ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR MARIA JOANA DA SILVA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 01 / 11 / 94.

ORIENTADOR

PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES DE ALTA DENSIDADE TECNOLÓGICA

Nº DE PUBLICAÇÃO FEM
40/94

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Silva, Maria Joana da

Si38p Purificacao e caracterizacao de materiais para aplicacoes de alta densidade tecnologica / Maria Joana da Silva. - - Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador : Amauri Garcia.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecanica.

1. Materiais - Purificacao. 2. Materiais - Analise. 3. Materiais estrategicos. I. Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecanica. III. Titulo.

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

TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TÍTULO DA TESE: PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÃO DE ALTA DENSIDADE TECNOLÓGICA

AUTOR : *MARIA JOANA DA SILVA*

ORIENTADOR : *PROF. DR. AMAURI GARCIA*

APROVADO POR :

PROF. DR. AMAURI GARCIA (FEM/UNICAMP)

PROF. DR. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA (CTA/SJC)

PROF. DR. JEAN-PIERRE BERNADOU (ENSAE/FRANÇA)

PROFa. DRa MARIA CLARA F. IERARDI (FEM/UNICAMP)

PROF. DR. ROBERTO DE TOLEDO ASSUMPÇÃO (FEM/UNICAMP)

CAMPINAS

- 1994 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES DE ALTA DENSIDADE TECNOLÓGICA

MARIA JOANA DA SILVA

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

CAMPINAS - S.P.

- 1994 -

À memória de meu pai

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Jean-Pierre Bernadou da ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ÉSPACE de TOULOUSE, FRANÇA, pelas preciosas discussões e sugestões no desenvolvimento experimental, e pela valiosa orientação na caracterização dos materiais elaborados neste trabalho.

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

À DIVISÃO DE MATERIAIS do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial, pelo suporte técnico no desenvolvimento experimental e pela oportunidade de execução deste trabalho.

Aos técnicos da DIVISÃO DE MATERIAIS do CTA, Ronaldo Rodrigues da Cunha pelo apoio na parte laboratorial, Leonildo Gênova pelos desenhos, Jurandir Cardoso de Siqueira pelo trabalho fotográfico e aos engenheiros Olivério Moreira de Macedo Silva e Rogério Duque Gonçalves pelos ensaios metalográficos.

À CESBRA pela análise química do ESTANHO e CHUMBO purificados e à VILLARES S/A pela análise química do FERRO e suas ligas, cujos materiais foram elaborados no desenvolvimento experimental desse trabalho.

Ao INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APLIQUÉES, INSA da UNIVERSITÉ PAUL SABATIER, em particular ao Prof. Dr Jacques Degauque, em cujos laboratórios foram elaboradas as amostras de

Ferro purificado e de ligas Fe Puro-C, e executadas as medidas magnéticas. Também minha gratidão à Prof^{a}. Dr^{a}. Munique Fagot desta mesma Universidade pelo apoio técnico em Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao CNPq, Programa RHAE, pelo suporte financeiro.

À Sra. Miriam Auxiliadora Saldanha Laurindo pela geração e tratamento do texto deste trabalho, cuja competência e espírito de colaboração me foram muito preciosos

A todos aqueles que indiretamente colaboraram para que este trabalho fôsse concretizado.

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

PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES DE ALTA DENSIDADE TECNOLÓGICA

RESUMO

O presente trabalho trata do desenvolvimento de métodos de purificação, e caracterização de materiais de aplicação de alto conteúdo tecnológico. Foi realizada por FUSÃO ZONAL, a purificação do ESTANHO e do CHUMBO, aplicáveis em dispositivos eletrônicos, cujas matérias-primas foram selecionadas de acordo com determinados teores de impurezas, para que através do refino por conjuntos de passadas de zonas líquidas,o SIMPLES, DUPLO e TRIPLO REFINO ZONAL, fossem obtidas purezas maiores que cinco noves. O nível de pureza foi caracterizado por análise química, medidas de dureza sob carga reduzida e aspectos macro e micrográficos da interface plana. O FERRO aplicável em dispositivos magnéticos foi refinado por diferentes métodos de purificação: FUSÃO ZONAL, REFINO SOB ATMOSFERAS OXIDANTE E REDUTORA, e TRATAMENTO TÉRMICO SOB ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO, partindo-se de matérias-primas pré-purificadas por técnicas diversificadas. Um método indireto de controle de pureza foi desenvolvido para caracterização das amostras purificadas de ferro, através de medidas de parâmetros magnéticos, primeiramente aplicadas na evolução da precipitação dos carbonetos, nas ligas Fe Puro-C também desenvolvidas nesse trabalho, fundidas por LEVITAÇÃO SOB ATMOSFERA DE HÉLIO. Finalmente foi realizada uma simulação computacional de acampanhamento do processo de refino zonal, otimizada para conjuntos de passadas de zona líquida: o SIMPLES(SRZ), o DUPLO(DRZ) e O TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ), que conta com uma otimização laboratorial.

PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS FOR USE IN HIGH-TECHNOLOGY APPLICATIONS

ABSTRACT

The presente work deals with the development of techniques of purification and characterization of materials for use in high-technology application. Lead and Tin were purified by multi-pass zone refining process, starting with the material containing a specified amount of impurities. The final purity was greater than five nines, appropriated for application in electronic devices. The grade of purity was determined by using methods like chemical analysis, microhardness measuremments and checking the plane interface in the macro and microstructure. Iron was purified by different techniques: Zone Melting, Refining under Oxidizing and Reductive Atmospheres, and Heat Treatment under a Hydrogen Atmosphere. The purified Iron is used mainly in the manufacture of magnetic devices. An indirect method of purity control was developed, in which the samples of purified Iron are characterized by using mmagnetic parameters. The method is applied in this work for examining samples of Pure Iron-Carbon alloys, melted by Levitation under Helium Atmosphere. Finally, a computer simulation of the zone refining process was made in which the increasing grade of purity can be calculated for the Simple Zone Refining(SZR), Double(DZR), and the Triple Zone Refining(TZR), and these results can be used to optimize the laboratory operationg conditions

SUMÁRIO

RESUMO. VII

ABSTRACT VIII

I - INTRODUÇÃO. 01

I.1. QUAIS SERÃO OS MATERIAIS DO FUTURO?. 01

I.2. MATERIAIS ELETRÔNICOS 03

I.3. A NECESSIDADE DE MATERIAIS PUROS. 05

I.4. OBJETIVOS DO TRABALHO 07

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 09

PARTE TEÓRICA

II - MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS E CRESCIMENTO DE CRISTAIS 10

II.1. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS 10

II.1.1. Métodos Químicos. 10

II.1.2. Métodos Físico-químicos. 10

II.1.3. Métodos de Purificação Segundo o Ponto de Fusão dos Metais. 11

II.1.4. Método de Purificação e Refino: Fusão Zonal 12

II.1.4.1 - Zona Líquida com Cadinho. 14

II.1.4.2 - Zona Líquida sem Cadinho. 16

II.2 - MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS. 18

II.2.1. Método Bridgman-Stockbarger. 18

II.2.2. Método Czochralski 24

II.2.3. Método Kyropoulos. 28

II.2.4. Fusão Zonal: Método de Crescimento de Cristais. . . 31

II.2.4.1 - Fusão Zonal em Recipiente Horizontal. . . 31

II.2.4.2 - Fusão por Zona Flutuante. 33

II.2.4.3 - Fusão Zonal com Gradiente de Temperatura. 34

II.2.5 - Estado de Arte da Fabricação dos Monocristais de Silício. 36

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 40

III - ANÁLISE MATEMÁTICA DO PERFIL DE SEGREGAÇÃO. . . 44

III.1. CONCEITOS E MODELOS DE REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO. . 44

III.1.1. Redistribuição do Soluto por Mistura Completa no Líquido sem Difusão de Retorno no Sólido. . . 47

III.1.2. Redistribuição do Soluto por Mistura Completa no Líquido com Difusão de Retorno no Sólido. . . 49

III.1.3. Redistribuição do Soluto no Líquido Apenas por Difusão 54

III.1.4. Redistribuição do Soluto por Mistura Parcial no Líquido. 55

III.2. ESTABILIDADE DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO PLANA. . 59

III.3. FUSÃO ZONAL - 1ª PASSADA: REDISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO 71

III.4. FUSÃO ZONAL - 1ª PASSADA X SOLIDIFICAÇÃO NORMAL. 77

III.5. FUSÃO ZONAL - MÚLTIPLAS (N) PASSADAS: MÉTODOS MATEMÁTICOS DA REDISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO. 81

III.6. SIMPLES(SRZ), DUPLO(DRZ) E TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ): OTIMIZAÇÃO LABORATORIAL APLICADA À SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE CONJUNTOS DE PASSADAS DE ZONA LÍQUIDA. 93

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 101

IV - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE ALTA PUREZA. 103

IV.1. MÉTODOS ANALÍTICOS DIRETOS. 104

IV.1.1. Espectroscopia de Emissão Óptica. 105

IV.1.2. Espectroscopia de Massa. 109

IV.1.3. Absorção Atômica. 110

IV.2. MÉTODOS ANALÍTICOS INDIRETOS. 113

IV.2.1. Microdureza. 114

IV.2.2. Resistividade Elétrica. 115

IV.2.3. Aspectos Macro e Micrografia da Interface Sólido-Líquido Plana. 118

IV.3. DESENVOLVIMENTO DE UMA TÉCNICA DE AVALIAÇÃO DE PUREZA DE MATERIAIS FERROSOS ATRAVÉS, DE SUAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS. 119

IV.3.1. Propriedades Magnéticas: Ciclo de Histerese. . . 120

IV.3.2. Condições Experimentais das Medidas das Propriedades Magnéticas. 125

IV.3.2.1 - Bobina de Medida. 125

IV.3.2.2 - Execução de Medidas Magnéticas. 126

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 130

PARTE EXPERIMENTAL

V - ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO. 131

V.1. ESTANHO E CHUMBO DE ALTA PUREZA. 132

V.1.1. Elaboração de Estanho Puro. 132

V.1.2. Elaboração de Chumbo Puro. 134

V.1.3. Caracterização do Estanho e Chumbo Purificados. . 135

V.2. ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FERRO DE ALTA PUREZA. . 136

V.2.1. Elaboração do Ferro Puro. 136

V.2.1.1. Purificação por Fusão Zonal. 136

V.2.1.2. Refino sob Atmosferas Oxidante e Redutora. 137

V.2.1.3. Tratamento Térmico sob Atmosfera de Hidrogênio. 139

V.2.2. Caracterização do Ferro Purificado. . . . . .

V.2.2.1. Análise Química. 139

V.2.2.2. Desenvolvimento de uma Técnica de Caracterização de Pureza através de Medidas Magnéticas de Parâmetros Magnéticas em Materiais Ferrosos. 140

V.2.3. Elaboração e Caracterização de Ligas Puras. . . . 140

V.3. ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS PURAS. 141

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 146

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI - MATERIAIS ELABORADOS. 147

VI.1. ESTANHO E CHUMBO PUROS. 147

VI.1.1. Estanho Puro. 147

VI.1.2. Chumbo Puro. 153

VI.2. FERRO PURO. 158

VI.2.1. Elaboração do Ferro Puro. 158

VI.2.2. Caracterização do Ferro Puro. 162

VI.2.2.1.Tamanho de Grão e Dureza. 162

VI.2.2.2. Campo Coercitivo e Perdas Magnéticas. . 164

VI.3 - LIGAS PURAS. 168

VII - CONCLUSÕES. 175

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. 179

APÊNDICE 1. 180

APÊNCIDE 2. 182

APÊNDICE 3 183

APÊNDICE 4 189

I - INTRODUÇÃO

I.1. QUAIS SERÃO OS MATERIAIS DO FUTURO?

Lançando um olhar para trás, sobre a história da humanidade, num longo período de tempo, é interessante observar que cada novo período técnico tem estreita ligação com um progresso no domínio dos materiais. Estamos bem familiarizados com as seguintes denominações: **idade da pedra, idade do bronze e idade do ferro.**

Os progressos na utilização da madeira permitiram a construção de barcos capazes de partir para a descoberta do Novo Mundo. No século XIX aconteceu a idade do aço, material que foi a chave do desenvolvimento das ferrovias e dos automóveis; um pouco mais tarde os progressos da metalurgia do cobre permitiram o desenvolvimento da eletricidade. No decorrer deste século constatamos várias inovações fundamentais: o transporte aéreo tornou possível pelo desenvolvimento das ligas de Alumínio; após a segunda guerra mundial, a exploração dos polímeros serviram essencialmente para substituir os materiais existentes.

Desde o início dos anos 1970, estamos dentro de uma nova revolução ligada às técnicas do silício que são bastante importantes para as ciências da informação. Esta revolução parece essencial pelas mudanças que ela traz num número considerável de atividades humanas; ela está, mais uma vez, ligada ao domínio de um material e nossa época poderá ser chamada a **idade do silício.**

A **idade do silício** surgiu com o refino zonal e o crescimento Czochralski de monocristais de alta qualidade, cuja disponibilidade tornou possível o aparecimento do transistor e deu início à

revolução eletrônica.

Lançando mais uma vez um olhar para o passado, é interessante notar que são necessários, em geral, mais de vinte anos entre o momento onde um material, ou uma nova técnica, é descoberto no laboratório com o pleno conhecimento da maior parte de suas possibilidades e o momento onde ele entra na real produção e na nossa cultura.

A indústria do Alumínio teve seu início nos anos 1880, mas, o Alumínio só foi largamente utilizado após 1950. A maior parte dos polímeros foram descobertos de 1920 a 1950, mas a indústria dos polímeros encontrou seu real desenvolvimento somente durante os anos 1960. O primeiro refino por fusão zonal do silício foi realizado no fim dos anos 1940 e a indústria do silício realmente tomou impulso somente nos anos 1970.

Uma eventual revolução técnica poderá então ser predita à partir daquilo que se conhece hoje nos laboratórios. Dentro dos próximos vinte anos, duas revoluções terão continuidade: a revolução do silício que está exatamente no seu início, e a revolução biológica que só deu a partida, e diz respeito à matéria viva. É altamente improvável que, por exemplo, os novos supercondutores provoquem uma real revolução técnica, por eles estarem ainda na infância a nível de pesquisa.

Do ponto de vista do Diretor de P&D[1] da Société Péchiney, nós não entramos numa nova revolução de materiais. Nos próximos anos, 95% dos materiais utilizados serão os materiais tradicionais que serão melhorados em termos de propriedades estruturais e funcionais (ver apêndice 1, fig.A.1: Materiais Estruturais e Funcionais), com possibilidades de reciclagem, de consumo de energia, de facilidade de conformação e de montagem. O domínio dos

materiais funcionais caros continuará a se desenvolver, e contribuirá enormemente na eficácia industrial dos materiais mais clássicos tão bem quanto o desenvolvimento de produtos muito especializados. Pesquisas devem ser realizadas para continuar a melhorar cada passo da indústria dos materiais: no campo da elaboração, as necessidades estão na melhor compreensão das reações químicas para um melhor controle de instalações, mas também para fabricar materiais mais puros para obter materiais mais controlados, e então melhorar as suas propriedades ou desenvolver processos novos ou mais econômicos.

I.2. MATERIAIS ELETRÔNICOS

A ciência dos materiais[2] refere-se à síntese, caracterização e avaliação dos metais, cerâmicos, semicondutores, isolantes e polímeros. O seu objetivo intelectual é aprofundar o nosso conhecimento na conecção entre a ligação, a estrutura e as propriedades dos materiais.

Na maior parte, esta conecção tem sido realizada mais facilmente pelo progresso dos materiais eletrônicos, por exemplo, pela descoberta e desenvolvimento durante os últimos 35 anos, dos processos sofisticados de ultrapurificação e crescimento de cristais, e de técnicas e instrumentos de caracterização, de maneira que as necessárias informações estruturais atômicas e eletrônicas possam ser obtidas.

Muitas pessoas assumem que a idade dos materiais eletrônicos começou em 1947 com a invenção do transistor por Bardeen, Brattain e Shockley. Na verdade, as suas origens estão num passado bem mais distante. Faraday em 1833 observou o coeficiente térmico negativo

do comportamento resistivo no sulfeto de prata. Rosenschold em 1835 encontrou certos sólidos exibindo ação retificadora quando submetidos a correntes alternadas. Este fenômeno foi descoberto em 1874 por Braun, que observou a diferença na condutividade dos contatos de metais sobre óxidos e sulfetos, com a direção do fluxo de corrente, e por Schuster com a comparação das condutividades do cobre e do cobre manchado. A ação retificadora do Selênio foi observada em 1876, mas os retificadores de potência seca não tornaram-se comercialmente utilizados antes de 1920. Grondahl em 1926 introduziu o retificador de Cu/Cu_2O. Os retificadores de Germânio datam a partir de 1925.

Bose patenteou em 1904 o diodo como um radio-detector que competiu com a válvula de oscilação de Flemings, como menor, mais barato e mais seguro. Infelizmente, Bose não conseguiu imaginar a essência do comportamento semicondutor dos seus cristais. Pickard (1906) inventou o rádio-detector de Silício chamado detetor "Perikon". Losser em 1924, também experimentou com o "cat's whisker" retificadores de ponto de contato, especialmente zincato com carbono ou aço. Eccles introduziu o oscilador-diodo de cristal em 1909.

Estes primeiros experimentos usavam cristais naturais como a Galena. A invenção do transistor pela "The Bell Laboratories" contou com os cristais crescidos em laboratórios e enfatizou três fatores da nova eletrônica do estado sólido: a necessidade de ultrapureza, o uso de monocristais com alto grau de perfeição estrutural, e a dopagem controlada com elementos ativos selecionados. No trabalho inicial com esses semicondutores eletrônicos, foi utilizado o Germânio com banda de energia de 0,6 eV. Maior atividade agora é conseguida com o Silício com banda

de energia de 1,1 eV, e há interesse no desenvolvimento do GaAs(3) com banda de energia bem superior (1,45 eV) e com mobilidade de portadores muito maior. O GaAs é um membro do grupo assim chamado compostos "isoeletrônicos" entre os elementos pares II-VI e III-V, os quais foram primeiramente sintetizados e estudados por Welker no início dos anos 1950.

Outros desenvolvimentos nos materiais eletrônicos têm seguido dois modelos. Em um, a pesquisa tem sido diretamente direcionada para o desenvolvimento de sintéticos com a finalidade de substituir materiais naturais em aplicações críticas, por exemplo, a mica pelo niobato de potássio, o cristal de quartzo pelo tantalato de lítio, o sal Rochelle por titanato de bário. Tal trabalho tem não somente libertado a indústria da dependência de materiais raros, mas tem também produzido a mais consistente qualidade de material. Em outros modelos, o intuito tem sido encontrar ou criar um material cujas propriedades são otimizadas para uma aplicação particular. Exemplos são o sesquisulfeto aplicado em fotocondutores para interconversão de luminescência para eletricidade, especialmente fósforo dopado para telas de TV coloridas, e ferritas como magnetos de deflexão de alta-freqüência. O desenvolvimento dos materiais eletrônicos é representado por uma árvore na fig.A.2 do apêndice 2, desde as suas origens até os seus progressos tecnológicos.

I.3. A NECESSIDADE DE MATERIAIS PUROS

O principal interesse nos materiais puros, tanto na área científica quanto no âmbito industrial, é devido às propriedades particulares que os cartacterizam, as quais são a origem das aplicações específicas, como as elétricas, eletrônicas, magnéticas,

óptico-eletrônicas, criogênicas e aeroespaciais.

Impurezas[4] podem influenciar significativamente na preparação, propriedades e desempenho dos materiais. O completo entendimento das propriedades em termos dos parâmetros básicos, pode derivar somente do trabalho sobre materiais muito puros, uma vez que a interação das impurezas com a estrutura eletrônica, ou com os defeitos da rede cristalina, pode alterar consideravelmente as propriedades em estudo. Em muitos casos as impurezas podem mudar a estabilidade do material justamente por acelerarem o processo de oxidação ou de decomposição.Impurezas geralmente segregam nos contornos de grão, as quais corroem-se mais rapidamente do que a fase pura da matriz. No universo da pesquisa em materiais, a grande preocupação é, não somente, desenvolver técnicas de preparação de materiais de alta pureza, mas também desenvolver, através das propriedades desses materiais puros, métodos de caracterização, cada vez mais sensíveis e seguros.

Para os pesquisadores na área de crescimento de cristais ou processamento de estruturas vítreas, pureza é um termo relativo. Por exemplo, vários materiais de alta pureza são necessários na pesquisa e tecnologia dos semicondutores e das fibras ópticas. No entanto, o desempenho dos materiais semicondutores depende da adição seletiva e controlada de certas impurezas. A necessidade de fibras com baixas perdas, requer cada vez mais, técnicas de purificação bem definidas que estão sendo atualmente utilizadas no desenvolvimento de semicondutores. Apesar do requisito de pureza para os cristais ópticos e ligas de alta resistência ser menos rígido, tem-se observado que impurezas metálicas em concentração de algumas partes por milhão (ppm), podem afetar drasticamente a qualidade desses cristais. Traços de ferro podem causar a perda das

propriedades ópticas nos cristais de Niobato de Lítio. Igualmente, a presença de traços de impurezas metálicas nos haletos de mercúrio provoca a decomposição desses elementos.

Impurezas, mesmo em pequenas frações de partes por milhão, podem ter um significante efeito sobre as propriedades, como a condutividade elétrica, condutividade térmica, calor específico, etc., que são virtualmente sensíveis à estrutura, e sobre aquelas que são sensíveis à estrutura como as propriedades mecânicas[5] e químicas. Algumas partes por milhão de enxofre podem provocar a fragilidade intergranular a quente no níquel, enquanto que nos aços, é bem conhecido o efeito nocivo desse elemento nas suas propriedades mecânicas. A presença de traços de cobre no alumínio, empregado na construção de reatores pode levá-la à corrosão pela água.

I.4. OBJETIVOS DO TRABALHO

Tendo em vista, como acima exposto, a importância da purificação de materiais e de sua caracterização para o desenvolvimento de materiais de alto conteúdo tecnológico, no presente trabalho foram estabelecidos os seguintes objetivos:

1 - **Revisão Crítica e Atualizada da Bibliografia** com a finalidade de estabalecer o estado de arte, no que diz respeito aos métodos de purificação e caracterização de matérias-primas.

2 - **Análise Matemática do Perfil de Segregação para Múltiplas Passadas** de zona líquida, e **desenvolvimento de um método matemático computacional** para simulação do processo de refino zonal. A

simulação otimizada gera perfis de distribuição do soluto resultantes de conjuntos de passadas de zona líquida. O primeiro conjunto é denominado o SIMPLES REFINO ZONAL(SRZ), o segundo DUPLO REFINO ZONAL(DRZ), o terceiro TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ), e assim por diante. Ao início de um novo conjunto de operações, essa simulação conta com uma otimização laboratorial.

3 - **Purificação do CHUMBO e do ESTANHO,** até níveis de pureza superiores a cinco noves (99,999%), em equipamento de fusão zonal, constituido de um sistema de multiplicidade de zonas, empregando o SIMPLES(SRZ), DUPLO(DRZ) e TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ) como otimização laboratorial.

4 - **Caracterização da Pureza do CHUMBO e do ESTANHO** purificados, através de métodos diretos de análise da concentração química das impurezas. Medidas de dureza e aspectos macro e micrográficos da interface plana foram utilizados como métodos indiretos de controle de pureza.

5 - **Purificação do FERRO** pelos métodos de fusão zonal, refino sob atmosferas oxidante e redutora, e tratamento térmico sob atmosfera de hidrogênio, com a finalidade de fazer uma análise comparativa das purezas obtidas em cada método.

6 - **Elaboração de Amostras de LIGAS FERRO-CARBONO,** à partir do Ferro purificado, pelo processo de fusão por levitação, sob atmosfera de Hélio. Dos lingotes fundidos obtiveram-se lâminas finas, as quais foram submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e envelhecimento, com o objetivo de precipitar carbonetos.

7 - **Desenvolvimento de um Método Indireto de Controle de Pureza** em materiais ferrosos, através das suas propriedades magnéticas. Medidas de Parâmetros Magnéticos como o campo coercitivo e perdas magnéticas, foram extraídas das curvas de histerese obtidas após as amostras de ligas puras Ferro-Carbono terem sido submetidas a campos magnéticos. Estas medidas magnéticas foram correlacionadas com o tipo e a distribuição dos carbonetos, determinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

8 - **Caracterização do FERRO Purificado** pelos diferentes métodos de refino, utilizando como técnicas, métodos de análise química das impurezas, avaliação do tamanho de grão e medidas de dureza sob carga reduzida. O método de medidas das propriedades magnéticas, aqui desenvolvido para acompanhar a evolução dos carbonetos precipitados nas ligas Fe Puro-C, foi também utilizado como método indireto de controle de pureza do Ferro Purificado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01.FARGE, Y.; Mem. et Et. Scient. Revue de Met., juillet-août, 408-412, 1990.

02.ROBERTSON, J.M.; Materials Science and Engineering, 1st edn., Michael B. Bever, Massachussets Institute of Technology, Ed. Pergamon Press, Oxford, Vol.2, pp 961-981, 1986.

03.Semiconductors and Semimetals, Edited by R.K.WILLARDSON and ALBERT C. BEER, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, Academic Press, Inc. (London) Ltd., Vol.2 Chapter 2, 1977.

04.MAZELSKY R.,.FEIGELSON R.; J. of Crystal Growth, 106,9-10, 1990.

05.ONDERA, R., TAKAKI, S., ABIKO, KIMURA, H., Materials Science and Engineering, A141, 261-267, 1991.

PARTE TEÓRICA

II - MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

II.1 - MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS

O maior sucesso no aperfeiçoamento de métodos para a produção de materiais de alta pureza tem sido encontrado no âmbito dos semicondutores, compostos químicos, e dos vários metais. Por exemplo, o Silício é agora produzido em grande escala com um conteúdo muito baixo de impurezas eletricamente ativas (Fe, Co, Mn, 0,01 ppm; Cu, 0,02 ppm), e o Índio em forma de monocristal é um dos metais mais puros produzidos atualmente.

Todos os modernos métodos[1] de alta purificação dos materiais podem ser divididos, em dois grupos, os quais utilizam técnicas químicas e físico-químicas, respectivamente.

II.1.1. Métodos Químicos

Nos métodos químicos, a separação é baseada na diferença da interação química do material e da impureza com os outros componentes do sistema. Métodos Químicos incluem cristalização de soluções usando coprecipitantes ou agentes complexos, adsorção, troca de ions, extração, oxidação e redução seletivas de impurezas, refino eletrolítico, e reações de transporte químico com gás de arraste.

II.1.2. Métodos Físico-Químicos

No métodos físico-químicos a separação é baseada na diferença

entre as propriedades físico-químicas da matriz e as da impureza. Eles envolvem processos tais como cristalização do líquido, destilação, redestilação, cristalização por fase gasosa, difusão térmica e recozimento em alto vácuo. Como regra, a elevada pureza global é obtida pela combinação desses processos de purificação.

II.1.3. Métodos de Purificação segundo o Ponto de Fusão dos Metais e de suas Matérias-Primas

Os metais podem ser classificados pelos seus pontos de fusão, T_f, em três grupos. Tal classificação é conveniente, uma vez que para metais de cada grupo, métodos e equipamentos similares são usados para uma profunda purificação.

No primeiro grupo são incluídos os metais de baixo ponto de fusão, como o Gálio, Índio, Antimônio, Tálio, Chumbo, Estanho, Zinco, Cádmio, metais alcalinos, etc. Esses metais são comumente purificados pelo refino dos seus compostos de partida (óxidos, hidretos, haletos voláteis) usando recristalização, extração, redestilação e refino zonal. A liberação da forma elementar dos compostos purificados é realizada por redução eletroquímica ou por hidrogênio e finalmente por refino zonal.

O segundo grupo inclue Ferro, Cobalto, Níquel, Cobre, Ouro e Terras Raras. Primeiramente os seus compostos, como regra os cloretos (exceto onde cloretos anidrosos sofram sublimação) são refinados por extração ou troca de ions. Esses cloretos pré-refinados são convertidos em metais por eletrólise de solução aquosa, ou redução por hidrogênio dos cloretos desidratados. A purificação é completada pelo refino zonal sob vácuo, e por recozimento do metal (o ferro, por exemplo) sob hidrogênio ultra puro, resultando na remoção do Carbono, Nitrogênio, Enxofre, e

Oxigênio pela hidrogenação a alta temperatura.

No terceiro grupo similares métodos de purificação são utilizados para o Tungstênio, Molibdênio, Tântalo, Nióbio, Háfnio, Rênio, Zircônio, Titânio, Cromo e Vanádio. Purificação preliminar é obtida mais efetivamente nesses metais pela redestilação dos seus cloretos e fluoretos (WF_6, $NbCl_5$, $TaCl_5$, etc). As vezes um óxido refinado por fusão zonal serve como material de partida e a produção do metal é acompanhada pela redução sob hidrogênio puro (MoO_3, ReO_7, etc). A etapa final mais importante é o refino zonal por feixe de elétrons sob alto vácuo.

Como visto acima, independente da temperatura de fusão do metal a etapa final de sua purificação é sempre o refino por fusão zonal.

II.1.4. Método de Purificação e Refino: *Fusão Zonal*

A primeira publicação sobre **FUSÃO ZONAL**[2] surgiu em 1952, e a sua primeira importante aplicação foi na purificação do Germânio para uso em transistores. Logo depois, esse método foi vastamente empregado na fabricação de transistores e diodos no mundo inteiro. No entanto, a fusão zonal pode ser aplicada para muitas outras substâncias, na realidade, para qualquer substância que possa ser fundida e que exiba uma diferença na concentração das impurezas entre o líquido e o sólido. Conseqüentemente esse método tem encontrado vasta aplicação, na pesquisa e na fabricação, para purificação de mais de um terço dos elementos da Tabela Periódica, e crescimento de cristais, semicondutores e compostos químicos orgânicos e inorgânicos.

A **FUSÃO ZONAL** tem outras importantes aplicações além da

purificação. Ela pode distribuir um impureza desejada muito uniformemente no interior de um monocristal, um problema por longo tempo insolúvel.

O processo de fusão zonal compreende uma família de métodos para controlar a distribuição das impurezas solúveis ou solutos nos materiais cristalinos. Em todos esses métodos, uma pequena zona líquida desloca-se lentamente ao longo de um sólido, com o objetivo de redistribuir o soluto de forma homogênea nesta carga.

Métodos cansativos de repetidas cristalizações fracionadas foram substituidos de técnicas trabalhosas de purificação, para este eficiente grupo de procedimentos capazes não somente de ultra-purificação, mas de muitos outros propósitos idealmente adequados para delinear as novas distribuições composicionais de hoje para as necessidades da tecnologia de amanhã.

Purificação é provavelmente, o mais importante objetivo da fusão zonal, onde uma série de zonas líquidas (fig.2.1) deslocam-se ao longo de uma carga de sólido impuro. As impurezas deslocam-se no mesmo sentido, ou em direção oposta às zonas líquidas, dependendo respectivamente, se elas diminuem ou aumentam o ponto de fusão da carga.

Na discussão do projeto de um equipamento de refino zonal, o primeiro passo é definir, de acordo com a temperatura de fusão e a reatividade dos materiais, a utilização ou não de cadinho para abrigar as pequenas regiões liquefeitas durante este processo. Se for o caso de utilizar, o próximo passo é definir o projeto, e o material a ser empregado para a confecção desse recipiente, assim como o tipo de geração de calor para a fusão dessas pequenas regiões do sólido a ser purificado. A atmosfera onde ocorre a purificação deve sempre ser definida em função das características

de volatização do material a ser purificado, e do tipo de fonte de calor, quando esta exige uma determinada atmosfera para entrar em operação, como é o caso do feixe eletrônico, no qual a convergência dos elétrons só acontece em atmosfera rarefeita.

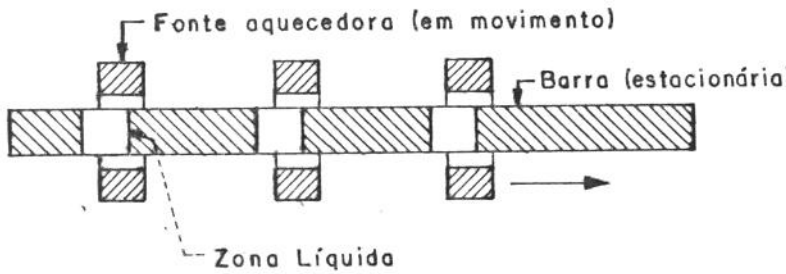

Fig. 2.1. Fusão Zonal por Múltiplas Zonas Líquidas

II.1.4.1. Zona Líquida com Cadinho

O projeto do cadinho[3] é um dos fatores decisivos no controle do tamanho e espaçamento da zona líquida. Para obter-se uma zona bem pequena e com as fronteiras sólido-líquido bem definidas é necessário que o recipiente tenha uma boa transferência lateral de calor, e ao mesmo tempo, uma pobre transferência longitudinal. A sua parede deve ser a mais fina possível.

O formato da seção transversal do cadinho é freqüentemente ditado pela mínima contaminação requerida; sendo assim, a seção transversal é projetada de modo que a carga tenha uma mínima

superfície em contato com o recipiente e o ambiente. Seções transversais circulares no refino zonal vertical, e seções transversais semi-circulares e retangulares no horizontal, atendem à solicitação de baixa contaminação, mas, a pequena relação entre o volume e a área de contato nas geometrias acima, fazem estas menos favoráveis para a produção de pequenas zonas líquidas.

O projeto da seção transversal deve também garantir que o cadinho, particularmente se a carga expande quando solidificada, não produza tensões devido à expansão ou transferência de massa,as quais levam o recipiente a trincar.

Finalmente, pode ser conveniente construir a seção transversal, de modo que a vantagem da agitação do líquido seja encontrada pela permissão da convecção natural na zona.

Por sua vez, as dimensões longitudinais da carga e o do recipiente são determinadas pelo comprimento total do lingote.

Materiais de elevado ponto de fusão ou muito reativos podem ser submetidos ao refino zonal em recipientes refrigerados à água, ou "cadinhos frios" feitos de materiais de alta condutividade térmica como o Cobre. Uma fina camada de metal nobre como o Iridio sobre a superfície de contato, ou mesmo um polimento, elimina o risco da carga aderir ao cadinho. Segundo pesquisadores[4] o risco de contaminação procedentes desses cadinhos refrigerados a água é descartado em corridas de fusão de vários metais, incluindo Si, Fe, Zr, Nb, Ta e W, os quais estimaram que a temperatura do cadinho não aumenta acima de 70 ^{o}C. Os processos de fusão zonal em cadinhos refrigerados a água podem ser usados com vários tipos de sistema de aquecimento: por arco com corrente direta ou alternada, por feixe eletrônico e por indução.

II.1.4.2. Zona Líquida sem Cadinho

Certos materiais são tão reativos que, com um mínimo contacto com outros materiais tornam-se difíceis de serem refinados ou mantidas as suas altas purezas.

O método mais adequado de purificação desses materiais é a fusão por zona flutuante, onde é eliminada a utilização de cadinho. Este método foi desenvolvido por Keck et all[5] para a preparação de Silício de alta pureza, o qual continua até agora a ser empregado para a produção deste material estratégico. A Westinghouse mantém pesquisas de custos elevados na fabricação de cristais de Si, em barras de 5 polegadas de diâmetro pela técnica de zona flutuante, as quais garantem aos Estados Unidos a produção nacional do Silício ultra puro.

Atualmente esta técnica é utilizada para uma variedade de materiais, como os metais refratários, ligas, compostos e semicondutores.

Na técnica de fusão por zona flutuante[6], um lingote é fixado pelas suas extremidades e uma pequena porção é fundida, geralmente por indução rádio-frequência ou feixe de elétrons (fig.2.2). A zona líquida é sustentada entre as duas porções sólidas pela tensão superficial do líquido. Existe um limite superior da altura da zona que pode ser atingido antes do colapso, e conseqüentemente, um máximo no diâmetro da barra que pode ser fundido por zona. As condições para a estabilidade da zona foram estudadas por Heywang[7] o qual mostrou que a altura máxima para a estabilidade zonal é $2,8(\rho\ g/\sigma)^{-1/2}$, onde ρ é a densidade do líquido, g é a constante gravitacional, e σ é a tensão da superfície do líquido. A bobina indutora mostrada na fig.2.2(b) é projetada para concentrar

a radiação rádio-frequência com a finalidade de obter pequenas alturas de zona.

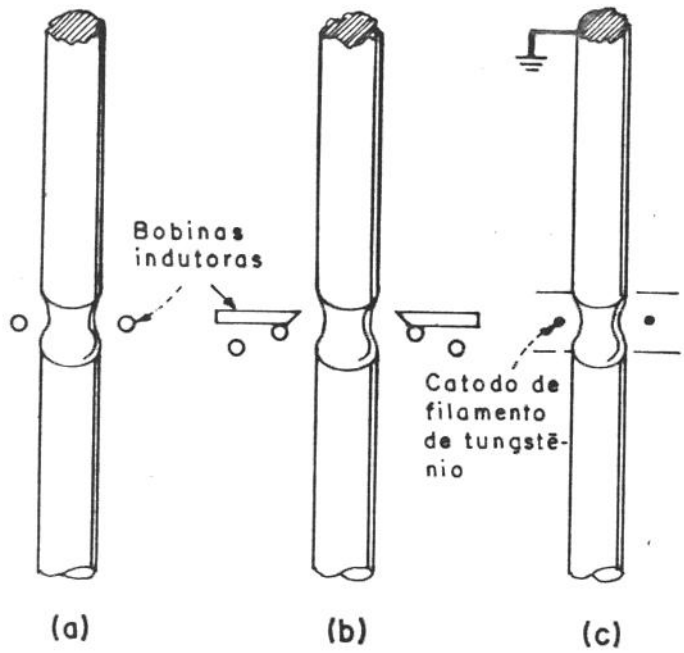

Fig. 2.2 Fusão por Zona Flutuante

Pequenas zonas líquidas podem ser obtidas na fusão por bombardeamento de elétrons, como mostrado na Fig.2.2(c). Belk[8] mostrou que na fusão zonal do Molibdênio por feixe eletrônico, a potência, P, requerida para a fusão de uma barra de diâmetro d, é dada por:

$$P = Ad + Bd^2 \qquad (2.1)$$

onde, **A** é proporcional à um quarto de potência do ponto absoluto de fusão, e **B** é proporcional à condutividade térmica próxima ao ponto de fusão.

A utilidade da técnica de fusão por zona flutuante aquecida por indução, tem aumentado em termos de volume de material que pode ser refinado pelo uso de campo eletromagnético de baixa frequência, e projeto adequado de bobinas. O campo de baixa frequência interage com as correntes de Foucault no líquido, resultando numa força de levitação. A fusão por indução é adequada para metais com pontos de fusão tão elevados quanto ao do Ferro. Acima desta temperatura, o feixe eletrônico é o mais adequado.

II.2. MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Os métodos utilizados para o crescimento de monocristais podem ser classificados[9] de duas maneiras. A primeira distingue técnicas que foram desenvolvidas para compostos fundidos congruentemente, daquelas desenvolvidas para compostos fundidos não congruentemente. Algumas dessas técnicas, todavia, são comuns a ambos os tipos de compostos. A segunda classificação faz a distinção entre as seguintes técnicas de crescimento de cristais:

a. crescimento de um líquido puro, por técnicas de transferência de calor ou de gradiente de temperatura, e

b. crescimento de uma solução, por técnicas de transporte de material e gradiente de concentração.

Neste trabalho os métodos serão citados conforme a segunda classificação, os quais são mostrados com maiores detalhes na fig.2.3. As linhas tracejadas mostram onde a combinação de duas ou mais técnicas é possível. Algumas técnicas foram desconsideradas nesta classificação, mas são usadas em pequena escala para cerâmicos, como os métodos de descarga a arco e fusão a arco submerso.

Técnicas de crescimento de cristais como a Fusão Zonal,

Czochralski e Transporte por Vapor foram especialmente desenvolvidas para o crescimento do Silício, Germânio e Arseneto de Gálio para a indústria de semicondutores. Hoje, também são utilizadas no crescimento dos compostos de teluretos do grupo II por fusão zonal, e do grupo IV pelo método Czochralski.

Para um número de compostos II-VI, cristais são crescidos a partir da fase líquida com excesso de um dos elementos componente, um outro metal ou um fluxo inorgânico.

A deposição a partir da fase vapor é usada extensivamente para crescer cristais maciços II-VI, cujo crescimento é acompanhado por métodos de tubos selados que tem sido usados também para os cristais IV-VI.

Filmes finos dos compostos II-VI e IV-VI[10] (por exemplo, $Hg_{1-x}Cd_xTe$, PbTe), tem sido crescidos por deposição de camadas epitaxiais de soluções líquidas sobre substratos semicondutores. Na maioria dos casos, todavia, os filmes são depositados a partir da fase vapor. A condensação do vapor produzido pelo aquecimento da carga do composto num evaporador a vácuo é provavelmente o método mais comum para preparação de filmes.

Neste trabalho serão discutidos os quatro métodos mais utilizados em crescimento de cristais como a Fusão Zonal, Bridgman-Stockbarger, Czochralski e Kyropoulos, assim como os tipos de cristais possíveis de serem desenvolvidos por estas técnicas.

Como exemplo de aplicação destes métodos de purificação e crescimento de cristais, aqui também será apresentado o estado da arte da fabricação de Si, o qual foi o pioneiro como material de propriedades afins para aplicação em dispositos eletrônicos, e continua a ser na atualidade, um dos materiais mais utilizados na indústria eletrônica.

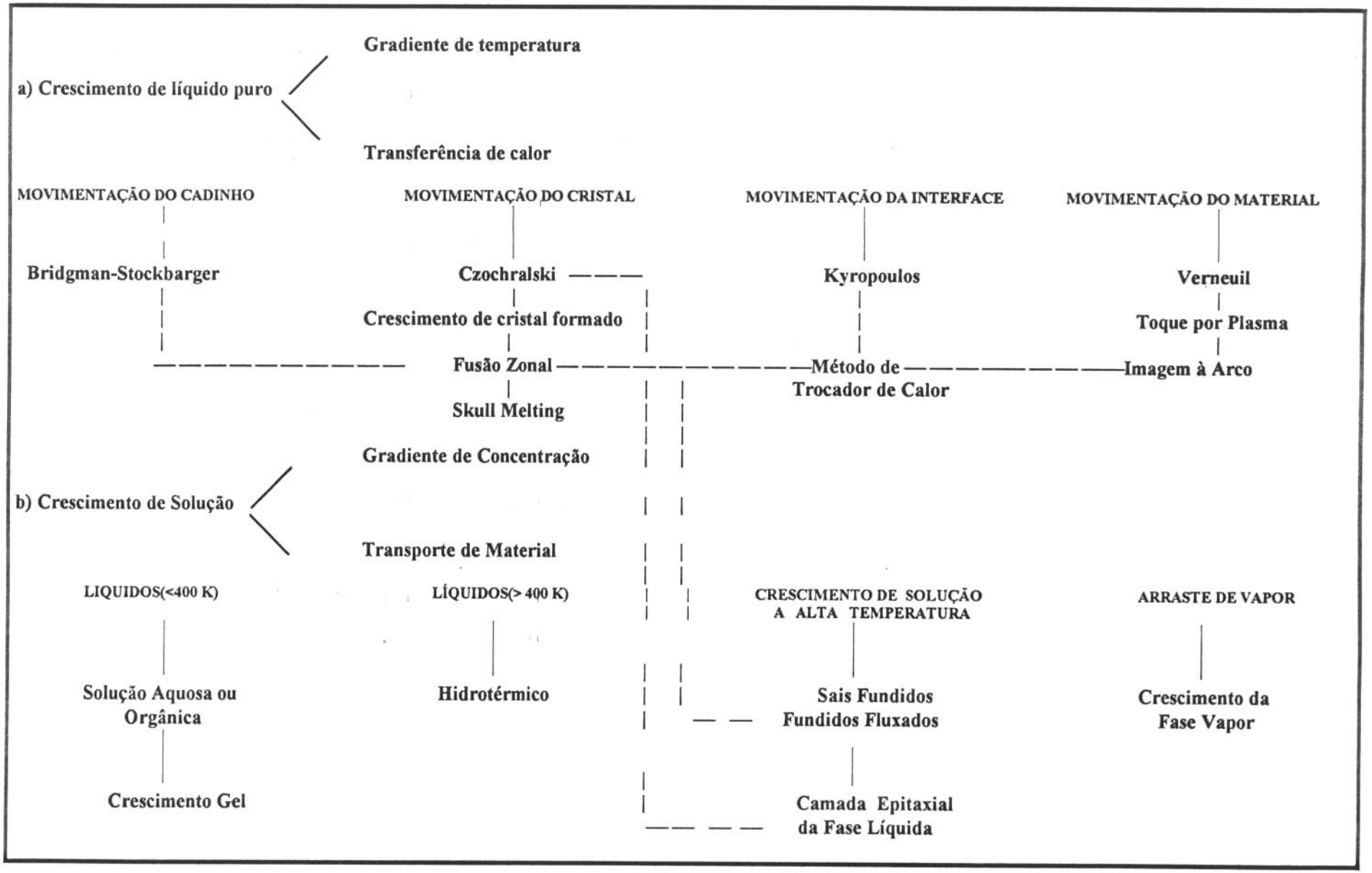

Fig. 2.3 - Classificação Geral das Técnicas de Crescimento de Cristal

II.2.1. Método Bridgman-Stockbarger

Apesar de ter sido desenvolvido há muitos anos atrás, o método Bridgman permanece uma técnica simples, eficaz e econômica para a produção de monocristais de muitos metais. Os requisitos para o crescimento de monocristal são satisfeitos neste método, pelo arranjo da amostra num cadinho posicionado verticalmente, envolvido por uma fonte de calor, de maneira que um adequado gradiente de temperatura seja estabelecido na amostra. Um vez obtida a distribuição da temperatura, o lento e uniforme movimento da amostra para cima ocasionará a solidificação progressiva da base para o topo. A progressiva solidificação poderá ocorrer de três

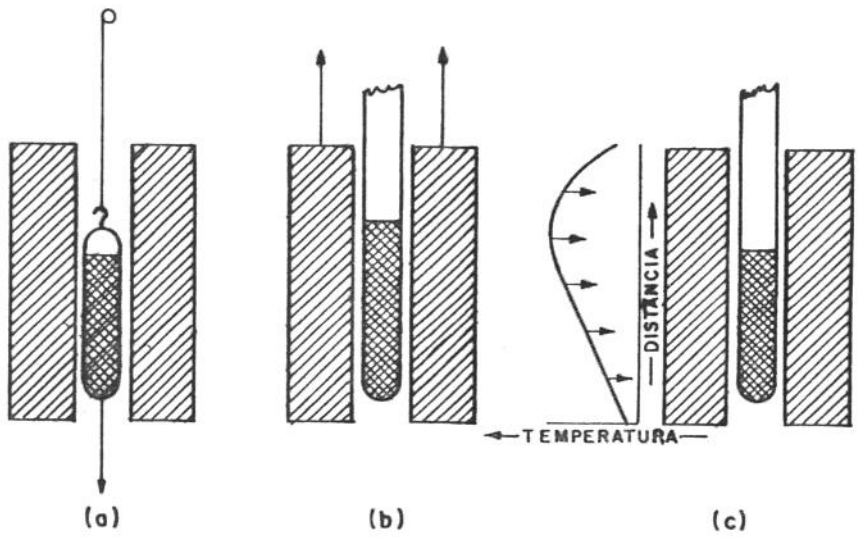

Fig. 2.4 Método Bridgman

maneiras: Primeiro, o forno pode ser montado numa posição fixa e a

amostra vai descendo dentro do forno, como mostrado na fig. 2.4(a); Na segunda maneira, a amostra pode ser fixa e o forno movimenta-se para cima, como na fig. 2.4(b) e por último, ambos, o forno e a amostra podem permanecer fixos, enquanto a amostra é levada a solidificar-se progressivamente por uma redução gradual da temperatura do forno, como indicado na fig. 2.4(c).

Bridgman[11] descreveu esse método em 1925 para o crescimento de monocristais de metais, mas foi Stockbarger[12], em 1936, quem explorou a técnica para o crescimento de cristais de fluoreto de lítio, cuja técnica atualmente ficou conhecida como método Bridgman-Stockbarger[13].

A essência desta técnica é a mesma do método Bridgman, que é obter nucleação na interface sólido-líquido pelo deslocamento do recipiente num gradiente de temperatura. O recipiente ou cadinho deve ser feito de um material que não adira ao cristal, minimize as tensões produzidas no cristal e facilite a remoção do cristal após o crescimento. O recipiente precisa também resistir às temperaturas utilizadas, e não reagir com os constituintes do cristal. Este método tem sido usado para Cerâmicos Avançados (são geralmente óxidos; mas, outras substâncias como o sulfeto de titânio empregado em eletrodos de bateria, e o sulfato de triglicina empregado em detetores infravermelhos, são também freqüentemente classificados como Cerâmicos), Platina, Iridio e Molibdênio, e adequado para haletos alcalinos e carbono. Ainda que o crescimento do cristal geralmente ocorra em uma atmosfera de gás controlada, o cadinho deve ser resistente a agressões vindas desta fonte.

A fig.2.5 mostra um esquema geral do forno Bridgman-Stockbarger. O cadinho é feito geralmente de um material muito fino que é sustentado por um suporte de alumina, encamisado com pó de

alumina. No final do processo de crescimento, o cadinho é simplesmente tirado do cristal. O cadinho e o suporte são geralmente elevados e abaixados por um sistema de comando mecânico-elétrico na base do equipamento. A base e o topo do forno devem ser vedados para permitir um controle de atmosfera gasosa.

O equipamento original foi projetado para o crescimento de cristal de haletos alcalinos, mas nos últimos anos muitos outros materiais tem sido crescidos usando esta técnica, incluindo Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, $RE_3Al_5O_{12}$ (RE = terras raras), $CaWO_4$ e (Mn,Zn) Fe_2O_4.

As tabelas A.3.1 e A.3.2 do apêndice 3, listam os cristais de ligas metálicas e de compostos, respectivamente, que podem ser crescidos por esta técnica, e as suas condições de crescimento

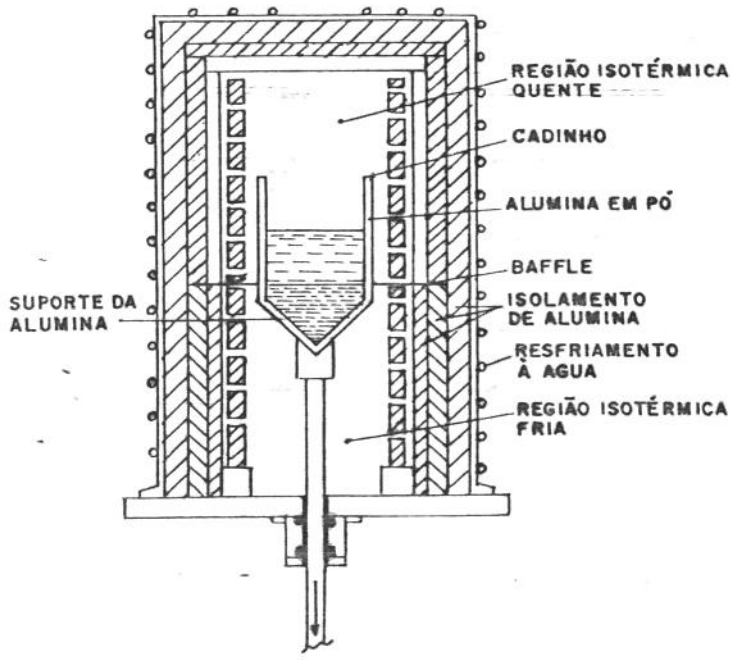

Fig. 2.5: Esquema do Forno Bridgman-Stockbarger

No âmbito dos semicondutores, o método Bridgman horizontal tem sido extensivamente utilizado para os compostos III-V de pontos de fusão mais inferiores, especialmente InSb e InAs, e é correntemente um dos principais métodos para crescimento de GaAs. Monocristais de GaAs de muitos quilos são comumente produzidos por esta técnica para fins comerciais.

II.2.2. Método Czochralski

Czochralski[14] foi o primeiro a descrever em 1917 um método para o crescimento de cristais metálicos partindo de um poço de metal líquido. Este método transformou-se na base de uma das mais desenvolvidas técnicas usadas no crescimento de monocristais. A utilização deste método tornou possível crescer cristais de Silício e Germânio com massa igual ou superior a 40 kg para a indústria de semicondutores. Mais tarde foi empregado com sucesso no crescimento de cristais de óxidos aplicáveis, por exemplo, em lasers.

Neste método o cristal pode ser crescido sem as contrações provocadas pelo recipiente durante o método Bridgman-Stockbarger. Todavia, a necessidade de conter o líquido num cadinho, que é uma fonte de contaminação, permaneceu por muito tempo como uma grande desvantagem, a qual foi eliminada somente após recentes modificações no sistema Czochralski.

Conhecida como "puxamento de cristal", na técnica Czochralski, um cristal-semente, montado verticalmente, é descido até tocar no líquido deixado no cadinho em adequada temperatura. Parte da semente funde para permitir o contato com o líquido. Dai então, a semente é girada levemente para crescer o cristal, como mostrado na fig. 2.6. Como nenhum molde é utilizado, o diâmetro do cristal

crescido depende de dois fatores: a temperatura do líquido e a taxa de rotação. Estes dois fatores podem ser empregados com combinação própria, e devem ser utilizados cuidadosamente para produzir o resultado desejado.

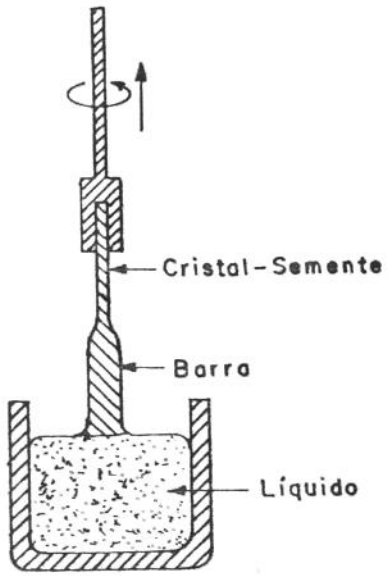

Fig. 2.6. Esquema do crescimento de monocristal pelo método Czochralski

O dispositivo de puxamento de cristal tem que mover para cima e para baixo, girar sem vibração para evitar comprometer a qualidade do cristal e ter capacidade de funcionamento manual e automático. Para óxidos, taxas de puxamento de 1-10 $mm.h^{-1}$ devem ser usadas com taxas de rotação de até 100 $rev.min^{-1}$. O dispositivo de puxamento deve ser utilizado em conjunto com atmosfera controlada e sob pressão. Em geral o cristal-semente tem que ser refrigerado a água. As tabelas A.3.3 e A.3.4 do apêndice 3 listam cristais de óxidos e compostos[9], respectivamente, crescidos por esta técnica, e as suas condições de crescimento.

O mais significante avanço no sistema de puxamento Czochralski, foi a aplicação de controle no diâmetro do cristal[15], que tornou possível crescer cristais refratários de tamanhos significativos, ainda que as taxas de crescimento sejam baixas. O período de crescimento pode atingir até uma semana. O aperfeiçoamento no controle do diâmetro pode levar à produção de cristais mais homogêneos quimicamente, com as tensões térmicas reduzidas, e densidades de discordância mais baixas.

O crescimento de grandes diâmetros de cristais pela técnica Czochralski tornou-se possível por uma modificação[16]. Um cadinho raso é realimentado pelo material contido numa barqueta localizada justamente ao lado desse recipiente. A medida que o cristal cresce, o material vai caindo dessa barqueta para dentro do cadinho, de maneira que este contenha sempre o mesmo volume. Esta técnica tem algumas semelhanças com a zona flutuante (ver mais à frente item 2.4 deste capítulo). O sistema foi projetado para crescer cristais em vácuo, ar ou gás inerte a uma pressão de até 50 kPa. Cristais de KCl de 450 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento (140 kg), e cristais de NaCsI de 300 mm de diâmetro com 115 kg, têm sido crescidos usando esta modificação.

Referindo-se ao campo da eletrônica, a aplicação da técnica Czochralski nos compostos III-V é complicada pela necessidade de controlar a alta pressão dos componentes no líquido durante o crescimento. O maior marco no desenvolvimento do GaAs e GaP foi a introdução do Método Czochralski Líquido-Encapsulado[17] (LEC), o qual permite grandes quantidades desses materiais serem crescidos convenientemente e com reprodutibilidade num simples equipamento, cujo esquema da câmara de crescimento LEC é mostrado na fig.2.7. O processo básico consiste no uso de uma camada fina de B_2O_3 líquido

como encapsulante sobre o líquido, e pequenas porções do cristal crescido por este típico sistema, mas permitindo o uso de uma superpressão de um gás inerte, tal como o nitrogênio, para retardar a dissociação do composto volátil III-V.

Esta técnica tem sido comercialmente desenvolvida na produção de GaAs e GaP, para aplicação em diodos emissores de luz, e mais recentemente para a produção de InP[18]. A produção atual é de bolachas de 3 a 5 kg para o GaAs, e 3 kg para o GaP.

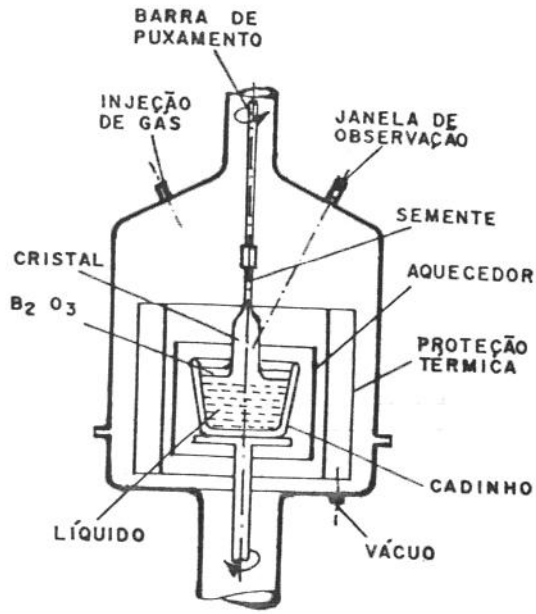

Fig. 2.7. Esquema do Equipamento de Crescimento de Cristais pelo Método Czochralski Líquido Encapsulado

A densidade de discordância nos cristais LEC é geralmente muito alta, 10^2-10^4 cm^{-2}, o que é aceitável para certas aplicações, por exemplo substratos para compostos de $GaAs_{1-x}P_x$[19], mas representa uma limitação para muitas outras aplicações. Pesquisas atuais têm contribuido na produção de materiais livres de discordâncias para aplicações específicas. Para aplicações em

circuitos integrados, os cristais LEC não dopados tem mostrado serem superiores aos materiais dopados com cromo, devido a sua estabilidade térmica, à alta resistividade e à baixa concentração total de impurezas ionizadas. O formato circular dos cristais LEC é mais vantajoso quando comparados aos cristais em formato de lua, crescidos pelo Método Bridgman Horizontal.

Concluindo, a técnica Czochralski é um procedimento para girar e puxar um cristal, a partir do líquido contido num cadinho geralmente estacionário. o sistema de aquecimento é geralmente por rádio-frequência ou resistência. O cristal cresce livre das paredes de um cadinho, num moderado gradiente de temperatura partindo de um grande volume de líquido e resultando em cristais de grandes superfícies. Cristais de óxidos de 50 a 100 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento podem ser crescidos.

II.2.3. Método Kyropoulos

Esta técnica foi primeiramente descrita por Kyropoulos[20] em 1926, e é bastante similar à técnica Czochralski. Como mostrado na fig.2.8 no esquema do equipamento, o material líquido repousa num cadinho a uma temperatura um pouco acima do seu ponto de fusão. O calor é extraído através do prendedor de semente refrigerado a água, e a cristalização ocorre na semente que cresce do interior do líquido. Alternativamente o cadinho pode ser movido através de um gradiente de temperatura ou a temperatura, do forno pode ser diminuída com um gradiente apropriado sobre a semente.

Em geral,os requisitos para o cadinho e o aquecedor na técnica de Kyropoulos são similares aos da técnica Czochralski, exceto para o equipamento que é muito mais simples por não necessitar dos

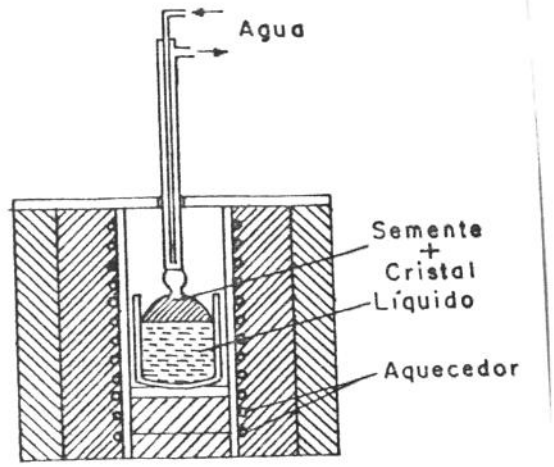

Fig. 2.8. Esquema do Equipamento de Crescimento de Cristais pelo Método Kyropoulos

sistemas de puxamento ou de rotação. O método Kyropoulos é bastante adequado para cristais crescidos de grande relação diâmetro/comprimento, enquanto que o método Czochralski é mais adequado para cristais crescidos de grande relação comprimento/diâmetro. Esta técnica é usada, principalmente, para cristais de haletos alcalinos para aplicações em componentes ópticos. Tipicamente, cristais de diâmetro de 300 mm são produzidos a taxas de crescimento de 10 $mm.h^{-1}$. Apesar de serem obtidos cristais ópticos, eles contém contornos de baixo ângulo e a contaminação proveniente do cadinho ainda permanece um sério problema.

A mais significante modificação da técnica Kyropoulos é o método do trocador de calor (HEM), o qual utiliza o equipamento mostrado na fig. 2.9.

O cristal-semente é colocado na base do cadinho, e impedido de fundir por um fluxo de hélio vindo do trocador de calor. O ajuste da taxa de fluxo permite iniciar ou manter o crescimento do cristal.

Este método modificado é particularmente adequado para o crescimento de safira[21], e tem sido possível ajustar os parâmetros de maneira que cristais com 180 mm de diâmetro por 130 mm

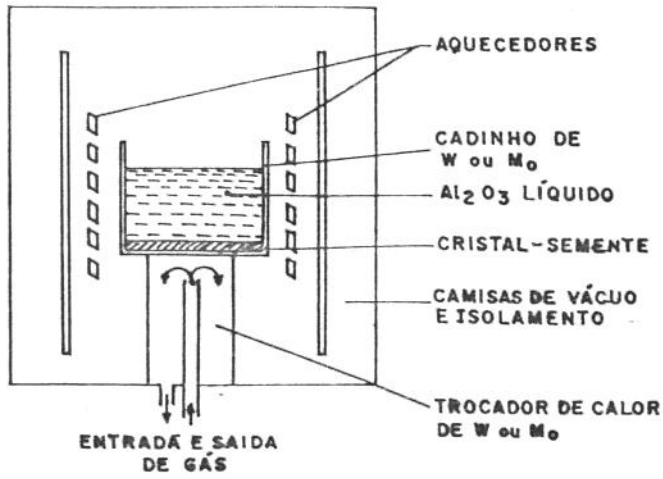

Fig. 2.9. Modificação do Método Kyropoulos pelo Método de Trocador de Calor (HEM)

de comprimento e pesando 15 kg possam ser crescidos. Recentemente o método tem também sido aplicado para $MgAl_2O_4$ e $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ com igual sucesso. Com o último cristal, tem sido possível obter dopagens muito uniformes pelo uso de gradientes de temperatura bem mais inferiores do que os utilizados com a Al_2O_3. Cristais tem sido obtidos com 760 mm no diâmetro e 150 mm de comprimento, pesando mais do que 2 kg. A contaminação vinda do cadinho é ainda um problema.

Os métodos Kyropoulos e HEM podem ser resumidos como métodos de crescimento sem cadinho, sem movimentação do cristal e com

gradientes baixos de temperatura. O aquecimento é do tipo resistência ou rádio-frequência. O volume do líquido é grande e o cristal é limitado, mas pode ter uma seção transversal extremamente grande.

II.2.4. Fusão Zonal: Método de Crescimento de Cristais

Como descrito anteriormente, o processo de fusão zonal[22] foi projetado primeiramente como uma técnica para a redistribuição do soluto. Porém, visto que o deslocamento de uma zona líquida ao longo de uma barra sólida constitue progressiva solidificação de uma extremidade para outra, a fusão zonal satisfaz o primeiro requisito da técnica de crescimento de cristal e é bastante empregada para este propósito. Particularmente na indústria dos semicondutores esta técnica é freqüentemente usada para a manipulação simultânea do soluto, e do crescimento de um monocristal visto que, as propriedades dos semicondutores dependem criticamente desses fatores.

Neste item será descrito o método de crescimento de cristais por fusão zonal no qual o material é fundido num recipiente ou "barqueta" horizontal. O processo por fusão zonal flutuante no qual não é empregado o cadinho será também aqui discutido.

II.2.4.1. Fusão Zonal em Recipiente Horizontal

Como nos métodos Bridgman e de fusão em recipientes ("boat") horizontais, aos quais são similares do ponto de vista de crescimento de cristal, os requisitos básicos do método de fusão

zonal em recipiente incluem um recipiente adequado, uma fonte de calor capaz de formar e manter uma zona líquida conveniente; isto é, levar a zona líquida a atravessar o sólido numa velocidade desejada e prover uma desejada atmosfera controlada. Neste método[23] o cristal-semente é colocado numa extremidade e uma zona líquida é produzida até que a semente torne-se líquida. A zona é então deslocada da semente para o comprimento do sólido no recipiente.

Para muitos propósitos, é de interesse estabilizar uma zona líquida relativamente curta e conservar o seu comprimento constante durante o seu deslocamento ao longo da barra. As precauções necessárias para obter adequado controle do comprimento da zona dependem do material que está sendo processado, e de detalhes experimentais como a atmosfera em torno da amostra e a forma dessa amostra. A manutenção de um comprimento estável de zona é facilitada por um excessivo gradiente de temperatura próximo à interface sólido-líquido da zona, visto que esta condição minimizará o efeito das variações de temperatura no comprimento da zona líquida. Para materiais de baixa condutividade térmica que tendem a suportar um alto gradiente térmico, refrigeração natural deverá ser suficiente para prover uma estabilidade desejada. Também, em metais de muito alto ponto de fusão, a severa perda de calor por radiação poderá prover um severo gradiente de temperatura. Por isso, para muitos metais que são processados pelo processo de fusão zonal em recipiente horizontal, forçada refrigeração é necessária, como indicado na fig.2.10.

Este tipo de método de crescimento de cristais leva à contaminação proveniente do recipiente, principalmente para materiais de alto ponto de fusão e alta reatividade, problema que

levou pesquisadores a idealizarem uma solução girando o sólido de 90° e eliminando o uso do recipiente, a qual resultou na fusão vertical por zona flutuante (fig. 2.11).

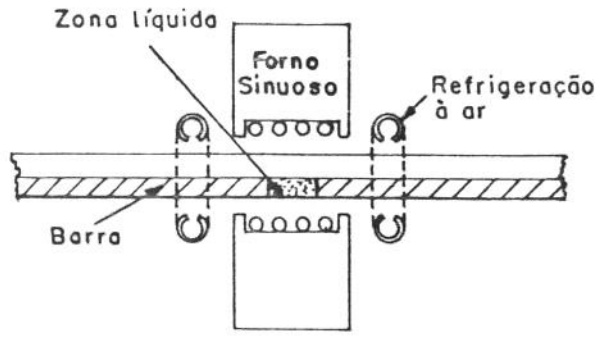

Fig. 2.10. Fusão Zonal "Boat" em Recipiente Horizontal

II.2.4.2. Fusão por Zona Flutuante

O processo de fusão por zona flutuante é mais recente em desenvolvimento do que os outros métodos de crescimento de cristais aqui descritos. Seu uso foi primeiramente registrado por Keck e Golay[24]. Semelhante à técnica Czochralski o qual sustenta marcada similaridade do ponto de vista do crescimento de cristal, ele requer um equipamento relativamente complexo com bom controle de temperatura e de taxa de crescimento.

Neste método duas barras são giradas em direções opostas para aumentar a mistura. Isto significa que um bom sistema rotativo de fixação das barras deve ser adequadamente alinhado. Os controles dos movimentos axial e rotacional devem ser independentes. Do ponto de vista de pesquisadores[25] em crescimento de cristais a forma e

a estabilidade da zona flutuante, são ambos os fatores que afetam a qualidade do cristal crescido. Por sua vez a forma da interface crescida é governada pelo tipo de aquecimento fornecido à zona líquida. Neste aspecto a rotação das barras tem muito pouco efeito.

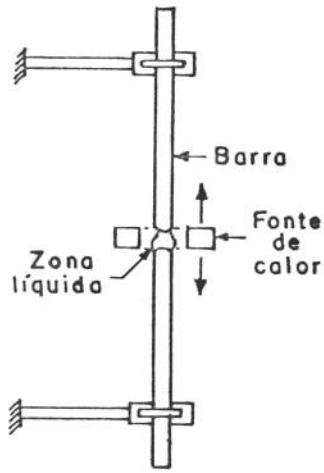

Fig. 2.11. Crescimento de Cristal por Zona Flutuante Vertical

Como no processo de purificação por este método, o suprimento de calor para a zona líquida pode ser feito usando bobinas de rádio-frequência, como mostrado na fig.2.11, ou canhão de elétrons.

II.2.4.3. Fusão Zonal com Gradiente de Temperatura

Outro método de fusão zonal, originalmente projetado para fabricação de junções n-p-n é conhecido como **FUSÃO ZONAL COM GRADIENTE DE TEMPERATURA**[22]. É uma técnica completamente diferente de outras pertencentes à mesma família dos processos de fusão zonal, em escala de tamanho e modo de deslocamento das zonas. Zonas

extremamente pequenas, cujas minúsculas dimensões podem ser na ordem de poucos milímetros, podem ser utilizadas em sólidos de espessuras bem reduzidas como chapas, fios e arames. As zonas geralmente têm um alto conteúdo de soluto, de maneira que sejam líquidas a temperaturas bem abaixo do ponto de fusão do sólido, ao longo do qual elas atravessam. Elas são movidas não por aquecedores em movimento, mas, por um gradiente fixo de temperatura aplicado ao longo da carga.

Considerando o sistema AB, cuja parte do diagrama de fase aparece na fig. 2.12, e no qual o componente A é considerado o solvente e o B o soluto, é inserida uma fina camada do sólido B entre os blocos do sólido A. Colocando este conjunto num gradiente de temperatura, tal que a temperatura da camada esteja acima da temperatura do líquido mais baixa do sistema, e de maneira que a temperatura, Th, no sólido esteja abaixo do ponto de fusão do A.

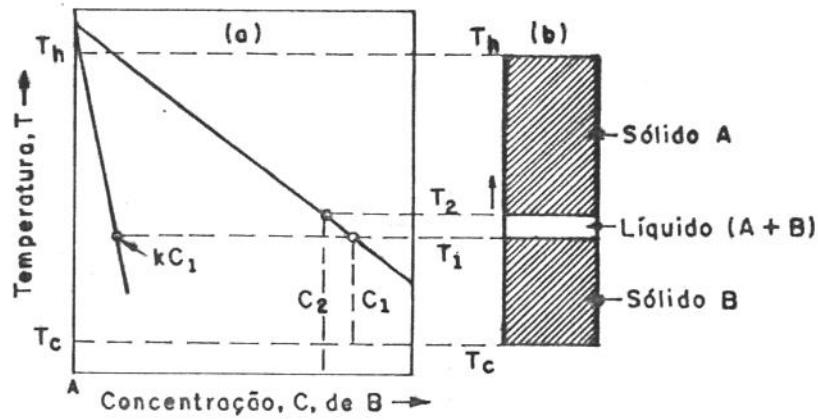

Fig. 2.12. Esquema da fusão Zonal por Gradiente de Temperatura: (a) Parte do Diagrama de Fase; (b) Sistema físico compreendendo a camada líquida de (A + B) entre os blocos sólidos do componente A em um gradiente de temperatura.

Encostada no sólido A, a camada dissolverá um pouco do A, tornando líquido e expandindo no comprimento, verticalmente na fig.2.12(b). Como a solução de A na camada continua em ambas as interfaces, a concentração de B na camada diminue. Um ponto na fig.2.12(a) indicando a concentração de B moverá para a esquerda até que, na temperatura T_1, a interface fria encontre o liquidus na concentração C_1. A solução de A então para nesta interface, mas continua na interface quente na temperatura T_2, até que o liquidus aproxime-se da concentração C_2. Assim um gradiente de concentração do A é estabelecido na zona; A difunde em direção à interface fria, e uma camada de A cristalino contendo concentração kC_1 de B solidifica. A continuação da operação solução-difusão-solidificação leva a camada líquida a migrar no interior do bloco. Pode-se dizer que a zona líquida sobe ao longo do liquidus.

A fusão zonal por gradiente de temperatura[26] tem aplicações incomuns que incluem fabricação de junções p-n e n-p-n nas diferentes formas, crescimento de monocristais, purificação e limpeza, medida de difusidade do líquido, medida de taxas de dissolução e solidificação.

II.2.5. Estado de Arte da fabricação dos Monocristais de Silício[27]

Os requisitos de propriedade do Silício maciço usado para aplicação em dispositivos, variam com a natureza desses dispositivos a serem produzidos e até certo ponto com a tecnologia de processamento aplicada. Virtualmente em todos os casos, o requisito básico é a monocristalinidade com um alto grau de perfeição. Somente uma pequena fração do polisilicio grau-semicondutor produzido é convertido em monocristais "intrínsecos"

ou puros. Este material é usado para dispositivos sensíveis a radiação infravermelha e, após dopagem por transmutação de neutrons (NTD), para a produção de dispositivos de energia discreta, os quais requerem Silício homogeneamente dopado com Fósforo.

A maior parte do polisilício é convertido em monocristais (extrínsecos) do tipo p ou n, através da incorporação substitucional de Boro ou Antimônio[28], respectivamente, durante a solidificação controlada de cargas de Silício fundido dopado convenientemente.

As técnicas de crescimento como primeira fusão, usadas para a produção de barras de monocristais de orientação <1 0 0> e <1 1 1>, com diâmetros de até 150 mm e comprimentos maiores que 1500 mm, são o puxamento Czochralski e fusão por zona flutuante. O Silício tipo Czochralski (silício CZ) é usado quase exclusivamente para fabricação de circuitos integrados (LSI, VLSI), enquanto que o Silício tipo zona flutuante (silício FZ) é freqüentemente a escolha para dispositivos de energia discreta.

A técnica Czochralski[28] (fig.2.13) é usada para a produção de mais de 80% do Silício utilizados na tecnologia dos dispositivos, e com modificações é a técnica preferida para o crescimento de monocristais dos materiais eletrônicos em geral.

Barras de polisilicio de até 60 kg e quantidades pré-determinadas de dopantes, são colocadas em um cadinho de sílica de alta pureza suportado por um recipiente de grafite, e aquecidas acima do ponto de fusão do Silício em atmosfera de argônio. Após obter o equilíbrio térmico, o líquido é tocado por um cristal-semente em forma de barra adequadamente orientada (geralmente <1 0 0> ou <1 1 1>), o qual está preso a uma barra rotativa de puxamento. Após ocorrer a volta do líquido e a semente for

levantada pela barra de puxamento, a temperatura será ajustada. Com a tensão superficial fornecida para o contato semente-líquido durante o puxamento, o cristal de Silício cresce no comprimento numa determinada taxa de retração da semente. O diâmetro desejado do cristal crescido é encontrado pelo ajuste da temperatura do liquido, da taxa de puxamento e da taxa de rotação da semente. Um diâmetro constante de cristal é obtido através do controle automático de diâmetro (ADC).

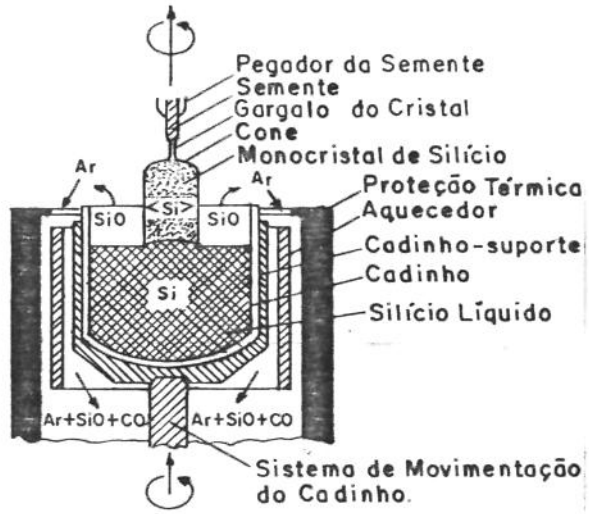

Fig. 2.13. Esquema do Equipamento de crescimento Czochralski, usado para crescer grandes monocristais de Silício

O silício crescido pelo Método Czochralski contém tipicamente de ~$5x10^{17}$ a $2x10^{18}$ átomos intersticiais de oxigênio por cm^3.

A fusão por zona flutuante do Silício[30], sem cadinho, com aquecimento por indução, é baseada na alta tensão superficial do silício líquido (0,72 $N.m^{-1}$), na sua baixa densidade (2,55 $g.cm^{-3}$) e no efeito de levitação dos campos eletromagnéticos, em

frequências na faixa de altos kHz a MHz. No convencional zoneamento flutuante[31], um cristal-semente de orientação convencional, montado verticalmente sobre um eixo-suporte de rotação, é tocado na ponta da base de uma barra de alimentação de silício policristalino preparado de maneira especial, pré-aquecida e fundida por indução, a qual é fixada na ponta superior do eixo rotativo (fig.2.14).

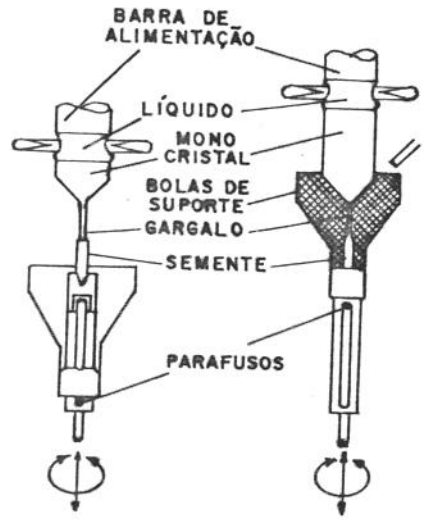

Fig. 2.14. Esquema do Equipamento de Crescimento de Cristal por Zona Flutuante

Após ter estabelecido o contato semente-líquido, a semente e a barra de alimentação são deslocadas para baixo, por uma bobina de indução fixada em diferentes taxas, de maneira a fornecer um gargalo no cristal requerido, para obter crescimento livre de discordâncias.

Através de um adequado sistema de bobinas, frequência selecionada e ajustes na taxa de descida, é possível sob uma

atmosfera de argônio crescer cristais com diâmetros maiores que 100 mm, livres de discordâncias.

O crescimento do silício pelo processo de zoneamento flutuante é mais complicado do que o puxamento de Czochralski: o crescimento de cristais com diâmetros superiores a 75 mm requer considerável perícia. O silício FZ é superior ao silício CZ por conter níveis bem mais inferiores de impurezas difíceis de serem controladas; é também caracterizado pela grande uniformidade na composição axial. Por outro lado, o silício FZ exibe microsegregação radical mais pronunciada do que no silício CZ. O silício FZ é o material preferido para os dispositivos de potência discreta, mas é raramente usado para fabricação de circuitos integrados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01.KOPEZKY. Ch.V.,High Purity Metals,Nauka,Moscow, pp 5-31, 1976.

02.PFANN, W.G., Trans. Aime. 194, 747, 1952.

03.SHAH, J.S. in Crystal Growth, Vol. 1, 1st edn. B.R. Pamplin, ed., Pergamon Press, Oxford, Chapter 8, pp 334-339, 1974.

04.BERGHEZAN,A. and BULL-SIMONSIN, E., Trans AIME 221, 1029, 1961.

05.KECK et all, J. Appl. Phys., 24, 1479, 1953.

06.BUNSHAH R.F., Techniques of Materials Preparation and Handlings, Vol. 1, part 2, Chapter 22, pp 944-978, 1968.

07.HEYWANG, W., Naturforsch Z., 11a, 238, 1956.

08.BELK, J.A., J. Less-Common Metals, 1, 50, 1959.

09.ROBERTSON, J.M., Materials Science and Engineering, 1st edn., Micheael B. Bever, Massachusetts Institute of Technology, Ed. Pergamon Press, Oxford, Vol.2, pp 961-981, 1986.

10.ABRIKOSOV, N .K.;.BANKINA,V.F.;.POROTSKAYA; L.V.,SHELIMOVERL.E., Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds, Plenum, New York, pp 432-448, 1969.

11.BRIDGMAN, P.W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., 60, 307-14, 1925.

12.STOCKBARGER, D.C., Rev. Sci. Instr., 7, 133, 1936.

13.BROWN,R.A.;KIM,D.H.;Journal of Crystal Growth, 109, 50-65, 1991.

14.CZOCHRALSKI, I.: Z. Phys. Chem., 92 219-21, 1917.

15.HURLE, D.T.J.; CROWLEY, A.B.; STERN E.J.; J. Crystal Growth, 100, 11-25, 1990.

16.BRICE, J.C., Selected Topics in Solid State Physics, North-Holland, Amsterdam, ed. Wohlfarth E.P., pp 226-57, 1973.

17.HOLLAND, L., HALLAIS, J.P., and BRICE, J.C., Current Topics in Materials Science, ed. Kaldis, E., North Holland, New York, Vol.5, pp 1-217, 1980.

18.BACKMANN, K.J., Annu. Rev. Mater, Sci., 11, 411-84, 1981.

19.PLOOG, K, Crystal Growth, Properties, and Application, vol. 3, III-V Semiconductors, Springer, Berlin, 1981.

20.KYROPOULOS, S., Z. Anorg. Chem., 154, 308-13, 1926.

21.SCHIMID, F.,VIECHNICI D.,J. Am. Ceram. Soc., 53, 538-29, 1970.

22.PFANN, W.G., Zone Melting, Krieger, 2nd Edition New York, 1978.

23.KATSUMATA,T.;SUGANO,T.; J.of Crystal Growth, 123, 597-600, 1992.

24.KECK, P.H. and GOLAY, M.J.E., Phys. Rev., 8, 1297, 1953.

25.HUMPHREYS, L.B.; HEMINGER J.A.; YOUNG, G.W., Journal of Crystal Growth, 100, 31-50, 1990.

26.LOGRASSO, T.A.; HELLAWELL, A.; Journal of Crystal Growth, 66, 531-540, 1984.

27.SZMULOMICZ., F.; PETERSON, T.L.; HEMENGER, P.M., Journal of Crystal Growth, 106, 16-33, 1990.

28.Electrochemical Society, Semiconductors Silicon; Proc. 4th Symp. on Silicon, Materials Science and Technology, Princeton, New York, 1981.

29.ZULEHNER, W.; HUBER, D.; CZOCHRALSKI, R., Grown Silicon Crystals, Vol. 8, Springer, Berlin, pp 61-143, 1982.

30.DIETZE, W., Float-zone Grown Silicon, Crystals, Springer, Berlin, Vol.5, pp 1-42, 1981.

31.KELLER, W.; MÜHLBAUER, A.; Floating Zone Silicon, Preparation and Properties of Solid State Materials, Decker, New York, Vol. 5, pp 171-297, 1981.

III. ANÁLISE MATEMÁTICA DO PERFIL DE SEGREGAÇÃO

A microestrutura de solidificação[1] acompanhada do perfil de segregação do soluto, controla, em grande parte e muitas vezes definitivamente, as propriedades e a qualidade do produto final obtido nos processos de solidificação. Assim, do ponto de vista prático das necessidades tecnológicas, é importante conhecer as condições de processamento que produzirão uma microestrutura que dará as propriedades desejadas ao material. O desenvolvimento de características microestruturais específicas depende das condições e da forma da interface sólido-líquido, e dos processos de transformação que ocorrem no sólido quando resfriado para a temperatura ambiente.

Do ponto de vista fundamental, a evolução da forma da interface sólido-líquido é completamente complexa. Por isso, a maior parte dos conhecimentos nesse assunto tem originado da relação entre as condições no estado de equilíbrio, a partir da qual a interface assume alguma forma estacionária bem definida. Através de estudos experimentais, têm sido determinadas as condições de crescimento sob as quais as interfaces plana, celular, dendrítica ou eutética são formadas, e uma boa correlação[2] tem sido obtida entre as condições de processamento e os aspectos microestruturais tais como: espaçamento primário das estruturas dendríticas ou celulares e espaçamento entre-fases nos eutéticos.

Recentemente vários desenvolvimentos teóricos importantes têm sido realizados, os quais produzem modelos auto-coerentes e rigorosos para prognosticar os aspectos microestruturais. Embora esses modelos tenham nos dado alguns novos discernimentos na física

que governa o desenvolvimento microestrutural, eles ainda não oferecem uma completa concordância com um número de resultados experimentais.

Este capítulo trata da análise quantitativa da redistribuição de soluto durante a solidificação, considerando os conceitos e modelos clássicos dessa redistribuição ditados por vários pesquisadores.

Os critérios de estabilidade da forma da interface sólido-líquido durante a solidificação unidirecional de uma liga binária são aqui abordados, dando ênfase à importância de levá-los em consideração no processamento de materiais de alta densidade tecnológica, como os ultra-puros aplicáveis na microeletrônica para o desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos.

O processamento desses materiais será discutido no final deste capítulo, através do termo geral, fusão zonal, que compreende uma família de métodos empregados com a finalidade de purificar uma barra solidificada, através da redistribuição do soluto.

Para finalizar, será apresentada neste capítulo uma proposta de otimização de um método matemático que calcula, teoricamente, a redistribuição do soluto durante o processo de refino zonal, desenvolvido em trabalhos anteriores[3]. Essa otimização possibilita a análise da eficiência desse processo, através da redistribuição do soluto para conjuntos de passadas de zona líquida: o Simples(SRZ), o Duplo(DRZ) e o Triplo Refino Zonal(TRZ) e tem como objetivo calcular o aumento do nível de pureza nos materiais.

III.1. CONCEITOS E MODELOS DE REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO

O equilíbrio entre um sólido cristalino e um líquido é convenientemente representado num diagrama de equilíbrio binário por meio de duas linhas: a linha liquidus, acima da qual é encontrado somente líquido, e a linha solidus, abaixo da qual só há sólido. O fato das linhas solidus e liquidus não coincidirem, exceto para metais puros e em casos excepcionais de fusão congruente e pontos eutéticos, indica que o sólido geralmente difere na composição do líquido, no equilíbrio com este. Como conseqüência tem-se que, quando o líquido, inicialmente com uma composição uniforme, for solidificado progressivamente, a composição do sólido não será uniforme; a distribuição do soluto no sólido, quando a solidificação estiver completada será diferente da distribuição no líquido, embora a quantidade total do soluto seja invariável.

Nas ligas binárias, essa diferença de composição do líquido para o sólido pode ser expressa pelo fator k_o:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \qquad (3.1)$$

onde C_S e C_L são os percentuais de soluto nas fases sólida e líquida, que estão em equilíbrio entre si.

É conveniente na discussão da redistribuição do soluto[4] considerar um caso ideal em que as linhas solidus e liquidus são retas, como ilustrado na fig.3.1, e geralmente para facilitar, admite-se o k_o como uma constante na análise, embora exista uma real variação com as linhas do diagrama de fases.

Considerando o sistema definido pela fig.3.1,a composição do primeiro sólido, C_S, a se formar em T é $C_L k_o$, que substitui o

líquido cuja composição foi C_L, sendo que o soluto rejeitado proporcional a $C_L(1-k_o)$. Este soluto se deslocará antes que um novo líquido se solidifique. Como mencionado acima, o coeficiente de distribuição no equilíbrio k_o é a razão C_s/C_L tomada do diagrama constitucional de fase.

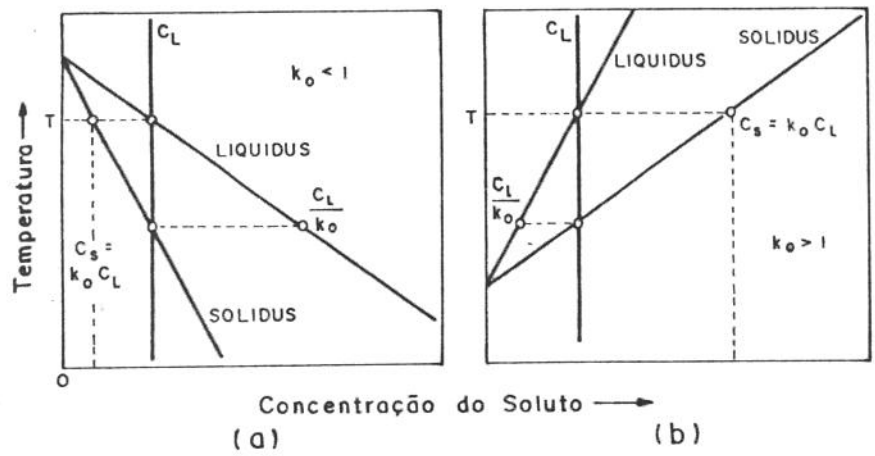

Fig. 3.1.: Partes do diagrama de equilíbrio de ligas binárias.
a) No caso onde a impureza abaixa o ponto de fusão do metal.
b) No caso onde a impureza eleva o ponto de fusão do metal.

Na fig.3.1(a), as curvas solidus e liquidus tendem para baixo, levando k_o a ser menor do que a unidade. O diagrama correspondente para o soluto que aumenta o ponto de fusão do solvente, e para o qual o k_o é maior que a unidade, é mostrado na fig.3.1(b).

Na solidificação no equilíbrio é assumido que existe uma completa difusão em ambas as fases líquida e sólida. No lado líquido da interface sólido-líquido, a camada líquida enriquecida pelo soluto recentemente formada, é homogeneizada como massa

líquida remanescente; e no sólido da interface sólido-líquido, o elemento massa que acaba de solidificar (que tem um teor de soluto maior do que o elemento previamente solidificado) é difundido na massa solidificada já existente. Por exemplo, na temperatura T, a composição total da região sólida é C_L, como mostra a fig.3.1(a). Na temperatura T, tem-se o seguinte balanço de massa:

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0 \qquad (3.2)$$

onde f_S e f_L são as frações sólida e líquida, respectivamente, e C_o, a composição total da liga. A eq.3.2 diz respeito, simplesmente, à regra da alavanca no equilíbrio, que pode ser prontamente resolvida para a fração solidificada, em uma dada temperatura, desde que f_S+f_L seja igual à unidade.

Como o nome sugere[5], o coeficiente de distribuição no equilíbrio é aplicável para processos de solidificação no equilíbrio, no qual o gradiente de temperatura no sistema sólido-líquido é insignificante e a taxa de solidificação muito pequena, de maneira que os gradientes de concentração de impurezas, sejam eliminados por processos de difusão.

Contudo na prática, a completa difusão na fase sólida não ocorre durante as operações de lingotamento e fundição, onde a solidificação se verifica em condições fora do equilíbrio, nas quais estão presentes altos gradientes de temperatura e concentração, alta taxa de solidificação e a mistura do soluto no líquido é imperfeita. Nessas condições, ainda assim, admite-se a existência de um equilíbrio local na interface sólido-líquido para a grande maioria das situações práticas, e torna-se necessário definir um novo coeficiente de distribuição do soluto que será

denominado coeficiente efetivo de distribuição do soluto, k', e definido mais adiante.Na solidificação fora do equilíbrio, pode-se abordar a redistribuição do soluto.Considerando-se quatro casos gerais:

1. Redistribuição do soluto por mistura completa do líquido sem difusão de retorno no sólido.
2. Redistribuição do soluto por mistura completa no líquido com difusão de retorno no sólido.
3. Redistribuição do soluto no líquido apenas por difusão.
4. Redistribuição do soluto por mistura parcial no líquido.

III.1.1.Redistribuição do Soluto por Mistura Completa no Líquido sem Difusão de Retorno no Sólido

Neste caso a mistura no líquido pode ocorrer não somente por difusão, mas, muito mais efetivamente por convecção natural ou agitação mecânica. Ainda o primeiro sólido a se formar terá a composição k_oC_o, e a composição da próxima camada de sólido terá a composição $k_oC_o+\Delta C$. A medida que a frente de solidificação avança, a composição do líquido aumenta. A composição do sólido formado em qualquer temperatura é relacionada à composição do líquido, que é expressa pela equação $C_s=k_oC_L$. Visto que o primeiro sólido tem uma composição muito inferior à composição total C_o, o último sólido formado deverá ter uma composição bem acima de C_o. Ele terá, correspondentemente, uma temperatura de solidificação, T_f, a qual está bem abaixo da temperatura T_e. Isto é mostrado na fig.3.2 e de maneira diferente na fig.3.3.

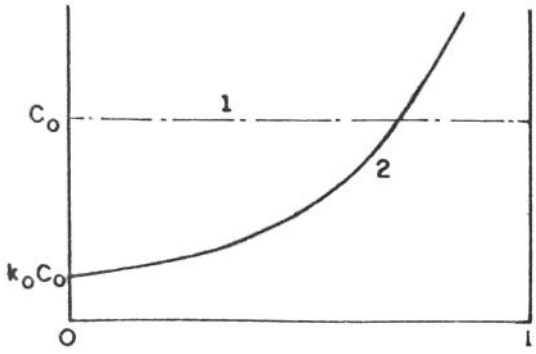

Fig.3.2.:Composição versus distância numa barra, após a solidificação da direita para a esquerda.
(1) Solidificação no equilíbrio.
(2) Mistura somente no líquido.

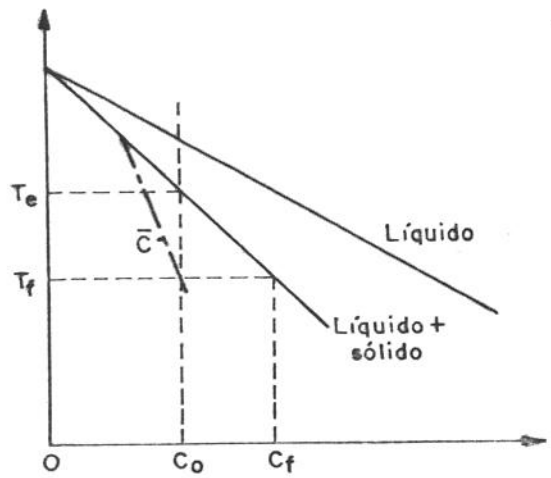

Fig. 3.3.:Diagrama de fase mostrando a variação da composição principal $\overline{C}$ com a temperatura do sólido para o caso 2 da fig.3.2.C_f é a composição do último sólido a se formar.

Ao comparar o soluto rejeitado, quando uma pequena quantidade de sólido é formada, com o resultante soluto aumentado no líquido, o seguinte balanço[6] é obtido:

$$(C_L - C_S)df_S = (1 - f_S)dC_L \qquad (3.3)$$

onde C_L é a composição do líquido, que neste caso, devido à completa mistura no líquido é igual à composição do líquido na interface.

Integrando a eq.3.3, a regra da alavanca fora do equilíbrio, ou a equação de Scheil, é obtida:

$$C_S = k_0 C_0 (1 - f_S)^{(k_0 - 1)} \qquad (3.4)$$

que descreve a redistribuição do soluto de uma dada liga de composição C_O, como uma função da fração sólida, f_S.

A equação de Scheil pode ser aplicada em crescimento de cristais ou para descrever a microsegregação na solidificação dendrítica, mas, é evidente que é inadequada para estimar a concentração final do soluto, pois, a equação de Scheil tende a um valor infinitesimal quando $f_S = 1$.

III.1.2. Redistribuição do Soluto por Mistura Completa no Líquido com Difusão de Retorno no Sólido

Este tipo de redistribuição é bastante importante quando considera-se o caso de difusão de átomos intersticiais não-metálicos como H, C, N, O, B, Si; (condicionalmente) o P e S.

Brody e Flemings [7] foram os primeiros pesquisadores a propor um modelo para quantificar o efeito da difusão no sólido durante a solidificação dendrítica. Neste modelo eles fizeram aproximações para o gradiente de concentração do soluto na interface sólido-líquido durante a solidificação, e derivaram as seguintes soluções aproximadas:

$$C_s = k_0 C_0 [1 - f_s/(1 - \alpha k_0)]^{(k_0 - 1)} \qquad (3.5)$$

$$C_s = k_0 C_0 [1 - (1 - 2\alpha k_0) f_s]^{(k_0 - 1)/(1 - 2\alpha k_0)} \qquad (3.6)$$

onde C_S = concentração do soluto no sólido na interface sólido-líquido, k_o = coeficiente de distribuição no equilíbrio, C_o = composição da liga, e f_S = fração sólida.

Brody e Flemings derivaram a eq.3.5 assumindo que a interface local avança com uma taxa constante de crescimento, e eles derivaram a eq.3.6 supondo um crescimento parabólico. Em ambos os casos, o parâmetro α é o número de difusão de Fourier, e é uma medida da extensão da difusão do soluto no sólido, sendo definido como:

$$\alpha = D_S t_f / \lambda^2 \qquad (3.7)$$

onde D_S = difusividade do soluto no sólido,

t_f = tempo local de solidificação

λ = metade do espaçamento característico do braço dendrítico

A aplicabilidade das eq.3 5 e 3.6 é limitada para $\alpha k_o < 0,1$.

Quando αk_o tende a zero, a eq.3.6 aproxima-se da equação de Scheil, eq.3.4. Por outro lado, quando a difusão no sólido é completa ($\alpha k_o \rightarrow \infty$), a composição do soluto no sólido deve obedecer a equação no equilíbrio:

$$C_s = k_0 C_0 \left[1 - (1 - k_0) f_s\right]^{-1} \qquad (3.8)$$

Apesar da solução de Brody-Flemings concordar com a equação (3.8), para $k_o = 1$, os resultados se apresentam fisicamente sem sentido, quando $k_o > 1$.

Brody et al[7] também propuseram cálculos numéricos baseados em aproximações de diferenças finitas da solução da segunda lei de Fick para a difusão. Alguns pesquisadores subseqüentes apontaram dificuldades na utilização das eq.3.5 e 3.6 para $\alpha k_o > 0,1$.

Para melhorar a solução de Brody-Flemings, Clyne e Kurz[8] propuseram um modelo para redistribuição do soluto durante a solidificação dendrítica, na qual eles definem o parâmetro de difusão α', baseado no α, e assumindo ser constante durante a solidificação. Este modelo considerando o crescimento parabólico, é também dado pela eq.3.6, mas com α substituído por α' onde:

$$\alpha' = \alpha\left[1 - \exp(-1/\alpha)\right] - 1/2\exp(-1/2\alpha) \qquad (3.9)$$

A importante contribuição da análise de Clyne e Kurz é que ela inclui todos os casos, desde a ausência de difusão ($\alpha' = 0$) até a completa difusão ($\alpha' = 0,5$).

Ohnaka[9] resolveu, com aproximações, a equação de difusão pelo método de perfil integral, supondo que a distribuição do soluto no sólido possa ser representada por uma curva quadrática, e

derivou de uma maneira diferente o α', ao invés daquela dada pela eq.3.9. Isto é:

$$\alpha'' = \alpha/(1+2\alpha) \qquad (3.10)$$

Através de exemplos numéricos, as soluções aproximadas, primeiramente propostas por Brody-Flemings, e depois por Clyne-Kurz e Ohnaka, foram avaliados, e suas propriedades foram discutidas. Pesquisadores[10] comentam que essas soluções sempre subestimam a composição do soluto na interface sólido-líquido, e mostram resultados pobres quando k e α são relativamente pequenos.

Recentemente, Kobayashi[10] derivou uma solução analítica baseada no modelo de solidificação de Brody e Flemings, para o crescimento parabólico, empregando funções hipergeométricas confluentes em séries infinitas, na qual obteve as seguintes equações:

$$C_S = k_0 C_0 \xi^{k_0 - 1/1-2\alpha'' k_0} \{1 + \Gamma[(1-(1+2\alpha'' k_0)/2)(1/\xi^2 - 1) - 5(1-(2+6\alpha'' k_0)/5)(1/\xi - 1) - 3(1-(1+4\alpha'' k_0)/3)\ell n \xi]\} \qquad (3.11)$$

onde, $\xi = 1-(1-2\alpha'' k_0) f_S$

e, $\Gamma = \left[k_0(1-k_0)8(\alpha'')^3\right]/4\alpha(1-2\alpha'' k_0)^3$

Nesta solução, Kobayashi apresenta aproximações para 2 casos-limite. Isto é, quando $2\alpha >> 1$ e $2\alpha << 1$, onde ocorrem, respectivamente, difusão muito rápida e muito lenta no sólido.

Segundo alguns pesquisadores[11], o fato de ter-se que utilizar não menos que 11.000 termos nas séries infinitas para se

chegar a resultados calculados para os casos quando $k_O<0,3$ e $2\alpha<1$, torna menos prático o uso da solução de Kobayashi.

Ganesan e Poirier[11], muito recentemente, apresentaram resultados numéricos com um modelo aproximativo, que é usado para predizer o parâmetro de difusão média. Neste modelo a difusão no sólido durante a solidificação é caracterizada por dois parâmetros: o parâmetro de difusão instantânea (α^*) e o parâmetro de difusão média ($\overline{\alpha}$). Estes parâmetros são funções do número de difusão de Fourier (α), do coeficiente de distribuição (k) e da fração sólida (f_S).

Para prever a composição do líquido durante a solidificação, é utilizado o parâmetro de difusão média ($\overline{\alpha}$), e assim um modelo estatístico para $\overline{\alpha}$, foi obtido e apresentado na equação:

$$\overline{\alpha} = \exp[-\mathcal{A}\, f_s/(\alpha\, k_0)^{\mathcal{D}}]/2+\mathcal{C}\, f_s/\alpha^{\mathcal{D}}$$

(3.12)

onde $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, $\mathcal{C}$ e $\mathcal{D}$ são parâmetros desse modelo estatístico, encontrados no trabalho publicado por esses pesquisadores. Para computar C_L para valores particulares de k e α , pode-se calcular $\overline{\alpha}$ usando a eq.3.12 e então C_L, usando a seguinte equação:

$$C_L/C_0=[1-(1-2\overline{\alpha}k_0)f_S]^{(k_0-1)(1-2\overline{\alpha}k_0)} \qquad (3.13)$$

Uma aproximação também foi obtida, nesse modelo para prever a distribuição do soluto no final da solidificação, que é dada pela eq.3.14

$$\ell n(C_s/C_0)=\exp[-A(\alpha k_0)^B]\ell n k_0+(k_0-1)\ell n\{1-(x/\lambda)\exp[-C(\alpha k_0)^D]\} \qquad (3.14)$$

III.1.3. Redistribuição do Soluto no Líquido Apenas por Difusão

Para aplicações tais como o crescimento de monocristais, onde existe difusão limitada no líquido e ausência de convecção, o soluto rejeitado no líquido é transportado somente por difusão, formando assim uma camada enriquecida em frente a interface sólido-líquido, a qual aumenta gradualmente. O cristal solidificado terá um perfil de concentração, como mostrado na fig.3.4, onde os transientes inicial e final se apresentam nas extremidades inicial e final, respectivamente, havendo entre os transientes uma massa solidificada de composição uniforme C_o.

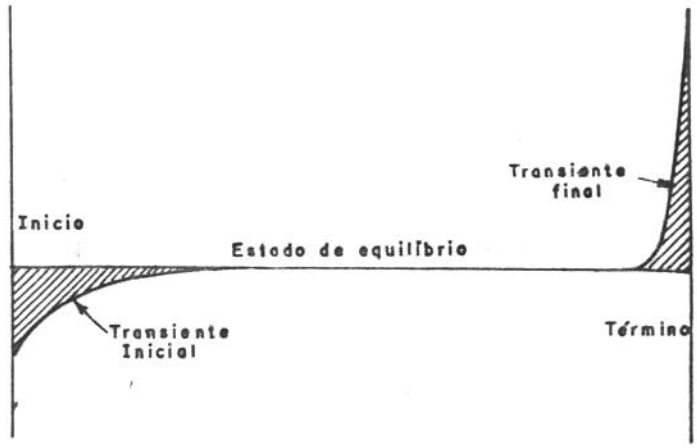

Fig.3.4. Concentração nos transientes inicial e final, após a solidificação.

Geralmente as soluções dos transientes são bastante complexas, no entanto, para pequenos valores de k_o, chegou-se às seguintes expressões simplificadas para o transiente inicial,

$$C_S = C_0[1 - (1 - k_0)\exp(-k_0(R/D)x] \qquad (3.15)$$

Estado Estacionário

$$C_L = C_0[1 + (1-k)/k\exp(-R/Dx)] \qquad (3.16)$$

Transiente Final

$$C_s = 1 + 3\frac{(1-k)}{(1+k)}\exp\left(-\frac{2R}{D}x\right) + 5\frac{(1-k)(2-k)}{(k)(2+k)}\exp-\left(\frac{-6R}{Dx}\right) + (2n-1) \qquad (3.17)$$

onde D = difusividade,

R = taxa de avanço da interface sólido-líquido,

x = distância na interface sólido-líquido em função da concentração C_L.

III.1.4. Redistribuição do Soluto por Mistura Parcial no Líquido

Para a maioria das situações de crescimento de cristais, a redistribuição do soluto ocorre por mistura parcial no líquido, com alguma convecção presente. Este fenômeno tem sido tratado assumindo que uma camada de difusão de espessura δ é formada na interface sólido-líquido, fora da qual a composição do líquido é mantida uniforme por convecção, e no seu interior o transporte de massa é feito somente por difusão. A concentração do soluto nesta camada, maior do que no líquido, determina a concentração do mesmo no sólido. Sob estas condições, a relação entre a concentração do soluto no sólido, C_S, e a no líquido, C_L, pode ser definida pelo coeficiente efetivo de distribuição k, igual a razão C_S/C_L.

Como mostra a fig.3.5, a interface é considerada estacionária no (x=0), e o avanço da frente de solidificação é considerada como o fluxo do líquido em direção à interface, na direção negativa (x). Para k<1, o soluto é rejeitado pelo sólido, e um gradiente de concentração é formado no líquido. A concentração no líquido da interface é designada por $C_{L(o)}$. A concentração C_s no sólido é assumida ser igual a $kC_{L(o)}$. $C_{L(o)}$ continua a evoluir até que o estado de equilíbrio seja encontrado, no qual o fluxo do soluto originado da interface - por difusão, transporte de fluído e incorporação no sólido - torne-se igual ao fluxo do soluto arrastado para a interface pelo líquido.

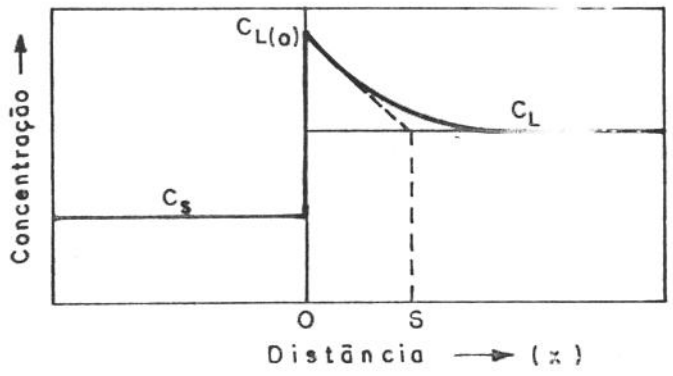

Fig.3.5. Concentração do soluto próxima à interface sólido-líquido para a condição de velocidade de avanço finita.

Burton et al[12] mostraram que se não há fluxo de soluto no líquido, e o único processo de transporte é o de difusão, este estado de equilíbrio será encontrado quando $C_{L(o)}$ aumentar para um valor, tal que, ($C_s = k_o C_{L(o)} = C_L$), isto é, tal que ($k = 1$). Isto significa que o líquido em contato com o sólido, geralmente não é passivo. Haverá algum movimento no líquido, resultante da convecção

térmica ou de algum tipo de considerável agitação, tal que o valor de k oscilará entre k_o e 1.

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

Na camada de difusão, δ, predomina o transporte por movimentação do soluto e a sua concentração no líquido aproxima-se de C_L, como mostrado na fig.3.5. A dimensão da espessura, δ, depende da difusibilidade do soluto, mas muito levemente da velocidade de solidificação.

A dedução de Burton, Prim e Slichter para o k foi baseada no postulado de Nernst[13], que define a variação química na interface como instantânea, e a taxa de reação líquido-soluto no sólido como dependente do processo de transporte governado pela difusão.

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

$$D_L \frac{d^2C(x)}{dx} - R_x \frac{dC}{dx} = 0 \qquad (3.18)$$

onde D_L = é o coeficiente de difusão do soluto no líquido,

C = é a concentração do soluto,

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

R_x = R + N, onde R é a velocidade de solidificação e N é a velocidade normal do fluído.

As condições de contorno aplicadas podem ser melhor compreendidas na fig.3.5, mencionadas como:

$C = C_{L(o)}$	para $x = 0$	condição (a)
$C = C_L$	para $x = \delta$	condição (b)

A interface está situada no x = 0, e a direção positiva de $\underline{x}$ se estende no líquido.

A condição (b) significa que nas proximidades da distância δ, a concentração no líquido devido ao fluxo do soluto é uniformemente igual a C_L. Na camada de difusão temos que $R_x = R$, isto é , N = 0.

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

$$RC_L(0)(1-k_0)+D_L\frac{dC_L(0)}{dx}=0 \qquad (3.19)$$

e da eq.3.18 muito similar à equação de fluxo de calor, os autores obtiveram a seguinte equação para o coeficiente efetivo de distribuição k:

$$k=\frac{1}{1+(\frac{1}{k_0}-1)e^{(-R\delta/D_L)}} \qquad (3.20)$$

Pode ser visto que o valor de k depende da velocidade de avanço da interface ($R_x = R$), e do coeficiente de difusão no soluto do líquido, D_L, assim como da espessura da camada de difusão δ. Para o caso de ausência de convecção, $R\delta/D_L >> 1$ e a composição do líquido permanece C_O, desde que não esteja sujeito a nenhuma mistura; aqui k aproxima-se da unidade. A medida que a eficácia da mistura aumenta, $R\delta/D_L << 1$ e k aproximam-se de k_O.

Na solidificação rápida[14] as taxas de crescimento de cristais são muitas ordens de grandeza mais elevadas do que as utilizadas nos processos tradicionais de solidificação. Estas elevadas velocidades de avanço da interface produzem reduções substanciais no índice da microsegregação. A causa destas reduções depende da estrutura e da interação de muitos fatores, e é determinada pela influência combinada do comportamento de distribuição do soluto, e do soluto retido no líquido durante o avanço da interface.

A solidificação rápida tem se tornado uma técnica importante para a produção de novas ligas metálicas e intermetálicas, e materiais cerâmicos. O tratamento de superfície à laser, a fundição por atomização e por pulverização, e fundição por fluxo plano são os principais representantes dos modernos processos de solidificação rápida.

Na fusão zonal[15], uma pequena região de uma barra é fundida, e esta zona líquida é movida lentamente de uma extremidade da barra para outra. Desta maneira, a redistribuição do soluto que ocorre durante essa refusão intencional de uma pequena zona é usada vantajosamente para obter a purificação dessa barra. A zona líquida pode ser passada muitas vezes ao longo do comprimento da barra, e cristais de alta pureza podem ser assim produzidos. A redistribuição do soluto neste processo de purificação será discutido com detalhes no item III.3.

III.2. ESTABILIDADE DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO PLANA

A interface sólido-líquido plana dá origem a uma composição uniforme no sólido sob condições de crescimento no equilíbrio. Esta

é a importante razão pela qual a morfologia da interface é intencionalmente produzida, por exemplo no crescimento de monocristais semicondutores. Uma interface plana forma-se sob condições de solidificação direcional em baixas ou em altas velocidades, sendo os valores reais de velocidade, dependentes do gradiente de temperatura da interface, da composição da liga e da cinética da interface. Para um líquido super-resfriado, o crescimento da frente plana ou o crescimento livre de segregação pode ocorrer sob várias condições de super-resfriamento.

Para o crescimento unidirecional de ligas binárias num gradiente de temperatura, Tiller, Rutter e Chalmers[16] derivaram uma condição explícita para solidificação com uma interface sólido-líquido não plana: o Critério do Super-Resfriamento Constitucional (SRC).

O acúmulo de soluto à frente da interface sólido-líquido pode provocar instabilidade desta interface, e consequentemente produzir alterações estruturais significativas. Esta instabilidade é decorrente desse fenômeno conhecido como Super-Resfriamento Constitucional.

Qualitativamente, a fig.3.6 mostra como ocorre este fenômeno no sentido de estabilizar a interface. Ao perfil de concentração decrescente à frente da interface sólido-líquido (fig.3.6 a e b) vai corresponder um perfil de temperaturas "liquidus" crescente (fig.3.6 c), uma vez que menores concentrações de soluto, implicam em temperaturas "liquidus" maiores. A fig.3.6 d mostra uma situação na qual existe uma região à frente da interface com temperaturas reais do líquido abaixo das correspondentes temperaturas "liquidus", estando consequentemente super-resfriado com efeito constitucional. Nestas condições, protuberâncias que se formam a

partir da interface sólido-líquido, encontram-se em um meio líquido super-resfriado, e portanto, com tendências de se manterem estáveis.

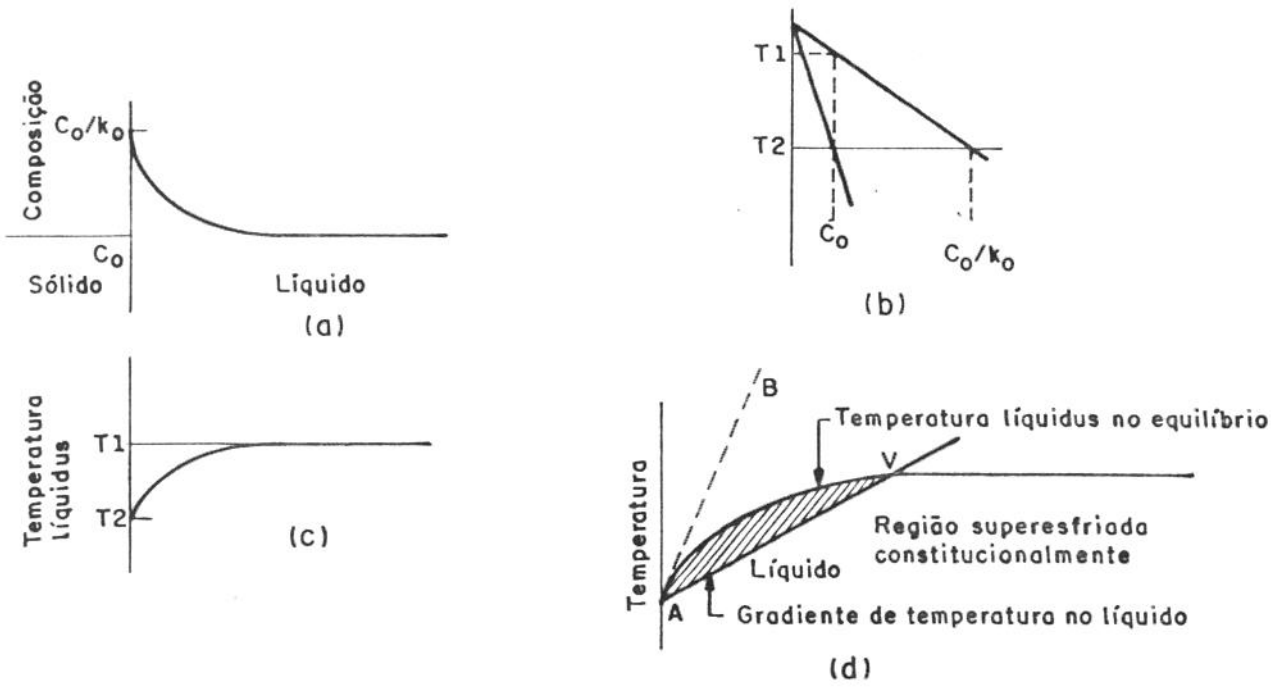

Fig.3.6. Variação da Concentração e Temperatura Liquidus à frente da interface sólido-líquido.
(a) Variação da Concentração (b) Relação entre a Concentração e a Temperatura Liquidus (c) Variação da Temperatura Liquidus; (d) Super-Resfriamento Constitucional (SRC) em Frente a Interface Plana.

O Super-Resfriamento Constitucional foi analisado quantitativamente[16] em função dos parâmetros do processo de solidificação. É mostrado que, na ausência de convecção, a concentração do soluto acumulado no líquido adjacente à interface sólido-líquido, para uma distribuição no estado de equilíbrio, é dada pela seguinte equação:

$$C_L = C_O\left(\frac{1-k_0}{k_0}\right)\exp^{-(R/D_L)x} + C_O \qquad (3.21)$$

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

A concentração em qualquer ponto no líquido à frente da interface, pode ser calculada pela eq.3.21 e a temperatura liquidus no equilíbrio T_E em cada ponto no líquido, pode ser calculado pela equação:

$$T_E = T_0 + mC_L - mC_O/k_0 \qquad (3.22)$$

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

A temperatura real de qualquer ponto no líquido depende, principalmente, do gradiente de temperatura G existente no metal líquido. Por isso, é possível que a temperatura real possa ser inferior à temperatura liquidus, ou à temperatura de solidificação no equilíbrio neste ponto. Se existir esta condição, como mostrado na fig.3.6.d, curva a, então o líquido neste ponto é dito estar constitucionalmente super-resfriado. Nestas condições, a interface torna-se instável, transformando-se em celular.

O ponto inicial da instabilidade da interface plana quando ocorre o gradiente de temperatura, é igual a tangente à curva de distribuição da temperatura no equilíbrio,na interface, como mostrado na curva B da fig.3.6.d.

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

$$T = T_0 + G\,x \qquad (3.23)$$

Assim, pelos equacionamentos da inclinação das duas curvas, dados pelas eqs.3.22 e 3.23, é possível calcular as condições críticas de solidificação para não acontecer o super-resfriamento, e nem a instabilidade da interface plana. Os valores críticos podem ser encontrados pela equação:

$$G/R = -m\frac{C_o}{D_L}\left(\frac{1-k_0}{k_0}\right) \qquad (3.24)$$

que resulta, como citado acima, do equacionamento da inclinação das duas curvas dadas pelas eqs.3.22 e 3.23.

Se o primeiro termo da eq.3.24 for maior do que o segundo, será observada a diminuição do Super-Resfriamento Constitucional e por consequência o aumento da estabilidade da interface plana. Para G/R menor ou igual ao segundo termo, haverá o aumento do SRC o qual acarretará a degeneração desta interface.

A análise do critério do Super-Resfriamento Constitucional de Chalmers et al, foi extendido por Mullins e Sekerka [17], para prever a estabilidade da interface plana sob condições de perturbações de pequena amplitude.

Mullins e Sekerka consideraram a interface de forma senoidal, como a da fig. 3.7, com uma pequena amplitude, pois assim sendo, a forma senoidal representará a maioria genérica das perturbações, podendo-se assim, supor ser um termo da série de Fourier descrita para qualquer perturbação.

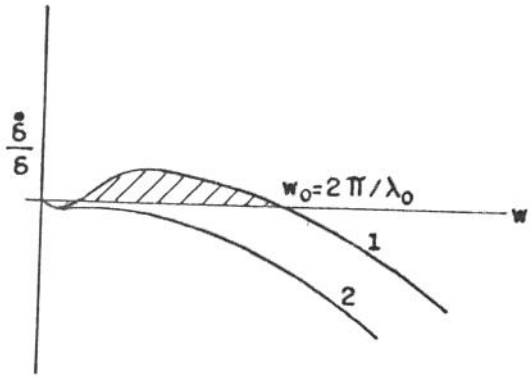

Fig.3.7: $\dot{\delta}/\delta$ como uma Função de Frequência para Dois Casos: Curva 1 Instável e Curva 2 Estável.

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

$$\frac{1}{2}(\varsigma' + \varsigma) + mG_c < h \qquad (3.25)$$

Esta expressão é referida como o critério de estabilidade de Mullins e Sekerka (M-S), sendo:

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

e

$$f(w) = -T_m \Gamma w^2 + mG_c \frac{(-2k_0)}{[1+(2wD_L/R)^2]-1+2k_0} \qquad (3.26)$$

onde G = gradiente de temperatura no líquido

G_c = gradiente do soluto no líquido

G_S = gradiente de temperatura no sólido

$\varsigma = G\ (K_L/K)$ = gradiente generalizado no líquido

$\varsigma' = G_S\ (K_S/K)$ = gradiente generalizado no sólido

K_L = condutividade térmica do líquido

K_S = condutividade térmica do sólido

$K = (K_L + K_S)/2$ = condutibilidade térmica média do sistema

L = calor latente de fusão por unidade de volume do solvente puro

T_m = ponto de fusão do soluto puro

W = 2 π por comprimento de onda da perturbação senoidal da interface

γ = energia livre de superfície

$\Gamma = \gamma/L$ = constante de capilaridade

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

Para a estabilidade da interface, Sekerka[18] também introduziu a inequação:

$$\frac{2K_L}{K_S+K_L}\frac{k_0}{(1-k_0)}\left[\frac{L}{2K_L}+\frac{G}{R}\right] > S(A,k_0) \qquad (3.27)$$

onde S (A, k_o) é uma função de k_o e de um parâmetro adimensional de estabilidade, A, o qual considera a energia da interface; sendo $A=\frac{k^2}{(1-k)}\frac{\Gamma R}{D}\frac{T_m}{(-m)C\infty}=k\frac{\Gamma R}{D}=\frac{T_m R}{mG_c D}$, que é o parâmetro adimensional de estabilidade.

A fig.3.8 ilustra a relação entre S (A, k_o) e A, podendo-se observar que existem 2 regimes onde a interface será estável: limite inferior e limite superior de estabilidade.

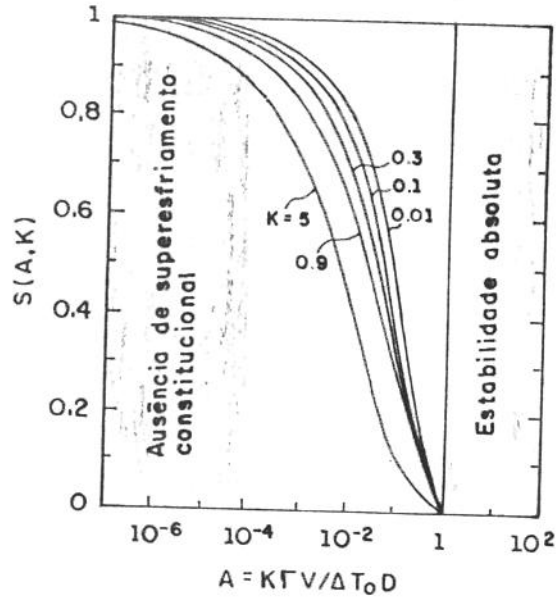

Fig.3.8. Critério de Estabilidade versus A, parâmetro adimensional.

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

Visto que G/R é maior que $|L/2\ K_L|$, a eq.3.27 será simplificda para:

$$\left(\frac{2K_L}{K_S+K_L}\right)\left(\frac{k}{1-k}\right)\left(\frac{D_L G}{R(-m)C_0}\right)>1 \qquad (3.27)$$

mas, $$\Delta T_0 = -m\Delta C_O = (T_L - T_S)$$

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

logo temos a eq.3.27 simplificada como:

$$\left(\frac{2K_L}{K_s+K_L}\right)\left(\frac{D_L G}{\Delta T_0 R}\right)>1 \qquad (3.28)$$

Para o caso de estabilidade, este critério é bastante similar ao critério SRC e torna-se o mesmo para valores iguais de condutividade térmica ($K_S=K_L$).

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

$$\frac{D_L G}{\Delta T_0 R}>1{,}5 \qquad (3.29)$$

que pode ser comparada com a eq.3.24 do limite do superesfriamento constitucional. Segundo Sekerka[18] a eq.3.27 também poderá ser escrita como:

$$\frac{G^*}{mG_C}>S \qquad (3.30)$$

onde $G^* = (K_S G_S+K_L G_L)/(K_S+K_L)$. Com referencia ao limite SRC, $S\equiv 1$ e $G_C = \Delta T_o R/D_L$, temos então para a estabilidade morfológica:

$$\frac{D_L G^*}{\Delta T_0 R}>1 \qquad (3.31)$$

O limite superior de estabilidade, que é chamado "estabilidade absoluta", aumenta quando A for maior do que a unidade, e o parâmetro S(A,k) igualar-se a zero. Neste caso, de acordo com a

eq.3.24, qualquer valor positivo do limite superior de estabilidade, levará à estabilidade da interface.

Mas, pode-se observar pela fig.3.7 que considerando A maior do que 1, torna-se possível estimar as taxas de solidificação neste regime, tendo-se assim:

$$R_{abs} \geq \frac{\Delta T_0 D_L}{k\tau} \tag{3.32}$$

Para efeito de comparação com o critério SRC, o arranjo da eq.3.24 e o uso da notação "gradiente do SRC", $dS/dx = mG_C - G$, temos que a teoria M-S prediz instabilidade quando

$$\frac{dS}{dx} > \frac{2K_L}{K_S+K_L}\left[\frac{LR}{2K_L}+G\right]\frac{1}{\delta}-G \tag{3.33}$$

ou,

$$\frac{dS}{dx} > \frac{1}{\delta}\left\{\frac{K_S}{K_S+K_L}(G_S-G)+G(1-\delta)\right\} \tag{3.34}$$

enquanto que no critério do SRC, a instabilidade é prevista quando

$$\frac{ds}{dx} > 0 \tag{3.35}$$

As eqs.3.34 e 3.35 mostram que para ocorrer a instabilidade, não somente é necessário existir o super-resfriamento constitucional, mas também haver um definido gradiente de SRC . Como observado, quando $S \rightarrow 0$, aumenta a quantidade de super-resfriamento constitucional necessário para ocorrer a instabilidade, e tornando infinita para S=0, que é o início da estabilidade absoluta considerada por Mullins e Sekerka.

Como visto, a estabilidade da interface plana para pequenas perturbações é agora bem conhecida. A análise de Mullins e Sekerka

mostrou que a degeneração interfacial ocorre quando a instabilidade causada pelo gradiente de composição no líquido em frente à interface (G_C) exceder a estabilidade fornecida pelo gradiente térmico efetivo (G) e a energia da superfície sólido-líquido (γ). Esta análise, a qual inclue somente os transportes de soluto e térmico difusivos no líquido, também permite prever o comportamento de onda no início da instabilidade (λ_{M-S}). Na verificação quantitativa do critério M-S através de experimentos de solidificação direcional em ligas binárias, bom acordo tem sido observado entre a velocidade experimental de crescimento (V) e a velocidade crítica prevista (V_C) no início da degeneração da interface. Contudo, os comprimentos de onda críticos (espaçamento do braço primário), λ_C, observados são, em geral, bem menores do que os λ_{M-S} previstos [19].

Trivedi e Kurz [20], apresentaram para propriedades isotrópicas de superfície, sob condições de equilíbrio local, uma expressão geral que determina o limite da estabilidade da interface plana, que é dada por:

$$mG_C\xi_C - G = \Gamma / \sigma^*.\lambda^2 \qquad (3.36)$$

onde m = inclinação da linha liquidus

G_C = gradiente de concentração do soluto no líquido adjacente à interface não-perturbada,

Γ = constante da capilaridade (a relação entre a energia de superfície e a entropia de fusão)

λ = comprimento de onda da perturbação

σ^* = constante igual a 0,025

G = gradiente efetivo de temperatura na interface igual a $(K_S\, G_S\xi_S + K_T.G_T.\xi_T.)/(K_S+K_T.)$, onde K_S e K_T. são as

condutividades térmicas no líquido e no sólido, respectivamente, e G_S e G_L são os gradientes de temperatura da interface no sólido e no líquido, respectivamente. As funções ξ_C, ξ_L e ξ_S são dadas pelos autores [20].

Os resultados da estabilidade linear, obtidos por Trivedi e Kurz são mostrados na fig. 3.9 para um dado G positivo e uma dada composição. Ela mostra a região de velocidade, $V_C < V < V_a$, na qual a interface plana é instável com relação a faixa específica de números de onda.

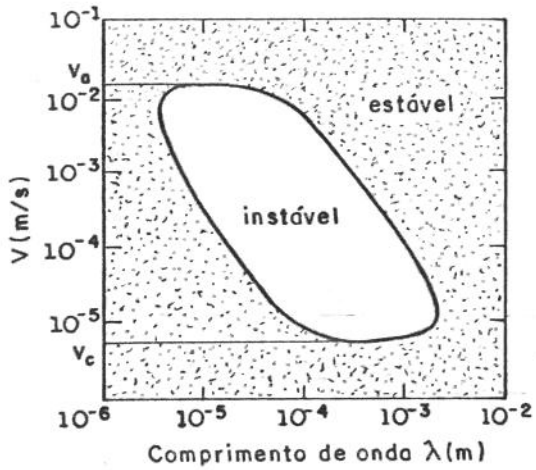

Fig. 3.9. Faixa de comprimentos de onda de instabilidade em função da taxa de crescimento para um dado gradiente de temperatura.

Estudos experimentais foram realizados para testar a validade da condição de estabilidade da interface plana [21] em baixas velocidades.

Os valores da velocidade crítica na qual a interface plana torna-se instável, concordam com os resultados da análise da instabilidade linear.

No entanto, também para análise de Trivedi e Kurz, o comprimento de onda inicial da interface instável encontrou ser significantemente inferior ao previsto por essa análise da instabilidade linear. Segundo os autores, esta discrepância é, em parte, devida ao formato muito acentuado da curva da fig. 3.9. próximo a V_C.

Isto dificulta determinar experimentalmente, o valor exato do comprimento de onda em função de uma velocidade crítica, visto que velocidades ligeiramentes maiores resultarão em uma grande faixa de comprimentos de onda instáveis.

Estudos bem recentes [22] foram publicados sobre a influência da convecção no desenvolvimento da instabilidade morfológica da interface sólido-líquido, durante a solidificação direcional de ligas binárias num gradiente térmico positivo. Os resultados acusaram que a velocidade crítica de crescimento para o início da instabilidade morfológica (V_C) é aumentada pela presença de convecção no líquido. Todavia, os comprimentos de onda observados no início da instabilidade na presença de convecção são por volta de 30% dos valores previstos.

III.3. FUSÃO ZONAL - 1ª PASSADA: REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO

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

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

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

Esta zona fundida é limitada por duas interfaces sólido-líquido: uma interface de fusão e uma interface de solidificação. A zona é capaz de redistribuir as impurezas, principalmente devido ao fenômeno que ocorre na interface de solidificação. Na interface de fusão, o material sólido é fundido e misturado ao conteúdo da zona líquida. Na interface de solidificação a concentração do soluto no sólido recém solidificado, geralmente difere da concentração do líquido. Se o soluto abaixa o ponto de fusão do material (fig.3.1 a), a sua concentração no sólido que se forma será inferior à do líquido. O soluto será então rejeitado pelo sólido, que irá se acumular na camada líquida em contato com a interface e, daí, difundindo-se por toda a zona. Se o soluto eleva o ponto de fusão (fig. 3.1.b) do solvente, será produzido o efeito inverso.

As impurezas do primeiro tipo ($k<1$), são assim arrastadas no sentido do deslocamento da zona líquida, enquanto que as outras ($k>1$), no sentido contrário. Neste tratado, denominaremos as primeiras, de impurezas "diretas" e as outras de impurezas "indiretas".

A eficência do processo de purificação por fusão zonal depende de dois tipos de parâmetros: parâmetros operacionais, tais como, tamanho da zona líquida, velocidade de avanço da interface sólido-líquido, número de passadas, e coeficiente de distribuição do soluto, k, que é uma característica intrínseca do material.

Neste item, serão consideradas as variáveis da distribuição do soluto através de uma barra de composição inicial uniforme, após uma única passada da zona líquida, durante o processo de fusão zonal, especificadas como segue:

(1) O tamanho da zona líquida, ℓ;

(2) O comprimento da barra, L;

(3) A concentração inicial do soluto (se a composição é uniforme em toda a barra, ela será designada por uma constante, C_o; e

(4) Velocidade de avanço da zona líquida, v.

Com a finalidade de simplificar as considerações nos cálculos matemáticos, as seguintes condições serão assumidas:

(1) O coeficiente de distribuição, k, é constante;

(2) O comprimento da zona líquida, ℓ, é constante;

(3) A concentração inicial, C_o, do soluto é uniforme na barra inteira;

(4) As densidades do líquido e sólido considerados são as mesmas;

(5) A difusão do soluto no sólido é desprezível.

Considerando uma barra cilíndrica ou lingote, de composição inicial constante, C_o, no processo de fusão zonal, uma zona líquida de comprimento ℓ, produzida por um elemento aquecedor, atravessa lentamente essa barra, na direção x = 0 a x = L, como mostrado na fig. 3.12.b. A medida que essa zona líquida avança ao longo do lingote, ela deixa para trás uma parte desse lingote solidificada.

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

$$ds = (C_O - kC_L)dx \tag{3.37}$$

Assumindo a seção transversal da barra e a zona líquida como sendo uma constante, a concentração na zona líquida é:

$$C_L = \frac{s}{\ell} \tag{3.38}$$

onde s = quantidade de soluto na zona líquida na distância x.

Substituindo a eq.3.38 na 3.37, tem-se

$$ds = \left(C_O - \frac{ks}{\ell}\right)dx \tag{3.39}$$

ou,

$$\frac{ds}{dx} + \frac{k}{\ell}s = C_o \tag{3.40}$$

Como solução da eq. 3.40, tem-se:

$$s\exp\left(\frac{kx}{\ell}\right) - s_0 = \frac{C_o\,\ell}{k}\left\{\exp\left(\frac{kx}{\ell}\right) - 1\right\} \tag{3.41}$$

Na eq.3.41 s_O é a quantidade do soluto na zona líquida em x=0, isto é,

$$s_0 = C_0\ell \tag{3.42}$$

Substituindo a eq. 3.42 na 3.41 e rearranjando a eq.3.41, temos:

$$s = \left\{C_0\ell + \frac{C_0\ell}{k}\left[\exp\left(\frac{k}{\ell}x - 1\right)\right]\exp\left(-\frac{k}{\ell}x\right)\right\} \tag{3.43}$$

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

$$C_s = \frac{ks}{\ell} \qquad (3.44)$$

Substituindo a eq.3.43 na eq.3.44, tem-se:

$$\frac{C_s}{C_0} = \left\{1-(1-k)\exp\left(-\frac{k}{\ell}x\right)\right\} \qquad (3.45)$$

Na fig.3.10, que é um perfil esquemático da distribuição do soluto (k<1) para uma única passada, a eq.3.45 representa a

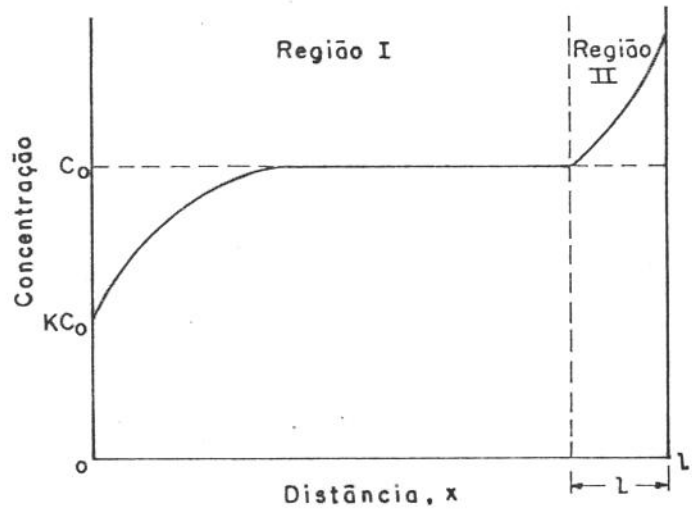

Fig.3.10:Esquema da distribuição do soluto no sólido para uma única passada da zona líquida no processo de fusão zonal.

distribuição na região I, que corresponde à região do lingote de x=0 a x=L-ℓ, onde L é o comprimento total do lingote. A região II é a última zona líquida a se solidificar, e por ocorrer uma

solidificação normal, a distribuição nesta região é dada pela eq.3.54.

Curvas de C_s versus x/L (a distância expressa em comprimento de zona) calculadas da eq.3.45 para C_0=1, são apresentadas na fig.3.11 para valores de k de 0,01 a 5,0 e comprimento total da barra L=10 ℓ.

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

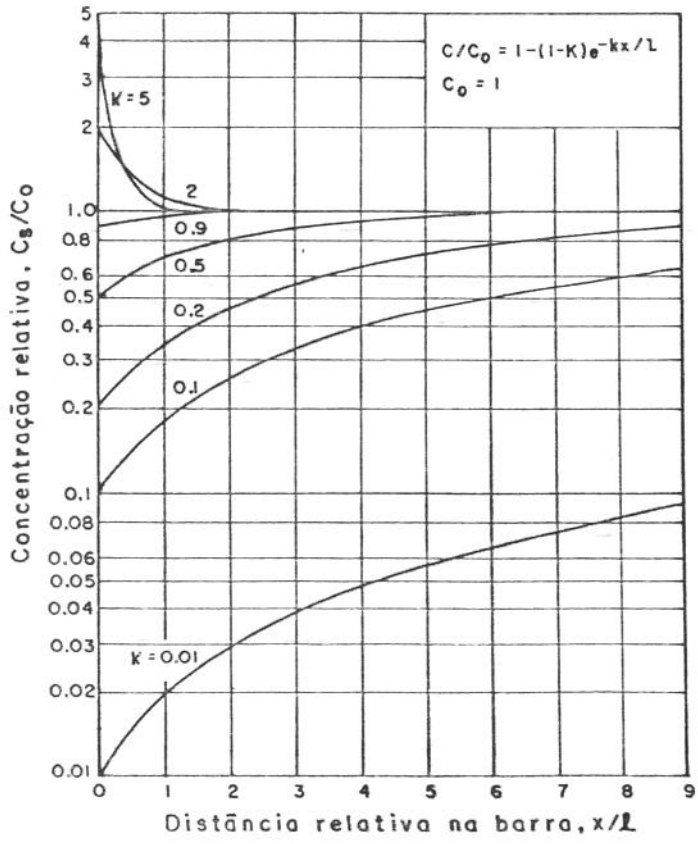

Fig.3.11: Curvas de distribuição do soluto no sólido para uma única passada

III.4. FUSÃO ZONAL - 1ª PASSADA X SOLIDIFICAÇÃO NORMAL

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

O processo de solidificação normal pode ser esquematicamente representado pela fig. 3.12a, onde fs é a fração solidificada.

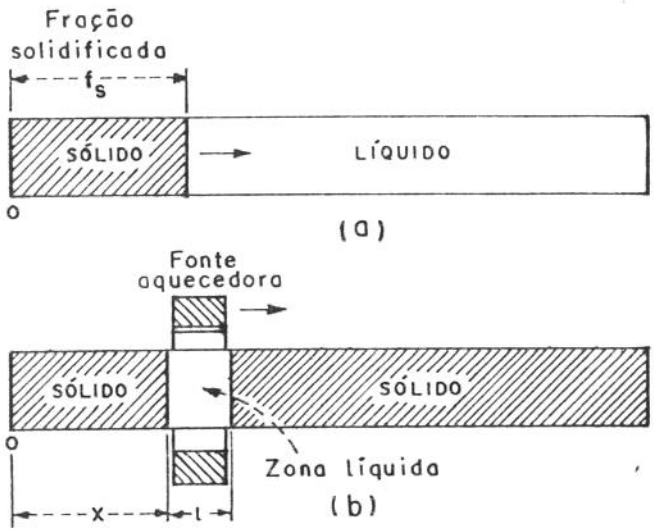

Fig. 3.12: a) Solidificação normal
b) Fusão e solidificação por zona líquida

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

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

$$X^2 >> D_s t \qquad (3.46)$$

onde X = comprimento da camada solidificada no tempo t

D_S = coeficiente de difusão do soluto no sólido.

(2) O coeficiente efetivo de distribuição k é constante.

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

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

$$C_s = -\frac{ds}{df_s} \qquad (3.47)$$

onde C_S = concentração do soluto no sólido

s = quantidade de soluto no líquido

f_S = fração solidificada do volume original considerado como unidade.

Tomando a equação do coeficiente de distribuição no equilíbrio ($k_0 = C_S/C_L$) e a definição de difusão, tem-se que:

$$C_s = kC_L \qquad (3.48)$$

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

$$C_L = \frac{s}{1 - f_s} \qquad (3.49)$$

então,

$$C_s = \frac{ks}{1 - f_s} \qquad (3.50)$$

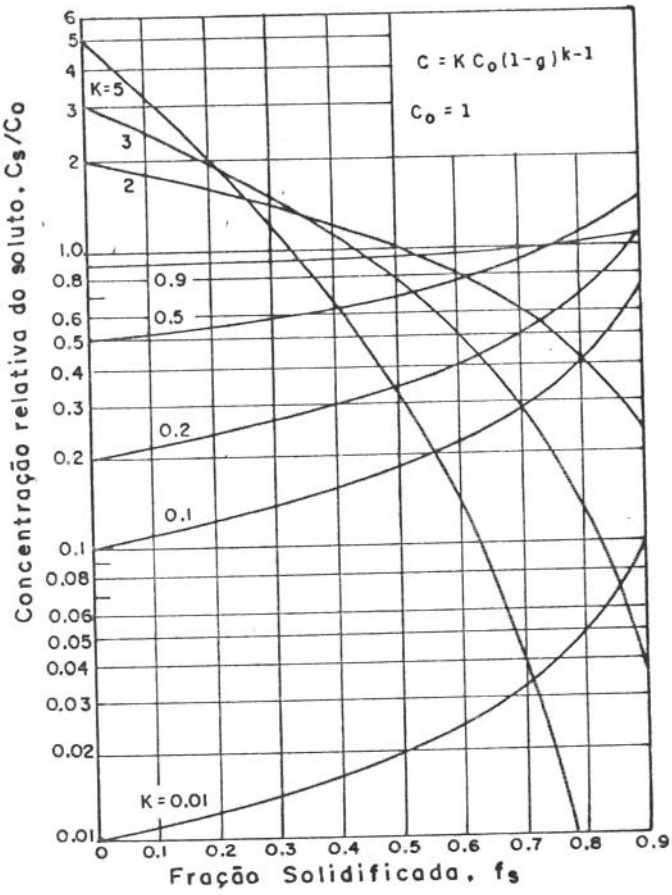

Fig.3.13: Curvas de concentração do soluto C_S/C_0, no sólido, versus a fração solidificada f_s, para solidificação normal.

Uma comparação das curvas típicas da concentração do soluto na solidificação normal e na passada única da zona líquida é obtida na fig. 3.14 através da superposição das duas curvas.

Uma maneira de acentuar a ação de refino de uma única passada da zona líquida é operar mais próximo à região do lado esquerdo da fig. 3.11, usando um comprimento maior de zona, relativo ao comprimento do lingote.

Substituindo C_S na eq.3.47 e integrando, tem-se:

$$\int_{s_o}^{s} \frac{ds}{s} = \int_{o}^{f_s} -\frac{k}{1-f_s} df_s \qquad (3.51)$$

onde s_0 é a quantidade total do soluto, sendo assim a quantidade inicial no líquido quando $f_S = 0$; isto é:

$$s = s_0(1-fs)^k \qquad (3.52)$$

Assim a eq. 3.47 poderá ser reescrita como:

$$C_s = \frac{ds}{df_s} = ks_0(1-f_s)^{(k-1)} \qquad (3.53)$$

Considerando que o volume original é igual à unidade, então, $s_0 = C_o$, onde C_o é a concentração original. Logo:

$$C_s = kC_o(1-f_s)^{(k-1)} \qquad (3.54)$$

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

Na fig.3.13 são apresentadas curvas de distribuição do soluto na solidificação normal, calculadas da eq. 3.54, para alguns valores de k.

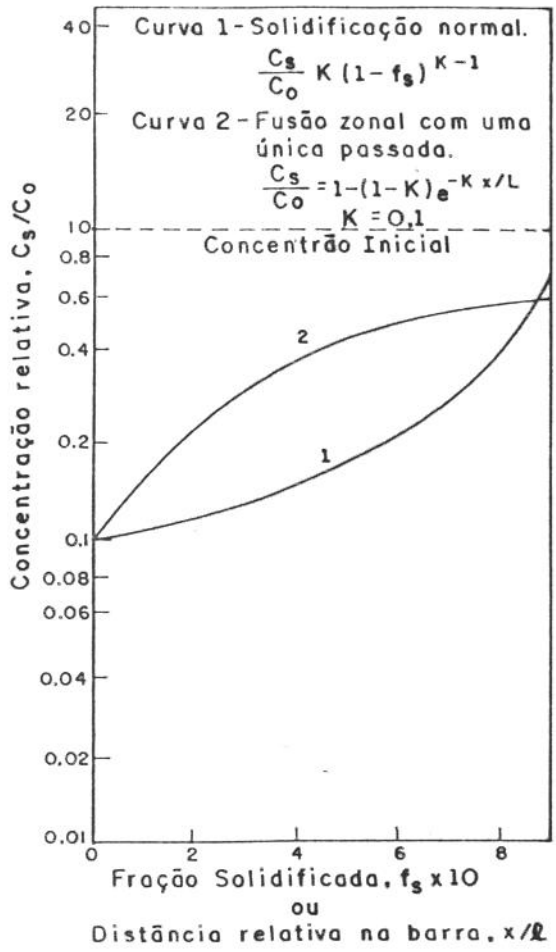

Fig. 3.14: Curvas típicas da concentração do soluto por solidificação normal (1) e por uma única passada de zona (2).

III.5. FUSÃO ZONAL - MÚLTIPLAS (N) PASSADAS: MÉTODOS MATEMÁTICOS DA REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO

No processo de refino por fusão zonal, a purificação é realmente conseguida, quando o lingote do material a ser purificado é submetido a repetidas passadas unidirecionais da zona líquida. Usando-se vários aquecedores (fornos) espaçados como na fig. 3.15, várias zonas líquidas atravessam a barra numa única operação.

Usando-se vários aquecedores (fornos) espaçados como na fig. 3.15, várias zonas líquidas atravessam a barra numa única operação.

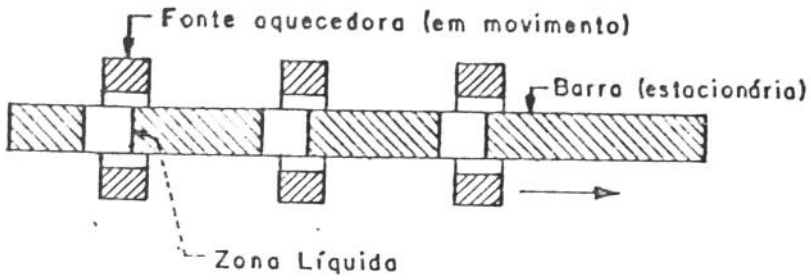

Fig.3.15: Fusão Zonal por Múltiplas Zonas Líquidas.

Qualitativamente a capacidade de purificação do processo de N passadas poderá ser compreendida pelo esquema da fig. 3.10. Da segunda passada em diante, leva-se em consideração a curva de distribuição do soluto da passada anterior.

Quando a zona líquida passa na região I, ela acumula soluto (K<1), deixando para trás um sólido mais puro. A impureza contida na zona começa a acumular-se na frente da região II, quando a zona encontra o início da região da solidificação normal, havendo uma subida abrupta da curva, que será sempre mais acentuada, em relação à curva da passada anterior.

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

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

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

A equação diferencial básica usada em todos esses métodos matemáticos foi deduzida independentemente por Reiss e Lord[23], com as mesmas suposições consideradas no item III.3, para distribuição do soluto após uma passada, com a seguinte notação:

$$\frac{1}{k} dC_n(x) = \left[C_{n-1}(x+1) - C_n(x)\right] dx \qquad (3.55)$$

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

Quando a frente da zona líquida encontra o final do lingote, a ($x=L-\ell$) onde L é o comprimento do lingote, a eq.3.55, transformar-se-à na seguinte equação:

$$dC_n(x) = \frac{(1-k)}{(L-x)} C_n(x) dx \qquad (3.56)$$

A solução da eq.3.55 para n=1 (1ª passada) e C_{n-1}=Co=cte, é

$$C_n(x) = C_n(L-\ell)\left[\frac{L-x}{\ell}\right]^{(k-1)} \qquad (3.57)$$

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

Várias soluções foram dadas para a eq.3.55, cada uma delas com as seguintes considerações:

(1) Para valores de k próximos à unidade por Lord[24];

(2) Para uma barra semi-infinita por Reiss[23];

(3) Para uma barra infinita por Reiss e Helfand[25];

(4) Para um lingote finito com pequeno número de passadas, por Braun e Marshall[26];

(5) Para um lingote finito e qualquer número de passadas por Helfand e Kornegay[27];

(6) Para um lingote infinito ou semi-infinito e para qualquer distribuição inicial do soluto por Hemming[15]

Burris, Stockman e Dillon[28] prepararam curvas calculadas pelo método de Hemming, usando a integração pela regra trapezional para calcular a quantidade de soluto na zona. Nas figs.3.16 e 3.17 são mostrados dois exemplos dessa coleção[8] de curvas para k=0,5 e k=1,5.

A sistemática empregada no método iterativo dos cálculos teóricos da distribuição do soluto no processo de fusão zonal é baseada na forma modificada[29] do método matemático utilizado por Burris e outros pesquisadores.

Assumindo as mesmas suposições adotadas por Pfann - composição uniforme do líquido, difusão desprezível no sólido, coeficiente de distribuição k constante; e comprimento constante da

zona líquida - Burris, Stockman e Dillon derivaram duas expressões para o cálculo da concentração do soluto num ponto qualquer da barra, dividida em duas partes após N passadas

$$C(N,X)=C(N,X-DX)+\frac{KDX}{Z}[C(N-1,X-DX+Z)-C(N,X-DX)] \qquad (3.58)$$

para $0 < X \leq 1 - Z$

$$C(N,X)=C(N,X-DX)+\frac{KDX}{1-X}[C(N-1,1-DX)-C(N,X-DX)] \qquad (3.59)$$

para $1 - Z < X < 1$,

onde: X = posição na barra, relativa ao comprimento = x/L

Z = tamanho relativo da zona líquida considerado = ℓ /L

x = posição na barra

ℓ = comprimento da zona líquida

L = comprimento da barra

C(N,X) = concentração do soluto no sólido no ponto X após a enésima passada

DX = incremento utilizado no método iterativo

(em geral DX < Z/5)

(Obs.: Para a notação DX leia-se ΔX)

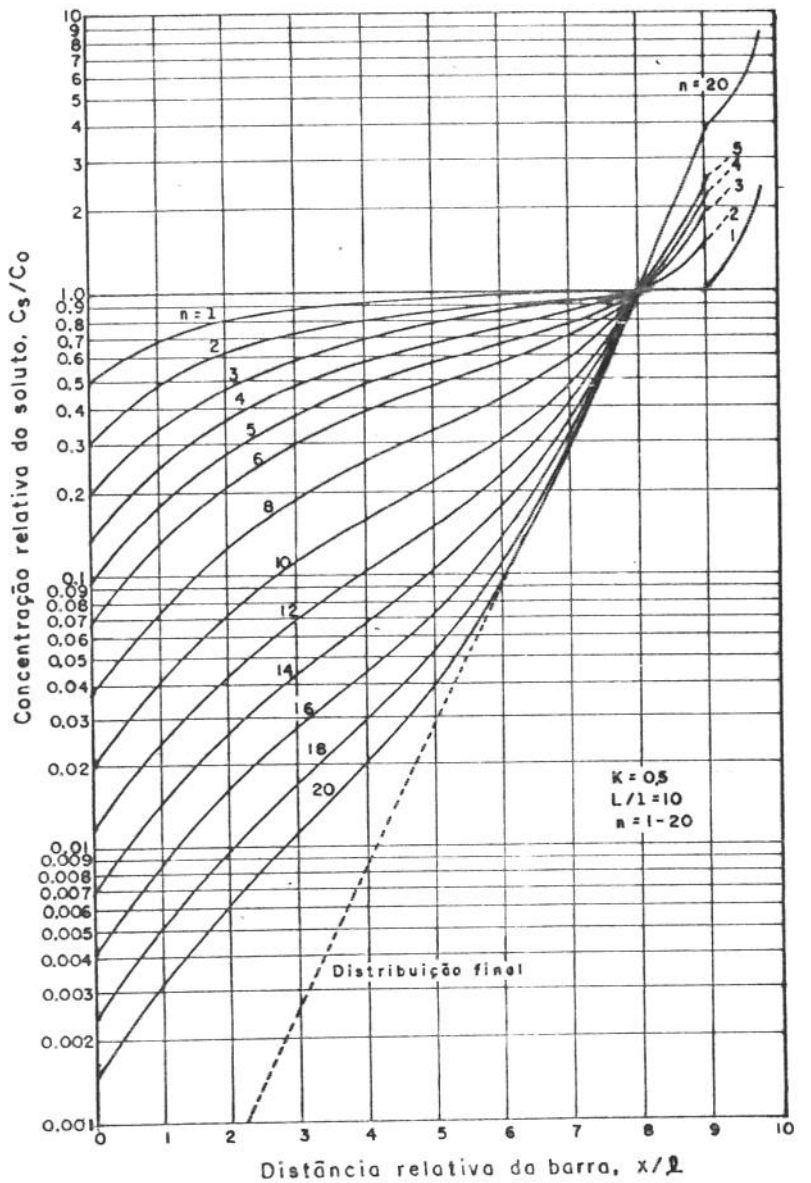

Fig. 3.16: Curvas de distribuição do soluto após múltiplas passadas para k = 0,5, L/l = 10 e N = 1 - 20

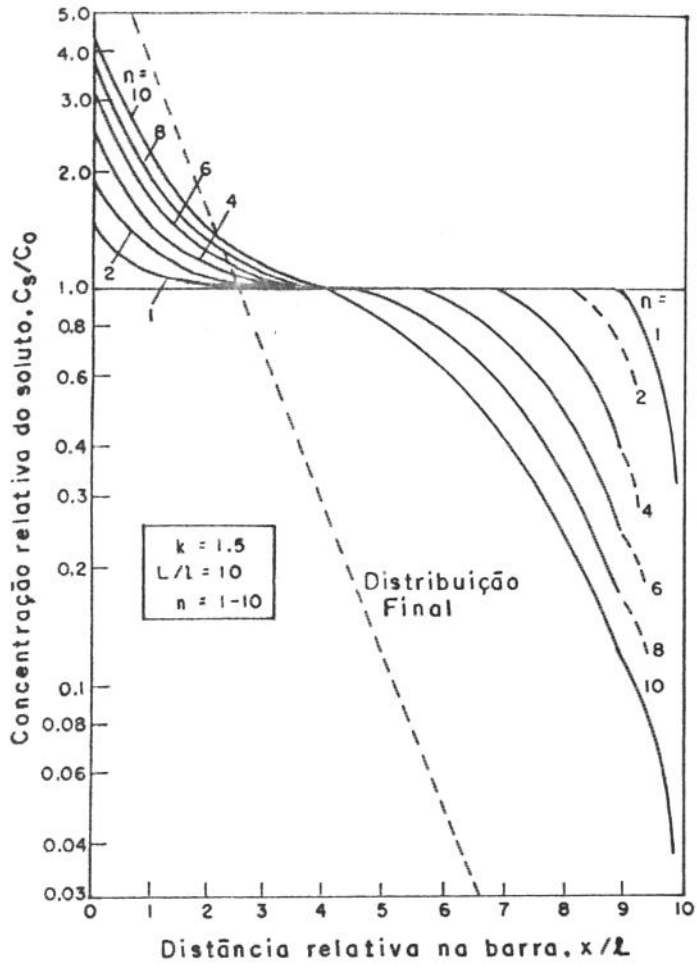

Fig. 3.17: Curvas de distribuição do soluto após múltiplas passadas para k = 1,5 , L/ℓ=10 e N=1-10.

Na forma modificada, Clyne e Barbosa[29], propuseram modificações das eqs.3.58 e 3.59, dividindo a barra em quatro partes:

1) $X = 0$

2) $0 < X \leq 1 - Z$

3) $1 - Z < X < 1$

4) $X = 1$

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

1) Para X = 0

Dividindo-se o tamanho relativo (Z) da zona líquida em m segmentos de tamanho DX, como mostrado na fig. 3.18, a nova concentração do soluto no líquido será a média das concentrações do soluto no sólido solidificado após a passada da zona líquida.

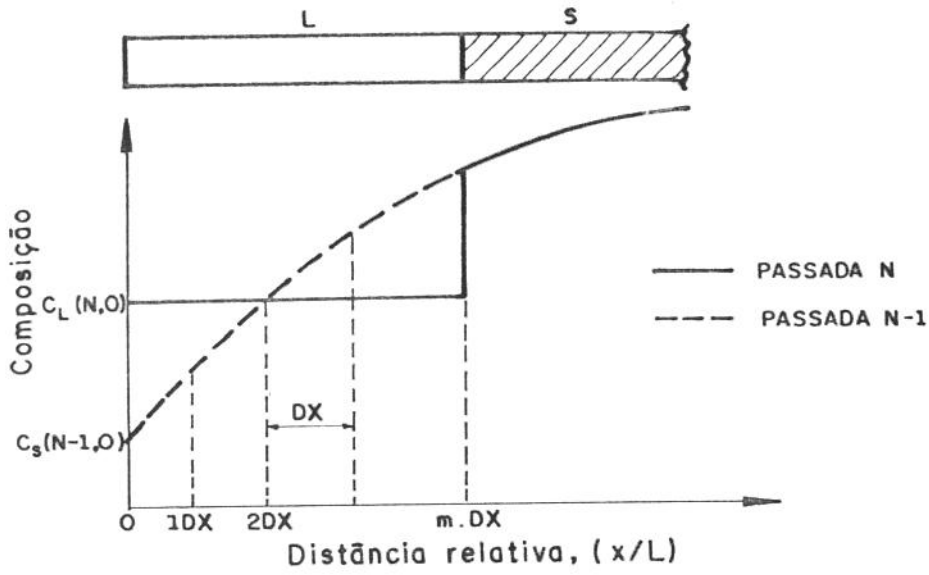

Fig. 3.18: Redistribuição de soluto por fusão zonal no inicio do lingote (X=0)

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

$$C_L(N,O) = \sum_{i=0}^{m} \frac{C_S(N-1,iDX)}{m+1} \qquad (3.60)$$

Mas,

$$m = \frac{Z}{DX} \qquad (3.61)$$

Substituindo a eq.3.60 na 3.61 temos

$$C_L(N,O) = \frac{\sum_{i=0}^{m} C_s(N-1,iDX)}{\frac{Z}{DX}+1} \qquad (3.62)$$

Considerando a equação da concentração do soluto no sólido

$$C_s(N,O) = KC_L(N,O) \qquad (3.63)$$

e substituindo a eq.3.62 na 3.63, temos a seguinte equação para X=0 :

$$C_s(N,O) = K\left(\frac{DX}{Z+DX}\right)\sum_{i=0}^{m} C_s(N-1,i.DX) \qquad (3.64)$$

2) Para $0 < X \leq 1 - Z$

Neste intervalo correspondente ao meio do lingote, do balanço de massa na zona líquida (fig. 3.19) temos:

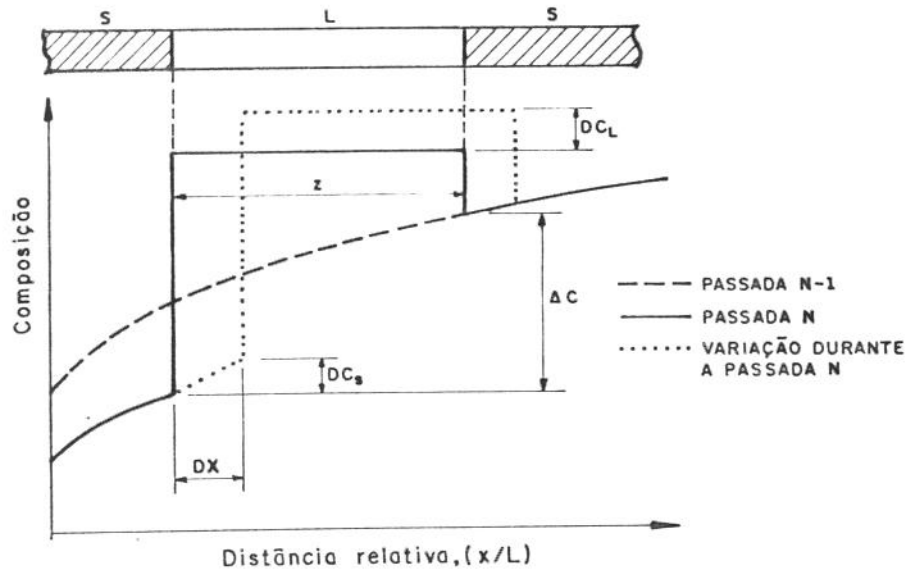

Fig. 3.19: Redistribuição do soluto por fusão zonal no meio do lingote $0 < X < 1 - Z$

$DX.\Delta C$ = diferença do soluto entre o incremento DX líquido e o DX solidificado

$Z.DC_L$ = Aumento do soluto DC_L na zona líquida Z

Como

$$Z.DC_L = DX.\Delta C \tag{3.65}$$

e

$$\Delta C = C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX) \tag{3.66}$$

E considerando a concentração do soluto no sólido

$$DC_s = KDC_L \tag{3.67}$$

Da substituição da eq.3.65 na 3.67 tem-se:

$$DC_s = \left(\frac{KDX}{Z}\right)(\Delta C) \tag{3.68}$$

e da eq.3.66 na 3.68 tem-se:

$$DC_s \left(\frac{KDX}{Z}\right)[C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX)] \tag{3.69}$$

Considerando que

$$C_s(N,X) = C_s(N, X-DX) + DC_s \tag{3.70}$$

e substituindo a eq.3.69 na 3.70, tem-se a seguinte equação da distribuição do soluto no sólido, válida para o intervalo 0<X<1-Z da barra:

$$C_s(N,X) = C_s(N, X-DX) + \frac{KDX}{Z}[C(N-1, X-DX+Z) - C(N, X-DX)] \tag{3.71}$$

(3) Para 1 - Z < X < 1

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

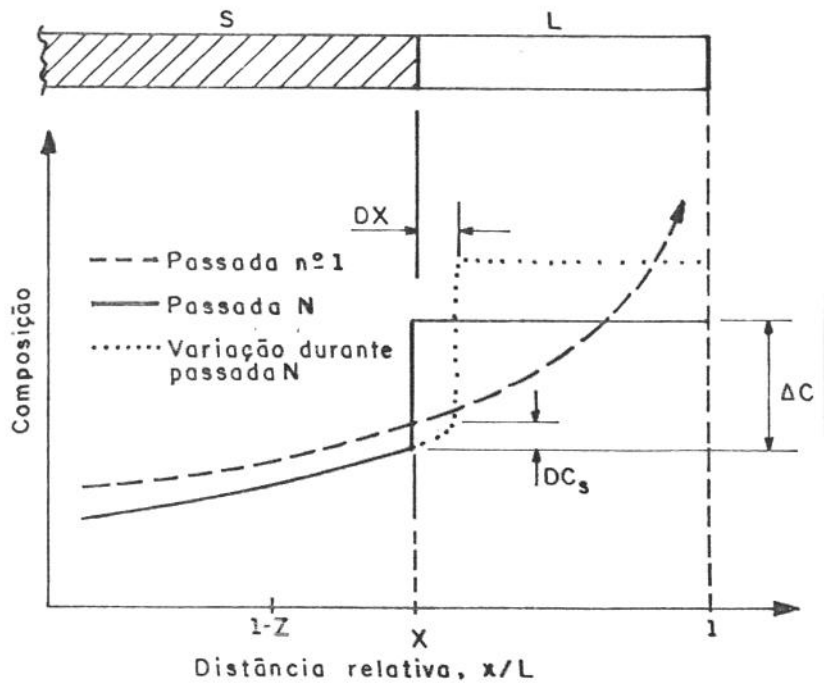

Fig. 3.20: Redistribuição de soluto por fusão zonal na região correspondente ao comprimento da última zona.

Da fig.3.20 tem-se o balanço da massa como

$$DX.\Delta C = (1-X)DC_L \tag{3.72}$$

Considerando que: $$DC_S = KDC_L \tag{3.73}$$

$$\Delta C = C_L(N, X-DX) - C_S(N, X-DX) \tag{3.74}$$

e $$C_L(N, X-DX) = \frac{C_S(N, X-DX)}{K} \tag{3.75}$$

Da substituição da eq.3.75 na 3.74 e da 3.72 na 3.73 temos:

$$\Delta C = \left(\frac{1}{K} - 1\right) C_S(N, X-DX) \tag{3.76}$$

e

$$DC_s \frac{KDX}{(1-X)}\Delta C \qquad (3.77)$$

Da eq.3.76 na eq.3.77 tem-se que:

$$DC_s = DX\left(\frac{1-K}{1-X}\right)C_s(N,X-DX) \qquad (3.78)$$

Daí então obtém-se a equação da distribuição do soluto no sólido para o intervalo 1 - Z < X < 1 como:

$$C_s(N,X) = C_s(N,X-DX)\left[1+\frac{(1-K)}{(1-X)}DX\right] \qquad (3.79)$$

(4) Para X = 1

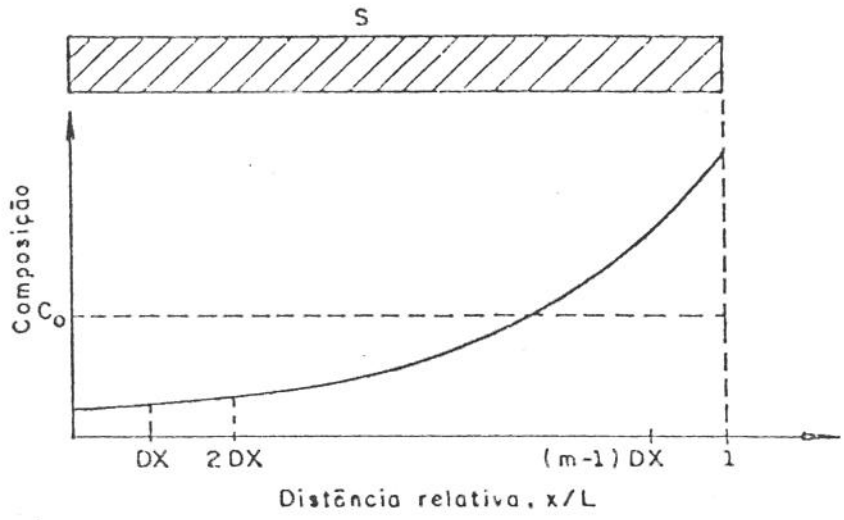

Fig. 3.21: Perfil de redistribuição de soluto após a fusão zonal

Na fig.3.21 tem-se o perfil de redistribuição do soluto no lingote após ser submetido ao processo de fusão zonal.

Da somatória da composição do soluto em todos os pontos ao longo do lingote, que deverá resultar na composição inicial, C_0, segundo a condição de conservação de massa temos a seguinte equação:

$$\int_{x=0}^{x-1} C_S(N,X)DX = C_O \qquad (3.80)$$

Da integração tem-se a equação de distribuição do soluto para X=1 como segue,

$$C(N,1) = C - \sum_{i=0}^{m} C(N,iDX) \qquad (3.81)$$

Um programa computacional baseado neste método modificado, foi desenvolvido em trabalho anterior[30] com a finalidade de calcular os valores da curva de distribuição do soluto na barra por múltiplas passadas da zona líquida.

III.6. SIMPLES(SRZ), DUPLO(DRZ) E TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ): OTIMIZAÇÃO LABORATORIAL APLICADA À SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE CONJUNTOS DE PASSADAS DE ZONA LÍQUIDA

O programa computacional citado no item anterior, e aapresentado na fig. A.4.1 do apêncide 4, calcula os valores do perfil de distribuição do soluto ao longo de uma barra, quando submetida durante o processo de refino, a múltiplas (N) passadas de zona líquida.

Devida à bem conhecida eficiência da solidificação normal na primeira passada (N=1) no processo de purificação por fusão zonal, incluiu-se nesse programa a opção de serem obtidos valores de concentração do soluto, utilizando-se a condição da solidificação normal na 1ª passada, e da 2ª passada em diante, as múltiplas (N) passadas de zona líquida. Como pode ser visto nas curvas da fig.A.4.2 do apêndice 4, geradas por esse programa, deu-se também condições de calcular as concentrações, variando-se o tamanho relativo (Z) da zona líquida.

Na fig.A.4.3 do apêndice 4, os perfis teóricos e experimentais são comparados, cujos valores experimentais foram obtidos pela análise química das concentrações das impurezas ao longo da barra de Sn purificada por 10 passadas de zonas líquidas, num equipamento de cinco fornos. A boa concordância dos perfis teóricos e experimentais relativos a distribuição de Bi (k<1) nessa barra de Sn purificada, evidenciou a adequabilidade do método matemático ao acompanhamento operacional do processo de purificação por fusão zonal. O nível de pureza obtido após 10 passadas de zonas líquidas foi de quatro noves (99,99%).

Sabe-se que durante o processo de refino zonal com múltiplas passadas de zona líquida, as impurezas diretas (k<1) são arrastadas no sentido do deslocamento da zona líquida para o final da barra, enquanto que as impurezas indiretas (k>1), escoam-se em sentido contrário, acumulando-se no início da barra.

Diante disso, e com a intenção de definir a seqüência de procedimentos para elevar a pureza já obtida de 4 noves, para níveis iguais ou superiores a 5 noves, deu-se condições ao referido programa computacional, de calcular concentrações de impurezas para conjuntos de passadas de zona líquida. O primeiro conjunto de N passadas de zona líquida é referido como o SIMPLES REFINO ZONAL(SRZ), o segundo, DUPLO REFINO ZONAL(DRZ), o terceiro TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ), e assim por diante. Os níveis de pureza dos materiais obtidos por essas operações serão referidos similarmente como graus SRZ, DRZ e TRZ, respectivamente.

Como pode ser observado no fluxograma do algorítmo modificado da fig.3.22, a cada finalização de um conjunto de passadas de zona líquida, é possível reiniciar a simulação de um novo conjunto de operações, realimentando o programa com a entrada

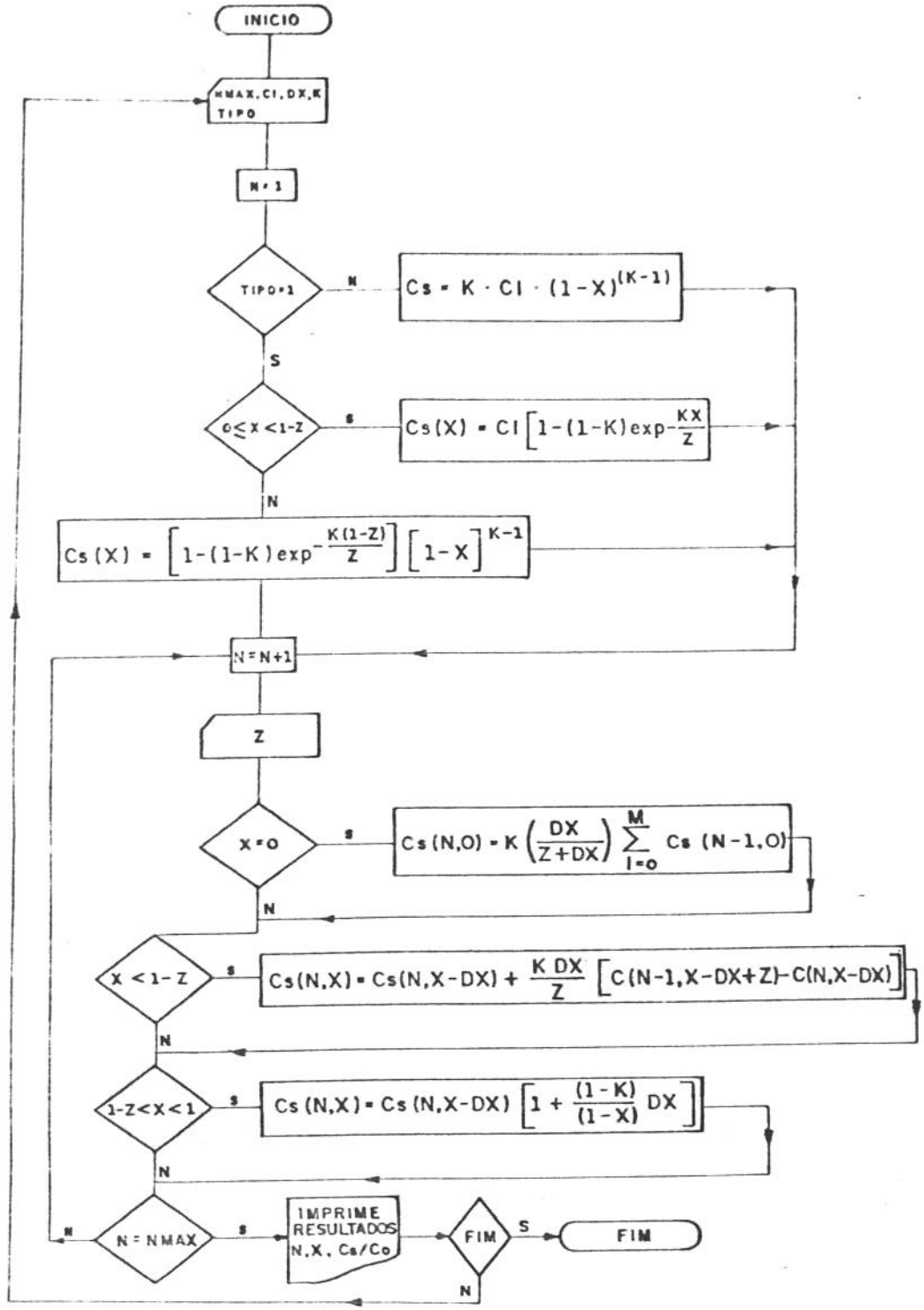

Fig.3.22: Fluxograma do Algorítmo Modificado para Calcular os Valores da Curva de Distribuição do Soluto numa Barra Purificada pelo Simples(SRZ), Duplo (DRZ) e Triplo de Refino Zonal

de novos dados, como uma nova composição inicial, um novo número de passadas, e ou um diferente tamanho de zona líquida.

Ainda acompanhando o algorítmo da fig.3.22 após a simulação do 1º conjunto de passadas de zona líquida, o SIMPLES REFINO ZONAL, os dados das concentrações aqui gerados são impressos em listagem. Por ser um processamento iterativo, esses dados podem ser visualizados na tela do terminal, facilitando a seleção "on-line" do valor da nova composição. Fixou-se como critério, selecionar a composição correspondente a região referente à distância relativa a 50% do comprimento total da barra, podendo esse valor ser localizado na listagem como o parâmetro $C_s(50)$. Com a entrada dessa nova composição a simulação é reiniciada, a fim de gerar novos dados de concentração de impureza referentes ao 2º conjunto de passadas de zona líquida, o DUPLO REFINO ZONAL. Este mesmo procedimento é seguido enquanto persistir o interesse na pesquisa por simulação computacional, da eficiência do processo de fusão zonal, através de novos conjuntos de passadas de zona líquida, como método de refino para elevar a pureza dos materiais.

A comparação dos perfis teóricos obtidos dessa simulação computacional, aos perfis experimentais somente será possível se for implementada na seqüência de operações que compreendem o processo de purificação por fusão zonal, uma otimização laboratorial. As etapas do desenvolvimento experimental do processo de fusão zonal são mostrados na fig.3.23, onde esta otimização está incluída na seqüência de operações. Após a barra ter sido purificada pelo 1º conjunto de passadas de zonas líquidas, o SIMPLES REFINO ZONAL, como otimização laboratorial as extremidades cujas regiões contém as impurezas acumuladas durante esse refino, são descartadas, e a barra restante é novamente preparada para ser

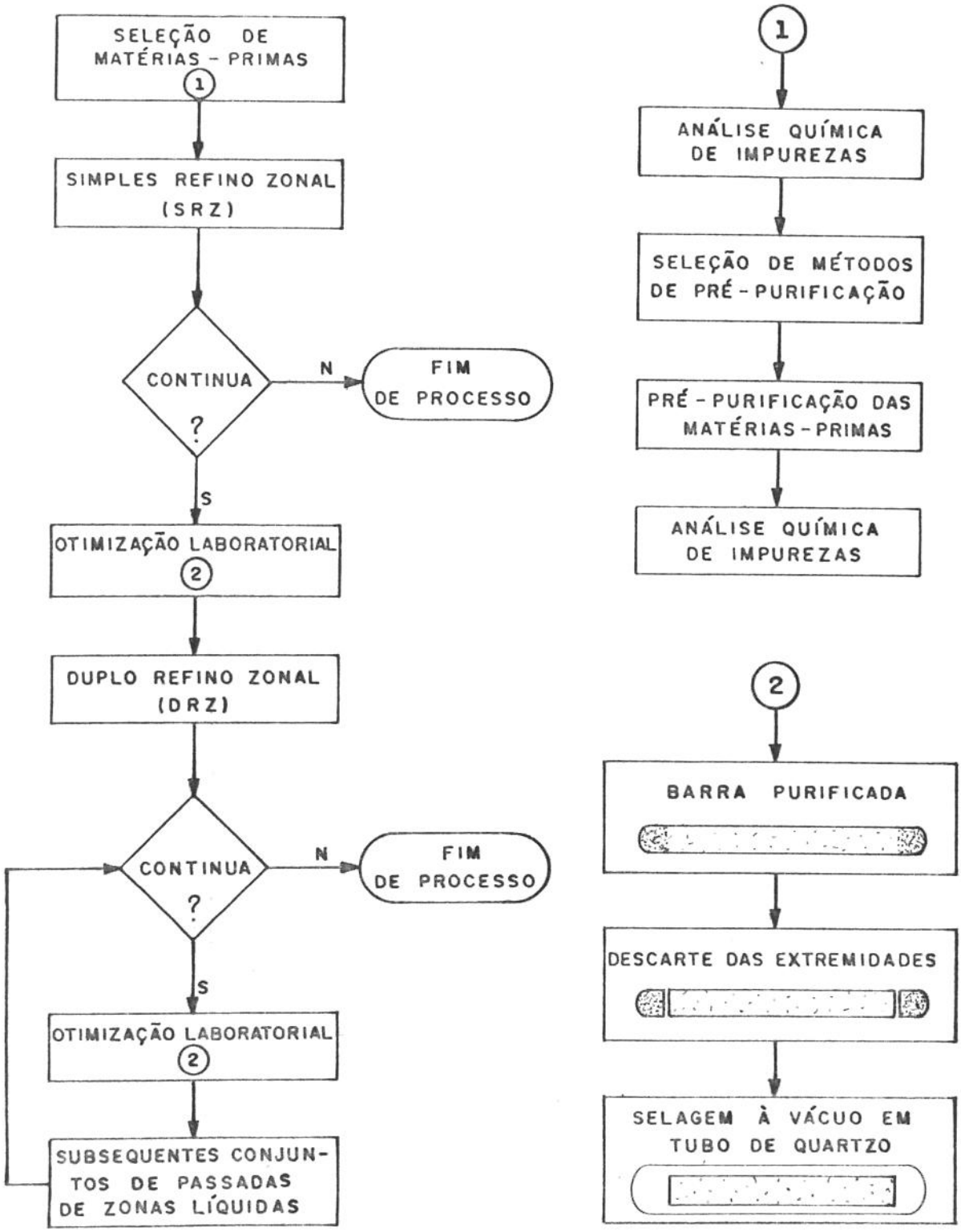

Fig. 3.23. Fluxograma da Seqüência de Operações do Processo de Fusão Zonal, Incluída a Otimização Laboratorial

submetida ao subseqüente conjunto de passadas de zonas líquidas.

A 1ª etapa da seqüência de operações do processo de fusão zonal, a Seleção de Matérias-Primas, é a mais importante na eficácia desse processo de refino. Experiências anteriores[30] mostraram que as impurezas indiretas (k>1) quando presentes acima de certos níveis, retardam o deslocamento de determinadas impurezas diretas (k<1), para o final da barra, impossibilitando assim que os níveis de pureza atinjam níveis superiores a 4 noves (99,99%). Diante disto, torna-se indispensável nesta 1ª etapa a determinação de Métodos de Pre-Purificação, para diminuir estes elevados teores de impurezas, de preferência para níveis tão baixos quanto 10 partes por milhão, antes de submeter esses materiais ao processo de refino por fusão zonal. Nos Capítulos V e VI deste trabalho, referentes à parte experimental, esta etapa é explorada, onde o redimento do processo de fusão zonal é minuciosamente discutido para matérias-primas (ESTANHO, CHUMBO e FERRO) contendo diferentes concentrações de impurezas. São também discutidos os métodos de pré-purificação utilizados.

Os perfis teóricos obtidos da simulação computacional, já com essa otimização laboratorial considerada, são mostrados nas figs.3.24 e 3.25. Convém lembrar que para o reinício do processamento da simulação com um novo conjunto de operações, é utilizado como novo dado de entrada, a composição química referente à região mediana da barra purificada. Isto significa que as altas concentrações das impurezas nas extremidades são desprezadas. A curva 2 da fig.3.24 mostra a vantagem de utilizar no SIMPLES REFINO ZONAL(SRZ), um conjunto de 4 passadas de zona líquida (N=4), descartar as extremidades e continuar com o 2º conjunto (DUPLO REFINO ZONAL - DRZ) com 2 passadas (N=2), ao invés de utilizar um

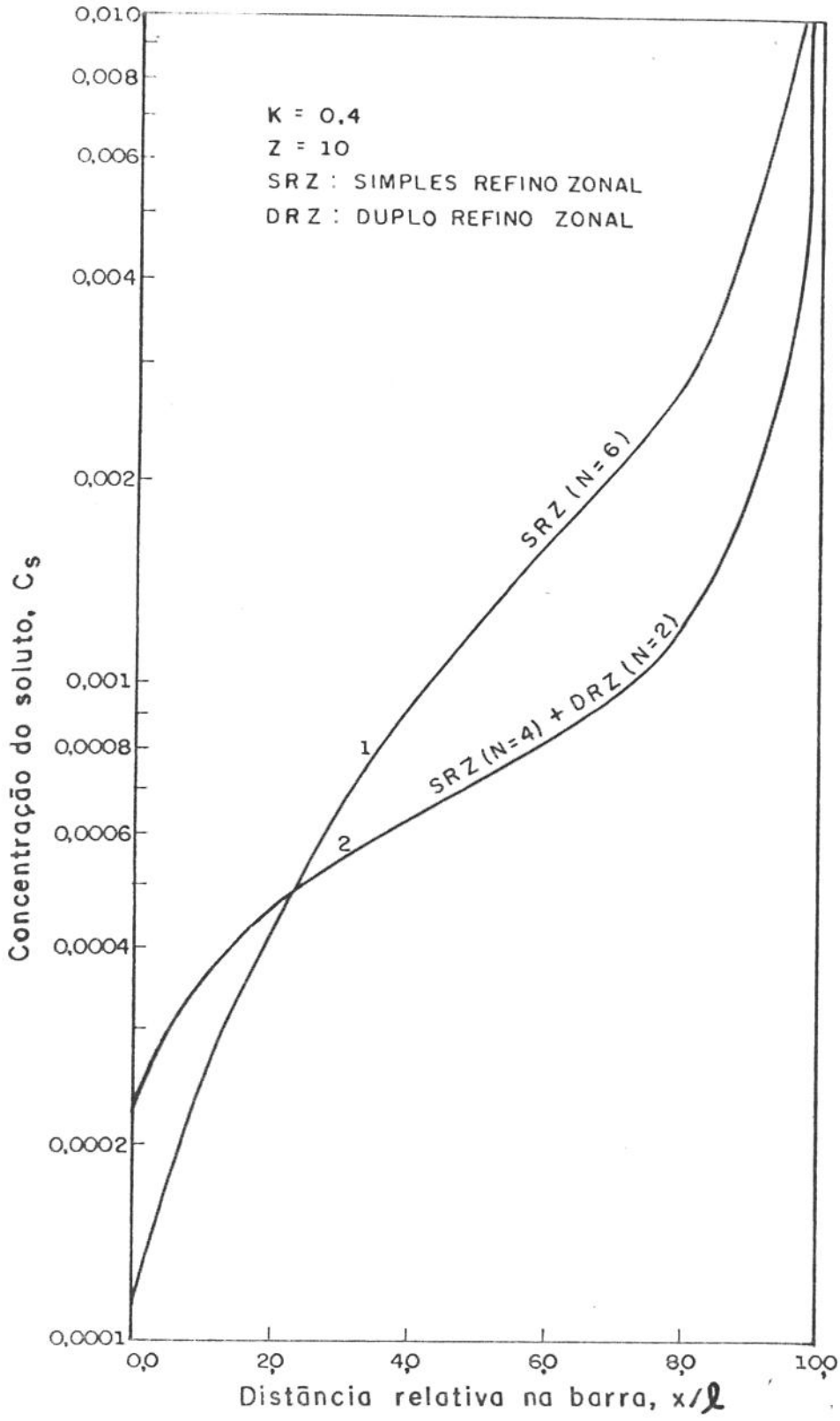

Fig. 3.24: Curvas de distribuição do soluto para k=0,5:
Curva 1-(SRZ - N=6);
Curva 2-(SRZ - N=4)+(DRZ - N=2)

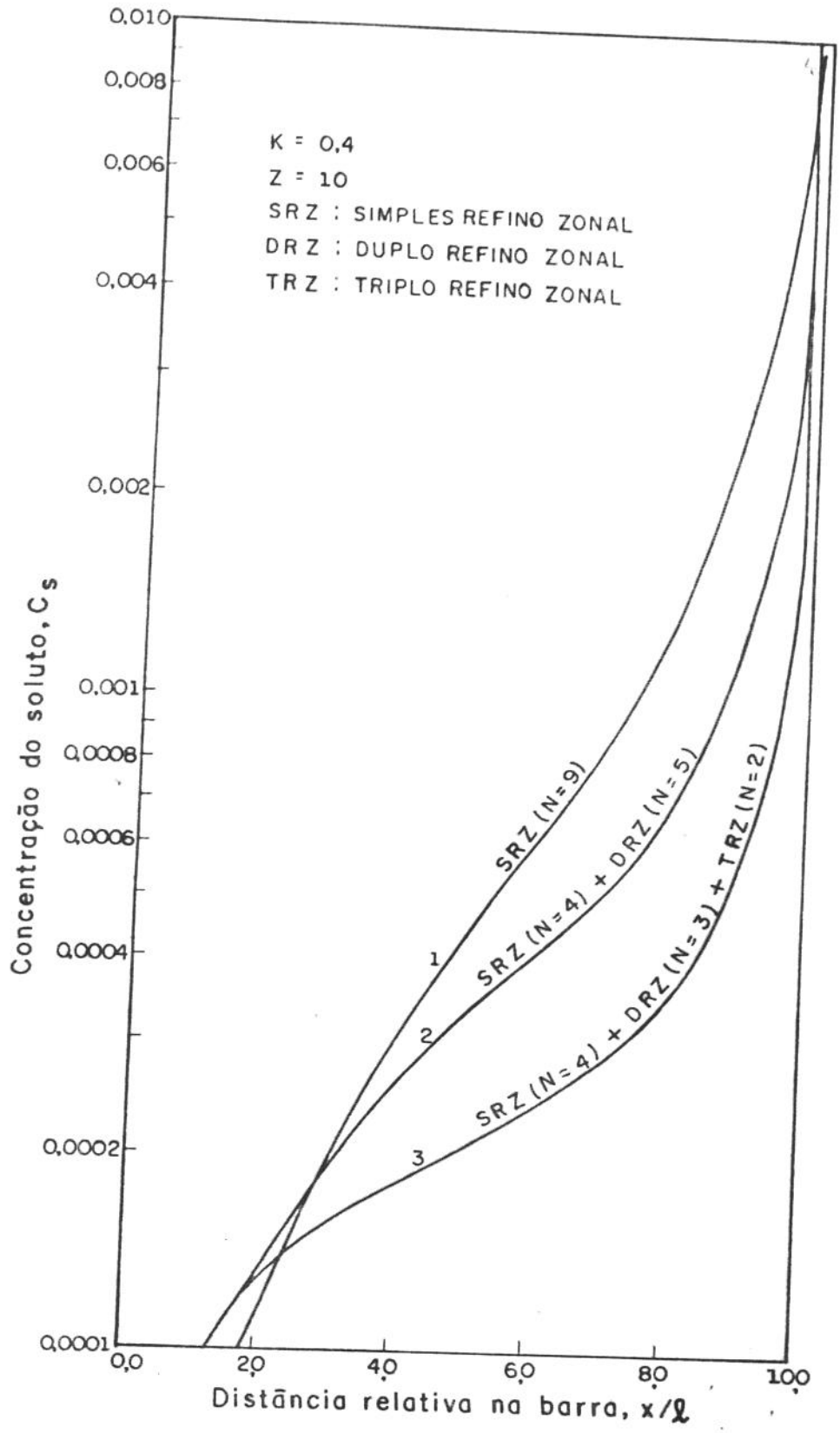

Fig. 3.25: Curvas de distribuição do soluto para k=0,5:
Curva 1-(SRZ - N=9);
Curva 2-(SRZ - N=4)+(DRZ - N=5):
Curva 3-(SRZ - N=4)+(DRZ - N=3)+(TRZ - N=2).

BIBLIOTECA CENTRAL

único conjunto(SRZ) de 6 passadas de zona líquida (N=6), cujo perfil é mostrado na curva 1 da mesma figura. A curva 2 mostra um acentuado ganho no nível de pureza, num comprimento maior da barra quando comparada à barra da curva 1. A mesma tendência é observada na fig.3.25, para os dois conjuntos de operações da curva 2 (SRF com 4 passadas de zona líquida, N=4, descarte das extremidades e DRF com 2 passadas, N=2), quando comparada à curva 1 (SRF com 9 passadas de zona líquida, N=9).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01.KURZ, W. and TRIVEDI, R.,ACTA METTAL MATER, 38, 1, 1-17, 1990.

02.BERTALOZZI, R. e GARCIA, A.; METALURGIA - ABM - 39, 302, 1983.

03.DA SILVA, M.J. e GARCIA, A.; METALURGIA - ABM - 48, 403, 1992.

04.CHALMERS, B.;in PRINCIPLES OF SOLIDIFICATION; John Wiley & Sons., Inc., pp 128-140, 1964.

05.SHAH, H.; in CRISTAL GROWTH, PP 301-355, 1971.

06.FLEMINGS, M.C.,; in SOLIDIFICATION PROCESSING; MacGraw Hill, Inc., pp 225-239, 1974.

07.BRODY, H.D. and FLEMINGS, M.C.; TRANS. MET. SOC. AIME, 236, 615, 1966.

08.CLYNE, T.W. and KURZ, W.; MET. TRANS. A, 12A, 965, 1981.

09.OHNAKA, I.; TETSU-TO-HAGANÉ, 70, 5913, 1984.

10.KOBAYASHI, S.J.; CRYSTAL GROWTH, 88, 87, 1988.

11.GANESAN, S. POIRIER, D.R.J.; CRYSTAL GROWTH, 97, 51, 1989.

12.BURTON, J.A.; PRIM, R.C. and SLICHTER, W.P.J.; Chem. Phys., 21, 1987, 1953.

13.NERNST, W., Z. Physik Cehm. 47, 52, 1904.

14.MACKEY T.M. and KELLY, T.F.; ACTA METALL., 36, 9, PP 2587-2596, 1988.

15.PFANN, W.G.; in ZONE MELTING, 2nd EDITION; Krieger, New York, pp 36-39, 1978.

16.TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.;RUTTER, J.W. and CHALMERS, W.W.; ACTA METALL., 1, 428, 1953.

17.MULLINS, W.W. and SEKERKA, R.F.; Journal of Applied Physics, 35, 2, 444, 1964.

18.SEKERKA, R.F.; Journal of Applied Physics, 36, 1, 264, 1965.

19.CHEVEIGNÉ, S.; GUTHMANN, C.; KUROWSKI, P.: VICENTE, E. and BILONI, H.; J. CRISTAL GROWTH, 92, 616, 1988.

20.TRIVEDI, R. and KURZ, W.; ACTA METALL, 35, 2443, 1987.

21.ESHELMAN, M.A. and TRIVEDI, R.; ACTA METALL., 36, 4, 1165-1174, 1988.

22.TEWARI, S.N. and CHOPRA, M.A.; J. CRISTAL GROWTH, 118, 183-192, 1992.

23.REISS, H.; Trans. Met. Soc. AIME, 200, 1053, 1954.

24.LORD, N.W.; Trans Met. Soc. AIME, 197, 1531, 1953.

25.REISS, H. and HELFAND, E.; J. Appl. Physics, 32, 288, 1961.

26.BRAUN, I. and MARSHALL, S.; Br. J. Appl. Phys, 8, 157, 1957.

27.HELFAND, E. and KORNEGAY, R.L.;J. Appl. Phys., 37, 6, 2484, 1967.

28.BURRIS, L.; STOCKAMN, C.H.; DILLOW, I.G.; J. of Metals, 7, 1017, 1955.

29.CLYNE, T.W. and BARBOSA, L.C.; Anais do IV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, pp 977, 1977.

30.DA SILVA, M.J.; 'Otimização do Processo de Purificação de Materiais por Fusão Zonal', Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, maio, 1991.

31.DA SILVA, M.J.; GARCIA, A., PAGNANO, C.A.G.; Anais do III Seminário de Materiais Elétricos Curitiba-PR - agosto,1992.

IV. METODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE ALTA PUREZA

O sistema tradicional[1] de descrever pureza de um material é baseado na avaliação do conteúdo total dos elementos-impureza, também conhecidos como elementos-traço, e na subtração deste valor de 100%. O resultado é traduzido em termos do "número de noves" - por exemplo, cinco noves, que indicam a pureza de 99,999% e que pode ser indicado como 59 ou 5N.

O termo "alta pureza" pode ter vários significados. Neste trabalho, é definido significar uma pureza de 69 (99,9999%) ou superior, mas nunca menos que 59 (99,999%), terminologia esta bem conhecida no comércio de materiais de alta pureza.

A pureza de um material não pode ser definida, sem antes definir um método de análise. Entretanto, a análise só terá sentido se for levada em conta a aplicação final do material, sempre considerando que, na realidade, a aplicação final é um método de análise.

Por exemplo[2], para materiais de alta pureza usados em aplicações magnéticas a baixa temperatura (4 K),como o Alumínio, o Cobre, etc., a influência direta dos elementos de transição na resistividade residual desses materiais, torna importante conhecer essas impurezas, o que já não acontece com o conteúdo total de impurezas. No caso do Índio usado como dopante no Silício para fabricação de detectores de radiação infravermelha de alto desempenho, as impurezas de níveis energéticos superficiais (shallow-level) afetam o desempenho do detector, ainda que não sejam detectáveis por outros meios analíticos. A indústria nuclear utiliza nos reatores vários materiais, para os quais defini-se uma

"pureza nuclear" no sentido de evitar a presença de impurezas, como o Lítio, o Boro, o Cádmio, cujos elementos são absorvedores de neutrons, sem que tenham necessariamente uma pureza extremamente elevada. Como visto, acontece muito mais freqüentemente a convergência das necessidades, não para os materiais de elevada pureza global, mas para os materiais isentos de certas impurezas particulares.

Para conhecer os teores dessas impurezas, métodos analíticos apropriados permitem determinar a natureza e a concentração de todas as impurezas presentes. No entanto, é possível utilizar critérios físicos como métodos indiretos de controle de pureza, através de uma propriedade física bem escolhida.

IV.1. MÉTODOS ANALÍTICOS: *Critérios Químicos de Pureza*

Muitos são os métodos analíticos[3,4] atualmente utilizados para análise de materiais puros. Alguns dentre eles são reservados a certos casos particulares , pois eles permitem a dosagem de um ou um pequeno grupo de elementos numa mesma amostra. Diferentes métodos são escolhidos, seja pela simplicidade de utilização, ou pela reprodutibilidade na dosagem de algumas impurezas, que devem completar-se e confirmar-se mutuamente, pois, os riscos de erros como os efeitos de matriz, as interferências devidas à presença de outras impurezas, erros devidos às características dos equipamentos, poluições trazidas da superfície das amostras, dos reagentes e dos recipientes, são muito grandes.

A seguir esses métodos[5] são definidos no que se refere às suas características, limites de detecção, condições de análise e custo.

IV.1.1. Espectroscopia de Emissão Óptica

Este método é ainda o mais utilizado atualmente como controlador de pureza pela relativa simplicidade de operação, rapidez de análise e baixo custo. Utilizando-se um detector fotoelétrico é possível fazer uma determinação simultânea de vários elementos metálicos numa mesma amostra, com limites de detecção de 10 a 1000 partes por milhão. O limite superior de detecção depende do tipo de excitação empregado: arco c.d, por volta de 0,1%; faísca de alta voltagem, por volta de 20%; plasma indutivamente acoplado, por volta de 50% (superior para alguns elementos).

No Alumínio e suas ligas, níveis de Berílio entre 0,3 e 100 ppm podem ser determinados pela espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio. Cobre, Ferro, Chumbo, Paládio e Prata também podem ser determinados a níveis de traços no Ouro refinado por esta mesma técnica.

O termo espectroscopia de emissão óptica cobre técnicas que empregam uma variedade de fontes de excitação abrangendo de formas variadas descargas elétricas por faísca e arco, até técnicas de fontes de plasma. Em todos os casos, no entanto, a técnica é caracterizada pela medida das linhas espectrais da emissão atômica, causada pelas transições de energia dos elétrons, como esquematizado na fig. 4.1.a. O plasma é, de fato, o gás argônio ionizado em temperatura próxima a 10.000 K, que é criado e mantido por um campo eletromagnético de alta-freqüência. Uma lâmpada em quartzo envolvido com argônio contém o plasma e fornece o meio pelo qual uma solução da amostra é introduzida no plasma. A energia da luz emitida pelos átomos da amostra excitada passa então, através

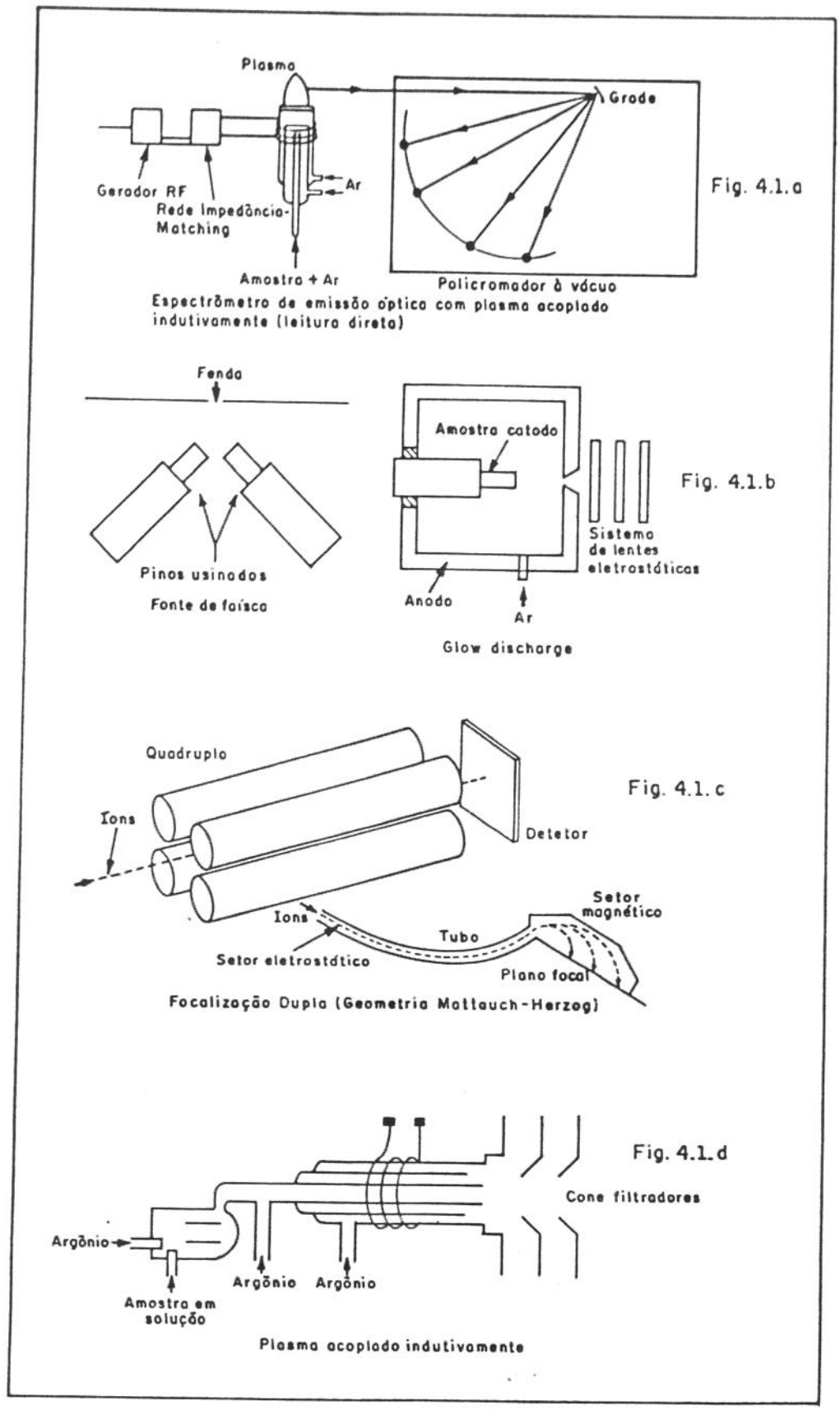

Fig. 4.1.: Métodos de Análise Química de Elementos-Traço em Materiais: (a) Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente; (b) Espectrômetro de massa: com fonte de faíscas e com "glow discharge" (c) Espectrômetro de Massa com Dupla Focalização (Geometria Mattauch-Herzog).

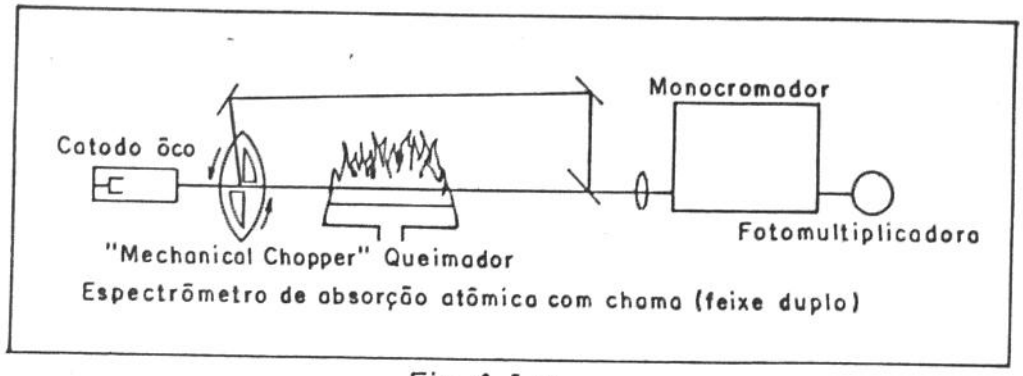

Fig. 4.1.e

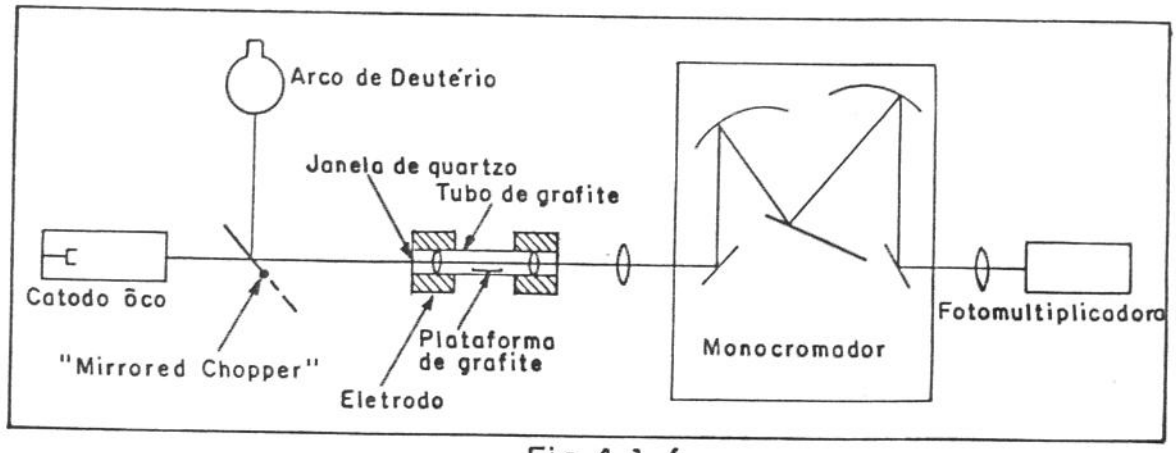

Fig. 4.1.f

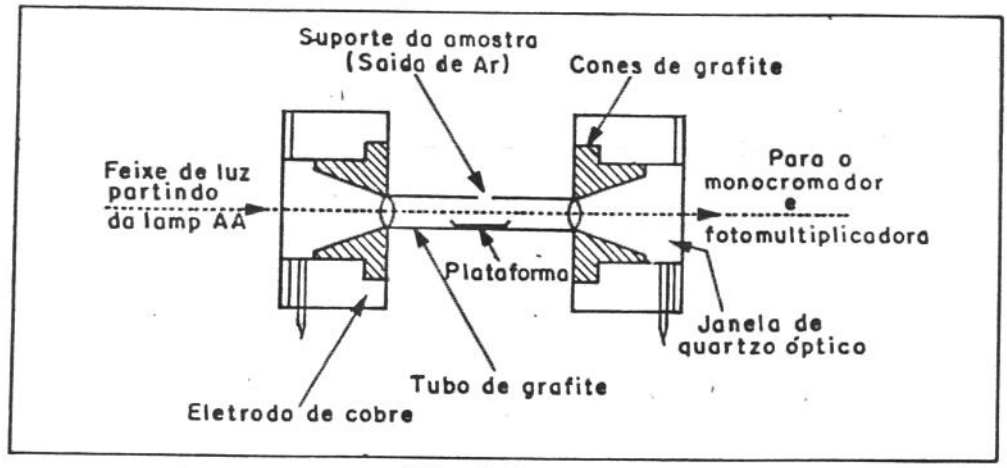

Fig. 4.1.g

Fig. 4.1: Métodos de Análise Química de Elementos-Traço em Materiais: (d) Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplada Indutivamente; (e) Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama; (f) Absorção Atômica com Forno de Grafite; (g) Forno de Grafite (Absorção Atômica).

de uma fenda para o espectrômetro, onde ela é dispersada e medida. O espectrômetro pode ser um monocromador (no qual uma grade móvel ou um sistema de espelhos associados é usado para selecionar cada "linha" desejada ou imagem da fenda para um detector) ou um policromador (no qual o número de linhas dispersadas na grade são monitoradas por detectores em locais fixos).

Uma regulagem bem precisa do equipamento torna possível, em certos casos, quantificar em cinco minutos mais de 30 elementos de uma amostra numa só análise. Mas, para que este método seja aplicado dentro de boas condições, é necessário eliminar dificuldades referentes aos padrões, à escolha das condições de evaporação e de excitação e aos riscos de interferência entre os elementos presentes.

No caso dos padrões, dificilmente tem-se à disposição um número suficiente de materiais puros analisados que possam servir de padrões para cada tipo de material. Quase sempre o analista conta com a sistemática padronização inerente ao equipamento.

As condições de evaporação e de excitação devem ser escolhidas em função da reprodutibilidade e da sensibilidade que elas permitam obter.

Finalmente os riscos de interferência com o material e com certas impurezas são consideráveis. Estas interferências podem ser reduzidas, ou mesmo totalmente suprimidas seja por evaporação seletiva ou prévias separações químicas, melhorando consideravelmente a seletividade das análises e os limites de detecção. As contaminações introduzidas durante estas operações determinam, na maioria dos casos, os limites reais de detecção para essas análises.

IV.1.2. Espectroscopia de Massa

A espectroscopia de massa é mais sensível e também mais onerosa do que a espectroscopia de emissão, e pode facilmente detectar níveis de impurezas tão baixos quanto 0,01 ppm. Contudo, a precisão dos resultados depende da boa qualidade dos padrões, e a falta de precisão desta técnica surge para alguns elementos com níveis iguais a 50 ppm. Mas, em geral este é o melhor método para verificar a pureza até o nível de cinco noves e para obter informações sobre todos os elementos residuais de uma amostra.

Ions são gerados da amostra, e então defletidos (separados) na trajetória que correspondem a relação carga/massa do elemento. A fig. 4.1.b mostra dois tipos diferentes de fontes de ions.

Entre as diferentes técnicas de espectrometria de massa, a que utiliza uma fonte de faíscas entre dois eletrodos preparados com o material a ser analisado, parece ser a mais adequada para análise de materiais de elevada pureza. Uma alta tensão (10 à 80 kV) alimenta um oscilador de alta frequência (1 MHz), que produz uma série de faíscas que se sucedem durante períodos variáveis (de 10 a 200 µs) a uma freqüência igualmente variável de 10 a 1000 Hz. Os íons produzidos são acelerados sob uma tensão da ordem de 20 kV e analisados em função da relação carga/massa (e/m) por um campo elétrico, e depois por um campo magnético segundo o princípio de Mattauch-Herzog (fig.4.1.c). Uma dupla focalização é feita sobre um plano, e é então possível utilizar como detector uma placa fotográfica ou um coletor elétrico associado a um multiplicador de elétrons. A vantagem principal deste método é de possuir uma grande sensibilidade para a análise de todos os elementos, embora não esteja livre de riscos de erros sistemáticos que podem levar a

resultados incertos. Uma das mais sérias preocupações é que as faíscas tendem a desviar-se dos contornos de grão da amostra, onde impurezas residuais frequentemente estão concentradas.

A faísca fornece principalmente íons monocarregados M^+, mas, ela produz também uma porcentagem variável de íons policarregados M^{n+} e uma proporção muito mais fraca de íons poliatômicos ou complexos. Isto pode resultar em interferências, e por outro lado parece difícil banir totalmente os riscos de poluição provenientes do aparelho e da superfície das amostras. Os resultados obtidos para a análise dos elementos leves são diretamente ligados à qualidade do vácuo onde se encontra a fonte, sendo assim necessário dispor de um sistema de vácuo na faixa de 10^{-4} Pa (10^{-6} Torr). Análises de elementos em níveis menores que 1 parte por milhão (ultratraços) em materiais semicondutores como o Telúrio de alta pureza têm sido conduzidas usando este tipo de fonte de ions.

Outras fontes de ions são utlizadas, como o plasma indutivamente acoplado (fig.4.1.d), cuja fonte é a mesma utilizada para a espectroscopia de emissão óptica, o gás argônio ionizado.

Nas técnicas mais recentes, a associação da emissão secundária de íons à espectrometria de emissão oferece novas perspectivas para o controle do teor dos elementos nos materiais de alta pureza.

IV.1.3.Absorção Atômica (AA)

Este método é adequado para concentrações na faixa de 0,1 a 10 ppm, onde somente poucos elementos estejam presentes na amostra.

A maioria dos equipamentos de absorção atômica determina um elemento por vez, embora a solução de uma única amostra possa ser

usada para determinar vários elementos. Esta técnica envolve a aspiração de uma solução pré-concentrada por uma chama de acetileno sustentada no ar, ou por um gás oxidante de óxido nitroso. A luz de uma lâmpada especial (um catodo oco ou uma lâmpada de descarga sem eletrodo) que contém o elemento de interesse, emite seu espectro característico que é direcionado através da chama. Em alguns minutos gotículas da amostra líquida são evaporadas, e uma nuvem de átomos é formada na chama. Os átomos do elemento analisado absorvem um pouco da energia característica da luz vinda da lâmpada, e um sistema de detector e monocromador é usado para medir a diminuição da energia, que é proporcional à concentração do elemento. Um cortador mecânico ("mechanical chopper") consistindo de uma roda de segmentos espelhados, gira em frente a fonte de luz, interrompendo intermitantemente o caminho do feixe. Durante os momentos de interrupção, o feixe da lâmpada é direcionado para um sistema de detector e monocrômetro por um caminho alternativo que evita a chama. O sinal de demodulação é usado para corrigir automaticamente a variabilidade na energia de entrada da lâmpada (fig.4.1.e). Um segundo método usado para atomizar amostras é o de evaporação direta do elemento a altas temperaturas.

As vantagens desses métodos são a sua alta sensibilidade, poucas interferências, a relativa simplicidade de operação e a rapidez de análise. O custo do equipamento é de médio para alto, mas não é necessário um intenso treinamento do analista.

Apesar da técnica convencional de Absorção Atômica com chama apresentar muitas vantagens analíticas, há certas análises de elementos-traço que não podem ser feitas por esse método, recorrendo-se à Absorção Atômica com Forno de Grafite, hoje a mais bem sucedida e empregada técnica para determinação de elementos

residuais. É similar a AA com chama, exceto que a chama é substituida por uma miniatura de forno de grafite (fig.4.1.f). Em vez da aspiração de uma grande quantidade de solução, como procedido na Absorção Atômica com chama, um volume pequeno de solução da amostra dissolvida em ácido, precisamente medida, a qual é então programada através de um ciclo de aquecimento no qual a amostra é secada, queimada e finalmente atomizada.

Como visto na fig.4.1.g, o forno de grafite pode ser contido numa câmara selada com janelas em quartzo óptico, através das quais passa o feixe da lâmpada de absorção atômica. Esta pequena plataforma de grafite contém o recipiente com as gotículas da amostra, as quais são convertidas em sais secos em um fluxo de argônio arrastado na câmara, o qual remove do local umidade e fumaça de ácido. A queima, como o próximo passo, é feita numa temperatura elevada, determinada pela matriz da amostra e pelo elemento a ser analisado. Finalmente, a atomização é feita a alta temperatura (em geral o fluxo do gás é interrompido) para gerar uma nuvem atômica, que deverá conter uma quantidade representativa do elemento a ser analisado.

Semelhante a AA com chama, esta técnica é insensível às interferências (mas não estão completamente livres delas), assim as separações químicas são raramente solicitadas. Mas esta técnica complementada com o forno de grafite mostra um nível extremamente alto em sensibilidade, quando comparada com a chama como complemento.

A geração de átomos por meio de um atomizador de forno de grafite, aquecido eletricamente, tem ganho atualmente a reputação no campo da química analítica como uma técnica de rotina para a determinação de níveis muito baixos de elementos-traço numa

variedade de tipos de amostras. A Absorção Atômica com Forno de Grafite torna-se importante quando os níveis de impurezas atingem a faixas de frações de ppm, sendo assim muito baixos para serem medidos pela convencional técnica de Absorção Atômica com chama. Com estas duas técnicas de geração de átomos, mais o método de geração de vapor para alguns elementos seletivos, a Absorção Atômica, apesar do elevado custo, permanece ainda um dos mais versáteis métodos analíticos para o controle de pureza nos materiais.

Outros tipos de métodos analíticos existem, mas de aplicação mais específica como a análise por ativação de neutrons, utilizada para analisar elementos metálicos em níveis de algumas partes por bilhão (ppb), e particularmente o oxigênio em partes por milhão. É uma técnica mais sensível que a espectrometria de massa, mas é incapaz de detectar muitos elementos pela sua inerente característica radioativa. É um método caro, mas para certos elementos difíceis de serem identificados, é extremamente sensível e preciso. Por fusão a vácuo, é possível determinar o hidrogênio e o nitrogênio na faixa de partes por milhão e por conductometria, determinar o carbono também em partes por milhão (ppm).

IV.2. MÉTODOS INDIRETOS: *Critérios Físicos de Pureza*

A estimação da pureza por um método físico, apresenta certas vantagens em relação à análise química, como a facilidade de ser colocado em execução e a rapidez operacional, porém jamais poderá substituir o método analítico. Assim, um processo de purificação pode ser controlado por uma medida física efetuada sobre o produto final, mas, a sua otimização terá necessariamente que ser

acompanhada através da análise química que é a única que pode indicar a natureza das impurezas presentes, e então permitir a escolha de técnicas mais apropriadas para a sua eliminação. Esta é uma das três características comuns aos critérios físicos de pureza.

A segunda característica é que uma medida física só poderá conduzir ao valor do teor global em impurezas se a natureza dos elementos estranhos presentes for conhecida. Tendo cada uma das impurezas um coeficiente diferente de influência sobre a propriedade estudada, só será permitido construir uma curva de calibração, relacionando o valor da propriedade ao teor global das impurezas se a proporção dos diferentes elementos estranhos for semelhante em todas as amostras. Em geral, é necessário ter uma curva de calibração para cada tipo de material.

Como terceira característica tem-se que a influência das impurezas sobre uma propriedade depende da sua localização na rede cristalina. Assim, por exemplo, a resistividade elétrica é sensível principalmente às impurezas no estado sólido e para obter-se um valor característico do teor global em impurezas, um tratamento térmico deverá ser bem determinado, o qual permitirá colocar em solução as impurezas pouco solúveis.

IV.2.1. Microdureza

Devida à sua facilidade de execução e em certos casos à sua sensibilidade, a dureza é a propriedade mecânica mais utilizada para estimar a pureza de um material.

Como as outras propriedades mecânicas, a dureza é sobretudo influenciada pela presença das impurezas as quais levam, dependendo dos seus teores, a uma distorção considerável na rede cristalina.

No caso de alguns materiais puros como o Sn e Pb, a dureza sob carga reduzida tem mostrado ser sensível a mínimas quantidades de impurezas presentes na matriz, revelando assim constituir um excelente critério físico de pureza.

Para o Sn com nível de pureza menor ou igual a 49, trabalhos experimentais[6] demonstraram que tratamentos térmicos de homogeneização bem determinados, devem preceder as medidas de dureza nas amostras. No entanto, para amostras de Sn e Pb com níveis de pureza iguais ou maiores que 59 (ver capítulos V e VI), medidas de dureza realizadas antes e depois do tratamento de homogeneização, revelaram que esta etapa de preparação pode ser abolida, desde que todo cuidado seja tomado para que as amostras não sofram o fenômeno da maclação ocasionado por tensões acidentais, que levam à distorção da rede e conseqüente elevação da dureza.

No caso do Ferro Puro, experiências realizadas neste trabalho de tese mostraram que a microdureza não fornece um critério satisfatório de controle de pureza, possivelmente devido à dificuldade de obter amostras com granulação fina e também à solubilidade limitada dos elementos metálicos.

IV.2.2. Resistividade Elétrica

Medidas de resistividade elétrica constituem um interessante método de controle de pureza devido a sua rapidez de análise, e por

fornecerem valores referentes à quantidade total de impurezas presentes.

Segundo a lei de MATTHIESEN, a resistividade elétrica de um material puro[7] é a somatória de dois termos: $\rho = \rho_r + \rho_T$; ρ_r é a resistividade residual, independente da temperatura, e ela é característica do teor em impurezas e em defeitos físicos. ρ_T é o componente térmico, característica da influência da temperatura, e é devido à difusão dos elétrons conduzidos pelas ondas de agitação térmica da rêde. A baixas temperaturas, ρ_r torna-se relevante, onde a resistividade elétrica será bastante sensível às imperfeições do tipo químico como as impurezas, e do tipo físico como os defeitos cristalinos. Para uma amostra contendo poucos defeitos cristalinos, a resistividade elétrica a baixas temperaturas será um adequado controle de pureza, onde cada uma das impurezas vai contribuir para o valor da resistividade, proporcionalmente à sua concentração.

Medidas de resistividade elétrica como controle de pureza devem ser feitas em amostras muito bem recozidas, de maneira que a rede cristalina seja a mais perfeita possível. Para evitar a introdução do fator de forma na determinação da resistividade, é conveniente medir a relação entre as resistividades, onde uma das medidas é feita na temperatura a mais baixa possível, para que ρ_T, o componente térmico, seja desprezível, ou pelo menos, que não seja dominante. A segunda medida, usada como padrão, deve ser feita a uma temperatura suficientemente alta, de maneira que esse componente térmico seja bem grande, quando comparado ao primeiro termo, ρ_r , a resistividade residual: nessa temperatura, a resistividade será totalmente independente da pureza da amostra.

As medidas de resistividade exigem equipamentos bastante sensíveis, devido aos valores baixos no caso dos materiais puros, e são dois os métodos utilizados:

- MEDIDAS DIRETAS onde é determinada a queda de potencial numa amostra submetida a uma corrente conhecida e,

- MEDIDAS INDIRETAS que consistem em aplicar correntes induzidas numa amostra através de um campo magnético variável.

No primeiro caso, geralmente é amplificada a diferença de potencial que aparece entre dois pontos da amostra no amplificador de corrente contínua, e a medida é efetuada através de um milivoltímetro galvanométrico ou digital.

Os métodos indiretos (por indução)apresentam vantagens em relação às medidas diretas: eles não necessitam de contatos materiais sobre os corpos de prova e permitem trabalhar com amostras maciças. Por outro lado, no caso de materiais anisotrópicos, os resultados podem ser incertos.

O domínio da aplicação de medidas de resistividade elétrica utilizadas como critério de pureza cobre a maior parte dos metais, mas o emprego deste método em certos casos limitados, torna-se delicado pela existência de fenômenos que podem perturbar a medida. O aparecimento da supercondutividade abaixo da temperatura crítica, leva ao desaparecimento total da resistividade do metal. As medidas destes metais são limitadas a faixas de temperatura superiores à temperatura crítica. No caso de amostras puras de certos metais, como por exemplo o Estanho e o Índio, a resistividade ideal pode não ser desprezível em relação à resistividade residual, o que leva a uma grande incerteza sobre esta última. Uma solução consiste em

efetuar as medidas sob um campo magnético suficiente para suprimir a supercondutividade, e é quando o equipamento e a interpretação dos resultados podem tornar-se sensivelmente complicados. Um outro fenômeno que pode perturbar a determinação da resistividade residual, é a existência de um mínimo de resistividade em certos metais possuidores de impurezas magnéticas, cujas dificuldades também podem ser encontradas no caso dos metais ferromagnéticos.

Concluindo, as medidas de resistividade elétrica a baixas temperaturas são úteis como métodos de controle de pureza e de fácil aplicação no caso de estudos comparativos. Porém no caso de dar valores absolutos aos resultados obtidos, certa precaução é requerida mesmo que sejam esses, valores aproximados.

IV.2.3. Aspectos Macro e Micrográficos da Interface Sólido Líquido Plana

As condições bem determinadas do gradiente de temperatura (G) e da velocidade de deslocamento (R) de uma pequena região líquida ao longo de um sólido durante os processos de fusão zonal, vão dar origem à interface sólido-líquido de forma plana[8]. É ela responsável pelos fenômenos da purificação e pela distribuição homogênea e uniforme das impurezas nos materiais eletrônicos.

É bem sabido que o acúmulo de soluto à frente da interface sólido-líquido, uma vez estável, pode provocar não somente a sua instabilidade, mas levar à sua degeneração através da formação, primeiramente de estruturas celulares, e depois, da evolução para estruturas dendríticas. Os critérios que definem a estabilidade da interface, como o do Super-Resfriamento Constitucional e o de Mullins-Sekerka, são detalhadamente abordados no item III.2 do capítulo III deste trabalho.

É possível registrar por Microscopias Óptica e Eletrônica de Varredura, o aspecto da interface sólido-líquido através de macro e micrografias que retratam com detalhes a sua estrutura ao longo do sólido purificado.

Para o Pb e o Sn, esta técnica mostrou ser um método eficiente, rápido e barato, como controle indireto de pureza. Mesmo leves indícios de instabilidade da interface plana, foram possíveis de ser detectados através dessas técnicas micrográficas.

Precauções devem ser tomadas no manuseio do sólido purificado, no sentido de evitar, principalmente no Sn e Pb puros, a formação de maclas e a sua recristalização, lembrando sempre que quanto maior for o nível de pureza do material, menor será a sua temperatura de recristalização.

IV.3. DESENVOLVIMENTO DE UMA TÉCNICA DE AVALIAÇÃO DE PUREZA DE MATERIAIS FERROSOS ATRAVÉS DE SUAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Elementos-Traço[9], ambos os tipos substitucional e intersticial, podem afetar profundamente o comportamento magnético dos materiais, introduzindo tensões internas que interferem no movimento das paredes de contorno dos domínios magnéticos, pela influência no balanço externo dos spins dos elétrons na rede, ou pela segregação nas regiões de contorno de grão, aí instalando-se e impedindo o crescimento normal dos cristais. As propriedades magnéticas de algumas ligas à base de Ferro, Níquel e de Cobalto são bastante sensíveis aos níveis residuais[9] de Enxofre, Carbono, Titânio, Alumínio e Zircônio. O efeito das impurezas intersticiais como o C, N e S sobre a permeabilidade magnética inicial do ferro é

particularmente espetacular. A remoção dessas impurezas e mais do oxigênio, confere ao ferro saturação e permeabilidade magnéticas mais elevadas. A eliminação dessas impurezas no ferro, também favorece o crescimento de grão e contribui para perdas histeréticas menores.

IV.3.1. Propriedades Magnéticas: *Ciclo de Histerese*

As propriedades magnéticas das ligas magneticamente macias, como as Fe-Si, usadas em transformadores, equipamentos de potência rotativa e relês, são derivadas das propriedades presentes no ferro isento desses elementos-traço conhecidos como impurezas.

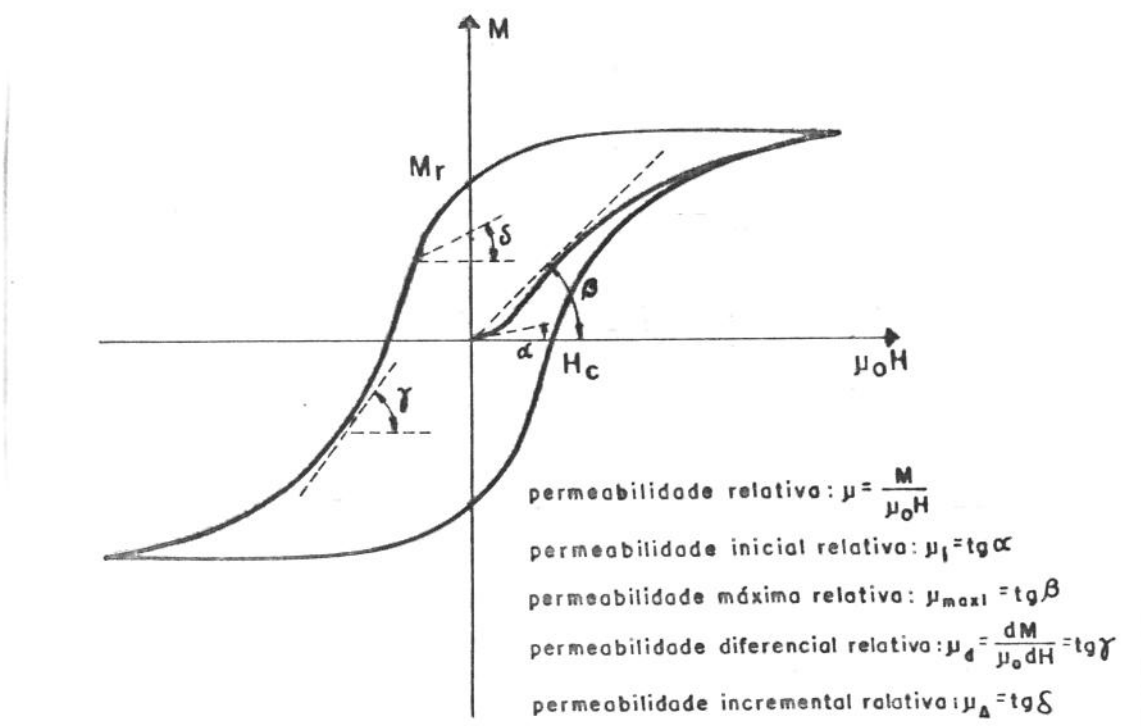

Fig. 4.2.: Ciclo de Histerese: Principais Propriedades Magnéticas

Essas propriedades magnéticas, assim como o ciclo de magnetização podem ser definidas sobre a curva de histerese, como a mostrada na fig.4.2, que comporta os seguintes pontos particulares do ciclo:campo coercitivo, H_C, indução remanescente, B_R e diferentes permeabilidades magnéticas.

A permeabilidade inicial, μ_i é a inclinação da curva de primeira imantação na origem, e a μ_{max} é a permeabilidade máxima. Em todos os pontos do ciclo é possível definir a permeabilidade relativa, μ, que é a relação entre a ordenada e a abcissa, e a permeabilidade diferencial, μ_d, que é a inclinação da curva. A permeabilidade incremental, μ_Δ , é a inclinação do ciclo secundário obtido quando uma perturbação periódica de fraca amplitude $\pm \Delta H$, é superposta ao campo estático: esta permeabilidade é diferente da permeabilidade diferencial no mesmo ponto, por motivo dela sofrer influência somente dos fenômenos reversíveis de imantação.

Vamos agora descrever as condições de um material magnético submetido a campos fracos, onde as paredes de domínio representam um papel bastante importante.

Primeiramente considere um monocristal[10], visto que isto evita as dificuldades devidas às variações nas orientações cristalinas. No estado desmagnetizado a amostra é subdividida em domínios - cada domínio magnetizado ao longo de uma das direções de fácil magnetização, e os vários domínios separados por paredes de domínio. A energia externa de desmagnetização e a energia da parede de domínio, assim como as contribuições das energias magneto-cristalinas e magnetoestrictivas, são minimizadas pela existência das paredes de domínio, conhecidas como paredes de Bloch, até que os polos livres externos tenham desaparecido completamente.

A fig. 4.3 mostra o esquema do processo de magnetização, ao qual esta amostra desmagnetizada é submetida.

Na aplicação do campo magnético, inicialmente as paredes de domínio tendem a mover-se reversivelmente, de maneira que os domínios que são magnetizados com uma componente na direção do campo, cresçam às custas dos domínios magnetizados em direções opostas. O aumento da magnetização com campo nesta região é reversível, e $\mu_i = (dM/dH)_{H=0}$ que pode ser medido, e então chamado permeabilidade inicial. Continuando a aplicar um aumento no campo, as paredes de domínio começam a se mover de suas posições originais, irreversivelmente para novas posições. Geralmente neste estado, o aumento na magnetização com campo, é mais severo do que no primeiro ($dM/dH = \mu_{max}$). A mudança na magnetização nesta região

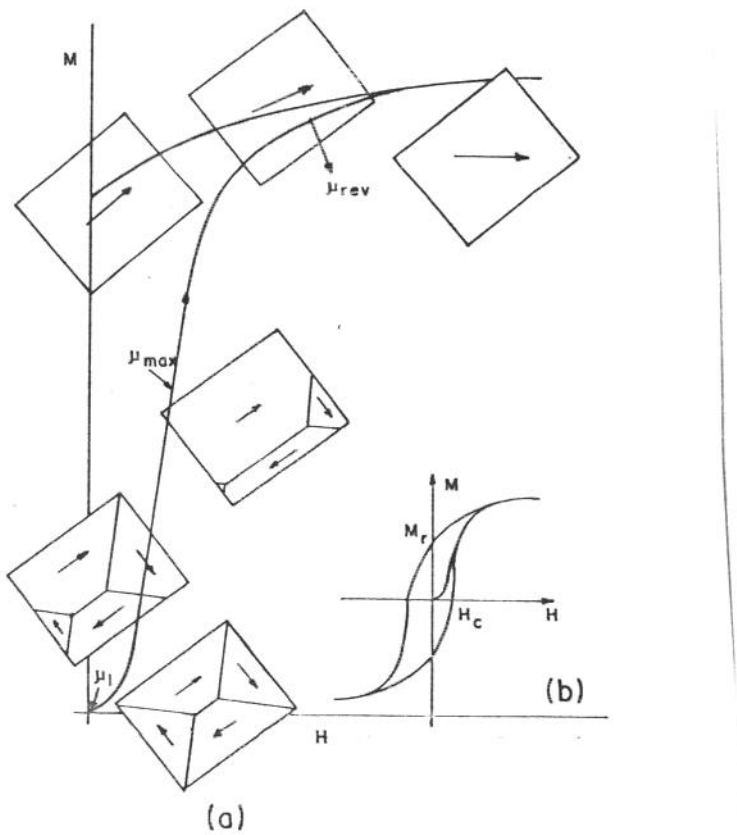

Fig. 4.3. (a) Curva de Primeira Imantação: Esquema do processo de magnetização e correspondentes variações na configuração dos domínios; (b) Curva de histerese

é irreversível, e o campo médio desta região irreversível é chamado de campo crítico, que é similar em magnitude à força coercitiva. Finalmente, as paredes de domínio movimentam-se intensamente na amostra sendo esta magnetizada na direção de fácil magnetização, próxima à direção do campo aplicado. Um aumento no campo resulta somente na rotação da direção da magnetização, até que finalmente coincida com a direção do campo. Esta variação final da rotação é reversível ($dM/dH = \mu_{rev}$) e o estado final é o estado magnético saturado. Se após ter obtido a curva de primeira imantação, diminuir-se o campo magnético, será obtida a curva da fig.4.3.b. Quando a imantação decresce após encontrar a saturação, é estabelecida uma nova estrutura nos domínios magnéticos do material. Esta nova configuração vai depender, dentre outros fatores estruturais, da densidade dos defeitos, incluindo impurezas, precipitados, de sua distribuição na rede cristalina e da maneira que eles relacionam-se entre eles mesmos, com as discordâncias e com as paredes de domínio. A magnetização deixada na amostra quando um campo magnético aplicado é removido após a saturação completa, é chamada magnetização residual ou remanescente, M_R. O campo magnético solicitado, após a saturação completa para anular esta magnetização ($M_R \rightarrow 0$) é chamado campo coercitivo, H_C.

Para uma dada freqüência, os parâmetros de magnetização remanescente, campo coercitivo e perdas por histerese magnética são características de um material ferromagnético.

O valor da indução magnética, B, do material é ligado à intensidade do campo magnético, H pela relação:

$$B = \mu_0 H + M \qquad (4.1)$$

onde μ_o é a permeabilidade do vácuo e M é a imantação ou magnetização do material.

As perdas de energia por histerese magnética, W, para fracas intensidades de H, obedecem a seguinte relação:

$$W = \frac{4}{3}(\chi - a)H^2 \qquad (4.2)$$

onde **a** é obtido por extrapolação de valores nulos do campo magnético, e representa a susceptibilidade inicial do material; χ é a susceptibilidade do material.

As condições a serem aplicadas se a amostra não é monocristalina, são em princípio similares. Todavia, os eixos de fácil magnetização serão orientados em direções ao acaso, o que levará a curva de histerese a um perfil mais sinuoso e menos angular. Como já descrito, as condições para obter uma curva de magnetização são bastante dependentes das propriedades estruturais dos materiais e podem ser usadas para obter informações sobre cristalinidade, nível de pureza, tensões internas, inclusões, etc. nos materiais magnéticos.

Entre as grandezas que caracterizam as propriedades dos materiais ferromagnéticos como o Fe, Ni, Co e Terras Raras, algumas são bastante sensíveis à influência da pureza. Elas são ligadas à estrutura dos domínios magnéticos e dependem estreitamente da mobilidade das paredes de domínio. Do ponto de vista da estrutura magnética, uma diminuição do teor de certas impurezas se traduz por um aumento do tamanho dos domínios ferromagnéticos, por uma maior perfeição de suas paredes, e um acréscimo na mobilidade já existente por ocasião da aplicação de um campo magnético. Esses efeitos determinam, em escala macroscópica, um amaciamento

magnético do material: diminuição do campo coercitivo e das perdas histeréticas, e aumento das permeabilidades inicial e máxima.

IV.3.2. Condições Experimentais das Medidas das Propriedades Magnéticas

IV.3.2.1. Bobina de Medida

Uma barra de Fe-C, em forma de U, é colocada no interior de uma armação rígida em epoxy, depois bobinada manualmente com um enrolamento secundário, e um primário com fios de cobre de diâmetros respectivos de 0,2 mm e 0,5 mm. As resistências desses enrolamentos são da ordem de 3 Ω (secundário) e 1,5 Ω (primário).

Em conseqüência, o conjunto é análogo a um pequeno transformador, cuja barra de Fe-C constitue o núcleo, como mostrado na fig.4.4.c.

Com a finalidade de medir a intensidade de imantação, I, na amostra, uma segunda armação de epoxy, vazia, é bobinada com um enrolamento secundário e de um enrolamento primário, rigorosamente idênticos àqueles da primeira barra. Os enrolamentos primários das duas barras são ligados em série; os enrolamentos secundários, ao contrário, são ligados em paralelo.

A variação total do fluxo, $\Delta\Phi$, nas duas barras, criada pela passagem da corrente, é a soma algébrica dos fluxos de cada uma das barras. O fluxo total, Φ, é então proporcional à imantação, I, da amostra ferromagnética:

$$\Phi = N_2 S I \qquad (4.3)$$

onde N_2 é o número de espiras do enrolamento secundário

S corresponde a seção média dos braços da barra metálica

I é a intensidade da imantação do material

IV.3.2.2. Execução das Medidas Magnéticas

Cada medida magnética é primeiramente precedida por uma desimantação da amostra, realizada com a ajuda de um campo magnético alternativo (f=30Hz), que decresce lentamente de um valor máximo (≅ 20 vezes o campo magnético da amostra) até atingir um valor nulo. A duração da desimantação é de 20 segundos.

Depois a amostra é então submetida a um campo alternativo comandado por um sintetizador de freqüências. A f.e.m captada na bobina secundária é aplicada a um amplificador galvanométrico de baixo ruído e fraco desvio térmico. O sinal de saída é quantificado, e depois tratado numericamente para fornecer ao traçador de gráficos as curvas de primeira imantação, da susceptibilidade e o ciclo de histerese. A quantidade de pontos adquiridos é de 2.000, e a duração de uma aquisição é por volta de 2 minutos.

O valor da tensão **e**, nos terminais da bobina secundária é relacionada à intensidade da imantação do material, segundo a lei de Faraday, pela relação:

$$|e| = \frac{d\Phi}{dt} = N_2 S \frac{dI}{dt} \qquad (4.4)$$

No momento que esta medida está sendo executada, esta tensão após amplificação, assim como uma tensão **V** proporcional à corrente da bobina primária, são enviados para um conversor analógico digital de um microcomputador. Um programa permite calcular a

intesidade de imantação, por integração da eq. 4.4 e a intensidade do campo magnético, H.

O valor da susceptibilidade, χ, do material ferromagnético é calculado por derivada numérica, em relação ao campo magnético H, da curva I=f(H), estabelecido para um meio-período de campo. O microcomputador comanda, por outro lado, um traçador de gráficos, o que permite ter uma representação gráfica das curvas de primeira imantação I=f(H), da susceptibilidade χ=f(H), e dos ciclos de histerese.

O esquema do dispositivo de medida é apresentado na fig.4.4.

Como mostrado na fig.4.4.b o dispositivo de medida, comandado por um microcomputador, tem três funções:

- a geração do ciclo de imantação e de desimantação, garantida por uma bobina de imantação ligada a uma fonte de alimentação de 40 V e 8 A;
- a medida do campo magnético por intermédio de uma bobina de campo e de um fluxômetro;
- a medida da indução magnética por intermédio de uma bobina de indução e de um fluxômetro.

A preparação e a geometria das amostras, etapa que precede a execução das medidas magnéticas, são bastante importantes na interpretação dos resultados. Para correlacionar o mais estreitamente possível o resultado das medidas magnéticas às condições estruturais do carbono, é necessário reduzir a níveis os mais baixos possíveis, a presença de qualquer outro elemento químico no ferro, e por outro lado, controlar e reproduzir um estado estrutural, como tamanho de grão e densidade de discordâncias, o mais idêntico possível de uma amostra para outra,

considerando a sua influência significativa nas propriedades dos materiais ferromagnéticos.

Neste trabalho de tese esse método de caracterização de parâmetros magnéticos, através da curva de histerese foi primeiramente aplicado em ligas de Fe-C, elaboradas à partir de Ferro Puro, com o objetivo de verificar a correlação das medidas magnéticas como o campo coercitivo (H_C) e perdas magnéticas (W), com o tipo e a distribuição dos seus carbonetos. Em seguida, essa técnica foi aplicada como método indireto de controle de pureza em amostras de Ferro refinado por diferentes processos de purificação, laminadas, cortadas em lâminas de igual geometria e tratadas termicamente, o qual serviu como matéria-prima para a elaboração das ligas Fe Puro-C.

Um campo coercitivo de 150 A/m medido em amostras de Fe eletrolítico tratado termicamente na região da fase α sob atmosfera de hidrogênio, diminui para 90 A/m em amostras de Fe eletrolítico purificado pelo processo de fusão zonal. Essa redução de 60% nos valores de H_C sugerem que tais medidas magnéticas podem servir para efetuar, qualitativamente, uma classificação de amostras de diferentes níveis de pureza, no entanto, duas ressalvas devem ser feitas para tal utilização:

- as características magnéticas dependem não somente da pureza, mas também da perfeição cristalina, e mesmo das características geométricas das amostras. De fato, as imperfeições físicas perturbam o movimento das paredes de domínio, e o tamanho desses domínios podem ser limitados pela presença de contornos de grãos e de superfícies externas. Isto resulta que a comparação dos

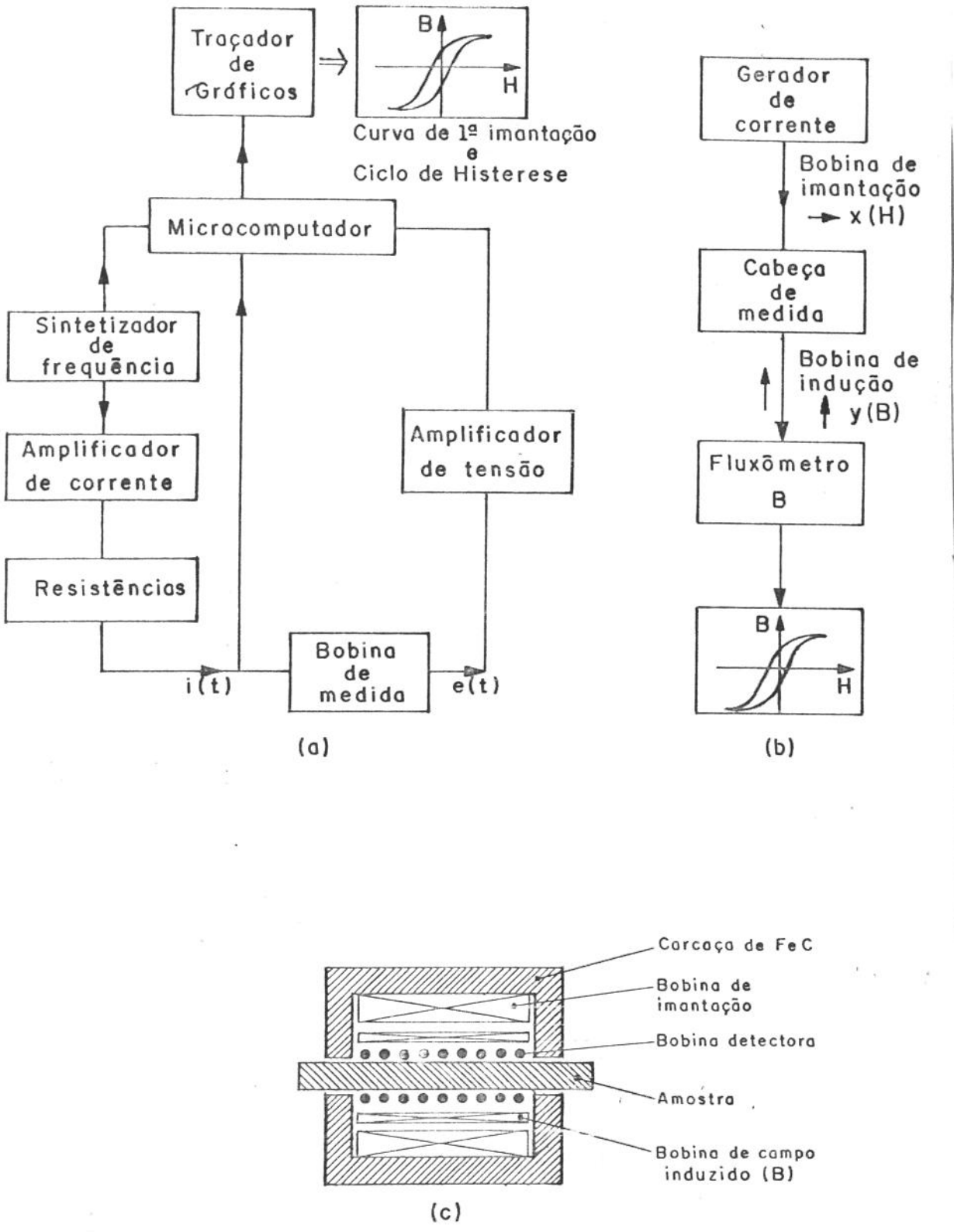

Fig. 4.4: Esquema do Dispositivo de Medidas de Parâmetros Magnéticos em Materiais Ferrosos.

valores numéricos só terá sentido se for perfeitamente definida a geometria da amostra, seu tamanho de grão e seu estado estrutural;

• no que se refere à natureza e ao teor das impurezas, medidas magnéticas mostraram que é possível elevar o campo coercitivo de até 70% em amostras de Ferro, através de altas reduções de Carbono e reduções moderadas de grupos de impurezas como o C, Ni, Cu e Pb, Ag, sem no entanto ser preciso elevar a pureza global. Isto indica que as propriedades magnéticas podem constituir um critério físico de pureza visando uma aplicação afim, mas não um critério que permita estimar o teor total das impurezas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01.Metals Handbook, Tenth Edition, Vol.2, Properties and Selection: Non Ferrous Alloys and Special - Purpose Materials, ASM International, USA, pp, 711-712, 1990.

02.Semiconductors and Semimetals, Vol. 18, Edited by R.K.Willardson and Albert C.Beer,Academic Press,Inc.,Columbus,Ohio, pp 21-24,1981.

03.PINTA, M., Modern Method for Trace Element Analysis, Ann. Arbor Science Publ. Inc., 1978.

04.BRAUN,T.;ZSINDELY,S.,Trends in Analytical Chemistry,9, 144,1990.

05.DULSKI, T.R.; Advanced Materials & Process, 2, 20-29, 1992.

06.DA SILVA,M.J.; GARCIA,A.,Metalurgia ABM,48,403, Mar, 1992.

07.CHAUDRON, G., Monographie sur les Métaux de Haute Pureté, Masson Cie Editeurs Paris, 1977.

08.FISHER, D.J.; KURZ, W., J.of Crystal Growth, 49, 204-206, 1980.

09.MAYOS, M.; SEGALINI, S., Third Symposium: NDE of Ferromagnetic Materials, Houston, March 1988.

10. Physical Metallurgy, Edited by R.W.Cahn, John Wiley & Sons Inc., New York, pp 1015-52, 1965.

PARTE EXPERIMENTAL

V - ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

O desenvolvimento experimental teve como primeiro objetivo, selecionar processos de purificação adequados aos diferentes níveis de pureza das matérias-primas empregadas no desenvolvimento de ligas e compostos com propriedades aplicáveis nos diversos domínios tecnológicos, como por exemplo, o aeroespacial, o magnético, elétrico, eletrônico, etc.

Uma vez purificado o material de partida, o segundo objetivo foi aplicar ou desenvolver métodos indiretos que pudessem avaliar a pureza através das suas propriedades ou das suas ligas e compostos, e também serem comparados aos métodos diretos de análise da composição química. O ESTANHO e o CHUMBO, com diferentes níveis de pureza, foram purificados pelo processo de refino zonal por conjuntos de passadas de zonas líquidas. Para a caracterização, medidas de microdureza, cujo ensaio já foi comprovado [1] ser eficiente como método de controle de pureza em metais de baixo ponto de fusão, foram comparadas com análises de composição química e análises macro e micrográficas. Esta parte experimental foi desenvolvida na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do CTA, em São José dos Campos, como pesquisa integrante de um Projeto sobre Materiais Fotossensíveis.

A purificação do FERRO também foi possível por este mesmo processo de refino zonal. Ligas Fe-C, elaboradas com o Fe purificado, permitiram, através da precipitação de carbonetos por envelhecimento, desenvolver um método de avaliação das propriedades magnéticas aplicável na avaliação do nível de pureza do FERRO. Essas experiências foram realizadas no Laboratoire de Physique des Solides do Institut National des Sciences Appliquées e na École Supérieure de l'Aéronautique e de l'Espace de Toulouse, França.

V.1 - ESTANHO E CHUMBO DE ALTA PUREZA

V.1.1 - Elaboração do Estanho Puro

Em trabalho anterior[1] foi obtido o estanho 49(99,99%), purificado num equipamento de 5 fornos, por passadas de zonas líquidas, partindo-se de matérias-primas de purezas diferentes: a comercial 29 (99%), e a eletrolítica 39 (99,9%).

Os níveis de deslocamento das impurezas para as extremidades da barra de Sn, durante o processo de fusão zonal evidenciaram que altos níveis de Sb, cuja impureza indireta (k>1) desloca-se em sentido contrário às impurezas diretas (k<1), retardam o deslocamento do Pb e Fe para o final da barra, exigindo assim um maior número de passadas de zonas líquidas.

Com a intenção de ajuntar-se mais um nove ao estanho 49, resultante do SIMPLES REFINO ZONAL(SRZ), neste trabalho barras de Sn de diferentes níveis de impurezas foram submetidas ao refino zonal, no qual incluiu-se entre os conjuntos de passadas de zonas líquidas a otimização laboratorial proposta no item III.6 do capítulo III. A eficiência desta otimização constatada por uma simulação computacional (item III.5), aqui desenvolvida e otimizada para receber a entrada de novos conjuntos de operações de passadas de zona líquida, através de dados gerados para os perfis de distribuição do soluto das figs. 3.24 e 3.25.

Para a purificação das barras de estanho de 700 mm de comprimento, seladas em tubo de quartzo de 18 mm de diâmetro, sob vácuo de $1,33.10^{-4}$ Pa com injeção de argônio pré-purificado sob pressão de 8.10^{4} Pa, utilizou-se um equipamento constituído com um sistema otimizado de cinco zonas líquidas (fig.5.1), cujo

comprimento de cada zona foi de 70 mm e velocidade de 5 mm/h. Este equipamento foi o mesmo utilizado em trabalho anterior para obter o estanho de pureza 49.

Como matérias-primas foram utilizados os estanhos eletrolítico e cristalizado para purificação pelo processo de refino zonal, constituído de conjuntos de passadas de zonas líquidas: o SIMPLES(SRZ), DUPLO(DRZ) e TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ). O estanho cristalizado foi utilizado com dois tipos diferentes de composição química onde os teores de Sb são elevados nos dois tipos de composição. Os totais dos elementos Pb, Bi e Fe oscilam entre 150 e 190 ppm para as duas composições, do estanho cristalizado e do estanho eletrolítico tendo este último,teor de Sb menor que 10 ppm.

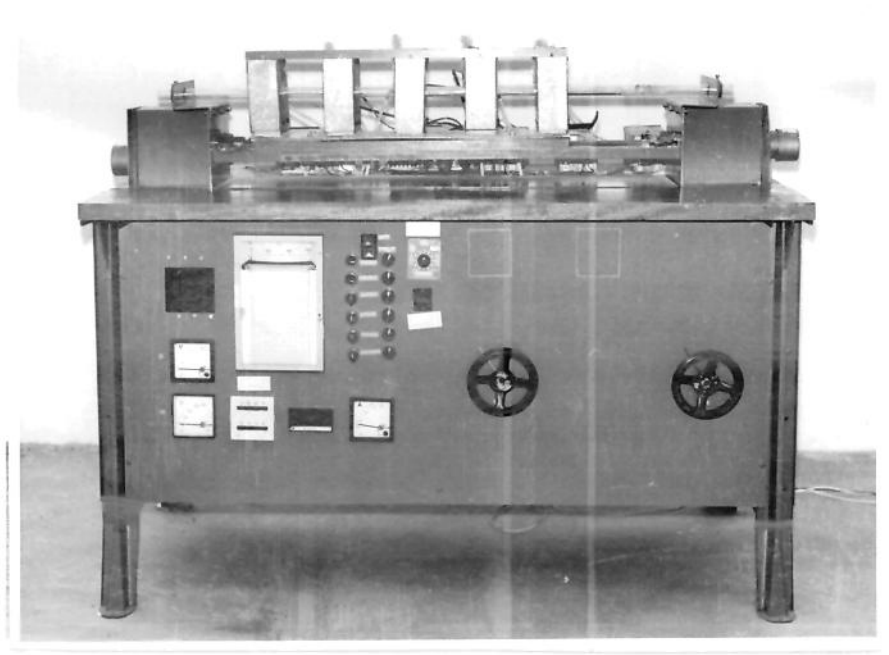

Fig. 5.1. Equipamento de Fusão Zonal com Sistema Múltiplo de Fornos

Foram utilizadas matérias-primas de baixa e de alta concentrações de impurezas diretas (k<1) e indiretas (k>1), com o objetivo de determinar, segundo a composição química do material de partida, o grau de eficiência do processo de refino zonal por conjuntos de passadas de zonas líquidas, na obtenção de Sn de alta pureza.

V.1.2 - Elaboração do Chumbo Puro

O chumbo, pertencente ao grupo de metais de baixo ponto de fusão, pode conter, como metal bruto, de 0,5 a 5% de impurezas, após o tratamento de seu minério, a galena (PbS). As principais são: a prata, o cobre, o zinco, o arsênio, o estanho, o bismuto e o antimônio. O seu refino industrial pode se efetuar por processos químicos ou eletrolíticos; a escolha do método depende da pureza do material e das considerações econômicas. Pelo método eletrolítico é possível obter-se níveis de pureza de até 4 noves para o chumbo.

Para a obtenção do chumbo de alta pureza, 5N (99,999%), a técnica de purificação por fusão zonal é a mais utilizada[2]. As impurezas difíceis de serem eliminadas por este método são o estanho (coeficiente de distribuição k=0,7), o antimônio, o bismuto, o magnésio e o sódio (k=0,4-0,6). Outras técnicas, como por exemplo a fusão sob atmosfera de hidrogênio, devem ser empregadas para que esses elementos sejam reduzidos.

Neste trabalho, o chumbo eletrolítico foi purificado pelo processo de refino zonal, no mesmo equipamento e nas mesmas condições operacionais empregados para a purificação do estanho. Os tubos de quartzo utilizados para selagem das barras de chumbo, foram submetidos na sua parte interna, à pintura de uma camada de grafite diluída em acetona.

V.1.3 - Caracterização do Estanho e do Chumbo Purificados

Análise Química, Análise Macro e Micrográfica e Medidas de Dureza sob Carga Reduzida, foram os métodos de controle utilizados para a caracterização do estanho e do chumbo purificados.

Os elementos químicos foram analisados por espectrofotometrias de absorção atômica e de emissão, antes e após a purificação.

Para revelar a macro e microestrutura do estanho, suas amostras foram atacadas quimicamente com HCl concentrado, cujo reagente foi também utilizado para revelar a macroestrutura do chumbo. A microestrutura foi revelada por ataque químico feito da mistura dos ácidos nítrico e molibdato de amônia.

Medidas de dureza sob carga reduzida foram realizadas, antes e após tratamento térmico de homogeneização, em amostras das mesmas regiões de onde foram retiradas outras para análise de composição química e de análise macro e micrográfica, de modo a permitir uma comparação entre estas três técnicas de caracterização do nível de pureza. O tratamento de homogeneização foi constituído de recozimento por 24 horas, sob atmosfera controlada de argônio pré-purificado, à temperatura de 210 °C. Cuidados foram tomados para que as amostras não sofressem o fenômeno da maclação, devido a tensões acidentais como, dobramento ou aquecimento da barra durante o corte das amostras, choques da amostra nas bordas da politriz durante o polimento, etc.

O equipamento utilizado para estas medidas foi o Microhardness Tester, tipo Wilson Tukon, MO 1798, equipado de um penetrador em diamante do tipo Vickers. A penetração do diamante se efetuou a uma velocidade constante, com duração de 10 segundos. A carga de 10 g adotada nos ensaios de dureza sob carga reduzida, cuja notação aqui

utilizada é HV, foi escolhida em função do compromisso entre uma boa precisão das medidas e uma pontualidade conveniente na tomada das impressões.

V.2 - ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FERRO DE ALTA PUREZA

V.2.1 - Elaboração do Ferro Puro

O ferro foi purificado por três processos distintos: fusão zonal, refino sob atmosferas oxidante e redutora, e tratamento térmico sob atmosfera de hidrogênio.

V.2.1.1. Purificação do Ferro por Fusão Zonal

No processo de refino por fusão zonal[3], a purificação é obtida deslocando-se lentamente, ao longo de uma barra, uma pequena região líquida que, durante passadas sucessivas num mesmo sentido, arrasta as impurezas para as extremidades da barra. O sentido de deslocamento da impureza irá depender do seu coeficiente de distribuição **k**, que é a relação entre as suas concentrações no sólido (C_S) e no líquido(C_L), na interface sólido-líquido da zona líquida. Se o **k**[4] de uma determinada impureza for menor que 1, como é o caso das impurezas de Pb, Ag e Cu no Ferro, ela será arrastada para o final da barra. Porém, quando o **k** de uma impureza é muito próximo de 1, esse deslocamento torna-se mais difícil, como é o caso do Co, Cr, Mn e Ni no Ferro, principalmente se elas estiverem presentes nas amostras de Fe, em quantidades mínimas de algumas partes por milhão. Por este motivo torna-se menos provável a ocorrência da eliminação dessa impurezas por esse processo de

refino. Por outro lado, se o **k** for maior que 1, como o Rênio no Fe, a sua segregação deslocará em direção ao início da barra.

Como material de partida para o refino por fusão zonal, foi utilizado o ferro eletrolítico. O equipamento para o refino é constituído de um tubo de quartzo com comprimento adequado para abrigar o recipiente horizontal de cobre refrigerado, que irá conter o material a ser purificado. Os flanges que vedam as extremidades do tubo são munidos, respectivamente, de entrada e saída para o gás de arraste. Como fonte de energia, o forno conta com uma bobina indutora formada de 6 espiras de cobre, alimentada por um gerador de 35 kW de potência e 500 kHz de freqüência, que tem a capacidade de liquefazer uma região de 15 a 20 mm no comprimento total da barra de materiais com ponto de fusão tão ou mais elevados que o do Ferro. O forno é munido também de um sistema de correia e engrenagens para deslocamento da zona líquida. A fonte de aquecimento é fixa e o sistema que suporta o recipiente que contém o material a ser purificado, se desloca.

A barra desse material foi submetida, primeiramente, ao SIMPLES REFINO ZONAL com 6 passadas de uma zona líquida de 15 a 20 mm de largura, a 25 mm/h de velocidade, sob atmosfera de hélio puro. Depois de extrair as extremidades segregadas, a barra foi submetida ao DUPLO REFINO ZONAL, passando-se 3 vezes a zona líquida sob atmosfera de hidrogênio seco puro. Para o TRIPLO REFINO ZONAL, foram extraídas ainda mais uma vez as extremidades, e mais 3 passadas de zona líquida foram realizadas na barra.

V.2.1.2. Refino sob Atmosferas Oxidante e Redutora

O refino por oxidação sob atmosfera de hélio, e depois por redução sob atmosfera de hidrogênio, permite reduzir os metalóides

como C, N, S, H, O e P do ferro.

O ferro de partida foi o eletrolítico, purificado previamente em colunas de resinas trocadoras de íons. O material é dissolvido por uma solução ácida que ao atravessar a coluna, certos elementos são adsorvidos pela superfície das partículas de resina, enquanto outros componentes da amostra passam livremente, sem encontrar impedimentos. Por combinação com um reagente apropriado, as impurezas são então dissolvidas e coletadas separadamente. Experiências mostram que a eletrólise não é um método eficaz de eliminação de certas impurezas, como o Ni e Mo do ferro, que são igualmente pouco deslocadas durante o processo de fusão zonal, como já discutido anteriormente. A separação desses elementos do ferro por operações seletivas de fixação e de diluição sobre uma coluna de resinas trocadoras de íons em meio clorídrico, antes da eletrólise, permite reduzir, por exemplo, o Ni de 500 para 4 ppm. Do ponto de vista dos elementos metálicos, este metal após ser submetido a estes dois processos terá pureza elevada, mas conterá quantidades consideráveis de oxigênio e hidrogênio, as quais são provenientes da eletrólise.

A esponja de ferro, produto resultante dessa pré-purificação, foi refundida no mesmo forno onde foi realizada a fusão zonal do Ferro, deslocando-se uma zona líquida de 20 mm de largura alternativamente de uma ponta à outra da barra, a uma velocidade de 240 mm/h, sob atmosfera de hélio puro. Esta velocidade é bem superior àquelas utilizadas nos métodos de purificação por fusão zonal, não ocorrendo praticamente segregação de impurezas ao longo da barra durante este processo. O oxigênio contido na esponja reage então com o ferro, e as impurezas e óxidos formados se acumulam, por efeito da densidade, na superfície superior do lingote, cuja

escória é extraída por decapagem mecânica e química. Após 6 operações de fusão e decapagem, a barra é refundida dentro das mesmas condições operacionais anteriores de fusão, mas, sob atmosfera de hidrogênio.

V.2.1.3. Tratamento Térmico sob Atmosfera de Hidrogênio

Com a finalidade de remover as impurezas intersticiais (C, N, H, O, B e Si), o ferro eletrolítico foi tratado termicamente na região da fase α a 800 ^{o}C por 40 horas, sob atmosfera redutora de hidrogênio.

V.2.2. Caracterização do Ferro Purificado

Para a caracterização do ferro purificado pelos diferentes processos de refino, utilizaram-se como técnicas, métodos de análise quantitativa dos elementos químicos, avaliações do tamanho de grão e da dureza sob carga reduzida, e medidas magnéticas através da técnica desenvolvida e descrita no item IV.3 do capítulo IV deste trabalho.

V.2.2.1. Análise Química

As amostras de ferro foram analisadas antes e após terem sido submetidas aos processos de purificação. Das barras purificadas por fusão zonal, foram retiradas amostras do início, meio e final, cuja análise da concentração dos elementos químicos nestas regiões, revelou o perfil de distribuição dos elementos ao longo dessas barras. O Co, Cr, Cu, Mn e Ni foram analisados por Espectrometria de Emissão por Plasma de Argônio. O C e S por combustão e o N por

fusão. O Pb, Ag, As e Sb que já se apresentavam em quantidades abaixo de 1 ppm no ferro eletrolítico, foram analisados por Espectrofotometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. O oxigênio e o hidrogênio não foram analisados, devido a impossibilidade de extrair-se amostras do banho líquido. Para que os teores desses elementos nas amostras não sejam alterados pelas condições ambientais, as amostras devem ser retiradas do banho líquido em ampolas de quartzo sob vácuo, as quais serão imersas em nitrogênio líquido, evitando assim, a perda principalmente do hidrogênio no ferro, quando é exposto por poucos dias à temperatura ambiente.

V.2.2.2. Tamanho de Grão e Dureza sob Carga Reduzida

Para as avaliações do tamanho de grão, da dureza, e das medidas magnéticas, as barras purificadas sofreram uma redução de 97%, por laminação à frio. Após serem cortadas em lâminas de 100x10x0,2 mm^3, foram seladas em ampolas de quartzo sob vácuo de $1,33.10^{-4}$ Pa e submetidas, todas ao mesmo tratamento térmico de recristalização, por 4 horas a 850 ^{o}C. Para revelar a granulação, as amostras de Ferro foram atacadas com uma solução de Nital a 1%.

V.2.2.3. Desenvolvimento de uma Técnica de Caracterização de Pureza através de Medidas de Parâmetros Magnéticos em Materiais Ferrosos

O campo coercitivo (H_C) e as perdas histeréticas (W), são as medidas magnéticas que foram extraídas dos ciclos de histerese obtidos após essas lâminas recristalizadas terem sido desimantadas e imantadas, simultaneamente pela aplicação de campos magnéticos.

Esse método de caracterização foi desenvolvido segundo o procedimento descrito no item 4.3 do capítulo IV, cujas condições experimentais das medidas das propriedades magnéticas são esquematizadas na fig.4.4 desse mesmo capítulo. Primeiramente esta técnica foi aplicada em ligas de Fe-C, elaboradas com Fe puro e diferentes concentrações de carbono, com o objetivo de acompanhar o processo de precipitação de carbonetos nessas ligas, em função da evolução dessas duas características magnéticas. Daí surgiu a idéia de verificar a validade desse método como uma técnica de controle físico de pureza, através das propriedades magnéticas do ferro.

V.3 - ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS PURAS

As ligas Ferro-Carbono a 80, 160 e 400 ppm de carbono, elaboradas a partir do Fe purificado foram fundidas por levitação, num concentrador de campo magnético, refrigerado a água, sob atmosfera de hélio, tendo como fonte de energia uma bobina indutora.

A fig. 5.2 apresenta o forno de fusão por levitação, onde o indutor é alimentado em alta impedância, por um gerador de 35 kW de potência e 500 kHz de freqüência.

O concentrador colocado no centro do indutor é constituído (figs. 5.3 e 5.4) de um cilindro de cobre, que comporta na sua parte superior uma cavidade cilíndrica, cuja base hemisférica torna possível a levitação e sustentação do lingote em formato esférico, no estado solidificado.

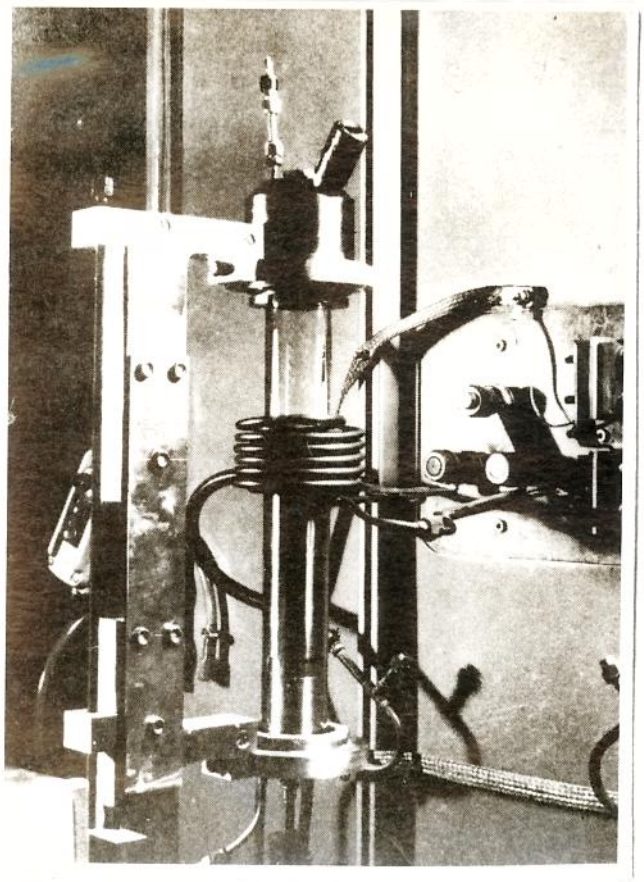

Fig. 5.2: Forno de Fusão por Levitação

Dezesseis fendas (ou doze conforme o caso) dispostas radialmente de maneira regular, convergem em direção à cavidade hemisférica localizada no centro do concentrador.

A sua parte inferior comporta as entradas e saídas do fluxo de água de refrigeração. As conecções de água são feitas por intermédio de uma peça-suporte, de maneira que garanta a perfeita estanqueidade com o forno, como mostra a fig.5.2. Esse suporte comporta também uma saída de gás.

Fig. 5.3: Concentrador de Campo Magnético com 16 fendas

Quando um condutor[5] é colocado, num campo magnético variando no tempo, é exercida uma força sobre este que, aplicada numa determinada direção, irá contrabalançar a força devida à gravidade e suportar o condutor no espaço. Essas forças de levitação são devidas às forças de repulsão entre a corrente da bobina e a corrente induzida de Foucault geradas no lingote. As correntes de Foucault aquecem o condutor exatamente como no processo de fusão por indução (fig. 5.5)

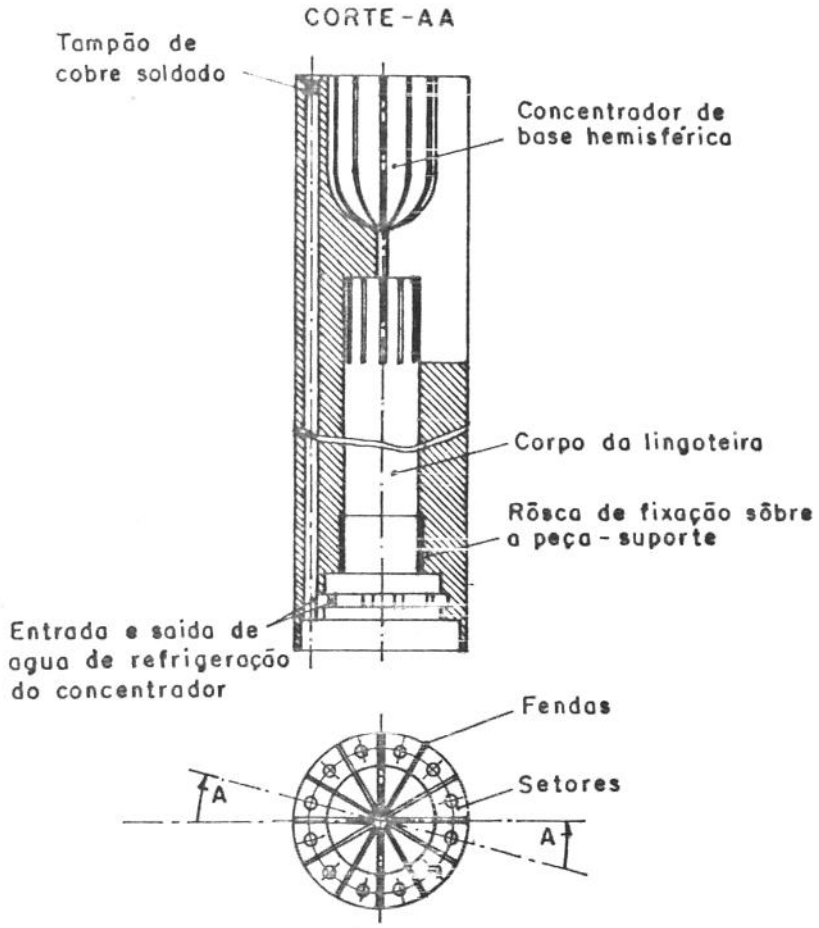

Fig. 5.4: Esquema de um concentrador de Campo Magnético com 12 fendas

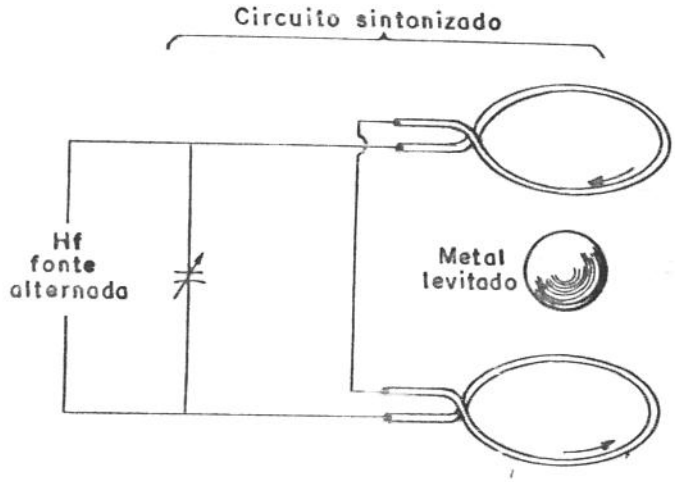

Fig. 5.5: Circuito Básico para fusão por levitação

Assim, na fusão por levitação dois fenômenos ocorrem simultâneamente; primeiro, a levitação devida à força de repulsão entre os campos magnéticos induzidos por correntes de Foucault; e segundo, o aquecimento do material carga, levando-o à fusão, pela dissipação da energia elétrica no condutor, que pode ser controlada operando-se em freqüência adequada.

Os lingotes fundidos por esse processo sofreram deformação a frio de 97% na seção transversal, cujas chapas foram cortadas em lâminas com dimensões de 100x10x0,2 mm^3.

Após serem tratadas termicamente nas condições especificadas na Tabela V.1, foram feitas medidas do campo coercitivo (Hc) e das perdas magnéticas (W), em determinados períodos de tempo durante o envelhecimento, extraídas dos ciclos de histerese obtidos após as amostras terem sido desimantadas e imantadas, simultaneamente pela aplicação de campos magnéticos.

TABELA V.1 - TRATAMENTOS TÉRMICOS EMPREGADOS NAS LIGAS FERRO PURO-CARBONO

LIGA	CARBONO	AUSTENITIZAÇÃO		TÊMPERA	REVENIDO
Nº	(PPM)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	(°C)	(°C)
1	80	850	2	0	200
1	80	740	24	0	200
2	160	850	2	0	200
2	160	740	5	0	200
3	400	850	2	0	200
3	400	740	5	0	200

Os carbonetos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão, cujas lâminas das ligas tratadas foram previamente eletropolidas em uma mistura de ácido perclórico (20%) e etanol (80%). A identificação das partículas precipitadas foi feita pela determinação de planos e direções, utilizando-se a técnica de difração de elétrons.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01.DA SILVA,M.J. e GARCIA, A.; Metalurgia ABM, 48, 403, março 1992.

02.Metals Handbook, Tenth Edition, Vol. 2; Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special - Purpose Materials; ASM International, USA pp. 1093-1097, 1990.

3.PFANN, W.G.; Zone Melting, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd Edition, pp. 27-125, 1966.

4.CHAUDRON, G.; Monographies sur les Métaux de Haute Pureté, Masson Ed. Paris,pp. 243-255 e 312-317, 1977.

5 BUNSHAH, R.F.; Techniques of Metals Research, Vol. 1 Techniques and Handling of Materials Preparation, pp. 801-825, 1968.

RESULTADOS
E
DISCUSSÃO

VI - MATERIAIS ELABORADOS

VI.1 - ESTANHO E CHUMBO PUROS

VI.1.1. Estanho Puro

As composições químicas das barras dos estanhos cristalizado e eletrolítico, utilizados como material de partida, assim como, das regiões mais puras dessas barras, após serem submetidas ao SIMPLES, DUPLO E TRIPLO REFINO ZONAL, com 10 passadas de 5 zonas líquidas em cada conjunto, são apresentadas nas Tabelas VI.1, VI.2 e VI.3. Na tabela VI.4 as concentrações totais de impurezas e as medidas de Dureza Vickers são apresentadas ao longo do comprimento total da barra de estanho eletrolítico purificada. É apresentada também a distribuição do Pb, por ser o único elemento presente na barra purificada, acima dos níveis de detecção do equipamento de análise. Os elementos, Bi, Cu, Sb, As, Fe, Ag, Ni, Co, Zn, Cd e Al não foram detectados, e mesmo antes do TRIPLO REFINO ZONAL, já se apresentavam em níveis abaixo de 10 ppm. O Pb estava presente em níveis acima desse valor. Em cada uma das regiões caracterizadas na barra purificada, foram reveladas as microestruturas expostas nesse trabalho, também com o propósito de serem analisadas como método de controle de pureza.

As tabelas VI.1 e VI.2 referentes às composições das regiões mais puras das barras de estanho cristalizado, como já esperado, mostram que as altas concentrações de Sb ($k>1$) nessas barras retardam o deslocamento do Bi, Cu e Fe, impurezas com o $k<1$, as quais já estavam presentes nessas barras antes da purificação, em níveis inferiores aos desta impureza indireta.

O baixo rendimento do processo de refino zonal aqui acusado para essas matérias-primas com elevados níveis de determinadas impurezas (o qual já tinha sido por nós constatado em trabalhos anteriores de purificação por este processo, utilizando o estanho comercial, como material de partida), leva-nos a sugerir que sejam selecionados métodos de pré-purificação com características mais adequadas para reduzir mais efetivamente esses elevados níveis de impurezas com o k>1 presentes nas matérias-primas, que atrapalham o deslocamento das impurezas com k<1 para o final da barra, durante as passadas de zonas líquidas, prejudicando assim o rendimento desse processo de refino.

TABELA VI.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA* (ppm) DO ESTANHO CRISTALIZADO 1, PURIFICADO POR SIMPLES(SRZ) E DUPLO REFINO ZONAL(DRZ)

IMPUREZA	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Sn(%pd)
COMPOSIÇÃO INICIAL	113	49	<10	111	ND	28	10	<10	<10	ND	ND	ND	99,9689
SIMPLES REFINO ZONAL (N=10)	9	23	<10	87	ND	19	8	<10	<10	ND	ND	ND	99,9851
DUPLO REFINO ZONAL (N=10)	7	20	<10	41	ND	10	8	<10	<10	ND	ND	ND	99,9914

ND = Não Detectado, N = Número de Passadas

** Análise química por Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica*

TABELA VI.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA* (ppm) DO ESTANHO CRISTALIZADO 2, PURIFICADO POR SIMPLES(SRZ) E DUPLO REFINO ZONAL(DRZ)

IMPUREZA	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Sn(%pd)
COMPOSIÇÃO INICIAL	95	65	<10	127	ND	23	8	<10	<10	ND	ND	ND	99,9682
SIMPLES REFINO ZONAL (N=10)	10	25	<10	73	ND	14	8	<10	<10	ND	ND	ND	99,9870
DUPLO REFINO ZONAL (N=10)	8	18	<10	37	ND	7	2	<10	<10	ND	ND	ND	99,9928

ND = Não Detectado, N = Número de Passadas

** Análise química por Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica*

Na barra de estanho eletrolítico (Tabela VI.3), onde os teores de Sb se apresentavam em níveis abaixo de 10 ppm e Pb, Bi, Cu e Fe estavam presentes em concentrações tão altas quanto às das barras de estanho cristalizado, as impurezas diretas escoaram-se livremente para o final da barra, a qual atingiu, com exceção das suas extremidades, o nível de pureza de 59 após o TRIPLO REFINO ZONAL(TRZ), por 10 passadas de 5 zonas líquidas.

Como pode ser verificado nas tabelas VI.1, VI.2 e VI.3, os altos teores de Pb das matérias-primas, tanto cristalizada quanto eletrolítica, chegaram a teores menores que 10 ppm logo no primeiro conjunto de 10 passadas de 5 zonas líquidas, o SIMPLES REFINO ZONAL(SRZ). Esta tendência indica que, mesmo que essa impureza direta apresente teores tão elevados quanto os de Sb (impureza indireta) nas barras de estanho, ela se escoará livremente para o final da barra. Em experiências anteriores constatamos que teores de Pb mais elevados (270 ppm) que os já elevados de Sb (70 ppm) representam, esses dois tipos de impureza, obstáculo mútuo no deslocamento de ambas para as extremidades da barra.

Por outro lado, partindo-se do estanho cristalizado com pureza 39, os altos níveis de Sb permitem atingir graus de pureza até quatro noves em 25% do comprimento total da barra. No estanho eletrolítico de pureza 39 com concentrações de Sb abaixo de 10 ppm, quando submetido ao SIMPLES, DUPLO E TRIPLO REFINO ZONAL, é possível obter-se nível de pureza maior que 59 em 80% do comprimento total da barra, como pode ser conferido na Tabela VI.3, indicando assim a eficiência do processo de refino zonal, por conjuntos de passadas de zonas líquidas juntamente com a otimização laboratorial, propostos no item III.6 do capítulo III deste trabalho, como método de purificação de barras de estanho pré-

purificadas por eletrólise, para níveis de pureza tão ou mais elevados que 59 (99,999%).

TABELA VI.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA* (ppm) DO ESTANHO ELETROLÍTICO, PURIFICADO POR SIMPLES (SRZ), DUPLO (DRZ) E TRIPLO REFINO ZONAL (TRZ)

IMPUREZA	Pb	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Sn(%pd)
COMPOSIÇÃO INICIAL	100	40	20	<10	<5	10	5	<2	<5	<2	<2	<2	99,9825
SIMPLES REFINO ZONAL (N=10)	9	<2	12	<10	<2	8	<5	<2	<1	<1	<1	<2	99,9971
DUPLO+TRIPLO REFINO ZONAL (N=10)	7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99,9993

ND = Não Detectado, N = Número de Passadas

** Análise química por Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica*

TABELA VI.4 - CONCENTRAÇÃO TOTAL DE IMPUREZAS (ppm), DUREZA VICKERS (HV) E PUREZA AO LONGO DA BARRA DE ESTANHO ELETROLÍTICO PURIFICADO POR SIMPLES (SRZ) DUPLO (DRZ) E TRIPLO REFINO ZONAL (TRZ)

DISTÂNCIA RELATIVA NA BARRA DE ESTANHO (%)	0	25	50	75	100
CHUMBO NO ESTANHO (ppm)	10	10	7	10	30
CONCENTRAÇÃO TOTAL DE IMPUREZAS (ppm)	10	10	7	10	30
DUREZA VICKERS (HV)	4.50	5.55	5.77	6.06	5.98
PUREZA DO ESTANHO(%)	99,9990	99,9990	99,9993	99,9990	99,9970

As microestruturas da fig. 6.1, de estanho eletrolítico purificado por fusão zonal apresentam-se homogêneas em todo o comprimento da barra, não evidenciando nenhum indício de degeneração da interface. Mesmo no final da barra, o acúmulo de 30 ppm de chumbo não levou à instabilidade da interface plana;

levou somente a uma estrutura menos fina, o que evidencia ser conseqüência natural do acúmulo de impurezas nesta região após o refino zonal. Com o resfriamento rápido do estanho foi possível evidenciar a interface plana, mostrada na macrografia da fig.6.2, e em escala micrográfica, com aumento de 100 vezes na distância de 20% em relação ao comprimento total da barra (micrografia referente ao 2º ponto das curvas da fig. 6.1).

As medidas de microdureza avaliadas à temperatura ambiente, sob carga de 10 g, oscilaram, antes e após o tratamento de homogeneização, entre 4,50 HV e 6,06 HV ao longo da barra, cujos valores não acusaram variações significativas com o aumento do teor de chumbo de 7 para 30 ppm no final da barra. Foram realizadas cinco medidas de dureza em cada amostra referente às diferentes regiões ao longo da barra, cuja dispersão entre as mesmas foi constatada ser menor do que 5%. O valor da microdureza de cada região da barra apresentado na fig.6.1, corresponde ao valor médio destas cinco medidas. Na curva da fig.6.1, essas medidas quando comparadas ao perfil de concentração química e as microestruturas, mostram a adequabilidade desta técnica para a caracterização do nível de pureza nos materiais.

Medidas de microdureza por nós obtidas em trabalho anterior para barras de estanho com 49 de pureza variando entre 8,59 e 8,70 HV, quando comparadas aos valores aqui obtidos na faixa de 4,50 a 6,06 HV com 59 de pureza, reforçam a aplicabilidade da técnica de dureza sob carga reduzida como método indireto de controle de pureza no estanho.

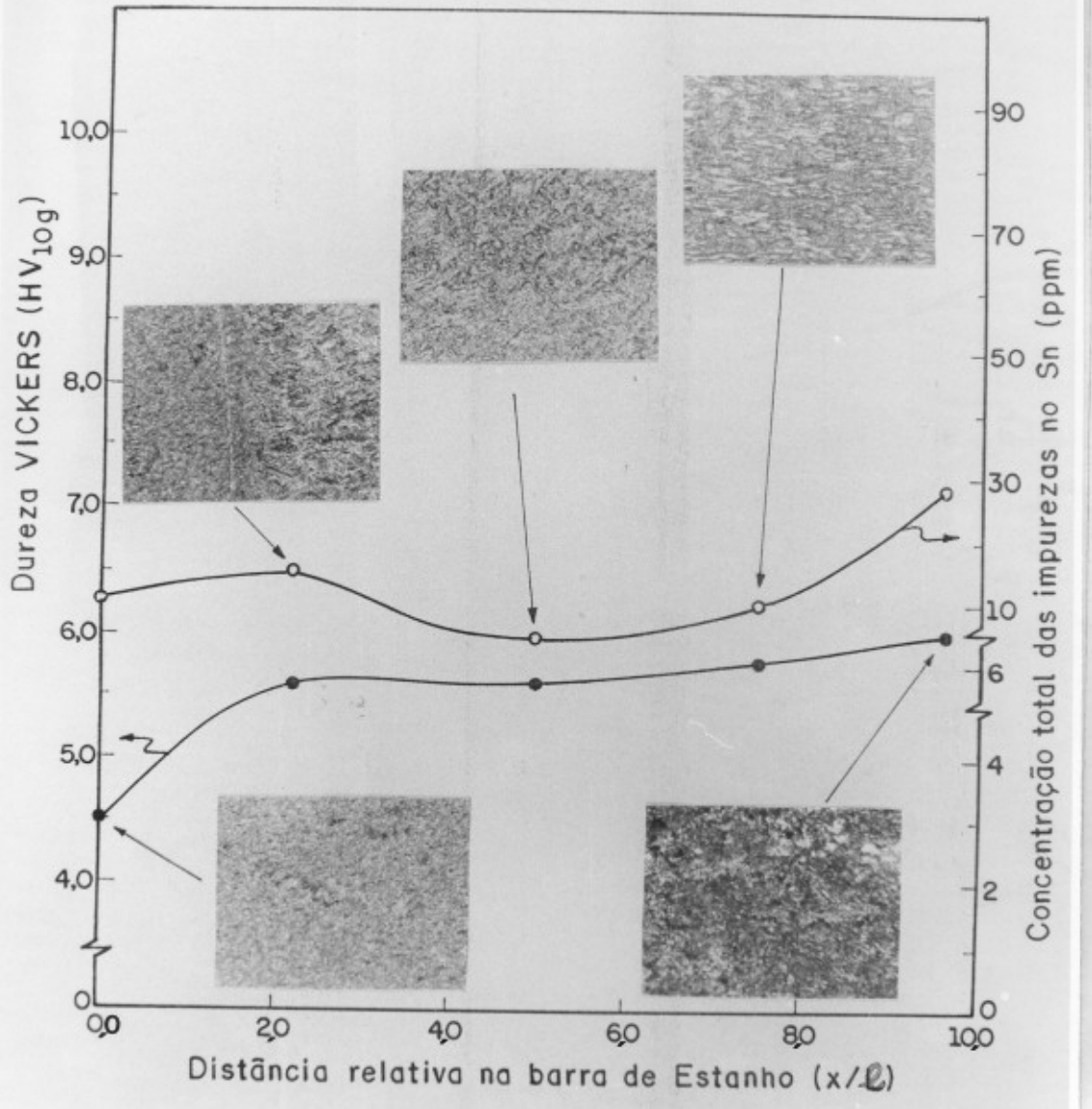

Fig. 6.1: Dureza Vickers (HV), Concentração Total de Impurezas (ppm) e Microestrutura (Aumento: 100X), ao Longo da Barra de Sn Eletrolítico, Purificado pelo Processo de Refino Zonal: Simples Refino Zonal, SRZ (N=10), Duplo, DRZ (N=10) e Triplo Refino Zonal, TRZ (N=10). Pureza 59 (99,999%).

o - Concentração Total das Impurezas no Sn (ppm).

• - Dureza VICKERS (HV_{10g})

VI.1.2 - Chumbo Puro

As composições químicas da barra de chumbo eletrolítico utilizado como matéria-prima, e também das regiões mais puras dessa barra após a purificação pelo processo de fusão zonal, através do SIMPLES e DUPLO REFINO ZONAL, são apresentadas na Tabela VI.5. Esta tabela apresenta as concentrações individuais e totais das impurezas, as medidas de microdureza e os níveis de pureza ao longo da barra purificada. Os elementos Sn, Cu, Sb, As, Ni, Co, Cd, Al, presentes antes da purificação em níveis abaixo de 10 ppm no chumbo eletrolítico, não foram detectados na barra purificada. Os elementos Zn, Ag e Fe estavam presentes antes da purificação em níveis um pouco acima de 10 ppm, mas somente o Fe apresentou baixo rendimento no seu escoamento para o final da barra. Acredita-se que aumentando-se o número de passadas líquidas de N=10 para N=15 no primeiro conjunto de refino zonal na barra de chumbo, esse teor de 10 ppm, após o DUPLO REFINO ZONAL, será reduzido para níveis não detectáveis. Apesar da presença dos 10 ppm de Fe, a barra de Pb purificada atingiu o nível de pureza de 59, mas a persistente preocupação de reduzir drasticamente o teor dessa impureza, justifica-se pelo já conhecido efeito degenerador do Fe quando presente mesmo em algumas frações de partes por milhão nos componentes óptico-eletrônicos.

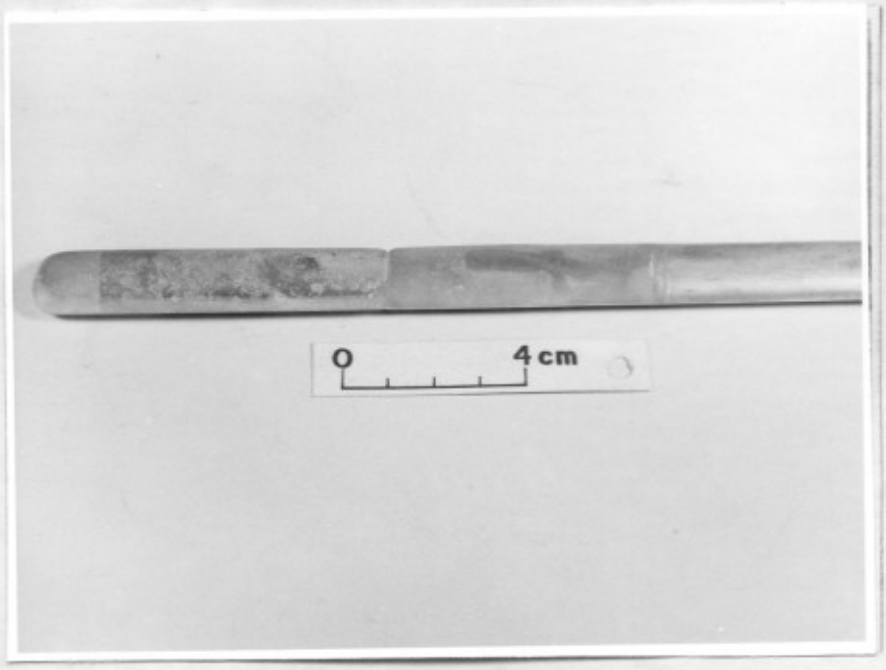

Fig. 6.2: Macroestrutura da Barra de Estanho Eletrolítico, Purificada pelo Simples (SRZ), Duplo (DRZ) e Triplo Refino Zonal (TRZ). Pureza 59 (99,999%).

TABELA VI.5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA* DO CHUMBO ELETROLÍTICO, PURIFICADO POR SIMPLES (SRZ) E DUPLO (DRZ) REFINO ZONAL (ppm)

Impureza	Bi	Cu	Sb	As	Fe	Ag	Ni	Co	Zn	Cd	Al	Pb(%pd)
Composição Inicial	138	<10	<10	<10	16	16	<10	<10	13	<10	<10	99,9817
Simples+Duplo refino Zonal,N=10	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99,9990

ND = Não Detectado, N = Número de Passadas

** Análise química por Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica*

Embora fosse esperada a dificuldade na eliminação do Bismuto, atribuída por pesquisadores (item V.1.2) ao, assim considerado por eles, alto coeficiente de distribuição (k=0,4-0,6) dessa impureza, os elevados teores (138 ppm) presentes no chumbo eletrolítico

chegaram, com essa técnica otimizada por conjuntos de passadas de zonas líquidas, a níveis não detectáveis em 60% do comprimento da barra, e a um intenso acúmulo nos 20% finais desse comprimento total.

A concentração total de impurezas no chumbo purificado acusa na Tabela VI.6, níveis de pureza de 59 no comprimento relativo entre 20 e 60%, cujos valores de microdureza acompanham esta tendência, como mostrado na fig. 6.3. Estes resultados comprovam a eficiência do processo de refino zonal por conjuntos de passadas de zonas líquidas, quando empregado juntamente com a otimização laboratorial, propostos no item III.6 do capítulo III, como método de purificação de barras de Pb pré-purificadas por eletrólise, para elevar a pureza a níveis tão ou possivelmente mais elevados que 59 (99,999%).

TABELA VI.6 - CONCENTRAÇÃO TOTAL DE IMPUREZAS (ppm), DUREZA VICKERS (HV) E PUREZA (%) AO LONGO DA BARRA DE CHUMBO ELETROLÍTICO PURIFICADO POR SIMPLES (SRZ), DUPLO (DRZ) E TRIPLO REFINO ZONAL (TRZ)

DISTÂNCIA RELATIVA NA BARRA DE Pb (%)	0	20	40	60	80	100
Bi (ppm)	ND	ND	ND	ND	182	425
Fe (ppm)	16	10	10	10	15	13
Ag (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	50
Zn (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	55
CONCENTRAÇÃO TOTAL DE IMPUREZAS (ppm)	16	10	10	10	197	543
DUREZA VICKERS (HV)	4.34	4.05	3.36	3.96	5.25	5.91
PUREZA DO CHUMBO (%)	99,9984	99,9990	99,9990	99,9990	99,9803	99,9457

ND = Não Detectado, N = Número de Passadas

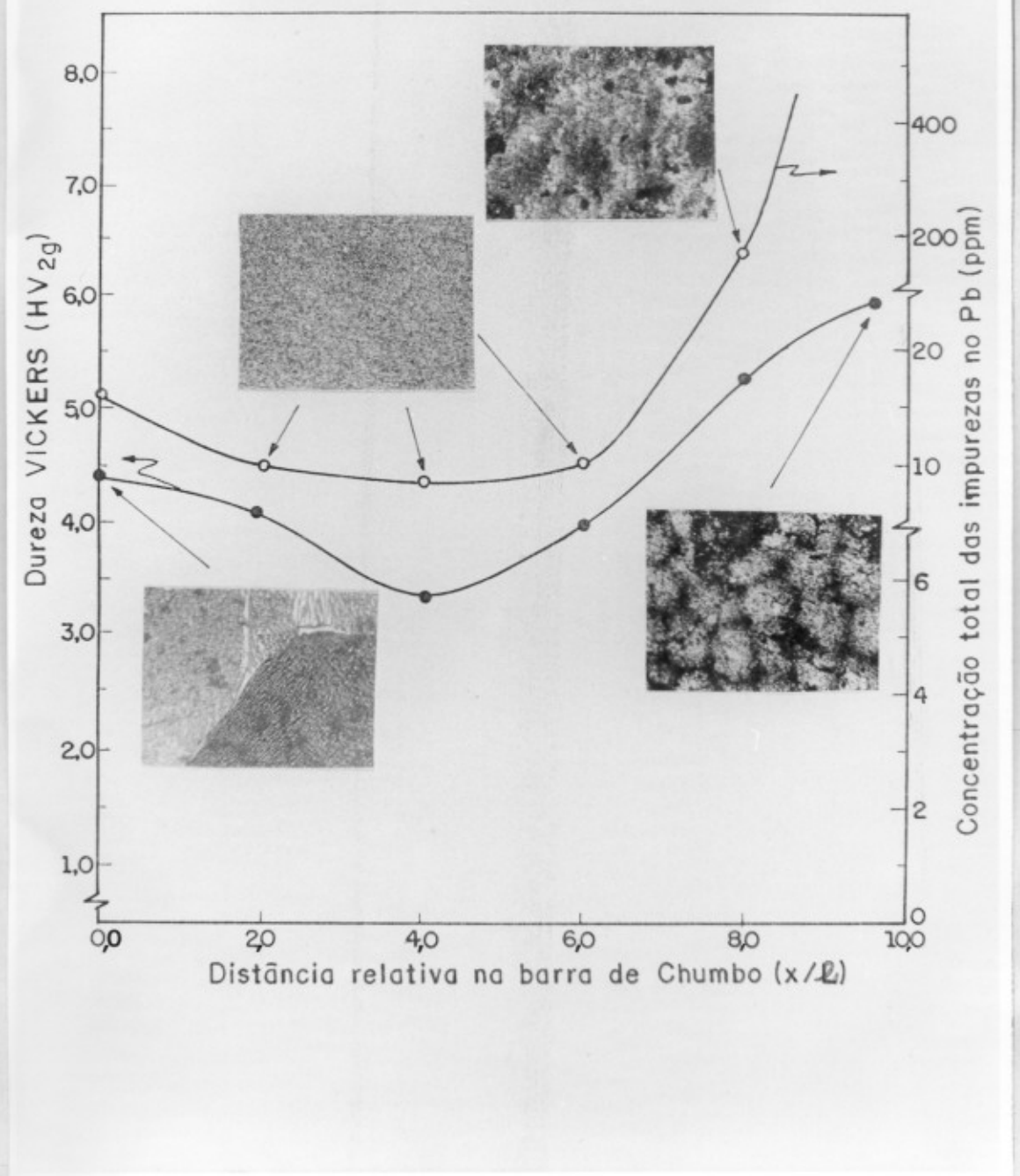

Fig. 6.3: Dureza Vickers (HV), Concentração Total de Impurezas (ppm) e Microestrutura (Aumento: 100X) ao Longo da Barra de Pb Eletrolítico Purificado pelo Processo de Refino Zonal:SRZ,N=10;DRZ,N=10;Pureza 59(99,999%)
O - Concentração Total das Impurezas no Pb (ppm).
• - Dureza VICKERS (HV_{2g})

As microestruturas da fig. 6.3, correspondentes aos pontos das curva de concentração química e de medidas de Dureza Vickers ao longo da barra purificada, revelam ser esta técnica um adequado método de caracterização da interface sólido-líquido. Grandes cristais formados no início da barra, crescem na direção de avanço da interface sólido-líquido, como mostrado na macroestrutura da fig. 6.4.

A concentração mais elevada de ferro no início da barra, evidenciada na curva da fig.6.3, sugere ter sido o motivo de tal formação cristalina. A medida que a interface avança, os teores de ferro vão tornando-se mais fracos ao longo da barra, com a conseqüente diminuição dos valores de microdureza, passando a microestrutura para um aspecto mais fino e mais homogêneo. A estabilidade da interface plana pode ser observada nas distâncias relativas entre 20 e 70% do comprimento total da barra.

Com a rejeição das impurezas pela interface sólido-líquido, durante o seu avanço, elas irão deslocar-se ao longo da barra, indo segregar-se nas extremidades da mesma. Como visto na micrografia da fig.6.3 correspondente à distância relativa de 70% do comprimento total da barra, as segregações de Bismuto e Ferro levaram a interface plana à instabilidade, a qual apresentou os primeiros indícios de formação de células. No final da barra a elevada segregação destas impurezas, levou à formação da estrutura celular, como mostrado na micrografia correspondente.

Os valores de microdureza, antes e após tratamento de homogeneização variaram entre 3,36 e 4,05 HV para as regiões mais puras da barra de chumbo purificada, os quais corresponderam aos níveis de pureza de 59. Para as regiões segregadas, no final da barra, esses valores chegaram a 5,91 HV que corresponderam a um

nível de pureza 29 (99%). Esses resultados mostraram ser as medidas de microdureza bastante sensíveis aos diferentes níveis de pureza,

Fig. 6.4: Macroestrutura da Barra de Chumbo Eletrolítico, Purificada pelo Simples (SRZ) e Duplo (DRZ) Refino Zonal. Pureza 59 (99,999%)

obtidos ao longo de uma barra de Pb purificada pelo processo de fusão zonal, revelando serem adequadas como método indireto de controle de pureza do chumbo.

VI.2 - FERRO PURO

VI.2.1. Elaboração do Ferro de Alta Pureza

A purificação do ferro eletrolítico por diferentes métodos de refino, permitiu a obtenção de amostras com teores bem diferentes

de cada impureza.

As tabelas VI.7 e VI.8 mostram a concentração de cada impureza nos ferros eletrolítico e purificado.

TABELA VI.7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO FERRO ELETROLÍTICO COMO MATERIAL PARTIDA E DAS REGIÕES DE SUA BARRA REFINADA POR FUSÃO ZONAL

ESPECIFICAÇÃO DO MATERIAL	AMOSTRA Nº	Co ppm	Cu ppm	Ni ppm	C ppm	N pmm	Pb ppm	Ag ppm
FE ELETROL.	1	50	60	130	20	50	0,3	0,02
FZ 6 He-I	2	60	40	110	70	10	0,2	0,08
FZ 6 He-M	3	50	50	120	80	20	0,3	0,11
FZ 6 He-F	4	50	50	120	80	20	0,4	0,05
FZ 6 He 3H-I	5	50	40	100	150	10	0,1	0,05
FZ 6 He-3H-M	6	60	30	100	120	<10	0,2	0,03
FZ 6 He 3H-F	7	40	40	120	70	<10	0,1	0,02
FZ 6 He 6H-I	8	50	20	100	80	<10	0,1	0,02
FZ 6 He 6H-M	9	60	20	130	70	<10	0,1	0,01
FZ 6 He 6H-F	10	50	60	120	50	<10	0,1	0,03

OBS.:
FE ELETROL .- Ferro eletrolítico (material de partida)
FZ 6 He - Simples Refino Zonal com N=6 sob atmosfera de Helio
FZ 6 He 3H - Simples Refino Zonal com N=6 sob atmosfera de He, e Duplo Refino Zonal com N=3 sob H
FZ 6 He 6H - Simples Refino Zonal com N=6 sob He, Duplo Refino Zonal com N=3 sob H, e TRZ com N=3 sob H
I, M, F, N - Início, meio e final, respectivamente, da barra fundida; número de passadas

TABELA VI.8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE FERRO ELETROLÍTICO, DO FERRO ELETROLÍTICO RECOZIDO SOB ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO E DO FERRO ELETROLÍTICO REFINADO SOB ATMOSFERAS OXIDANTE E REDUTORA

ESPECIFICAÇÃO DO MATERIAL	AMOSTRA Nº	Co ppm	Cu ppm	Ni ppm	C ppm	N pmm	Pb ppm	Ag ppm
FE ELETROL.	1	50	60	130	20	50	0,30	0,02
FE ELETROL. REC.	11	50	70	110	10	<10	0,20	0,03
FE ELETROL. REF.	12	20	10	20	40	10	0,30	0,10

OBS.:
FE ELETROL . - Ferro eletrolítico (material de partida)
FE ELETROL. REC - Ferro eletrolítico recozido sob atmosfera de Hidrogênio
FE ELETROL. REF. - Ferro eletrolítico refinado sob atmosferas oxidante e redutora

Os teores baixos dos elementos Cr, Mn, S, Sb e As, inferiores a 1 ppm no material de partida, impossibilitaram detectar através de análise química, qualquer variação desses elementos no ferro, proveniente dos processos de refino.

O tratamento no estado sólido, por recozimento sob hidrogênio, permitiu uma redução de 50% do teor de carbono no ferro, como mostrado na Tabela VI.8, para amostra nº 11. Um comportamento diferente do carbono é observado na Tabela VI.7 para o ferro eletrolítico refinado por fusão zonal, cujos teores nas diferentes regiões da barra sugerem uma migração do carbono, que foi evaporado em forma de CO. Durante este processo de refino, é bem visível o fenômeno da evaporação, a qual é bem intensa nas primeiras passadas da zona líquida sob hélio, cujos elementos evaporados vão se instalar como uma fuligem nas paredes frias do tubo de quartzo, recipiente este onde ocorre a fusão. Devido ao longo tempo de permanência da superfície do banho em estado líquido, essa fuligem desprende-se do tubo e cai no banho líquido reintegrando-se ao metal que acaba de solidificar-se.

O cobre não apresentou redução no ferro recozido (amostra nº 11), mas nas regiões mais puras das barras refinadas por fusão zonal, foram acusadas reduções de até 67% desse elemento, como pode ser observado nas amostras 8 e 9 da Tabela VI.7, referentes ao início e meio das barras de ferro submetidas a 6 passadas sucessivas de zona líquida sob hélio e 6 sob hidrogênio.

Os teores de Cobalto não acusaram variações remarcáveis durante a fusão zonal e nem no tratamento de recozimento.

O níquel foi reduzido em 15% nas amostras recozidas, não apresentando, como anteriormente discutido, reduções consideráveis durante a fusão zonal.

Para o nitrogênio, a maior taxa de redução (90%) ocorreu durante o recozimento, chegando o seu teor a níveis inferiores a 10 ppm. A mesma redução foi obtida da amostra 6 à 10 da Tabela VI.7, refinadas por fusão zonal, após serem submetidas de 3 e 6 passadas sucessivas de zona líquida sob hélio e hidrogênio, respectivamente.

O Pb e Ag, presentes no ferro eletrolítico em teores abaixo de 1 ppm, apresentaram reduções respectivas de 67% e 50% no processo de fusão zonal. Nas amostras recozidas, o Pb foi reduzido em 33% e a Ag não acusou redução.

O ferro eletrolítico refinado sob atmosferas oxidante e redutora, representado pela amostra nº 12 na Tabela VI.8, apresenta teores bem baixos de Co, Cu, Ni e N. Esta severa redução já era esperada, ao submeter o ferro, antes da eletrólise, à separação dos elementos metálicos em uma coluna de resinas trocadoras de íons. Este processo de separação não foi tão eficaz no caso do Pb e Ag, que continuaram apresentando teores elevados em relação aos das amostras refinadas pelos outros dois processos, mesmo depois dessas amostras terem sido submetidas a este processo de refino. O carbono

mostrou uma elevação no seu teor, sugerindo que, de maneira similar ao processo de fusão zonal, também neste processo há a ocorrência, após a volatização, da migração desse elemento no banho líquido.

VI.2.2. Caracterização do Ferro Purificado

VI.2.2.1. Tamanho de Grão e Dureza

As figuras 6.5 e 6.6 mostram os tamanhos de grão obtidos nas amostras de ferro purificado por fusão zonal, cujos valores, como nos das amostras purificadas sob atmosferas oxidante e redutora, variaram entre 160 e 250 μm.

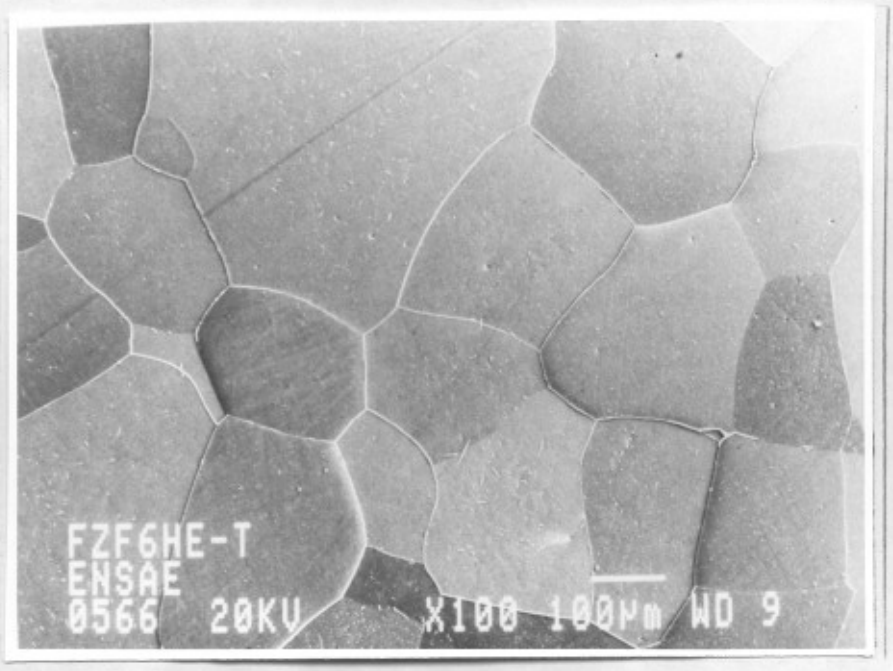

Fig.6.5: Microestrutura do Ferro Eletrolítico Purificado por Refino Zonal. Aumento: 100 X TG = 250 μm

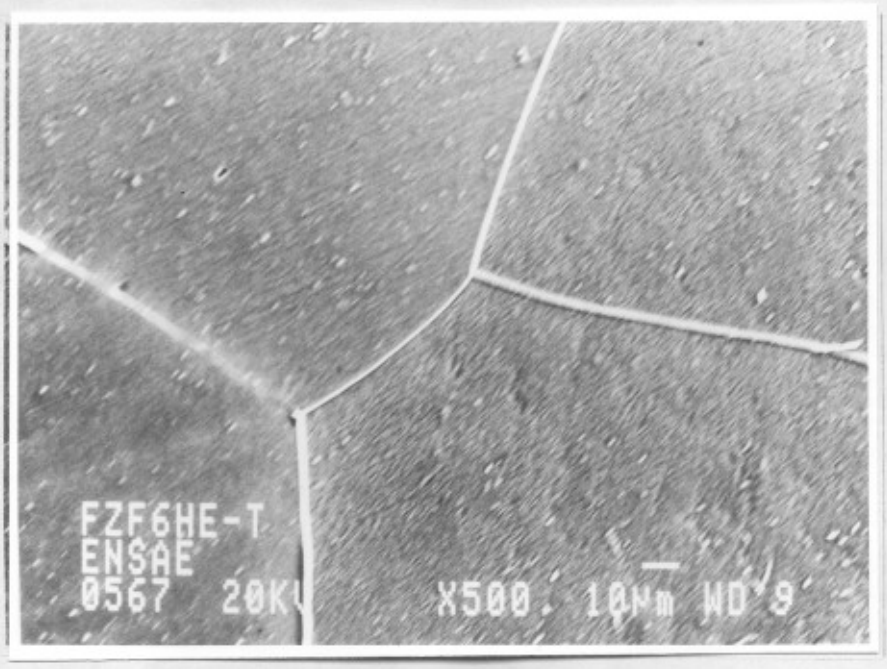

Fig. 6.6: Microestrutura do Ferro Eletrolítico Purificado por Refino Zonal Aumento:..500X

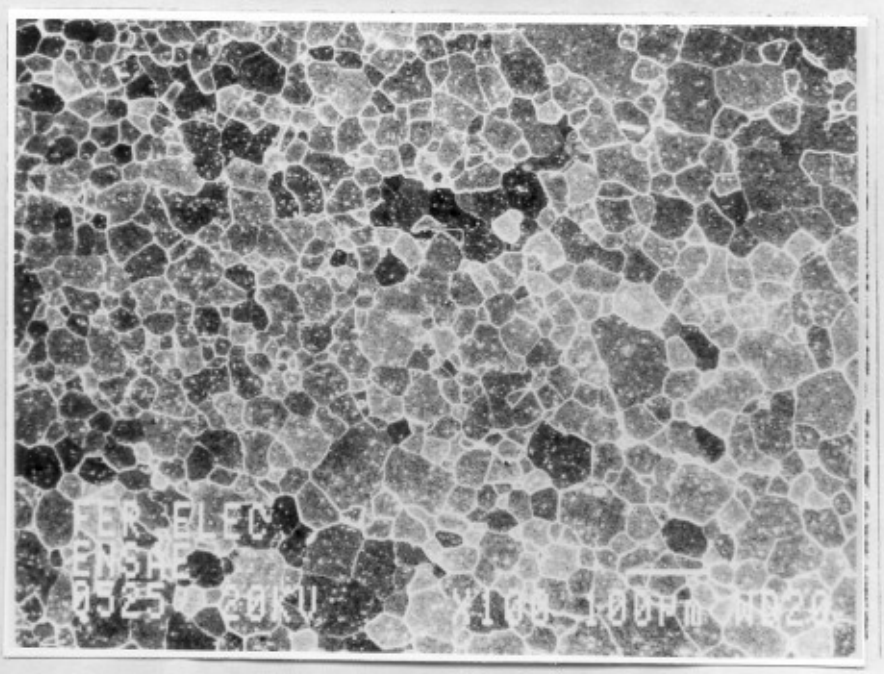

Fig. 6.7. Microestrutura do Ferro Eletrolítico
Aumento: 100 X TG = 50 µm

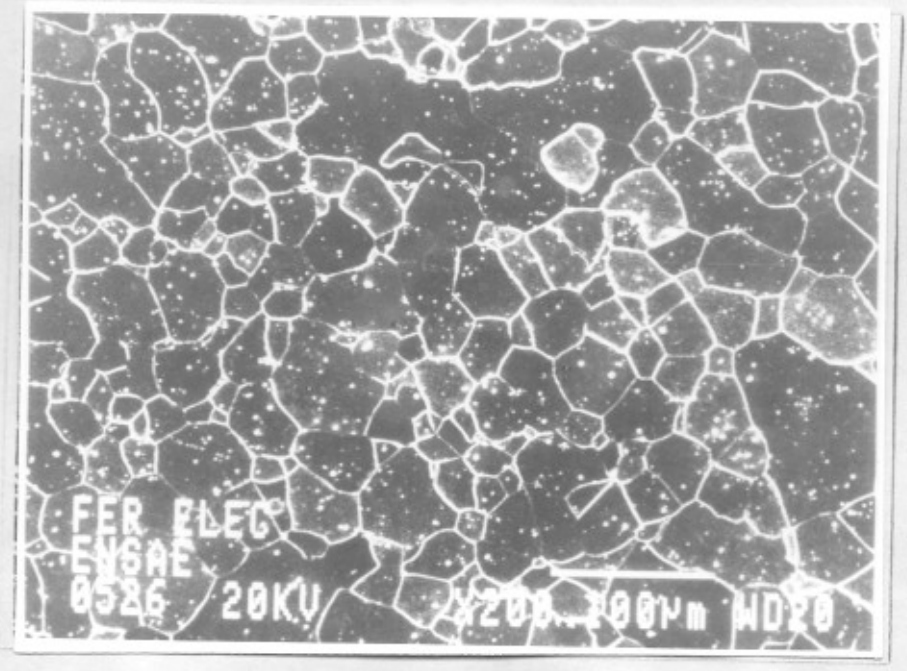

Fig. 6.8 : Microestrutura do Ferro Eletrolítico
Aumento: 200 X

Tanto para a amostra do material de partida, o ferro eletrolítico, mostrada nas figuras 6.7 e 6.8, como para a amostra deste ferro recozido sob atmosfera de hidrogênio, o tamanho de grão encontrado foi de 50 μm.

Os valores da dureza Vickers sob carga reduzida de 50 g (0,49 N), variaram entre 60 e 75 HV. Assim como a avaliação do tamanho de grão, as medidas de microdureza no ferro purificado não ofereceram indicativos que permitissem considerá-los como um método de controle de pureza para esse material.

VI.2.2.2. Campo Coercitivo e Perdas Magnéticas

Na Tabela VI.9 estão expostos em ordem crescente, os valores de campo coercitivo e perdas magnéticas, medidos nas amostras purificadas a partir do ferro eletrolítico, em função dos teores de C, Ni, Cu, Pb e Ag. O Co não é aqui relacionado, por não apresentar variações significativas durante os diferentes processos de purificação.

Pode-se observar nos resultados encontrados para o total das impurezas C+Ni+Cu, de 190 a 250 ppm, e Pb+Ag de 0,11 a 0,45 ppm, que o campo coercitivo pode variar de 2,5 a 70,4% dependendo de como cada um destes elementos vai variar dentro destes totais de impurezas dentro da amostra de ferro.

Por exemplo, a amostra nº 11, após o recozimento sob atmosfera de hidrogênio, quando comparada a amostra nº 2, é a que acusou maior redução de carbono (86%), apresentando também reduções de 25% no total C+Ni+Cu, e 22% no total Pb+Ag. Apesar do Níquel continuar elevado (110 ppm) nesta amostra , o campo coercitivo tem um aumento de 70%, em relação a amostra nº 2 com menor campo coercitivo. A redução bastante intensa das impurezas na amostra nº 12, refinada sob atmosferas oxidante e redutora, chegando o total C+Ni+Cu a valores tão baixos quanto 70 ppm, não proporcionou um campo coercitivo tão diferente do da amostra nº 10, com 230 ppm para esse mesmo total.O total Pb+Ag é três vezes menor na amostra nº 10, enquanto os teores de carbono estão equiparados nas duas amostras. Os valores do campo coercitivo para estas amostras (10 e 12) são bem próximos, o que permite-nos concluir que a elevada pureza global não leva ao aumento ou à diminuição do campo coercitivo no ferro.

TABELA VI.9 - CAMPO COERCITIVO (HC), PERDAS MAGNÉTICAS (W) E CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS AMOSTRAS DE FERRO ELETROLÍTICO E FERRO ELETROLÍTICO PURIFICADO

ESPECIFICAÇÃO DO MATERIAL*	AMOSTRA Nº	Hc A/m	W W/kg	C ppm	Ni ppm	Cu ppm	C+Ni+Cu ppm	Pb ppm	Ag ppm	Pb+Ag ppm
FZ 6 He-I	2	88	1,84	70	110	40	220	0,20	0,08	0,28
FZ 6 He 6H-M	9	90	1,86	70	130	20	220	0,10	0,01	0,11
FZ 6 He 3H-I	5	91	1,90	150	100	40	290	0,10	0,01	0,11
FZ 6 He 6H-F	10	92	1,90	50	120	60	230	0,10	0,03	0,13
FE ELET. REF.	12	93	1,94	40	20	10	70	0,30	0,10	0,40
FZ 6 He-M	3	100	2,05	80	120	50	250	0,30	0,11	0,41
FZ 6 He 6H-I	8	101	2,13	80	100	20	200	0,10	0,02	0,12
FZ 6 He 3H-F	7	105	2,18	70	120	40	230	0,10	0,02	0,12
FZ 6 He 3H-M	6	109	2,26	120	100	30	250	0,20	0,03	0,23
FE ELETROL.	1	136	2,83	20	130	60	210	0,30	0,02	0,32
FZ 6 He-F	4	140	2,84	80	120	50	250	0,40	0,05	0,45
FE ELET. REC.	11	150	3,18	10	110	70	190	0,20	0,03	0,23

* *Ver Tabelas VI.7 e VI.8*

TABELA VI.10 - CAMPO COERCITIVO (HC), PERDAS MAGNÉTICAS (W) E CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS AMOSTRAS DE FERRO ELETROLÍTICO E FERRO ELETROLÍTICO PURIFICADO

ESPECIFICAÇÃO DO MATERIAL*	AMOSTRA Nº	Hc A/m	W W/kg	C ppm	Ni ppm	Cu ppm	C+Ni+Cu ppm	Pb ppm	Ag ppm	Pb+Ag ppm
FE ELETROL.	1	136	2,83	20	130	60	210	0,30	0,02	0,32
FE ELET. REC	11	150	3,18	10	110	70	190	0,20	0,03	0,23
FE ELET. REF.	12	93	1,94	40	20	10	70	0,30	0,10	0,40
FZ 6 He 6H-M	9	90	1,86	70	130	20	220	0,10	0,01	0,11

* *Ver Tabelas VI.7 e VI.8*

As amostras nºs 4 e 11 apresentam valores próximos de campo coercitivo, embora os teores de carbono sejam, respectivamente, de 80 e 10 ppm, os totais C+Ni+Cu de 250 e 190 ppm e os de Pb+Ag de 0,45 e 0,23 ppm.

Nas amostras nºs 8 e 3, a variação conjunta do total Pb+Ag e do total C+Ni+Cu, onde pode-se observar, em relação à amostra nº 2, um aumento desses totais na amostra nº 3 e uma diminuição dos mesmos na amostra nº 8, leva a valores iguais de campo coercitivo. Os teores de carbono são iguais nestas amostras, e os teores de Cu e Ni na amostra nº 3 são, 150% e 20%, respectivamente, mais elevados do que na amostra 8.

Comparando-se as amostras nºs 3 e 6, a 6 apresenta uma elevação de 9% no campo coercitivo para totais iguais de C+Ni+Cu, totais reduzidos em 45% de Pb+Ag, e carbono elevado em 50%.

Essa atuação conjunta das impurezas, mesmo em níveis muito baixos, como é o caso dos elementos Pb e Ag, na variação do campo coercitivo do ferro, mostra a relevância de se conhecer o papel representado por cada impureza no desempenho dos materiais, e conhecer que cada uma das impurezas, dependendo da sua concentração num determinado material, terá um diferente coeficiente de influência sobre uma determinada propriedade.

A Tabela VI.10 resume através de amostras representantes dos três diferentes processos de purificação aqui pesquisados, os diferentes valores de campo coercitivo (Hc) e perdas magnéticas(W) obtidos. Considerando que as ligas magneticamente macias devem ter como uma das principais características baixo campo coercitivo, os resultados levam-nos a concluir que, a fusão zonal permite obter, conforme característica inerente a este processo, ferro puro com maior ou menor segregação de impurezas, dependendo da região da

barra onde são extraídas as amostras, com purezas adequadas para aplicação na fabricação de aços de baixo-carbono aplicáveis em materiais magneticamente macios. O processo de fusão zonal oferece também a vantagem de poder-se partir de matérias-primas mais baratas como o ferro eletrolítico, e no caso de ser dado preferência ao ferro com menor teor de carbono como material de partida para a purificação por fusão zonal, pode-se usar o processo combinado - antes o tratamento térmico sob atmosfera de hidrogênio para a redução do carbono, e depois a fusão zonal para a redução das outras impurezas presentes no Fe.

O ferro refinado sob atmosferas redutora e oxidante, embora apresente pureza adequada para ligas macias, torna-se um processo caro e moroso, pelo fato de ser necessàrio submeter a matéria-prima, antes desse refino, a dois processos de extração de impurezas - resinas trocadoras de íons e eletrólise.

VI.3 - LIGAS PURAS

Os gráficos da fig. 6.9 mostram os valores do campo coercitivo (H_c) e das perdas magnéticas (W), plotadas em função do tempo de envelhecimento para as ligas Ferro Puro-Carbono a 80, 160 e 400 ppm, de carbono, respectivamente denominadas liga 1, liga 2 e liga 3.

As análises por microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram que os precipitados do carbono nas ligas de Fe Puro-Carbono a 80 e 160 ppm (ligas n^{os} 1 e 2), ocorrem associados às discordâncias, ou na matriz, sem estarem conectados a essas discordâncias.

As micrografias das figs. 6.10 e 6.11 revelam que, mesmo após 90 e 120 minutos de revenido, foi verificado nessas ligas idêntico

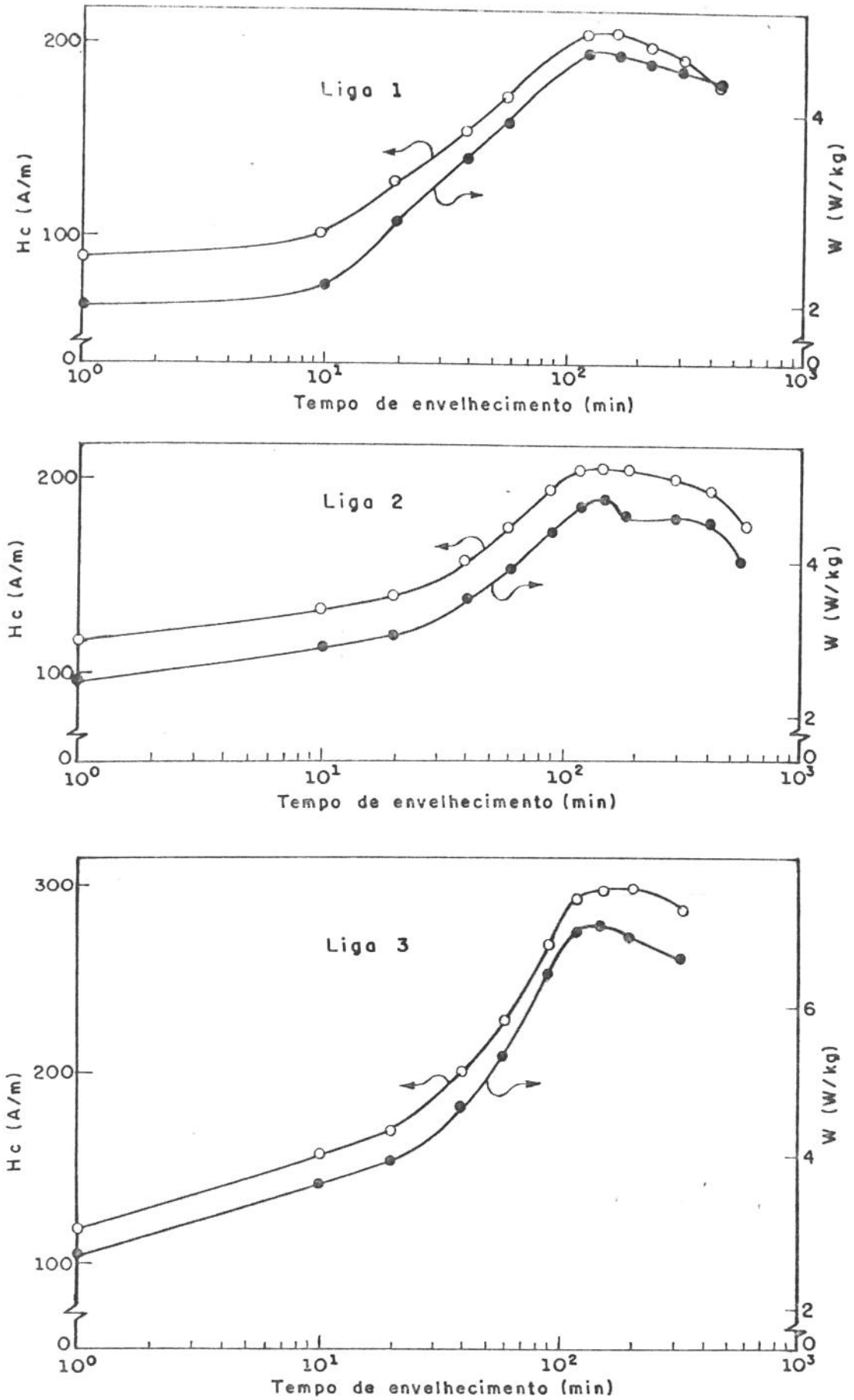

Fig. 6.9: Medidas do Campo Coercitivo (Hc) e das Perdas Magnéticas (W), em função do tempo de envelhecimento das Ligas de Ferro Puro-Carbono

mecanismo de associação entre os precipitados, a matriz e as discordâncias, considerando que esses tempos de envelhecimento foram suficientes para que as curvas do campo coercitivo e das perdas magnéticas da fig. 6.9 atingissem os valores máximos e começassem a declinar. Esse comportamento sugere que para as ligas Fe Puro-C com baixo teor de carbono, as suas propriedades magnéticas são bastante sensíveis ao coalescimento dos precipitados. A interação dessas partículas com as discordâncias parece não influenciar na evolução dessas propriedades.

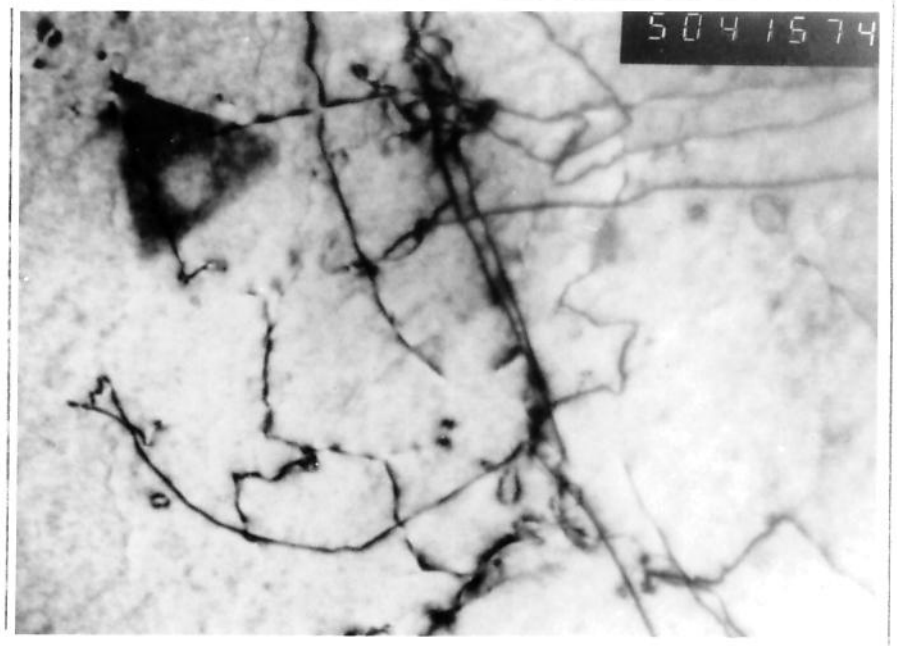

Fig. 6.10: Precipitação de carbonetos durante envelhecimento da liga Fe Puro-C (80 ppm) a 200 °C por 120 minutos Microscópio Eletrônico de Transmissão. X 50.000

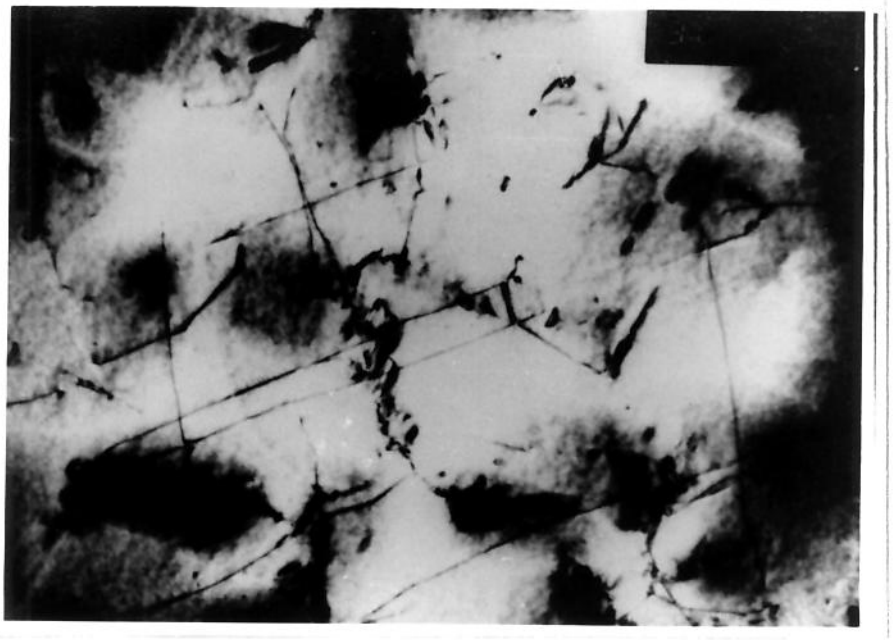

Fig. 6.11: Precipitação de carbonetos durante envelhecimento da liga Fe Puro-C (160 ppm) a 200 °C por 90 minutos Microscópio Eletrônico de Transmissão. X 50.000

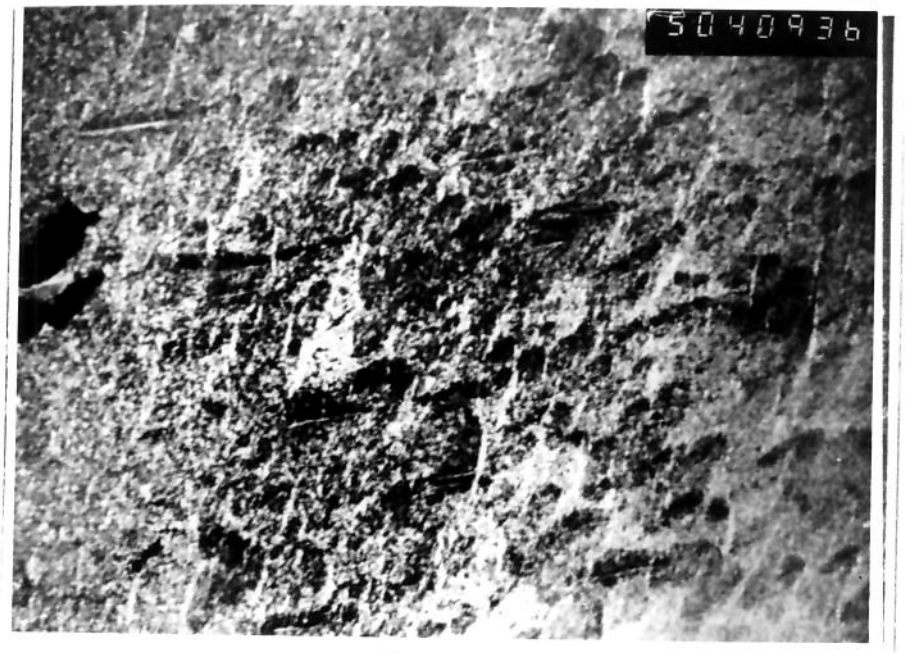

Fig. 6.12: Precipitação de carbonetos durante envelhecimento da liga Fe Puro-C (400 ppm) a 200 °C por 20 minutos Imagem em campo escuro.
Microscópio Eletrônico de Transmissão. X 50.000

A micrografia (fig. 6.12) da liga Ferro Puro-Carbono a 400 ppm (liga nº 3), envelhecida durante 20 minutos a 200 °C, apresenta compostos de finos bastonetes ou agulhas. Os parâmetros magnéticos medidos nesse período de tempo apresentaram-se em elevação, como mostrado nas curvas da fig.6.9. Após 60 minutos de revenido, esses precipitados cresceram em forma de dendritas, como observado nas figs. 6.13 e 6.14, cujos valores do campo coercitivo e das perdas magnéticas correspondentes a esta liga nestas condições de tratamento, atingiram valores ainda mais elevados nas curvas da fig.6.9.

Os carbonetos precipitados nas ligas Fe Puro-C, aqui estudadas, foram identificados através da determinação do plano $\{1\ 1\ 0\}\alpha$, paralelo ao plano da matriz, como sendo a cementita.

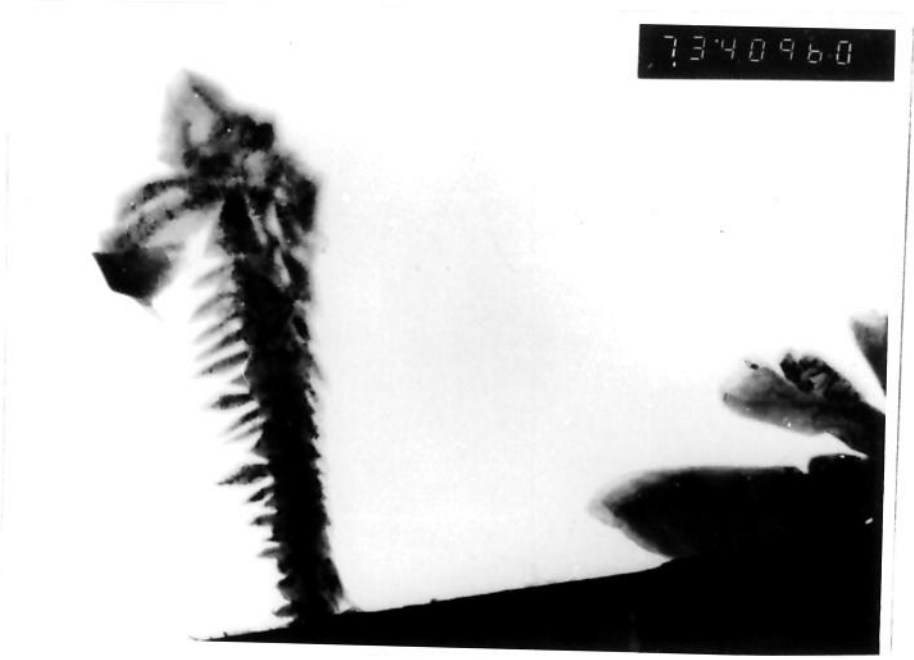

Fig. 6.13: Carbonetos precipitado durante envelhecimento da liga Fe Puro-C 400 ppm, a 200 °C por 60 minutos
Imagem em campo claro.
Microscópio Eletrônico de Transmissão. X 50.000

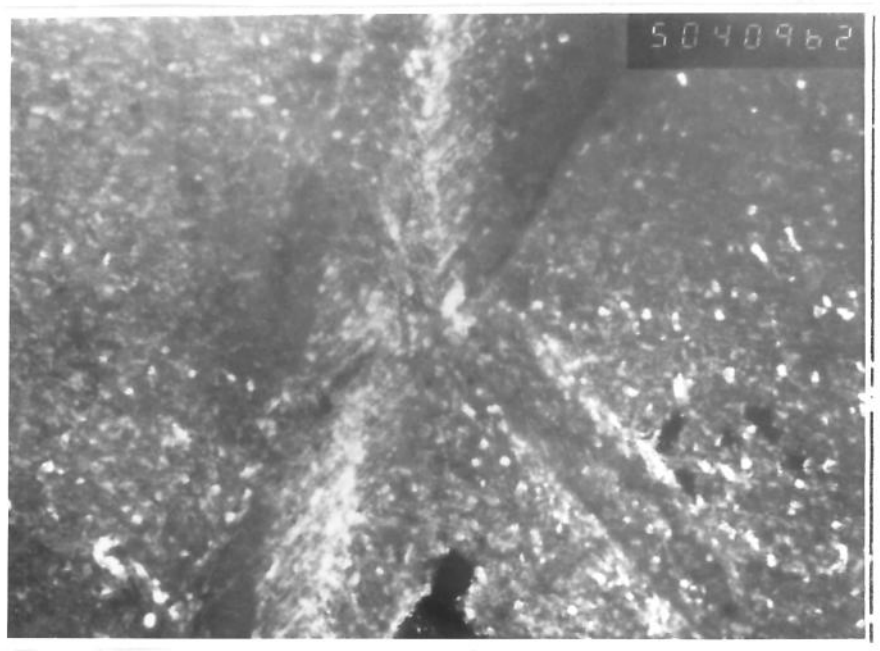

Fig. 6.14: Carboneto precipitado durante envelhecimento da liga Fe Puro-C 400 ppm, a 200 °C por 60 minutos
Imagem em campo escuro.
Microscópio Eletrônico de Transmissão. X 50.000

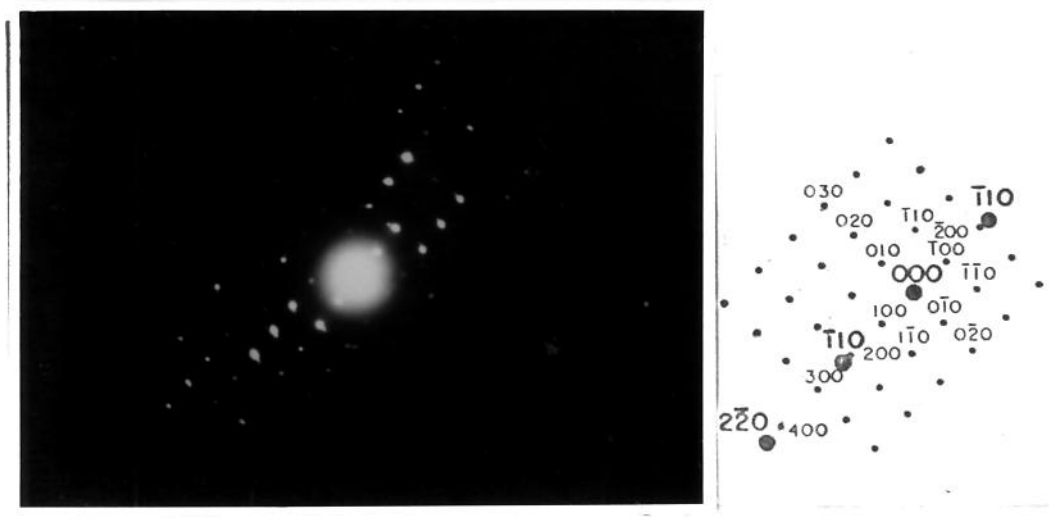

Fig. 6.15: Padrão de Difração Eletrônica da Amostra Referente à fig.6.13 (Cementita)

Como mostrado por pesquisadores[2,3] em trabalhos anteriores, a cementita formada durante o envelhecimento da ferrita cresce sobre os planos {1 1 0}α , ao longo das direções [1 1 1]α , na forma de dendrita.

O padrão de difração eletrônica da figura 6.15, apresenta essas direções de crescimento de cementita para as ligas Ferro Puro-Carbono aqui desenvolvidas.

A configuração dendrítica da cementita ocasiona valores mais elevados de campo coercitivo e de perdas magnéticas nas ligas Fe Puro-C de alto teor de carbono (liga n° 3), mas, como indicado na fig. 6.9, o declínio dessas propriedades magnéticas acontece num período de tempo mais curto de envelhecimento do que no das ligas n^{os} 1 e 2. Isto leva-nos a concluir que à medida que os precipitados coalescem, passando do formato de bastonetes para dendritas, a sua ação inibidora torna-se mais intensa nas propriedades magnéticas dessas ligas com alto teor de carbono. O perfeito acompanhamento da evolução das propriedades magnéticas das ligas Fe Puro-C através da precipitação de carbonetos por tratamento de envelhecimento a 200 ^{o}C, permite-nos concluir ser este um método de caracterização eficaz na avaliação das propriedades magnéticas em ligas Fe Puro-C.

VII - CONCLUSÕES

PURIFICAÇÃO

1. Altas concentrações de Sb presentes na barra de **ESTANHO CRISTALIZADO**, retardam o deslocamento do Bi, Cu e Fe durante a sua purificação por **REFINO ZONAL**. Com dois conjuntos de passadas de zonas líquidas, o **SIMPLES(SRZ)** e o **DUPLO REFINO ZONAL(DRZ)**, com 10 passadas em cada conjunto, obteve-se **ESTANHO** com níveis de pureza de até 49 (99,99%) em 25% do comprimento total da barra.

O baixo rendimento do processo de **REFINO ZONAL** para o **ESTANHO** com elevados níveis de impurezas indiretas, leva-nos a sugerir que sejam selecionados métodos de pré-purificação com características mais adequadas para a redução desses tipos de impurezas.

2. O **ESTANHO ELETROLÍTICO** com teores de Sb abaixo de 10 ppm, purificado pelos 3 conjuntos de passadas de zonas líquidas, o **SIMPLES**, o **DUPLO** e o **TRIPLO REFINO ZONAL**, atingiu níveis de pureza maiores que 59 (99,999%) em 80 % do comprimento total da barra.

3. No **CHUMBO ELETROLÍTICO**, foi encontrado o nível de pureza de 59 (99,999%) em 40% do comprimento total da barra desse material purificado por **REFINO ZONAL**. A pureza menos elevada encontrada no início da barra, mesmo após ter sido submetida a dois conjuntos de 10 passadas de 5 zonas líquidas: o **SIMPLES** e o **DUPLO REFINO ZONAL**, deveu-se ao baixo escoamento do Fe durante esse processo de purificação. Acredita-se que aumentando o número de passadas de zonas líquidas de 10 para 15 no primeiro conjunto (o **SIMPLES REFINO ZONAL**), após o **DUPLO REFINO ZONAL** essa impureza será reduzida para níves não detectáveis.

4. A otimização do **PROCESSO DE REFINO ZONAL** aqui proposta, incluiu o

emprego de conjuntos de passadas de zonas líquidas como o **SIMPLES, DUPLO** e **TRIPLO REFINO ZONAL,** intercalados com uma otimização laboratorial. Os níveis de pureza tão elevados quanto 99,999% atingidos nas barras purificadas segundo esse procedimento proposto, confirmam os perfis teóricos delineados com os dados gerados pela simulação por computador desse proceso de **REFINO ZONAL** otimizado. A boa concordância dos perfis teóricos com os perfis experimentais evidenciou ser esse procedimento otimizado, um método de purificação adequado para elevar o nível de pureza dos materiais aplicáveis em alta tecnologia. A seleção das matérias-primas a serem purificadas segundo os teores dos diferentes tipos de impurezas, é de primordial importância na obtenção do rendimento máximo que esse método de purificação, aqui otimizado, pode oferecer.

5. O processo de **FUSÃO ZONAL** remove o Cu, N, Pb e Ag presentes no **FERRO ELETROLÍTICO.** O carbono apesar de ser evaporado em forma de CO, retorna ao banho líquido. O tratamento do **FERRO** sob hidrogênio é eficaz na remoção de C, N, Ni e Pb, levando o N a concentrações abaixo de 10 ppm, mas não reduz os teores de Cu, Co e Ag. O **FERRO ELETROLÍTICO** refinado sob **ATMOSFERAS OXIDANTE E REDUTORA,** apresenta baixos teores de Co, Cu, Ni e N. Os teores de Pb e Ag não acusam reduções e o carbono apresenta comportamento similar ao da fusão zonal, reintegrando-se ao banho líquido.

6. As amostras de **FERRO ELETROLÍTICO** purificados por **FUSÃO ZONAL** e por **TRATAMENTO TÉRMICO SOB HIDROGÊNIO,** apresentam purezas adequadas para aplicação em ligas magneticamente macias. Os dois processos combinados - **TRATAMENTO TÉRMICO SOB HIDROGÊNIO E FUSÃO ZONAL** - tornam possível a obtenção de ferro puro com teores baixos de carbono. O **REFINO SOB ATMOSFERAS OXIDANTE E REDUTORA** é um método

eficaz na purificação do ferro, o qual pode ser aplicado em ligas macias; mas, este processo torna-se caro e moroso, por apresentar bons resultados de purificação somente quando o ferro de partida for suficientemente puro em relação às impurezas substitucionais.

CARACTERIZAÇÃO

7. MICROGRAFIAS DA INTERFACE PLANA E MEDIDAS DE DUREZA SOB CARGA REDUZIDA comparadas ao PERFIL DE CONCENTRAÇÃO QUÍMICA ao longo da barra purificada, pelo PROCESSO OTIMIZADO DE REFINO ZONAL, mostraram ser eficientes como métodos indiretos de controle da pureza para o Sn e Pb.

8. O desenvolvimento de uma técnica de caracterização com o objetivo de controlar o nível de pureza dos materiais ferrosos, através da avaliação das suas propriedades magnéticas como o CAMPO COERCITIVO e as PERDAS MAGNÉTICAS, permitiu-nos compreender melhor o papel representado pelas impurezas no desempenho desses materiais.

9. A avaliação destas PROPRIEDADES MAGNÉTICAS no Fe purificado por diferentes métodos de refino, mostrou que o campo coercitivo pode variar de 2,5 a 70,0%, dependendo de como as impurezas vão se interrelacionar em função das suas concentrações na matriz do ferro. Altas reduções de carbono, acompanhadas de reduções moderadas dos totais C+Ni+Cu e Pb+Ag, elevam o campo coercitivo de até 70%. O Níquel, mesmo em teores elevados de 130 ppm, aparenta não influenciar o campo coercitivo. Redução intensa no teor das impurezas, levando à elevação da pureza global do ferro, não significa alteração nas propriedades magnéticas - é relevante

conhecer a atuação conjunta das impurezas, mesmo quando presentes em níveis bem baixos.

10. A sensibilidade mostrada neste trabalho, das propriedades magnéticas à atuação conjunta de grupos de impurezas, presentes em amostras de Fe purificado por diferentes métodos de purificação, sugere a possibilidade das **MEDIDAS DO CAMPO COERCITIVO** e das **PERDAS MAGNÉTICAS**, serem utilizadas como **MÉTODO INDIRETO DE CONTROLE DE PUREZA** em **MATERIAIS FERROSOS**.

11. Essa técnica de caracterização foi desenvolvida e primeiramente aplicada em **LIGAS Fe PURO-C** com baixo teor de carbono, envelhecidas a 200 ^{o}C, cujas **MEDIDAS DO CAMPO COERCITIVO (H_c) E DAS PERDAS MAGNÉTICAS (W)** mostraram ser bastante sensíveis à precipitação da cementita durante o envelhecimento destas ligas. Por outro lado a interação dessas partículas precipitadas com as discordâncias geradas na matriz, parece não influenciar na evolução dessas propriedades magnéticas.

A cementita nucleada durante o envelhecimento da ferrita, cresce sobre os planos $\{1\ 1\ 0\}\alpha$,ao longo das direções $[1\ 1\ 1]\alpha$, na forma de dendritas. O coalescimento da mesma em dendritas ocasiona nas **LIGAS Fe PURO-C**, com teor mais elevado de carbono, **PERDAS DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS** em curto período de tempo de envelhecimento.

12. **MEDIDAS DO CAMPO COERCITIVO (H_c) E DAS PERDAS MAGNÉTICAS (W)** realizadas em função do tempo de precipitação de carbonetos, mostraram ser um método eficaz também na avaliação das propriedades magnéticas em **LIGAS Fe PURO-C**.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com objetivo de dar continuidade a linha de pesquisa sobre o desenvolvimento de métodos de purificação e de caracterização de materiais, propõe-se como sugestões os seguintes temas:

1. Purificação do Telúrio para níveis acima de 99,999% de pureza, por conjuntos de passadas de zonas líquidas, utilizando a otimização laboratorial proposta neste trabalho.

2. Crescimento de cristais de PbSnTe pelos métodos de fusão zonal e Bridgman, partindo do Pb e do Sn purificados durante o desenvolvimento experimental deste trabalho, e verificar a influência da presença de concentrações totais de 10 ppm(pureza 5N) de impurezas nesses materiais, no avanço da frente de crescimento desses compostos.

3. Desenvolvimento de ligas amorfas Fe-Si por solidificação rápida, para aplicações eletro-magnéticas, partindo do Fe purificado neste trabalho, e verificar a influência de matérias-primas com níveis mais e menos elevados de pureza nas propriedades estruturais e magnéticas.

4. Desenvolvimento de novos métodos indiretos de controle de pureza para o Fe, como por exemplo medidas de ressonância magnética, com o objetivo tambem de aplicá-los nas ligas formadas por esse material.

5. Acompanhar por Microscopia Eletrônica de Transmissão, a formação de precipitados nos cristais PbSnTe ou ligas de Fe-Si, com o objetivo de relacionar sua distribuição e seus tipos formados, à evolução de propriedades como as ópticas, eletrônicas e magnéticas.

6. Desenvolver métodos indiretos de controle de pureza dos materiais aplicáveis em detectores de radiação infravermelha termal, como o Pb, Sn, Te visando as suas aplicações finais.

APÊNDICE 1

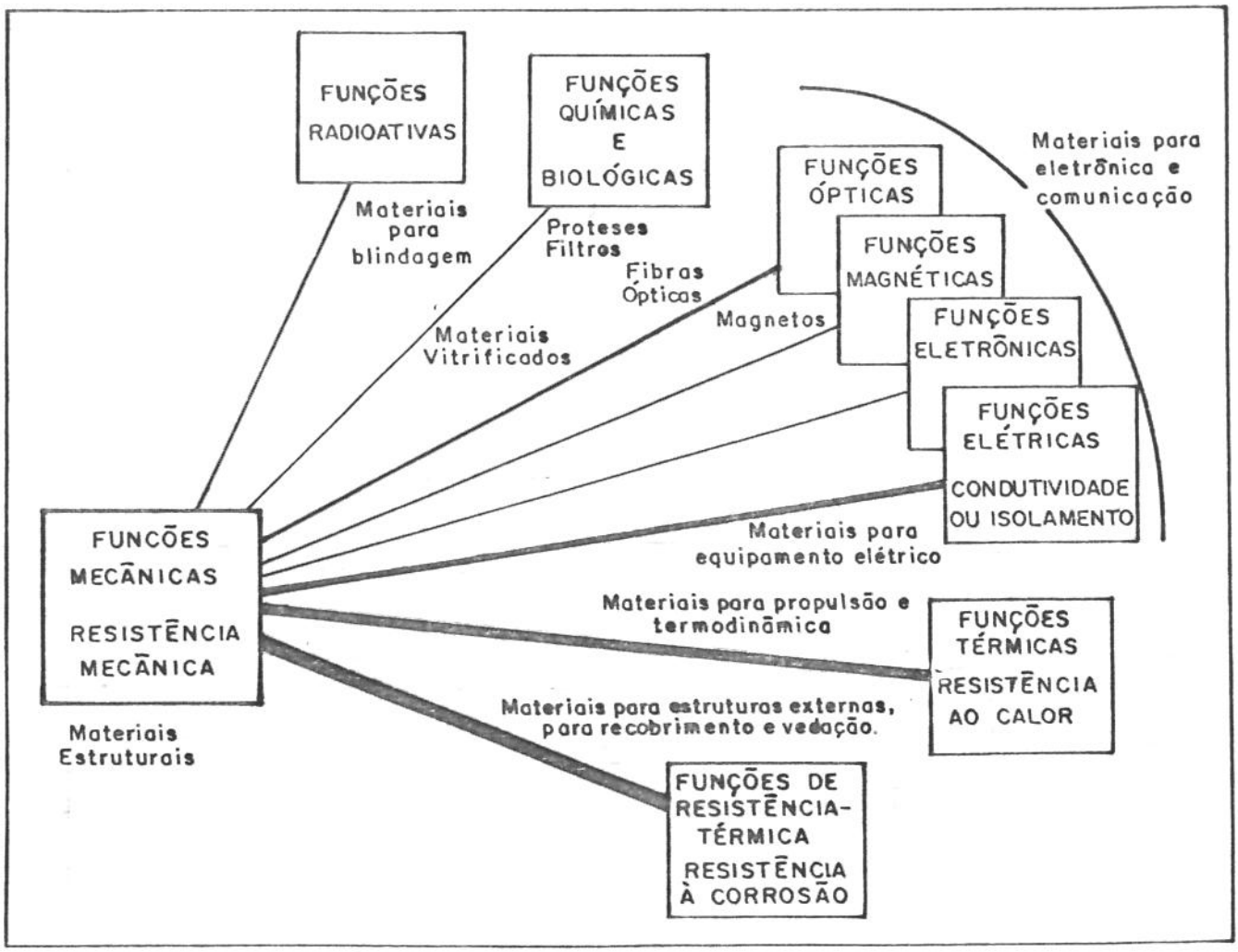

Fig. A.1.1: PRINCIPAIS EIXOS DE RELAÇÃO ENTRE OS MATERIAIS ESTRUTURAIS E FUNCIONAIS: FUNÇÕES DOMINANTES E ÁREAS REFERENTES(*):

Materiais Estruturais: são usados essencialmente por suas propriedades mecânicas (aço para construir trilhos ou prédios, por exemplo). Eles constituem um mercado muito vasto e grandes classes de materiais são essencialmente materiais estruturais .

Materiais Funcionais: *são usados essencialmente por suas propriedades funcionais que são essenciais para o sistema técnico: silício muito puro para fabricação de "chips", magnetos de terras raras para construir máquinas elétricas de baixo volume. A figura acima reproduz uma classificação dada pela EUROCONSULT.*

A distinção entre materiais funcionais e estruturais deve ser utilizada com cuidado, por que a um dado material são geralmente conferidas muitas funções diferentes: o aço da carcaça de um carro é principalmente usado por suas propriedades mecânicas, mas, também para proteger os passageiros contra a chuva, o frio e o vento; superligas das palhetas de turbina são usadas não somente pela sua resistência especial para corrosão, mas, também pelas suas propriedades mecânicas a 1200 °C. Nós podemos então considerar que temos uma gama de materiais que se extendem de materiais puramente estruturais para materiais funcionais. Muitos desses materiais são essenciais para o sistema técnico: aviões a jato não podem existir sem as superligas, eletrônica sem o Si ou AsGa purificados, Alumínio sem os fundidores feitos de carbono que resistem á corrosão, reatores nucleares PWR sem ligas de zircônio transparentes aos neutrons.(*) *Y.FARGE,Mémoires et Études Scientifiques Revue de Metallurgie-Juillet-Août 1990.*

APÊNDICE 2

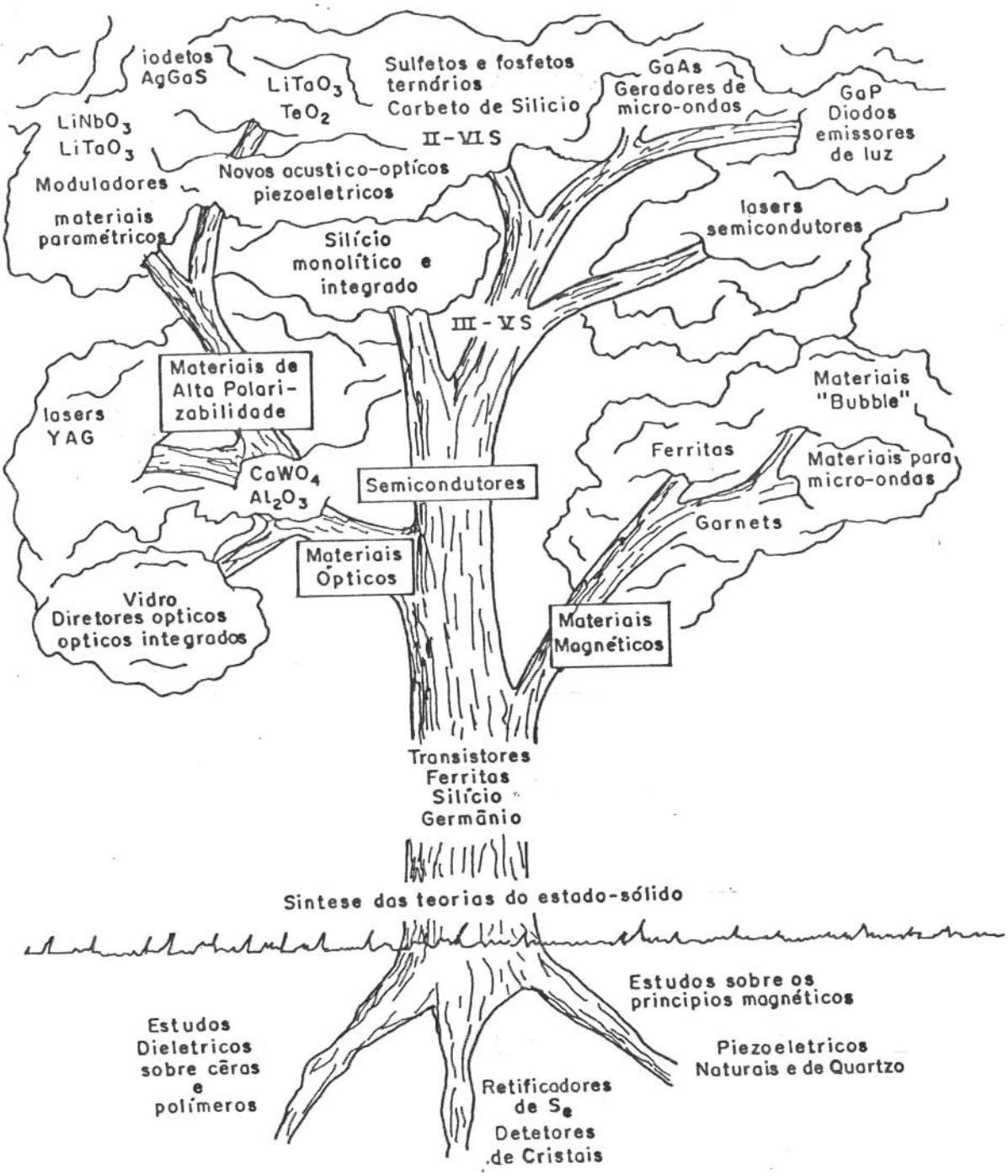

Fig. A.2.1: O DESENVOLVIMENTO DOS MATERIAIS ELETRÔNICOS(*):
A ÁRVORE DOS MATERIAIS ELETRÔNICOS, *representando o progresso nos materiais eletrônicos, a RAIZ consiste nas ciências básicas e nos estudos primordiais dos materiais, O TRONCO significa o desenvolvimento do transistor, AS RAMIFICAÇÕES (BRAÇOS) representam as áreas do progresso corrente nos materiais eletrônicos - materiais semicondutores mais complexos do que aqueles usados nos antigos transistores, materiais magnéticos agora sendo usados em memórias de computador, e materiais ópticos para uso em dispositivos de modulação, transmissão e emissão de luz.(*Chynoweth A.G., Science, 191,726, 1976)*

APÊNDICE 3

TABELA A.3.1:CRISTAIS CRESCIDOS DE LIGAS METÁLICAS PELA TÉCNICA BRIDGMAN-VERTICAL(1) E HORIZONTAL(2) E SUAS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

LIGAS METÁLICAS	TIPO DE CRESCIMENTO	TAXA DE CRESCIMENTO	RECIPIENTE	ATMOSFERA
Cu-Be	1	-	Alumina	-
Cu-Zn	1	2,5 cm/h	Grafite	Vácuo
Cu-Al	1	1,2 cm/h	Grafite	Vácuo
Cu-Al-Ni	2	12,5 cm/h	Alumina	Ar
Cu-Ga	1	6,5 cm/h	Grafite	-
Cu-Ge	1	60 cm/h	Grafite	Vácuo
Cu-As	2	4 cm/h	Silica	Vácuoo
Cu-Ni	1	-	Grafite	Hidrogênio
Cu-Pd	1	21 cm/h	Grafite	Vácuo
Ag-Zn	1	3,8 cm/h	Grafite	Vácuo
Ag-Al	1	-	Grafite	Argônio
Au-Cu	1	21 cm/h	Grafite	Vácuo
Au-Ag	1	21 cm/h	Grafite	Vácuo
Mg-Li	1	0,6 cm/h	Aço	Argônio
Mg-Cd	1-2	4-8 cm/h	Grafite	Argônio
Mg-Mn	1	-	Grafite	Argônio
Ligas de Mn	1	1,8 cm/h	-	Hélio
Al-Cu	2	8 cm/h	Grafite	Argônio
Al-Ag	2	2,5 cm/h	Alumina	-
In-Tl	1	-	Grafite	Hélio
Fe-Al	1	0,6-0,8 cm/h	Alundum	Hélio
Fe-Ni	1	-	Alumina	Argônio
Fe-Cr	1	2,5 cm/h	Alumina	-
Fe-Cr-Ni	2	6,2 cm/h	Alumina	He ou H_2
Ni-Co	1	-	Alumina	Hidrogênio

TABELA A.3.2: CRISTAIS CRESCIDOS DE COMPOSTOS PELA TÉCNICA BRIDGMAN VERTICAL (1) E HORIZONTAL (2) E SUAS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

COMPOSTO	TIPO DE CRESCIMENTO	TAXA DE CRESCIMENTO	RECIPIENTE	ATMOSFERA
I A-IV A				
Mg_2Si	1	-	Grafite	Argônio
Mg_2Ge	1	0,75 cm/h	Grafite	Argônio
Mg_2Sn	1	-	Grafite	Argônio
II B-IV A-V A				
$Zn\ Sn\ As_2$	1	0,3 cm/h	Silica revestida de carbono	Vácuo
II A-VI A				
BaTe	1	0,5 cm/h	Grafite	Argônio
II B-VI A				
ZnS	1	-	Zircônia	Vácuo
ZnSe	1	-	Silica	-
CdS	1	-	Grafite	Argônio
CdTe	1	2 cm/h	Silica	Vácuo
CdTe	2	0,3 cm/h	Silica revestida de carbono	Vapor de Cd
HgTe	1	0,4 cm/h	Silica	Vapor de Hg
II A-V A				
GaAs	2	< 1 cm/h	Silica	Vapor de As
InAs	2	0,3 cm/h	Silica revestida de carbono	Vapor de As
III A-VI A				
GaSe	1	-	Grafite	Vácuo
Iv A-IV A				
GeSi	1	-	-	Vácuo
IV A-VI A				
PbTe	1	-	Silica revestida de carbono	Vácuo
V A-VI A				
Bi_2Te_3	1	~ 0,1 cm/h	Grafite	Vácuo
Bi_2SbTe_3	1	≥ 0,04 cm/h	Silica revestida de carbono	Vácuo
VIII B-VI A				
$FeTe_{0,95-1,15}$	1	-	Silica	Vácuo
$FeTe_{0,933}$	1	-	Silica	Vácuo

TABELA A.3.3: **CRISTAIS CRESCIDOS DE ÓXIDOS PELA TÉCNICA CZOCHRALSKI E SUAS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO**

MATERIAL	PONTO DE FUSÃO(K)	MATERIAL DE CADINHO	ATMOSFERA	TAXA DE PUXAMENTO (mm h^{-1})	TAXA DE ROTAÇÃO rev min^{-1}
$Bi_{12}Ge0_{20}$	1200	Pt	O_2	10	50
$LiNbO_3$	1520	Pt	O_2	5	30
$Si_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$	1680	Pt	O_2	5	10
$NaBa_2Nb_5O_{15}$	1773	Pt	O_2	5	30
$MnFe_2O_4$	1770	Ir	N_2	5	10
$CaWO_4$	1920	Rh	Ar	10	100
$LiTaO_3$	1920	Ir	N_2	10	30
$Gd_3Ga_5O_{12}$	1990	Ir	Ar+5%O_2	5	50
$Y_3Al_5O_{12}$	2220	Ir Mo W	N_2 98%Ar+2%H_2 98%Ar+2%H_2	2	60 70
$BeAl_2O_4:Cr^{3+}$	2073	Ir	Inerte	3	0
Al_2O_3	2381	Mo Ir W	98%Ar+2%H_2 - N_2	3 20 6	- 60 30
$MgAl_2O_4$	2378	Ir	Ar+0,5%O_2	-	-
Y_2O_3	2680	-	-	-	-

TABELA A.3.4: CRISTAIS CRESCIDOS DE COMPOSTOS PELA TÉCNICA CZOCHRALSKI E SUAS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

COMPOSTO	TAXA DE CRESCIMENTO	RECIPIENTE	ATMOSFERA
I B-IV A			
Cu_2O	1,75 cm/h	Magnésia	Hélio ou Argônio
II B-V A			
ZnSb	0,6-1,5 cm/h	-	Hidrogênio
III A-V A			
AlSb	6 cm/h	Grafite	Arônio
AlSb	5 cm/h	Alumina	Hélio
GaAs	4,2 cm/h	Silica	Argônio
InP	0,5 cm/h	Silica	Vapor de P
InAs	-	Silica	Vapor As+Argônio
InSb	-	-	Vapor de Sb
$Ga_xIn_{1-x}Sb$	0,3-0,5 cm/h	-	Hidrogênio
IV A-IV A			
GeSi	0,2 cm/h	-	-
IV A-VI A			
PbSe	-	Grafite	Nitrogênio
PbTe	-	Silica	Vapor Se+Argônio
PbTe	-	Grafite	Nitrogênio
V A-VI A			
Bi_2Te_3	< 3 cm/h	Silica	Hidrogênio
VII B-V A			
Mn_2Sb	-	Alumina	Argônio
VIII B-V A			
$PtSb_2$	4 cm/h	Grafite	Nitrogênio

TABELA A.3.5: CRISTAIS CRESCIDOS PELA TÉCNICA DE FUSÃO ZONAL-HORIZONTAL(1) E VERTICAL (2) E AS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

COMPOSTO	TIPO DE CRESCIMENTO	TAXA DE CRESCIMENTO	RECIPIENTE	ATMOSFERA
I B-VI A				
Ag_2Te	1	-	Grafite	Vácuo
I B-III A-VI A				
$CuGaSe_2$	1	0,05 cm/h	Silica revestida de carbono	Vácuo
$AgInSe_2$	1	0,05 cm/h	Silica revestida de carbono	Vácuo
II B-V A				
ZnSb	1	0,1 cm/h	Lavite revestida de carbono	Vácuo
CdSb	1	1-20 cm/h	Grafite	H_2 ou Vácuo
II B-VI A				
CdTe	1	0,5-0,8 cm/h	Silica revestida de carbono	Vapor de Ce
CdTe	2	0,5 cm/h	Silica revestida de carbono	Vácuo
$Cd_xHg_{1-x}Te$	1	1 cm/h	silica	Vácuo
HgTe	1	1,2 cm/h	Silica	Vapor de Hg
III A-V A				
GaAS	1	1,25-5 cm/h	Silica revestida de carbono	Vapor de As
InAs	1	0,01-0,1 cm/h	Silica	Argônio
III A-VI A				
TlSe	1	0,6-2 cm/h	-	-
IV A-VI A				
SnS	1	1 cm/h	Silica	Argônio
SnSe	1	1 cm/h	Silica	Argônio
V A-V A				
BiSb	1	1,2 cm/h	Silica	Hidrogênio
V A-VI A				
$As2Te_3$	2	-	Silica	-
Bi_2Te_3	1	1,7 cm/h	Silica	Vapor de Te

TABELA A.3.6: **ALGUNS CRISTAIS CRESCIDOS PELA TÉCNICA DE FUSÃO POR ZONA FLUTUANTE** *

CRISTAL	TAXA DE CRESCIMENTO (mm/h)	GÁS E PRESSÃO (MPa)	DIÂMETRO DO CRISTAL (mm)
$Y_3Fe_5O_{12}$	1,5-3	O_2, 2-3	8
$Gd_3Fe_5O_{12}$	1,5	O_2,5	6
$BaFe_{12}O_{19}$	6	O_2,7	3
$Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$	10	N_2,fluxo	20
Terra Rara - FeO_3	3-10	Ar ou O_2,7	8-20
TiO_2	10	Ar	15
$SrTiO_2$	15	Ar ou O_2,1,5	10
$Y_3Ga_5O_{12}$	6	Ar ou O_2,2	8
YAG:Nd	5	Ar	8
GGG, $Sm_3Ga_5O_{12}$, $Nd_3Ga_5O_{12}$	10	Ar ou O_2,2	15
$MgFe_2O_4$	5	O_2,5	6

* *Outros cristais crescidos por esta técnica incluem* $SrNb_2O_7$, Al_2O_3, Y_2O_3, Ta_2C

APÊNDICE 4

```
   PROGRAM PURIFIC     74/760  OPT=0,ROUND= A/ S/ M/-D,-DS      FTN 5.1+6
DO=-LONG/-OT,ARG=-COMMON/-FIXED,CS= USER/-FIXED,DB=-TB/-SR/-SL/ ER/-ID/-
FTN5,I=P,L=X.

      1                 PROGRAM PURIFIC(INPUT,SAIDA ,TAPE5=INPUT,TAPE6=SAIDA )
      2                 REAL K
      3                 DOUBLE PRECISION CS(20,100),CR(20,100),ZZ(20)
      4                 CHARACTER*30 TIPOS(2)
      5                 DATA TIPOS(1)/'CALCULO PELO METODO DE PFANN'/
      6                 DATA TIPOS(2)/'CALCULO PELO METODO DE SCHEIL'/
      7           C     READ(5,*)TIPO,NMAX,CI,Z,DX,K
      8                 NMAX = 20
      9                 TIPO = 2
     10                 READ(5,*) (ZZ(I),I=1,NMAX)
     11                 CI = .36
     12                 DX = .01
     13                 K = .5
     14           C     TIPO = 1 :   CALCULA PELO METODO DE PFANN
     15           C     TIPO = 2 :   CALCULA PELO METODO DE SCHEIL
     16                 N=1
     17           C     WRITE(6,36) TIPOS(TIPO),(ZZ(I),I=1,NMAX)
     18           C  36 FORMAT(1H1,/////,6X,A,///,2X,'Z = ',20F4.2,///)
     19                 DO 10 L=1,100
     20                 Z = ZZ(1)
     21                 X=L-1
     22                 IF(TIPO.EQ.1) GO TO 22
     23                 CS(N,L) = K*CI*(1-X/100)**(K-1)
     24                 GO TO 30
     25              22 IF((X/100)-(1-Z))15,20,20
     26              20 CS(N,L)=(1-((1-K)*EXP(-(K*(1-Z))/Z)))*((1-(X/100))**(K-
     27                 GO TO 30
     28              15 CS(N,L)=(CI*(1-(1-K)*EXP(-(K*(X/100))/Z)))
     29              30 LL = X
     30                 CR(N,L) = CS(N,L) / CI
     31              33 WRITE(6,96)N,LL,CS(N,L),LL,CR(N,L)
     32              96 FORMAT(" N= ",I2,"  CS(",I2,") = ",F12.8,"   CR(",I2,")
     33                +  ,F17.8)
     34              10 CONTINUE
     35                 M = Z/DX+1.2
     36                 DO 42 N=2,NMAX
     37                 Z = ZZ(N)
     38                 DO 60 L=1,99
     39                 II = L-(DX*100)
     40                 X=L-1
     41                 IF(X.GT.0) GO TO 90
     42                 SOMA=0
     43                 DO 12 J=1,M
     44                 SOMA=SOMA+CS(N-1,J)
     45              12 CONTINUE
     46                 CS(N,L)=SOMA*K*(DX/(Z*DX))
     47                 GO TO 60
     48              90 IF((X/100).GT.(1-Z)) GO TO 75
     49                 I2 =(X/100.-DX+Z)*100 + 1
     50                 CS(N,L)=CS(N,II)+((K*DX)/Z)*(CS(N-1,I2) - CS(N,II))
     51                 GO TO 60
     52              75 CS(N,L)=CS(N,II)*(1+((1-K)/(1-X/100))*DX)
     53              60 CONTINUE
     54                 WRITE(6,37)
     55              37 FORMAT(10(/))
     56                 DO 85 L=1,99
     57                 LL = L- 1
     58                 CR(N,L)=CS(N,L)/CI
     59                 WRITE(6,96)N,LL,CS(N,L),LL,CR(N,L)
     60              85 CONTINUE
     61              42 CONTINUE
     62                 STOP
     63                 END
```

Fig. A.4.1: PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O CÁLCULO DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NUMA BARRA PURIFICADA POR FUSÃO ZONAL

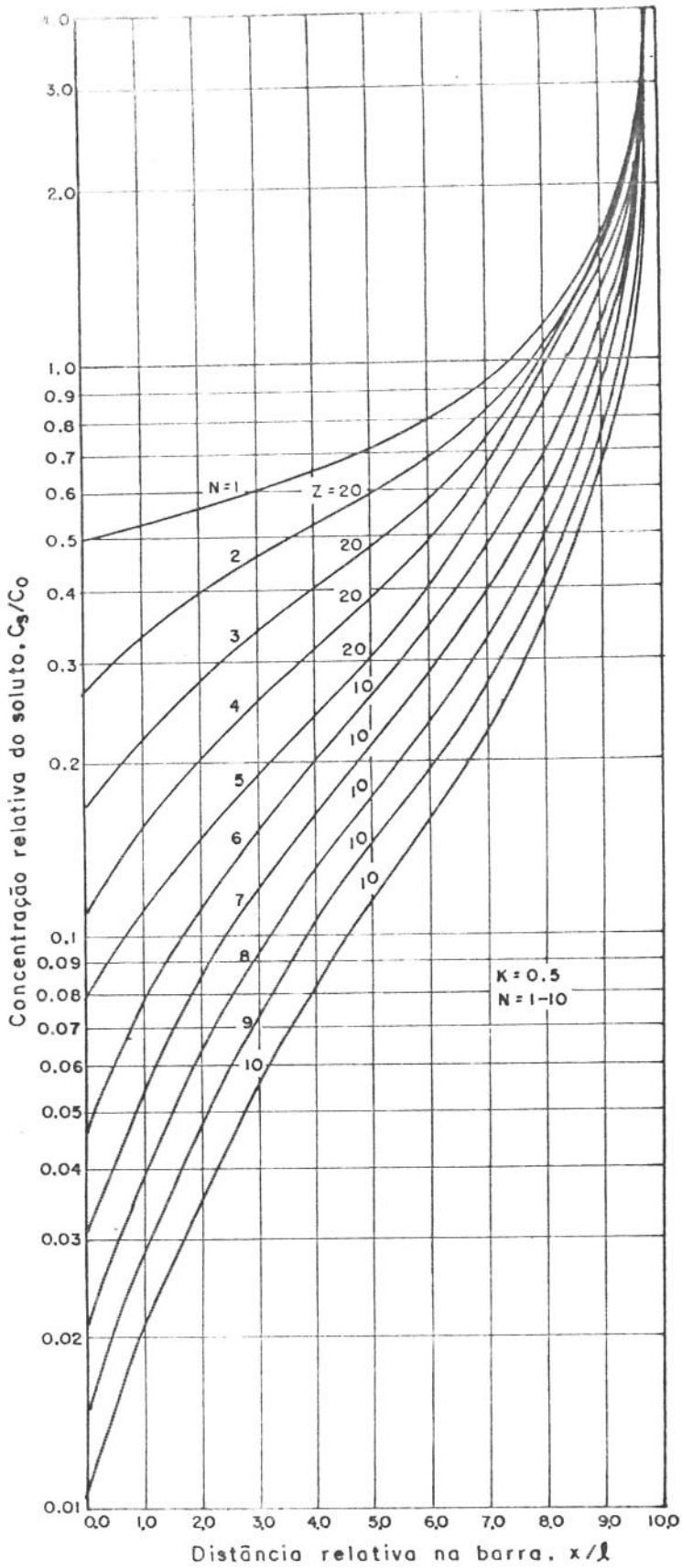

Fig. A.4.2: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO PARA k=0,5 E N=1-10, SENDO N=1 PELO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO NORMAL E N=2-10 POR FUSÃO ZONAL. PARA N=2-5, O Z=20 E N=6-10, O Z=10.

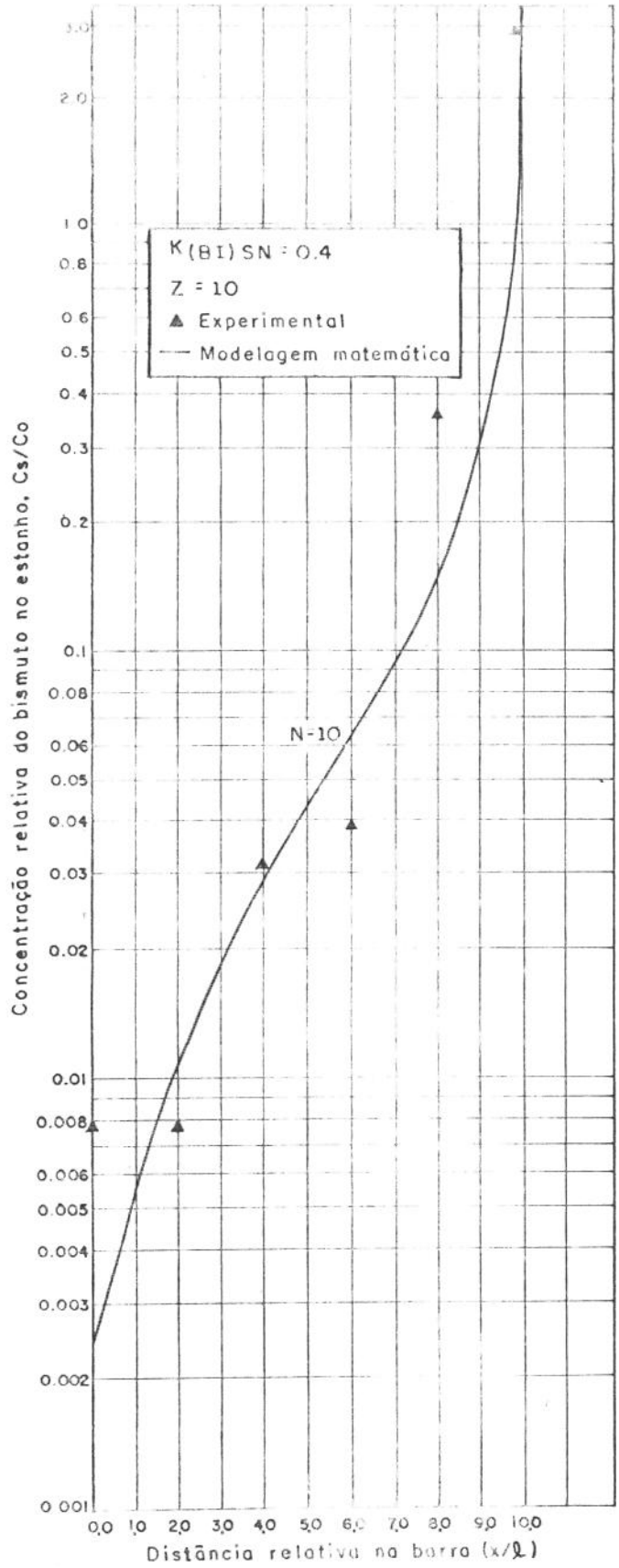

Fig. A.4.3: PERFIS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DO Bi NO Sn AO LONGO DA BARRA PURIFICADA POR FUSÃO ZONAL PARA 10 PASSADAS (N=10) DE ZONAS LÍQUIDAS.