

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Ricardo Riso Chaves
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 03 / 03 / 1997
Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Desenvolvimento e Avaliação de um Método Semi-Contínuo de Fusão Zonal e sua Aplicação na Recuperação de Índio

Autor : Ricardo Riso Chaves

Orientador: Rubens Caram Junior

009/97

C398d

30545/BC

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

Desenvolvimento e Avaliação de um Método Semi-Contínuo de Fusão Zonal e sua Aplicação na Recuperação de Índio

Autor : Ricardo Risso Chaves

Orientador: Rubens Caram Junior

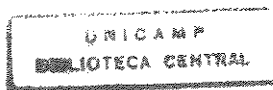
Curso: Engenharia Mecânica

Área de concentração: Materiais

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997

S.P. - Brasil



81850 66

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	TV UNICAMP
	C398d
V.	Ex.
TOMBO BC	30545
PROC.	28.1.97
C	☐
D	☒
PREÇO	R. 11.100
DATA	24.05.97
N.º CPD	

CM-00098253-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C398d

Chaves, Ricardo Risso

Desenvolvimento e avaliação de um método semi-contínuo de fusão zonal e sua aplicação na recuperação de índio / Ricardo Risso Chaves.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Rubens Caram Junior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Fusão por zona. 3. Metais - Purificação. I. Caram Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

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

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento e Avaliação de um
Método Semi-Contínuo de Fusão Zonal
e sua Aplicação na Recuperação de
Índio**

Autor : Ricardo Risso Chaves

Orientador: Rubens Caram Junior



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Maria de Fátima Brito Sousa
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Sonia Lúcia Baldochi
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/S.P.

Campinas, 03 de março de 1997

Dedicatória:

Dedico este trabalho a meus pais, irmã e minha noiva.

Agradecimentos

A conclusão deste trabalho não seria possível sem o auxílio de certas pessoas a quem eu agradeço:

Meus pais, pelo apoio e incentivo na realização desta tarefa;

Professor Rubens Caram, pela orientação, amizade e incentivo;

Professores Rodnei Bertazzoli e Maria de Fátima Brito Sousa, pelas análises de AAS;

Antonio Laerte Struziato, José Luís Lisboa e Fábio Gatamorta, pela confecção do conjunto experimental;

Luiz Carlos Vicentin, pela montagem da parte elétrica do equipamento;

Rita Helena Buzzo Jacon e Cláudia Souto Aoki, pelo auxílio de laboratório;

Sr. Roberto Benedito Borges, pelos serviços de vidraria do Instituto de Física;

Wanderlei Aparecido Setto, pelo auxílio com material de fundição;

José Daniel Pisoni Cedro e Maria do Carmo Mariano Ferreira, da secretaria do DEMA;

Marina Rodrigues Aguiar, pelo auxílio no encapsulamento das amostras;

José Lino Gonçalves, pelo fornecimento de índio e auxílio na parte experimental;

Colegas do DEMA pelas valorosas discussões;

Ao CNPq pela concessão da bolsa;

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver.”

Martin Luther King

Sumário

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	VI
Nomeclatura	VII
Resumo	X
Abstract	XI
1 Introdução	1
1.1 Introdução e justificativas	1
1.2 Objetivos do presente trabalho	4
2 Fundamentos da Solidificação dos Metais	5
2.1 Introdução	5
2.2 O processo de solidificação	5
2.2.1 A nucleação	5
2.2.2 O crescimento	7
2.3 Redistribuição de soluto: situações típicas do processo de solidificação	8
2.3.1 Solidificação em equilíbrio	11
2.3.2 Solidificação com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido	12
2.3.3 Solidificação com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, com difusão de retorno no sólido	13

2.3.4 Solidificação com redistribuição de soluto apenas por difusão no líquido	15
2.3.5 Solidificação com redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido	22
2.4 Estabilidade da interface sólido/líquido	24
2.5 Aplicação da solidificação direcional na purificação de materiais: solidificação normal e fusão zonal	28
2.5.1 Redistribuição do soluto após a primeira passada de uma zona fundida	30
2.5.2 Redistribuição do soluto após N passadas de uma zona fundida	32
2.5.3 Distribuição limite	35
3 Proposição de um Método Semi-Contínuo de Fusão Zonal	40
3.1 Introdução	40
3.2 Modelo de fusão zonal proposto	40
3.3 Simulação numérica do arranjo proposto	42
4 Materiais e Métodos	47
4.1 Considerações iniciais	47
4.2 O equipamento de fusão zonal	47
4.3 Materiais processados	50
4.4 Preparação das amostras	51
4.5 A fusão zonal	54
4.6 Caracterização das amostras	58
5 Resultados e Discussões	67
5.1 Considerações iniciais	67
5.2 Simulação do método de fusão zonal semi-contínuo	67
5.3 Processamento das ligas SnPb	73
5.4 Processamento da liga InAsGa	88
5.5 Avaliação do método concebido	90
6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	93
Referências Bibliográficas	96
Apêndice A	102

Lista de Figuras

Capítulo 2

2.1	Curvas de resfriamento de um metal puro: a) Situação teórica; b) Situação com superesfriamento; c) Superesfriamento no qual a temperatura de solidificação em equilíbrio não é atingida.	6
2.2	Condições da interface de solidificação	7
2.3	Partes de dois diagramas de fase: a) $k_0 < 1$ e b) $k_0 > 1$	9
2.4	Variação da composição durante solidificação normal de uma liga binária em condições de equilíbrio termodinâmico	10
2.5	Curvas de redistribuição do soluto	11
2.6	Desenho esquemático mostrando o aumento homogêneo (dC_L) da concentração do líquido após a solidificação de uma fração (df_S) do sólido, para o caso de mistura completa no líquido e nenhuma difusão no sólido.	13
2.7	Solidificação com mistura completa no líquido e difusão de retorno no sólido.	15
2.8	a) Perfil de distribuição de soluto na solidificação normal de uma barra na qual a difusão constitui o único modo de transporte de soluto, b) Detalhe da região à frente da interface no regime estacionário.	16

2.9	Balanço de massa em elemento de volume na região a frente da interface de solidificação.	18
2.10	Perfil de concentrações no líquido à frente da interface para o caso de mistura parcial do soluto.	23
2.11	Condições de solidificação: a) Estáveis (interface plana), b) Instáveis (transição plana/celular e celular/dendrítica).	25
2.12	a) Perfil decrescente de concentração de soluto à frente da interface; b) Perfil de temperatura liquidus x gradiente de temperatura real: $G_{real\ 1}$ há SRC, $G_{real\ 2}$ não há SRC.	26
2.13	Balanço de massas na frente de solidificação.	26
2.14	Esquema mostrando a fusão zonal com: a) 1 zona líquida (no detalhe: esquema da redistribuição do soluto); b) 3 zonas líquidas.	29
2.15	Comparação entre os perfis de concentrações de soluto de uma solidificação normal e a fusão zonal (1 passada).	29
2.16	Esquema mostrando o acréscimo de soluto do líquido (dC_L) devido ao avanço (dx) da zona fundida, durante a primeira passada.	31
2.17	Perfil de distribuição de soluto na passada N após um deslocamento dx da zona fundida.	33
2.18	Perfil de distribuição de soluto na região $L-Z \leq x < L$ na N-ésima passada.	34
2.19	Estado estacionário indicando que a distribuição limite foi atingida.	36
2.20	Perfis de distribuição após fusão zonal para N passadas.	37
2.21	Perfis de distribuição após fusão zonal para alguns tamanhos relativos Z/L de zona.	38
2.22	Perfis de distribuição após fusão zonal para vários valores de k .	38

Capítulo 3

3.1	Diagrama esquemático do método de fusão zonal otimizado: (a) As zonas fundidas iniciam o movimento lento; (b) Situação durante o
-----	--

deslocamento; (c) As zonas fundidas atingem o fim de cada setor; (d) As zonas fundidas retornam rapidamente à posição inicial.	41
3.2 Esquematisação das três regiões da barra, das áreas comuns à duas regiões e dos pontos 0, P, Q, R e R+Z.	43
3.3 Algoritmo para simulação de fusão zonal multi-zonas.	44

Capítulo 4

4.1 Foto do equipamento de fusão zonal utilizado.	48
4.2 Desenho esquemático do came.	49
4.3 Desenho do sistema de refrigeração utilizado no equipamento de fusão zonal.	49
4.4 Diagrama de fases SnPb.	50
4.5 Diagrama de fases InAs.	52
4.6 Diagrama de fases InGa.	53
4.7 Equipamento de vácuo.	56
4.8 Desenho esquemático do reposicionamento da amostra no tubo.	57
4.9 Diagrama esquemático do uso de termopares para obter as temperaturas ao longo da barra processada.	57
4.10 Posicionamento das amostras nas barras de SnPb purificada.	60
4.11 Curva de calibração da região não-linear de absorção do chumbo.	61
4.12 Posição das amostras de Snpb analisadas quanto à microestrutura e microdureza Vickers.	62
4.13 Posição das amostras de In analisadas pelo equipamento de ICP-AES.	64
4.14 Desenho esquemático do corte transversal da tocha de um equipamento de ICP.	65

Capítulo 5

5.1 Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas após 5 passadas, obtidos em simulação, para alguns valores de k_0 .	70
---	----

5.2	Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas após 10 passadas, obtidos em simulação, para alguns valores de k_0 .	70
5.3	Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas após 15 passadas, obtidos em simulação, para alguns valores de k_0 .	71
5.4	Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N .	71
5.5	Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N .	72
5.6	Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N .	72
5.7	Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N .	73
5.8	Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N .	74
5.9	Distribuição de temperaturas ao longo da amostra da liga SnPb processada por fusão zonal, no momento em que as zonas fundidas estão distantes das extremidades da barra.	77
5.10	Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S1.	78
5.11	Resultado teórico previsto pelo modelo para as barras S1 e S4.	78
5.12	Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S2.	79
5.13	Resultado teórico previsto pelo modelo para a barra S2.	79
5.14	Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S3.	80
5.15	Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S4.	81
5.16	Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S5.	81
5.17	Resultado teórico previsto pelo modelo para a barra S3.	82

5.18	Resultado teórico previsto pelo modelo para a barra S5.	82
5.19	Micrografias de amostra da barra S5 com aumento de: a) 20,5 vezes; b) 51,2 vezes.	83
5.20	Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S1.	85
5.21	Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S2.	86
5.22	Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S3.	86
5.23	Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S4.	87
5.24	Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S5.	87
5.25	Resultados do ensaio de microdureza Vickers para amostras da barra S5.	88
5.26	Curvas de pressão de vapor dos materiais In, As e Ga.	89
5.27	Resultados da espectrometria de emissão atômica para a amostra de In após 16 passadas.	91
5.28	Diagrama esquemático do processo de fusão zonal multi-zonas proposto.	92
5.29	Diagrama esquemático do processo de fusão zonal multi-zonas convencional.	92

Lista de Tabelas

Capítulo 2

2.1	Relação entre a constante α e o tipo de interface para cada material.	8
-----	--	---

Capítulo 4

4.1	Procedimento experimental nas amostras de SnPb.	58
4.2	Procedimento experimental na amostra de InAsGa.	58
4.3	Posição das amostras das barras de SnPb em relação à extremidade inicial da barra.	59
4.4	Posição das amostras da barra S5 nos ensaios de dureza e metalografia.	63
4.5	Posição das amostras da barra II analisadas por ICP-AES.	65
4.6	Padrões utilizados na obtenção da curva de calibração do equipamento.	66

Capítulo 5

5.1	Propriedades termofísicas do conjunto liga Sn-Pb, tubo de quartzo, resfriadores e aquecedores.	76
-----	--	----

Nomenclatura

Letras Latinas

A	Coeficiente adimensional (equações 2.79 e 2.22)	
B	Coeficiente adimensional (equações 2.79 e 2.22)	
C_L	Concentração de soluto no líquido	
C'_L	Concentração de soluto no líquido na interface de solidificação	
C_0	Concentração inicial de soluto	
C'_0	Concentração de soluto no líquido a uma distância δ_L da interface de solidificação	
C_S	Concentração de soluto no sólido	
C'_S	Concentração de soluto no sólido na interface de solidificação	
d	Distância entre dois aquecedores consecutivos	[m]
D_L	Difusividade atômica no líquido	[m ² /s]
D_S	Difusividade atômica no sólido	[m ² /s]
E	energia livre	[kcal]
f_L	Fração líquida	
f_S	Fração sólida	
G	Gradiente térmico	[°C/m]
G_{real}	Gradiente térmico no líquido	[°C/m]
J	Fluxo de soluto por difusão	[kg/s]

k	Coefficiente de distribuição de soluto	
k_0	Coefficiente de distribuição de soluto no equilíbrio	
k_e	Coefficiente efetivo de distribuição de soluto	
L	Comprimento da amostra	[m]
L	Média das diagonais da impressão de microdureza (equação 4.2)	[mm]
m	Número de incrementos do lingote (equação 3.4)	
m_L	Inclinação da linha liquidus	
m_1	Raiz da equação 2.23	
m_2	Raiz da equação 2.23	
N	Número de passadas do(s) aquecedor(es) pelo lingote	
N_{MAX}	Número máximo de passadas do(s) aquecedor(es)	
Q	Carga aplicada no ensaio de microdureza (equação 4.2)	[kgf]
S_i	Entropia na interface [kcal/mol.K]	
S_1	Área sobre a curva de distribuição de soluto (Figura 2.8.b)	
S_2	Área sob a curva de distribuição de soluto (Figura 2.8.b)	
R	Constante universal dos Gases [kcal/mol.K]	
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[°C]
$T_{interface}$	Temperatura na interface de solidificação (Figura 2.12.b)	[°C]
V	Velocidade de deslocamento da interface de solidificação	[m/s]
x	Posição	[m]
x'	Posição em relação à interface	[m]
X	Posição relativa	
w	Rotação da amostra	[rpm]
Z	Comprimento da zona líquida	[m]

Letras Gregas

α	Constante adimensional (Tabela 2.1)
β	Fator adimensional (equação 2.11)

δ_L	Espessura da camada de difusão no líquido	[m]
δ_S	Espessura da camada de difusão no sólido	[m]
Δ	variação	
ϕ_{ext}	Diâmetro externo	[m]
Φ	Constante de proporcionalidade (equação 2.28)	
ν	Viscosidade cinemática	[m ² /s]

Síglas

SRC Superesfriamento constitucional.

Resumo

CHAVES, Ricardo Risso. *Desenvolvimento e Avaliação de Um Método Semi-Contínuo de Fusão Zonal e Sua Aplicação na Recuperação de Índio*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 105p. Dissertação (Mestrado).

O processo de fusão zonal consiste na passagem de uma ou mais zonas líquidas através de uma barra do material a ser purificado. Como variáveis do processo, tem-se: velocidade de solidificação, gradiente térmico junto à interface sólido-líquido, convecção imposta ao líquido e tamanho da zona líquida. O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma solução à baixa produtividade dos métodos de purificação baseados na teoria de solidificação. Inicialmente, o método aqui proposto foi analisado através de sua simulação numérica e de experimentos utilizando ligas de SnPb. As amostras processadas foram caracterizadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica. Finalmente, o método concebido foi aplicado à purificação de índio e por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica, comprovou-se a viabilidade da técnica concebida. Os resultados obtidos indicam que o método aqui descrito tem maior produtividade que os métodos de fusão zonal tradicionais.

Palavras Chave

Purificação, Solidificação Direcional, Fusão Zonal.

Abstract

CHAVES, Ricardo Risso. *Development and Evaluation of a Semi-Continuous Zone Melting Method and Its Application on Indium Recovery*. Mechanical Engineering Faculty, State University of Campinas, 1997. 105p. Dissertation (Master Degree).

The zone refining process consists of the movement of one or more melted zones along the bar of the material which purification is desired. This purification process presents as variables: solidification rate, thermal gradient in front of the solid/liquid interface, convection imposed to the liquid and relative size of melted zone. The present work aims to introduce a solution to the problem of low production rate of the purification methods based on the solidification theory. Firstly, the proposed method was investigated by using numerical simulation. In addition, in order to evaluate the performance of this new version of the zone melt technique, an experimental apparatus was examined by the processing of a SnPb alloy. Atomic absorption spectroscopy was used to determine the chemical composition of the samples. Finally, this purification method was used to purify indium, which was characterized by using atomic emission spectrometry analysis. The results obtained show that the method described in this work has better performance than regular zone refining methods.

Key Words

Purification, Directional Solidification, Zone Melting.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução e justificativas

A necessidade de utilização de materiais de alta pureza química, assim como de materiais de composição controlada, em setores industriais como o eletrônico, o de química fina, o farmacêutico e o metalúrgico, é crescente. Assim, o conhecimento, o aperfeiçoamento e a adequação das técnicas empregadas na purificação dos mais diversos materiais tornam-se essenciais para que países em desenvolvimento tenham condições de evoluir tecnologicamente nas mais diversas áreas, sem a dificuldade de obtenção desses materiais, que em vários casos têm sua distribuição estrategicamente controlada. A grande disponibilidade de recursos minerais no solo nacional torna ainda mais interessante que esforços sejam direcionados para o domínio dessas técnicas, pois o refino de certos materiais de uma pureza comercial (99,8%) a um grau eletrônico de pureza (99,999%) pode elevar seus preços em até cem vezes [ALDRICH... - 1996].

No caso específico da indústria eletrônica, a fabricação de dispositivos como transistores, diodos, circuitos integrados, detetores, etc., envolve a utilização de matérias-primas como silício, arsênio, gálio, selênio, entre outros, com alto grau de pureza química

(99,99% - 99,9999%). Nesta área estratégica, o domínio das técnicas de obtenção desses insumos de alta pureza pode ser o diferencial para que um país desenvolva sua própria tecnologia, sem a interferência externa.

Dentre os métodos conhecidos de purificação de materiais, metálicos ou não, os que utilizam a técnica da fusão zonal estão entre os mais eficientes. Idealizado inicialmente por Pfann, no início da década de 50, este processo consiste na geração e movimentação de uma região fundida ao longo de uma barra do material a ser purificado [PFANN - 1966]. O movimento dessa zona líquida ocasiona o deslocamento de duas interfaces: a de solidificação e a de fusão. O efeito de purificação do material está associado ao fenômeno de segregação de soluto que ocorre junto à interface de solidificação. Tal fenômeno está, por sua vez, relacionado à diferença entre as solubilidades máximas do soluto (impureza) de um material no estado líquido e no estado sólido. Ao mudar de fase, o material altera sua composição de acordo com a solubilidade de cada fase, segregando ou agregando soluto. Assim, qualquer material que apresente tal diferença pode ser purificado por este processo [PFANN - 1966].

O fenômeno de segregação de soluto é governado pelo diagrama de equilíbrio de fases do sistema considerado. Assim, quanto mais baixas forem as taxas de crescimento do sólido empregadas, tanto maior será a eficiência de segregação e, conseqüentemente, de purificação. Tal fato se relaciona à necessidade de se buscar situações de equilíbrio termodinâmico [KURZ et al. - 1992]. Dessa maneira, a baixa taxa de processamento é uma característica básica do processo de fusão zonal, geralmente, próxima de 1,0 cm/h. Supondo o processamento de uma amostra de 30 cm de comprimento, 30 horas seriam necessárias apenas para que uma primeira passada da zona líquida fosse efetivada, o que implica em um tempo exageradamente elevado para a purificação de uma barra de tamanho considerado padrão. Em geral, um número superior a dez passadas da zona líquida pela amostra se faz necessário para se obter materiais de alta pureza química, o que consumiria algo em torno de duas semanas. Tal fato serve de estímulo para o desenvolvimento de procedimentos que levem à redução do tempo de processamento, mantendo-se a eficiência de purificação [NAZAR et al. - 1981].

A técnica de purificação por fusão zonal teve seu domínio e desenvolvimento ocorridos, principalmente, nos anos 60 e 70. Entretanto, estimulados pela possibilidade de se

otimizar esta técnica no tocante ao tempo de processamento, bem como ao grau final de purificação, inúmeros estudos podem ser encontrados na literatura recente. Tal fato pode ser comprovado pelos trabalhos elaborados por Rodway e Hunt [RODWAY et al. - 1990], onde é proposto um arranjo de fusão zonal com tamanho de zona variável; Malang et al. [MALANG et al. - 1995], onde a purificação do nióbio por fusão zonal é associada ao fenômeno de eletrotransporte; King e Brown [KING et al. - 1991], onde novamente a purificação por fusão zonal é combinada ao eletrotransporte e aplicada à purificação do níquel; Takaki et al. [TAKAKI et al. - 1995], onde é apresentado uma nova versão da técnica de fusão zonal flutuante, com aquecimento indutivo, e aplicada à purificação de ligas FeCr; Hashimoto et al. [HASHIMOTO et al. - 1995], onde a técnica de fusão zonal é aplicada na obtenção de alumínio ultra-puro, e Lee et al. [LEE et al. - 1990], que apresentam um novo modelo de cálculo do coeficiente de distribuição de soluto no processamento por fusão zonal.

De acordo com Rodway e Hunt [RODWAY et al. - 1990] a técnica de fusão zonal pode ser otimizada a partir do controle dos seguintes aspectos:

- a) Imposição de fluxos convectivos nas zonas líquidas, aproximando o valor do coeficiente efetivo de distribuição de soluto, k_e , ao valor do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio, k_0 , evitando assim, o superesfriamento constitucional;
- b) Ajuste da taxa de deslocamento das zonas líquidas, permitindo máxima produção por unidade de tempo, e também, evitando o superesfriamento constitucional e valores de k_e próximos à unidade;
- c) Alteração do tamanho das zonas líquidas, evitando a distribuição limite.

Uma outra alternativa no aprimoramento da técnica de fusão zonal seria a utilização de um arranjo que apresentasse condições ótimas no tocante aos aspectos mencionados e ainda, permitisse que o deslocamento das zonas líquidas fosse integralmente aproveitado no processo de purificação. Em geral, no processamento multi-zonas, a purificação é executada através do deslocamento de todos os aquecedores ao longo de toda a amostra. Em tal procedimento, na etapa inicial e na final, alguns aquecedores ficam sem função, pois os mesmos podem estar atuando além das extremidades da amostra. A otimização do processo

poderia ser conseguida quando a atuação destes aquecedores se restringisse ao comprimento da amostra processada.

Além da importância estratégica em se elevar a pureza química de materiais disponíveis no mercado nacional, a recuperação de insumos descartados em processos industriais configura-se em uma importante justificativa para que a otimização do processo seja perseguida e aplicada. Nesse caso, além dos aspectos estratégicos e econômicos, o reprocessamento de materiais torna-se interessante também do ponto de vista ambiental. Um exemplo dessa situação ocorre com índio contaminado por arsênio e gálio, utilizado no crescimento epitaxial de compostos semicondutores. O custo de alguns gramas desse elemento, com pureza de 99,999% pode alcançar centenas de reais [ALDRICH ... - 1996].

1.2 Objetivos do presente trabalho

Em função dos dados apresentados, dimensionou-se como objetivo principal do presente trabalho o desenvolvimento e avaliação de um modelo semi-contínuo de purificação por fusão zonal. Como objetivos específicos, as seguintes metas foram estabelecidas:

- a) Concepção, projeto e construção de um equipamento semi-contínuo de fusão zonal, que otimize o processo de purificação de materiais;
- b) Proposição de um modelo numérico que simule o processo de purificação concebido, levando em consideração a atuação de três zonas fundidas simultaneamente;
- c) Realização de testes de avaliação do método concebido através do processamento de ligas SnPb;
- d) Aplicação da técnica concebida na obtenção de índio de alta pureza.

Capítulo 2

Fundamentos da Solidificação dos Metais

2.1 Introdução

Fusão zonal é o nome dado a um conjunto de métodos aplicados no controle da redistribuição de impurezas, sendo a purificação de materiais uma de suas mais importantes aplicações. Sua base teórica provém da teoria de solidificação, a qual vem sendo estudada há algumas décadas. Neste capítulo, a teoria de solidificação será abordada de modo a permitir a posterior compreensão da fusão zonal.

2.2 O processo de solidificação

2.2.1 A nucleação

O resfriamento lento de um metal puro, desde seu estado líquido, ocasiona a formação de minúsculos cristais sólidos quando o fundido atinge a temperatura de solidificação. Muitos desses cristais voltam novamente ao estado líquido, pois o seu crescimento acarreta um aumento da variação de energia livre. Este processo ocorre continuamente até que alguns desses cristais tenham tamanho suficiente para que o seu crescimento ocorra com uma

conseqüente diminuição da variação de energia livre. O processo de mudança de estado líquido/sólido de um metal puro ocorre à temperatura constante, conforme observa-se na Figura 2.1.a.

A ocorrência desta situação limita-se a uma condição teórica (**nucleação homogênea**), na qual a transformação ocorre sob baixas taxas de resfriamento e na ausência de corpos estranhos ao sistema, como por exemplo, as paredes do molde, as impurezas e os filmes de óxidos. Na prática, o que se observa é que os metais sofrem um superesfriamento antes que os núcleos comecem a se formar [OHNO - 1988]. O calor latente liberado eleva novamente a temperatura do sistema, podendo atingir ou não a temperatura de solidificação em equilíbrio, conforme mostrado na Figura 2.1.b e c. Além disso, é inevitável a presença de agentes estranhos ao sistema, o que acaba facilitando o surgimento de núcleos sólidos nestes pontos, caracterizando assim, a **nucleação heterogênea**.

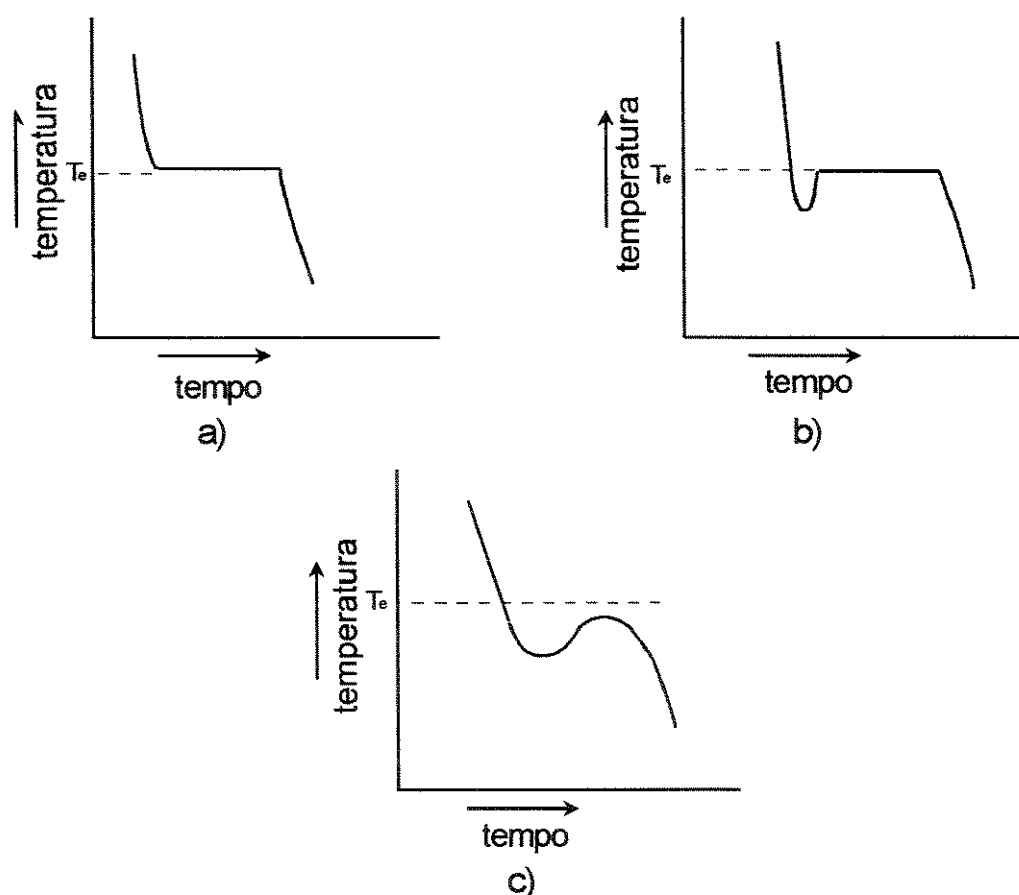


FIGURA 2.1 - Curvas de resfriamento de um metal puro: a) Situação teórica; b) Situação com superesfriamento; c) Superesfriamento no qual a temperatura de solidificação em equilíbrio não é atingida.

2.2.2 O crescimento

Após o surgimento de núcleos estáveis, estes crescem pela simples adesão de novos átomos. Este crescimento é influenciado por fatores como temperatura, pressão, composição, etc., e também pelo estado a partir do qual o novo sólido está se originando (gás, líquido ou sólido) [JACKSON - 1958]. Sua taxa de crescimento é determinada, fundamentalmente, pelo grau de superesfriamento e/ou supersaturação do sistema.

O crescimento de um sólido cristalino pode ocorrer de duas formas: crescimento difuso ou não-facetado e crescimento facetado. A Figura 2.2 apresenta um esquema aos níveis microscópico e atômico de cada um dos tipos de crescimento. Os metais representam um exemplo de material que cresce com interface difusa, no qual os átomos da fase líquida aderem a qualquer ponto da interface com a mesma facilidade, o que acaba caracterizando uma superfície atômica rugosa (Figura 2.2.b). Outra característica deste tipo de crescimento é o baixo superesfriamento.

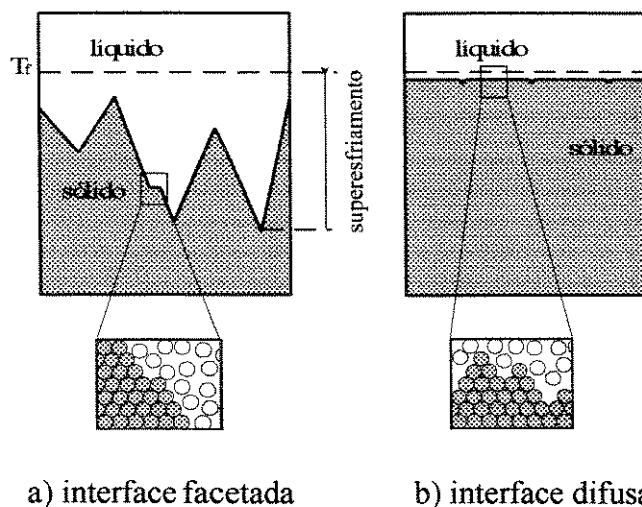


FIGURA 2.2 - Condições da interface de solidificação [KURZ et al. - 1992].

Os materiais cerâmicos e compostos intermetálicos constituem exemplos de materiais que se solidificam com uma interface facetada, ou seja, neste caso, os átomos da fase líquida tendem a ocupar os vazios existentes na interface, definindo claramente seus limites em um nível atômico. Esta forma de crescimento está, normalmente, associada a um alto grau de superesfriamento (Figura 2.2.a).

A entropia de fusão de um material é freqüentemente utilizada para prever o tipo de interface de crescimento. Definindo $\alpha = \Delta S_i / R$ como uma constante adimensional característica de cada material, na qual ΔS_i é a variação da entropia na interface e R a constante universal dos gases, pode-se relacionar o valor desta constante com o tipo de crescimento da interface (Tabela 2.1) [KURZ et al. - 1992].

TABELA 2.1
Relação entre a constante α e o tipo de interface para cada material.

α	Material	Interface
< 2	metais	difusa
$2 < \alpha < 3$	semi-metais, semi-condutores	difusa/facetada
> 3	cerâmicos	facetada

2.3 Redistribuição de soluto: situações típicas do processo de solidificação

Considerando-se agora o resfriamento de uma liga metálica binária, observa-se que as temperaturas de início e de término de solidificação não coincidem. A coexistência das fases sólida e líquida se dá ao longo de uma faixa de temperatura, ou seja, a solidificação ocorre com um decréscimo na temperatura, representado no diagrama de fases pela região situada entre as linhas solidus e liquidus. Isto decorre do fato das solubilidades máximas de soluto em cada uma das fases serem diferentes. Esta diferença está associada a um importante parâmetro do processo, o coeficiente de redistribuição de soluto, k [BATTLE - 1992].

Quando se estuda um sistema se solidificando em condições de equilíbrio termodinâmico é importante ter em mente a definição do coeficiente de redistribuição do soluto no equilíbrio, k_0 , que é dado pela equação abaixo:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L} \tag{2.1}$$

onde: C_S = concentração do soluto na fase sólida, e C_L = concentração de soluto na fase líquida. Uma análise da equação 2.1 indica que este coeficiente pode assumir valores menores ou maiores que a unidade, sendo bem representado nos diagramas de fases da Figura 2.3 pelas diferentes inclinações das curvas solidus e liquidus dos dois casos.

A solidificação de uma barra a partir de uma de suas extremidades (unidirecional), é também conhecida como solidificação normal. Quando tal processo ocorre em condições de **equilíbrio termodinâmico**, uma barra de composição inicial C_0 , na qual $k_0 < 1$, tem suas concentrações de soluto nas fases sólida e líquida variando segundo a Figura 2.4. Nela verifica-se que a concentração do primeiro sólido a se formar é inferior à concentração inicial. Esta concentração estará tão mais afastada da inicial quanto mais afastado estiver o valor de k_0 da unidade [BARBOSA - 1981]. A condição de equilíbrio permite afirmar que o resfriamento é lento o suficiente para que, por difusão do soluto no sólido e no líquido, a concentração de todo sólido formado volte à concentração inicial. Considerando-se que a difusividade atômica do soluto no sólido é muito baixa, a solidificação em equilíbrio restringe-se apenas a um aspecto teórico [PFANN - 1958]. Na prática, a solidificação de uma liga binária ocorre numa taxa de resfriamento que torna desprezível a difusão do soluto no sólido, levando, então, a uma mudança nas concentrações ao longo da barra, em relação à concentração inicial.

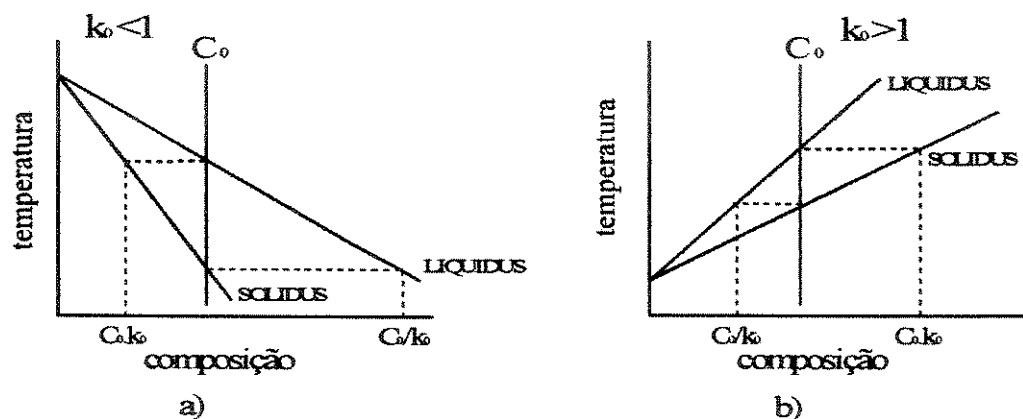


FIGURA 2.3 - Partes de dois diagramas de fase: a) $k_0 < 1$ e b) $k_0 > 1$.

Com base nos parâmetros do processo de solidificação, quais sejam, a velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido (V), o grau de convecção da fase líquida, a difusividade do soluto nas fases sólida (D_S) e líquida (D_L), a concentração inicial da amostra

(C_0), o gradiente térmico na interface de solidificação (G), etc., define-se cinco casos possíveis de ocorrência da solidificação normal [CARAM -1983], a saber:

- 1) solidificação em equilíbrio;
 - 2) solidificação com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido;
 - 3) solidificação com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, com difusão de retorno no sólido;
 - 4) solidificação com redistribuição de soluto apenas por difusão no líquido;
 - 5) solidificação com redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido;
- sendo que os quatro últimos casos ocorrem em condições de não-equilíbrio termodinâmico.

A importância da separação em casos distintos reside no fato de cada um deles possuir características próprias e apresentar um perfil de distribuição do soluto único, conforme observado na Figura 2.5. Objetivando facilitar a análise teórica que se segue, assume-se que k_0 seja sempre menor que a unidade.

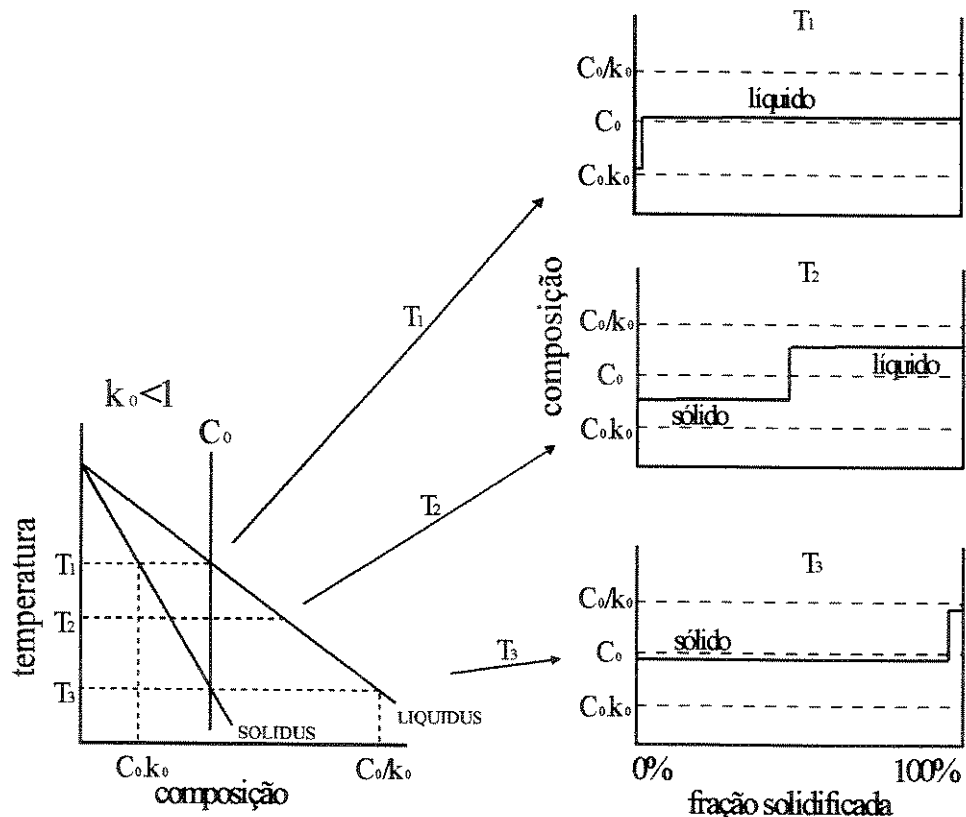


FIGURA 2.4 - Variação da composição durante solidificação normal de uma liga binária em condições de equilíbrio termodinâmico [CAMPOS FILHO et al. - 1978].

2.3.1 Solidificação em equilíbrio

Como já referido anteriormente, quando uma barra de concentração C_0 começa a se solidificar, a concentração do primeiro sólido é dada por: $C_s = C_0 \cdot k_0$, o que para o caso de $k_0 < 1$, implica numa concentração menor que a inicial e, conseqüentemente, em um acúmulo de soluto na fase líquida. Para que um processo de solidificação normal ocorra em condições de equilíbrio termodinâmico, a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido deve ser extremamente baixa de modo a oferecer condições para que, somente por difusão do soluto no sólido e no líquido, esta barra elimine qualquer gradiente de composição existente em qualquer uma das duas fases [MEI - 1979].

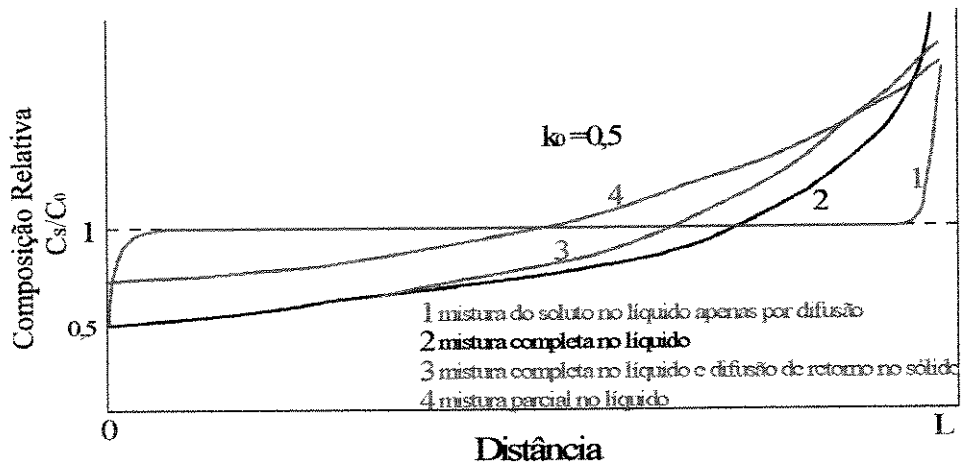


FIGURA 2.5 - Curvas de redistribuição do soluto [CARAM - 1983].

Pela regra da alavanca, pode-se determinar a concentração de soluto existente no sólido em uma temperatura específica, apenas com o conhecimento da fração solidificada, pois:

$$C_0 = C_s \cdot f_s + C_L \cdot f_L \quad (2.2)$$

e,

$$f_s + f_L = 1 \quad (2.3)$$

Assim, utilizando-se a equação 2.1, tem-se que [BATTLE - 1992]:

$$C_s = \frac{C_0 \cdot k_0}{1 - f_s(1 - k_0)} \quad (2.4)$$

onde: f_s = fração solidificada da barra e f_L = fração líquida. Verifica-se que a equação acima satisfaz a condição de início de solidificação, onde $f_s = 0 \rightarrow C_s = C_0 \cdot k_0$, e a outra condição extrema quando a solidificação se completa e $f_s = 1 \rightarrow C_s = C_0$.

2.3.2 Solidificação com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido

Nos próximos quatro casos abordados, o processo de solidificação normal será discutido em condições de não-equilíbrio termodinâmico. Assim, assume-se que a velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido é suficientemente alta para não permitir a total difusão do soluto no sólido, não possibilitando uma homogeneização da concentração em toda a barra ao término da solidificação.

O caso da solidificação normal com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, sem difusão de retorno no sólido representa a condição de máxima segregação do soluto [PFANN - 1966]. Analisando a solidificação de uma barra de composição C_0 , e coeficiente de redistribuição k_0 , juntamente com um balanço de massa da região que está se solidificando (Figura 2.6), deduz-se que, o soluto segregado por uma pequena fração infinitesimal df_s se solidificando, incrementará homogeneamente a concentração do líquido remanescente em uma fração dC_L [NAZAR - 1980]:

$$df_s(C_L - C_s) = dC_L(1 - f_s) \quad (2.5)$$

com o auxílio da equação 2.1, reformula-se a equação 2.5 e integra-se nos seus limites:

$$\int_0^{f_s} \frac{df_s}{(1 - f_s)} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L(1 - k_0)} \quad (2.6)$$

que resolvida, torna-se:

$$C_s = C_0 \cdot k_0 \cdot f_L^{(k_0-1)} \quad (2.7)$$

A equação acima é conhecida como equação de Scheil, e revela que, para $k_0 < 1$, há um crescimento da concentração do sólido com o avanço da interface de solidificação. Se uma concentração eutética ou peritética na fase líquida for atingida, a equação de Scheil perde sua validade.

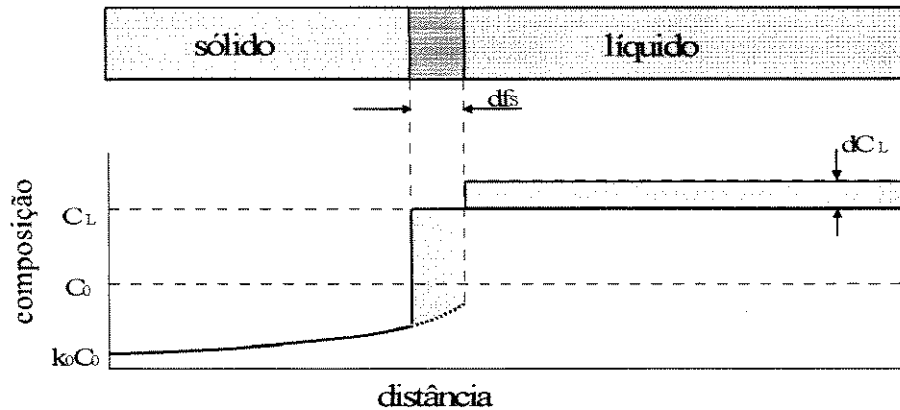


FIGURA 2.6 - Desenho esquemático mostrando o aumento homogêneo (dC_L) da concentração do líquido após a solidificação de uma fração (df_s) do sólido, para o caso de mistura completa no líquido e nenhuma difusão no sólido.

2.3.3 Solidificação com redistribuição de soluto por mistura completa no líquido, com difusão de retorno no sólido

Este caso considera que a difusão do soluto na fase sólida não é irrelevante. Esta consideração assume importância quando a solidificação de semicondutores, na qual pode ocorrer difusão intersticial, é tratada. Assim, considera-se que a difusividade do soluto é alta o suficiente para que haja formação, no sólido, de uma região enriquecida pelo retorno do soluto segregado ao líquido ($k < 1$), conforme Figura 2.7. Considerando a área da seção transversal da barra em questão como unitária e constante, seu equacionamento segue [CARAM - 1983; BRODY et al. - 1966; KURZ et al. - 1992]:

$$(C_L - C_s)df_s = (1 - f_s)dC_L + \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta_s}{L} \cdot dC_s \quad (2.8)$$

Sabendo-se que:

$$\delta_s \cong 2 \cdot \frac{D_s}{V} \quad (2.9)$$

onde: δ_s é a espessura da camada limite na qual ocorre a difusão de retorno e D_s a difusividade no sólido. Assim, com o auxílio da equação 2.1, reescreve-se a equação 2.8:

$$\left(\frac{C_s}{k_0} - C_s \right) df_s = (1 - f_s) \frac{dC_s}{k_0} + \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \frac{D_s}{V \cdot L} \cdot dC_s \quad (2.10)$$

Substituindo-se $\frac{D_s}{V \cdot L} = \beta$ na equação 2.10:

$$\left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) C_s \cdot df_s = \left(\frac{1 - f_s}{k_0} + \beta \right) dC_s \quad (2.11)$$

ou ainda,

$$\left(\frac{dC_s}{C_s} \right) = \frac{1 - k_0}{(1 - f_s) + \beta k_0} \cdot df_s \quad (2.12)$$

A integração da equação 2.12 nos limites do processo:

$$\int_{k_0 C_0}^{C_s} \frac{dC_s}{C_s} = (1 - k_0) \int_0^{f_s} \frac{df_s}{(1 - f_s) + \beta k_0} \quad (2.13)$$

que resolvida, torna-se igual a:

$$\ln \frac{C_s}{k_0 C_0} = -(1 - k_0) \cdot \left[\ln \frac{(1 - f_s) + \beta k_0}{1 + \beta k_0} \right] \quad (2.14)$$

ou ainda:

$$C_s = k_0 \cdot C_0 \left(\frac{1 - f_s}{1 + \beta k_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (2.15)$$

A equação 2.15 é conhecida como equação de Scheil modificada, e leva em conta, por meio do fator β , a difusão de retorno do soluto no sólido.

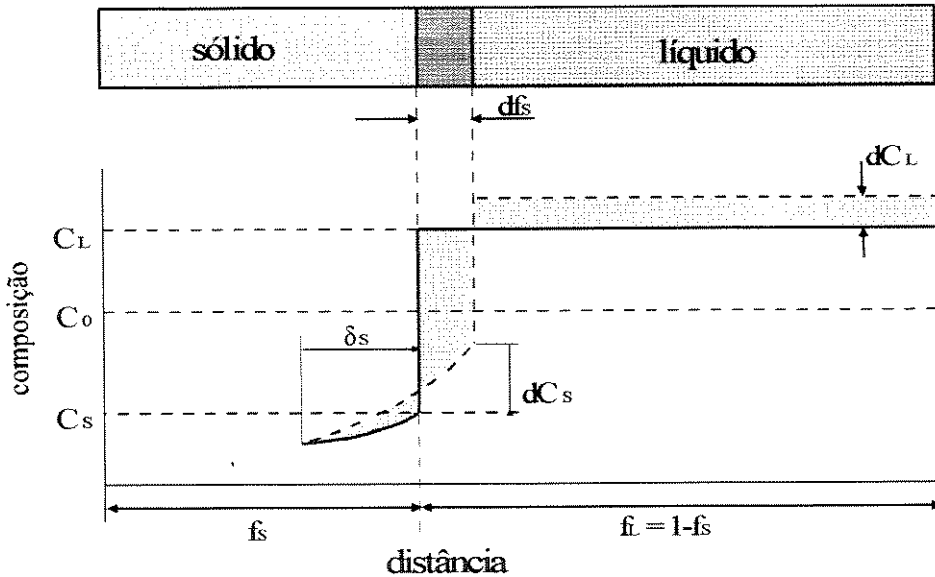


FIGURA 2.7 - Solidificação com mistura completa no líquido e difusão de retorno no sólido.

2.3.4 Solidificação com redistribuição de soluto apenas por difusão no líquido

Sendo o mecanismo de difusão no líquido pouco eficiente no transporte de soluto, em uma solidificação normal, na qual este é o único modo de transporte de soluto na fase líquida, haverá a formação de um gradiente de concentração de soluto à frente ($k < 1$) da interface sólido-líquido.

A formação de um gradiente de concentração numa região de comprimento δ_L à frente da interface diminui a eficiência da purificação, pois eleva o valor efetivo do coeficiente k de

k_0 à unidade, dividindo o perfil de distribuição de soluto em três partes distintas: o transiente inicial, o regime estacionário e o transiente final, conforme a Figura 2.8.a. Esta figura permite observar que o primeiro sólido formado tem composição $k_0 C_0$, mas o acúmulo de soluto à frente da interface eleva rapidamente a concentração deste ponto até que ele atinja a concentração C_0/k_0 , a partir da qual a concentração do sólido em formação torna-se: $C_S = (C_0/k_0)k_0 = C_0$. Quando isto acontece, o sistema entra em um regime estacionário ($k_e=1$) no qual não há variação na concentração do sólido formado [TILLER et al. - 1953].

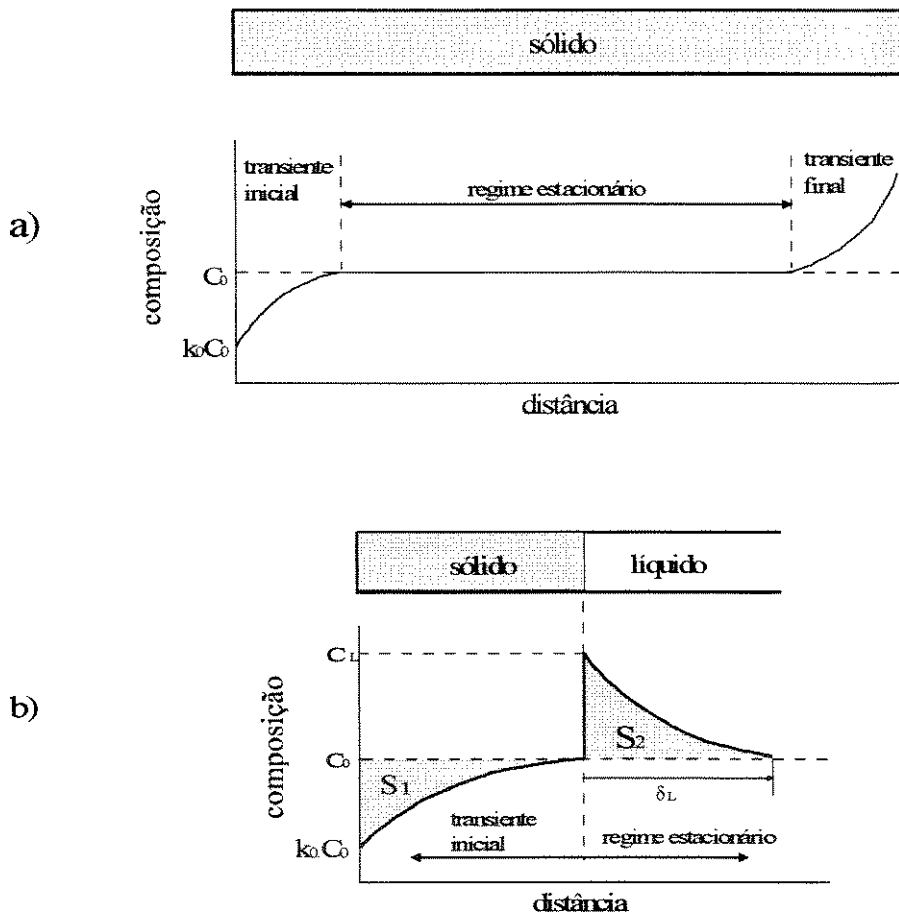


FIGURA 2.8 - a) Perfil de distribuição de soluto na solidificação normal de uma barra na qual a difusão constitui o único modo de transporte de soluto; b) Detalhe da região à frente da interface no regime estacionário.

A equação da curva de distribuição de soluto à frente da interface pode ser deduzida pela análise de um elemento de volume $\delta x'$ localizado a uma distância x' da interface, como o da figura 2.9. Nele, o fluxo de soluto por difusão é dado pela primeira lei de Fick [CAMPOS FILHO et al. - 1978]:

$$\underbrace{J}_{\text{Fluxo de soluto por difusão}} = - \underbrace{D_L}_{\text{Difusividade no líquido}} \cdot \underbrace{\frac{\partial C_L}{\partial x'}}_{\text{Gradiente de concentração}} \quad (2.16)$$

O fluxo de soluto entrando e saindo do elemento de volume, por unidade de tempo, é dado pelos fatores 2.17 e 2.18, respectivamente:

$$-D_L \left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'} \quad (2.17)$$

$$-D_L \left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'+\delta x'} \quad (2.18)$$

Assim, chamando de δC a mudança de composição do perfil entre os pontos x' e $x'+\delta x'$, tem-se:

$$\delta C = -D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} \right) \cdot \delta t \quad (2.19)$$

onde δt representa o intervalo de tempo necessário para a interface deslocar-se $\delta x'$, ou seja, $\delta x' = V \delta t$. Assim, a equação 2.19 pode ser reescrita:

$$\frac{V \cdot \delta C}{\delta x'} = -D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} \right) \quad (2.20)$$

e no limite, torna-se:

$$\frac{V \cdot dC}{dx'} + D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} \right) = 0 \quad (2.21)$$

A equação diferencial homogênea acima tem solução do tipo [CARAM - 1983]:

$$C_L = A \cdot e^{(m_1 \cdot x')} + B \cdot e^{(m_2 \cdot x')} \quad (2.22)$$

na qual, m_1 e m_2 são as raízes da equação:

$$D_L \cdot m^2 + V \cdot m = 0 \quad (2.23)$$

que resolvida, produz:

$$m_1 = 0, \quad m_2 = -V/D_L$$

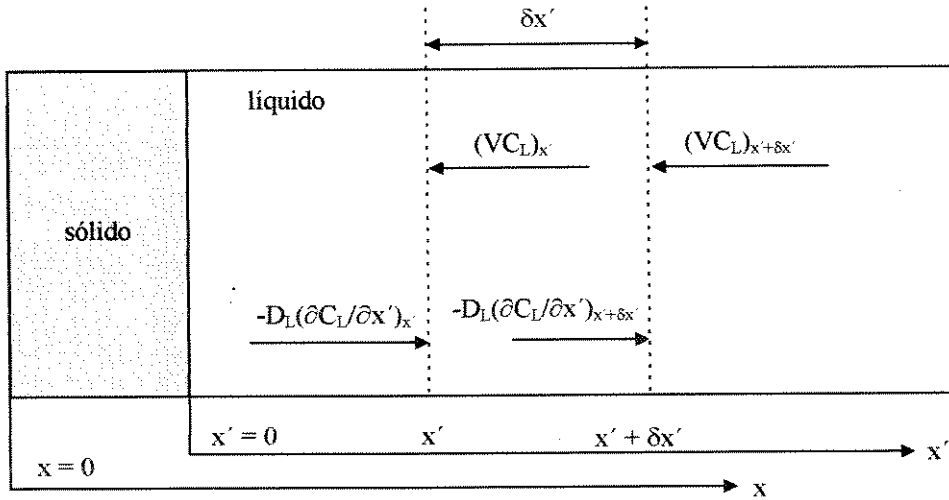


FIGURA 2.9 - Balanço de massa em elemento de volume na região a frente da interface de solidificação.

Reescrevendo-se a equação 2.22:

$$C_L = A + B \cdot e^{\left(\frac{-V \cdot x'}{D_L}\right)} \quad (2.24)$$

Levando em consideração as seguintes condições de contorno [DONG MA et al. - 1996]:

$$p/x' = 0, \quad C_L = C_0 / k_0$$

$$p/x' = \infty, \quad C_L = C_0$$

os valores das constantes A e B são:

$$A = C_0 \quad \text{e} \quad B = C_0 \cdot \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \quad (2.25)$$

substituindo 2.25 em 2.24:

$$C_L = C_0 + C_0 \cdot \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \cdot e^{\left(\frac{-v \cdot x'}{D_L} \right)} \quad (2.26)$$

ou ainda:

$$C_L = C_0 \left(1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \cdot e^{\left(\frac{-v \cdot x'}{D_L} \right)} \right) \quad (2.27)$$

que descreve a curva de distribuição de soluto na fase líquida à frente da interface de solidificação.

Analisando a Figura 2.8.b, nota-se que as áreas delimitadas pelas curvas de distribuição de soluto e a linha de concentração C_0 são equivalentes, graças à lei da conservação das massas. Considerando-se ainda que a curva C_s tende à curva C_0 por uma razão proporcional à diferença entre estas duas curvas, escreve-se:

$$\frac{d(C_0 - C_s)}{dx} = -(C_0 - C_s) \cdot \Phi \quad (2.28)$$

onde Φ representa uma constante de proporcionalidade. A equação 2.28 tem solução do tipo:

$$(C_0 - C_s) = A \cdot e^{(-\Phi x)} + B \quad (2.29)$$

Sabendo-se que as condições de contorno são:

$$p/x = 0, \quad C_s = k_0 C_0$$

$$p/x = \infty, \quad C_s = C_0$$

resultando em:

$$C_s = C_0 - C_0(1 - k_0) \cdot e^{(-\Phi x)} \quad (2.30)$$

rearranjando:

$$C_s = C_0 \left((1 - k_0) \cdot (1 - e^{(-\Phi x)}) + k_0 \right) \quad (2.31)$$

O cálculo, por integração, das áreas S_1 e S_2 permite extrair uma equação para a determinação da constante Φ de proporcionalidade. Isto só é possível em virtude da equivalência das duas áreas (Conservação de Massas). Assim:

$$S_1 = \int_0^\infty (C_0 - C_s(x)) \cdot dx \quad (2.32)$$

substituindo-se $C_s(x)$ pela equação 2.30:

$$S_1 = \int_0^\infty C_0 \cdot dx - \int_0^\infty C_0 \cdot dx + \int_0^\infty C_0(1 - k_0) \cdot e^{(-\Phi x)} \cdot dx \quad (2.33)$$

acha-se a área S_1 :

$$S_1 = \frac{C_0}{\Phi} \cdot (1 - k_0) \quad (2.34)$$

Por outro lado, a área S_2 :

$$S_2 = \int_0^{\infty} (C_L(x') - C_0) \cdot dx' \quad (2.35)$$

Substituindo a equação 2.27 na 2.35:

$$S_2 = \int_0^{\infty} C_0 \cdot dx' + \int_0^{\infty} C_0 \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \cdot e^{\left(-\frac{V \cdot x'}{D_L} \right)} \cdot dx' - \int_0^{\infty} C_0 \cdot dx' \quad (2.36)$$

que simplificada resulta:

$$S_2 = C_0 \cdot \frac{(1-k_0)}{k_0} \cdot \frac{D_L}{V} \quad (2.37)$$

igualando-se as áreas S_1 (equação 2.34) e S_2 (2.37):

$$C_0 \cdot \frac{D_L}{V} \cdot \frac{(1-k_0)}{k_0} = \frac{C_0}{\Phi} \cdot (1-k_0) \quad (2.38)$$

obtem-se:

$$\Phi = \frac{k_0 \cdot V}{D_L} \quad (2.39)$$

substituindo a equação 2.39 na 2.31, tem-se a equação da curva que descreve o perfil de distribuição de soluto no transiente inicial:

$$C_s = C_0 \left(\left(1-k_0 \right) \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{k_0 \cdot V \cdot x}{D_L} \right)} \right) + k_0 \right) \quad (2.40)$$

As considerações assumidas nesta parte são puramente teóricas, pois, em geral, na prática, ainda que o líquido não seja agitado mecanicamente, a redistribuição do soluto não será feita exclusivamente por difusão, havendo sempre um certo grau de convecção natural colaborando no processo [PFANN - 1958].

2.3.5 Solidificação com redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido

O processo de redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido é caracterizado por formar duas regiões distintas na fase líquida (Figura 2.10), em uma primeira, de comprimento δ_L , essa redistribuição se dá exclusivamente por difusão. Na segunda, a convecção forçada garante a dispersão uniforme do soluto. Um equacionamento deste problema [BURTON et al. - 1953] assume as condições de contorno:

$$p/ \quad x' = 0, \quad C_L = C_L'$$

$$p/ \quad x' = \delta_L, \quad C_L = C_0'$$

na qual C_L' é a concentração do líquido na interface de solidificação, e C_0' é a concentração do líquido a uma distância δ_L da interface, modificando a equação 2.21 dando-lhe uma nova solução:

$$\frac{C_L' - C_s'}{C_0' - C_s'} = e^{\left(\frac{v \cdot \delta_L}{D_L}\right)} \quad (2.41)$$

onde C_s' é a concentração do sólido recém-formado na interface. Deixando a equação 2.41 em termos de C_s' , tem-se:

$$\frac{\frac{C_s'}{k_0 \cdot C_0'} - \frac{C_s'}{C_0'}}{1 - \frac{C_s'}{C_0'}} = e^{\left(\frac{v \cdot \delta_L}{D_L}\right)} \quad (2.42)$$

assumindo um coeficiente de distribuição efetivo (k_e), dado por [KADDECHE et al. - 1996]:

$$k_e = \frac{C_s'}{C_0'} \quad (2.43)$$

a equação 2.42 fica:

$$k_e \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) = (1 - k_e) \cdot e^{\left(\frac{v \cdot \delta_L}{D_L} \right)} \quad (2.44)$$

forneendo uma expressão para k_e :

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{\left(\frac{v \cdot \delta_L}{D_L} \right)}} \quad (2.45)$$

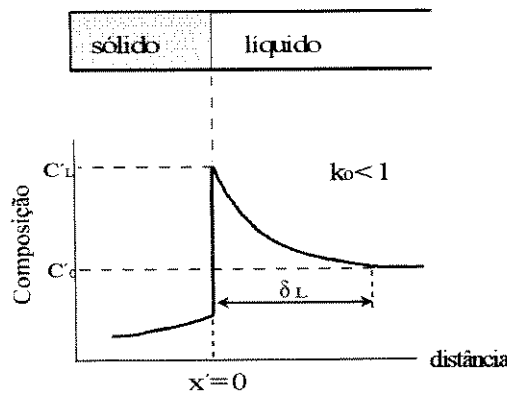


FIGURA 2.10 - Perfil de concentrações no líquido à frente da interface para o caso de mistura parcial do soluto.

A equação 2.45 mostra que se o termo $V\delta_L/D_L$ tender a zero, ou seja, se houver alta difusividade do soluto no líquido e/ou pequena camada de redistribuição por difusão, ou ainda, baixa velocidade de deslocamento da interface de solidificação, ter-se-á no limite $k_e \rightarrow k_0$ significando uma mistura completa do soluto segregado no líquido. No outro caso extremo, se $V\delta_L/D_L$ tender a infinito, então $k_e \rightarrow 1$, representando uma mistura do soluto apenas por difusão no líquido [FRIEDRICH et al. - 1996].

A modificação da equação de Scheil (equação 2.7) com a substituição de k_0 pelo coeficiente de distribuição efetivo k_e , permite o seu emprego na determinação do perfil de distribuição do soluto nestas condições [JUNG et al. - 1996]:

$$C_s = C_0 \cdot k_e \cdot (1 - f_s)^{(k_e - 1)} \quad (2.46)$$

Admitindo-se uma solidificação normal ocorrendo fora do equilíbrio, que não haja mistura completa do soluto segregado, e sendo pequena a velocidade de deslocamento da interface, a espessura da camada limite de difusão δ_L pode ser calculada pelo modelo analítico [BURTON et al. - 1953]:

$$\delta_L = 1,6 \cdot D_L^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (2.47)$$

no qual ν é a viscosidade cinemática e ω a velocidade angular da amostra.

2.4 Estabilidade da interface sólido/líquido

Considerando-se uma solidificação unidirecional, no momento em que a frente de solidificação encontra alguma anormalidade (impurezas, imperfeições cristalinas, etc.), esta pode acabar por perturbar a sua forma inicialmente plana. Se a solidificação ocorrer sob condições de estabilidade, esta perturbação será amenizada com o avanço da interface, retornando à forma plana inicial [CORIEL et al. - 1994]. Porém, se as condições da solidificação resultarem numa instabilidade desta interface, esta perturbação poderá levar a uma alteração da forma com que esta interface se apresenta, tornando-a celular e até mesmo dendrítica (Figura 2.11) [BERTAZZOLI - 1982].

Quando um sistema se solidifica unidirecionalmente, com $k < 1$, o soluto segregado pela fase sólida é acumulado no líquido, constituindo um perfil decrescente de concentração de soluto nesta segunda fase, no qual a concentração máxima ocorre junto à interface. Relacionado a este acúmulo de soluto à frente da interface, está um perfil crescente da temperatura liquidus (Figura 2.12), pois conforme o diagrama de fases da Figura 2.3.a. a temperatura da linha liquidus cresce com a diminuição da concentração do soluto [CORIEL et al. - 1993].

Neste caso, uma condição de instabilidade conhecida como superesfriamento constitucional (SRC) pode ocorrer se o gradiente real de temperatura no líquido (relacionado

com a taxa de extração de calor) for menor que o perfil de temperatura liquidus, representado na Figura 2.12 pela curva T_{liquidus} .

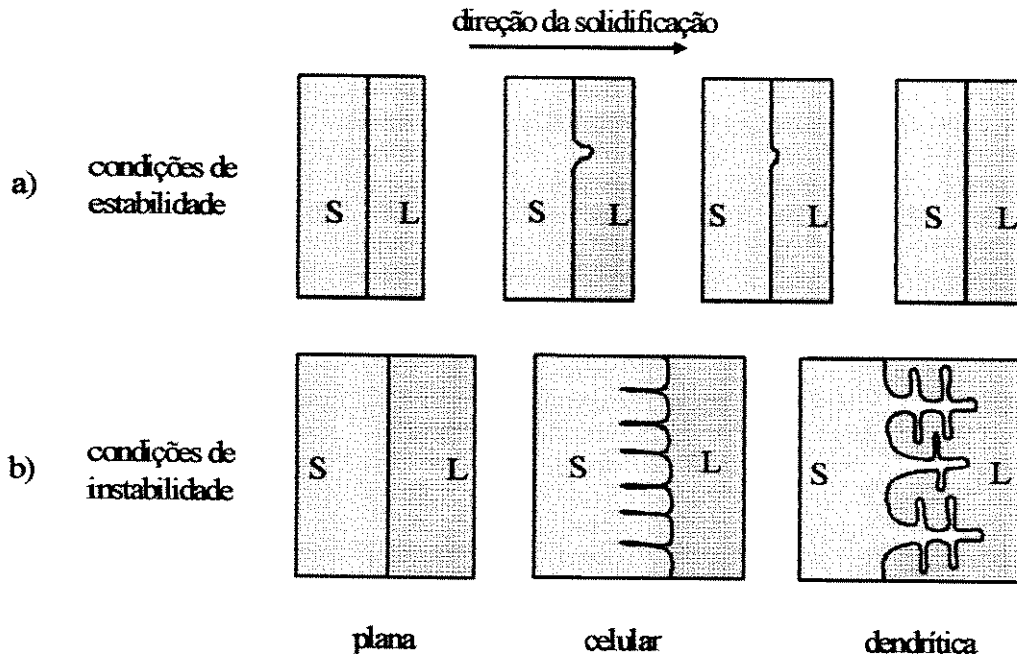


FIGURA 2.11 - Condições de solidificação: a) Estáveis (interface plana); b) Instáveis (transição plana/celular e celular/dendrítica).

Considerando-se que o processo de solidificação acima se desenvolve em regime estacionário, e que não há difusão de retorno no sólido (Figura 2.13), escreve-se [FLEMINGS - 1974]:

$$-D_L \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)_{x=0} = V(C'_L - C'_S) \quad (2.48)$$

ou, rearranjando:

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{V}{D_L} (C'_L - C'_S) \quad (2.49)$$

mas, considerando-se que na interface a equação 2.1 é válida, tem-se [BATTLE - 1992]:

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{V}{D_L} \cdot C'_L (1 - k_0) \quad (2.50)$$

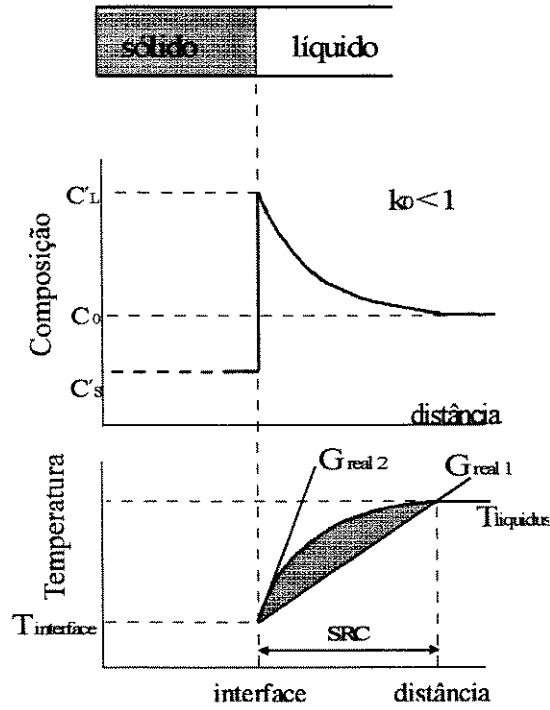


FIGURA 2.12 - a) Perfil decrescente de concentração de soluto à frente da interface; b) Perfil de temperatura liquidus x gradiente de temperatura real: $G_{real\ 1}$ há SRC, $G_{real\ 2}$ não há SRC.

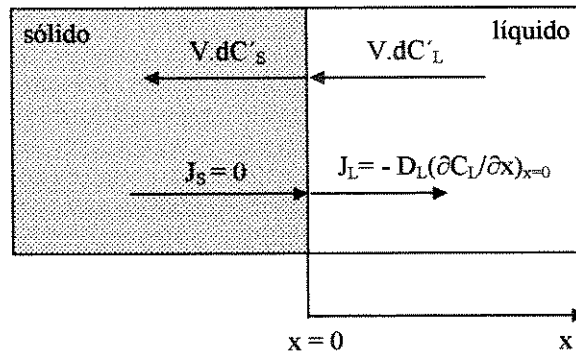


FIGURA 2.13 - Balanço de massas na frente de solidificação.

que substituída em:

$$\frac{\partial T_L}{\partial x} = \frac{\partial T_L}{\partial C_L} \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad (2.51)$$

na qual:

$$\frac{\partial T_L}{\partial C_L} = m_L \quad (2.52)$$

e m_L é a inclinação da linha liquidus, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial T_L}{\partial x} \right)_{x=0} = m_L \cdot V \cdot C'_L \left(\frac{1 - k_0}{D_L} \right) \quad (2.53)$$

na qual, o primeiro termo representa o gradiente de temperatura liquidus. Conforme observado na Figura 2.12, para que não ocorra o SRC, é necessário que o gradiente real de temperatura, G_{Real} , dado pelo perfil de temperatura no líquido seja maior ou igual ao gradiente de temperatura liquidus, situação representada na Figura 2.12 pela curva G_{real} 2. Assim:

$$G_{Real} \geq - m_L \cdot V \cdot C'_L \left(\frac{1 - k_0}{D_L} \right) \quad (2.54)$$

que em termos de C'_S fica:

$$G_{Real} \geq - m_L \cdot V \cdot C'_S \left(\frac{1 - k_0}{k_0 \cdot D_L} \right) \quad (2.55)$$

Admitindo-se k_0 e D_L constantes, conclui-se que para se evitar o superesfriamento constitucional pode-se alterar um ou mais dos seguintes parâmetros [NAZAR - 1980, CORIEL et al. - 1993]:

- aumentar o gradiente de temperatura no líquido (G_{Real});
- diminuir a velocidade de avanço da interface (V);
- diminuir a concentração inicial da amostra, uma vez que $C'_S = k \cdot C_0$.

2.5 Aplicação da solidificação direcional na purificação de materiais: solidificação normal e fusão zonal

A solidificação normal, apresentada nos itens anteriores deste trabalho, pode ser empregada na purificação de materiais. Entretanto, sua utilização esbarra em uma limitação do processo, qual seja, a necessidade de se cortar a extremidade impura da barra se um nível de purificação maior que $C_0 \cdot k_0$ for desejado. A razão da adoção deste procedimento se deve ao fato de que a máxima purificação apresentada pelo processo ocorre na região inicial da barra ($k_0 < 1$) e é igual a $C_0 \cdot k_0$. Para se conseguir graus maiores de pureza, poder-se-ia repetir o processo de solidificação normal. Porém, para se evitar uma homogeneização da concentração em uma nova fusão do material, o que inutilizaria toda a primeira etapa, um corte é feito com a finalidade de se separar a região purificada da barra daquela onde se concentram as impurezas, que é desprezada. Esta nova porção da barra é então, submetida a um novo processo de fusão seguido de uma solidificação direcional. Este procedimento pode ser repetido até que a concentração desejada seja atingida. Como desvantagens, este processo apresenta o fato de que a cada etapa seria obtido uma quantidade menor de material devido aos sucessivos cortes, assim como, uma baixa eficiência deste quando k_0 tem valor próximo de um.

O processo de fusão zonal [PFANN - 1952], que entre outras aplicações, pode ser empregado na purificação de materiais, acaba com a necessidade de se eliminar uma fração da barra a cada repetição do processo. A base teórica deste novo método de purificação está centralizada na redistribuição do soluto, como a que ocorre na solidificação normal. A diferença entre os métodos reside no tamanho da parte fundida da amostra. Enquanto que na solidificação normal toda a amostra é fundida para então se solidificar a partir de uma das extremidades, na fusão zonal uma ou mais zonas fundidas, correspondendo a uma pequena fração do comprimento total da amostra, são geradas e percorrem toda a extensão da barra (Figura 2.14). Assim, conforme será visto adiante, apesar de apresentar um efeito purificador menor que a solidificação normal (Figura 2.15) se for considerado apenas a primeira passada, a fusão zonal não exige que a amostra seja seccionada para que o processo seja repetido, pois não há uma homogeneização da concentração de soluto por toda a barra.

Este método de purificação permite a obtenção de materiais de alto grau de pureza química (99,9999% de pureza) para serem empregados nas indústrias farmacêutica, eletrônica e metalúrgica [KUCHAR et al. - 1996].

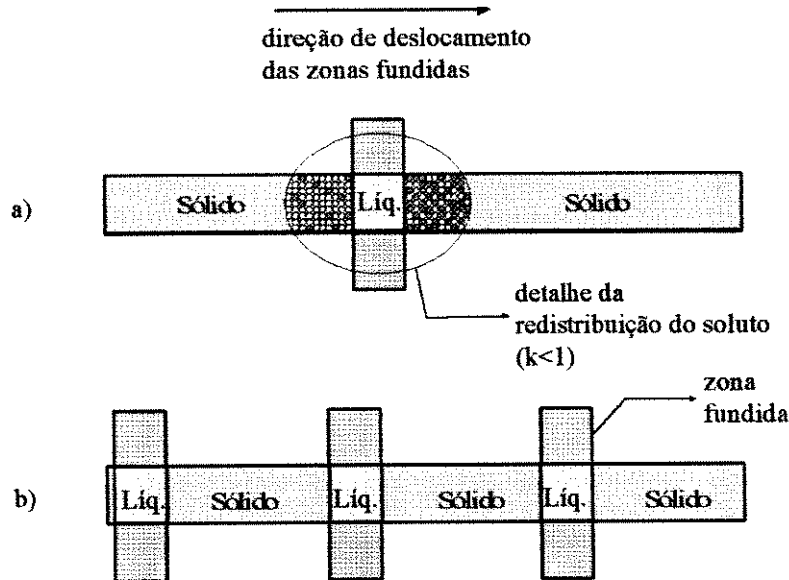


FIGURA 2.14 - Esquema mostrando a fusão zonal com: a) 1 zona líquida (no detalhe: esquema da redistribuição do soluto); b) 3 zonas líquidas.

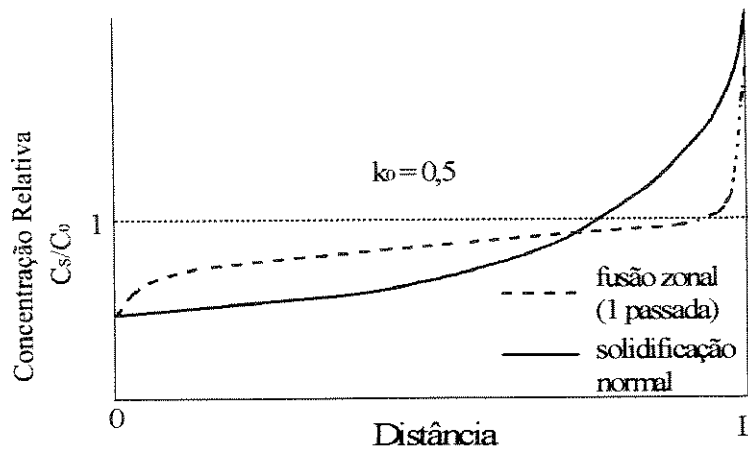


FIGURA 2.15. Comparação entre os perfis de concentrações de soluto de uma solidificação normal e a fusão zonal (1 passada).

O estudo teórico deste processo requer que algumas considerações sejam feitas, quais sejam [PFANN - 1966]:

- concentração inicial da barra igual a C_0 e uniforme em toda sua extensão (L);

- tamanho da zona fundida (Z) constante durante todo o processo;
- coeficiente de redistribuição de soluto menor que a unidade ($k < 1$) e constante durante o processo;
- área da seção transversal da barra sendo unitária e constante em toda sua extensão;
- não há difusão no estado sólido;
- densidade do sólido igual à do líquido;
- mistura completa do soluto no líquido ($k_e = k_0$).

2.5.1 Redistribuição do soluto após a primeira passada de uma zona fundida

Um equacionamento do processo de fusão zonal na primeira passada de uma zona líquida é feito considerando que o soluto rejeitado pelo sólido ($k_0 < 1$) durante um deslocamento infinitesimal (dx), aumenta a concentração do líquido (C_L) em dC_L , conforme análise da Figura 2.16 [PFANN - 1966]:

$$(C_0 - C_s)dx = Z \cdot dC_L \quad (2.56)$$

na qual, C_s representa a concentração do sólido. Com o auxílio da equação 2.1, tem-se:

$$(C_0 - k_0 C_L)dx = Z \cdot dC_L \quad (2.57)$$

Integrando a equação 2.57:

$$\int_0^x \frac{dx}{Z} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{(C_0 - k_0 C_L)} \quad (2.58)$$

resulta em:

$$C_L(x) = \frac{C_0 \left(1 - (1 - k_0) \cdot e^{\left(-k_0 \frac{x}{Z} \right)} \right)}{k_0} \quad (2.59)$$

ou ainda:

$$C_s(x) = C_0 \left(1 - (1 - k_0) \cdot e^{\left(-k_0 \frac{x}{Z} \right)} \right) \quad (2.60)$$

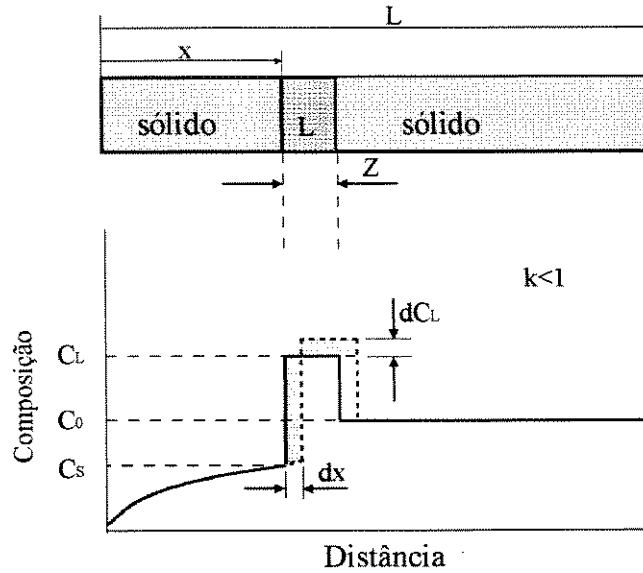


FIGURA 2.16 - Esquema mostrando o acréscimo de soluto do líquido (dC_L) devido ao avanço (dx) da zona fundida, durante a primeira passada [MEI - 1979].

A equação 2.60 descreve o perfil de concentração do sólido em toda extensão da barra, exceto na última porção Z , onde o processo se comporta como uma solidificação normal. Assim, a equação 2.60 é válida em $0 \leq x < L-Z$, e na região $L-Z \leq x \leq L$ o perfil de concentração do soluto é dado pela equação 2.7:

$$C_s(x) = C_0' \cdot k_0 \cdot \left(1 - \frac{x}{L} \right)^{(k_0-1)} \quad (2.61)$$

na qual C_0' representa a concentração do líquido remanescente nesta região, podendo ser calculado pela equação 2.59 para $x=L-Z$:

$$C_0' = C_L (L - Z) = \frac{C_0 \left(1 - (1 - k_0) \cdot e^{\left(-k_0 \left(\frac{L-Z}{Z} \right) \right)} \right)}{k_0} \quad (2.62)$$

Assim, substituindo 2.62 em 2.61:

$$C_s(x) = C_0 \cdot \left(1 - (1 - k_0) e^{\left(-k_0 \frac{(L-Z)}{Z} \right)} \right) \cdot \left(1 - \frac{x}{L} \right)^{(k_0-1)} \quad (2.63)$$

2.5.2 Redistribuição do soluto após N passadas de uma zona fundida

A possibilidade de serem executadas múltiplas passadas sem desperdício de material é, sem dúvida, a grande vantagem deste método quando utilizado na purificação de materiais. Porém, o equacionamento do perfil de distribuição de soluto após várias passadas torna-se complexo, pois sua solução depende das concentrações das passadas corrente e anterior. Este fato acaba por exigir a adoção de um modelo numérico para se obter a solução do problema, ficando a precisão dos resultados dependente do grau de discretização utilizado [MEI - 1979].

Mantendo-se todas as considerações feitas no item 2.5.1, faz-se necessário dividir a barra em duas regiões distintas [BURRIS et al. - 1955]:

a) $0 \leq x < L - Z$, representada pela Figura 2.17, donde se escreve:

$$Z \cdot dC_L = dx \cdot \Delta C \quad (2.64)$$

sendo que:

$$\Delta C = C_s(N-1, x-dx+Z) - C_s(N, x-dx) \quad (2.65)$$

na qual: $C_s(N-1, x-dx+Z)$ representa a concentração do sólido da posição $x-dx+Z$ na passada N-1. De acordo com a equação 2.1, pode-se escrever:

$$dC_s = k_0 \cdot dC_L \quad (2.66)$$

Substituindo 2.64 e 2.65 em 2.66 e integrando, obtém-se:

$$C_s(N, x) = \frac{k_0}{Z} \left(\int_0^{x+Z} C_s(N-1, x) dx - \int_0^x C_s(N, x) dx \right) \quad (2.67)$$

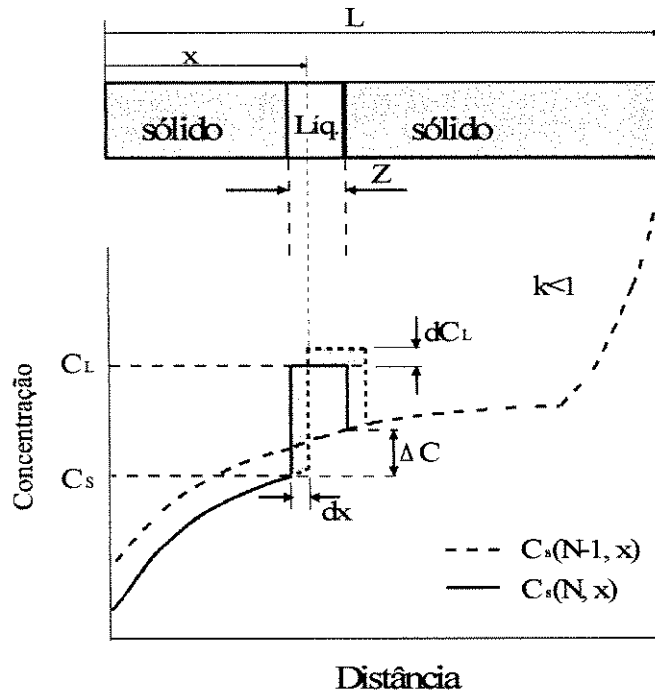


FIGURA 2.17 - Perfil de distribuição de soluto na passada N após um deslocamento dx da zona fundida.

b) $L - Z \leq x \leq L$, onde ocorre uma solidificação normal. A análise da Figura 2.18 indica que se houver mistura completa do soluto na fase líquida, a concentração do soluto nesta região para uma passada não depende das concentrações da passada anterior. Podendo-se escrever:

$$(L - x) \cdot dC_L = dx \cdot \Delta C \quad (2.68)$$

onde:

$$\Delta C = C_L(N, x - dx) - C_s(N, x - dx) \quad (2.69)$$

Porém,

$$C_L(N, x - dx) = \frac{C_s(N, x - dx)}{k_0} \quad (2.70)$$

reescrevendo 2.69:

$$\Delta C = C_s(N, x - dx) \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \quad (2.71)$$

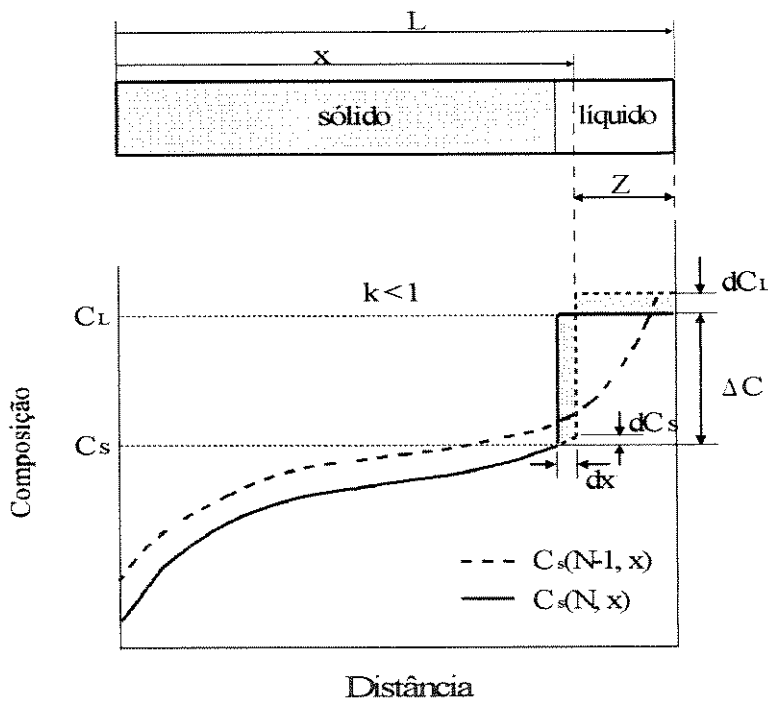


FIGURA 2.18 - Perfil de distribuição de soluto na região $L-Z \leq x < L$ na N -ésima passada.

Substituindo 2.71 e 2.66 em 2.68, obtém-se:

$$dC_s = \left(\frac{1 - k_0}{L - x} \right) \cdot C_s(N, x - dx) \quad (2.72)$$

que integrada torna-se:

$$C_s(N, x) = \left(\frac{1 - k_0}{L - x} \right) \cdot \int_0^x C_s(N, x) dx \quad (2.73)$$

A equação 2.73 descreve o perfil de concentração de soluto no líquido da região $L-Z \leq x < L$, não sendo definida no ponto $x = L$. A determinação da concentração neste ponto pode ser feita admitindo que há conservação de massa no sistema considerado. Assim, a soma das concentrações em todos os pontos da barra é igual à concentração inicial [ZIEF et al. - 1967]:

$$\int_0^L C_s(N, x) dx = C_0 \cdot L \quad (2.74)$$

2.5.3 Distribuição limite

A repetição do processo de fusão zonal tem como objetivo a obtenção de uma maior purificação a cada etapa. Porém, considerando constantes o coeficiente de distribuição de soluto (k_0) e o tamanho da zona fundida (Z), após um determinado número de passadas o sistema tende para um estado estacionário (Figura 2.19), no qual o perfil de concentração obtido numa passada não se modifica quando comparado ao perfil da passada anterior [PFANN - 1966].

Assim, pode-se escrever:

$$C_L(N, x) = \frac{1}{Z} \int_x^{x+Z} C_s(N-1, x) dx \quad (2.75)$$

mas:

$$C_L(N, x) = \frac{C_s(N, x)}{k_0} \quad (2.76)$$

então, a equação 2.75 torna-se:

$$C_s(N, x) = \frac{k_0}{Z} \int_x^{x+Z} C_s(N-1, x) dx \quad (2.77)$$

Como ao atingir o estado estacionário $C_s(N) = C_s(N-1)$, pode-se reescrever a equação 2.77 da seguinte forma:

$$C_s(x) = \frac{k_0}{Z} \int_x^{x+Z} C_s(x) dx \quad (2.78)$$

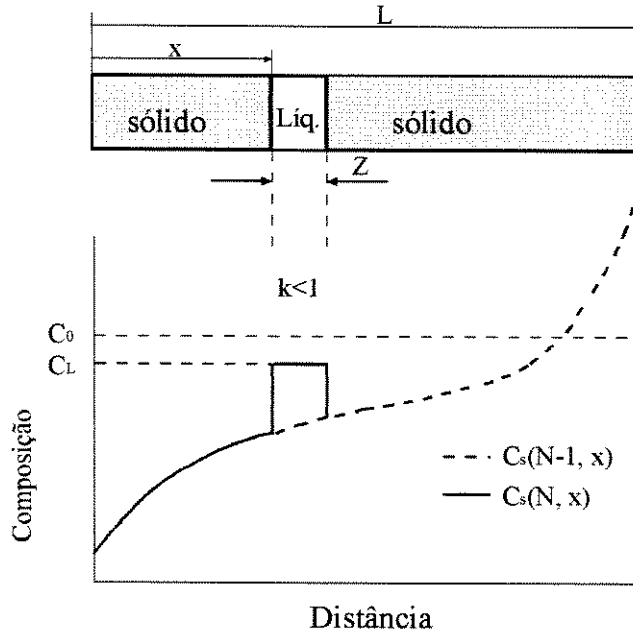


FIGURA 2.19 - Estado estacionário indicando que a distribuição limite foi atingida.

Sua solução é dada pela exponencial:

$$C_s(x) = A \cdot e^{B \cdot x} \quad (2.79)$$

na qual A e B são constantes. Substituindo 2.79 em 2.78 e fazendo $x = 0$ resulta:

$$\frac{(e^{B \cdot Z} - 1)}{B} = \frac{Z}{k_0} \quad (2.80)$$

da qual a constante B pode ser extraída utilizando-se métodos iterativos.

Considerando-se que a barra tem um tamanho unitário, a integração de $C_s(x)$ em toda sua extensão é igual a concentração inicial (C_0) do material:

$$\int_0^1 A \cdot e^{B \cdot x} dx = C_0 \quad (2.81)$$

resultando em:

$$A = \frac{B \cdot C_0}{e^B - 1} \quad (2.82)$$

Da observação das Figuras 2.20 e 2.22 conclui-se que quanto maior o número de passadas e menor o valor do coeficiente de distribuição do soluto, maior será a purificação obtida. Porém, a Figura 2.21 pode levar a uma falsa conclusão: é enganoso acreditar que quanto maior o tamanho da zona líquida, maior o efeito purificador. Esta afirmação só é válida para as primeiras passadas, pois o sistema com maior zona líquida atingirá a distribuição limite mais rapidamente, ou seja, com um menor número de passadas. Assim, um sistema otimizado utilizaria uma grande zona fundida na primeira passada, reduzindo-a gradativamente a cada nova passada [CARAM et al. - 1984].

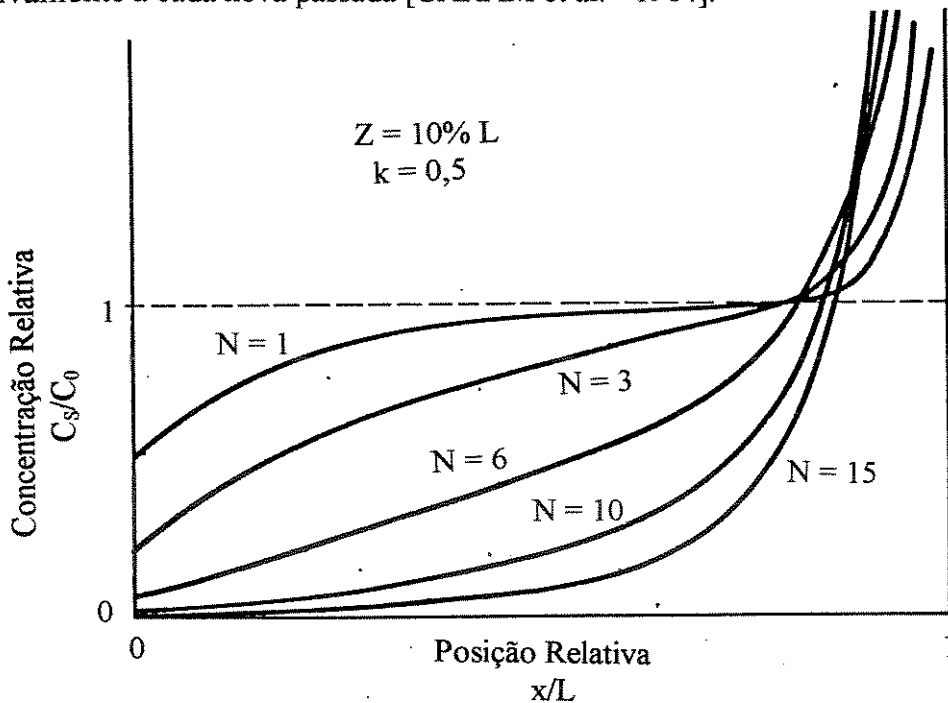


FIGURA 2.20 - Perfis de distribuição após fusão zonal para N passadas [BERTAZZOLI - 1982].

Um modo prático de se prever o número máximo de passadas é através da expressão [ZIEF et al. - 1967]:

$$N_{MAX} = 2 \cdot \left(\frac{L}{Z} \right) + 1 \quad (2.83)$$

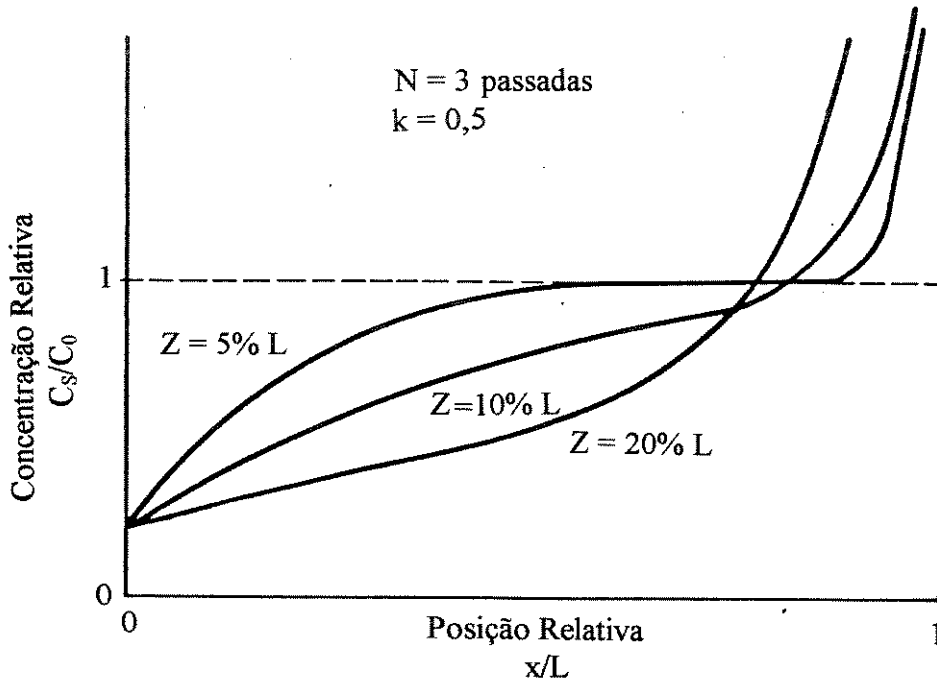


FIGURA 2.21 - Perfis de distribuição após fusão zonal para alguns tamanhos relativos Z/L de zona [BERTAZZOLI - 1982].

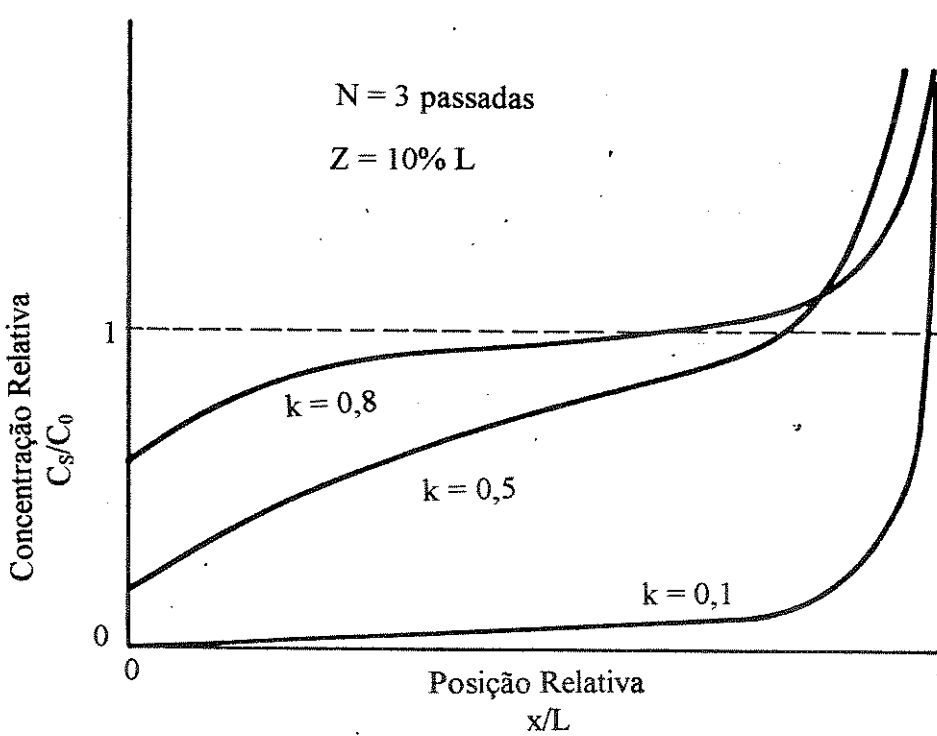


FIGURA 2.22 - Perfis de distribuição após fusão zonal para vários valores de k [BERTAZZOLI - 1982].

ou, para sistemas onde o valor de k está próximo de 1:

$$N_{MAX} = 4 \cdot \left(\frac{L}{Z} \right) \quad (2.84)$$

Pela análise das equações 2.83 e 2.84 observa-se que o número de passadas necessário para que o sistema atinja a distribuição limite é inversamente proporcional ao tamanho relativo da zona líquida.

Capítulo 3

Proposição de um Método Semi-Contínuo de Fusão Zonal

3.1 Introdução

Conforme mencionado anteriormente, uma das principais vantagens do processo de purificação de materiais por fusão zonal está na possibilidade da repetição do mesmo objetivando uma alta purificação, sem a necessidade da eliminação de parte do material, como ocorre no processo de purificação por solidificação normal. Entretanto, como o tempo utilizado no processamento de uma amostra é elevado, o presente trabalho foi fundamentado na concepção de um método alternativo de purificação, de caráter semi-contínuo, que permitisse a otimização da purificação de materiais no tocante ao tempo de processamento.

3.2 Modelo de fusão zonal proposto

A solução aqui descrita para diminuir o tempo de processamento por fusão zonal e aumentar a eficiência do processo refere-se à utilização simultânea de três zonas fundidas ao longo da barra do material a ser purificado e foi baseada em arranjo sugerido por Pfann [PFANN - 1966]. A inovação proposta está relacionada à forma de deslocamento das zonas. Ao contrário dos arranjos convencionais, no qual cada zona fundida é deslocada através de toda a amostra, esta proposta restringe o deslocamento a apenas um setor da barra. Ao se deslocar, a zona se

enriquece de soluto (para $k_0 < 1$) acumulando-o no final do setor percorrido. O soluto acumulado no final de cada setor é, em seguida, transferido para o final do próximo setor pela próxima zona líquida, e assim por diante.

A grande vantagem deste tipo de concepção reside no fato de o deslocamento de cada zona ser totalmente aproveitado, o que não ocorre com a técnica multi-zona tradicional. Além disso, com o objetivo de obter um processo semi-contínuo, após o deslocamento simultâneo das diversas zonas líquidas, o conjunto retorna automaticamente à posição inicial, sem o emprego de dispositivos de retorno complexos. A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do processo concebido.

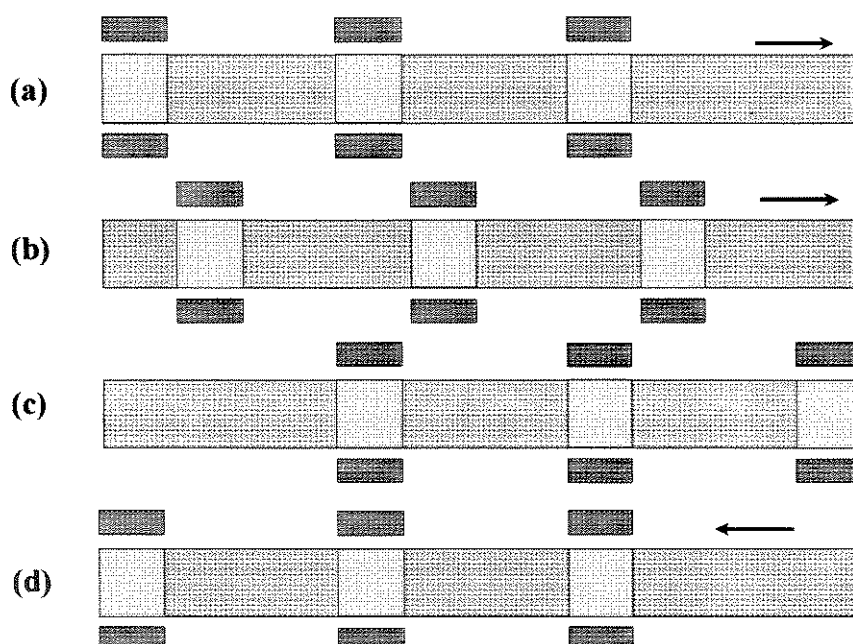


FIGURA 3.1 - Diagrama esquemático do método de fusão zonal otimizado: a) As zonas fundidas iniciam o movimento lento; b) Situação durante o deslocamento; c) As zonas fundidas atingem o fim de cada setor; d) As zonas fundidas retornam rapidamente à posição inicial.

O método aqui proposto foi implementado através da utilização de três zonas líquidas. Tais zonas foram programadas para serem deslocadas simultaneamente sobre a barra, porém a região de ação de cada zona está associada, basicamente, a um terço do comprimento total da amostra. Com este artifício é possível reduzir substancialmente o tempo total do

processo. Assim, o fator da baixa velocidade de deslocamento das zonas líquidas é compensado com a redução do espaço percorrido por cada uma destas.

3.3 Simulação numérica do arranjo proposto

O tratamento teórico do processo de purificação por fusão zonal, com o objetivo de calcular analiticamente a distribuição de soluto, apenas é possível para a primeira passada da zona líquida, sendo descrito pelas equações 2.60 e 2.61. A previsão deste perfil para as passadas subsequentes só se faz possível com o auxílio de métodos numéricos baseados em modelos matemáticos que possam ser implementados em computador [PFANN - 1966]. Assim, soluções numéricas para a determinação do perfil de concentração após várias passadas de uma única zona fundida foram propostos por diversos autores e são, essencialmente, fundamentados nas equações 2.67, 2.73 e 2.74 [BURRIS et al. - 1955, REISS - 1954, BRAUN et al. - 1957].

A simulação numérica da versão da técnica de fusão zonal tratada no presente trabalho é necessária à medida que possibilita prever a evolução das composições em um sistema que, em função de suas particularidades, envolve complexidades normalmente não observadas na análise das técnicas de fusão zonal usualmente utilizadas.

O desenvolvimento de uma solução numérica para a técnica aqui proposta, que consiste de três zonas líquidas, conforme mencionado anteriormente, é mais complexa do que o caso de uma zona. Tal dificuldade se deve principalmente à intersecção dos percursos das zonas líquidas. No caso de três zonas, o perfil de concentrações de uma região influi e/ou é influenciado pelo perfil das regiões adjacentes. Assim, cuidados devem ser tomados para que os perfis obtidos pelo modelo simulem, da melhor forma, os perfis reais resultantes do processo.

A Figura 3.2 apresenta um diagrama das regiões de uma barra processada pelo modelo de purificação aqui proposto. Em tal diagrama pode-se observar as duas áreas que se tornam comuns à duas zonas líquidas adjacentes, bem como os pontos de referência O, P, Q, R e R+Z, importantes para a compreensão do algoritmo de cálculos das composições.

Conforme descrito no diagrama de blocos da Figura 3.3, a solução do problema é iniciada pela computação das composições da região 3 da Figura 3.2, desde seu ponto inicial até o último ponto, $x = R+Z$. Em seguida, são calculadas as concentrações para toda a segunda zona, observando que as concentrações dos pontos $Q-Z \leq x \leq Q$, sofrerão influência das novas concentrações dos pontos da área comum entre as regiões 2 e 3, já calculadas na etapa anterior.

Em um próximo passo, são calculadas novamente as concentrações da terceira região. Assim, antes que o cálculo das composições entre em um ciclo fechado, a região 1 permanece com a concentração inicial ($N=0$), a região 2 já sofreu uma passada ($N=1$), e na região 3, o número de passadas executadas, N , é igual a 2.

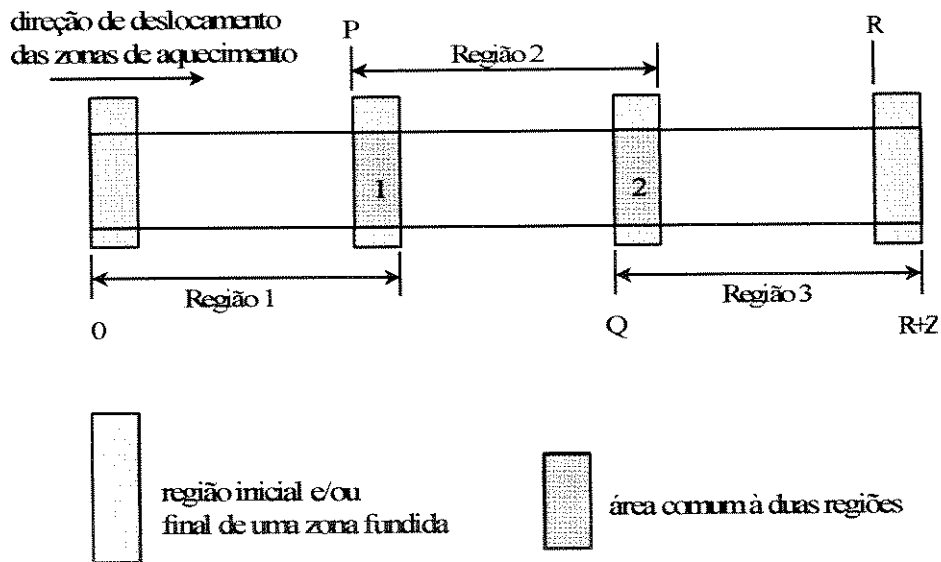


FIGURA 3.2 - Esquematização das três regiões da barra, das áreas comuns à duas regiões e dos pontos 0, P, Q, R e R+Z.

Dentro do ciclo fechado, N varia de 1 até N_{MAX} , que é o número máximo de passadas desejadas, e o cálculo das concentrações é feito pela ordem mostrada no algoritmo. Durante todo este ciclo, a região 1 mantém um atraso de duas passadas em relação à região 3, e uma passada em relação à região 2. Em cada execução do ciclo de cálculos, após computar as concentrações referentes à segunda zona, um teste é feito para saber se $N+1=N_{MAX}$. Em caso afirmativo, o ciclo retorna ao seu início para calcular as concentrações da região 1. Com isto, encerra-se o ciclo de cálculos com as três regiões na mesma passada, N_{MAX} .

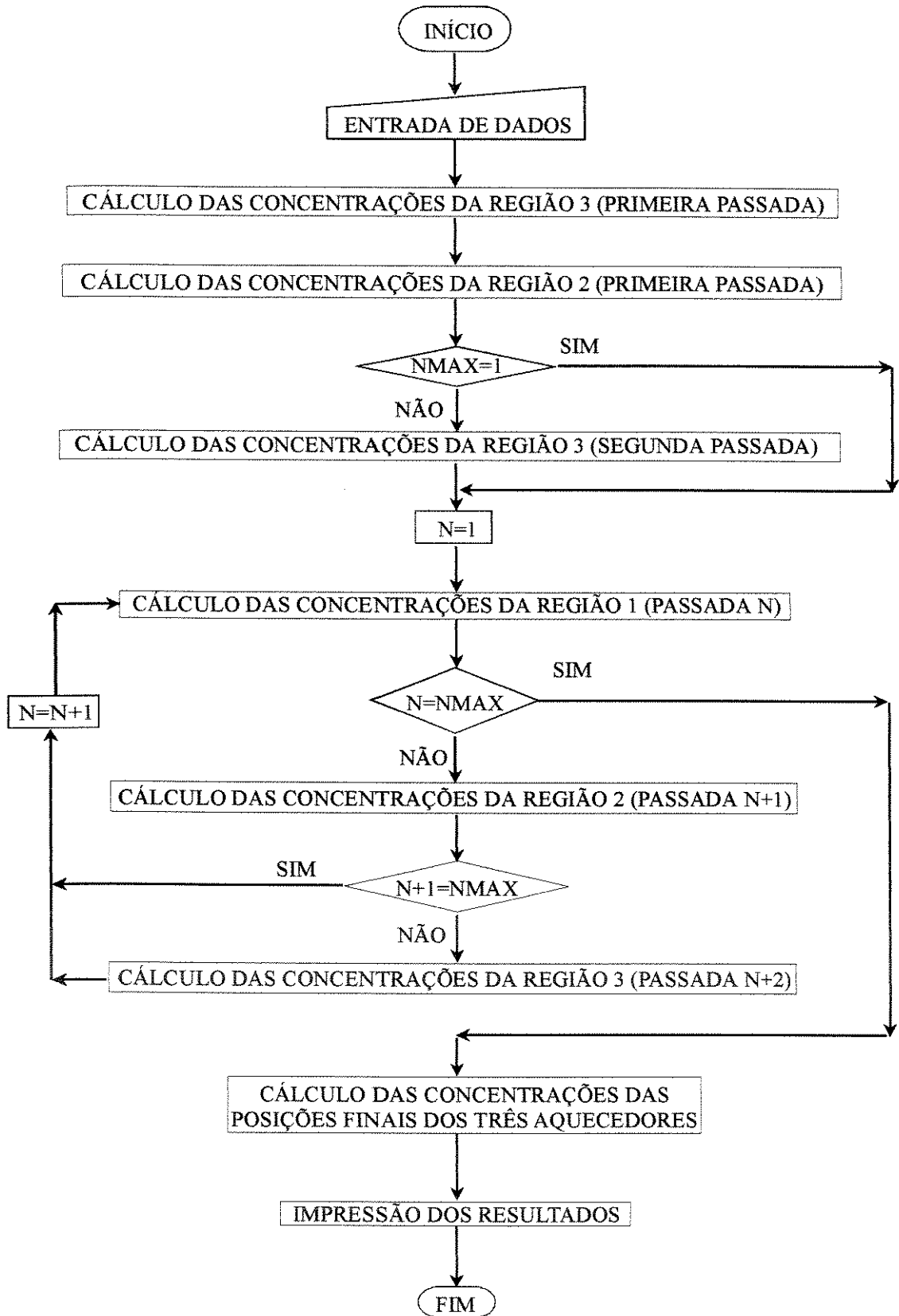


FIGURA 3.3 - Algoritmo para simulação de fusão zonal multi-zonas.

Durante toda a execução do programa, as concentrações da área final da terceira zona são calculadas admitindo-se o processamento de uma rápida solidificação, sem qualquer redistribuição de soluto. Assim, a concentração dos pontos situados na região ($R+dx \leq x \leq R+Z$) é homogeneizada, podendo ser obtida com o auxílio da equação:

$$C(N, x) = \frac{1}{k_0} \cdot (C(N, R)) \quad (3.1)$$

Ao término do ciclo fechado, ocupam as áreas comuns 1 e 2, respectivamente, a primeira e a segunda zona fundida. Assim, supondo o mesmo resfriamento rápido, as concentrações dessas áreas são calculadas através da obtenção do valor médio da concentração de seu líquido naquele instante. Portanto, o cálculo das concentrações dessas duas áreas comuns é efetuado pelas equações:

$$C(N, x) = \frac{1}{k_0} \cdot (C(N, P)) \quad (3.2)$$

válida para $P+dx \leq x \leq P+Z$, e:

$$C(N, x) = \frac{1}{k_0} \cdot (C(N, Q)) \quad (3.3)$$

válida no intervalo $Q+dx \leq x \leq Q+Z$.

Em uma última etapa do modelo numérico, um novo cálculo da concentração da área final da terceira zona leva em consideração que não há perda de material durante o processo (lei da conservação das massas).

Assim, o modelo numérico introduz uma descontinuidade no perfil de distribuição do soluto, alocando uniformemente nesta última região do lingote toda a diferença entre a concentração de soluto inicial da amostra e o somatório das concentrações em todos os pontos anteriores a esta região. Desta forma, as concentrações desta área são calculadas pela equação:

$$C(N, x) = \frac{1}{Z} \cdot \left[m \cdot C_0 - \sum_{x=0}^R C(N, x) \right] \quad (3.4)$$

Os resultados obtidos podem ser impressos ou arquivados na forma de dados (arquivos com extensão DAT) para posterior edição em pacotes gráficos apropriados. O programa, desenvolvido em Fortran-77, para calcular o perfil de distribuição do soluto após N passadas de um processo de purificação por fusão zonal multi-zonas é apresentado no apêndice A.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Considerações iniciais

A parte experimental deste trabalho consistiu no projeto e construção de um equipamento semi-contínuo de fusão zonal multi-zonas, na determinação de condições operacionais otimizadas, no emprego de uma liga metálica para que testes fossem efetuados e de outra para consolidar a utilização do equipamento proposto na purificação de materiais de aplicação nobre, e finalmente, na utilização de técnicas de caracterização para a determinação dos perfis de distribuição do soluto das barras purificadas.

4.2 O equipamento de fusão zonal

O equipamento de fusão zonal utilizado (Figura 4.1) consiste de três aquecedores resistivos devidamente espaçados, posicionados sobre um suporte metálico que se encontra fixado a uma mesa. A disposição deste suporte faz com que estes aquecedores fiquem numa posição oblíqua, favorecendo o contato sólido/líquido na interface de solidificação. Um tubo de quartzo contendo o material a ser purificado passa pelo centro dos aquecedores e é fixado numa haste metálica que fica em contato constante com um carne.

O came, conforme mostrado na Figura 4.2, tem um perfil que permite um exato e imediato retorno da barra a sua posição inicial. A distância entre seu raio menor e seu raio maior é a mesma existente entre dois aquecedores consecutivos (d). O movimento de deslocamento da barra, e conseqüentemente, das zonas fundidas é fornecido pelo eixo de um moto-redutor de corrente contínua acoplado ao came. Da teoria da solidificação, sabe-se que este movimento deve ser lento para que não haja uma interrupção na estabilidade da frente de solidificação, propiciando um maior efeito purificador. No caso do equipamento em questão, esta velocidade de translação da barra é da ordem de 0,7 cm/h, o que ocasiona uma passada a cada 14 horas. Esta velocidade estava próxima do limite do motor, e por esta razão não foi incrementada.

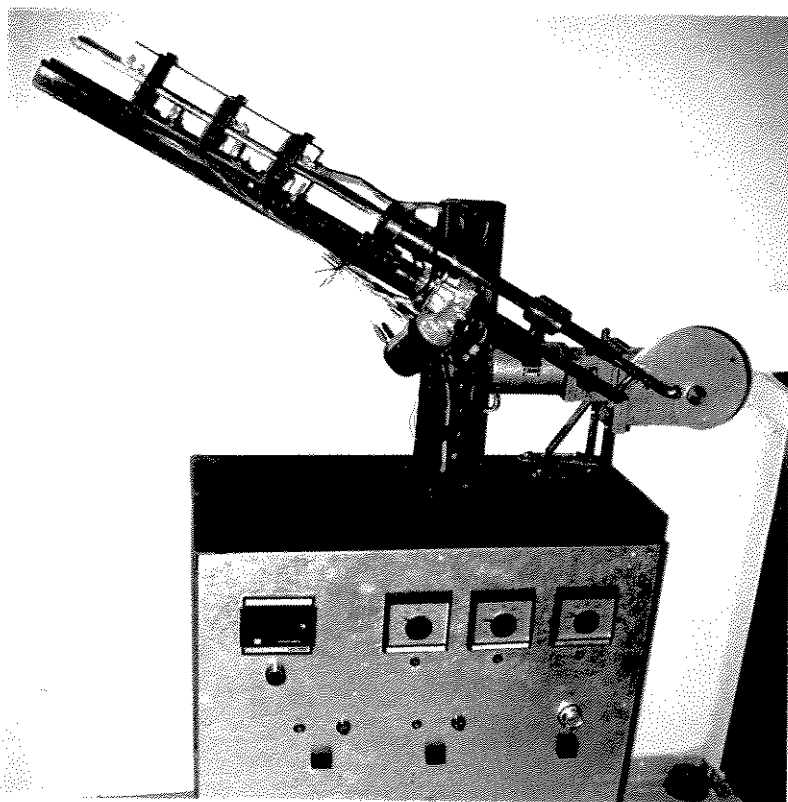


FIGURA 4.1 - Foto do equipamento de fusão zonal utilizado.

A purificação também é otimizada quando o soluto segregado pelo sólido for completamente misturado na zona líquida, homogeneizando a concentração desta fase. Procurando incrementar esta homogeneização, o tubo de quartzo que contém a amostra é girado por outro motor de corrente contínua pela ação de uma correia. A velocidade de rotação utilizada neste trabalho foi de aproximadamente 20 rpm, sendo que o motor tem capacidade para atingir 30 rpm. Isto assegura a imposição de convecção forçada à fase líquida.

A temperatura de cada zona fundida foi estabilizada por controladores de temperatura da marca Robertshaw, com o auxílio de termopares do tipo K (Chromel-Alumel) localizados entre o resistor de cada aquecedor e o tubo de quartzo. Além disso, as temperaturas foram monitoradas por outros três termopares tipo K, fornecendo a temperatura de cada aquecedor diretamente a um único mostrador digital de temperatura, permitindo assim, a verificação da real temperatura de cada zona.

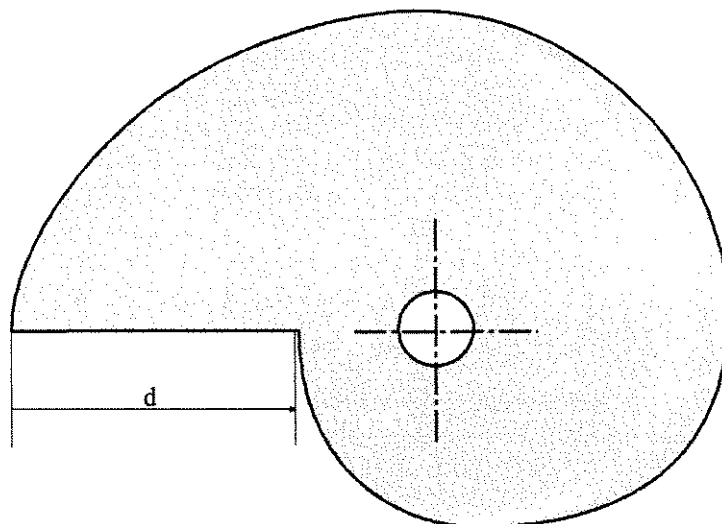


FIGURA 4.2 - Desenho esquemático do came.

O controle do tamanho da zona líquida foi realizado pelo posicionamento de "camisas de refrigeração" confeccionadas em cobre, antes e depois de cada aquecedor, de modo que o tubo contendo a amostra passasse pelo seu interior. Assim, a água circulante neste dispositivo se encarregava da extração de calor das regiões da amostra localizadas próximas aos aquecedores (Figura 4.3).

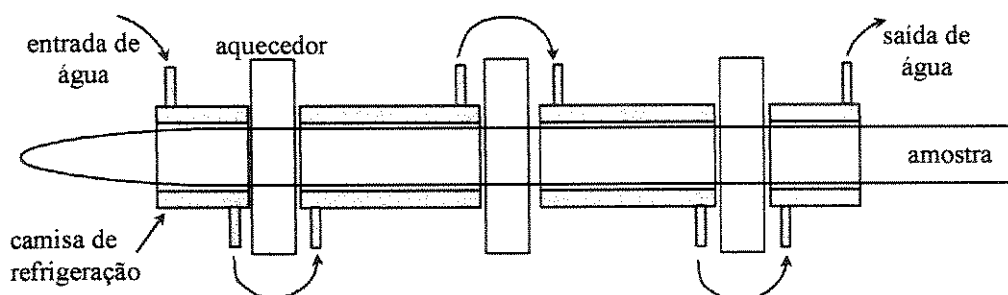


FIGURA 4.3 - Desenho do sistema de refrigeração utilizado no equipamento de fusão zonal.

4.3 Materiais processados

Para comprovar a eficiência do equipamento proposto, foi adicionada uma quantidade conhecida de chumbo em uma amostra de estanho eletrolítico utilizando-a como teste, e na sequência, uma amostra de índio contaminada com arsênio e gálio foi processada.

A utilização do estanho contendo chumbo como impureza deveu-se ao grande número de trabalhos publicados [MEI - 1979, HOSHINO et al. - 1980, WALTON et al. - 1955], o que facilita a comparação dos resultados encontrados, e ao seu baixo ponto de fusão (232°C).

O estanho possui grande variedade de aplicação, estando presente em compostos semicondutores (SnSe , SnTe , CdSnAs_2 , etc.) e supercondutores (Nb_3Sn), em ligas utilizadas como contato elétrico, etc. Além disto, de acordo com seu diagrama de fases (Figura 4.4), para baixas concentrações de chumbo, suas linhas solidus e liquidus podem ser aproximadas a retas, resultando em um $k_0=0,07$.

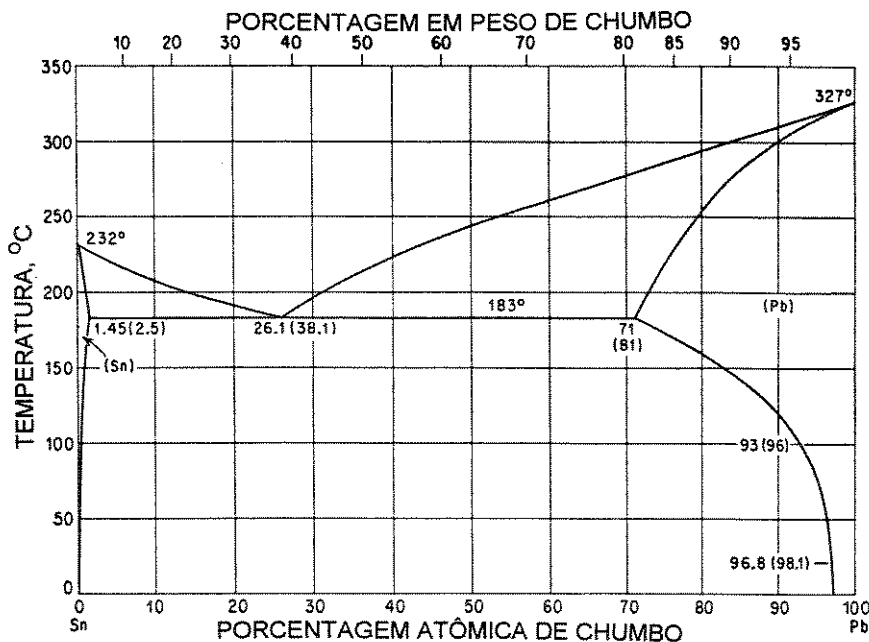


FIGURA 4.4 - Diagrama de fases SnPb [HANSEN - 1958].

A consolidação da viabilidade do equipamento foi realizada com a purificação do metal índio contendo arsênio e gálio como impurezas. Este metal tem sua principal aplicação no campo da eletrônica, no qual é utilizado na fabricação de dispositivos

semicondutores (transistores, retificadores, lasers, fotodetetores, células solares, etc.), em compostos para solda (melhorando a aderência em inúmeros metais e não metais), podendo ser ligado a vários metais não ferrosos para melhorar propriedades como dureza, resistência à corrosão, à fadiga, condutividade elétrica, etc. [INDIUM ... - 1996].

Considerado um metal de baixo ponto de fusão (156,7 °C), o índio tem seu ponto de ebulição em 2000 °C, possui alta ductilidade e pode ser deformado quase que indefinidamente por compressão [HUNT et al. - 1959]. Sua dureza é menor que a do chumbo e em seu estado líquido, é altamente aderente ao vidro. Sua presença na natureza limita-se a pequenas concentrações em diversos minérios como chumbo, ferro, cobre e principalmente, no minério de zinco, de onde é extraída a maior parte do índio encontrado comercialmente. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os diagramas de fases InAs e InGa, respectivamente.

4.4 Preparação das amostras

Os tubos de quartzo utilizados nos encapsulamentos das amostras de estanho e das amostras de índio foram doados pela Osram do Brasil na forma de barras de 1.300 mm de comprimento, diâmetro externo nominal de 10,0 mm e interno de 8,0 mm. Estas barras foram seccionadas formando duas barras de 650,0 mm de comprimento e tiveram uma de suas extremidades fechadas utilizando-se um maçarico.

A limpeza dos tubos foi feita, em um primeiro momento, utilizando-se apenas um algodão embebido em detergente comum, sendo enxaguados em água corrente e, posteriormente, em acetona. A seguir, uma solução de HF 10% foi deixada em seu interior durante 5 minutos para efetuar uma decapagem da parede interna do tubo. Decorrido este tempo, os tubos foram enxaguados em água destilada deionizada, e deixados por aproximadamente 12 horas em uma estufa a 110 °C. Após a secagem, suas extremidades foram cobertas com um filme plástico, mantendo o seu interior limpo e seco [AGUIAR - 1994].

As ligas de SnPb utilizadas foram preparadas pela pesagem de cada um dos materiais envolvidos em balança analítica, nas quantidades exatas (0,5 e 1% de Pb em peso) para a

formação da liga desejada. O estanho e o chumbo utilizados foram fornecidos por Ecibra e Johnson Matthey Electronics, respectivamente, sob a forma de “pellets”. A pureza nominal dos elementos era, segundo os fabricantes, 99,9% para o estanho e 99,999% no caso do chumbo.

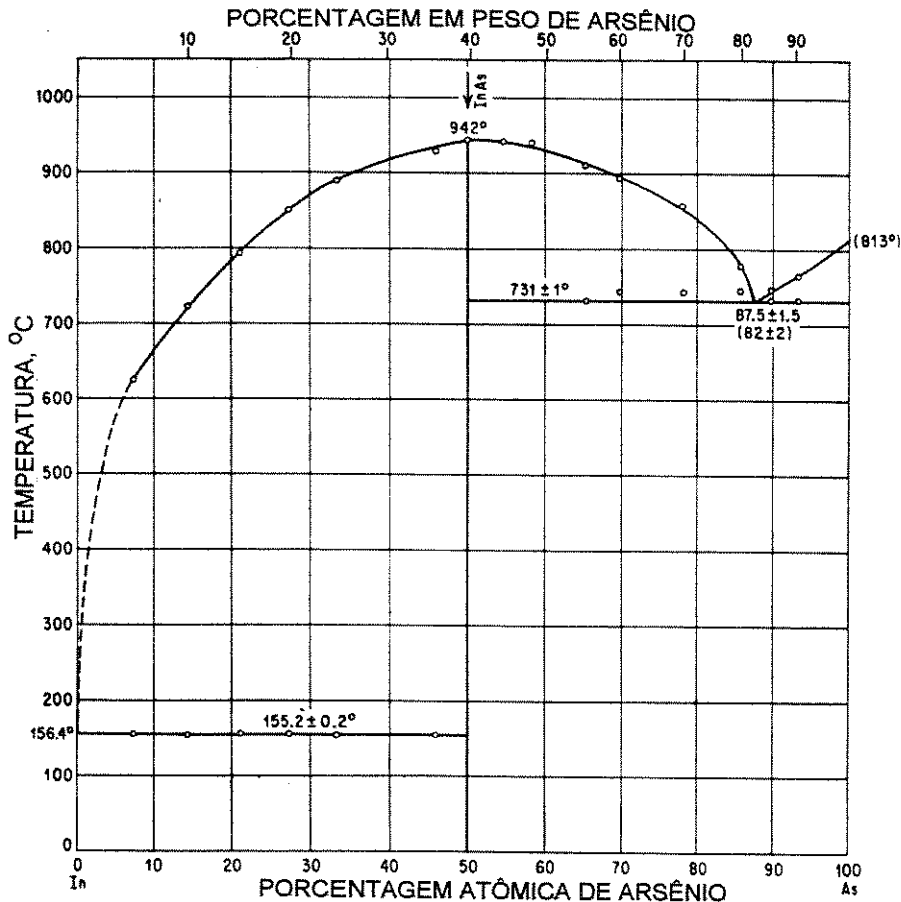


FIGURA 4.5 - Diagrama de fases InAs [HANSEN - 1958].

As quantidades preparadas foram suficientes para que três tubos de cada liga fossem obtidos. Em seguida, estes materiais foram fundidos em um forno de temperatura controlada da marca EDG, modelo FC-II 3P, no interior de um cadinho de zircônia devidamente revestido com alumina, evitando qualquer possível contaminação por parte deste, durante um período de tempo suficiente para a formação da liga.

Uma colher revestida com alumina foi utilizada para a agitação, bem como para a retirada da escória formada na superfície do cadinho. Este metal líquido foi vazado, com o auxílio de um funil de pirex, em um tubo de quartzo previamente aquecido e mantido numa temperatura próxima à de vazamento. Este procedimento serviu para evitar um choque

térmico, e para que o fundido não se solidificasse antes de atingir a extremidade inferior do tubo. Após o vazamento, o tubo foi resfriado rapidamente até a temperatura ambiente, quando então foi acoplado a uma bomba de vácuo para ser selado.

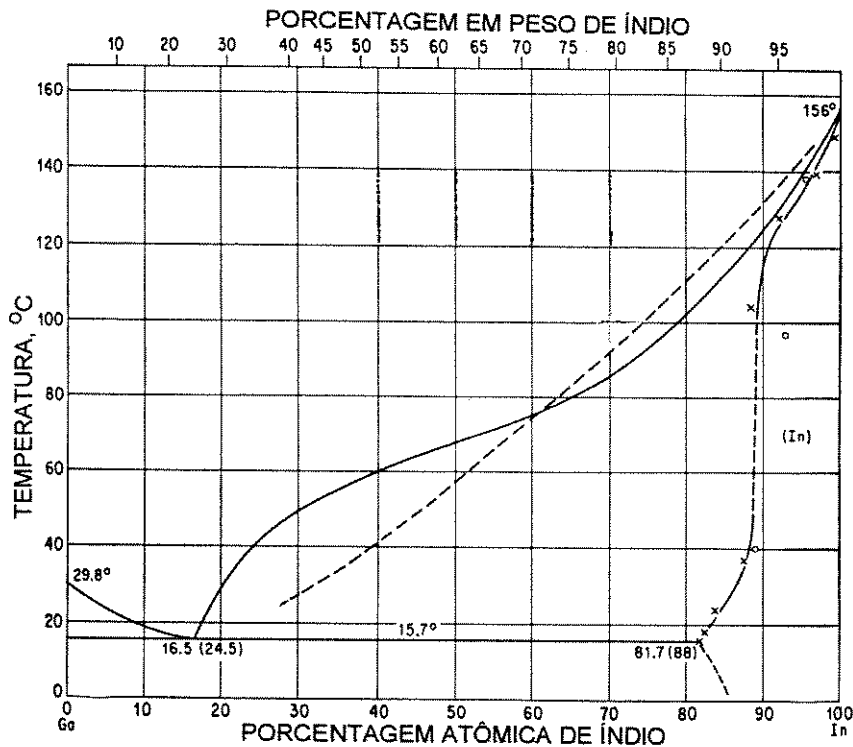


FIGURA 4.6 - Diagrama de fases InGa [HANSEN - 1958].

No caso do processamento da liga de índio, o material de partida (InAsGa) foi doado pelo Instituto de Física da UNICAMP, e apresentava-se em pedaços regulares de aproximadamente 2 e 6 gramas. O procedimento de vazamento da amostra de índio teve uma etapa anterior, de pré-purificação, que permitiu eliminar grande parte do As e Ga contidos na amostra [GONÇALVES - 1993].

Esta pré-purificação foi feita pelo aquecimento do material em um bequer, no interior de uma capela, de modo a não contaminar o ambiente com possíveis gases desprendidos. No material fundido, observou-se que as impurezas localizam-se na superfície do líquido, na forma de uma película, e junto às paredes do bequer.

Durante o vazamento, um metal de aspecto brilhante atravessou essa película, adquirindo uma concentração de impurezas bem menor que a inicial, e deixando no bequer,

a crosta impura que o recobria. Este metal líquido foi vazado dentro do tubo de quartzo de modo idêntico ao do estanho.

O tubo de quartzo que contém a amostra foi conectado ao equipamento de vácuo. O equipamento (Figura 4.7), da marca Edwards, consiste em uma bomba mecânica rotativa, de baixo vácuo $\sim 10^{-2}$ Torr (1,3 Pa), acoplada a uma bomba difusora que permite a obtenção de pressões da ordem de 10^{-6} Torr ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Numa etapa anterior à obtenção do vácuo, foi feita uma estricção na região do tubo de quartzo onde ocorre a selagem. Esta estricção tem a função de reter uma barra de quartzo de 15 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro externo, que é introduzida no interior do tubo para facilitar a selagem.

O procedimento de limpeza da atmosfera interna do tubo, tornando-a inerte, ocorre com a obtenção de alto vácuo, seguido da admissão de argônio pré-purificado, fornecido pela White-Martins. Esta etapa é repetida por cinco vezes, para garantir a ausência de oxigênio no interior do tubo.

O encapsulamento ocorre quando uma pressão de $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr ($\sim 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa) é atingida. Para tanto, utiliza-se uma chama de oxigênio-glp. Ao término desta etapa, a posição da amostra no interior do tubo não é favorável ao processamento por fusão zonal no equipamento desenvolvido. Assim, para reposicionar a amostra junto e a partir do selo (Figura 4.8), a amostra é completamente fundida num forno de aquecimento resistivo e resfriada rapidamente até a temperatura ambiente.

4.5 A fusão zonal

Com a amostra devidamente reposicionada no interior do tubo e acoplada ao equipamento de fusão zonal, ligava-se o sistema de rotação da amostra e o sistema de refrigeração. Em seguida, os aquecedores eram ligados e monitorados individualmente até que atingissem a temperatura desejada. Quando tal temperatura era atingida nas três zonas, aguardava-se cerca de 10 minutos para a estabilização da temperatura no interior da zona fundida. Devido às perdas de calor por radiação e convecção, os aquecedores eram ajustados

para uma temperatura maior que a temperatura de fusão da liga. Após a estabilização da temperatura, o sistema de translação da barra era acionado.

Foram preparados cinco tubos contendo SnPb, sendo que dois deles continham 1,0% Pb em peso, e os outros três 0,5%. A Tabela 4.1 relaciona os tubos, o número de passadas realizadas e tempo total despendido.

A disposição dos aquecedores e do sistema de refrigeração não permite uma perfeita observação da fusão do material na região fundida. A formação da zona líquida é resultado do fluxo de calor entre as barras processadas e os aquecedores resistivos. O conhecimento da distribuição de temperaturas junto à região onde tal troca térmica se localiza é fundamental na otimização do processamento por fusão zonal. Como as amostras aqui utilizadas foram seladas a vácuo, a monitoração das temperaturas com o auxílio de termopares diretamente no metal, tornou-se inviável. Devido à necessidade de se determinar valores ótimos de temperatura dos aquecedores, que viabilizassem a manutenção das zonas líquidas, um procedimento de análise térmica de caráter teórico/experimental foi empregado.

A técnica utilizada consistiu em determinar teoricamente a distribuição de temperaturas ao longo da barra processada, em função das temperaturas dos aquecedores e das camisas de refrigeração, bem como das dimensões e propriedades termofísicas de todo o conjunto experimental. A solução da transferência de calor foi executada a partir da aplicação da técnica de diferenças finitas ao problema, implementada pela utilização do pacote computacional AFS Power Simulation.

Tal ferramenta numérica, utilizada em microcomputadores do tipo IBM-PC, é dividida em três módulos: módulo de pré-processamento, onde a geometria e dimensões do sistema em análise são processados através de desenho assistido por computador (CAD); módulo de resolução das equações diferenciais, onde é empregada a técnica de diferenças finitas e finalmente, o módulo de pós-processamento, que permite a visualização apropriada dos resultados. Como esse pacote é geralmente utilizado para trocas térmicas em regime transitório, a solução do problema aqui tratado foi alcançada quando a distribuição de temperaturas tornou-se constante, ou seja, após a relaxação das temperaturas.



FIGURA 4.7 - Equipamento de vácuo.

A determinação dos valores ótimos de temperatura foi auxiliada por um ensaio de medida de temperaturas, onde foram introduzidos dois termopares tipo K, em uma amostra da liga SnPb contida em um tubo de quartzo, como mostra a Figura 4.9. A liga e o tubo foram submetidos à ação dos aquecedores e resfriadores e os resultados obtidos comparados aos obtidos teoricamente. Tal comparação serviu para ajustes da técnica e avaliação dos coeficientes de transferência de calor entre a liga, o tubo, os aquecedores e as camisas de refrigeração.

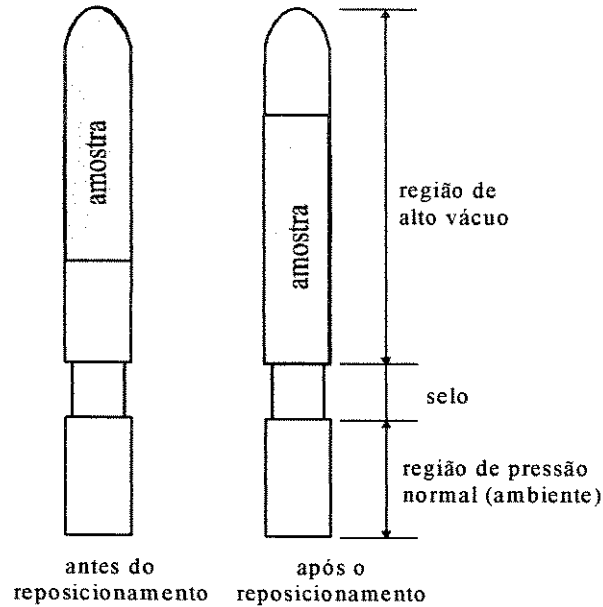


FIGURA 4.8 - Desenho esquemático do reposicionamento da amostra no tubo.

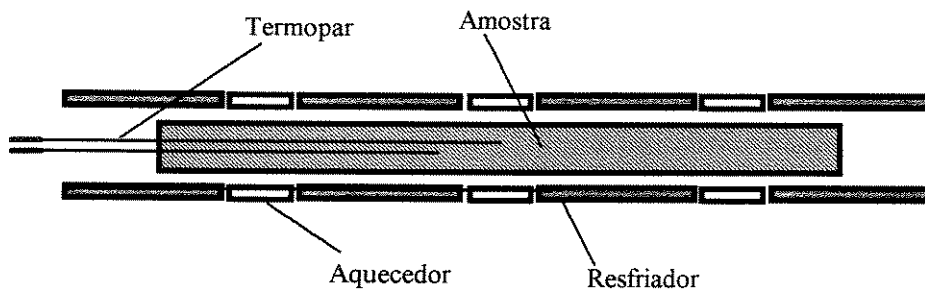


FIGURA 4.9 - Diagrama esquemático do uso de termopares para obter as temperaturas ao longo da barra processada.

Durante o processamento dos tubos S2 e S5 ocorreu o rompimento do resistor de um dos aquecedores. Tal fato foi contornado com o imediato desligamento do sistema e da marcação da posição do tubo em relação aos aquecedores. Em seguida, o tubo foi removido do equipamento, e o resistor consertado. Antes de reiniciar o processo, o tubo foi recolocado na mesma posição ocupada antes da interrupção. Repetiu-se o processo de ligação dos aquecedores, já descrito anteriormente.

Devido a problemas como interrupção no fornecimento de energia, quebra do tubo de quartzo e queima do resistor durante o processo, apenas uma amostra de InAsGa completou o processo de purificação por fusão zonal (Tabela 4.2).

TABELA 4.1

Procedimento experimental nas amostras de SnPb

Número do tubo	% Pb (em peso)	Número de passadas (N)	Tempo (horas)
S1	1,0	5	68
S2	1,0	10	135
S3	0,5	1	14
S4	0,5	5	68
S5	0,5	15	205

TABELA 4.2

Procedimento experimental na amostra de InAsGa

Número do tubo	Número de passadas (N)	Tempo (horas)
I1	16	217

4.6 Caracterização das amostras

Para comprovar a redistribuição do soluto nos materiais ensaiados foram empregadas técnicas de caracterização quantitativas e qualitativas. As amostras de estanho foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica (AAS), por ensaio metalográfico (micrografia) e finalmente, por microdureza Vickers. As amostras de In, foram analisadas por espectrometria de emissão atômica com plasma de indução acoplado (ICP-AES).

As barras obtidas foram seccionadas por uma cortadora ISOMET de baixa velocidade de corte, que utilizava óleo mineral como fluido lubrificante e refrigerante, em treze pontos distribuídos por toda a extensão da barra (Figura 4.10), de modo a caracterizar todas as três regiões percorridas por cada um dos aquecedores. Uma décima quarta amostra, correspondendo à composição inicial da liga antes da purificação, foi acrescida ao conjunto

de amostras. A distância x , do centro da amostra à extremidade inicial da barra é dada pela Tabela 4.3.

A limpeza destas amostras foi realizada com acetona num equipamento de ultra-som, para a completa remoção do óleo refrigerante usado no corte, sendo lavadas em seguida com água destilada, e colocadas numa estufa a 110 °C pelo período de uma hora. Para evitar a absorção de umidade, as amostras foram colocadas por uma hora no interior de um dessecador para que sua temperatura se equilibrasse com a ambiente, sendo em seguida pesadas, uma a uma, em balança analítica.

TABELA 4.3

Posição das amostras das barras de SnPb em relação à extremidade inicial da barra

Amostra	x (mm)	Amostra	x (mm)
1	3	8	188
2	32	9	211
3	59	10	234
4	87	11	261
5	110	12	289
6	133	13	312
7	160		

As amostras da liga SnPb foram analisadas por um espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer 3110, utilizando uma chama redutora de oxi-acetileno e ar comprimido, em um comprimento de onda de 283,3 nm. As amostras foram dissolvidas em um erlenmeyer contendo uma mistura levemente aquecida de HCl e HNO₃ na proporção 3:1 (água régia), sendo seu volume, após total dissolução, completado com água destilada deionizada até 200 ml em um balão volumétrico.

O equipamento de AAS utilizado possui um sistema de calibração automático a partir da leitura dos padrões. Os padrões pertencentes à faixa linear de detecção do chumbo (0-20 ppm) continham: 0,5; 2; 4; 6; 10; 15 e 20 ppm de chumbo. Estes padrões continham HNO₃,

HCl, da mesma forma que as soluções contendo as amostras dissolvidas. Uma solução “branco”, preparada da mesma forma que os padrões, mas sem a presença de chumbo, serviu para zerar o equipamento.

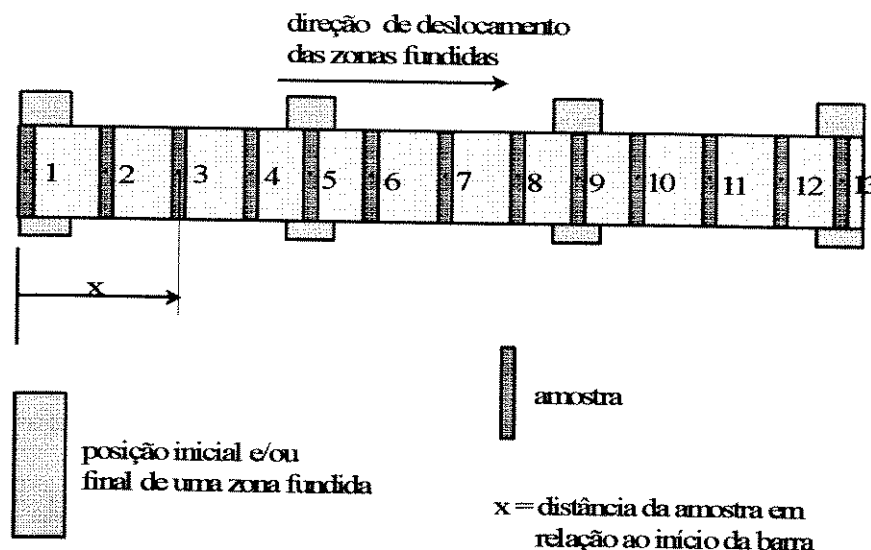


FIGURA 4.10 - Posicionamento das amostras nas barras de SnPb purificadas.

Com a finalidade de corrigir os valores das concentrações situadas na região não-linear de detecção do chumbo, fornecidas pelo equipamento, outros três padrões: 50; 75 e 120 ppm, foram preparados e analisados, fornecendo dados para o traçado de uma curva de calibração desta região (Figura 4.11). Utilizando-se estes resultados, e com o auxílio de um pacote gráfico, foi possível obter uma equação que corrigisse os valores indicados pelo equipamento:

$$V_{\text{corrigido}} = -0,002198 \cdot V^2 + 1,06863 \cdot V - 0,490401 \quad (4.1)$$

Uma média de 5 leituras de cada amostra foi fornecida diretamente pelo equipamento, sendo que ao final deste procedimento todo o conjunto de amostras foi novamente analisado para confirmar os resultados anteriores. Assim, a média destes dois resultados foi utilizada na determinação do perfil de distribuição do soluto na amostra.

A barra S5 (15 passadas) foi analisada através de micrografia e, em seguida, por microdureza Vickers. Para a realização destes ensaios, foram seccionadas 8 amostras,

conforme mostra a Figura 4.12. A Tabela 4.4 mostra a distância entre a face preparada para o ensaio e a posição inicial da barra. Estas amostras foram embutidas a frio, em resina epoxi transparente. Esperou-se cerca de 20 horas para uma completa cura da resina.

As amostras, devidamente embutidas, foram preparadas através de lixamentos consecutivos em lixas de carboneto de silício (SiC), utilizando-se água como fluido refrigerante. Foram utilizadas as lixas grana: 220, 320, 400, 600 e 1200 nesta ordem. Um cuidado especial foi tomado para que não fosse aplicada uma força excessiva na amostra contra a lixa, pois devido à baixa resistência mecânica do material, corria-se o risco de haver uma recristalização, o que poderia mascarar a real estrutura do material. Mesmo com esse cuidado, formaram-se alguns grãos menores decorrentes da recristalização do material.

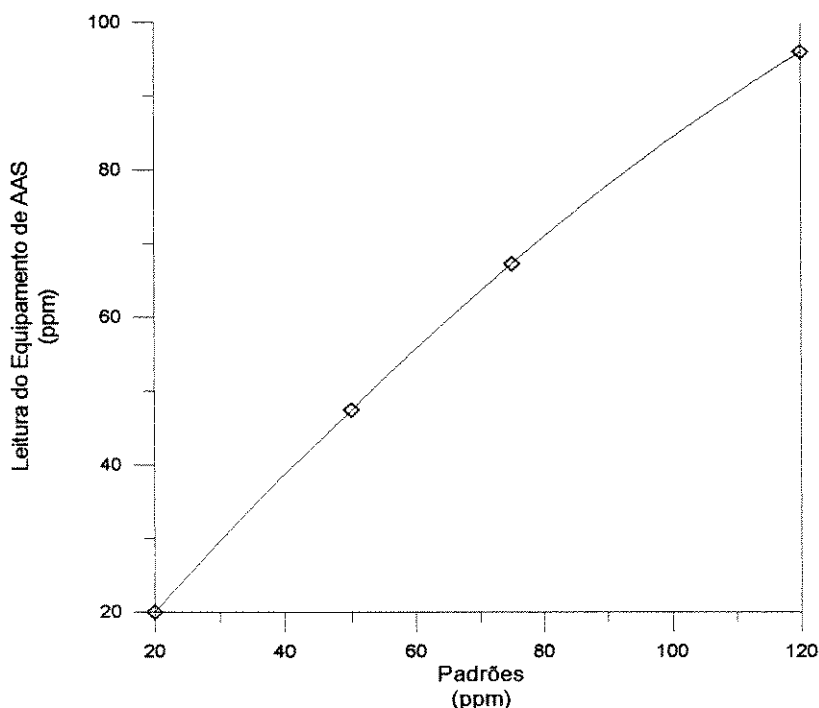


FIGURA 4.11 - Curva de calibração da região não-linear de absorção do chumbo.

Após a etapa de lixamento, as amostras foram polidas em panos com pasta de diamante e refrigeração de etanol. O primeiro pano continha pasta abrasiva de diamante com partículas de 6 μm , e o segundo, de 1 μm . O polimento final foi realizado em um pano especial onde a solução OP-S ($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$) da marca Struers, atuava como abrasivo (0,04 μm) e refrigerante. Na etapa de polimento, a passagem de um pano mais abrasivo para outro, menos abrasivo, implicava em uma limpeza da amostra através de um banho em etanol com

a presença de ultrassom. Com isto, reduzia-se a possibilidade de contaminação do pano de menor abrasão com partículas do pano anterior.

Todas as amostras foram atacadas quimicamente por um reagente contendo, 2% de HCl, 5% de HNO₃, e 93 ml de metanol, para evidenciar sua estrutura. Utilizou-se um banco metalográfico da marca Zeiss, modelo Neophot-32, que permitiu tanto a análise microscópica da estrutura do SnPb quanto a realização do ensaio de microdureza Vickers.

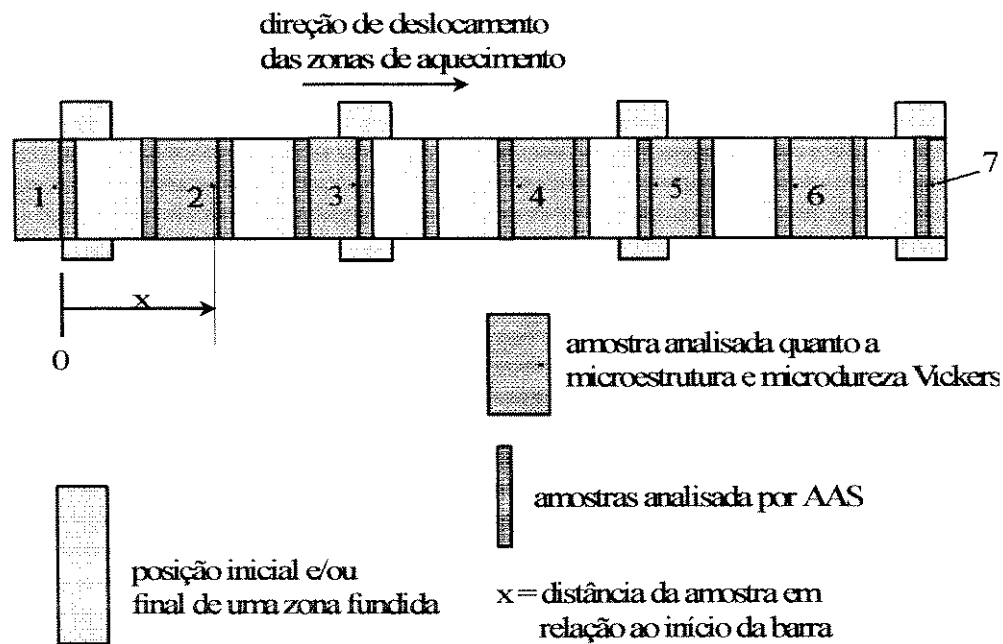


FIGURA 4.12 - Posição das amostras de SnPb analisadas quanto à microestrutura e microdureza Vickers.

O ensaio de dureza Vickers relaciona a impressão deixada por um penetrador de diamante na superfície do material, com a sua dureza. O penetrador utilizado neste ensaio consiste de uma pirâmide de diamante com base quadrada e 136° entre as faces triangulares opostas. Uma carga Q (kgf) pressiona o penetrador contra a superfície do material durante um curto espaço de tempo, resultando numa impressão com o formato de um losango. A média das diagonais, L (mm) é substituída na expressão:

$$HV = \frac{2 \cdot Q \cdot \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{L^2} = \frac{1,8544 \cdot Q}{L^2} \tag{4.2}$$

na qual, HV representa o valor de dureza Vickers do material. Quando a carga aplicada é menor que 100 gf, diz-se microdureza Vickers.

TABELA 4.4
Posição das amostras da barra S5 nos ensaios de dureza e metalografia

Amostra	x (mm)
1	-2
2	56
3	107
4	163
5	214
6	264
7	315
8	concentração inicial

O ensaio de microdureza foi realizado em 6 amostras utilizando-se uma carga de 40 gf durante o intervalo de aproximadamente 15 segundos. Este tempo foi normalizado para todas as impressões evitando possíveis distorções. Foram feitas três impressões em cada amostra, obtendo uma média dos valores de dureza encontrados em cada impressão. A medição do comprimento das diagonais foi efetuada com o auxílio de uma ocular e uma objetiva com aumentos de 10 e 25 vezes, respectivamente.

O corte da barra de índio para a obtenção de amostras para caracterização foi dificultado pela sua alta aderência ao quartzo, assim como sua alta dutilidade. A realização desta tarefa envolveu a quebra do tubo de quartzo, seguida do corte das amostras por uma lâmina de aço inoxidável. Foram obtidas 9 amostras distribuídas ao longo da barra conforme Figura 4.13, além de uma amostra contendo a composição inicial do material processado (pré-purificado). A Tabela 4.5 apresenta a distância entre o centro da amostra e a extremidade inicial da barra. A caracterização destas amostras foi realizada em um

equipamento de ICP-AES do Departamento de Materiais (DEMAR) da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL).

Este processo consiste na análise da radiação emitida pelos átomos da amostra introduzida no interior de um plasma, obtido quando uma alta ionização é imposta a um gás (argônio). Esta ionização pode ser obtida com a utilização de corrente contínua, corrente alternada, microondas, laser, chama, etc. No caso específico do equipamento de ICP, este plasma é alcançado por meio de uma corrente alternada de alta frequência (15-50 MHz), também chamada radiofrequência (RF), que é induzida em uma bobina espiralada, refrigerada a água, que envolve um tubo de quartzo. A região chamada de tocha, apresentada na Figura 4.14, é formada por três tubos de quartzo concêntricos. A corrente induzida gera um campo magnético cujas linhas de força passam ao longo do eixo do tubo de quartzo.

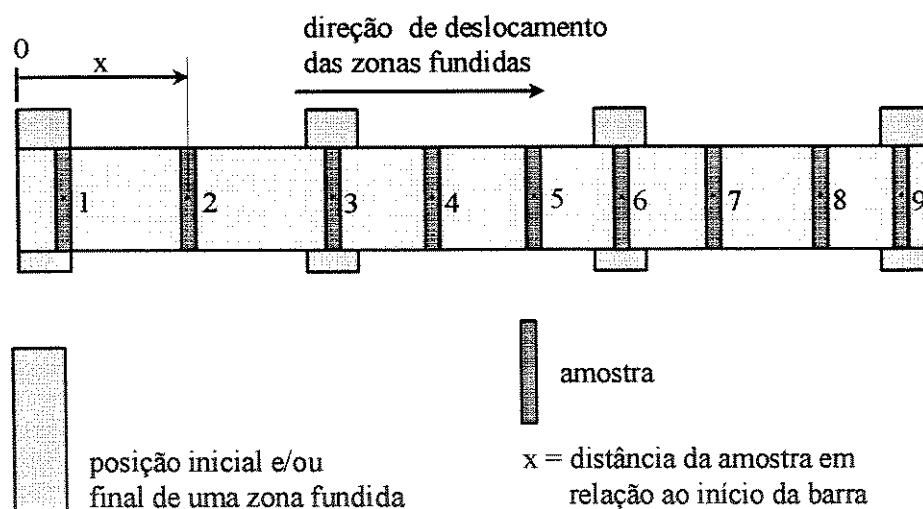


FIGURA 4.13 - Posição das amostras de In analisadas pelo equipamento de ICP-AES.

Os elétrons e íons de argônio capturados pelo campo eletromagnético são acelerados em órbitas circulares, encontrando resistência ao movimento devido ao fluxo constante de argônio existente. Com isto, há uma alta geração de calor nesta região, com a temperatura podendo chegar a 10.000 °C. Assim, para evitar a fusão do tubo de quartzo, um outro fluxo de argônio atua como refrigerante. A solução contendo a amostra é nebulizada por um terceiro fluxo de argônio [BOUMANS - 1987]. Uma vez que a amostra nebulizada atinge a região do plasma, uma fração de todos os íons metálicos contidos nas gotas do aerosol são transformados em átomos livres, podendo então ser detectados e determinados por técnicas

de espectrofotometria de emissão [CONTE - 1995]. Nas análises realizadas na FAENQUIL, utilizou-se um equipamento de ICP-AES modelo 3410 da marca ARL, com tocha reduzida (Minitorch).

TABELA 4.5
Posição das amostras da barra II analisadas por ICP-AES

Amostra	x (mm)	Amostra	x (mm)
1	16	6	210
2	55	7	236
3	110	8	271
4	135	9	310
5	170	10	concentração inicial

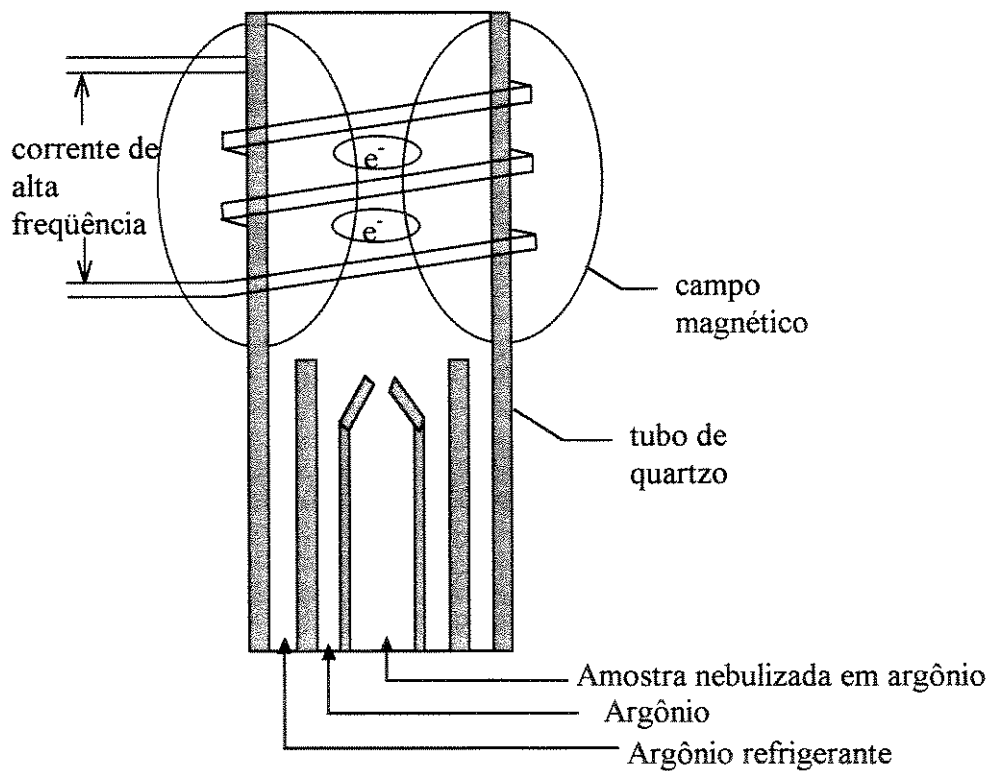


FIGURA 4.14 - Desenho esquemático do corte transversal da tocha de um equipamento de ICP [BOUMANS - 1987].

Para dissolver as amostras em solução, foram realizados três testes visando obter o melhor método. No primeiro teste utilizou-se apenas uma solução de HNO_3 concentrada. O segundo teste utilizou água de bromo ($\text{H}_2\text{O}+\text{Br}$) e HCl . Porém, a solução escolhida, que melhor dissolveu a amostra de índio, continha HCl e HNO_3 na proporção 3:1 (água régia). Após a dissolução, as amostras foram individualmente acomodadas em balões volumétricos.

Para a calibração do equipamento, utilizou-se três padrões mistos relacionados na Tabela 4.6. Estes padrões foram sintetizados a partir de três padrões primários. O padrão primário de índio, contendo 56.120 ppm deste elemento, foi obtido de uma amostra de índio com 99,9999% de pureza nominal. Os outros dois padrões utilizados foram: padrão com 1.159 ppm de gálio, e padrão de arsênio específico para ICP-AES (Spectrosol).

TABELA 4.6

Padrões utilizados na obtenção da curva de calibração do equipamento.

	Concentração (ppm)		
	In	As	Ga
Padrão 1	3.000	0	0
Padrão 2	3.000	0,5	0,5
Padrão 3	3.000	2	1

As linhas de emissão escolhidas para os elementos a serem detectados não apresentaram interferência uma sobre a outra. São elas, para o Arsênio: 193,696 nm e 228,812 nm, e para o gálio: 294,364 nm e 417,206 nm. Os limites de detecção do equipamento para estas impurezas são: 0,005 % (em peso) para o gálio e 0,075 % para o arsênio.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Considerações iniciais

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na simulação numérica do método de fusão zonal semi-contínuo, e na aplicação de tal método no processamento das ligas SnPb e InAsGa. Finalmente, é elaborada uma avaliação do arranjo concebido em relação à otimização do tempo de processamento.

5.2 Simulação do método de fusão zonal semi-contínuo

O modelo numérico, baseado no algoritmo mostrado na Figura 3.3, foi implementado em FORTRAN-77 e permite estabelecer as composições ao longo de uma amostra durante o processo de purificação. Tal cálculo é essencialmente baseado em condições teóricas, o que implica na obtenção, em certas situações, de resultados que podem estar distantes dos obtidos experimentalmente.

O modelo numérico é baseado em formulações matemáticas que consideram basicamente a variação de soluto que um líquido exibe ao se solidificar. Essa variação está ligada diretamente ao coeficiente de distribuição de soluto, que na maioria dos sistemas

metálicos não é constante e se altera de acordo com a inclinação das curvas liquidus e solidus. Além do coeficiente de distribuição de soluto, o processo de purificação é função da ocorrência dos seguintes fenômenos:

- a) Formação de estruturas eutéticas - a variação de composição da zona líquida pode resultar em composições associadas a reações eutéticas. Nesse caso, o rendimento do processo seria totalmente nulo, inviabilizando a purificação do material processado. No equacionamento do modelo numérico não foi imposta nenhuma restrição voltada a esse fenômeno;

- b) Degeneração de uma interface sólido/líquido plana e estável - a falta de convecção forçada junto à zona líquida, bem como o excessivo enriquecimento da mesma, pode resultar em níveis de composição junto à interface sólido/líquido que são propícios à ocorrência do fenômeno de superesfriamento constitucional. Nesse caso, no líquido à frente da interface sólido/líquido, seria possível a formação de núcleos sólidos termodinamicamente estáveis, permitindo transições plana/celular e eventualmente, celular/dendrítica. Em presença de interfaces do tipo celular ou dendrítica, o soluto a ser segregado é aprisionado nas reentrâncias interfaciais, diminuindo drasticamente o efeito de purificação do processo. O modelo numérico aqui empregado admite a manutenção da forma plana da interface durante todo o processo, não havendo superesfriamento constitucional. Para que esta condição seja satisfeita, baixas taxas de deslocamento das zonas fundidas devem ser empregadas, bem como concentração inicial da liga relativamente baixa;

- c) Falta de homogeneidade da zona líquida, no tocante à distribuição de soluto - em uma situação real, a melhora do efeito de segregação não depende apenas de k_0 , pois a mistura ineficiente do soluto na zona líquida pode resultar na alteração do valor do mesmo. O acúmulo de soluto junto à interface de solidificação (para $k_0 < 1$) pode tornar k_e próximo da unidade, o que leva à queda na eficiência do processo de purificação. Quando a concentração do líquido junto à interface atinge a composição C_0/k_0 , o sistema entra em um estado estacionário, durante o qual não há qualquer efeito purificador. A rotação da amostra, ou a aplicação de convecção obtida através de campos magnéticos podem servir

como alternativa para melhorar a convecção na fase líquida, minimizando a formação deste acúmulo de soluto.

Todos esses fenômenos, ocorrendo de forma combinada ou individual, resultam em desvios dos valores gerados pelo modelo numérico em relação aos obtidos experimentalmente. Entretanto, apesar dos resultados apresentados a seguir representarem condições puramente teóricas, os mesmos são importante na análise qualitativa da evolução da distribuição de soluto.

A Figura 5.1 exibe os perfis de distribuição de soluto obtidos da simulação em um processo com tamanho da zona líquida (Z) equivalente a 10% do tamanho da amostra (L), após 5 passadas (N), para diversos valores do coeficiente de distribuição de soluto. Em tal ilustração observa-se que uma mudança no valor de k_0 resulta em mudanças profundas na eficiência de purificação. Nota-se que quanto menor o valor desse coeficiente, maior é o efeito de segregação do soluto. Entretanto, o valor do coeficiente k_0 é característico do sistema metálico a ser processado, não sendo possível alterá-lo para elevar a eficiência de purificação.

Assim, o aumento do número de passadas representa uma alternativa para melhorar o efeito de purificação de sistemas cujos valores de k_0 encontram-se próximo da unidade. Esta melhora, pode ser observada nas Figuras 5.2 e 5.3, nas quais Z é mantido constante e N é igual a 10 e 15 passadas, respectivamente.

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram que, mantendo-se Z constante, quanto menor o valor do coeficiente k_0 , menor o número de passadas necessárias para que o sistema atinja uma distribuição limite. Assim, na Figura 5.4, a purificação obtida nas passadas seguintes à vigésima, não justifica o tempo e a energia consumidos.

O efeito do tamanho da zona líquida no perfil final de distribuição de soluto pode ser observado nas Figuras 5.7 e 5.8. Nota-se que a distribuição limite depende diretamente do tamanho de zona considerado. Através de tais ilustrações, percebe-se que um sistema com tamanho de zona líquida maior atinge a distribuição limite com um menor número de passadas.

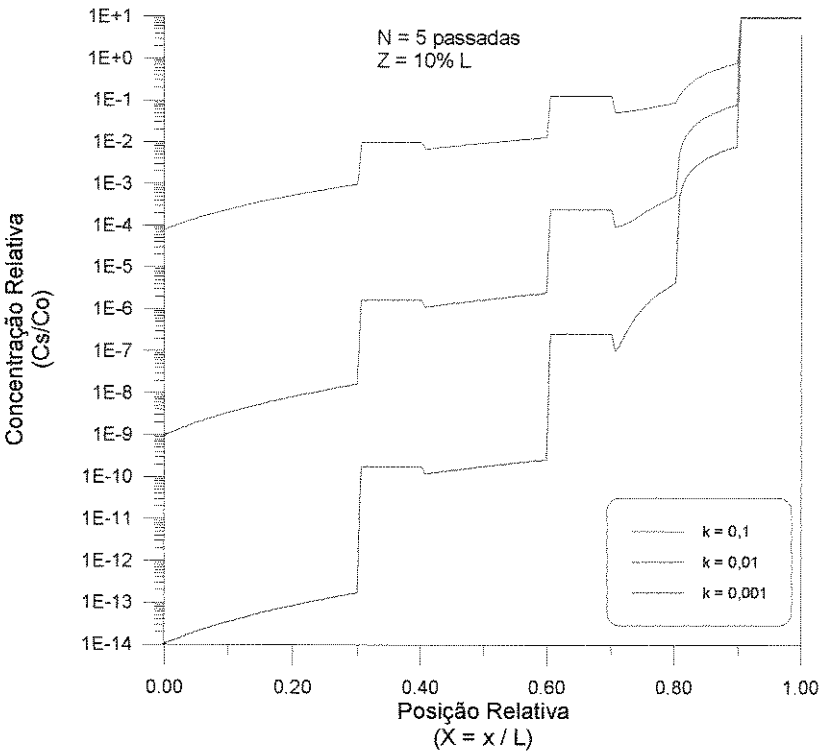


FIGURA 5.1 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas após 5 passadas, obtidos em simulação, para alguns valores de k_0 .

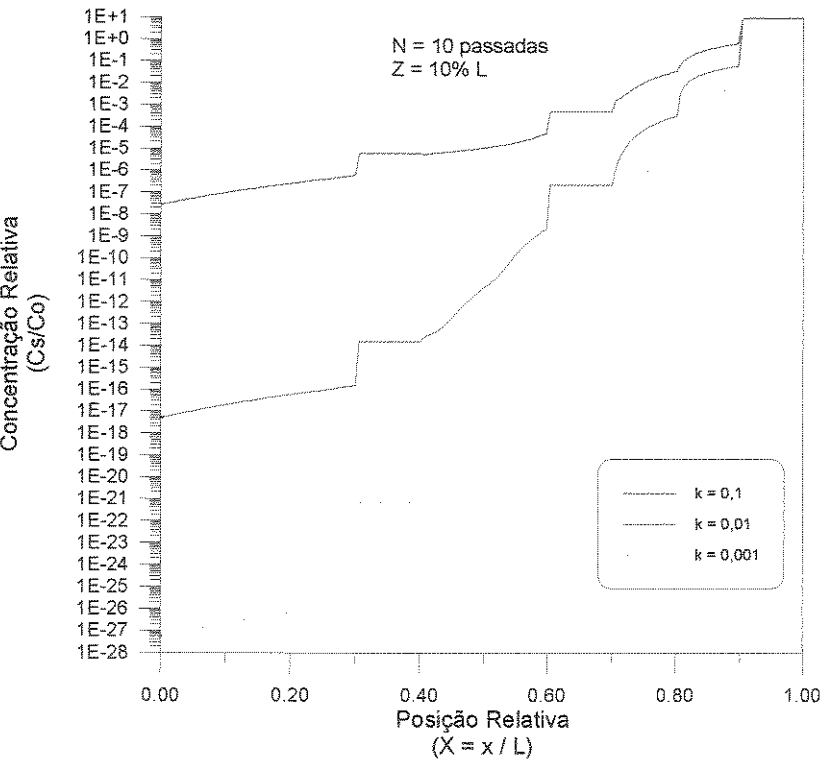


FIGURA 5.2 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas após 10 passadas, obtidos em simulação, para alguns valores de k_0 .

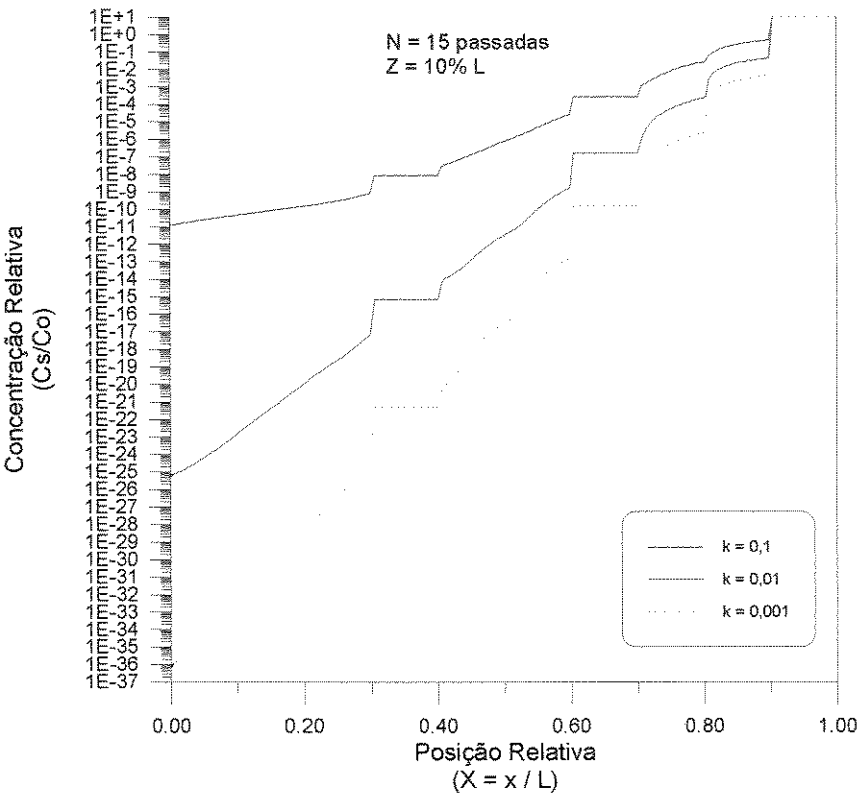


FIGURA 5.3 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas após 15 passadas, obtidos em simulação, para alguns valores de k_0 .

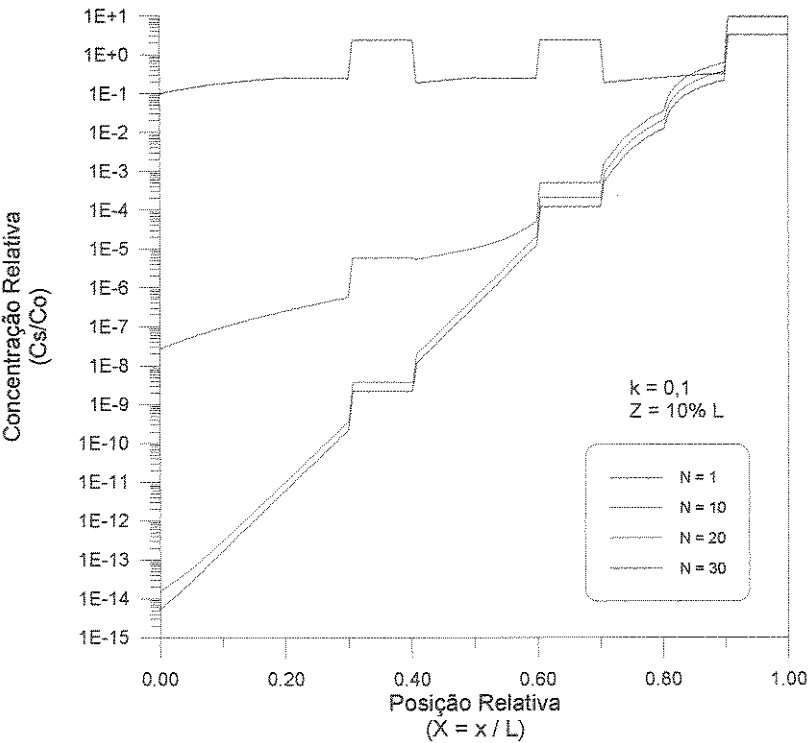


FIGURA 5.4 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N .

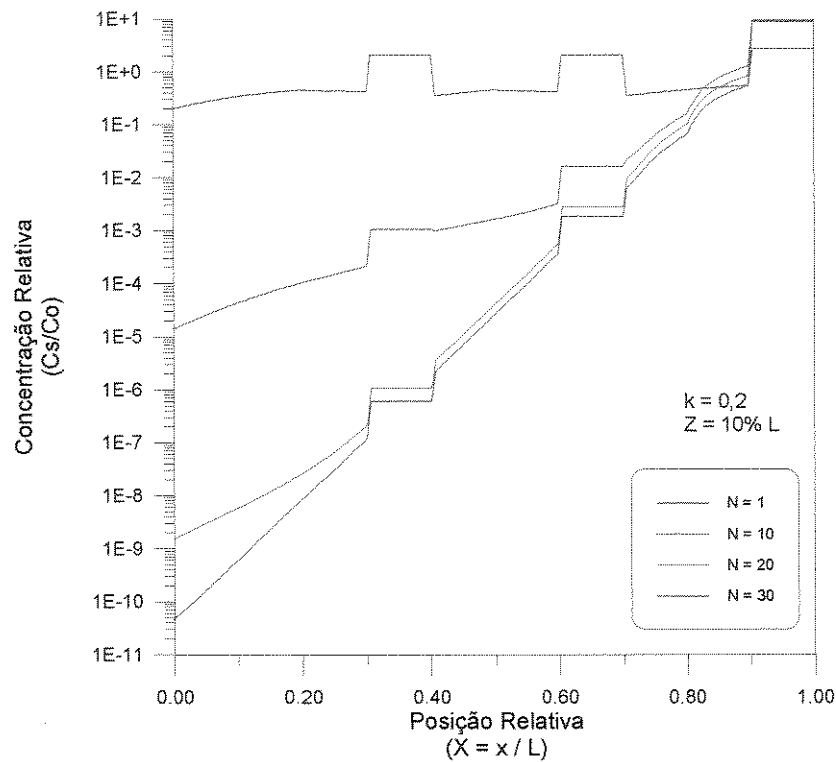


FIGURA 5.5 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N.

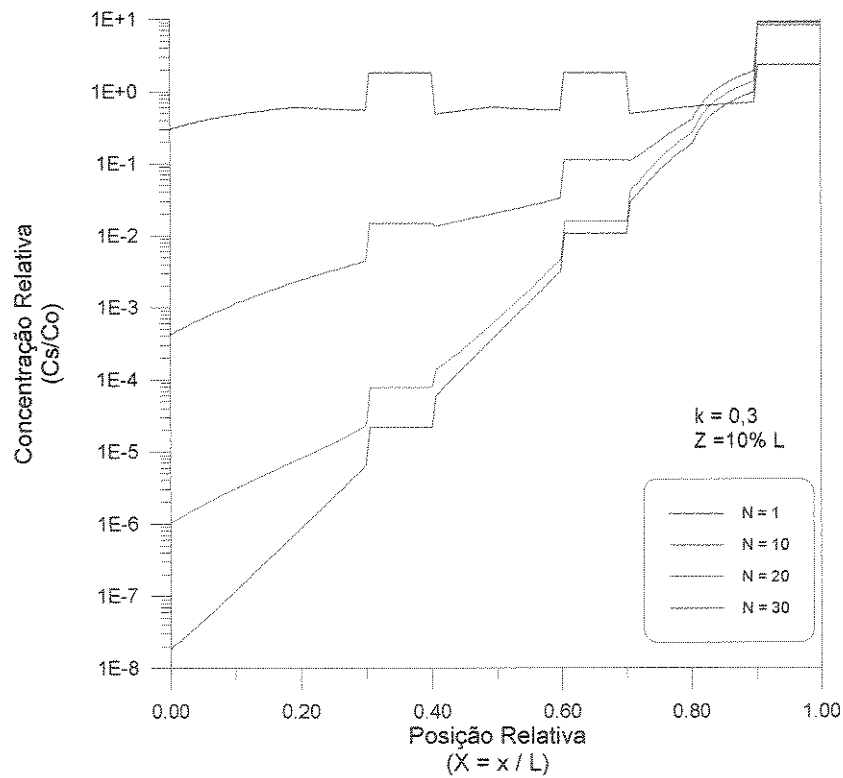


FIGURA 5.6 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N.

Considerando a Figura 5.8, a purificação obtida com a repetição do processo, após a décima passada, não justifica os esforços dispensados. Assim, seria interessante iniciar o processo de purificação com tamanho de zona elevado, que minimizaria os efeitos de saturação da zona líquida, bem como evitaria, até certo ponto, a transformação eutética, e diminuí-lo gradativamente para se evitar a distribuição limite. Para o caso da aplicação da técnica de fusão zonal convencional, um processo otimizado poderia incluir um sistema automático que reduzisse gradativamente o tamanho de zona, objetivando evitar a distribuição limite, ou ainda outro sistema que permitisse reduzir a taxa de solidificação, de forma que o crescimento do sólido fosse livre de superesfriamento constitucional.

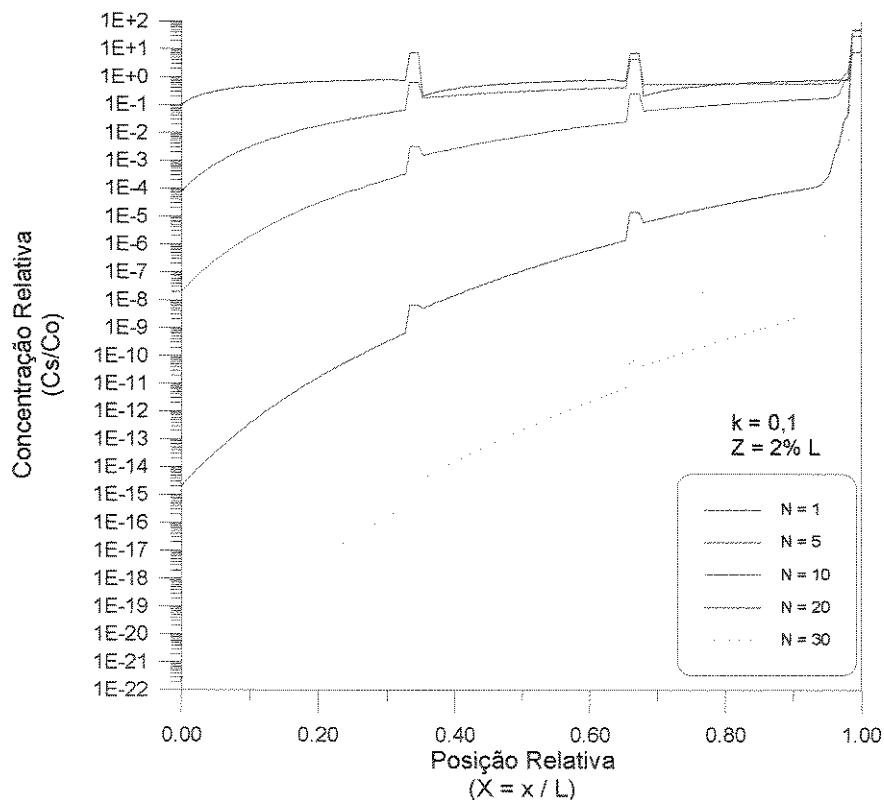


FIGURA 5.7 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N .

5.3 Processamento das ligas SnPb

As ligas SnPb processadas através do método de fusão zonal concebido, foram analisadas por meio da técnica de absorção atômica, de microdureza e através de microscopia óptica. A caracterização por absorção atômica foi escolhida em função de sua

boa precisão, média complexidade na preparação das amostras e leituras instantâneas (em ppm). As medidas de dureza foram efetuadas para avaliar qualitativamente as composições de forma rápida e prática. Finalmente, o emprego de microscopia óptica está associado à necessidade de avaliar a estabilidade da interface sólido/líquido.

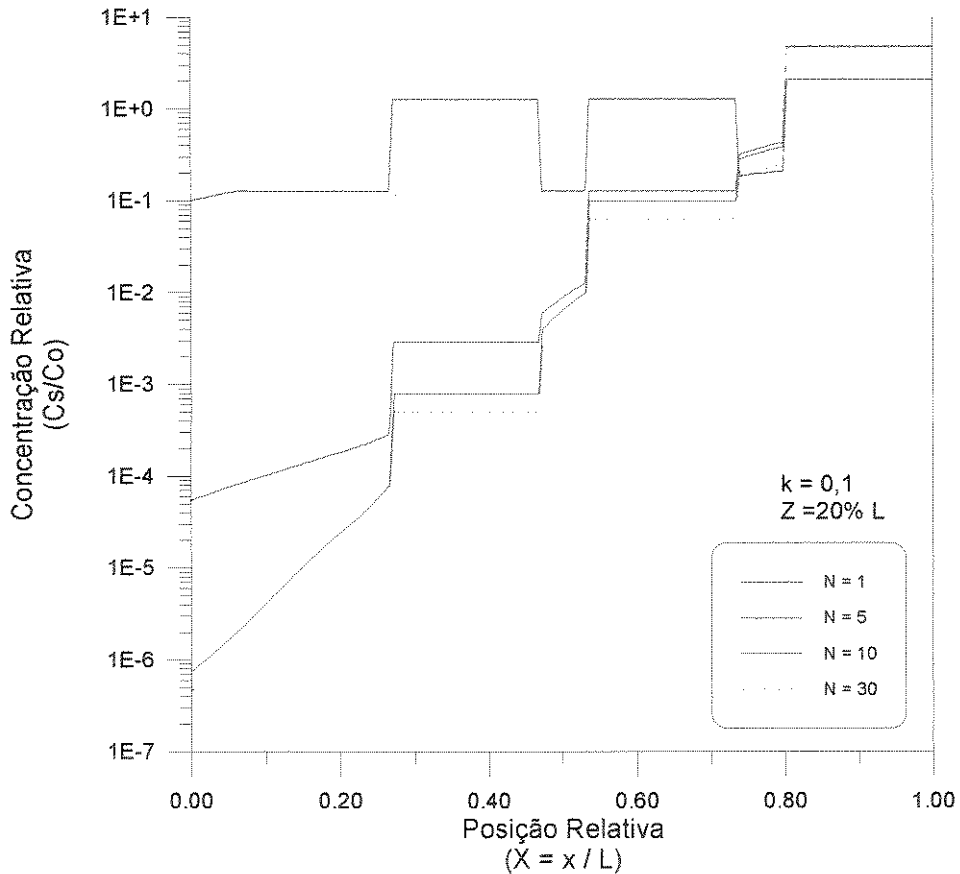


FIGURA 5.8 - Comparação entre resultados teóricos de purificação por fusão zonal multi-zonas, obtidos em simulação, para alguns valores de N.

Durante a preparação das amostras das ligas Sn-0,5%Pb e Sn-1%Pb (em peso), observou-se a formação de uma camada de óxido na superfície do fundido. Esta camada foi removida antes do vazamento do material no tubo de quartzo, com o auxílio de uma colher revestida com alumina. Admitiu-se que esta remoção não afetou a composição inicial da liga, uma vez que, durante a fusão, o material foi frequentemente agitado. Ainda assim, uma pequena diferença entre as composições iniciais real e prevista pode ter ocorrido.

O procedimento de reposicionamento da amostra no interior do tubo de quartzo citado anteriormente, garantia o posicionamento da amostra a partir do selo. Porém, durante o

movimento do material, observou-se o deslocamento de bolhas pelo interior do lingote. Ao final do reposicionamento, uma observação visual da extremidade do lingote para onde as bolhas se deslocaram indicou uma leve oxidação desta região.

Apesar dos sistemas de controle e medida de temperaturas indicarem valores suficientes para a fusão das amostras, a inexistência do contato físico termopar/liga, e desta maneira, a incerteza em relação às temperaturas no interior do tubo, levou à elaboração de um ensaio de medida térmica junto ao metal em solidificação. Estes resultados foram comparados com resultados fornecidos pela análise numérica da transferência de calor ao longo da amostra e entre esta e os resfriadores e aquecedores. O arranjo escolhido para efetivar tal análise foi selecionado para simular a condição de transferência de calor mais severa possível, ou seja, quando as zonas fundidas estão afastadas das extremidades da barra. Em tal situação, os terminais da citada barra agem como aletas, o que aumenta consideravelmente o fluxo de calor entre os meios (amostra/resfriadores/aquecedores).

Através da determinação experimental de temperaturas no interior da zona submetida à ação dos aquecedores, em uma amostra da liga SnPb contida em tubo de quartzo, obteve-se a temperatura de aquecimento ideal. No caso da liga SnPb, encontrou-se a temperatura de 550⁰C. Utilizando tal valor, o interior da zona a ser fundida foi estabilizado em 270⁰C, temperatura suficiente para promover a fusão do estanho puro, assim como, das ligas SnPb empregadas no presente trabalho.

Tais dados serviram para ajustes do modelo numérico. Em função da baixa condutibilidade térmica do estanho, observou-se que a interferência que um aquecedor provoca na região de ação de um aquecedor vizinho é mínima. A Tabela 5.1. apresenta os valores dos parâmetros termofísicos utilizados na computação das temperaturas ao longo da amostra. Os valores dos coeficientes de transferência de calor foram estimados a partir dos valores obtidos por Banan et al. [BANAN et al. - 1991] e de valores tipicamente utilizados na fundição de metais. As propriedades termofísicas da liga SnPb foram aproximadas por valores do estanho puro. Tal aproximação não acarreta em erros significativos, à medida que os valores de condutibilidade térmica, calor específico e densidade não são alterados pelos níveis de soluto empregados.

A imposição da temperatura de 550 °C aos aquecedores, bem como a de 26 °C aos resfriadores, resultou na determinação teórica de temperaturas no interior da zona líquida muito próximas daquelas medidas pelos termopares. Tal comparação mostra que os resultados obtidos experimentalmente estão em concordância com os fornecidos pelo modelo numérico. Os resultados da simulação permitiram estabelecer as temperaturas na barra e conseqüentemente, os tamanhos e formas das zonas líquidas. A Figura 5.9. exibe a distribuição de temperaturas ao longo da barra.

TABELA 5.1
Propriedades termofísicas do conjunto liga SnPb, tubo de quartzo, resfriadores e aquecedores.

Propriedades	Valores
Condutibilidade Térmica da Liga SnPb	64,0 W/m K
Condutibilidade Térmica do Quartzo	1,3 W/m K
Densidade da Liga SnPb	7.300,0 kg/m ³
Densidade do Quartzo	2.000,0 kg/m ³
Calor Específico da Liga SnPb	225,0 J/kg K
Calor Específico do Quartzo	1075,0 J/kg K
Calor Latente da Liga SnPb	58000,0 J
Temperatura Liquidus da Liga SnPb	231,0 °C
Temperatura Solidus da Liga SnPb	229,0 °C
Coeficiente de Transferência de Calor Quartzo/Liga SnPb	2000,0 W/m ² K
Coeficiente de Transferência de Calor Resfriador/Quartzo	300,0 W/m ² K
Coeficiente de Transferência de Calor Aquecedor/Quartzo	100,0 W/m ² K
Temperatura dos Aquecedores	550,0 °C
Temperatura dos Resfriadores	26,0 °C

Os primeiros experimentos realizados utilizaram a liga Sn-1%Pb (em peso). Foram processadas duas amostras, S1 e S2, utilizando-se tamanho de zona fundida equivalente a 6% do comprimento útil da barra, L, velocidade de deslocamento de 0,7 cm/h e número de passadas igual a 5 e 10. A Figura 5.10 mostra os resultados obtidos no experimento da

amostra S1. Desses resultados, constata-se que o processo de purificação, apesar de existente, foi muito menor que o previsto pelo modelo teórico (Figura 5.11). A parte inicial da barra, associada à região mais pura, teve sua composição reduzida a apenas 80% de seu valor inicial.

A Figura 5.12 exibe o perfil obtido para a amostra S2. Novamente, os resultados obtidos foram inferiores aos previstos teoricamente (Figura 5.13). Verifica-se a obtenção de uma maior purificação desta amostra, quando comparada com a obtida na amostra S1, porém, o nível de purificação foi novamente baixo. A avaliação desses resultados mostrou que a eficiência do processo foi comprometida por fenômenos não considerados na formulação teórica. Provavelmente, ocorreu um excessivo acúmulo de soluto na zona líquida, o que provocou o superesfriamento constitucional e também, um aumento no valor de k_e .

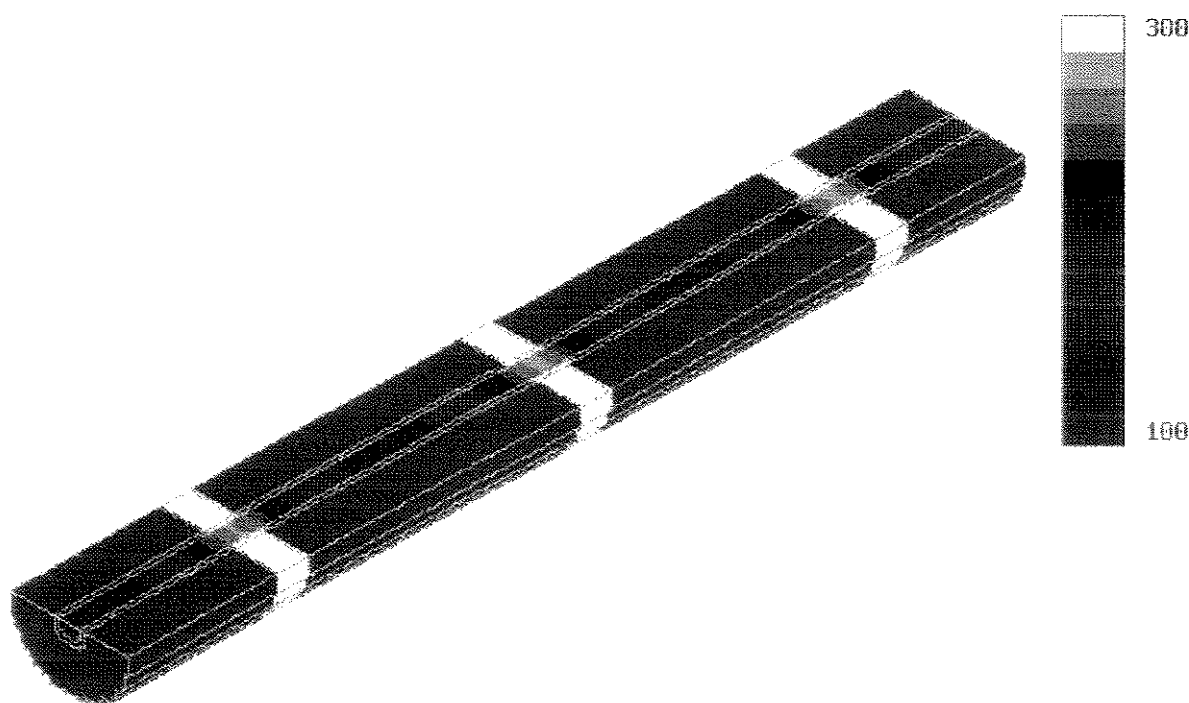


FIGURA 5.9 - Distribuição de temperaturas ao longo da amostra da liga SnPb processada por fusão zonal, no momento em que as zonas fundidas estão distantes das extremidades da barra.

Como forma de aumentar a eficiência do processo de purificação, foi processado um conjunto de amostras de composição inicial reduzida à metade, ou seja, $C_0=0,5\%$ de Pb em

peso. Usando tal composição, a degeneração da interface motivada pelo superesfriamento constitucional poderia, teoricamente, ser minimizada.

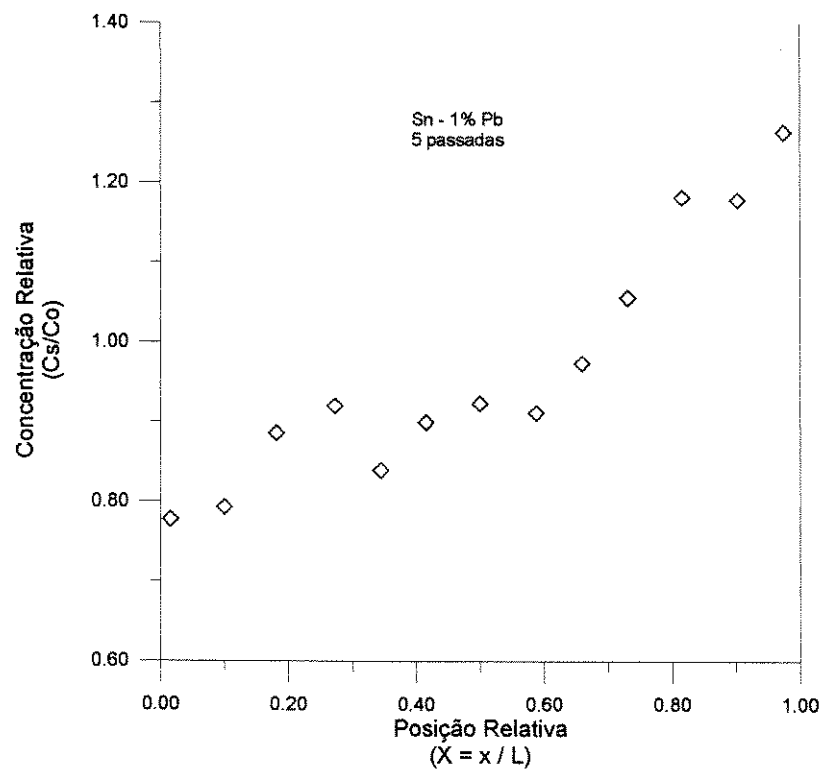


FIGURA 5.10 - Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S1.

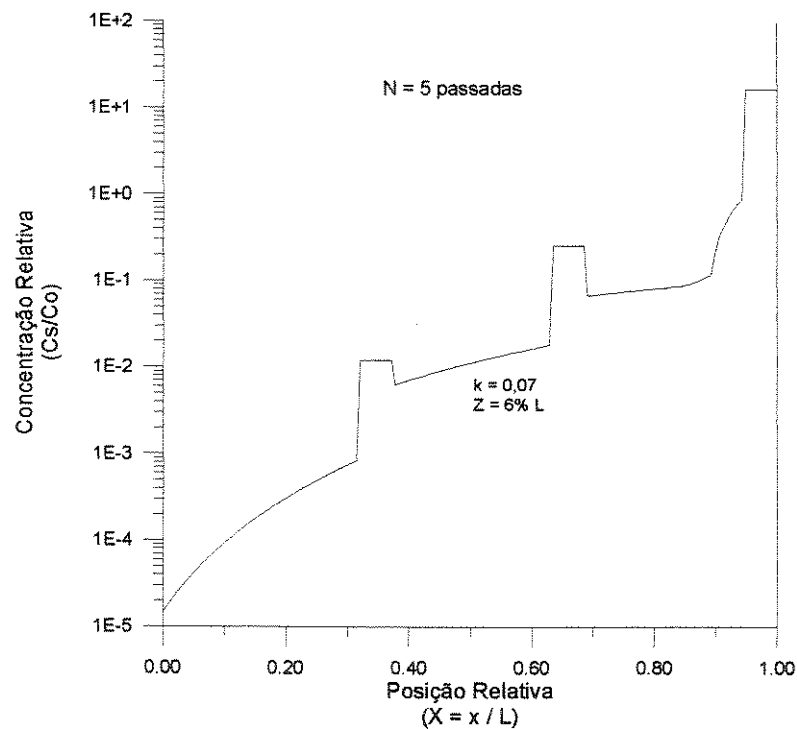


FIGURA 5.11 - Resultado teórico previsto pelo modelo para as barras S1 e S4.

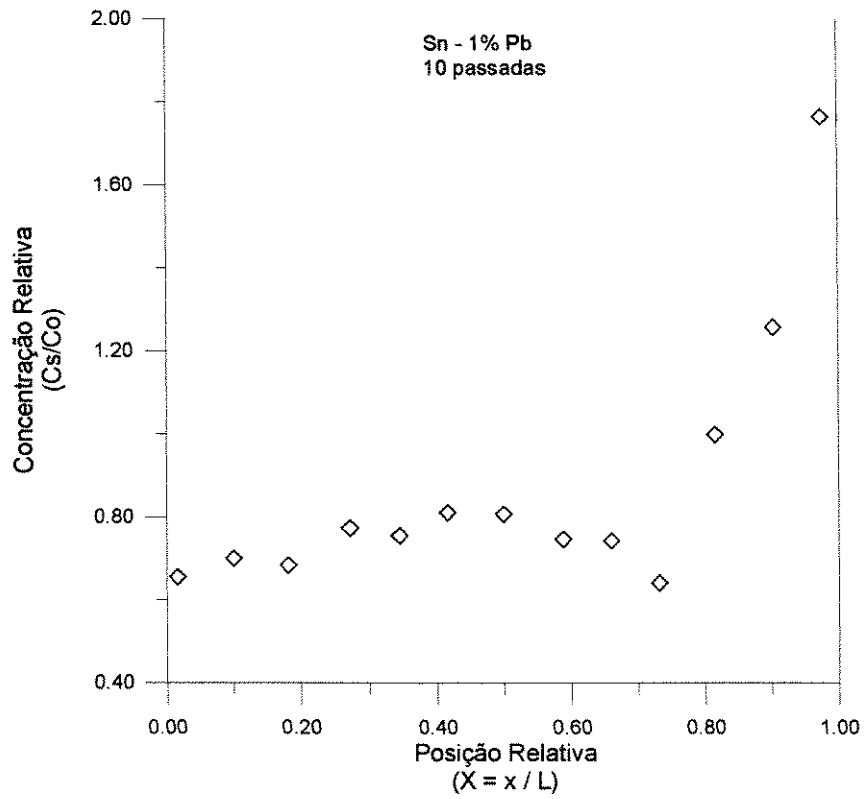


FIGURA 5.12 - Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S2.

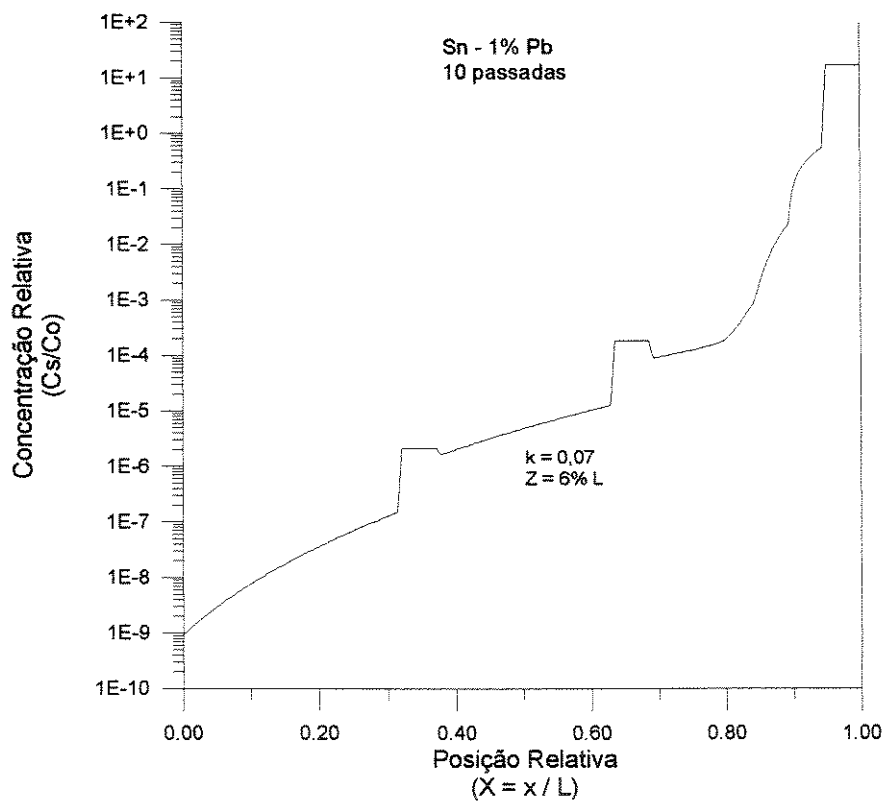


FIGURA 5.13 - Resultado teórico previsto pelo modelo para a barra S2.

Os parâmetros de velocidade de deslocamento e tamanho de zona foram mantidos constantes. O conjunto de amostras de menor composição foi processado por 1, 5 e 15 passadas. Os resultados obtidos nesses experimentos (Figuras 5.14, 5.15 e 5.16) indicam uma melhora nos níveis de purificação alcançados, quando comparados com os resultados das amostras de maior concentração inicial. Observou-se que o aumento no número de passadas provocou aumento na purificação, mas os perfis obtidos continuaram distantes dos teóricos, que são apresentados nas Figuras 5.17, 5.11 e 5.18, respectivamente.

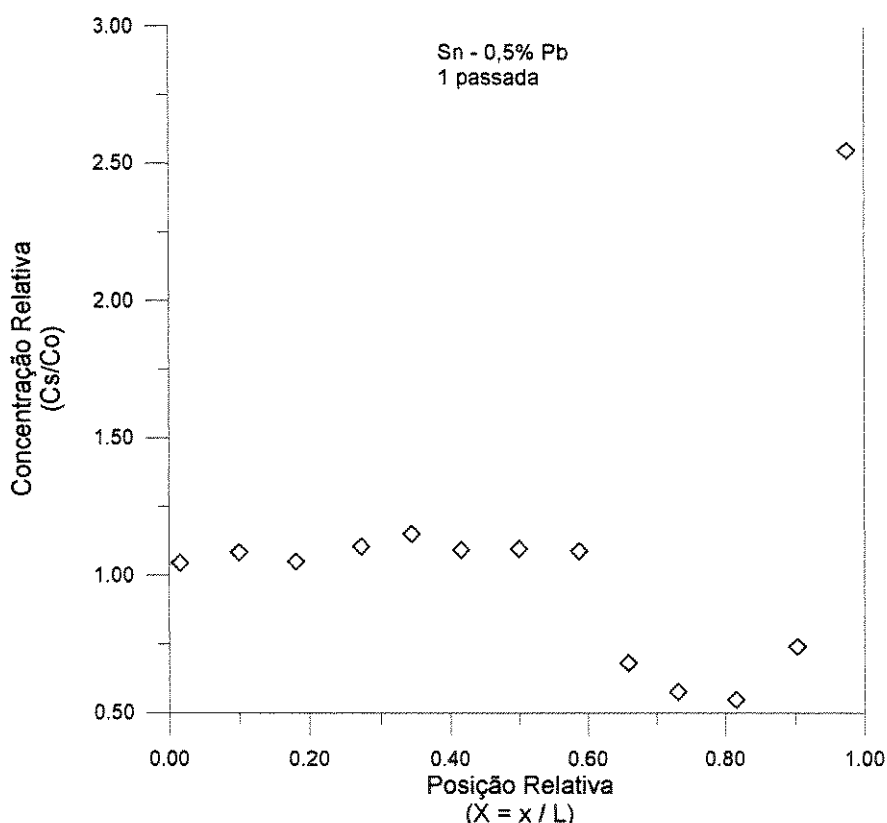


FIGURA 5.14 - Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S3.

A análise dos resultados obtidos em ambas as seqüências de experimentos leva à hipótese que o principal fator de queda na eficiência foi o acúmulo excessivo do soluto na zona líquida, principalmente quando tal acúmulo ocorre junto à interface de solidificação.

Tal hipótese resultou na necessidade de elaborar a análise microestrutural das amostras. Este exame foi realizado em pontos estratégicos da amostra com $C_0=0,5\%$ Pb e 15 passadas. A Figura 5.19 mostra duas micrografias transversais de uma amostra típica. Nessas microestruturas foram constatadas a formação de células, indicando a degeneração

interfacial. Considerando que a taxa de solidificação de 0,7 cm/h é baixa, a ocorrência do superesfriamento constitucional deve estar associada ao nível de soluto no líquido junto à interface de solidificação.

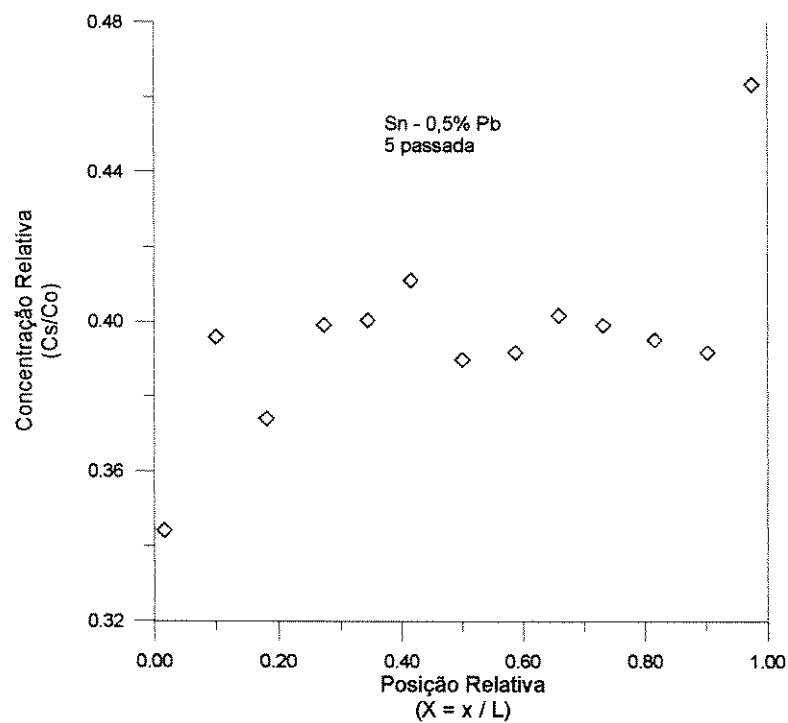


FIGURA 5.15 - Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S4.

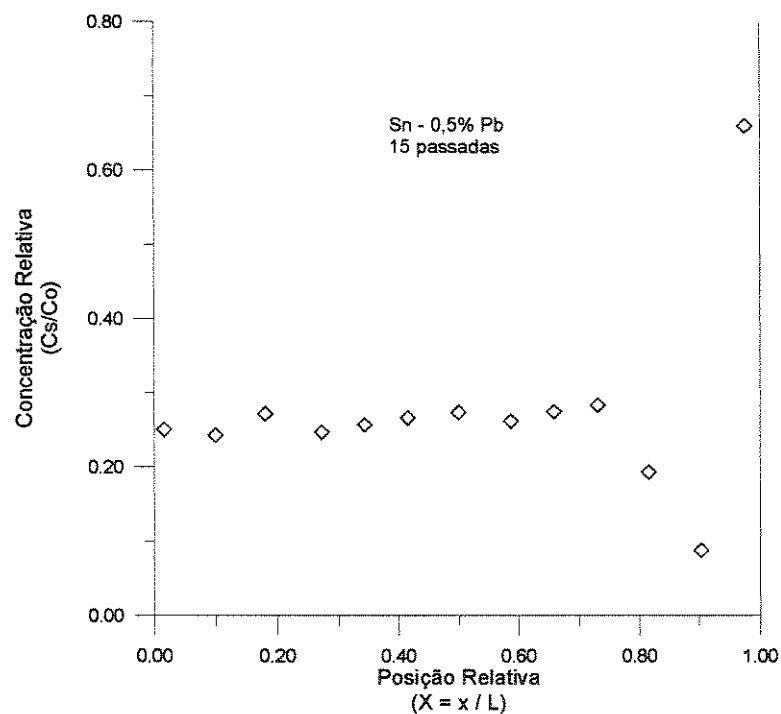


FIGURA 5.16 - Resultados da espectrometria de absorção atômica da barra S5.

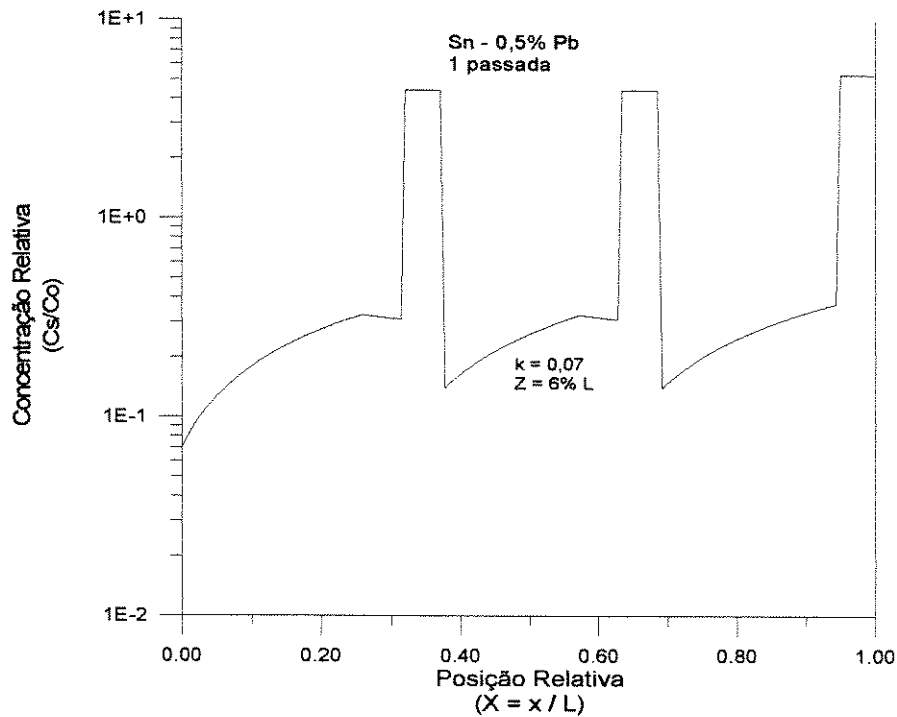


FIGURA 5.17 - Resultado teórico previsto pelo modelo para a barra S3.

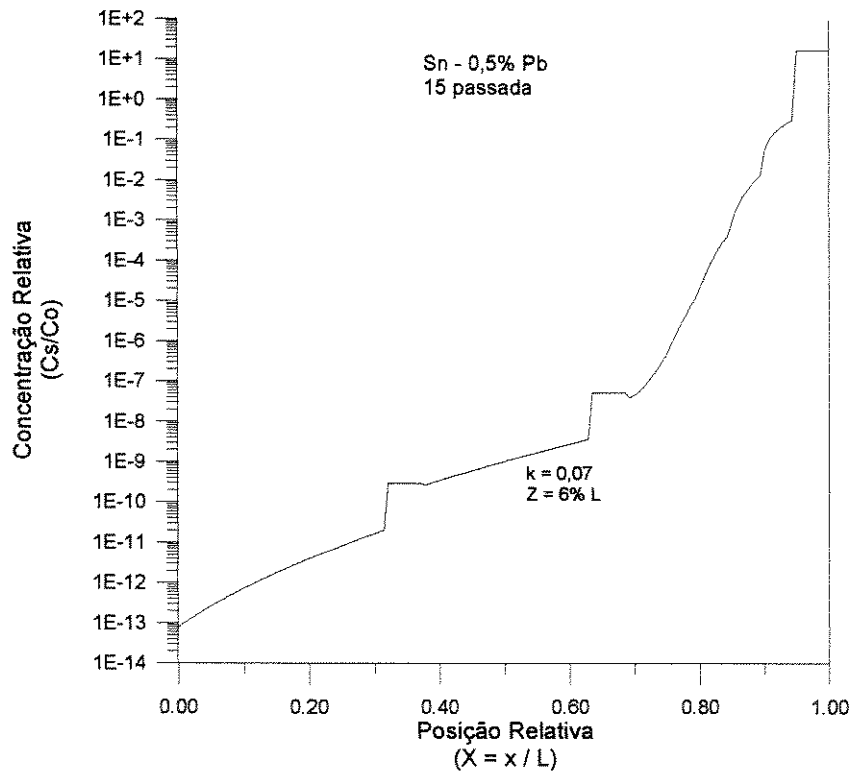


FIGURA 5.18 - Resultado teórico previsto pelo modelo para a barra S5.

Por outro lado, ao se observar o perfil de distribuição de soluto da amostra processada por apenas uma passada, nota-se um perfil intrigante, que certamente tem sua origem na não

uniformidade da composição da amostra. Avaliando a etapa de preparação das amostras, apesar de todo cuidado envolvido, as possíveis diferenças na composição inicial da amostra poderiam estar associadas à fusão da amostra durante o reposicionamento. Caso a amostra estivesse em uma temperatura muito próxima à temperatura liquidus, dentro da zona pastosa, grãos da fase primária, ricos em estanho e pobres em chumbo, poderiam precipitar para uma das extremidades da barra, junto ao selo do tubo de quartzo.

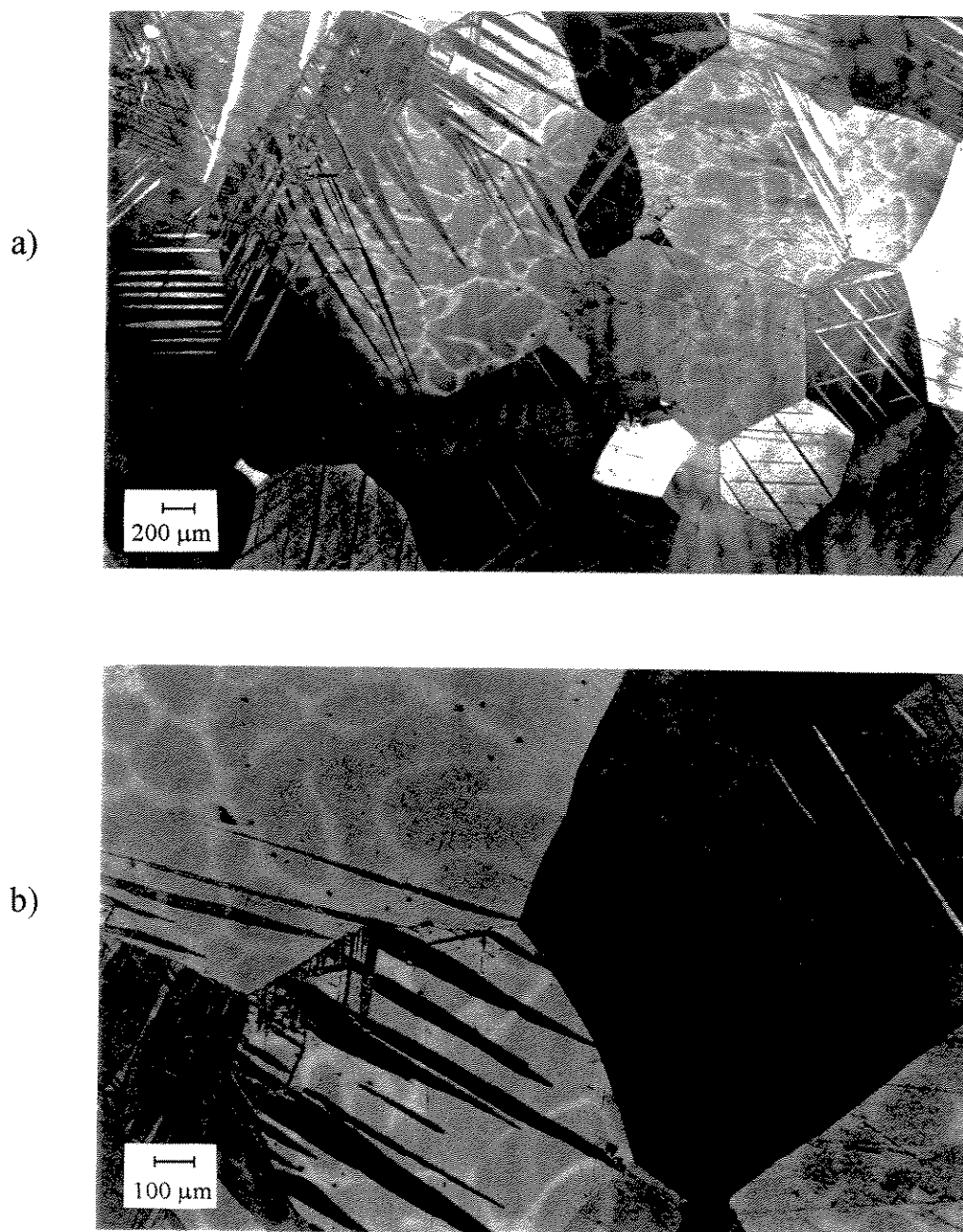


FIGURA 5.19 - Micrografias de amostra da barra S5 com aumento de: a) 20,5 vezes; b) 51,2 vezes.

Assim, a região localizada próxima ao selo teria composição inferior à composição inicial. Da mesma forma, a região distante do selo teria níveis de soluto muito acima do previsto. Tal hipótese também justificaria os perfis de composição obtidos nas outras amostras.

Apesar dos resultados experimentais de todas as amostras da liga SnPb, processadas por fusão zonal, estarem muito distantes das previsões teóricas, a explicação dos mesmos pode ser elaborada sem que fatores de natureza especulativa sejam utilizados. De acordo com Hwa Young Lee et al. [HWA YOUNG LEE et al. - 1990], a eficiência de um processo de purificação baseado na transformação líquido/sólido depende diretamente da difusividade do soluto no líquido, da taxa de deslocamento da zona líquida, do tamanho da zona líquida e do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio. Fundamentando-se em um modelo teórico de purificação e dados experimentais obtidos junto ao processamento de uma liga de estanho, estes autores sugeriram um método para se estabelecer o valor do coeficiente de distribuição de soluto efetivo a partir de parâmetros de fácil obtenção. O cálculo desse coeficiente é dado pela equação:

$$k_e = Z \cdot \frac{\frac{k_0}{1-k_0}}{\left(-\frac{D_L}{V}\right) \cdot e^{\left(-\frac{v \cdot Z}{D_L}\right)} + \left(\frac{k_0}{1-k_0}\right) + \frac{D_L}{V}} \quad (5.1)$$

na qual, Z representa o tamanho da zona (cm), V, a velocidade de solidificação (cm/s) e D, a difusividade do soluto no líquido (cm²/s).

Considerando que o processo de fusão zonal das ligas de SnPb foi realizado sob taxa de 0,7 cm/h, com tamanho de zona de 1,8 cm, que o coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio do sistema SnPb é de 0,07 e que a difusividade do chumbo no líquido é de aproximadamente 2,2x10⁻⁵ cm²/s [HWA YOUNG LEE et al. - 1990], o valor de D_L/V será igual a 0,11 cm e k_e igual a 0,734, o que representa um nível de segregação de soluto muito inferior ao previsto teoricamente. O emprego desse valor de k_e no modelo numérico apresentado no capítulo 3 produz os perfis exibidos nas Figura 5.20 e 5.21. Em tais

ilustrações são apresentadas comparações entre resultados teóricos e experimentais dos lingotes S1 e S2, respectivamente. Com a utilização deste valor de k_e , a concordância obtida se torna bastante aceitável para ambos os casos. As Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 exibem a mesma comparação para as amostras S3, S4 e S5, relativos à liga Sn-0,5%Pb. Neste caso, a concordância não é tão boa, pois o efeito de purificação teórico é inferior ao obtido na prática. Provavelmente, como a quantidade de soluto é menor, a agitação da zona líquida pela rotação da amostra foi mais eficiente nesse caso e deve ter diminuído levemente o valor do coeficiente de distribuição de soluto, levando a um valor inferior a 0,734.

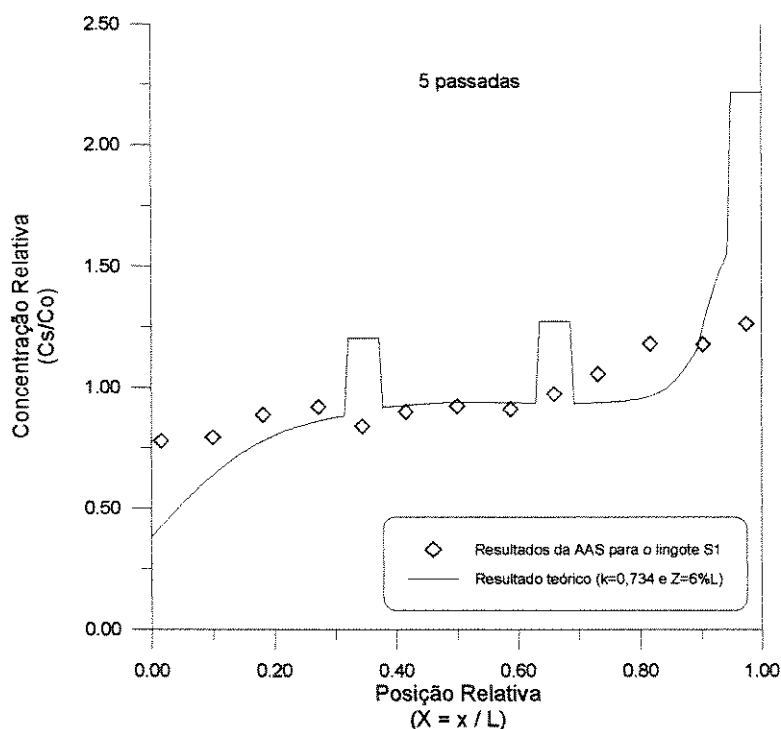


FIGURA 5.20 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S1.

Como forma de complementar as medidas de composição efetuadas por espectrometria de absorção atômica, amostras da barra S5 foram submetidas ao teste de microdureza Vickers. A interpretação dos resultados de microdureza está diretamente relacionada com a teoria do movimento de discordâncias. Assim, a presença de átomos estranhos (impurezas) na matriz do solvente gera tensões internas que dificultam o movimento de defeitos, aumentando sua dureza. Os resultados de microdureza apresentados pela Figura 5.25 indicam que houve uma redistribuição das impurezas contidas no lingote. O fato do primeiro ponto da barra apresentar a maior dureza pode ser explicado como sendo

influência de alguma impureza com coeficiente de distribuição, $k_0 > 1$, como por exemplo o antimônio, que tenha migrado para a extremidade inicial da amostra.

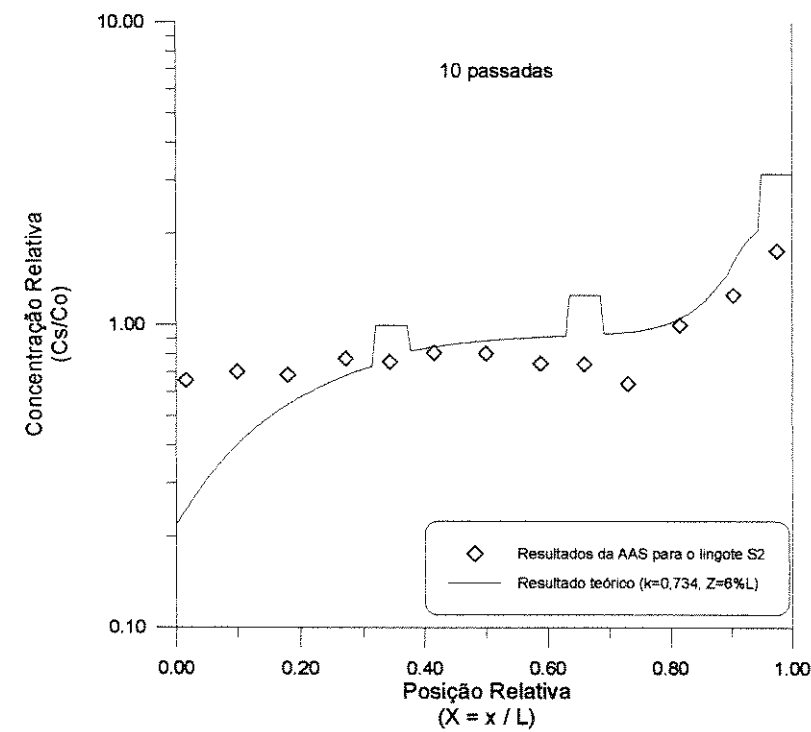


Figura 5.21 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S2.

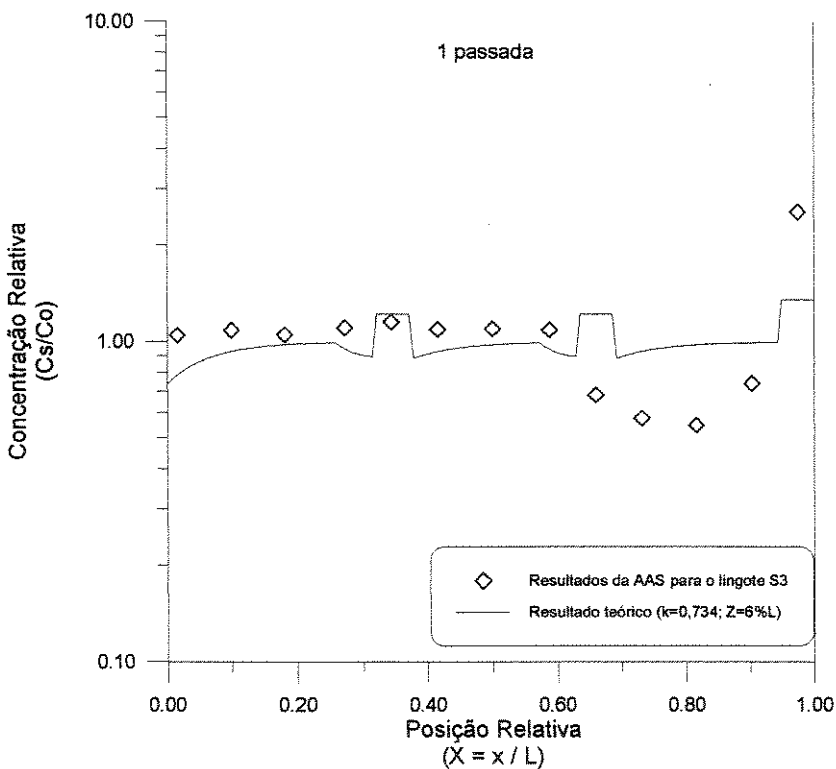


FIGURA 5.22 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S3.

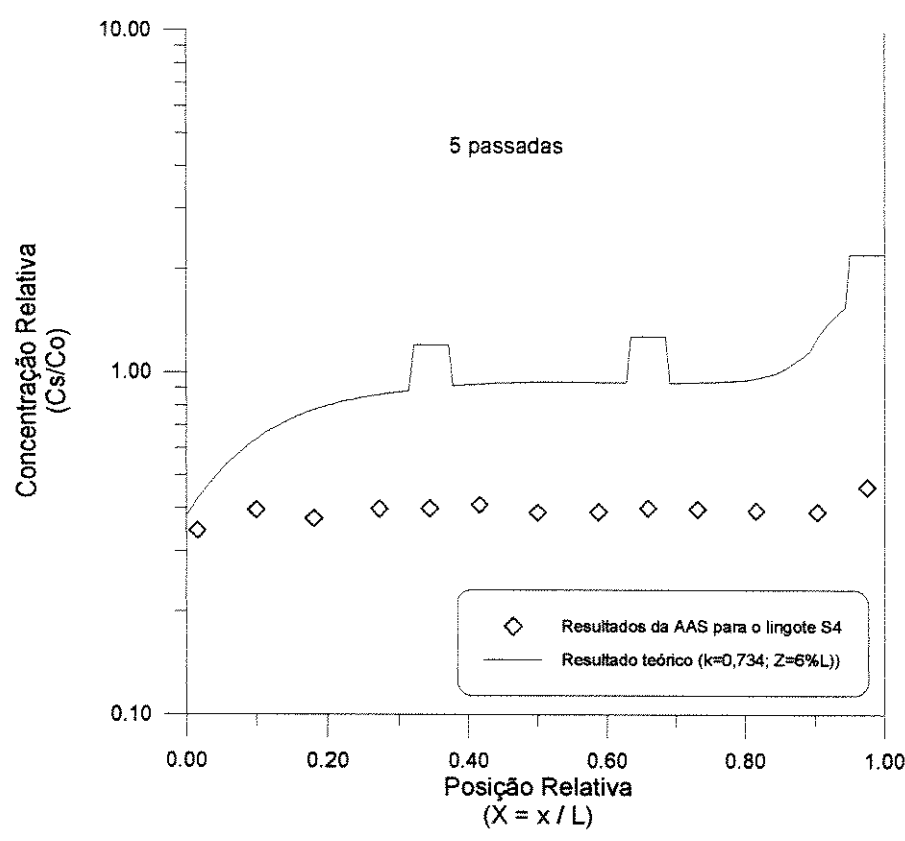


FIGURA 5.23 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S4.

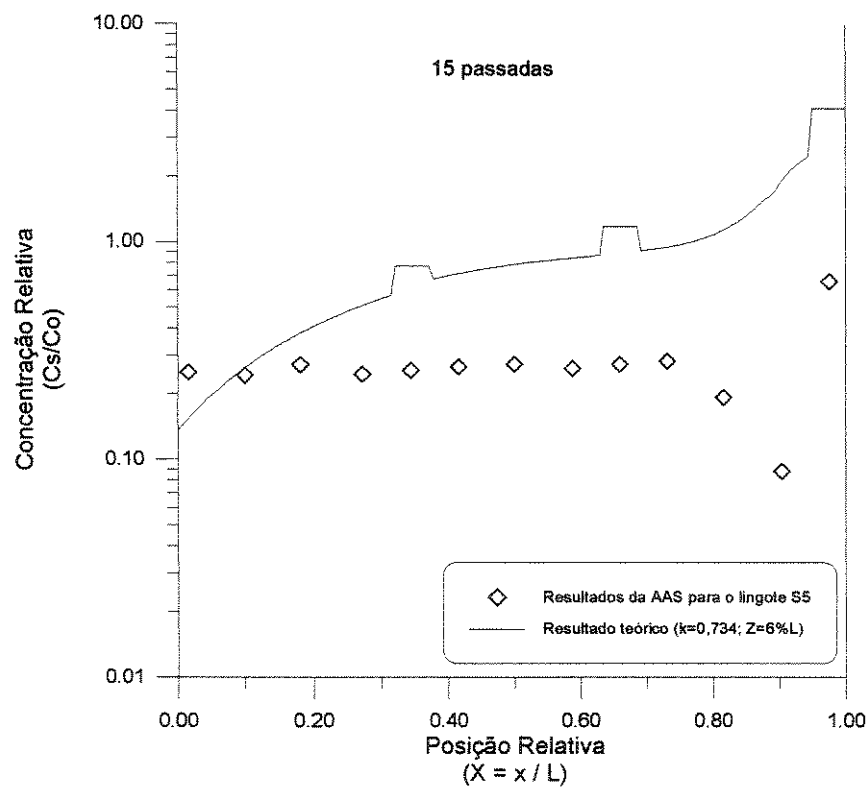


FIGURA 5.24 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais do lingote S5.

Finalizando, o fato do processamento das ligas SnPb não ter produzido os resultados esperados está diretamente associado à composição inicial das ligas estudadas (Sn-1%Pb e Sn-0,5%Pb) e as condições operacionais do processo. Considerando que o coeficiente de distribuição de soluto do sistema SnPb é relativamente baixo, o que causaria um efeito de segregação de soluto relativamente elevado, os níveis de composição inicial aqui empregados causaram um abrupto enriquecimento de soluto nas zonas líquidas, e consequentemente, a queda no rendimento do processo.

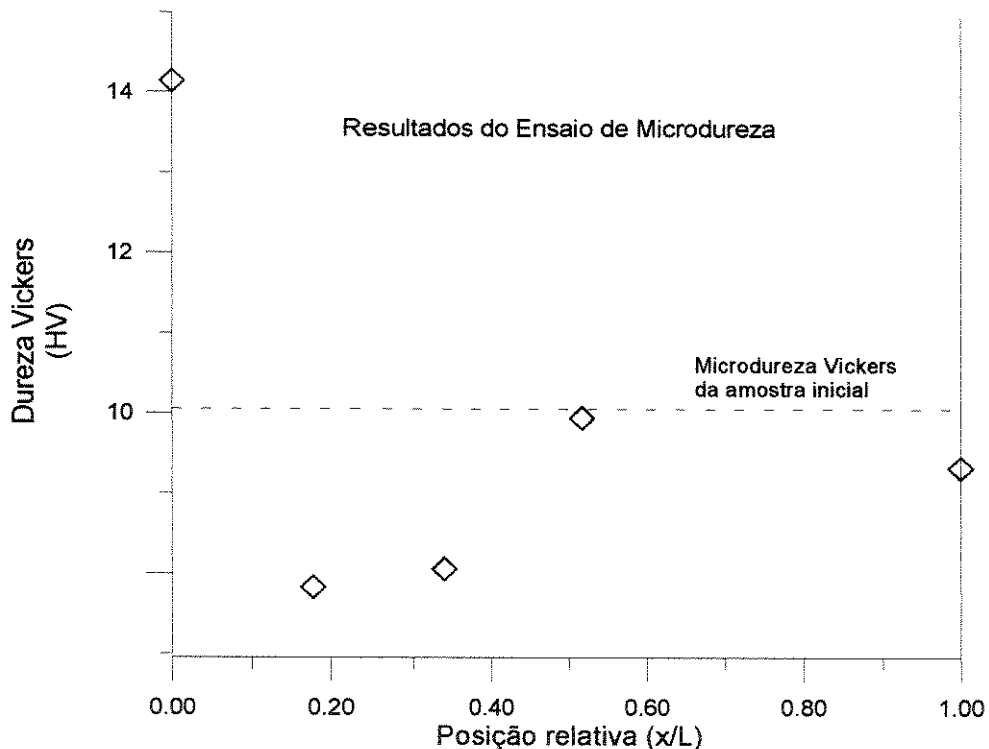


FIGURA 5.25 - Resultados do ensaio de microdureza Vickers para amostras da barra S5.

5.4 Processamento da liga InAsGa

O procedimento de pré-purificação da amostra de In contaminada com As e Ga, foi realizado à pressão ambiente, no interior de uma capela de exaustão de gases. Analisando as curvas de pressão de vapor dos elementos envolvidos (Figura 5.26), verifica-se que a perda de impurezas por volatilização é improvável, uma vez que o material foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 300 °C, suficiente apenas para fundi-lo.

A eficiência deste procedimento de pré-purificação pode ser analisada pelos resultados encontrados na caracterização por um microscópio eletrônico de varredura, da crosta de impurezas deixada no interior do recipiente utilizado [GONÇALVES - 1993]. Esta análise evidenciou que as quantidades, em porcentagem atômica, de In, As e Ga na superfície mais externa da crosta foram de: In = 36,89 %; Ga = 14,66 % e As = 48,45 %.

A análise da porção interna desta crosta de impurezas, isto é, a 1 mm da superfície, não revelou, dentro dos limites de detecção do equipamento para estas substâncias (150 ppm), a presença de As e Ga. Assim, pode-se considerar que o procedimento de purificação por fusão zonal realizado em seguida, parte de um material com composição inicial desta ordem de magnitude (150 ppm).

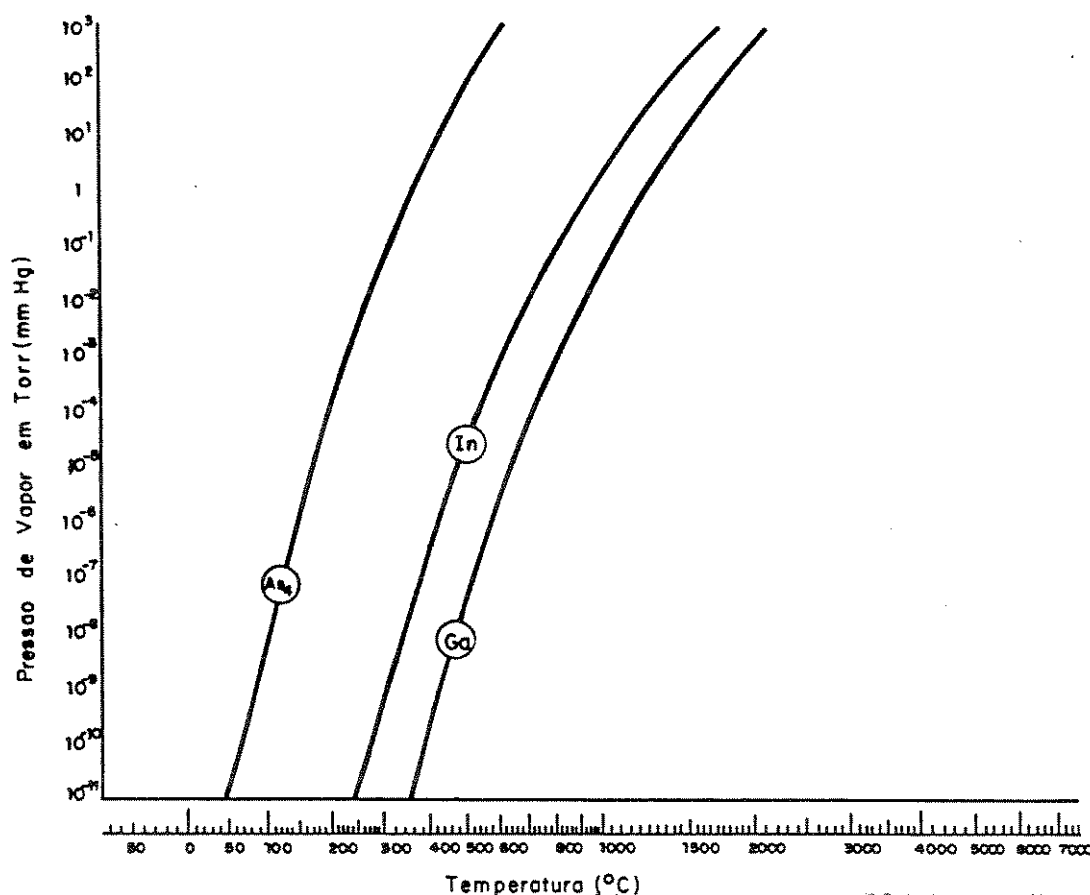


FIGURA 5.26 - Curvas de pressão de vapor dos materiais In, As e Ga [GONÇALVES - 1993].

Da análise do diagrama de fases do sistema In-As (Figura 4.5), conclui-se que o cálculo do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio não é uma tarefa simples. A possível existência de um ponto de transformação eutética junto à composição In-0,02%As, à temperatura de 155,2⁰C, mostra uma solução para tal cálculo. Entretanto, como a solubilidade do As no In é muito baixa, o valor de tal coeficiente é muito baixo, não sendo possível sua quantificação. Por outro lado, no caso do sistema In-Ga obtém-se, através do diagrama apresentado na Figura 4.6, o valor de 0,6 para k_0 .

A Figura 5.27 apresenta o perfil de concentrações de gálio encontrado na amostra II obtido por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo acoplado (ICP-AES). Esses resultados indicam que a menor concentração atingida, após 16 passadas, foi de 20% da concentração inicial. As concentrações encontradas para o elemento arsênio, em todas as amostras analisadas, estavam abaixo do limite de detecção do equipamento (0,075% em peso no sólido). A concentração da amostra inicial também estava abaixo deste limite. Sendo assim, nenhuma conclusão pode ser feita quanto à purificação da amostra de índio em relação ao arsênio, realizada pelo processo de fusão zonal proposto. Entretanto, os resultados obtidos neste processamento mostram que a utilização da técnica de fusão zonal na purificação do índio é bastante viável.

5.5 Avaliação do método concebido

O equipamento de fusão zonal proposto foi desenvolvido para a purificação de amostras utilizando-se três zonas fundidas. A purificação de lingotes menores pode ser efetivada empregando-se apenas duas zonas fundidas. Apesar desta possibilidade, neste trabalho, todos os lingotes utilizados tinham o comprimento útil (L) de 320 mm, diâmetro externo (ϕ_{ext}) de 8 mm e experimentaram a total capacidade do equipamento. Entretanto, como o vazamento do material no interior do tubo de quartzo era acompanhado visualmente, o comprimento total do lingote era sempre maior que seu comprimento útil. Com isso, as amostras apresentavam uma quantidade extra de material que, dependendo do posicionamento do tubo no equipamento, poderia se encontrar numa posição anterior à primeira zona fundida ou posterior à região final da terceira zona.

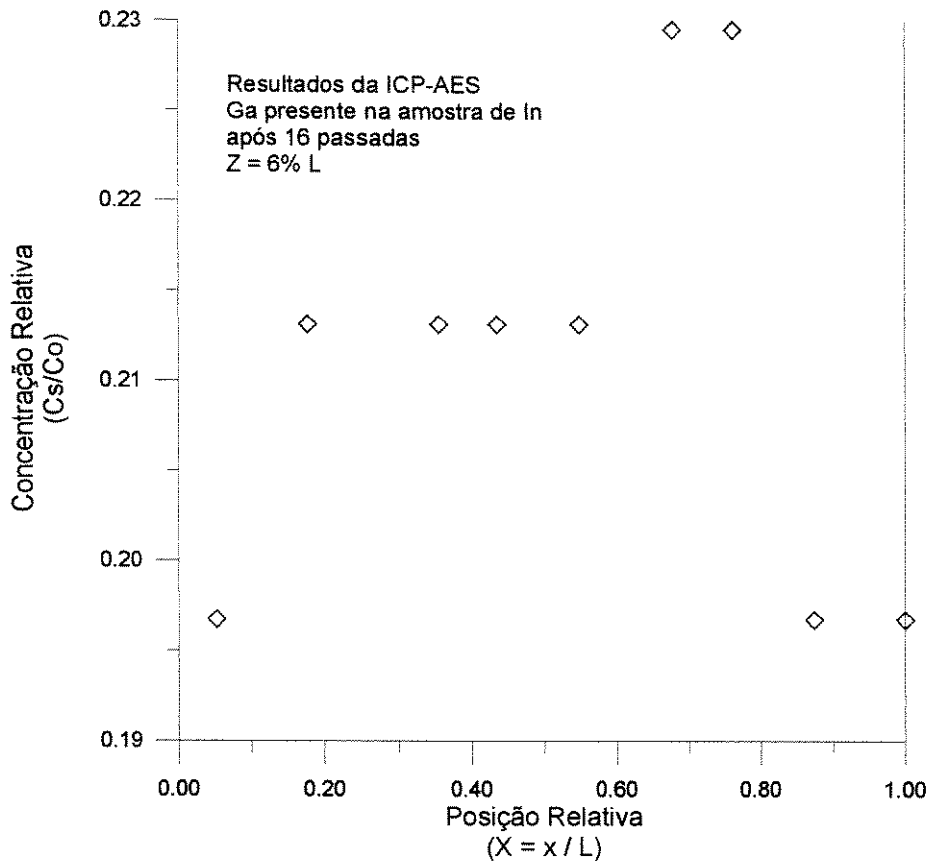


FIGURA 5.27 - Resultados da espectrometria de emissão atômica para a amostra de In após 16 passadas.

O equipamento de fusão zonal proposto esteve sujeito a longos ensaios, alguns com duração superior a 10 dias. Um grande problema enfrentado foram as quedas repentinas de energia elétrica, o que acabava por interromper o ensaio por alguns instantes. No seu retorno, o movimento de translação das zonas fundidas era imediatamente iniciado, sem que as temperaturas das zonas estivessem novamente estabilizadas. Com isso, a continuidade do deslocamento das impurezas pela amostra pode ter sido interrompida, levando a resultados diferentes do esperado.

Ao se comparar o desempenho do método concebido com um sistema multi-zonas convencional, onde em certos momentos (início e final da barra), os aquecedores perdem a função, nota-se um ganho de tempo considerável (Figuras 5.28 e 5.29). No processamento de uma amostra de comprimento L , a uma taxa de deslocamento V , através do método aqui tratado, a imposição de três passadas consumiria um tempo equivalente a L/V .

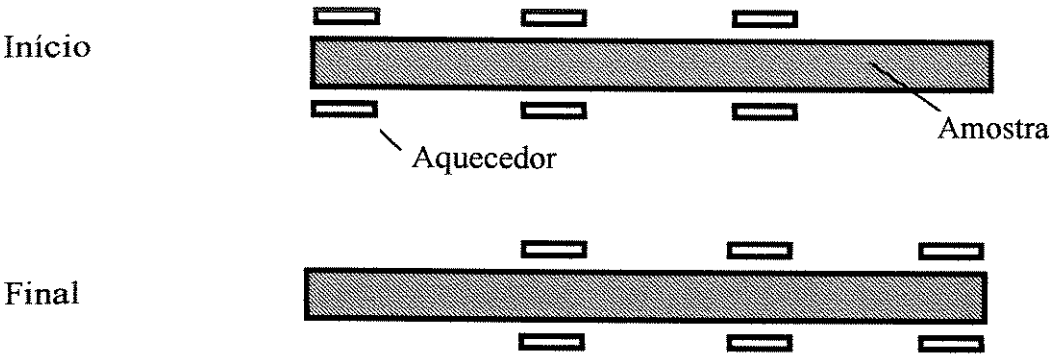


FIGURA 5.28 - Diagrama esquemático do processo de fusão zonal proposto.

Por outro lado, no processamento da mesma amostra, com a mesma taxa de deslocamento, por um sistema de multi-zonas de três zonas, o tempo necessário para a obtenção de três passadas seria função não apenas do tamanho da amostra, mas também da distância de separação entre as zonas líquidas, d . Como a distância mínima de separação das zonas é limitada pela distribuição de calor ao longo da barra que possibilite a fusão localizada do material, a mesma não pode ser reduzida indefinidamente. Assim, o tempo total consumido no caso de três zonas separadas pela distância d , no processamento de uma barra de comprimento L , à velocidade V , seria aproximadamente $(L+4d)/V$. Para o caso onde $L=30\text{ cm}$, $V=1,0\text{ cm/h}$ e $d=5,0\text{ cm}$, o tempo total para se impor três passadas seria próximo a 50 horas, enquanto que no uso do método aqui tratado, tal tempo seria de apenas 30 horas.

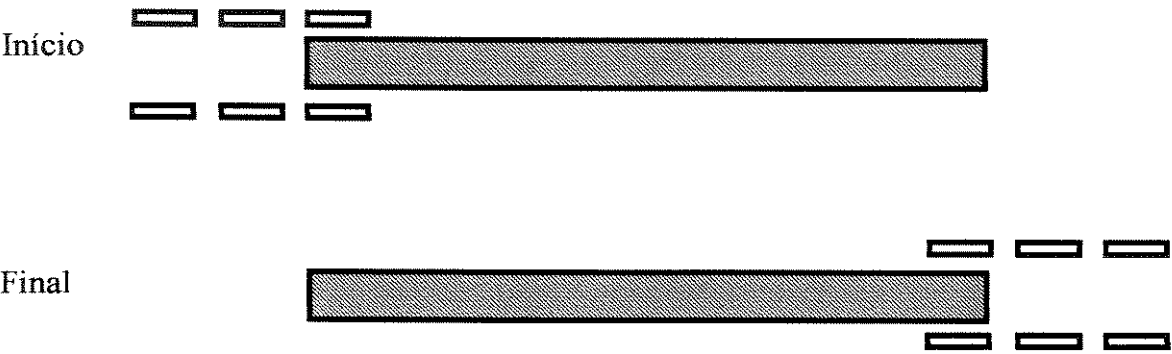


FIGURA 5.29 - Diagrama esquemático do processo fusão zonal multi-zonas convencional.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros

A realização do presente estudo teve como meta fundamental a concepção, desenvolvimento e avaliação de um processo semi-contínuo de purificação por fusão zonal. A análise dos resultados obtidos permite elaborar as seguintes conclusões:

- a) A concepção, implementação experimental e operação do método semi-contínuo de fusão zonal mostrou-se bastante viável, à medida que o processo pode ser executado, com pequenas limitações, dentro das condições anteriormente programadas. A selagem das amostras e uso de tubos de quartzo sob vácuo/argônio durante o processamento resultou em uma opção acertada de armazenamento do material a ser purificado.
- b) O desenvolvimento do modelo numérico para análise da evolução das composições durante o processo permitiu estabelecer uma ferramenta prática de análise de desempenho do mesmo. Apesar dos resultados fornecidos por tal modelo, em condições próximas ao equilíbrio, serem diferentes dos resultados experimentais obtidos com a purificação das ligas de SnPb, o uso de parâmetros apropriados permite obter informações qualitativas e quantitativas sobre a evolução do processo de purificação, que podem auxiliar na otimização das condições operacionais do processo de fusão zonal.

- c) A análise dos resultados experimentais obtidos na purificação das ligas de SnPb mostrou que o grau de purificação é função direta do coeficiente de distribuição de soluto efetivo. O grau de purificação obtido foi bastante inferior ao previsto teoricamente. Ao se investigar a influência dos parâmetros do processo constata-se que a eficiência de purificação depende da velocidade das zonas fundidas, de seu tamanho, da difusividade do soluto no líquido, do tamanho e da composição inicial da amostra.
- d) A análise dos resultados experimentais obtidos do processamento da liga InGaAs mostrou que o índio pode ser purificado através da técnica de fusão zonal. O nível de purificação alcançado, com relação ao gálio, foi bastante satisfatório. No tocante ao arsênio, os níveis de composição inicial e após a purificação não puderam ser determinados em função de seus baixos valores. Entretanto, dos resultados obtidos é possível concluir que o índio de alta pureza pode ser conseguido com a aplicação da técnica aqui descrita.
- e) Uma avaliação final do método concebido e implementado mostra a obtenção de um significativo aumento da eficiência do processo, em relação a arranjos de fusão zonal tradicionais.

O trabalho aqui desenvolvido consistiu em uma investigação sobre a otimização do processo de purificação por fusão zonal. O avanço em tal otimização poderia ser efetivado através do desenvolvimento de pesquisas associadas a:

- a) Processamento de outras ligas, com pontos de fusão superiores aos das ligas processadas ao longo do presente trabalho;
- b) Investigação sobre a evolução da distribuição de soluto na zona líquida e o efeito da mesma na eficiência de purificação, para diferentes sistemas materiais;
- c) Desenvolvimento de um modelo matemático para análise do processo de fusão zonal, que considere a formação de estruturas eutéticas, a variação da inclinação das curvas solidus e liquidus, a variação do coeficiente de distribuição de soluto efetivo com as condições operacionais;

- d) Investigar o efeito e eficiência de fluxos convectivos atuando nas zonas fundidas para diferentes sistemas materiais;
- e) Analisar o efeito da velocidade de deslocamento das zonas líquidas na eficiência de purificação, para diferentes sistemas materiais.
- f) Investigar a influência da composição inicial na eficiência do processo de purificação concebido, para diferentes sistemas materiais.

Referências Bibliográficas:

- AGUIAR, M.R. *Crescimento E Caracterização Da Liga Sn-Se*. Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1994. (Tese, Doutorado em Engenharia dos Materiais).
- ALDRICH CHEMICAL COMPANY, *Catalog Handbook Of Fine Chemicals 1996-1997*.
- BANAN, M., GRAY, R.T., WILCOX, W.R. An Experimental Approach To Determine The Heat Transfer Coefficient In Directional Solidification Furnaces. *Journal of Crystal Growth*. v.113, p.557-565, 1991.
- BARBOSA, L.C. *Fusão Zonal Flutuante Do Silício*. Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1981. 304p. (Tese, Doutorado em Engenharia dos Materiais).
- BATTLE, T.P. Mathematical Modelling Of Solute Segregation In Solidifying Materials. *International Materials Reviews*, v.37, n.6, p.249-270, 1992
- BERTAZZOLI, R. *Purificação De Metais Por Fusão Zonal Horizontal - Análise Teórica e Experimental*. Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1982. 106p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia dos Materiais).

- BOUMANS, P.W.J.M. *Inductively Coupled Plasmas Emission Spectroscopy - Part 1*. New York: J.W.& Sons, 1987. 584p.
- BRAUN, I., MARSHALL, S. On The Mathematical Theory Of Zone-Melting. *British Journal of Applied Physics*, v.8, p.157-162, 1957.
- BRODY, H.D., FLEMINGS, M.C. Solute Redistribution In Dendritic Solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.236, p. 615, 1966.
- BURRIS Jr., L., STOCKMAN, C.H., DILLON, I.G. Contribution To Mathematics Of Zone Melting. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.203, p. 1017, 1955.
- BURTON, J. A., PRIM, R. C., SLICHTER, W. P. The Distribution Of Solute In Crystals Growth From The Melt. Part I. Theoretical, *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, p.1987, 1953.
- CAMPOS FILHO, M.P., DAVIES, G.J. *Solidificação E Fundição De Metais E Suas Ligas*. Rio de Janeiro: LTC/EDUSP, 1978. 246p.
- CARAM, R. *Análise De Fatores De Influência Em Processos De Purificação Baseados Na Transformação Líquido-Sólido*. Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1983. 197p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia dos Materiais).
- CARAM, R., BERTAZZOLI, R., GARCIA, A. Purificação De Metais E Compostos Orgânicos Por Fusão Zonal. Uma Otimização. *Metalurgia-ABM*. v. 40, n. 322, setembro 1984.
- CEREDA, R.L.D., MALDONADO, J.C., *Introdução Ao Fortran 77 Para Microcomputadores*. São Paulo: Mcgraw-Hill, 1987. 221p.
- CLYNE, T.W., BARBOSA, L.C. The Role Of Convection In The Molten Zone During Multi-Pass Purification. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, IV, 1977, Florianópolis, p.977-987

- CONTE, R.A. *Determinação De Impurezas Substitucionais Por Espectrometria De Emissão Atômica Com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), No Processamento De Tântalo Metálico*. Universidade Federal de São Carlos, 1995. 188p. (Tese, Doutorado em Ciência dos Materiais)
- CORIEL, S.R., BOISVERT, R.F., MCFADDEN, G.B., BRUSH, L.N., FAVIER, J.J. Morphological Stability Of A Binary Alloy During Directional Solidification: Initial Transient. *Journal of Crystal Growth*, v.140, p.139-47, 1994.
- CORIEL, S.R., MCFADDEN, G.B. Morphological Stability. In: ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS(Ed.). *Handbook Of Crystal Growth*, v.1, p.785-857, 1993
- DONG MA, WANQI JIE, SHAN LIU, WEI XU. Solute Redistribution And Growth Velocity Response In Directional Solidification Process. *Journal of Crystal Growth*. v.169, p.170-174, 1996.
- FLEMINGS, M.C. *Solidification Processing*. New York: McGraw Hill, 1974. 364p.
- FRANÇA, J.L. *Manual Para Normalização De Publicações Técnico-Científicas*, 2ªEd., Belo Horizonte: UFMG(ed.), 1992, 196p.
- FRIEDRICH, J., BAUMGARTL, J., LEISTER, H.-J., MÜLLER, G. Experimental And Theoretical Analysis Of Convection And Segregation In Vertical Bridgman Growth Under High Gravity On A Centrifuge. *Jornal of Crystal Growth*, v.167, p.45-63, 1996.
- GONÇALVES, J.L. *Recuperação De Índio A Partir De Ligas Metálicas De InP, InGaAs E InGaAsP*. Instituto de Física da UNICAMP, 1993. (Dissertação, Mestrado em Física).
- HANSEN, M. *Constitution Of Binary Alloys*. 2nd ed. New York: McGraw Hill, 1958. 1305p.

HASHIMOTO, E., UEDA, Y., KINO, T. Purification Of Ultra-High Purity Aluminum. *Journal of Physique IV*, v.5, p.153-157. Novembre 1995.

HOSHINO, Y., UTSUNOMIYA, T. Purification Of Tin By A New Method Of Zone Refining, *Separation Science and Technology*, v.15(8), p.1521, 1980.

HUNT, B.G., WHITE, C.E.T., KING, R.A., Commercial Production Of Indium, *Canadian Mining Metallurgical Bulletin*, p.359-65, 1959.

HWA YOUNG LEE, JONG KEE OH, DONG HUI LEE. Purification Of Tin By Zone Refining With Development Of A New Model, *Metallurgical Transactions B*, v.21b, p.455-461. June 1990.

INDIUM METAL INFORMATION CENTER. 1996. Url:
<http://www.indium.com/metalcenter.html>.

JACKSON, K. A. Mechanism Of Growth. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS (Ed.). *Liquid Metals and Solidification*. Cleveland, Ohio, 1958. p.174-186.

JUNG, T., MÜLLER, G. Effective Segregation Coefficients: A Comparision Of Axial Solute Distributions Predicted By Analytical Boundary Layer Models And Numerical Calculations. *Journal of Crystal Growth*, v.165, p.463-70, 1996.

KADDECHE, S., GARANDET, J.P., BARAT, C., BEN HADID, H., HENRY, D. Interface Curvature And Convection Related Macrosegregation In The Vertical Bridgman Configuration. *Journal of Crystal Growth*, v.158, p.144-52, 1996.

KING, C.A., BROWN, S.V. The Combination Of Electrotransport And Zone Refining Techniques For The Growth And Purification Of Metallic Crystals. *Rev. Sci. Instrum.*, v.63(5), May 1992.

- KUCHAR, L., DRAPALA, J., LUNACEK, J. Purification Methods Of Cd, Te And CdTe And Periodicity Of Segregation Coefficients Of Admixtures. *Journal of Crystal Growth*, v.161, p.94-103, 1996.
- KURZ, W., FISHER, D.J. *Fundamentals Of Solidification*, 3 Ed. Switzerland: TTK Ltd, 1992. 305p.
- MALANG, E.U., OGLESBY, C.S., SIEGRIST, T., BUCHER, E. Purification And Single Crystal Growth Of Niobium By Combined Zone Refining And Electrotransport. *Physica B*, v.204, p.363-366. 1995.
- MEI, P.R. *Desenvolvimento Do Processo De Purificação Por Fusão Zonal Horizontal Para Metais De Baixo Ponto De Fusão E Sua Aplicação No Estanho*. Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1979. 215p. (Tese, Mestrado em Engenharia dos Materiais).
- NAZAR, A.M.M. *Desenvolvimento De Um Processo Semi-Contínuo De Fusão Zonal E Sua Aplicação Na Purificação Do Alumínio*. Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1980. 195p. (Tese, Doutorado em Engenharia dos Materiais).
- NAZAR, A.M., PRATES, M., CLYNE, T.W. Experimental Investigation of a Multi-Stage Purification Process for Metals. *Journal of Crystal Growth*. v.55, p.317-324. 1981.
- OHNO, A. *Solidificação Dos Metais*. São Paulo: LCT Editora Ltda, 1988. 185p.
- PFANN, W.G. Principles Of Zone Melting. *Journal of metals*, v.4, p.747, 1952.
- PFANN, W.G. Redistribution Of Solute During Freezing. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS (Ed.). *Liquid Metals and Solidification*. Cleveland, Ohio, 1958. p.218-242.
- PFANN, W.G. *Zone Melting*, 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1966. 310p.

- REISS, H. Mathematical Methods For Zone-Melting Process. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.200, p.1053-1059, 1954.
- RODWAY, G.H., HUNT, J.D. Optimizing Zone Refining. *Journal of Crystal Growth*. v.97, p.680-688. 1989.
- TAKAKI, S., ASHINO, Y., MORIMOTO, Y., TANINO, M., ABIKO, K. A New Induction Heating Floating-Zone Refining Furnace For Ultrapurification Of Iron-Chromium Alloys. *Journal de Physique IV*, v.5, p.159-164. Novembre 1995.
- TILLER, W.A., JACKSON, K.A., RUTTER, J.W., CHALMERS, B. The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals. *Acta Metallurgica*, v.1, p.428-437, 1953.
- WALTON, D., TILLER, W.A., RUTTER, J.W., WINEGARD, W.C. Instability Of A Smooth Solid-Liquid Interface During Solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.203, p.1023, 1955.
- ZIEF, M., WILCOX, W.R. *Fractional Solidification*, V.1. New York: Marcel Dekker Inc., 1967. 714p.

Apêndice A

Programa de Computador Para Previsão Teórica do Perfil de Concentrações Após N Passadas do Sistema Proposto.

```

C      PROGRAMA PRINCIPAL
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION C(0:200,0:200)
      INTEGER N,NMAX,P,Q,R,DX,Z,X

C
C      WRITE (*,4)
C 4    FORMAT (1X,'ENTRE COM O NUMERO MAXIMO DE PASSADAS')
      READ (*,5) NMAX
      5    FORMAT (I5)
C      WRITE (*,6)
C 6    FORMAT (1X,'ENTRE COM O VALOR DE K')
      READ (*,7) AK
      7    FORMAT (D10.7)
C      WRITE (*,8)
C 8    FORMAT (1X,'ENTRE COM O VALOR DE Z')
      READ (*,9) Z
      9    FORMAT (I3)
      CI=1.0
      R=150
      P=50
      Q=100
      DX=1
      COEF=AK*FLOAT(DX)/FLOAT(Z)
      COEF2=FLOAT(DX)/FLOAT(DX+Z)
C
C      UNIFORMIZANDO A DISTRIBUICAO INICIAL CI EM TODA A BARRA.

```

```

C      DO 10 X=0,R+Z
      C(0,X)=CI
10    CONTINUE
C      CONCENTRACAO NO PONTO INICIAL DA TERCEIRA ZONA.
C
      N=1
      SOMA=0
      DO 20 X=Q,Q+Z
20    SOMA=SOMA+C(N-1,X)
      C(N,Q)=AK*SOMA*COEF2
C
C      CONCENTRACAO EM TODA A TERCEIRA ZONA
C
      DO 30 X=Q+DX,R
      C(N,X)=C(N,X-DX)+COEF*(C(N-1,X-DX+Z)-C(N,X-DX))
30    CONTINUE
      DO 40 X=R+DX,R+Z
      C(N,X)=C(N,R)/AK
40    CONTINUE
C
C      CONCENTRACAO NO PONTO INICIAL DA SEGUNDA ZONA
C
      SOMA=0
      DO 50 X=P,P+Z
50    SOMA=SOMA+C(N-1,X)
      C(N,P)=SOMA*AK*COEF2
C
C      CONCENTRACAO EM TODA A SEGUNDA ZONA
C
      DO 60 X=P+DX,Q-Z
      C(N,X)=C(N,X-DX)+COEF*(C(N-1,X-DX+Z)-C(N,X-DX))
60    CONTINUE
      DO 70 X=Q-Z+DX,Q
      C(N,X)=C(N,X-DX)+COEF*(C(N,X-DX+Z)-C(N,X-DX))
70    CONTINUE
      IF (N.EQ.NMAX) GOTO 95
C
C      CALCULANDO A SEGUNDA PASSADA PARA A TERCEIRA ZONA
C
      C(N+1,Q)=C(N,Q)
      DO 80 X=Q+DX,R
      C(N+1,X)=C(N+1,X-DX)+COEF*(C(N,X-DX+Z)-C(N+1,X-DX))
80    CONTINUE
      DO 90 X=R+DX,R+Z
      C(N+1,X)=C(N+1,R)/AK
90    CONTINUE
C
C      MALHA FECHADA

```

```

C
95 DO 490 N=1,NMAX
C
C    =>PRIMEIRA ZONA
C
      SOMA=0
      DO 110 X=0,Z
110 SOMA=SOMA+C(N-1,X)
      C(N,0)=SOMA*AK*COEF2
      DO 120 X=DX,P-Z
      C(N,X)=C(N,X-DX)+COEF*(C(N-1,X-DX+Z)-C(N,X-DX))
120 CONTINUE
      DO 130 X=P-Z+DX,P
      C(N,X)=C(N,X-DX)+COEF*(C(N,X-DX+Z)-C(N,X-DX))
130 CONTINUE
      IF(N.EQ.NMAX) GOTO 500
C
C    =>SEGUNDA ZONA
C
      C(N+1,P)=C(N,P)
      DO 140 X=P+DX,Q-Z
140 C(N+1,X)=C(N+1,X-DX)+COEF*(C(N,X-DX+Z)-C(N+1,X-DX))
      DO 150 X=Q-Z+DX,Q
150 C(N+1,X)=C(N+1,X-DX)+COEF*(C(N+1,X-DX+Z)-C(N+1,X-DX))
      IF(N+1.EQ.NMAX) GOTO 490
C
C    =>TERCEIRA ZONA
C
      C(N+2,Q)=C(N+1,Q)
      DO 160 X=Q+DX,R
160 C(N+2,X)=C(N+2,X-DX)+COEF*(C(N+1,X-DX+Z)-C(N+2,X-DX))
      DO 170 X=R+DX,R+Z
170 C(N+2,X)=C(N+2,R)/AK
490 CONTINUE
C
C    CALCULO DAS CONCENTRACOES DAS POSICOES FINAIS DAS ZONAS
C
500 N=NMAX
      DO 210 X=P+DX,P+Z
      C(N,X)=C(N,P)/AK
210 CONTINUE
      DO 220 X=Q+DX,Q+Z
      C(N,X)=C(N,Q)/AK
220 CONTINUE
      SOMA=0
      DO 230 X=0,R
      SOMA=SOMA+C(N,X)
230 CONTINUE
      DO 240 X=R+DX,R+Z

```

```
      C(N,X)=((R+Z+1)-SOMA)/Z
240 CONTINUE
C
C      IMPRESSAO DOS RESULTADOS
C
      N=NMAX
C      WRITE(*,*) ' POSICAO   Cs/C0'
      DO 260 X=0,R+Z
      X1=FLOAT(X)/FLOAT(R+Z)
      WRITE(*,265) X1,C(N,X)
265 FORMAT(5X,D10.5,5X,D17.12)
260 CONTINUE
      STOP
      END
```