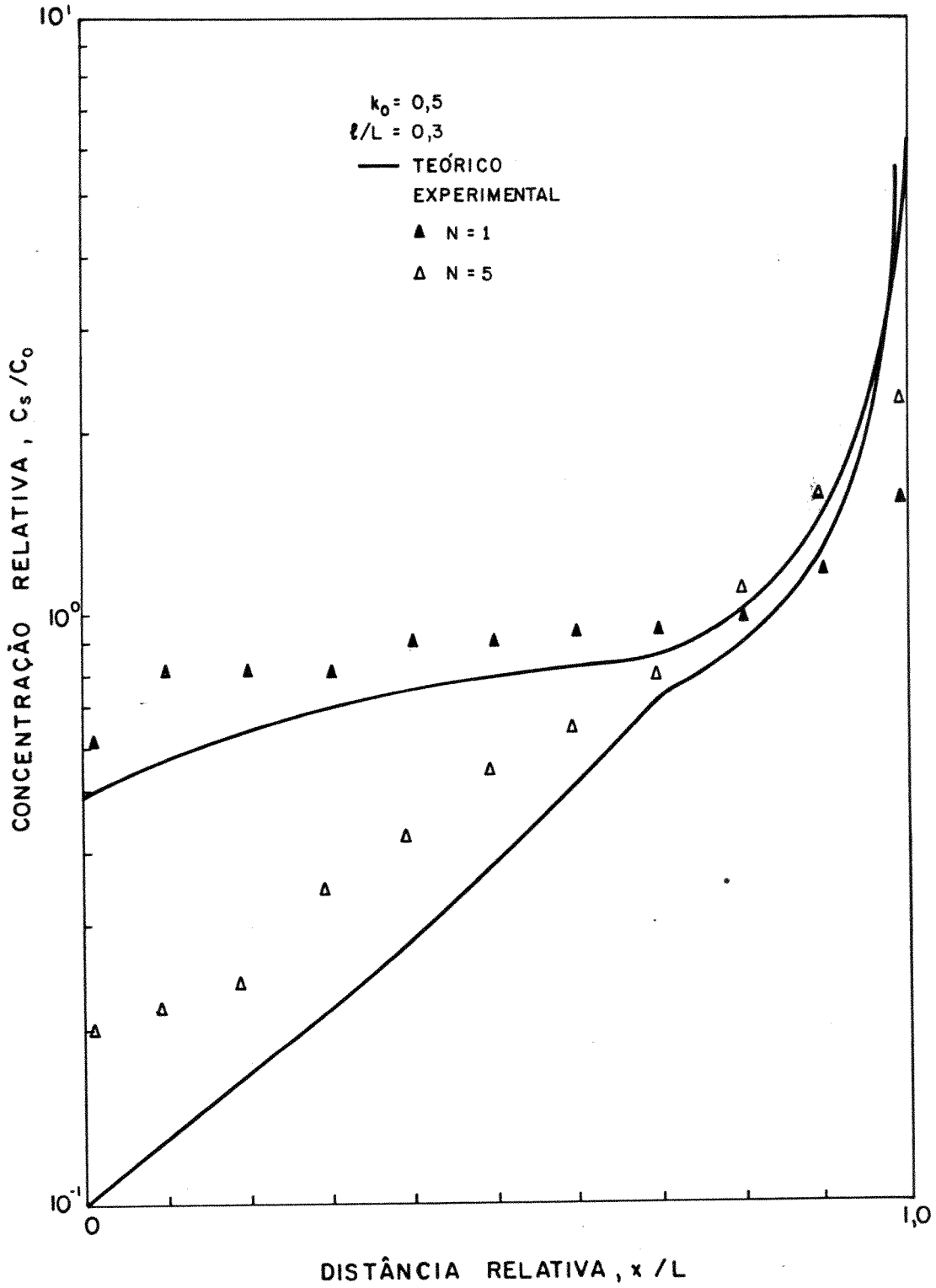


Figura IV.10.c - Influência do tamanho da zona líquida no processo de fusão zonal com N passadas.

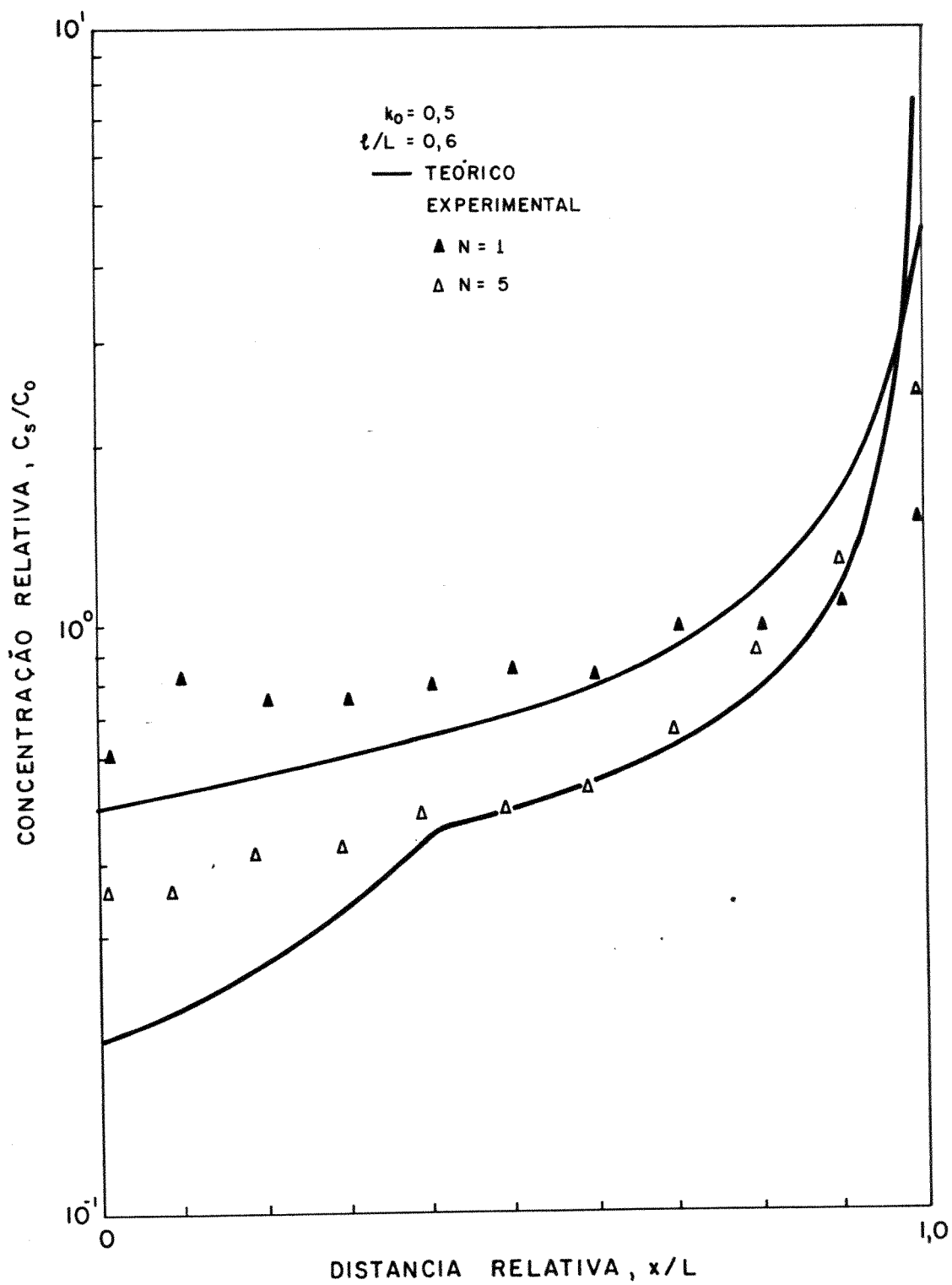


Figura IV.10.d - Influência do tamanho da zona líquida no processo de fusão zonal com  $N$  passadas.

concentração limite, rapidamente é alcançado, enquanto que para pequenos comprimentos de zona é notado que o efeito purificador é incrementado. Nota-se também, que os resultados experimentais concordam melhor com as expectativas teóricas para o caso de tamanho de zona igual a 5%. Deste fatos conclui-se que o processo de purificação por fusão zonal deve ser iniciado com um tamanho de zona próximo de 100% e ser decrescido gradativamente com o número de passadas. Os resultados experimentais foram obtidos em um processo em que a velocidade de deslocamento da zona líquida era de  $7,0 \times 10^{-6}$  m/s, o gradiente térmico  $1,0 \times 10^4$  °C/m e sem convecção forçada.

#### IV.3 - Processo de Fusão Zonal Otimizado

A análise dos diversos parâmetros que influenciam um processo de solidificação unidirecional, permitiu a elaboração de um modelo otimizado do método de purificação por fusão zonal. A partir da utilização da convecção forçada na fase líquida, da fixação de uma velocidade ótima para o processo e da elevação do gradiente térmico, foi possível aumentar o grau de segregação de soluto. Este fato associado a técnica de decrescimento gradativo do tamanho de zona com o número de passadas, como mostra a figura IV.11, onde inicialmente utilizou-se o tamanho de 100% na primeira passada e à seguir 50%, 40%, 30%, 20%, 10% e 5% para as passadas seguintes, possibilitou alterar de modo significativo a eficiência do processo de fusão zonal. Uma análise dos resultados experimentais obtidos por meio deste método pode ser feita através da figura IV.12. Nessa ilustração mostra-se o confronto teórico-experimental do modelo de purificação convencional ( tamanho de zona fixo e igual a 10% ) e do modelo aqui proposto. Deste confronto conclui-se que ocorreu um aumento substancial na eficiência do processo.

#### IV.4 - Solidificação Unidirecional de Metais e Ligas de médio e baixo ponto de fusão

O processo de solidificação unidirecional desenvolvido à partir do equipamento descrito no item III.4, constitui uma etapa anterior ao processo de purificação pela técnica de fusão zonal. A utilização desta sequência operacional, permite que o



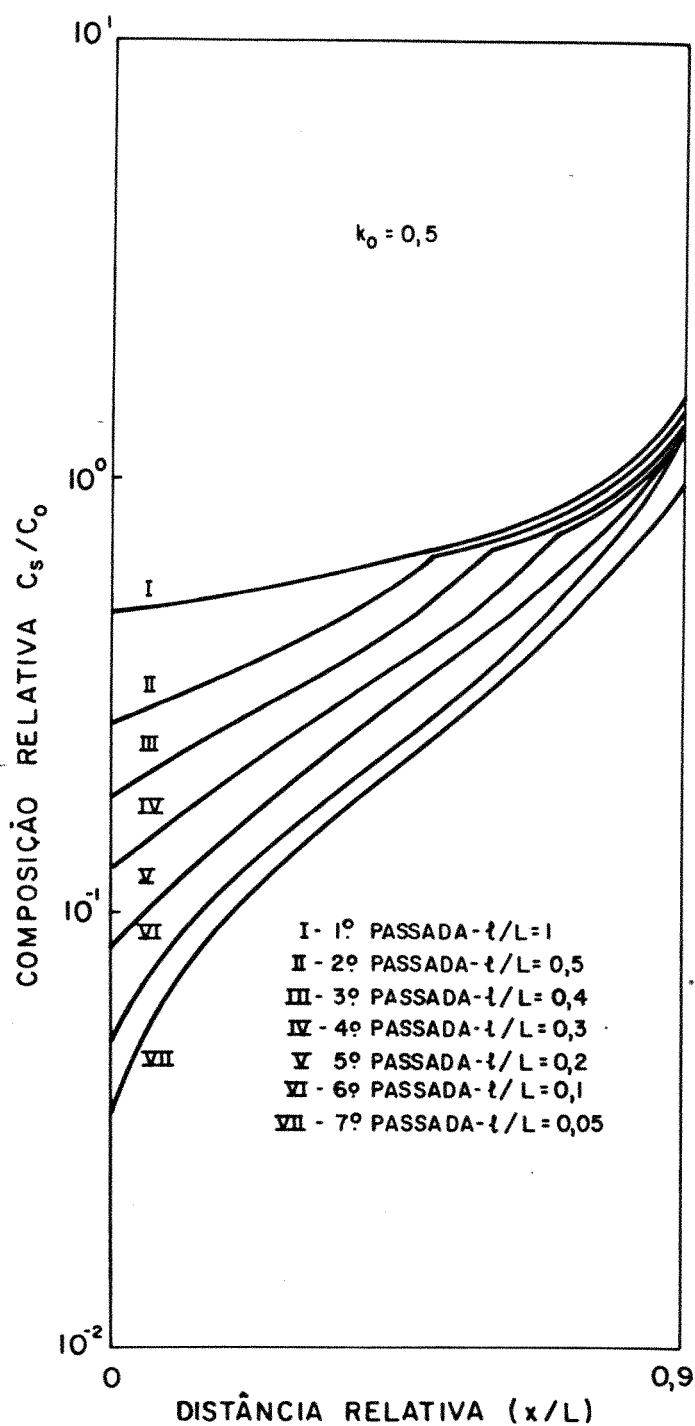


Figura IV.11 - Perfil de distribuição do soluto que pode ser obtido na fusão zonal utilizando-se da variação do comprimento da zona líquida.

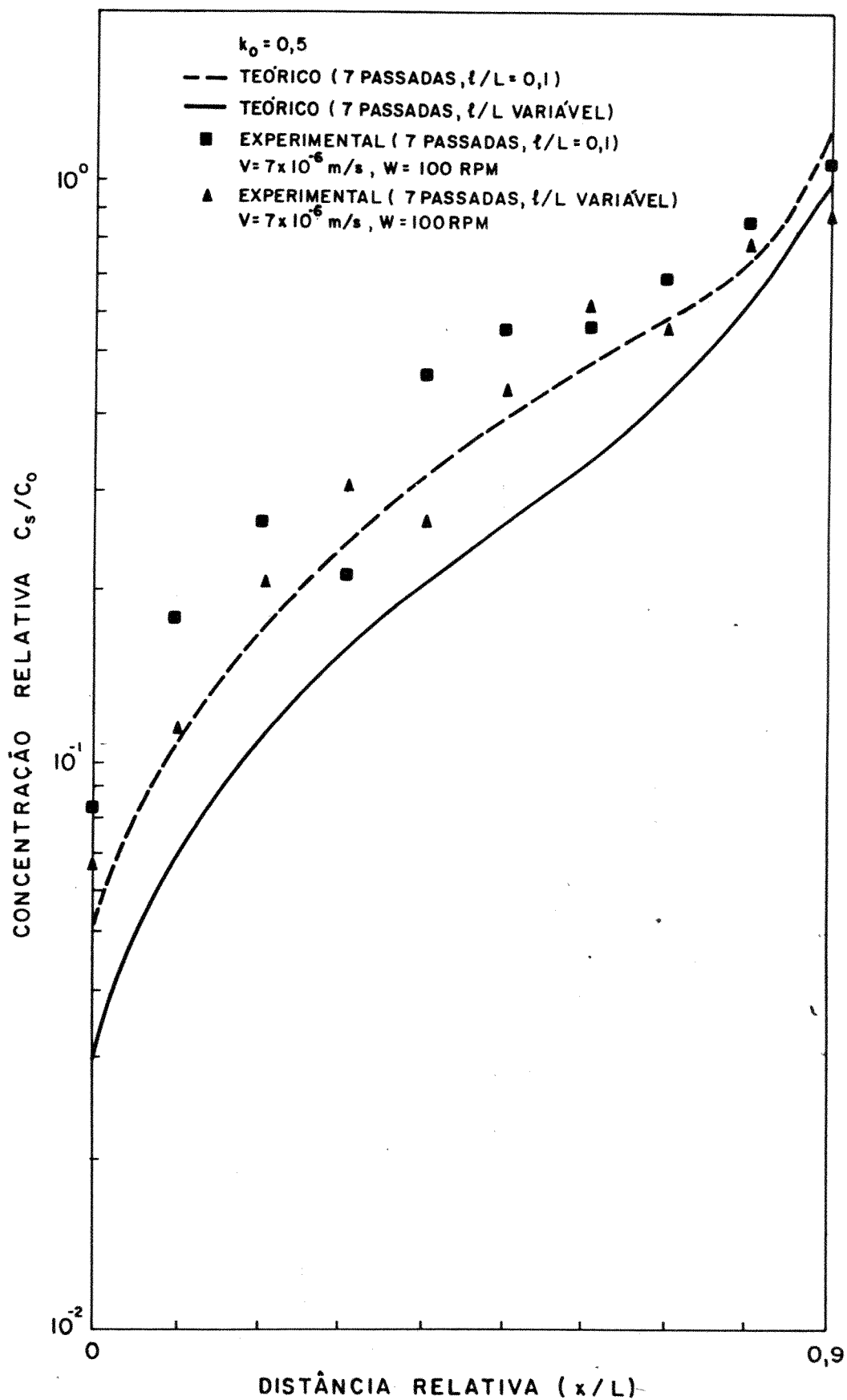


Figura IV.12.a - Perfis de concentração do soluto obtidos com tamanho da zona líquida fixo e variável. Comparação entre as previsões teóricas e dados experimentais.

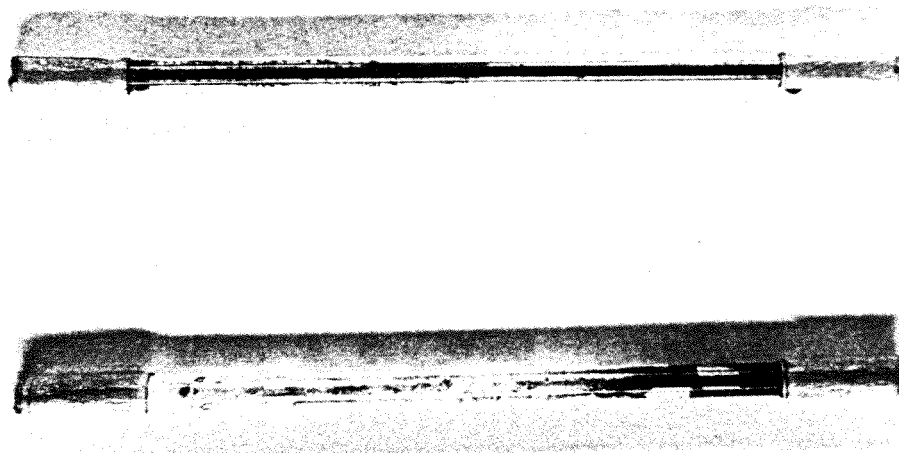


Figura IV.12.b - Amostras antes e após o processamento pelo modelo otimizado de fusão zonal.

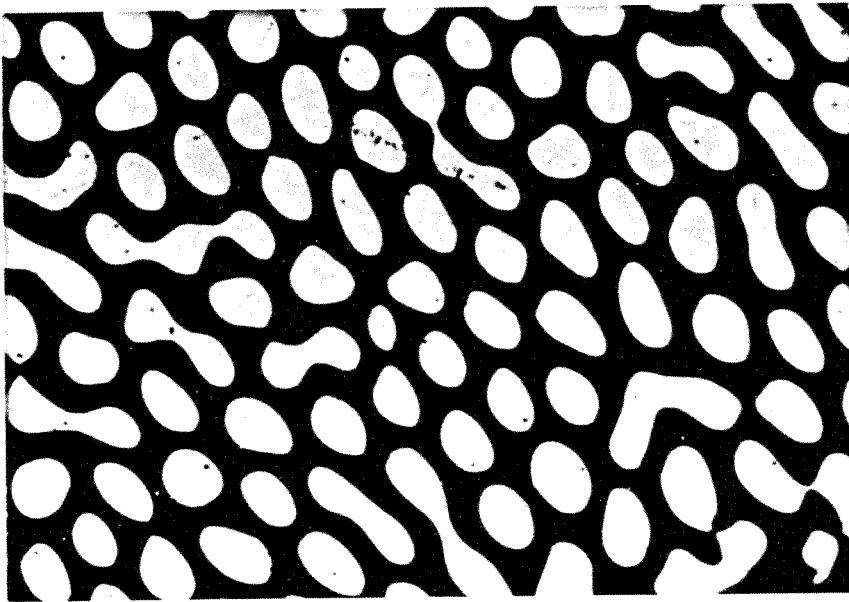
material processado inicie a última etapa ou seja, o processo de fusão zonal, com um nível maior de pureza, acarretando desta forma em um aumento na eficiência do processo de purificação final. Este equipamento, pode ainda ser utilizado na composição de diferentes arranjos estruturais em ligas específicas, como as ligas eutéticas. Estes diferentes arranjos estruturais permitem, dada a consequente anisotropia das propriedades físicas, obter materiais com estrutura metalográfica regularmente composta e que encontram aplicações específicas em eletrônica, no reforço de propriedades mecânicas, em ótica, dentre outras aplicações. Como os parâmetros que controlam a estrutura eutética são os mesmos que influem no crescimento unidirecional de metais<sup>(55)</sup> ( gradiente térmico na interface sólido-líquido, velocidade do processo, etc) e como a alteração destes parâmetros provocam um reflexo imediato sobre a estrutura eutética, escolheu-se uma liga desta composição para analisar o desempenho do forno de solidificação unidirecional para metais, desenvolvido neste trabalho.

O estudo do crescimento da liga eutética Al-Cu permitiu analisar a qualidade do controle de temperaturas (gradiente térmico) e do sistema de acionamento (velocidade de crescimento) deste equipamento. Usando a unidade de aquecimento operando conjuntamente com o sistema de refrigeração, obteve-se o gradiente térmico de  $2,2 \times 10^4$  °C/m. Este valor manteve-se essencialmente constante durante todo o processo, já que o controlador de temperaturas da unidade de aquecimento permitiu uma variação máxima de 0,3%. No tocante a velocidade de crescimento, analisou-se a influência deste parâmetro na estrutura de ligas desta natureza, crescidas unidirecionalmente. Inicialmente, desenvolveu-se a solidificação da liga Al-Cu sob a taxa de  $2,8 \times 10^{-6}$  m/s. A figura IV.13 mostra a estrutura longitudinal e transversal obtida. Esta ilustração mostra que sob estes valores de gradiente e velocidade foi possível obter uma estrutura de barras. A estrutura de barras deriva de uma estrutura lamelar, quando a velocidade de solidificação é aumentada acima de determinado nível. O espaçamento entre estas barras ( $\lambda$ ) nesta estrutura foi de 8,0  $\mu\text{m}$  em média. Esta mesma liga, quando crescida a uma velocidade de  $11 \times 10^{-6}$  m/s, como é apresentado na figura IV.14, possibilitou obter um espaçamento de 4,0  $\mu\text{m}$ .

Estes resultados foram comparados com dados experimentais obtidos por CHADWICK<sup>(56,57)</sup>, conforme mostra a figura IV.15.



( a )



( b )

Figura IV.13 - Estrutura eutética na forma de barra (1200X)

- a) vista longitudinal.
- b) vista transversal.

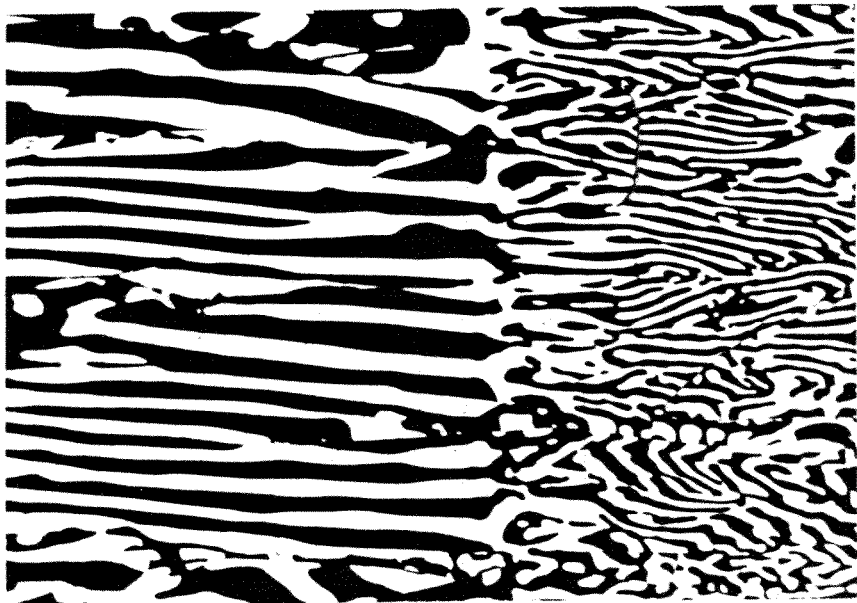


Figura IV.14 - Transição da estrutura provocada pelo aumento súbito de velocidade (velocidade inicial igual a  $2,8 \times 10^{-6}$  m/s, final igual a  $11 \times 10^{-6}$  m/s) (400X).

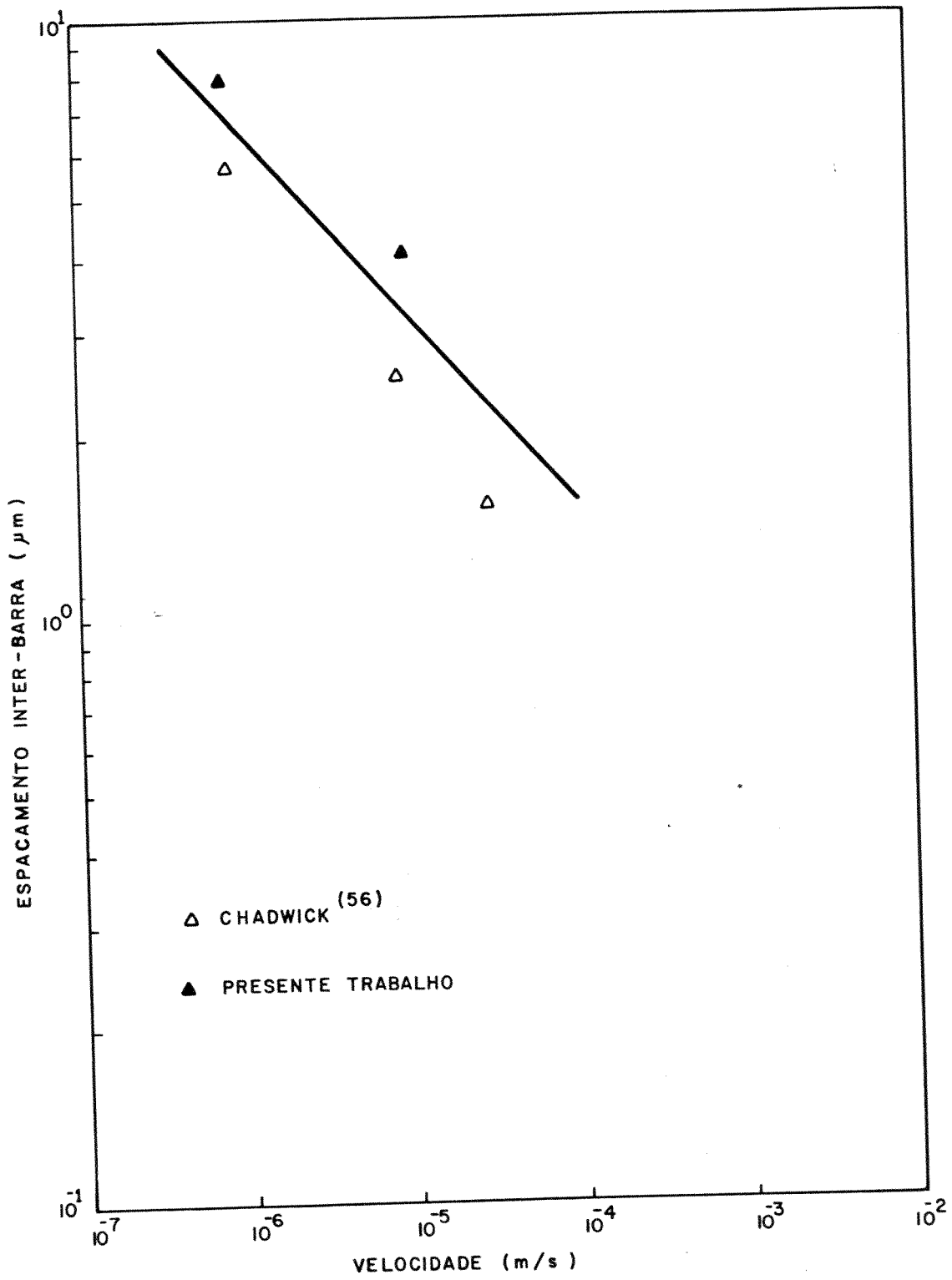


Figura IV.15 - Espaçamento inter-barra em função da taxa de crescimento

À partir desta comparação, foi possível testar o modelo de Zener<sup>(58)</sup>. Este modelo apresenta a relação  $\lambda \propto V^{-1/2}$ , onde  $\lambda$  é o espaçamento inter-barra e  $V$  a velocidade de crescimento. Este confronto mostra que ocorreu uma razoável concordância entre os dados aqui obtidos e o modelo teórico para o caso. As estruturas lamelares e na forma de barras para a liga eutética Al-Cu, são obtidas dentro de uma faixa de velocidades que varia entre  $2,5 \times 10^{-6}$  m/s até  $2,0 \times 10^{-6}$  m/s. Entretanto, se esta taxa diminui até valores inferiores a  $2,0 \times 10^{-6}$  m/s, a forma inicialmente conseguida passará a uma estrutura degenerada como é mostrado na figura IV.16. A liga utilizada não foi obtida de metais totalmente isentos de impurezas. Isto implicou na obtenção das estruturas descritas apenas em determinadas regiões da barra processada. Na região final da amostra, o acúmulo de soluto rejeitado pela fase sólida, acarretou na degeneração da interface plana do processo de solidificação, formando assim uma estrutura dendrítica como é visto na figura IV.17. Este acúmulo de soluto na parte final da amostra foi comprovado através de uma análise realizada por microsonda eletrônica. Este soluto que manifestou-se por meio da formação de agulhas, como é mostrado na figura IV.18 era predominantemente composto de ferro, provavelmente introduzido na preparação da liga.



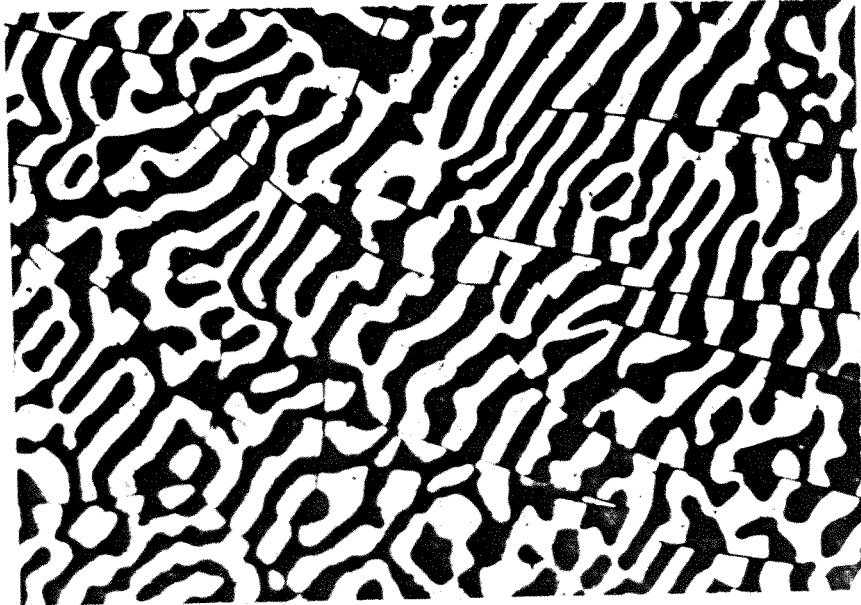


Figura IV.16 - Estrutura degenerada pela diminuição na velocidade de solidificação. (400X).

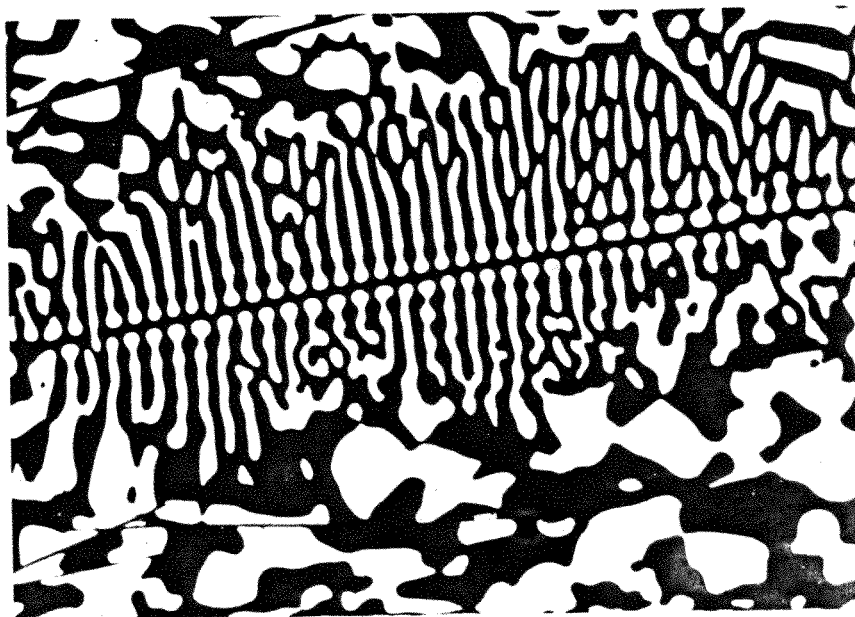


Figura IV.17 - Ramificações dendríticas decorrentes da degeneração da interface. (300X).



Figura IV.18 - Estrutura dendrítica com presença de impureza de ferro. Este elemento está acumulado na agulha mostrada. (600X).

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

A análise teórico-experimental realizada neste trabalho permite que sejam extraídas as seguintes conclusões:

- V.1 - As características físicas de compostos orgânicos análogos a metais ou semicondutores, diretamente envolvidas com o processo de purificação, tais como coeficiente de redistribuição e difusividade do soluto, podem ser determinadas experimentalmente respectivamente por curvas de resfriamento e pelo critério de estabilidade da interface sólido/líquido.
- V.2 - Os dispositivos desenvolvidos para a realização dos processos de fusão zonal e solidificação normal de compostos orgânicos revelaram-se extremamente versáteis permitindo a análise dos diferentes fatores que influenciam estes processos, e permitindo o processamento de amostras de 10 a 40mm de comprimento e pontos de fusão na faixa de 30°C a 150°C. No caso do processo de fusão zonal o menor tamanho de zona conseguido no dispositivo é de cerca de 5mm, o que constitui uma relação  $\lambda/L$  bastante pequena. Estes dispositivos, dada a possibilidade de visualização direta do fenômeno e, a facilidade de manipulação podem ser também utilizados em aplicações de caráter didático.
- V.3 - A análise individual de diversos fatores de influência no processo de purificação de materiais baseado na transformação líquido/sólido permitem afirmar que:
- . A presença da convecção forçada atua no sentido de que quanto maior sua intensidade mais pronunciado o efeito purificador tanto no processo de fusão zonal quanto na solidificação normal.
  - . A velocidade do processo deve ser a máxima que ainda permita manutenção de interface sólido/líquido plana, e variável ao longo da amostra de acordo com a concentração local de soluto.

- . O gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido deve ser o maior possível para permitir maiores velocidades de produção sem acarretar em degeneração desta interface.
- . Na fusão zonal, o tamanho da zona líquida deve ser máximo no início do processo de purificação, diminuindo gradativamente com o número de passadas.

V.4 - Os resultados experimentais obtidos na análise de cada variável individual de influência no processo de purificação por fusão zonal foram confrontados com as expectativas teóricas correspondentes fornecidas por um modelo numérico. A boa concordância observada nos casos examinados habilitam o modelo numérico como excelente ferramenta na análise da fusão zonal, permitindo que juntamente com a análise experimental se elabore um modelo otimizado da fusão zonal levando-se em consideração o conjunto de fatores que influenciam o processo.

V.5 - A experiência adquirida na análise experimental com compostos orgânicos forneceu subsídios fundamentais que permitiram o desenvolvimento de um equipamento de solidificação unidirecional, que permite ainda a realização da fusão zonal, para o caso de metais de baixo e médio ponto de fusão. O desempenho deste equipamento foi testado no crescimento unidirecional de ligas eutéticas, permitindo a correlação direta de parâmetros da estrutura eutética com as variáveis do processo de solidificação que podem ser controladas através do equipamento desenvolvido.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PFANN, W.G. - Zone Melting & Sons Co., N.Y., 1966.
- (2) BRIDGMAN, P.W. - Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc and Tin, Proc. Amerc. Acad. Arts and Sciences, V. 60, p. 305, 1925.
- (3) WILCOX, W.R., FRIENDENBERG, R., BACK, N. - Zone Melting of Organic Compounds, Chem. Rev., V. 64, p. 187, 1964.
- (4) TILLER, W.A., JACKSON, K.A., RUTTER, J.W., CHALMERS, B. - The Redistribution of Solute During the Solidification of Metals, Acta Metallurgica, V. 1, p. 428, 1953.
- (5) PRATES, M., DAVIES, G.J. - Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1978.
- (6) BARBOSA, L.C. - Fusão Zonal Flutuante do Silício, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia, UNICAMP, 1981.
- (7) PFANN, W.G. - Redistribution of Solute During Freezing, Liquid Metals and Solidification, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1958.
- (8) BRODY, H.D., FLEMINGS, M.C. - Solute Redistribution in Dendritic Solidification, Transactions AIME, V. 236, p. 615, 1966.
- (9) BURTON, J.A., PRIM, R.C., SLICHTER, W.P. - The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. Part I. Theoretical, The Journal of Chemical Physics, V. 21, p. 1987, 1953.
- (10) VAN VLACK, L.H. - Princípios de Ciências dos Materiais, Editora Edgar Blucher Ltda., São Paulo, 1970.
- (11) MEI, P.R. - Desenvolvimento do Processo de Purificação por Fusão Zonal Horizontal para Metais de Baixo Ponto de Fusão e sua Aplicação no Estanho, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, UNICAMP, 1979.

- (12) FLEMINGS, M.C. - Solidification Processing, Mc Graw Hill, N.Y., 1974.
- (13) PFANN, W.G. - Principles of Zone Melting, Journal of Metals, V. 4, p. 747, 1952.
- (14) BRAUN, I., MARSHALL, S., WILLS, H.H. - On the Mathematical Theory of Zone Melting, British Journal of Applied Physics, V. 8, p. 157, 1957.
- (15) REISS, H. - Mathematical Methods for Zone Melting Processes, Transactions AIME, V. 6, p. 1053, 1954.
- (16) BURRIS, L., STOCKMAN, C.H., DILLON, I.G. - Contribution to Mathematics of Zone Melting, Transactions AIME, V. 7, p. 1017, 1955.
- (17) BIRMAN, J.L. - On Zone Refining, Journal of Applied Physics, V. 26, p. 1195, 1955.
- (18) BERTAZZOLI, R., GARCIA, A. - Purificação de Metais por Fusão Zonal Horizontal e Experimental, Análise Teórica, Metalurgia, V. 39, p. 15, 1983.
- (19) ZIEF, M., WILCOX, W.R. - Fractional Solidification, M. Dekker Inc., N.Y., 1967.
- (20) CLYNE, T.W., BARBOSA, L.C. - The Role of Convection in the Molten Zone During Multi-Pass Purification, Anais IV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Florianopolis, V. C., p. 947, 1977.
- (21) NAZAR, A.M.M. - Desenvolvimento de um Processo Semi - Contínuo de Fusão Zonal e sua Aplicação na Purificação do Alumínio, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia, UNICAMP, 1980.
- (22) BERTAZZOLI, R. - Purificação de Metais por Fusão Zonal Horizontal - Análise Teórica e Experimental, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, UNICAMP, 1982.
- (23) BERTAZZOLI, R. GARCIA, A - Aplicação da Solidificação Fracionada como Técnica de Preparação de Materiais de Grau Eletrônico, Anais 5º Congresso Brasileiro de Engenharia

ria e Ciências dos Materiais, Porto Alegre, V. 1, p. 445, 1982.

- (24) CARAM JR., R., BERTAZZOLI, R, GARCIA, A. - Purificação de Metais e Compostos Orgânicos por Fusão Zonal - Uma Otimização, Anais XXXVIII Congresso Anual da ABM, V. 3, p. 285, 1983.
- (25) SHAH, J.S. - Crystal Growth, Pergamon Press Ltd., 2<sup>nd</sup> ed., Londres, 1980.
- (26) KIRGINTSEV, A.N. - Motion of an Impurity in the Zone Melting of an Infinite Ingot, Sov. Phys. Sol. State, V. 2, p. 793, 1960.
- (27) ROMANENKO, V.N. - Influence of the Concentration Dependence of the Coefficient of Segregation Upon the Redistribution of Components in a Binary System with Directed Crystallization, Sov. Phys. Sol. State, V. 2, p. 793, 1960.
- (28) THURMOND, C.D., STRUTHERS, J.D. - Equilibrium Thermochemistry of Solid and Liquid Alloys of Germanium and of Silicon. II. The Retrograde Solid Solubilities of Sb in Ge, Cu in Ge, and Cu in Si, J. of Phys. Chem., V. 57, p. 331, 1953.
- (29) ROMANENKO, V.N. - Concentration Distribution in Billet During Zone Equalization, Sov. Phys. Sol. State, V. 1, p. 1535, 1959.
- (30) HALL, R.N. - Variation on the Distribution Coefficient and Solid Solubility with Temperature, J. of Phys. Chem. Solids, V. 3, p. 63, 1957.
- (31) FISHER, D.J., KURZ, W. - Interface Stability as a Measure of Material Purity, J. of Crystal Growth, V. 49, p. 204, 1980.
- (32) JACKSON, K.A., HUNT, J.D. - Transparent Compounds that Freeze like Metals, Acta Metallurgica, V. 13, p. 1212, 1965.
- (33) TIMMERMANS, J. - Plastic Crystals: A Historical Review, J. Phys. Chem. Solids, V. 18, p. 1, 1961.

- (34) FISHER, J.D. - Aspects of Faceted / Non-Faceted Eutectic Growth, Studied by Organic Analogues, Sc. D., École Polytech. Féd. de Lausanne, 1978.
- (35) JACKSON, K.A. - Mechanism of Growth, Liquid Metals and Solidification, American Society of Metals, Cleveland, Ohio, 1958.
- (36) HUNT, J.D., JACKSON, K.A. - Binary Eutectic Solidification, Transactions AIME, V. 236, p. 843, 1966.
- (37) JACKSON, K.A., HUNT, J.D., UHLMANN, D.R., SEWARD, T.P. - On the Origin of the Equiaxed Zone in Casting, Transactions AIME, V. 236, p. 149, 1966.
- (38) WILCOX, W.R. - Transactions AIME, V. 245, p. 1445, 1969; in ref. (34), p. 13.
- (39) WILCOX, W.R. - Separation Sci. and Tech., V. 4, p. 95, 1969; in ref. (34), p. 13.
- (40) WILCOX, W.R., TEVIOTDALE, J.R. - Journal of Comp. Mat., V. 3, p. 364, 1969; in ref. (34), p. 13.
- (41) CLARO, A.F., CONRADS, J.T., FAVA, J.F. - Trans. AFS, V. 73, p. 324, 1970; in ref. (34), p. 13.
- (42) SCHAEFER, R.J., GLICKSMAN, M.E. - Met. Trans., V. 1, p. 947, 1971; in ref. (34), p. 13.
- (43) ABE, H., TOGANO, K. - Journal of Jap. Inst. Met., V. 35, p. 947, 1971; in ref. (34), p. 13.
- (44) SCOTT, R.A.M., MORANTZ, D.J. - Solid State Comm., V. 9, p. 1559, 1971; in ref. (34), p. 13.
- (45) SAVAGE, W.F., HRUBEC, R.J. - Welding Res. Suppl., V. 1, p. 260, 1972; in ref. (34), p. 13.
- (46) OVSIENKO, D.F., ALFINTSEV, G.A. - Kinetics and Shapes of Crystal Growth from Melt for Substances with Low  $L / KT$  Values, Journal of Crystal Growth, V. 26, p. 233, 1974; in ref. (34), p. 13.



- (47) OKAMOTO, T.K., SHITAKE, K., BRESSHO, I. - Journal of Crystal Growth, V. 29, p. 131, 1975; in ref. (34), p. 13.
- (48) MIROSHNICHENKO, G.I., BORISOV, V.T. - Sov. Phys. Cryst., V. 21, p. 122, 1976; in ref. (34), p. 13.
- (49) ALLEN, D.J., HUNT, J.D. - Met. Trans., V. 7A, p. 767, 1976; in ref. (34), p. 13.
- (50) GLICKSMAN, M.E., SCHAEFER, R.J. - Met. Trans., V. 7A, 1747, 1976; in ref. (34), p. 13.
- (51) GUTOWSKI, R. M., WILCOX, W.R. - Zone Melting with Reaction and Volatilization:  $\text{CBr}_4$ , Separation Sci. and Tech., V. 15, p. 39, 1980.
- (52) COON, J.E., WILCOX, W.R. - Probability of Trapping Solid Particles during Zone Melting, Separation, Sci. and Tech., V. 15, p. 1401, 1980.
- (53) HOSHINO, Y., UTSUNOMIYA, T. - Purification of Tin by a New Method of Zone Refining, Separation Sci. and Tech., V. 15, p. 1521, 1980.
- (54) CARAM JR., R., GARCIA, A. - Simulação do Processo de Fusão Zonal através de Compostos Orgânicos, Anais 5º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre, V. 1, p. 309, 1982.
- (55) JACKSON, K.A., HUNT, J.D. - Lamellar and Rod Eutectic Growth, Transactions AIME, V. 236, p. 1129, 1966.
- (56) LIVINGSTON, J.D. et alli - High-Speed Solidification of Several Eutectic Alloys, Acta Metallurgica, V. 18, p. 399, 1970.
- (57) CHADWICH, G.A. - J. Inst. Metals, V. 92, p. 18, 1963; in ref. (56).
- (58) ZENER, C. - Transactions AIME, V. 167, p. 550, 1946; in ref. (55).

# APÊNDICE 1

## SIMBOLOGIA

### PARÂMETROS ADIMENSIONAIS

- A - Coeficiente da equação II.95.
- $C_0$  - Concentração inicial de soluto.
- $C_L$  - Concentração de soluto no líquido.
- $C_S$  - Concentração de soluto no sólido.
- $C_L^*$  - Concentração de soluto no líquido da interface.
- $C_S^*$  - Concentração de soluto no sólido da interface.
- $f_L$  - Fração de líquido.
- $f_S$  - Fração de sólido.
- $m_L$  - Inclinação da curva liquidus.
- N - Número de passadas.
- n - Número de possíveis átomos na interface.
- $k_0$  - Coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio.
- $k_e$  - Coeficiente de distribuição de soluto efetivo.
- $k^*$  - Coeficiente de distribuição de soluto para baixas concentrações.
- X - Fração de átomos ordenados na interface.
- $\alpha$  - Parâmetro de Jackson para a estrutura interfacial.
- $\xi$  - Fator cristalográfico (  $0,5 < \xi < 1,0$  ).

PARÂMETROS DIMENSIONAIS

- $D_L$  - Difusividade atômica no líquido (  $m^2 / s$  ).
- $D_S$  - Difusividade atômica no sólido (  $m^2 / s$  ).
- $E$  - Energia livre ( kcal ).
- $G$  - Gradiente térmico (  $^{\circ}C / m$  ).
- $H$  - Calor latente atômico de fusão ( kcal  $^{\circ}C / mol$  ).
- $J$  - Fluxo de soluto por difusão ( kg / s ).
- $L_f$  - Calor latente atômico de fusão ( kcal  $^{\circ}C / mol$  ).
- $L$  - Comprimento total da amostra ( m ).
- $\ell$  - Comprimento da zona líquida ( m ).
- $R$  - Constante dos gases ( kcal / mol  $^{\circ}k$  ).
- $S$  - Entropia de fusão ( kcal / mol  $^{\circ}k$  ).
- $T^*$  - Temperatura na interface de solidificação (  $^{\circ}C$  ).
- $T$  - Temperatura (  $^{\circ}C$  ).
- $t$  - Tempo ( s ).
- $V$  - Velocidade da interface de solidificação ( m / s ).
- $x'$  - Distância à partir da interface de solidificação ( m ).
- $x$  - Deslocamento da interface de solidificação ( m ).
- $w$  - Rotação da amostra ( rpm ).
- $\delta_L$  - Espessura da camada de difusão no líquido ( m ).
- $\delta_S$  - Espessura da camada de difusão no sólido ( m ).
- $\nu$  - Viscosidade cinemática (  $m^2 / s$  ).

ÍNDICES

- f - fusão
- i - designação do componente da liga.
- $\ell$  - líquido
- s - sólido

APÊNDICE 2

DADOS EXPERIMENTAIS

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS- 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.660	0.330%
0.1	0.740	0.370%
0.2	0.680	0.340%
0.3	0.820	0.410%
0.4	0.960	0.480%
0.5	0.740	0.370%
0.6	0.920	0.460%
0.7	0.980	0.490%
0.8	0.900	0.450%
0.9	1.400	0.700%
1.0	2.000	1.000%

TABELA A.2.1

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 30 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS- 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.700	0.350%
0.1	0.660	0.330%
0.2	0.740	0.370%
0.3	0.740	0.370%
0.4	0.800	0.400%
0.5	0.900	0.450%
0.6	0.960	0.480%
0.7	0.820	0.410%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.100	0.550%
1.0	1.600	0.800%

TABELA A.2.2

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 100 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.600	0.300%
0.1	0.600	0.300%
0.2	0.540	0.270%
0.3	0.500	0.250%
0.4	0.540	0.270%
0.5	0.600	0.300%
0.6	0.800	0.400%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.100	0.550%
0.9	1.600	0.800%
1.0	1.700	0.850%

TABELA A.2.3

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.

ROTACAO DA AMOSTRA - 500 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/C0</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.560	0.280%
0.1	0.580	0.290%
0.2	0.500	0.250%
0.3	0.520	0.260%
0.4	0.600	0.300%
0.5	0.680	0.340%
0.6	0.800	0.400%
0.7	0.920	0.460%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.200	0.600%
1.0	2.000	1.000%

TABELA A.2.4.



PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $1.4E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/C0</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.560	0.280%
0.1	0.480	0.240%
0.2	0.600	0.300%
0.3	0.620	0.310%
0.4	0.580	0.290%
0.5	0.460	0.230%
0.6	0.800	0.400%
0.7	1.100	0.550%
0.8	1.200	0.600%
0.9	1.600	0.800%
1.0	2.000	1.000%

TABELA A.2.5

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $4.2E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.640	0.320%
0.1	0.600	0.300%
0.2	0.660	0.330%
0.3	0.660	0.330%
0.4	0.700	0.350%
0.5	0.550	0.290%
0.6	0.680	0.340%
0.7	0.960	0.480%
0.8	1.200	0.600%
0.9	1.600	0.800%
1.0	1.800	0.900%

TABELA A.2.6.

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $11.1E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.35 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMIC -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.880	0.440%
0.1	0.660	0.330%
0.2	0.960	0.480%
0.3	0.980	0.490%
0.4	0.800	0.400%
0.5	1.000	0.500%
0.6	0.980	0.490%
0.7	1.000	0.500%
0.8	0.960	0.480%
0.9	1.000	0.500%
1.0	1.300	0.650%

TABELA A.2.7

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO - 16.7E-6 M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO - 1.0E4 °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.960	0.480%
0.1	0.900	0.450%
0.2	0.880	0.440%
0.3	1.300	0.650%
0.4	1.200	0.600%
0.5	0.880	0.440%
0.6	1.000	0.500%
0.7	0.960	0.480%
0.8	0.940	0.470%
0.9	1.100	0.550%
1.0	1.200	0.600%

TABELA A.2.8

PROCESSO ANALISADO - SOLID. NORM.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 100 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.5E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.720	0.360%
0.1	0.680	0.340%
0.2	0.700	0.350%
0.3	0.700	0.350%
0.4	0.800	0.400%
0.5	0.820	0.410%
0.6	0.820	0.410%
0.7	0.900	0.450%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.400	0.700%
1.0	2.200	1.100%

TABELA A.2.9

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/C0</u>	<u>CS(X)</u>
0.0	0.680	0.340%
0.1	0.960	0.480%
0.2	0.960	0.480%
0.3	0.980	0.490%
0.4	0.980	0.490%
0.5	1.100	0.550%
0.6	1.000	0.500%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.200	0.600%
0.9	1.300	0.650%
1.0	1.500	0.750%

TABELA A.2.10

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 30 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.800	0.400%
0.1	0.880	0.440%
0.2	0.880	0.440%
0.3	0.980	0.490%
0.4	0.980	0.490%
0.5	0.980	0.490%
0.6	0.980	0.490%
0.7	0.980	0.490%
0.8	0.980	0.490%
0.9	1.000	0.500%
1.0	1.400	0.700%

TABELA A.2.11

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 100 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.620	0.310%
0.1	0.760	0.380%
0.2	1.000	0.500%
0.3	0.940	0.470%
0.4	1.000	0.500%
0.5	0.980	0.490%
0.6	1.000	0.500%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.300	0.650%
1.0	1.600	0.800%

TABELA A.2.12



PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 500 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS- 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.560	0.280%
0.1	0.820	0.410%
0.2	0.760	0.380%
0.3	0.840	0.420%
0.4	1.400	0.700%
0.5	1.000	0.500%
0.6	1.000	0.500%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.100	0.550%
1.0	1.800	0.900%

TABELA A.2.13

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $1.4E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS - 1

<u>POSICAO (X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS (%)</u>
0.0	0.580	0.290%
0.1	0.680	0.340%
0.2	0.820	0.410%
0.3	0.900	0.450%
0.4	0.880	0.440%
0.5	1.000	0.500%
0.6	1.200	0.600%
0.7	0.960	0.480%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.400	0.700%
1.0	1.800	0.900%

TABELA A.2.14

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $4.2E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS- 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/C0</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.580	0.290%
0.1	0.600	0.300%
0.2	0.800	0.400%
0.3	1.000	0.500%
0.4	1.200	0.600%
0.5	0.900	0.450%
0.6	0.900	0.450%
0.7	1.200	0.600%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.300	0.650%
1.0	1.500	0.750%

TABELA A.2.15

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $11.1E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  ° C/M

NUMERO DE PASSADAS- 1

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/C0</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.800	0.400%
0.1	1.000	0.500%
0.2	1.000	0.500%
0.3	0.940	0.470%
0.4	1.000	0.500%
0.5	1.000	0.500%
0.6	1.000	0.500%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.100	0.550%
0.9	1.100	0.550%
1.0	1.400	0.700%

TABELA A.2.16

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO - 16.7E-6 M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO - 1.0E4 °C/M  
 NUMERO DE PASSADAS- 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.860	0.430%
0.1	1.000	0.500%
0.2	1.000	0.500%
0.3	1.000	0.500%
0.4	1.000	0.500%
0.5	1.000	0.500%
0.6	1.000	0.500%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.100	0.550%
0.9	1.100	0.550%
1.0	1.200	0.600%

TABELA A.2.17

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.5E4$  ° C/M

NUMERO DE PASSADA - 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.680	0.340%
0.1	0.860	0.430%
0.2	0.920	0.460%
0.3	0.940	0.470%
0.4	1.000	0.500%
0.5	1.000	0.500%
0.6	1.000	0.500%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.100	0.550%
0.9	1.100	0.550%
1.0	1.700	0.850%

TABELA A.2.18

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 5 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS- 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
0.0	0.620	0.310%
0.1	0.920	0.460%
0.2	0.980	0.490%
0.3	0.960	0.480%
0.4	1.000	0.500%
0.5	1.000	0.500%
0.6	1.000	0.500%
0.7	1.000	0.500%
0.8	1.100	0.550%
0.9	1.100	0.550%
1.0	1.500	0.750%

TABELA A.2.19

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 5 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS- 5

POSICAO(X/L)	CS/C0	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.260	0.130%
0.1	0.660	0.330%
0.2	0.760	0.380%
0.3	0.900	0.450%
0.4	0.900	0.450%
0.5	0.920	0.460%
0.6	0.920	0.460%
0.7	1.200	0.600%
0.8	1.200	0.600%
0.9	1.200	0.600%
1.0	1.700	0.850%

TABELA A.2.20



PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.  
 ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM  
 TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S  
 TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M  
 TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %  
 CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %  
 GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  ° C/M  
 NUMERO DE PASSADAS- 5

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.380	0.190%
0.1	0.420	0.210%
0.2	0.520	0.260%
0.3	0.500	0.250%
0.4	0.580	0.290%
0.5	0.700	0.350%
0.6	0.800	0.400%
0.7	0.880	0.440%
0.8	0.960	0.480%
0.9	1.400	0.700%
1.0	2.100	1.050%

TABELA A.2.21

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 30 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS- 1

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
0.0	0.620	0.310%
0.1	0.820	0.410%
0.2	0.820	0.410%
0.3	0.820	0.410%
0.4	0.900	0.450%
0.5	0.900	0.450%
0.6	0.940	0.470%
0.7	0.960	0.480%
0.8	1.000	0.500%
0.9	1.400	0.700%
1.0	1.700	0.850%

TABELA A.2.22

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 0 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 30 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.0E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS - 5

POSICAO(X/L)	CS/CO	CS(%)
-----	-----	-----
0.0	0.200	0.100%
0.1	0.220	0.110%
0.2	0.240	0.120%
0.3	0.360	0.180%
0.4	0.420	0.210%
0.5	0.520	0.260%
0.6	0.640	0.320%
0.7	0.780	0.390%
0.8	1.300	0.650%
0.9	1.800	0.900%
1.0	2.400	1.200%

TABELA A.2.23

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 100 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - 10 %

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.5E4$  °C/M

NUMERO DE PASSADAS - 7

<u>POSICAO(X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS(%)</u>
0.0	0.082	0.041%
0.1	0.160	0.080%
0.2	0.280	0.140%
0.3	0.220	0.110%
0.4	0.460	0.230%
0.5	0.560	0.280%
0.6	0.560	0.280%
0.7	0.700	0.350%
0.8	0.840	0.420%
0.9	1.200	0.600%
1.0	3.200	1.600%

TABELA A.2.24

PROCESSO ANALISADO - FUS. ZON.

ROTACAO DA AMOSTRA - 100 RPM

TAXA DE CRESCIMENTO -  $7.0E-6$  M/S

TAMANHO DA AMOSTRA - 0.15 M

TAMANHO DA ZONA EM RELACAO A AMOSTRA - VARIÁVEL

CONCENTRACAO INICIAL - 0.5 %

GRADIENTE TERMICO -  $1.5E4$  C/M

NUMERO DE PASSADA - 7

<u>POSICAO (X/L)</u>	<u>CS/CO</u>	<u>CS (%)</u>
0.0	0.068	0.034%
0.1	0.140	0.070%
0.2	0.320	0.160%
0.3	0.260	0.130%
0.4	0.440	0.220%
0.5	0.280	0.140%
0.6	0.620	0.310%
0.7	0.580	0.290%
0.8	0.800	0.400%
0.9	0.880	0.440%
1.0	3.200	1.600%

TABELA A.2.25

### APÊNDICE 3

#### MÉTODO NUMÉRICO USADO NA DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO PARA N PASSADAS

##### DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DO PROGRAMA

- DX - Menor elemento da barra onde são efetuados os cálculos. Seu valor real é o usado dividido por 100.
- L - Tamanho total da amostra. Seu valor real é o valor usado dividido por 100.
- NMAX - Número máximo de passadas da zona fundida.
- COENIC - Concentração de soluto inicial.
- SONORM - Variável lógica que indica se é solidificação normal.
- C(I,J) - Matriz que armazena os valores das concentrações calculadas. I indica o número de passadas e J a posição na barra.
- Z - Percentagem da barra que indica o tamanho da zona fundida.
- FATOR - Fator de correção que corrige as variáveis dividindo-as por 100.
- N,x - Indicam o número de passadas e a posição na barra respectivamente.

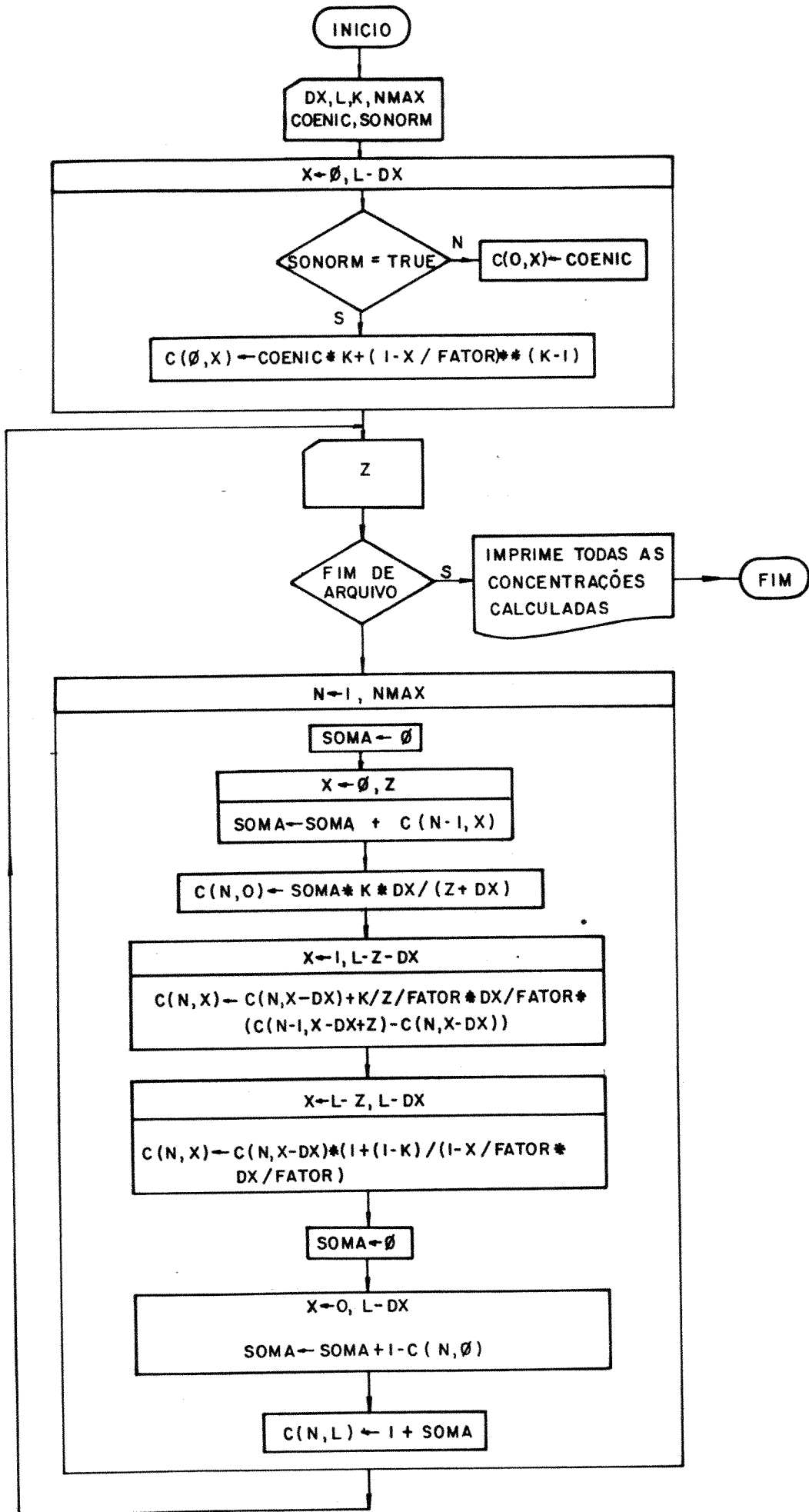


Figura A.3.1 - Fluxograma deste método numérico.

LISTAGEM DO PROGRAMA

C-----ESTA SUBROTINA IMPRIME EM FORMA DE TABELA, A CONCENTRAÇÃO  
 C-----OBTIDA NO PONTO X IDENTIFICADO.

```

SUBROUTINE IMPRIM
COMMON C(0/20,0/100),X,N
INTEGER X
DATA NOUT/51/,FATOR/100,
XAUX=X/FATOR
WRITE(NOUT,1) XAUX,C(N,X)
1  FORMAT(iX,F4,2,5X,_20,10)
RETURN
END

```

C-----PROGRAMA PRINCIPAL

```

COMMON C(0/20,0/100),X,N
INTEGER DX,Z,X,L,N,NMAX,SONORM
REAL K
DATA FATOR/100./,NIN/50/,NOUT/51/
READ (NIN,1)DX,L,NMAX,COENIC,K,SONORM
1  FORMAT(6G)
WRITE(NOUT,20)K
20  FORMAT(//,2X,'COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO='F5.2,/2X,34('-') ,//)
IF(SONORM.EQ.0)GO TO 27
WRITE(NOUT,25)
25  FORMAT(11X'SOLIDIFIC. NORMAL'//)
DO 26 X=0,L-DX
26  C(0,X)=COENIC*K*(1.-X/FATOR)**(K-1)
GO TO 40
27  DO 28 X=0,L
28  C(0,X)=COENIC
40  WRITE(NOUT,41)
41  FORMAT(7X,'DISTANCIA'BX'CONCENTRAÇÃO'/)
DO 42 X=0,L-DX,10
42  CALL IMPRIM

```



```

C-----LEITURA DO TAMANHO DA ZONA FUNDIDA
      READ(NIN,43,END=150)Z
43  FORMAT  (G)
      DO 80 N=1,NMAX
C-----CALCULO DA CONCENTRAÇÃO NO PONTO INICIAL DA BARRA
      SOMA=0
      DO 50 X=0,Z
      SOMA=SOMA+C(N-1,X)
50  CONTINUE
      C(N,0)=SOMA*K*(FLOAT(DX)/FLOAT(Z+DX))
C-----CALCULO DAS CONC. EM TODA A BARRA EXCETO ULTIMA ZONA
      DO 60 X=1,L-Z-DX
      C(N,X)=C(N,X-DX)+K/(FLOAT(Z)/FATOR)*FLOAT(DX)/FATOR*
      *(C(N-1,X-DX+Z)-C(N,X-DX))
60  CONTINUE
C-----CALCULO DAS CONC. NOS PONTOS DA ULTIMA ZONA EXCETO PONTO FINAL
      DO 70 X=L-Z,L-DX
      C(N,X)=C(N,X-DX)*(1.+(1.-K)/(1.-FLOAT(X)/FATOR)*FLOAT(DX)/FATOR)
70  CONTINUE
C-----CALCULO DA CONCENTRAÇÃO NO PONTO FINAL DA BARRA
      SOMA=0
      DO 75 X=0,L-DX
      SOMA=SOMA+1.-C(N,X)
75  CONTINUE
      C(L,N)=1.+SOMA
80  CONTINUE
C-----IMPRESSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS
      DO 130 N=1,NMAX
      WRITE(NOUT,100)N,Z
100  FORMAT(//,12X,12,1X,'PASSADA(S)',//2X
      * 'PORCENTAGEM DA ZONA EM RELAÇÃO A BARRA =',12'%' ,//7X'DISTANCIA'.
      * 8X'CONCENTRACAO'//)

```

```
      DO 120 X=0,L-10*DX-DX,10  
120  CALL IMPRIME  
      DO 126 X=L-10*DX,L  
126  CALL IMPRIM  
130  CONTINUE  
      GO TO 40  
  
150  STOP  
      END
```