

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO SEMI-
CONTÍNUO DE FUSÃO ZONAL E SUA APLI-
CAÇÃO NA PURIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO

33/80

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

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO SEMI-CONTÍNUO
DE FUSÃO ZONAL E SUA APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO
DO ALUMÍNIO

Ana Maria Martinez Nazar

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

- CAMPINAS -

1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A
Hector, Patrício e Daniel

A G R A D E C I M E N T O S

Aos Professores *Maurício Prates de Campos Filho* e *Trevor W. Clyne* pela orientação do trabalho.

Aos Professores *Graenne J. Davies* (University of Sheffield) e *Emmanuel Mooser* (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) , pelo seu incentivo e valiosas sugestões.

A gentil colaboração prestada pelos Professores *Carol Collins* e *Kenneth Collins* do Instituto de Química; *Carlos Alfredo B. de Campos* do Centro de Tecnologia; *Lisandro P. Cardoso* do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas; aos Doutores *George de Lucki* e *Kengo Imakuma* do Centro de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

Aos colegas, *Yoshiko Hashimoto*, *Luiza Maria de Campos*, *Rita Helena B. Jacon*, *Antonio Laerte Struziato*, *Marcos A. Padula* , *Elias P. da Costa*, *Gilberto Rodriguez*, *Carlos Santarosa*, *José A. Albino* e *Carlos Gaspar*, pela valiosa colaboração prestada na realização deste trabalho.

A TELEBRÁS - Telecomunicações Brasileiras S.A. pelo suporte financeiro que através do Projeto M.G.E. fizeram possível a elaboração desta pesquisa.

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO SEMI-CONTÍNUO DE FUSÃO ZONAL E SUA
APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO

R E S U M O

Este trabalho propõe uma técnica de purificação de materiais através de um processo de fusão zonal que se desenvolve de forma semi-contínua. Basicamente o processo consiste na alimentação controlada do material a ser purificado dentro de um banho, onde é aquecido indutivamente acima da temperatura de fusão. Ao mesmo tempo, uma quantidade equivalente de sólido é retirado do banho por um dispositivo mecânico acionado pelo mesmo sistema de alimentação. O sólido é retirado solidificando através de uma interface plana estável a que é controlada por um sistema de resfriamento localizado. A diferença de solubilidade das impurezas nas fases sólida e líquida, quando o coeficiente de distribuição é menor que a unidade, gera um processo no qual o soluto é rejeitado desde a interface solidificante, purificando assim o sólido removido. O material purificado é alimentado num segundo banho para continuar o processo de purificação, e assim sucessivamente até atingir o nível de pureza desejado. Um modelo matemático foi desenvolvido para fixar o número de estágios requeridos para atingir uma determinada pureza e a concentração de impurezas do produto que sai de cada estágio. Posteriormente foi projetado e construído um protótipo com dois estágios de purificação, no qual se provou a viabilidade técnica do processo, usando alumínio como material a ser purificado. Diversas técnicas de avaliação foram utilizadas para confirmar a reproduzibilidade do método e a consequente qualidade do produto, incluindo trocadores radioativos, espectroscopia de emissão, difração de raios X e propriedades físicas como microdureza e resistividade. Finalmente sugere-se uma técnica para transformar o processo num sistema contínuo.

DEVELOPMENT OF A SEMI-CONTINUOUS ZONE MELTING PROCESS AND ITS
APPLICATION TO ALUMINUM PURIFICATION

A B S T R A C T

A technique for purification of materials, by means of a semi-continuous zone melting process is developed. Process consists basically in the constant supply of material to be purified to a bath, where the material is heated to melting point by means of an induction field. At the same time, an equivalent amount of solid is removed from liquid bath by means of a mechanical device actuated by the same feed system. A solidifying of plane interface is controlled through localized cooling. Differences of solubilities of impurities on solid and liquid phases, generates a process by which solute is rejected from solid interface, purifying the material being removed, for metals that presents distribution coefficients lower than unity. Output material feed a second bath where a second purification step is achieved. In a similar way, further stages can be determined to achieve required material purity. A mathematical model was developed to predict the number of purification stages that would be required to obtain a desired quality of material and the concentration of impurities at the exist of each stage. A prototype equipment with two purification stages was built where, technical feasibility of process was proven, using aluminium as material to be purified. Several evaluation techniques, including radioisotopes tracing, emission spectroscopy, X-rays diffraction and physical properties such as microhardness and resistivity, confirmed process reproducibility and consequent product quality. Further research work to transform process into a continuous technic is also described.

I N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
I.1 - A PROBLEMÁTICA DA PURIFICAÇÃO DOS MATERIAIS	1
I.1.a - Classificação dos Materiais de Uso Eletrônico	2
I.1.b - Purificação dos Materiais	2
I.1.c - Aspectos Econômicos da Purificação dos Materiais	6
I.2 - PRINCÍPIOS BÁSICOS DA SOLIDIFICAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA FUSÃO ZONAL	8
I.2.a - Coeficiente de Distribuição no Equilíbrio	8
I.2.b - Segregação de Sóluto durante a Solidi- ficação Unidirecional	10
I.2.c - Estabilidade da Interface Sólido/líquido	25
I.2.d - Teoria da Fusão Zonal	31
I.2.e - Fusão Zonal Contínua	46
I.3 - OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO	53
 <u>CAPÍTULO II</u> - <u>DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA A PURIFICA- ÇÃO ZONAL SEMI-CONTÍNUA</u>	 55
II.1 - ANTECEDENTES	55
II.2 - CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DO PROCESSO	56
II.3 - DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO	56
II.4 - ANÁLISE DO MODELO POR MEIO DE RESULTADOS COMPUTACIONAIS	60
II.5 - COMPARAÇÃO ANALÍTICA DOS PROCESSOS SEMI-CONTÍNUO E CONVENCIONAL, DE FUSÃO POR ZONA	66
 <u>CAPÍTULO III</u> - <u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	 70
III.1 - MATERIAL PARA PURIFICAÇÃO	70
III.2 - PROJETO E CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO EXPE- RIMENTAL	71
III.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	78

III.3.a - Ensaaios Metalográficos	82
III.3.b - Ensaaios de Microdureza	84
III.3.c - Microsonda Eletrônica	84
III.3.d - Técnica de Medidas de Radiação	85
III.3.e - Medidas de Resistividade Elétrica	87
III.3.f - Espectrometria Fluorescente de Raios X	96
III.3.g - Espectroscopia de Emissão	96
III.3.h - Difração de Raios X	98
<u>CAPÍTULO IV</u> - <u>RESULTADOS OBTIDOS</u>	100
IV.1 - DESEMPENHO DO EQUIPAMENTO	100
IV.1.a - Detecção da Interface	101
IV.1.b - Distribuição de Temperatura ao Longo da Zona Fundida	103
IV.2 - DISTRIBUIÇÃO DO ESTANHO E DO ZINCO APÓS UM E DOIS ESTÁGIOS DE PURIFICAÇÃO	107
IV.2.a - Distribuição do Estanho no Alumínio	107
IV.2.b - Distribuição do Zinco no Alumínio	115
IV.3 - COMPARAÇÃO DO PROCESSO SEMI-CONTÍNUO COM A FUSÃO ZONAL CONVENCIONAL	123
IV.4 - CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO POR TÉCNICAS CONVEN- CIONAIS APÓS PURIFICAÇÃO ZONAL SEMI-CONTÍNUA	128
IV.4.a - Medição da Taxa de Resistência Elétrica	130
IV.4.b - Técnica de Raios X	130
IV.4.c - Espectroscopia de Emissão	132
IV.4.d - Medidas de Microdureza	136
IV.4.e - Estudo de Cristalinidade por Difração de Raios X	140
<u>CAPÍTULO V</u> - <u>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	142
V.1 - DESEMPENHO DO EQUIPAMENTO	142
V.2 - VERIFICAÇÃO DO MODELO TEÓRICO E EFETIVIDADE DO MÉTODO SEGUNDO DISTRIBUIÇÃO DO ZINCO E ESTANHO ..	146
V.3 - COMPARAÇÃO DO PROCESSO SEMI-CONTÍNUO E A FUSÃO ZONAL CONVENCIONAL	146
V.4 - CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO.....	147
V.5 - LIMITAÇÕES DO PROCESSO SEMI-CONTÍNUO	147

V.6 -	MODELO ANALÍTICO PARA UM PROCESSO CONTÍNUO COM $k < 1$	148
V.7 -	MODELO ANALÍTICO PARA UM PROCESSO CONTÍNUO COM $k > 1$	155
V.8 -	ANÁLISE COMPARATIVA DO PROCESSO CONTÍNUO APRESENTADO E SEMI-CONTÍNUO DESENVOLVIDO	159
<u>CAPÍTULO VI</u>	- <u>CONCLUSÕES</u>	163
	<u>LINHAS DE PESQUISA DECORRENTES DESTE TRABALHO</u>	165
	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	166
	<u>ANEXOS</u>	
	ANEXO 1	172
	ANEXO 2	174
	ANEXO 3	175
	ANEXO 4	193
	ANEXO 5	194

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. A PROBLEMÁTICA DA PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS

A purificação de materiais é um aspecto relevante na tecnologia moderna, especialmente no que se refere a materiais para fabricação de componentes e dispositivos eletrônicos.

Esses materiais especiais, utilizados direta ou indiretamente na fabricação de dispositivos e circuitos integrados, conhecidos como MGE⁽¹⁾ (materiais de grau eletrônico), caracterizam-se fundamentalmente por sua elevada e controlada pureza química quando comparado com as características exigidas nos materiais industriais convencionais.

Desta forma, um mesmo material pode ser utilizado tanto em aplicações convencionais quanto em microeletrônica, diferenciando-se apenas por seu grau de pureza química. O alumínio por exemplo, largamente utilizado na tecnologia industrial convencional para fundição de peças, extrusão de perfis estruturais, trefilação de cabos, etc (onde sua pureza requerida normalmente não excede de 98,5%) forma também parte básica na tecnologia dos microcircuitos para aplicação em contatos, interligações e na metalização dos mesmos (com uma pureza química não inferior a 99,995%).

Outro exemplo típico de grande importância é o silício, já que constitui o material base de quase a totalidade dos circuitos monolíticos ora em uso, o qual requer para ser utilizado como elemento semi-condutor de 99,999% ou mais. Porém, na tecnologia convencional onde o silício é utilizado na fabricação de aço e ferro-fundido, a pureza exigida é inferior a 98%.

Assim como esses dois exemplos acima mencionados, existem uma grande variedade de materiais que participam direta ou indiretamente na fabricação de componentes e dispositivos eletrônicos.

I.1.a) Classificação dos materiais de uso eletrônico

Uma classificação precisa destes materiais é difícil de ser efetuada, mas, em forma geral segundo seu uso poderíamos dividi-los em⁽²⁾:

- semicondutores elementares e ligas com propriedades semicondutoras; de utilização direta na confecção dos dispositivos eletrônicos e ótico-eletrônicos.
- metais e semi-metais, de utilização como dopantes na obtenção das propriedades finais dos dispositivos.
- cerâmicos, de utilização como cadinhos, protetores, etc.
- líquidos e gases, utilizados como reagentes e atmosferas inertes.

Além desses MGE, uma série de outros materiais possuem aplicação na indústria eletrônica tais como os metais utilizados em contatos, interconexões, supercondução, cerâmicos, óxidos e outros compostos como isolantes, dispositivos óticos, polímeros para o encapsulamento de componentes, etc⁽²⁾. Na Fig. I.1 apresenta-se em forma geral os diversos materiais de uso na indústria eletrônica.

Todos estes materiais utilizados diretamente na fabricação dos componentes e dispositivos eletrônicos devem caracterizar-se por uma mesma especificação essencial: seu grau de pureza.

I.1.b) Purificação dos materiais

A elevação de pureza de um material convencional a nível de MGE, envolve processos de alta densidade tecnológica, sendo que a pureza exigida dependerá da aplicação e tipo de material.

Assim por exemplo no caso de gases, o mais utilizado é o processo de adsorção; para cerâmicos e vidros geralmente usa-se fusão ou sinterização, sempre utilizando equipamentos não contaminantes e de pureza compatível com a desejável do material a purificar.

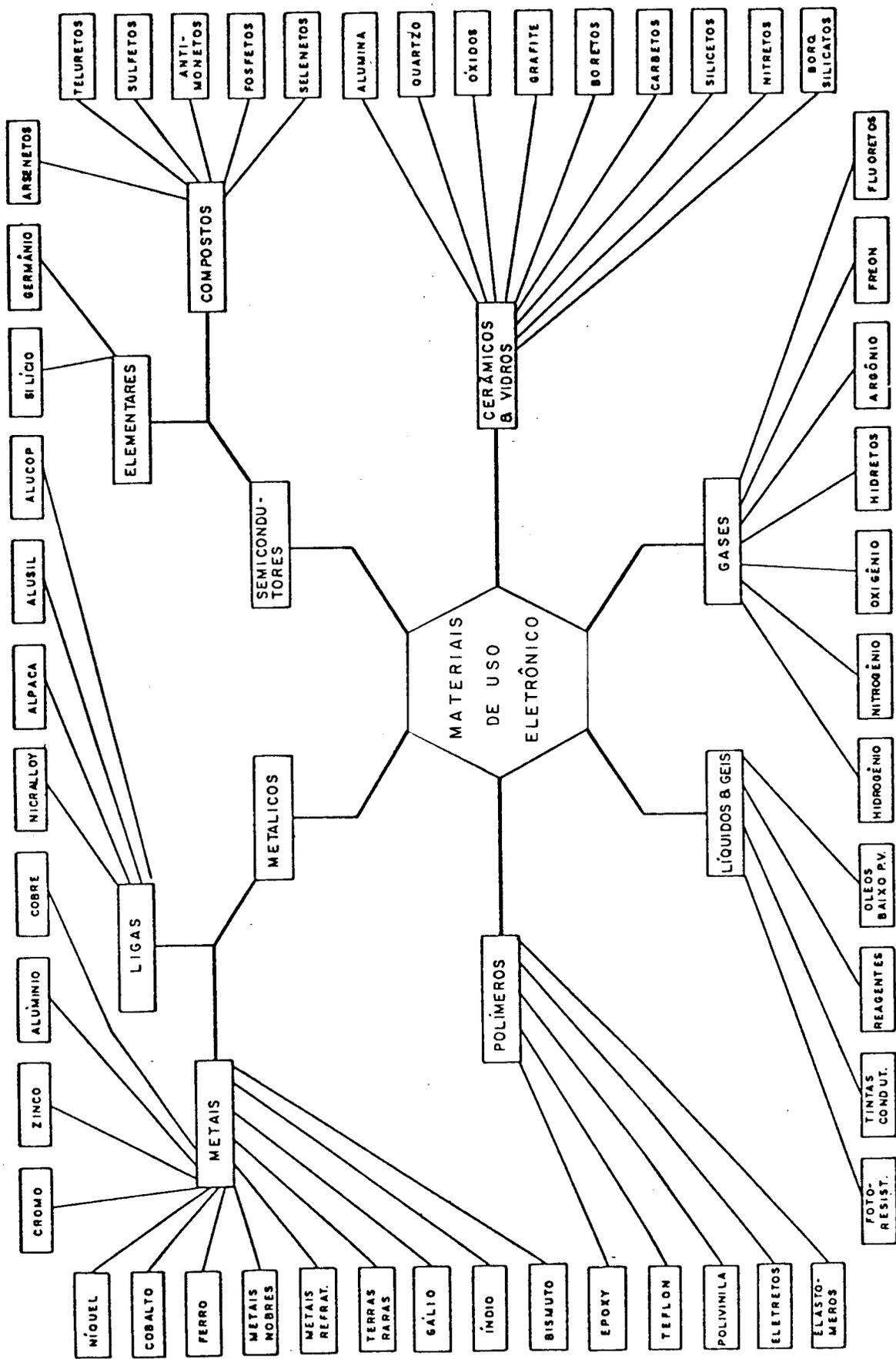


Fig. I.1 - Classificação dos materiais utilizados na micro-eletrônica (1).

No caso de metais e semicondutores, o processo de purificação é bastante sofisticado. Normalmente é efetuado em duas etapas. A primeira visa a obtenção do material espectrograficamente puro (~ 99,99 + 99,999) seja por processos de fusão a vácuo (de normal aplicação em metais), ou de caráter hidrometalúrgico (dissolução, purificação por destilação fracionada e deposição) e de aplicação em semicondutores (silício, germânio). Na etapa posterior, os materiais são submetidos a um processo denominado de solidificação fracionada mais conhecido como fusão zonal . Este processo visa elevar a pureza do material pré-purificado até níveis da ordem de 99,9999% dependendo das características físico-químicas do material e de sua utilização específica.

A fusão por zona tem como base a redistribuição de soluto, que é o resultado da distribuição ocorrente na interface plana de solidificação, uma consequência direta da diferença de solubilidade do soluto no solvente, diferença representada através do seu coeficiente de distribuição (k_0).

No caso específico da purificação de metais e semicondutores (4,5), a técnica mais utilizada consiste em submeter barras de material impuro à fusão parcial por meio de um sistema de aquecimento localizado o qual dependerá do ponto de fusão do material (2) (vide tabela I.1). Um movimento relativo entre a zona fundida e a barra, a uma velocidade compatível com as características do material (~ 10^{-4} mm/seg.) provocará o deslocamento da zona a qual redistribuirá as impurezas. Desta forma, diferentes espécies de soluto serão acumuladas no início ou fim da barra, dependendo se o coeficiente de distribuição (k_0), no material base, é maior ou menor que a unidade.

Este processo de fusão zonal poderá envolver um maior ou menor grau de sofisticação segundo o tipo de material a purificar (temperatura de fusão, reatividade). Em relação a complexidade do processo podemos dividi-los em dois tipos de operações: a fusão zonal horizontal e a do tipo vertical mais conhecida como fusão zonal flutuante. A do tipo horizontal, no qual o material é colocado dentro de um cadinho (de quartzo, grafite ou alumina), fica restrito a materiais

TABELA I.1

Tipos de aquecimento mais utilizado em F.Z. segundo temperatura de fusão do material (2)

T (°C)	Tipo de aquecimento
30 - 660	Resistência elétrica
400 - 1800	Aquec. indutivo (R.F)
1400 - 3400	Feixe eletrônico (F.E)

normalmente de médio e baixo ponto de fusão e baixa reatividade, que suportam, por tanto, o uso de um susceptor (Pb, Al, Sn, Au, etc). A fusão zonal flutuante, usada só quando não é viável a do tipo horizontal, é de grande utilização quando trata-se de metais de alta reatividade e ponto de fusão (caso do tântalo com $PF = 2996^{\circ}C$ e, semicondutores: silício e germânio) que sofrem contaminação quando em contato com um susceptor.

Adaptações do processo tem sido aplicadas também na homogeneização da distribuição de soluto ("zone-leveling") (6-8) e no crescimento de monocristais (9-11).

I.1.c) Aspecto econômico da purificação dos materiais

Temos visto, então, que a elevação de pureza de um material implica num ou vários processos de alta tecnologia, o que resulta num aumento de ordens de grandeza no custo unitário do material.

Na tabela I.2 apresentam-se três materiais típicos correspondentes a um metal de baixo ponto de fusão (estanho), de médio ponto de fusão (alumínio) e alto ponto de fusão e reatividade (tântalo).

É simples através desta tabela visualizar a importância dos processos de purificação de materiais. Um metal como o alumínio, que quando utilizado na tecnologia industrial convencional é adquirido a um preço de Cr\$ 65/kg, se multiplica 200 vezes ou mais quando de sua utilização na eletrônica. Analogamente na medida que o material a refinar é de maior ponto de fusão ou maior reatividade, apresenta também maior complexidade no processo de refino, fato que observa-se no caso do tântalo. As barras policristalina de um teor de pureza de 99,996% tem um preço de quase duas vezes das barras policristalinas de alumínio sendo que este último tem uma pureza ainda maior (99,9995%).

Estes fatos salientam não só a importância geral dos processos de refino mas também, a importância vital dos processos de fusão zonal. Não é de estranhar, então, que estes proces

TABELA I.2

Variação do custo do material segundo grau de pureza e tipo de processo (3)

Material	Tipo	Teor %	Processo	Custo US\$
Estanho	Metalúrgico	99,9	fusão	20/kg
	Espectrográfico	99,9	refino químico e fusão a vácuo	143/kg
	Policristalino	99,9995	fusão por zona	315/kg
	Monocristalino	99,9995	Bridgman ou Czochralsky	413/100mm ($\phi = 1''$)
Alumínio	Metalúrgico	~99,5	eletroobtenção	1,5 kg
	Espectrográfico	99,999	quimicamente re- finado e fusão a vácuo	315/kg
	Policristalino	99,9995	fusão zonal	670/kg
	Monocristalino	99,9995	Bridgman	396/100mm ($\phi = 1''$)
Tântalo	Espectrográfico	99,98	fusão a vácuo	366/kg ($\phi=1/2''$)
	Policristalino	99,996	fusão zonal por feixe de ele- trons	1154/kg
	Monocristalino	99,996	fusão zonal por feixe de ele- trons	303/25mm ($\phi=1/2''$)

... sos tenham sido descobertos quase que juntamente com a aparição dos transistor, fazendo sua produção viável técnica e economicamente.

I.2. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA SOLIDIFICAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA FUSÃO ZONAL

Desde que as condições de solidificação na interface sólido/líquido podem afetar negativamente a possibilidade de atingir o equilíbrio, ou seja, de atingir a total capacidade de redistribuição de soluto, um coeficiente de partição efetivo, k_e (que denominaremos de k), é utilizado para representar a redistribuição característica de cada processo. As propriedades físicas e as condições de solidificação que afetam o coeficiente de distribuição teórico serão discutidos em continuação.

I.2.a) Coeficiente de distribuição no equilíbrio (6,12)

Consideremos uma parte de um diagrama de fases para um sistema binário como idealizado na fig. I.2. A solução contendo concentração de soluto, C_L , é totalmente líquida nas temperaturas acima da curva liquidus. Se a solução é esfriada lentamente até temperatura T , logo abaixo da linha liquidus, inicia-se a solidificação. O primeiro sólido formado terá composição C_S . O coeficiente de distribuição no equilíbrio, k_0 , define-se como a relação entre C_S e C_L ou seja:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad [I.1]$$

Na fig. I.2 (a), k_0 é menor que a unidade. O diagrama da fig. I.2(b) corresponde a um soluto de ponto de fusão superior ao solvente e para o qual, k_0 , é maior que a unidade. No sistema da fig. I.2(a), sob condições de equilíbrio, a concentração de soluto no sólido é sempre k_0 vezes a do líquido.

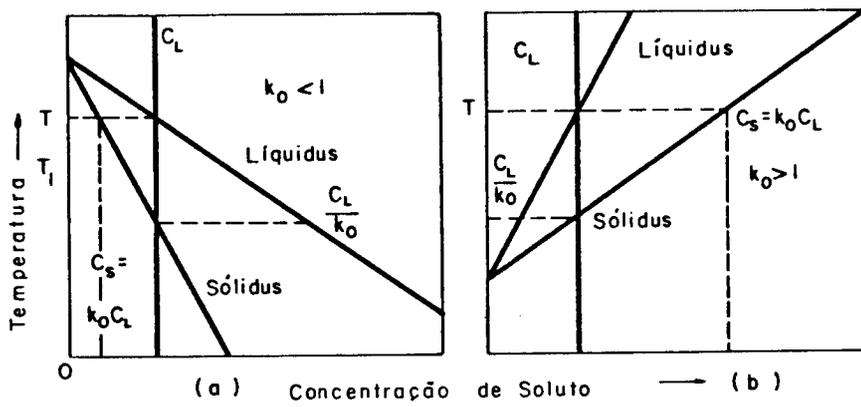


Fig. I.2 - Diagrama de fase parcial no qual o ponto de fusão do soluto é:
 (a) mais baixo que o solvente.
 (b) maior que T do solvente.

quido. Desde que a ação de solidificação rejeita soluto no seio do líquido ($k_0 < 1$), desde o núcleo sólido em formação, a concentração no líquido e no sólido aumentam à medida que a interface sólido/líquido avança continuamente. Desta forma a última parte líquida a solidificar atingirá uma composição C_L/k_0 , onde C_L é a concentração inicial.

Um sistema líquido em que a solidificação acontece sem controle da interface perde as vantagens de segregação de soluto. No entanto, se o avanço da interface solidificante pode ser controlado somente numa direção, mediante controles apropriados, uma separação efetiva de soluto pode ser obtida desde que o aumento da concentração de soluto aconteça na mesma direção de avanço da interface. Este tipo de solidificação controlada recebe o nome de solidificação unidirecional.

I.2.b) Segregação de soluto durante a solidificação unidirecional (13)

A característica da redistribuição de soluto durante a solidificação unidirecional dependerá não só do coeficiente de distribuição mas também das condições nas que acontece a solidificação. Consideremos o caso de um metal contendo átomos de soluto na concentração C_0 (para liga de $k_0 < 1$), e cuja porção apropriada do diagrama apresenta-se na fig. I.3. No caso de solidificação de metais a partir do seu fundido, pode-se assumir que o equilíbrio opera na interface sólido/líquido. Isso significa que, embora possa existir um gradiente de composição no sólido e no líquido, de modo que o sistema fique fora do equilíbrio, a composição do líquido e do sólido na interface será sempre aquela dada pelo diagrama de fase na temperatura correspondente (fig. I.4).

Dentre os fatores que intervêm na solidificação temos como mais importantes (14): a taxa de solidificação (velocidade de avanço da interface sólido/líquido) e o grau de miscibilidade no líquido. Dependendo dessas condições, podemos distinguir quatro tipos diferentes de sistemas:

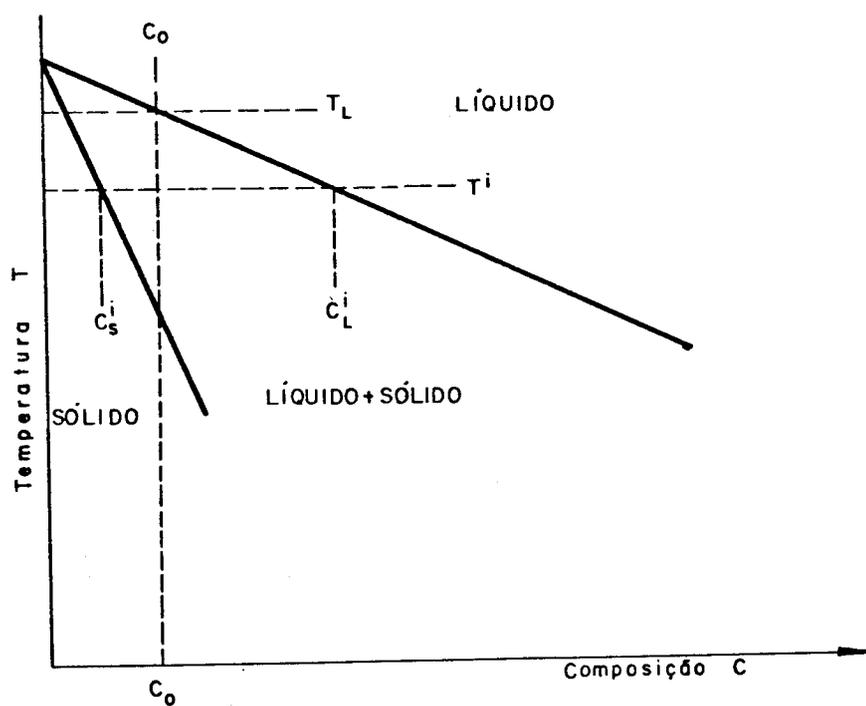


Fig. I.3 - Porção do diagrama de fase de uma liga com $k_0 < 1$.

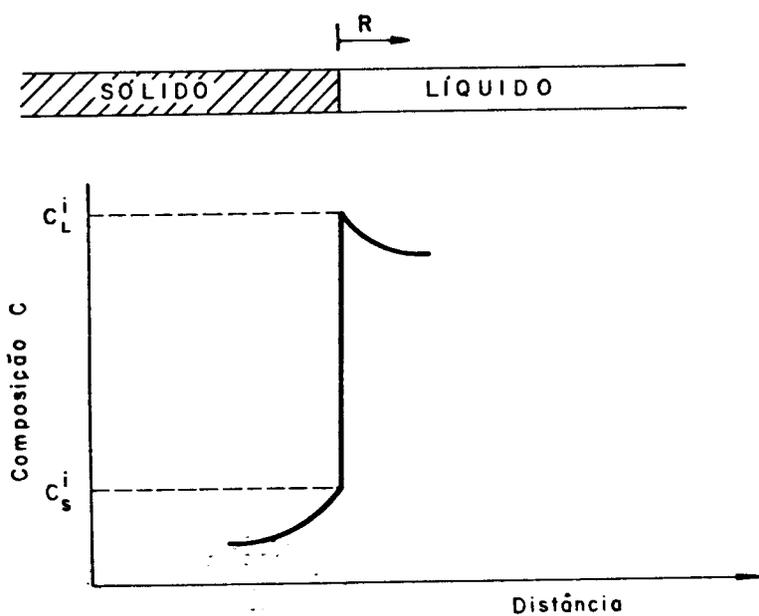


Fig. I.4 - Perfil de composição através da interface durante a solidificação de uma liga metálica.

- (a) sistema no equilíbrio.
- (b) sem difusão no sólido, sem convecção no líquido.
- (c) sem difusão no sólido, total convecção no líquido.
- (d) sem difusão no sólido, limitada convecção no líquido.

Dos casos assinalados, só são de interesse prático os três últimos, correspondentes às condições de não equilíbrio nos quais considera-se que a velocidade de solidificação é muito maior que a velocidade de difusão dos átomos no estado sólido, sendo portanto desprezível a redistribuição de soluto por este mecanismo.

(i) Sistema no equilíbrio (12,15)

Neste caso supõe-se uma solidificação bem lenta de modo a ter uma total difusão de soluto, tanto no estado sólido quanto no líquido.

Se supomos uma liga de composição C_0 solidificando normalmente (interface plana em toda a extensão), o primeiro sólido a ser formado terá uma composição $C_S^1 = k_0 C_0$, menor que a composição inicial do líquido (C_0). O soluto rejeitado passará então a enriquecer o líquido cuja composição será $C_L^1 > C_0$ (ver fig. I.5).

O próximo sólido a se formar a partir do líquido, com composição C_L^1 , terá composição maior que C_S^1 , mas, como a velocidade de solidificação é muito lenta, há uma redistribuição de soluto no sólido por difusão.

Assim, o primeiro sólido formado vai-se enriquecer, ficando com uma composição C_S^2 , e assim sucessivamente levando no final da solidificação a obtenção de uma barra de composição C_0 constante.

Devido à total difusão de soluto tanto no líquido quanto no sólido, a concentração de soluto numa determinada temperatura é constante em todo o sólido formado (C_S) bem como no líquido (C_L).

Então, a $T = T_i$, teremos:

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0 \quad [I.2]$$

f_L, f_S = fração de líquido e sólido

($f_L + f_S = 1$, regra de Lever)

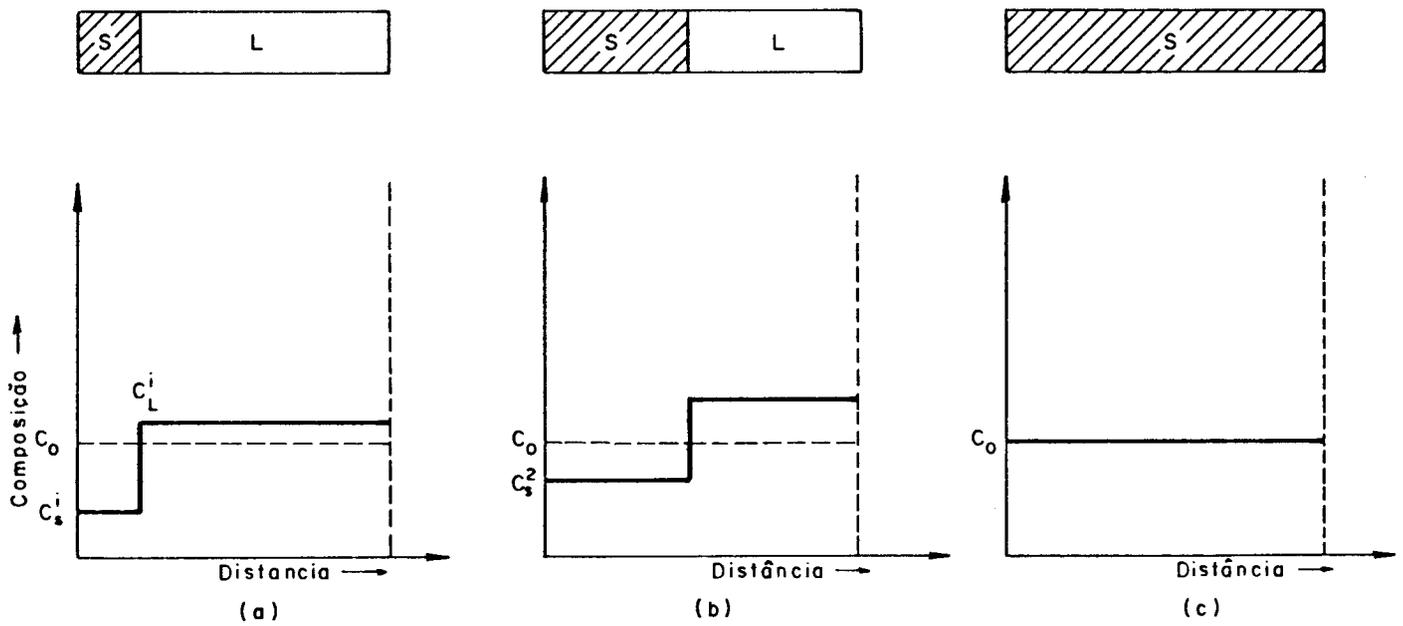


Fig. I.5 - Redistribuição de soluto para solidificação em condições de equilíbrio para liga de composição C_0 .

(ii) Sem difusão no sólido, sem convecção no líquido

Neste caso a mistura no líquido é só por difusão. Consideremos, para este estudo, uma liga de composição inicial C_0 , solidificando unidirecionalmente e caracterizada por um $k_0 < 1$.

O primeiro sólido formado terá composição $C_0 k_0$. Como $C_0 k_0 < C_0$, parte de soluto será rejeitado na interface. Este enriquecerá localmente o líquido, e o excesso de soluto começará a difundir no seio do líquido. A concentração local será então $(C_0 + \delta C_0)$, quando se forma o sólido seguinte, este sólido terá composição $(C_0 + \delta C_0) k_0$, sendo δC_0 pequeno, $(C_0 + \delta C_0) k_0 < C_0$, e, então, mais soluto será rejeitado ao seio do líquido. Na medida que o processo continua, uma camada de soluto vai-se formando perto da interface. Este soluto continua a difundir, baixando o gradiente de concentração ao seio do líquido. Atinge-se um estado estacionário quando a concentração do líquido, imediatamente ao lado da interface, atinge a composição C_0/k_0 . Para melhor análise, consideremos o soluto acumulado movimentando-se através do líquido com uma velocidade R correspondente à velocidade de avanço da interface. Consideremos um sistema de coordenadas para o qual a interface é a origem e "x" a distância à interface (fig. I.6), e um pequeno elemento δx a uma distância x dela.

Da 1ª Lei de Fick, tem-se que:

$$V = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

onde V é a velocidade mássica com que o soluto difunde no líquido; D é a difusividade característica do soluto no meio líquido e $\frac{\partial C_L}{\partial x}$ é o gradiente de concentração do líquido gerado pelo acúmulo de soluto na interface respeito da concentração normal C_0 de soluto no seio líquido. Desde que:

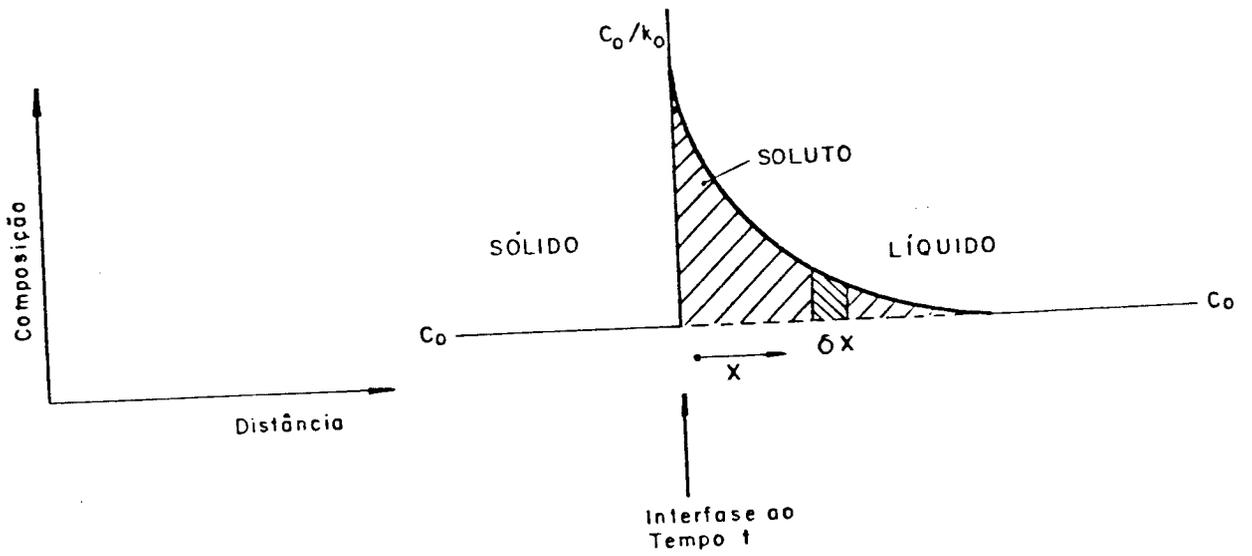


Fig. I.6 - Solute acumulado movimentando-se através do líquido e velocidade R , para redistribuição do soluto só por difusão.

$$\text{fluxo de entrada} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=x_0} \quad [I.3]$$

$$\text{fluxo de saída} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=x_0+\delta x} \quad [I.4]$$

Se δt é o tempo para o perfil movimentar-se através δx , então a mudança na composição do elemento é igual a δc (diferença em composição do perfil a x_0 e $[x_0 + \delta x]$), assim:

$$\text{mudança na composição do elemento} = \delta C = -D \frac{d^2 C}{dx^2} \delta t \quad [I.5]$$

$$e : \quad \delta x = R \delta t \quad [I.6]$$

$$\text{então: } \frac{R \delta C}{\delta x} = -D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad [I.7]$$

$$\text{no limite: } D \frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{R d C_L}{dx} = 0 \quad [I.8]$$

\downarrow \downarrow
 difusão transporte

que é a equação diferencial que descreve a forma de acumulação de soluto.

A solução geral desta equação é:

$$C = A + B \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \quad \text{onde A e B são constantes} \quad [I.9]$$

das condições de contorno:

$$x = 0 \rightarrow C = C_0/k_0 \quad [I.10]$$

$$x = \infty \rightarrow C = C_0 \quad [I.11]$$

$$\text{temos: } \frac{C_0}{k_0} = A + B \quad \text{e} \quad \therefore \quad A = C_0 \quad [I.12]$$

$$B = C_0 \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right)$$

uma solução particular (16) é, então:

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp \left(- \frac{Rx}{D_L} \right) \right] \quad [I.13]$$

Para uma região com $k_0 > 1$ a mesma equação é usada, mas o líquido adjacente à interface é falto em soluto (fig. I.7 (a) e (b)).

Da equação (I.13) podemos concluir que a forma de distribuição de soluto depende das variáveis R , D e k_0 . Na fig. I.8 apresenta-se esquematicamente a influência na mudança de concentração segundo os três parâmetros.

É importante salientar também que o processo, uma vez que atinge o estado estacionário, só muda no fim da barra onde a curva terá forma similar àquela do início da solidificação antes de atingir o estado estacionário (fig. I.9).

(iii) Sem difusão no sólido, total convecção no líquido

Quando se tem completa convecção no líquido para $k_0 < 1$, todo o soluto rejeitado na interface é completamente misturado através do líquido (distribuição uniforme).

Assim, no primeiro estágio, onde o seio do líquido é grande, a mudança da concentração com a posição da interface é pequena.

Na medida que a solidificação progride, a mudança da composição no líquido é mais notória. Para efeito de análise, consideremos uma barra de composição média C_0 , sendo k_0 seu coeficiente de distribuição. A redis

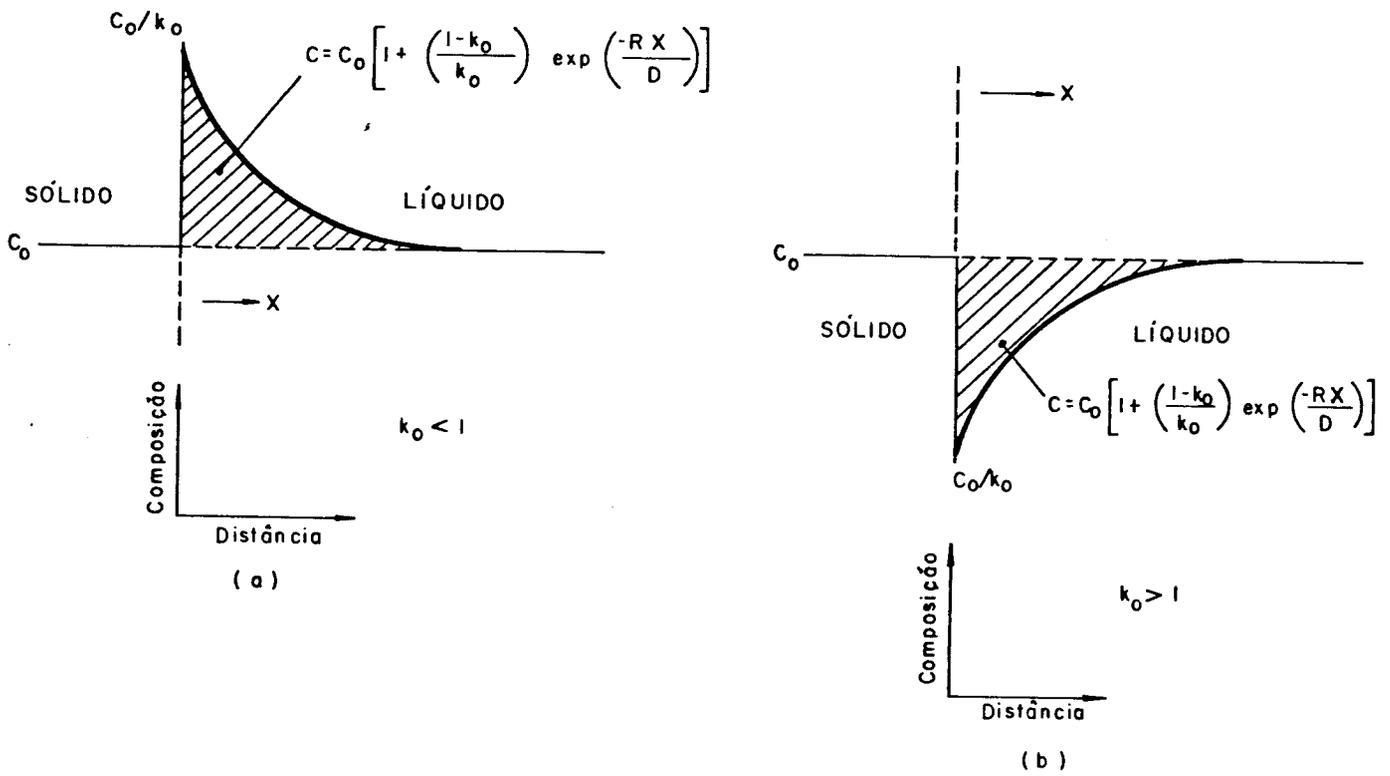
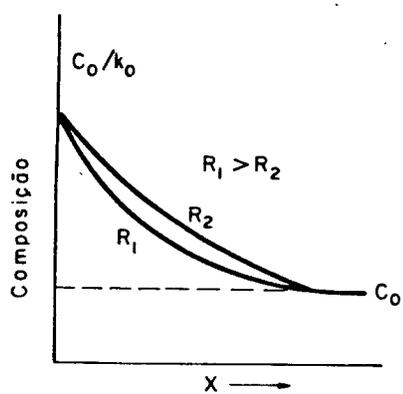
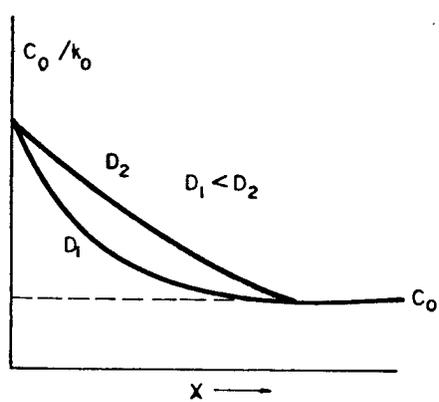


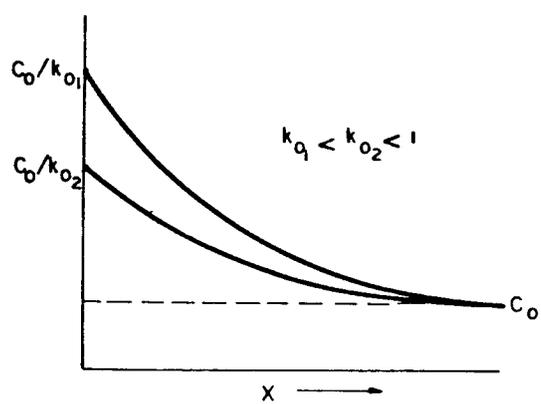
Fig. I.7 - Perfil de soluto adiante da interface durante a solidificação de um estado estacionário, com redistribuição de soluto só por difusão.
 (a) $k_0 < 1$; (b) $k_0 > 1$.



(a)



(b)



(c)

Fig. I.8 - Mudanças na concentração de soluto adiante da interface, por mudanças nos parâmetros. (a) taxa de crescimento, R ; (b) difusividade D ; (c) coeficiente de distribuição k_0 .

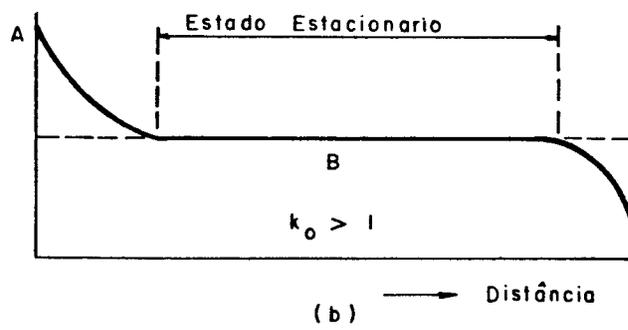
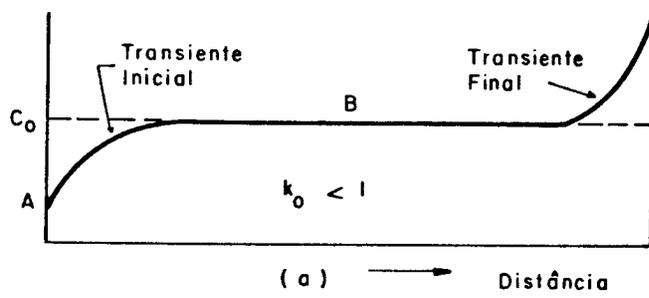


Fig. I.9 - Perfil distância/concentração para uma barra solidificada sob condições onde o transporte de soluto no líquido e só por difusão.
 (a) $k_0 < 1$; (b) $k_0 > 1$.

tribuição é facilmente quantificada, considerando-se um pequeno incremento na fração solidificada, df_S , (fig. I.10).

Fazendo-se o balanço de massa para a região solidificada do lingote, temos que a quantidade de soluto = incremento de soluto no líquido.

$$(C_L - C_S)df_S = dC_L (1 - f_S) \quad [I.14]$$

onde: $C_L = C_O$ no início da solidificação ($f_S = 0$)

$$C_S = k_O C_L \quad [I.15]$$

substituindo e integrando nos limites apropriados:

$$\int_0^{f_S} \frac{df_S}{(1-f_S)} = \int_{C_O}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L (1-k_O)} \quad [I.16]$$

a qual reduz-se a:

$$C_S = k_O C_O f_L^{(k_O-1)} \quad [I.17]$$

$$\text{ou } C_L = C_O f_L^{(k_O-1)} \quad [I.18]$$

chamadas equação de Scheil.

De acordo à equação vemos então que a concentração no líquido aumenta à medida que f_L diminui (fig. I.11). Desta forma, pode acontecer que no final da composição possa-se atingir uma fase eutética ou peritética (fig. I.12). Neste caso a equação de Scheil refere-se ao perfil em fase α e pode ser usado para achar a fração de eutético (substituindo $C_L = C_E$).

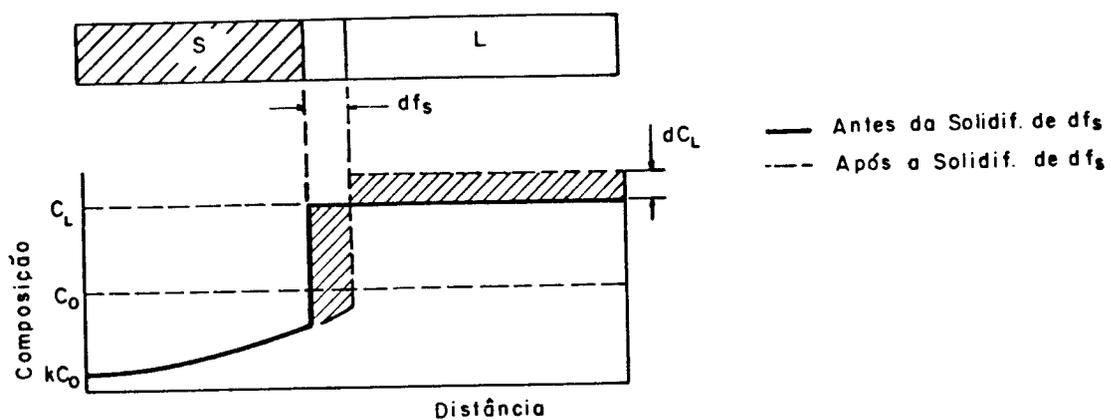


Fig. I.10 - Região solidificada de um lingote de seção uniforme, sem difusão no sólido e total convecção no líquido.

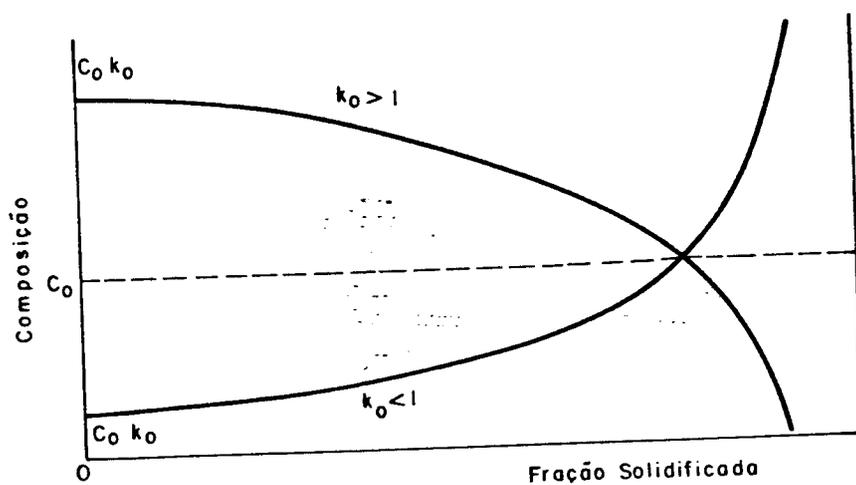


Fig. I.11 - Perfil distância/concentração para uma barra solidificada sob condições de total miscibilidade no líquido.

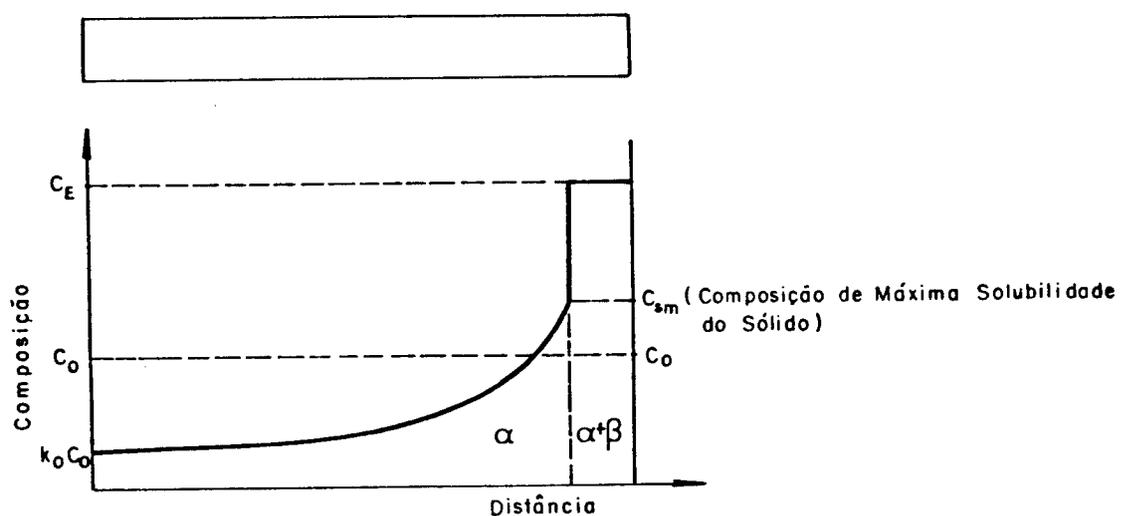


Fig. I.12 - Distribuição de soluto no sólido após solidificação sem difusão no sólido e total convecção no líquido, apresentando soluto rejeitado e acumulado no líquido, até atingir a composição de um eutético.

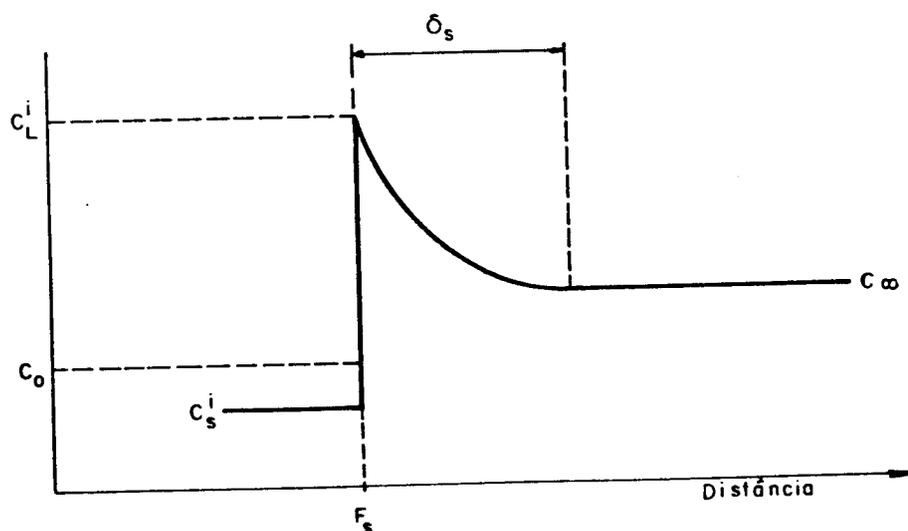


Fig. I.13 - Perfil de soluto para solidificação com convecção operando fora da camada limite.

(iv) Sem difusão no sólido, limitada convecção no líquido

Este tratamento assume que a convecção é dominante no seio do líquido, mas não influencia dentro da camada de soluto^(*), δ_s , adjacente à interface onde a distribuição de soluto é só por difusão. Portanto, fora da camada a composição mantém-se uniforme por convecção a C_∞ . Na fig. I.13 mostra-se o perfil de soluto correspondente.

Ignorando-se o transiente inicial, a distribuição de soluto ficaria dada pela equação de Scheil, substituindo k_0 por k :

$$C_S = C_0 k (1 - f_S)^{k-1} \quad [I.19]$$

onde k é o coeficiente de distribuição efetivo, definido como a composição do sólido formado, dividido pela composição no seio do líquido ($= C_S^i / C_\infty$).

O perfil de soluto dentro da camada limite ficaria determinado pela equação de difusão sob estas condições:

$$C_L = C_L^i (1 - k_0) \left[\exp\left(-\frac{R x'}{D_L}\right) - \exp\left(-\frac{R \delta_s}{D_L}\right) \right] + C_\infty \quad [I.20]$$

para $0 < x' < \delta_s$

onde x' mede a distância dentro da camada limite. Substituindo as condições limites e rearranjando para $k = C_S^i / C_\infty$, obtemos:

$$k = k_0 \left[k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{R}{D_L} \delta_s\right) \right]^{-1} \quad [I.21]$$

a qual é conhecida como a equação de Burtom, Prim e Slichter⁽¹⁷⁾. Alguns autores tem efetuado uma série de estudos referentes à espessura da camada limite e

(*) a camada de soluto define-se como a região de gradiente de concentração diferente de zero.

sua influência na redistribuição de soluto (18,19) que confirmam sua grande influência no valor de k . Se analisarmos a equação [I.21] para os casos de não-equilíbrio apresentados, temos que:

- . se a convecção está ausente: $k = 1$. Este é o caso onde $R\delta/D_L \rightarrow \infty$ ou seja procuramos aumentar ao máximo a espessura da camada de difusão, o que acontecerá quando a agitação na massa líquida for nula e o transporte de soluto será só por difusão (caso (b)).
 - . se temos miscibilidade total: $k = k_0$ (caso (c)), para que isto aconteça $\exp(-R\delta/D_L) \rightarrow 1$, o qual pode ser obtido por:
 - baixa velocidade de solidificação (R) em relação à velocidade de difusão no líquido e/ou:
 - pequena espessura da camada de difusão. Isto pode ser feito com alta agitação na massa líquida deixando mínima a camada onde só ocorre transporte de massa por difusão.
 - . O caso mais normal na prática é para $k_0 < k < 1$ (caso (d)). Uma boa aproximação para efeito de cálculo é o uso da equação [I.18] quando k é próximo de k_0 . Para k próximo de 1 usa-se [I.13].
- Na fig. I.14 apresenta-se a distribuição de soluto no líquido variando a convecção na qual omitem-se as transientes iniciais nos casos de: convecção forte, média ou nula.

I.2.c) Estabilidade da interface sólido/líquido

Os estudos de solidificação fracionada têm tido como principal consideração a presença de uma interface de crescimento plana. Se houver degeneração desta interface de solidificação, com formação de uma estrutura celular ou dendrítica, as impurezas acumulam-se nas regiões intercelulares ou interdendríticas, não sendo arrastadas até o final do lingote

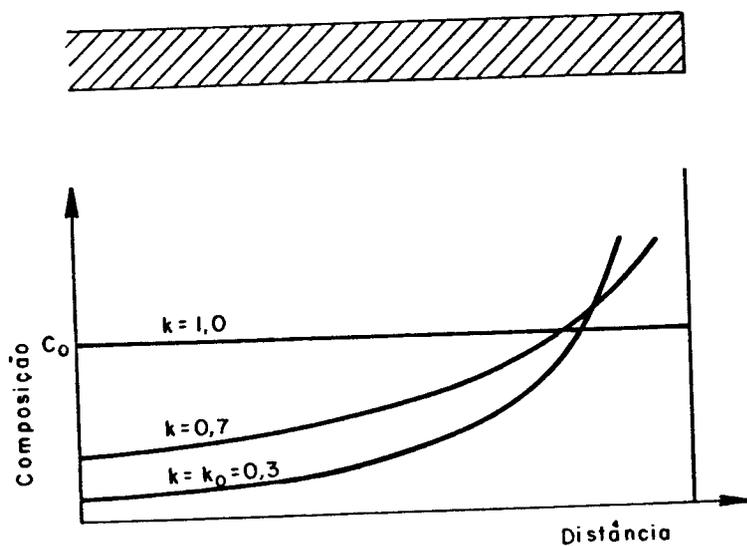


Fig. I.14 - Distribuição de soluto após solidificação, variando o grau de convecção.

- (a) convecção forte $k = k_0 = 0,3$
- (b) convecção média $k = 0,7$
- (c) sem convecção $k = 1,0$

e não produzindo uma purificação neste. Este fato torna indispensável um estudo à respeito da estabilidade de dita interface.

Normalmente, uma camada enriquecida em soluto pode formar-se em frente da interface, podendo afetar profundamente a morfologia da frente de crescimento (20). Suponhamos uma liga de coeficiente de distribuição $k_0 < 1$, solidificando segundo a fig. I.15. O soluto rejeitado durante a solidificação (a) irá enriquecer o líquido próximo à interface (b), provocando uma diferença na concentração de soluto, o que acarretará um aumento da temperatura liquidus e originando um gradiente de temperatura, G , (c).

Examinemos o caso onde uma pequena perturbação acontece e um sólido cresce dentro do líquido. Se os pontos do líquido estão acima da temperatura liquidus, G_1 , (líquido superaquecido), a protuberância não terá condições de subsistir e refundirá, determinando então a estabilidade da interface plana.

Quando temos um líquido superesfriado, G_2 , ou seja, os pontos do líquido estão abaixo da temperatura liquidus (c), qualquer protuberância formada dentro da interface terá condições de crescer, degenerando em celular e/ou dendrítica (21-23) (fig. I.16).

Podemos então concluir que o limite de estabilidade da frente plana será atingido quando a inclinação da curva do equilíbrio liquidus é igual à inclinação do gradiente de temperatura (fig. I.14(c)) ou seja:

$$G_L > \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0} \quad [I.22]$$

não existe superesfriamento constitucional.

Entretanto, a taxa de mudança da temperatura efetiva liquidus na interface é dependente do gradiente de concentração o qual é função das condições de convecção. Para o caso geral de convecção com a camada limite, ($\delta_s \neq 0$) temos, da diferenciação da equação [I.20].

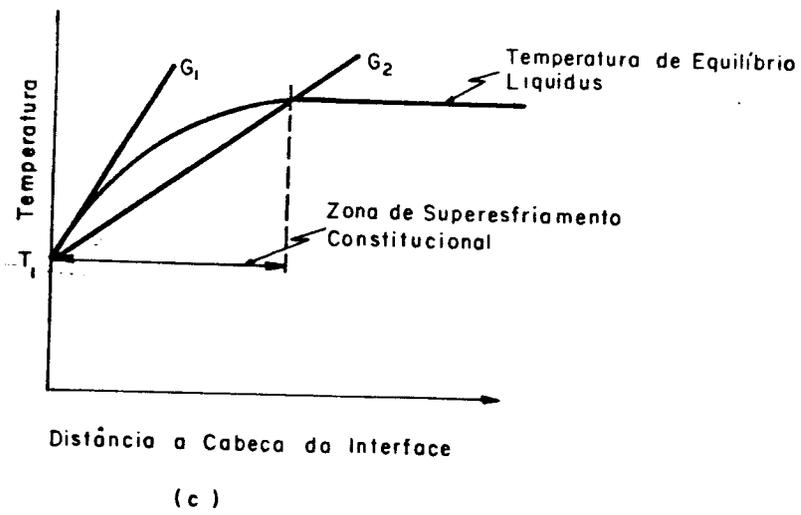
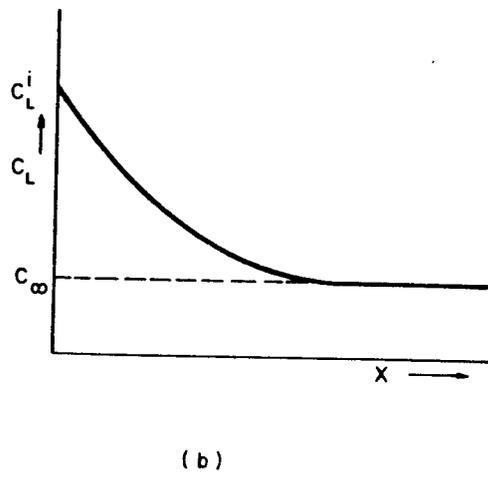
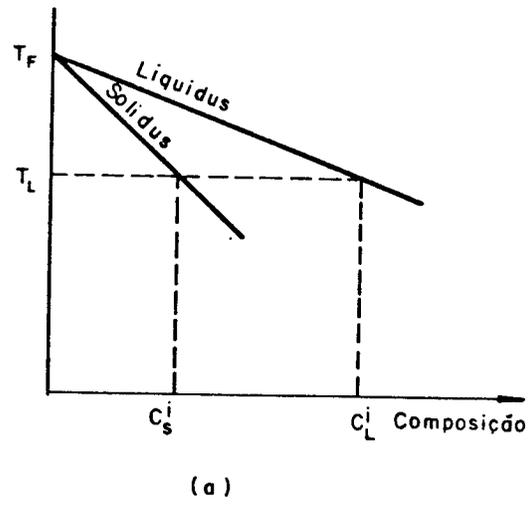


Fig. I.15 - Superesfriamento constitucional adiante da interface, mostrando dois gradientes de temperatura diferentes.

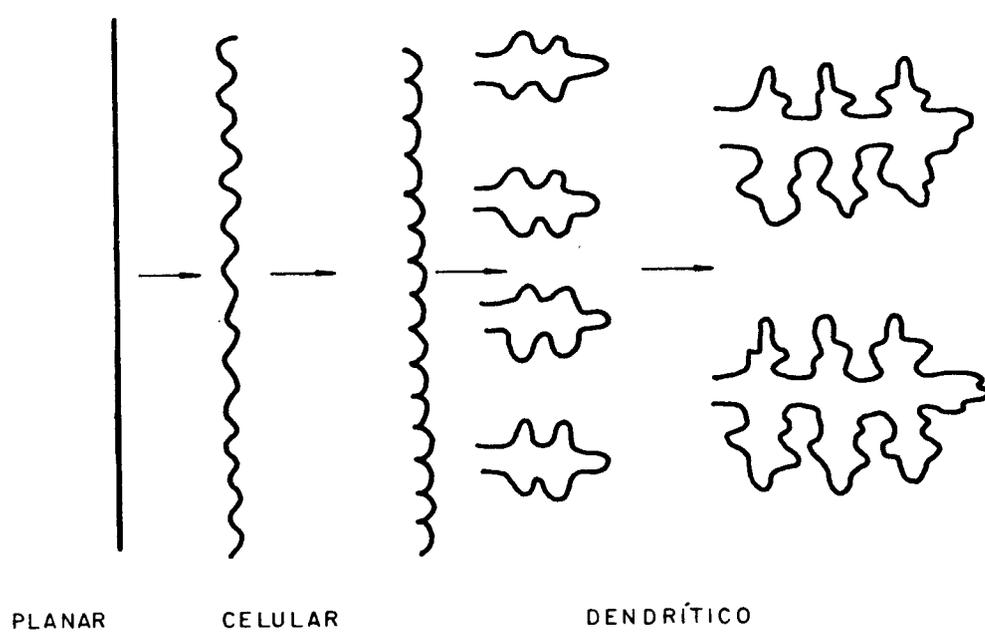


Fig. I.16 - Deformação da interface plana sob condições de superesfriamento constitucional. A morfologia de crescimento degenera primeiro a celular até estrutura totalmente dendrítica.

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)_{x=0} = C_L^i (1 - k_o) \left(\frac{R}{D_L} \right) \quad [I.22]$$

Admitindo-se m_L (inclinação da linha liquidus) constante, e sendo T_f a temperatura de fusão do metal base:

$$T_L = T_F - m_L C_L \quad e \quad C_S = k_o C_L \quad [I.23]$$

então:

$$\frac{G_L}{R} > - \frac{m_L C_S^i (1 - k_o)}{k_o D_L} \quad [I.24]$$

que nos determina o critério de estabilidade da interface para soluções diluídas (16).

Inicialmente $C_S^i = k C_o$, onde k depende do grau de convecção. Desta forma, removendo o sinal negativo e assumindo m_L positivo, o critério de estabilidade fica dado por:

$$\frac{G_L}{R} > \frac{m_L C_o (1 - k_o)}{D_L} \left(\frac{k}{k_o} \right) \quad [I.25]$$

Sendo que o fator $\frac{k}{k_o}$ varia desde $\left(\frac{1}{k_o} \right)$, quando tem-se ausência de convecção, até 1 para total convecção no fundido.

Da equação [I.25] podemos observar que para k_o e D_L constantes, um aumento na estabilidade da interface plana de solidificação se consegue:

- . aumentando o gradiente de temperatura (G_L)
- . diminuindo a concentração de soluto (C_o)
- . diminuindo a velocidade de solidificação (R).

I.2.d) Teoria da fusão zonal (6,12,13)

O processo de fusão zonal, altamente utilizado na obtenção de materiais de alta pureza, baseia-se em passar uma zona fundida de comprimento fixo e interface plana, ao longo de uma barra do material. Desta forma, produz-se transporte de soluto redistribuindo-se as impurezas de modo tal que parte da barra fica purificada em soluto e parte enriquecida.

(i) Distribuição de soluto após a 1ª passada

Consideremos uma barra de metal, ou semiconductor, de área constante, contendo inicialmente uma composição homogênea de soluto, C_0 (quando várias impurezas estão presentes assume-se que atuam independente uma de outra) e coeficiente de distribuição efetivo menor que 1. De um movimento relativo entre a fonte de aquecimento e a barra resulta o movimento da zona líquida. Desta forma, o primeiro sólido a se formar terá composição kC_0 . Ao igual que para solidificação normal a rejeição de soluto através da interface provocará um enriquecimento de soluto no líquido. Este enriquecimento será rapidamente incrementado na medida que o processo se efetua devido ao pequeno volume de líquido envolvido.

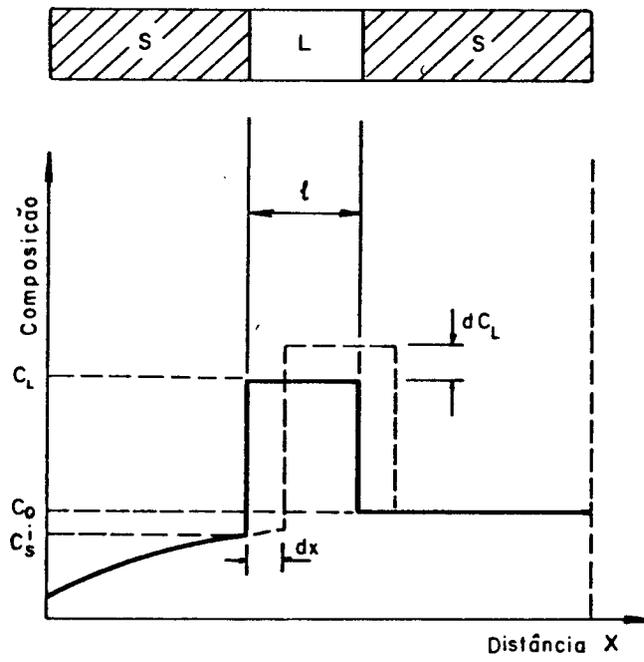
Na fig. I.17 apresenta-se o perfil de distribuição de soluto durante a primeira passada. Um balanço de massa para o elemento dx solidificado dá:

$$(C_0 - C_S^i) dx = \ell dC_L \quad [I.26]$$

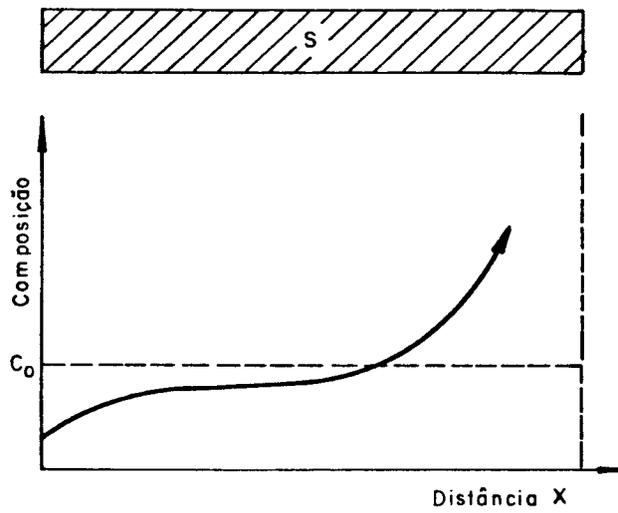
onde ℓ é o comprimento da zona fundida.

Mas como $C_S^i = k C_L$, substituindo e integrando:

$$\int_0^x \frac{dx}{\ell} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_0 - kC_L} \quad [I.27]$$



(a)



(b)

Fig. I.17 - Distribuição de soluto na primeira passada de zona.

(a) durante a passagem

(b) após a passagem.

$$C_L = \frac{C_o}{k} [1 - (1 - k) \exp(-k x/\ell)] \quad [I.28]$$

como $C_S(x) = kC_L(x)$ podemos escrever:

$$C_S(x) = C_o [1 - (1 - k) \exp(-kx/\ell)] \quad [I.29]$$

sendo que o valor de k será função das condições de convecção, e pode ser determinado da equação de Burton, Prim e Slichter [I.20].

Usando valores adimensionais para as equações [I.28] e [I.29], teremos:

$$x = \frac{x}{L} \quad e \quad z = \frac{\ell}{L} ,$$

onde: L = comprimento do lingote.

$$C_S(x) = C_o \left[1 - (1-k) e^{-\frac{kX}{Z}} \right] \quad [I.30]$$

$$C_L(x) = \frac{C_o}{k} \left[1 - (1-k) e^{-\frac{kX}{Z}} \right] \quad [I.31]$$

Na fig. I.18 apresenta-se a distribuição de soluto após uma passada de zona para diferentes valores de coeficientes de distribuição efetivo, onde a fração final do lingote é desprezada desde que as equações [I.30] e [I.31] são válidas até a interface atingir o fim da barra, ou seja, para $0 < X < 1 - Z$. A solidificação no fim da barra é simplesmente um processo de solidificação unidirecional e o equacionamento é feito utilizando-se a equação de Scheil [I.18]:

$$C_S = k C_o (1 - f_S) \quad [I.32]$$

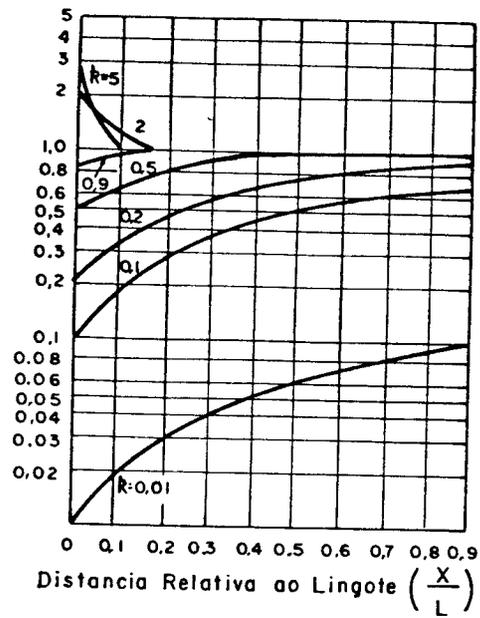


Fig. I.18 - Distribuição de soluto após uma passada de zona, para diferentes valores do coeficiente de distribuição.

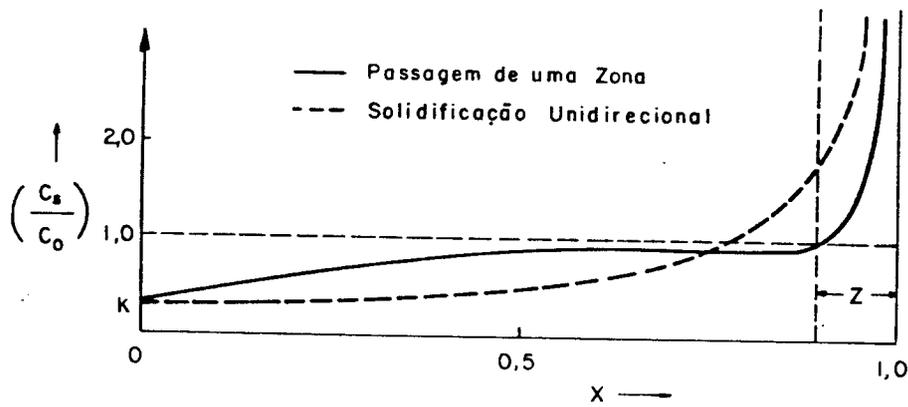


Fig. I.19 - Distribuição de soluto após solidificação unidirecional e após a passagem de uma zona.

substituindo f_s por X :

$$C_S = k C_O (1 - X)^{k-1}, \quad (1 - Z) < X < 1 \quad [I.33]$$

sendo que C_O correspondente à composição inicial do líquido na última zona, a qual pode ser determinada da equação [I.31]. Dessa forma:

$$C_S = C_O \left[1 - (1-k) e^{\frac{-k(1-Z)}{Z}} \right] [1 - X]^{k-1} \quad [I.34]$$

$$1 - Z < X < 1$$

O perfil de soluto, após a passagem de uma zona, mostra-se na fig. I.19 junto com o perfil obtido por solidificação unidirecional. Pode-se observar que a fusão zonal transporta menos soluto que a solidificação unidirecional, mas, ela tem a vantagem de poder repetir-se numerosas vezes. De fato, na solidificação unidirecional, isto é possível se a porção impura é descartada após cada solidificação.

(ii) Redistribuição de soluto com multipassadas

A principal importância da fusão zonal é o fato de poder efetuar várias passadas. O perfil de distribuição de soluto após N passadas de zona fundida é de considerável interesse, mas de difícil equacionamento, dado que a composição do sólido que se forma depende da redistribuição anterior. Para os cálculos será utilizado um método iterativo, sendo que a precisão do método é função do incremento dX utilizado.

O modelo utilizado para a redistribuição da n ésima passada mostra-se na fig. I.20. A composição do sólido formado será função de duas variáveis: a posição da zona no lingote (X) e o comprimento da zona (Z). Para efeitos de cálculo, vamos considerar quatro regiões:

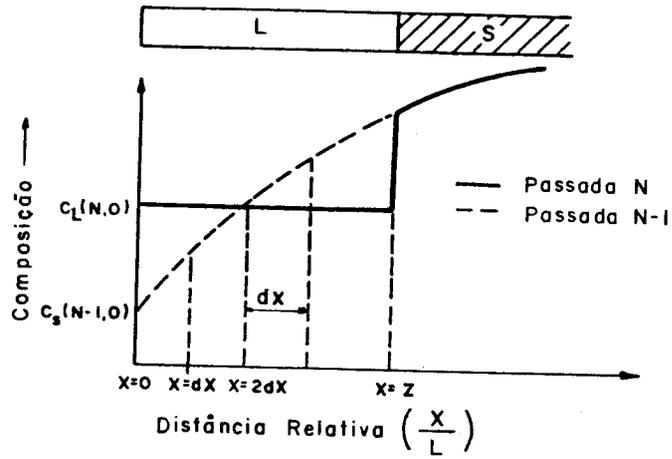


Fig. I.20 - Redistribuição de soluto por F.Z. no início do lingote ($X = 0$).

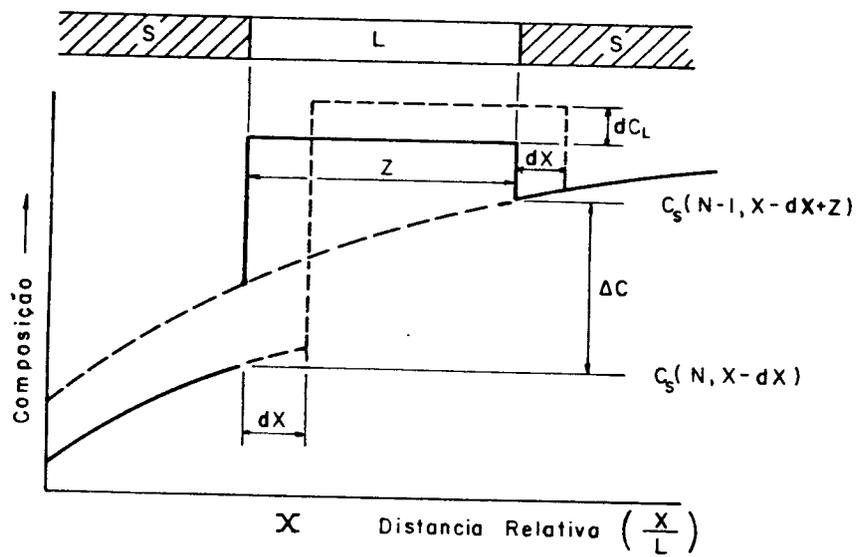


Fig. I.21 - Redistribuição de soluto durante um pequeno movimento da zona na etapa $0 < X \leq (1 - Z)$.

- (1) $x = 0$
- (2) $0 < x < 1 - z$
- (3) $1 - z < x < 1$
- (4) $x = 1$

Para $x = 0$, o sólido formado terá a composição de k vezes a composição da zona líquida inicial. A nova concentração do líquido será dada pelo valor médio da concentração de soluto nessa região, como ilustra-se na fig. I.20. Assim, para o primeiro sólido formado a composição será:

$$C_S(N,0) = k \left(\frac{dx}{z+dx} \right) \sum_{x=0}^{x=z} C_S(N-1, x) \quad [I.35]$$

Na segunda etapa do processo, o balanço de soluto pode ser efetuado como no caso de uma passada, mas, a diferença entre o soluto que entra e o que deixa a zona depende agora do perfil da passada anterior (fig. I.21).

Fazendo o balanço de massa temos:

$$\begin{array}{l} \text{aumento de soluto } dC_L \\ \text{em toda a zona líquida } z \end{array} = \begin{array}{l} \text{diferença entre a con} \\ \text{centração do in} \\ \text{cremento } dx \text{ fundido} \\ \text{e o } dx \text{ solidificado} \end{array}$$

ou seja

$$dC_L \cdot z = dx \cdot \Delta C \quad [I.36]$$

$$\text{mas: } dC_S = k dC_L \quad [I.37]$$

$$\text{e: } \Delta C_S = C_S(N-1, x - dx + z) - C_S(N, x - dx) \quad [I.38]$$

portanto:

$$dc = \frac{kdx}{z} [C_L(N-1, x-dx+z) - C_L(N, x-dx)] \quad [I.39]$$

e

$$C_S(N, x) = C_S(N, x-dx) + dC_S \quad [I.40]$$

$$C_S(N, x) = C_S(N, x-dx) + k \frac{dx}{z} [C_L(N-1, x-dx+z) - C_L(N, x-dx)] \quad [I.41]$$

para $0 < x \leq (1 - z)$

Na terceira etapa, a distribuição de soluto segue as equações da solidificação unidirecional. Na fig.I.22 mostra-se o perfil nessa região. Do balanço de massa resulta:

$$dx \cdot \Delta C = (1 - x) dC_L \quad [I.42]$$

$$\text{mas: } dC_S = k dC_L \quad [I.43]$$

$$e \quad \Delta C = C_L(N, x-dx) - C_S(N, x-dx) \quad [I.44]$$

$$e \quad C_L(N, x-dx) = \frac{C_S(N, x-dx)}{k} \quad [I.45]$$

$$\text{então: } \Delta C = C_S(N, x-dx) \left(\frac{1}{k} - 1 \right) \quad [I.46]$$

de [I.42] temos:

$$(1-x) \frac{dC_S}{k} = dx C_S(N, x-dx) \left(\frac{1-k}{k} \right) \quad [I.47]$$

$$dC_S = \left(\frac{1-k}{1-x} \right) dx C_S(N, x-dx) \quad [I.48]$$

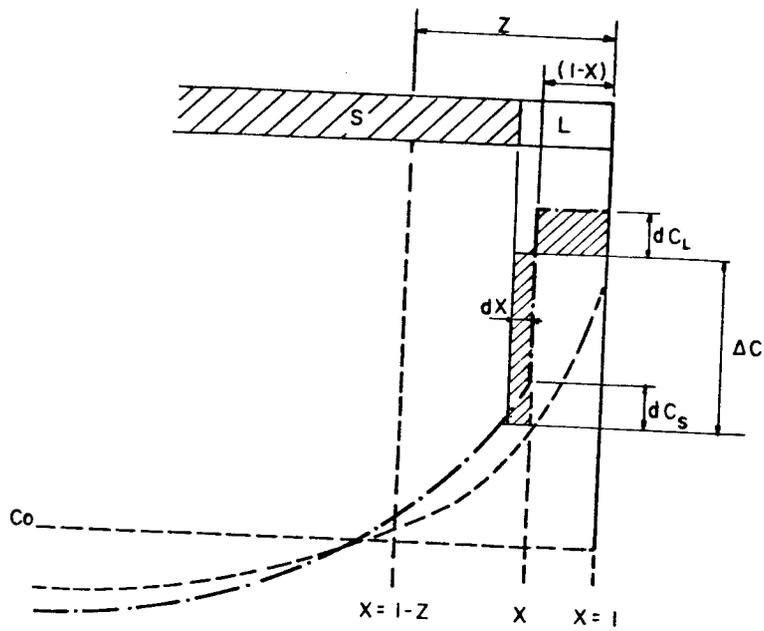


Fig. I.22 - Distribuição de soluto durante um pequeno movimento da zona na etapa 1 - $Z < X < 1$.

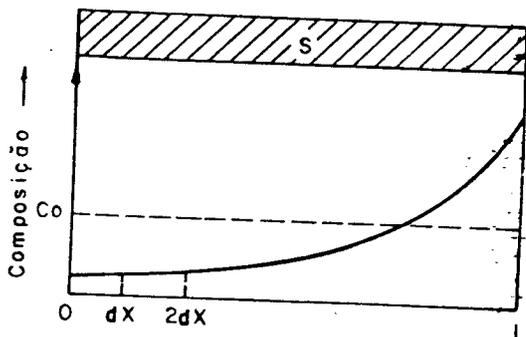


Fig. I.23 - Distribuição de soluto após a fusão zonal.

dado que:

$$C_S(N, X) = C_S(N, X-dX) + dC_S \quad [I.49]$$

$$C_S(N, X) = C_S(N, X-dX) \left[1 + \left(\frac{1-k}{1-X} \right) dX \right] \quad [I.50]$$

válida para $(1-Z) < X < 1$

Na última etapa, para $X = 1$, utiliza-se o princípio de conservação de massa, ou seja, a composição média do lingote deve ser igual a C_0 (fig. I.23):

$$C(N, 1) = C_0 + \sum_{X=0}^{X=1-dX} (C_0 - C(N, X)) \quad [I.51]$$

fazendo $C_0 = 1.0$ podemos expressar a composição como:

$$C(N, 1) = 1 + \sum_{X=0}^{X=1-dX} (1 - C(N, X)) \quad [I.52]$$

Das equações [I.41] a [I.52] pode-se, através de um programa de computação, obter o perfil de soluto após N passadas, variando-se os parâmetros Z e k e escolhendo dX suficientemente pequeno (24).

Uma análise da influência dos parâmetros pode ser feita através das curvas obtidas dos resultados computacionais. A fig. I.24 mostra a influência na distribuição de soluto com o incremento do número de passadas para uma longitude relativa da zona de 0.1 e um coeficiente de partição efetivo de 0.5.

Vemos então que para k e Z constantes, a purificação aumenta com o número de passadas, até atingir um limite denominado de última distribuição ou distribuição final do soluto (Fig. I.25).

Quando acontece a última distribuição, o perfil da passada $(N-1)$ será igual ao da enésima passada, como mostra a fig. I.25. Do princípio de conservação de soluto, fazendo balanço de massa da zona líquida temos:

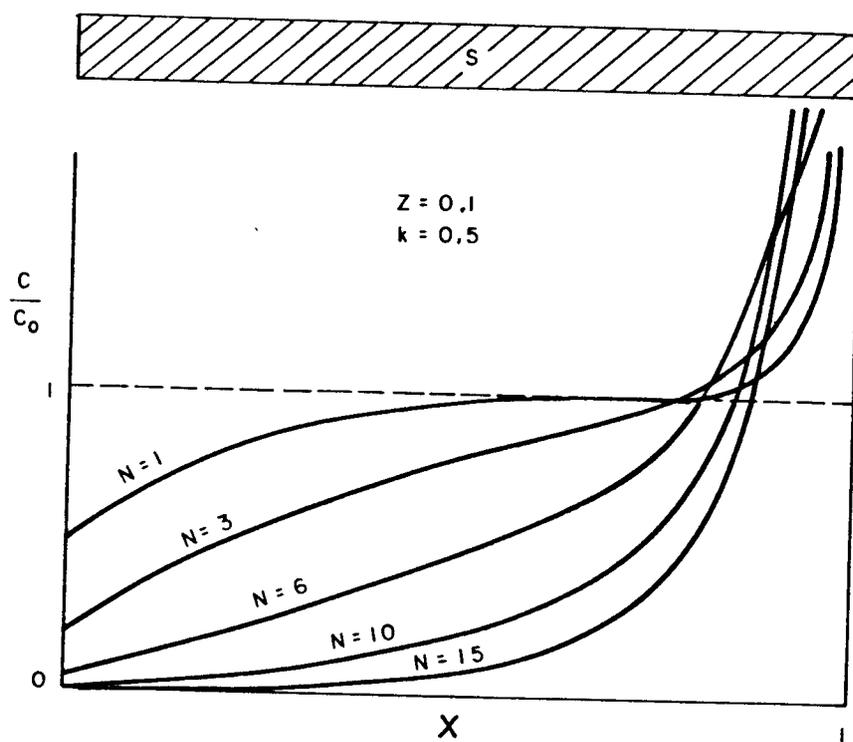


Fig. I.24 - Perfil de soluto após N passadas.

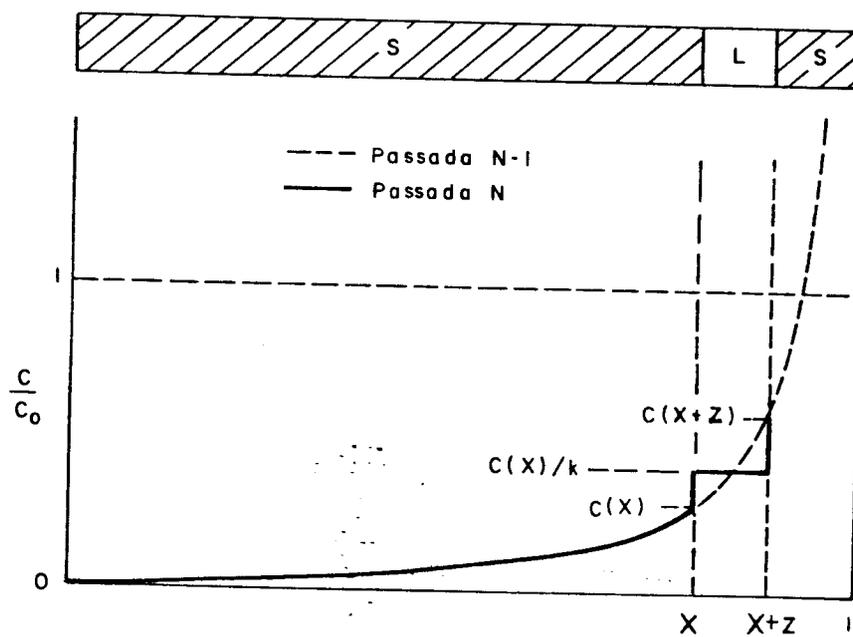


Fig. I.25 - Perfil de soluto durante a passagem da zona quando a última distribuição foi atingida.

Área da zona fundida dada pelo perfil de distribuição de soluto após a passada N = Área dada pelo perfil de distribuição de soluto na mesma região após a passada N-1

$$z \cdot \frac{C_S(N, X)}{k} = \int_X^{X+Z} C_S(N-1, X) \, dX$$

Para o perfil final temos $N \sim N-1$ e $C_S(N, X) \sim C_S(N-1, X)$ podem escrever:

$$z \cdot \frac{C_S(X)}{k} = \int_X^{X+Z} C_S(X) \, dX \quad [I.53]$$

A solução desta equação é a relação exponencial:

$$C_S(X) = A e^{BX} \quad [I.54]$$

onde A e B são constantes. Considerando o caso $X = 0$

$$\int_0^Z C_S(X) \, dX = \frac{Z}{k} A \quad [I.55]$$

Substituindo $C_S(X)$ em (I.55) e integrando:

$$\frac{1}{B} (e^{BZ} - 1) = \frac{Z}{k} \quad [I.56]$$

onde B pode ser determinado para valores fixos de k e Z.

O valor de A encontra-se aplicando que a composição média deve ser C_0

$$\int_0^1 C_S(X) \, dX = C_0 \quad [I.57]$$

$$\int_0^1 A e^{BX} \, dX = C_0 \quad [I.58]$$

$$e: \quad A = \frac{BC_0}{e^{B-1}} \quad [I.59]$$

Logo, a solução será

$$C_S(X) = A e^{BX} \quad [I.60]$$

onde:

$$A = \frac{BC_0}{e^{B-1}} \quad e \quad \frac{Z}{k} = \frac{1}{B} (e^{BZ} - 1) \quad [I.61]$$

Desta forma, fixando-se os valores de Z e k podemos determinar o perfil final de distribuição de soluto. Na fig. I.26 mostra-se dita distribuição para $k = 0.5$ e diferentes valores de comprimento de zona. Nesta figura pode observar-se também que uma maior purificação final é conseguida com tamanhos de zona fundida menores. Por outra parte, observa-se que, para um pequeno número de passadas, consegue-se uma purificação maior com um tamanho de zona fundida grande (fig. I.27). O efeito da distribuição de soluto para diversos tamanhos de zona, resumem-se na fig. I.28. Dela podemos concluir que para pequeno número de passadas ($N \leq 5$) é mais eficiente a utilização de uma zona grande, esta eficiência diminui rapidamente para um número de passadas da ordem de $N = 10$, onde o grau de purificação obtido quase que independe do comprimento da zona, sendo que para valores maiores de passadas torna-se mais eficiente um comprimento de zona pequeno. Isto leva à conclusão que para uma boa otimização do processo de fusão zonal que objetiva um alto grau de purificação, é aconselhável utilizar inicialmente um comprimento de zona grande, o qual deverá ser diminuído com o aumento do número de passadas.

Sem dúvida, o grau de purificação obtido dependerá essencialmente do tipo de impureza que se deseja eliminar. Assim, para elementos de baixo coeficiente de distribuição (< 0.5) será mais fácil conseguir um grau

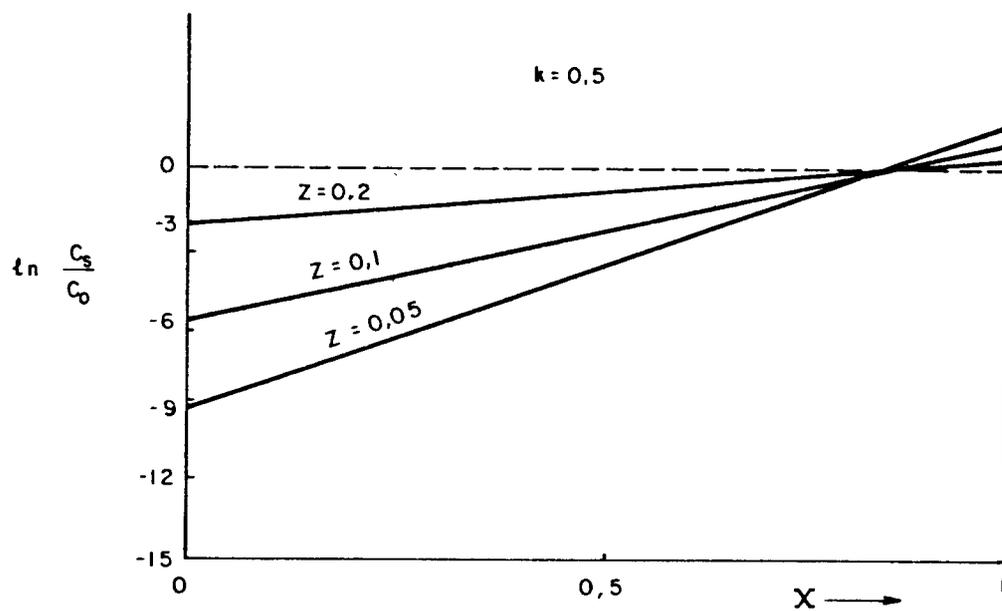


Fig. I.26 - Perfil final de distribuição de soluto para $k = 0,5$ e diferentes comprimentos de zona (12).

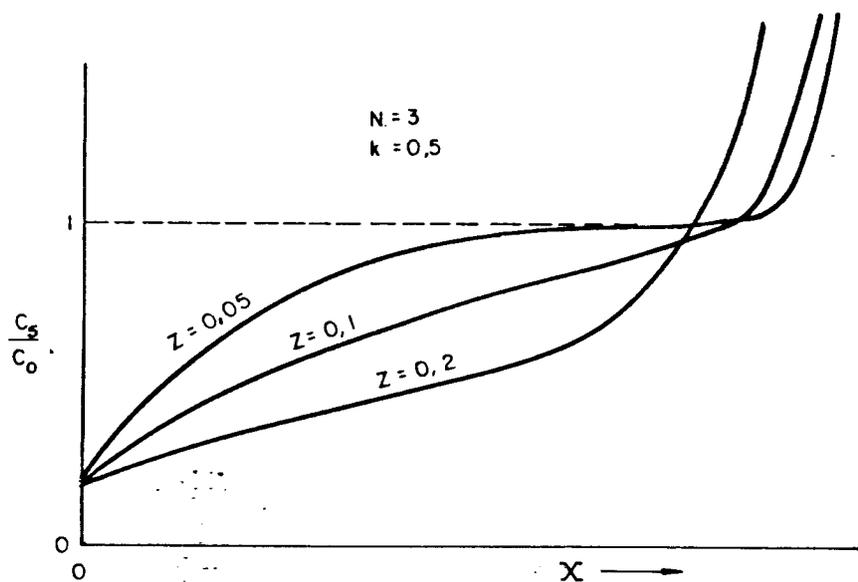


Fig. I.27 - Perfil de soluto após 3 passadas, para diferentes comprimentos de zona (12).

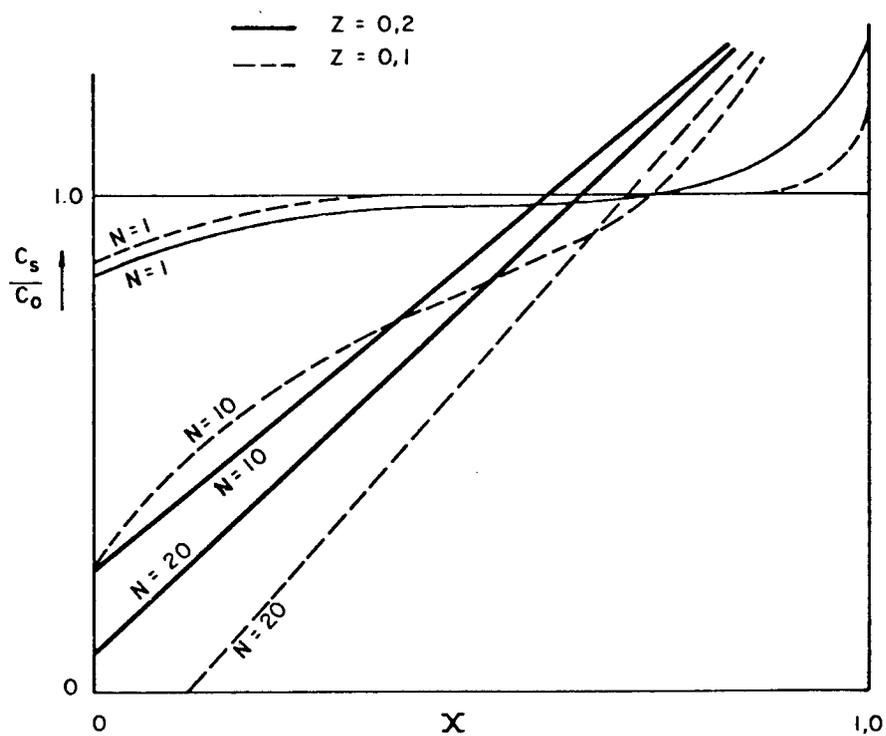


Fig. I.28 - Eficiência da purificação por fusão zonal para diferentes tamanhos de zona segundo o número N de passadas⁽²⁵⁾ ($k = 0,7$).

de purificação maior com pequeno número de passadas e portanto será aconselhável um comprimento de zona grande. No entanto, para coeficientes de distribuição maiores (próximos de 1) para obter um bom grau de purificação precisar-se-á de um grande número de passadas e, portanto, será aconselhável o uso de uma zona de pequeno tamanho.

I.2.e) Fusão zonal contínua

As técnicas de fusão zonal apresentadas no item anterior referem-se a sistemas descontínuos. Uma seria dificuldade em relação a estes processos é que na medida que a operação progride o transporte de soluto atingido por passada é continuamente reduzido. Este fato compromete o grau de purificação final obtido devido ao compromisso existente entre a purificação final que se deseja obter e o tempo necessário para se efetuar um grande número de passadas.

Esta limitação teórica pode ser eliminada usando-se uma forma de operação contínua que permitirá atingir mais rapidamente um estado estacionário, (chamado de última distribuição), bem como trabalhar com grandes quantidades de material (12).

Um sistema de purificação contínuo compreende uma zona purificada e outra enriquecida em soluto, sendo que a alimentação contínua de material permite, em determinado momento, remover a parte purificada bem como retirar aquela rica em soluto.

Um esquema geral de um sistema de refinação por zona contínuo (13) apresenta-se na fig. I.29, no qual a alimentação do material é efetuado num ponto entre o produto e o material a ser descartado. Um possível sistema de funcionamento semi-contínuo para este tipo de operação apresenta-se na fig. I.30. Nele, o volume alimentado é introduzido (através de um corte na barra) no ponto onde a composição é C_0 . Simultaneamente, um volume igual àquele alimentado, é removido do extremo da barra. Nesse momento, restaura-se a passagem de

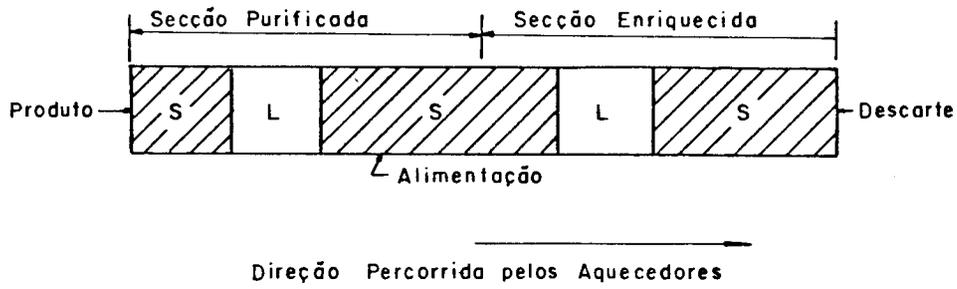


Fig. I.29 - Esquema geral de um sistema de fusão zonal contínuo.

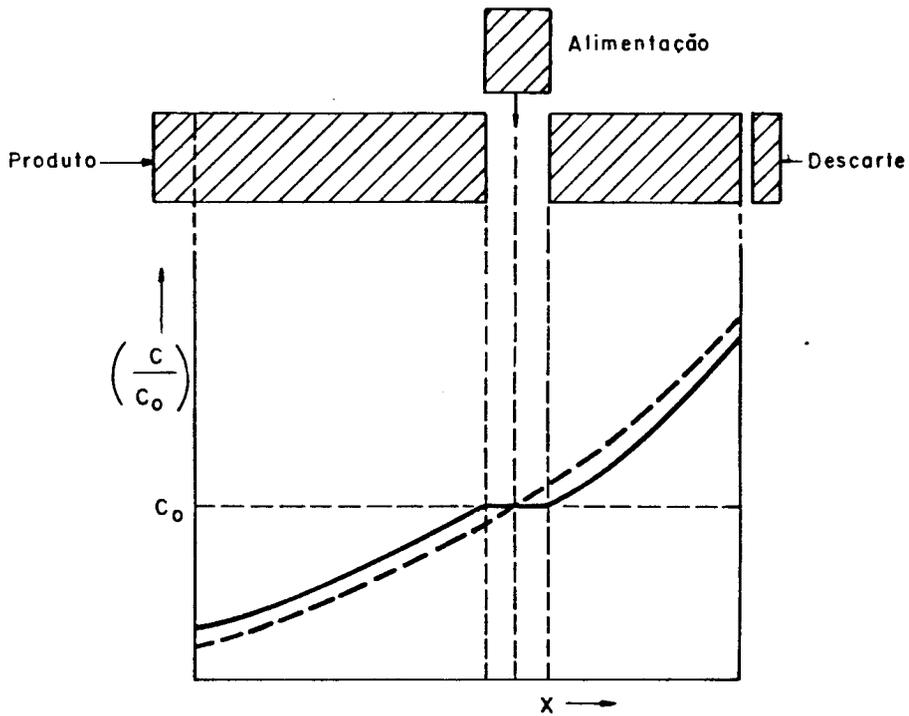


Fig. I.30 - Mostra de operação simples de um sistema de purificação por zona semi-contínuo por corte periódico da barra.

zona ficando a distribuição de soluto como representada esquematicamente na figura.

Um balanço de soluto para que o sistema opere em estado estacionário foi desenvolvido por Pfann⁽²⁶⁾, o qual considera como F , W , P os fluxos de massa da alimentação, descarte, e produto respectivamente, sendo que:

$$F = W + P \quad [I.62]$$

Quando a zona enriquecida mantém constante a concentração da parte alimentada, o balanço de soluto para o sistema ficará dado por:

$$F C_f = P C_p + W C_w \quad [I.63]$$

sendo C_f , C_p e C_w as concentrações em soluto da alimentação, produto e descarte respectivamente.

$$\text{Se:} \quad C_p = \alpha C_f \quad [I.64]$$

$$\text{e} \quad C_w = \beta C_f \quad [I.65]$$

Substituindo [I.62], [I.64] e [I.65] em [I.63], temos:

$$\frac{P}{W} = \frac{\beta - 1}{1 - \alpha} \quad [I.66]$$

Esta taxa pode ser atingida, seja por seções diferentes do produto e descarte, ou por diferentes comprimentos de vazio.

Em continuação, são descritos alguns sistemas para processos contínuos, junto com suas correspondentes conveniências e limitações. Estes métodos ainda não são de uso comercial, mas apresentam um papel significativo no desenvolvimento destas técnicas.

(i) Método de zona em vazio

Neste método^(24,26), as zonas são deslocadas pelo movimento dos aquecedores, em forma análoga ao sistema

de fusão zonal descontínua. Durante o processo, o material é alimentado continuamente sendo introduzido numa região central a qual é mantida fundida. O material flui para o interior da barra, tanto para a seção de descarte quanto da região que será purificada através de vazios provocados em ambas regiões. Estes vazios são produzidos por algum tipo de gerador nas extremidades. Vários modelos tem sido propostos para a criação destes vazios⁽²⁷⁻²⁹⁾. Um modelo simples apresentado por Pfann⁽²⁶⁾ considera uma seção final do tubo de saída reduzido, sendo o comprimento deste tubo, l , menor que a do aquecedor, h , como mostrado na fig. I.31. Na fig.(b) mostra-se o máximo volume de material que pode escapar, criando-se assim um vazio de volume v . Na fig.(c) e (d) mostra-se o vazio se movimentando para a parte superior do sistema por sobre a zona líquida produzida. Na seção de descarte o processo de formação de vazio é similar.

Na fig. I.32 mostra-se um esquema completo de um refinador por zona de vazio operando em forma contínua. Os aquecedores tem um movimento recíproco percorrendo primeiramente a barra em forma lenta na medida que acontece a rejeição do soluto, para posteriormente retornar em forma rápida a uma distância igual ao intervalo entre os aquecedores.

O produto purificado obtido bem como a seção enriquecida da barra que vai ser descartada é feito de forma intermitente.

Uma série de autores⁽³⁰⁻³³⁾ têm apresentado modificações ao processo aqui ilustrado bem como soluções teóricas ao processo contínuo⁽³⁴⁾, mas, deve-se salientar que ditas modificações só apresentam diferenças essenciais na forma como o material flui.

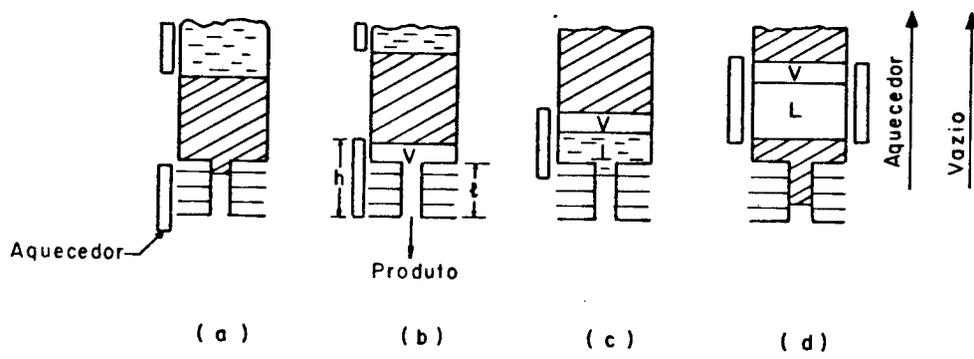


Fig. I.31 - Criação e movimentação do vazio na seção da zona refinada.

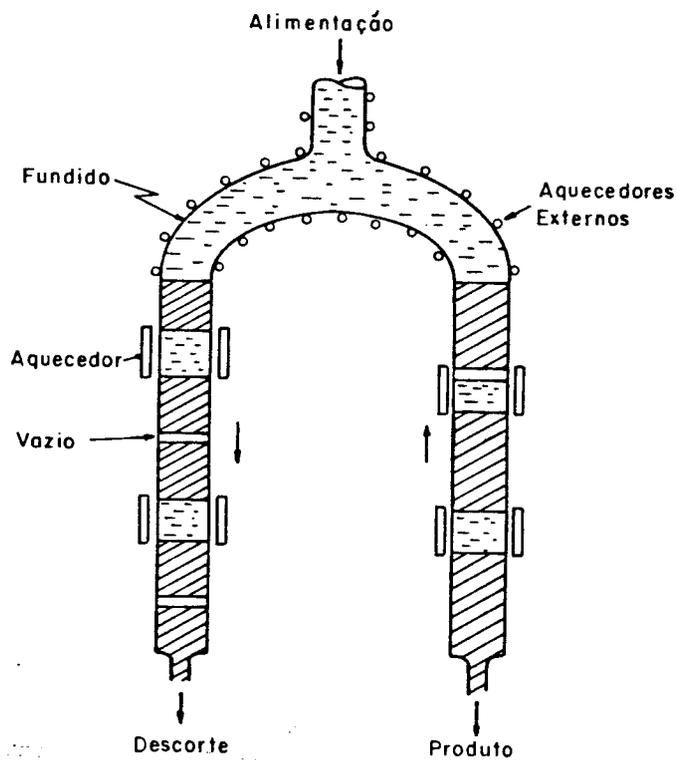


Fig. I.32 - Esquema de um refinador para zona de vazio de operação contínua.

(ii) Purificação por sistema rotativo de múltiplas etapas

Como um exemplo da grande variedade de sistemas de purificação de múltiplas etapas que podem ser projetados, apresenta-se em continuação um sistema utilizado especialmente em purificação de materiais orgânicos o qual utiliza um método de rolos rotantes.

Este sistema apresenta a vantagem que a quantidade de material sólido entre as zonas adjacentes é pequena em qualquer instante da operação. O esquema da fig. I.33 ilustra o princípio deste processo. Durante o processo, o sólido é formado no rolo a baixa velocidade de rotação, o qual é internamente refrigerado. Este é então fundido na saída por um aquecedor e cai no banho seguinte, onde repete-se o processo. O material é continuamente alimentado no primeiro banho e deve ser extraído da última etapa sendo que, o número de etapas depende do grau de purificação requerido e dos valores de k das impurezas presentes. A razão sólido/líquido no sistema é desprezível. Após um tempo, o líquido do primeiro banho satura-se impurezas (composição C_0/k) devendo ser vazado e substituído por material novo. Os outros banhos também podem atingir a contaminação após longo período de operação.

Devido a problemas de contaminação pelos rolos, os quais requerem alta condutividade térmica (portanto devem ser metálicos), faz que o processo seja útil essencialmente na purificação de materiais orgânicos (de baixo ponto de fusão). Outros autores (35-36) tem apresentado diversos processos de purificação contínua, aplicáveis tão somente à substâncias orgânicas que não tem problemas da contaminação provocada pelo uso de altas temperaturas.

Temos observado assim que, em geral, os processos de purificação zonal contínua são escassos e de limitada aplicação em metais, essencialmente devido a problemas operacionais e de contaminação pelo sistema. Contudo, modificações no processo poderiam levar a tornar estes inconvenientes, a fim de viabilizar seu uso, de grande interesse, dada a alta eficiência teórica de separação que estes processos apresentam.

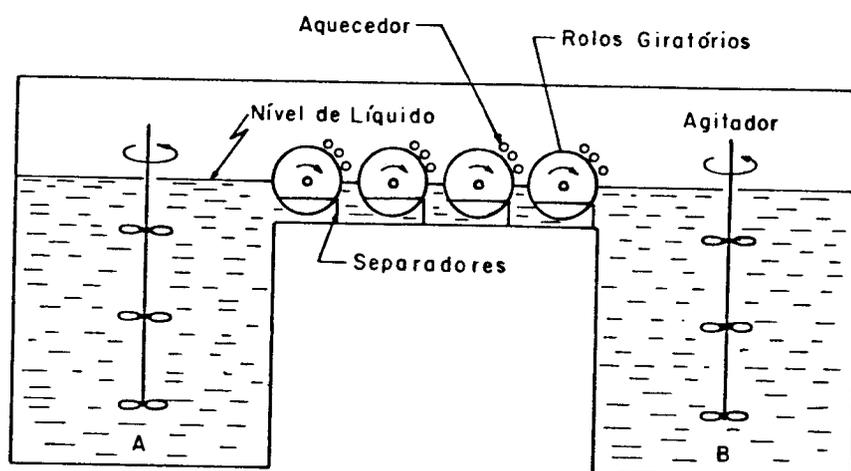


Fig. I.33 - Sistema de purificação contínua de rolos rotativos, para materiais orgânicos.

I.3. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

A fusão zonal é o método utilizado para purificar elementos e compostos e para preparar materiais com determinada composição. Nestes métodos, uma pequena região líquida ou zona caminha através da barra sólida. Quando esta zona se movimenta redistribui as impurezas, sendo que a distribuição final depende da distribuição inicial das impurezas, do coeficiente de distribuição k , do tamanho, número e direção do movimento das zonas, da geometria da interface solidificante e da eventual convecção no seio do líquido.

Uma das maiores restrições que apresenta a fusão por zona de um determinado material é a de ser um processo descontínuo, no qual, como já foi discutido, uma porção do material é tratada de tal maneira que produz transporte de soluto gerando consequentemente uma região purificada. No entanto, a separação de soluto efetuada por passadas torna-se progressivamente menor com o aumento do número das mesmas. Algumas modificações⁽²⁷⁻³⁸⁾ foram previamente sugeridas para permitir que a fusão por zona aconteça normalmente de uma maneira contínua, entretanto, estas tiveram um sucesso muito limitado e não são aplicadas em metais e semicondutores.

Neste trabalho, pretendemos desenvolver um modelo semi-contínuo e aplicá-lo experimentalmente na purificação do alumínio, modificando o processo de fusão por zona convencional de metais, com os seguintes objetivos:

- (a) Modificar o método convencional de fusão zonal por um processo que se desenvolva em forma semi-contínua de aplicação em metais.
- (b) Permitir a purificação de volumes relativamente altos com relação a fusão zonal convencional.
- (c) Desenvolver um modelo teórico para prever o andamento da purificação em termos dos parâmetros do processo.

- (d) Examinar as características do processo desenvolvido em termos da relação existente entre as previsões matemáticas obtidas do modelo teórico e os dados experimentais obtidos. Este estudo será efetuado através do comportamento de impurezas características adicionadas ao metal base na forma de isotopos radioativos.

- (e) Efetuar uma caracterização global do material que permita avaliar de forma prática o resultado do processo.

CAPÍTULO II

DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA PURIFICAÇÃO ZONAL SEMI-CONTÍNUA

II.1. ANTECEDENTES

Do ponto de vista da eficiência de purificação, a fusão zonal convencional tem como maior desvantagem a de ser um processo descontínuo. Uma dada quantidade de material é progressivamente purificado no grau desejado sendo o processo repetido até atingir o nível de soluto requerido no produto. Mas, o transporte atingido por passadas (o qual pode ser caracterizado de diversas formas (37,38)) é progressivamente menor na medida que a purificação progride. Este fato, que tem sido reconhecido por numerosos pesquisadores (6,13), é um sério impedimento quando se deseja purificar altos volumes de material, o que tem levado a sugerir diversos sistemas baseados na purificação por fusão zonal contínua (26,40-42). Entretanto, nenhum destes métodos tem sido extensivamente utilizados, provavelmente por não terem atingido projetos aplicáveis ao tratamento dos materiais, provocando problemas de ordem prático.

Uma outra desvantagem teórica do sistema de fusão por zona clássico é que, ainda que várias zonas passem simultaneamente ao longo da barra, o volume de sólido entre elas é relativamente grande. Este sólido é efetivamente passivo e não contribue em nada na purificação média do processo.

O processo que apresentaremos em continuação é uma forma de fusão zonal que se desenvolve em forma semi-contínua. O princípio deste processo não é totalmente novo. Processos de solidificação fracionada empregando algumas idéias similares são atualmente utilizadas na indústria química (43-48).

Deve-se salientar que a abordagem que aqui se apresenta é original e de aplicação em metais de médio e baixo ponto de fusão.

II.2. CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DO PROCESSO

Para análise e descrição do processo, considera-se um material inicial de composição C_0 , e assume-se um valor de $k < 1$ independente da composição (geralmente uma boa aproximação) e apropriado para a maioria dos solutos. Este material injeta-se dentro de um banho onde funde e de onde o sólido é simultaneamente extraído. Se a interface de solidificação é plana, de modo que a rejeição de soluto aconteça, o material de saída terá pureza maior que o alimentado. O produto intermediário assim obtido é então introduzido num segundo banho onde é refundido. Uma vez cheio, começa a extração de sólido do banho. Desta forma, um processo de múltiplas etapas pode ser efetuado, pré-selecionando-se o número de banhos com purificação progressiva, fazendo de cada etapa uma sequência em cascata, como pode observar-se no esquema da Fig. II.1.

Com esta base de funcionamento conseguiremos:

- (i) produzir material purificado em forma semi-contínua.
- (ii) reduzir o volume de sólido inerte a uma pequena fração de volume de banho.

É claro que progressivamente os banhos irão sendo contaminados durante o processo e a composição entre o produto intermediário e o final mudará lentamente. A fim de prever ditas mudanças, é necessário o desenvolvimento de um modelo matemático que acompanhe a evolução do processo.

II.3. DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

Não é possível desenvolver uma expressão analítica para descrever o perfil de soluto, mas, o processo pode ser tratado por método numérico. Para isto, considera-se que todos os volumes são relativos a um banho e todas as composições são relativas ao material alimentado ($C_0 = 1,0$). Como os volumes dos banhos são iguais temos: $v_1 = v_2 = \dots v_n = 1,0$.

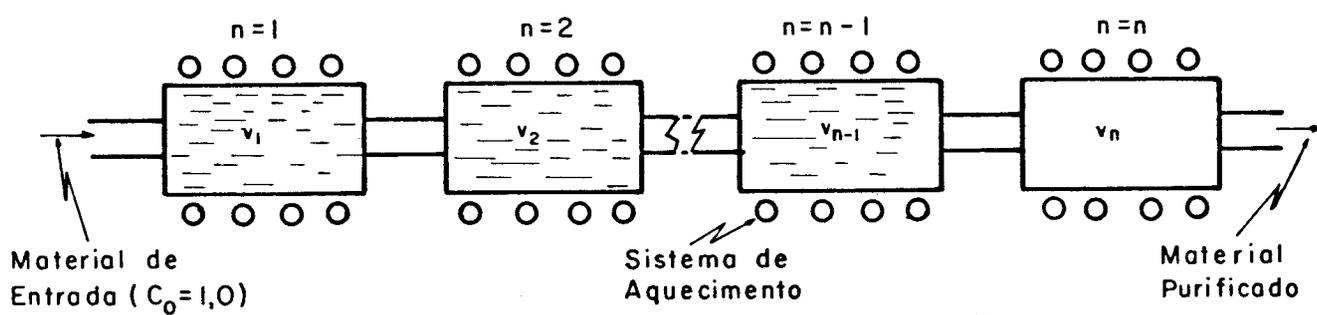


Fig. II.1 - Esquema de um sistema de múltiplas etapas para purificação progressiva.

A composição progressiva do enésimo banho é calculado para $n = 1 \rightarrow N$ onde N é o número total de banhos no sistema. Para cada banho a composição é calculada após injeção de um volume V dentro do primeiro banho $V = (n-1) \rightarrow T$ (volume total a ser injetado). Isto é calculado em passos de incrementos δV . Considera-se também o volume, g , e a composição inicial, S , da barra sólida que conecta pares sucessivos de banhos. No esquema da Fig. II.2 mostram-se as variáveis consideradas.

Sendo:

$C(n,V)$ = composição do banho n após introdução de volume V .

Podemos então definir três algoritmos para descrever as mudanças na composição dos banhos durante a injeção de um incremento de volume.

- (i) O primeiro algoritmo refere-se ao banho-1, onde o material que entra tem sempre a composição 1,0 (Fig.II.2(a)) e para o qual podemos escrever:

$$C(n,V) = C(n,V-\delta V) + \delta V * [1 - k * C(n,V-\delta V)] \quad [II.1]$$

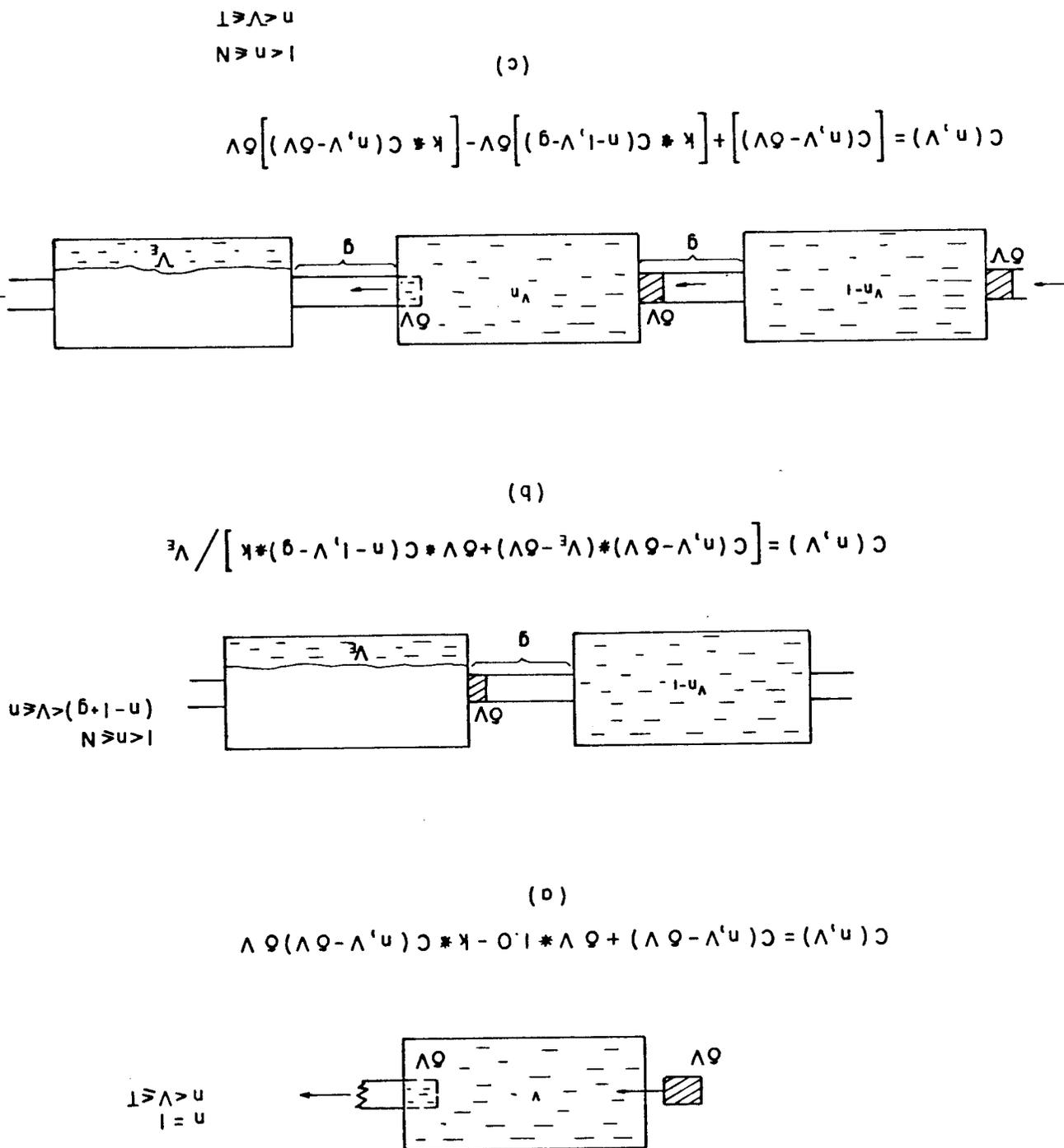
para: $n = 1$
e $n < V \leq T$

- (ii) O segundo algoritmo descreve o caso onde o banho de interesse está sendo enchido, de modo tal que o material que entra precisa ser considerado. Esta situação, representado na Fig. II.2(b) nos dá:

$$C(n,V) = [C(n,V-\delta V) * (V_E - \delta V) + k * \delta V * C(n-1,V-g)] / V_E \quad [II.2]$$

para: $1 < n \leq N$
e $(n-1+g) < V \leq n$

Fig. II.2 - Esquema para determinação dos algoritmos que descrevem as mudanças na composição dos banhos durante a injeção de um incremento de volume. (a) refere-se ao primeiro banho; (b) banho sendo enchido e (c) caso geral.



onde V_E representa todo o volume de material que tem sido introduzido ao banho em questão e fica dado por:

$$V_E = V - n + 1 \quad [II.3]$$

(iii) Finalmente, um algoritmo geral (veja Fig. II.2(c)) pode ser escrito como segue:

$$C(n, V) = C(n, V - \delta V) + k * \delta V * [C(n-1, V-g) - C(n, V - \delta V)] \quad [II.4]$$

$$\begin{aligned} &\text{para: } 1 < n \leq N \\ &\text{e } n < V \leq T \end{aligned}$$

Assim, um arranjo $C(n, V)$ previa fixação dos parâmetros, dá a composição de qualquer banho após a injeção de um incremento de volume.

Desta forma, pode ser obtido todo tipo de informação a respeito de mudanças na composição do produto final para n banhos bem como o grau de contaminação de ditos banhos.

No Anexo I, mostra-se um diagrama de bloco para uso de um programa de computação que prediz (de acordo ao modelo matemático desenvolvido), as mudanças sucessivas na composição dos banhos a respeito de um determinado soluto caracterizado por seu coeficiente de partição efetivo, k .

II.4. ANÁLISE DO MODELO POR MEIO DE RESULTADOS COMPUTACIONAIS

Neste item apresentaremos os resultados previsíveis segundo o modelo teórico proposto, em função de diversas variáveis consideradas de interesse. A técnica aqui apresentada envolve inicialmente a utilização de barras entre sucessivos pares de banhos, e sua influência deve ser examinada em termos da composição, S e seu volume, g . Uma das vantagens teóricas do processo perde-se se g for muito grande, daí o interesse na existência de um compromisso com esta variável.

- (i) A influência da composição inicial, S, das barras entre banhos:

Mostra-se na Fig. II.3 como uma função do número de banhos para quatro valores de S, admitindo-se $k = 0.3$. É notório que o uso de material relativamente impuro para as barras iniciais limitará a purificação atingida especialmente quando considera-se um alto número de banhos em operação. É claro que uma eficiência maior no sistema será obtida através do uso de barras iniciais de um incremento de pureza maior ao longo dos banhos em cascata.

- (ii) A influência do volume, g, da barra entre banhos.

Observa-se na Fig. II.4 como o produto inicial do 5º banho depende de g para quatro valores de S (os empregados na fig. anterior). Podemos, através dela, observar que, a menos que as barras iniciais sejam de pureza relativamente alta, os valores de g deverão ser os menores possíveis para atingir uma eficiência de purificação apreciavelmente boa no processo semi-contínuo.

- (iii) Contaminação progressiva.

O modelo nos permite também prever a contaminação progressiva de todos os banhos durante o processo. Este fato ilustra-se na Fig. II.5, a qual mostra a mudança na composição do produto para 2, 5 e 10 banhos em sequência, na medida que admite-se um incremento de volume. É evidente que na prática os banhos irão se contaminando, como uma sequência natural do processo de purificação (no momento que sua concentração atinge o valor C_0/k); nessa etapa, ele deverá ser esvaziado e enchido com material novo. Esta operação pode ser repetida, e, dependendo das condições, a saturação dos banhos pode ser subsequentemente indicada.

- (iv) Vida útil.

Em termos de volume produzido, podemos então determinar a vida útil do primeiro banho, (antes de indicar o seu reenchimento), a qual é fortemente dependente de k. A fim de mostrar esta dependência ilustra-se na Fig. II.6

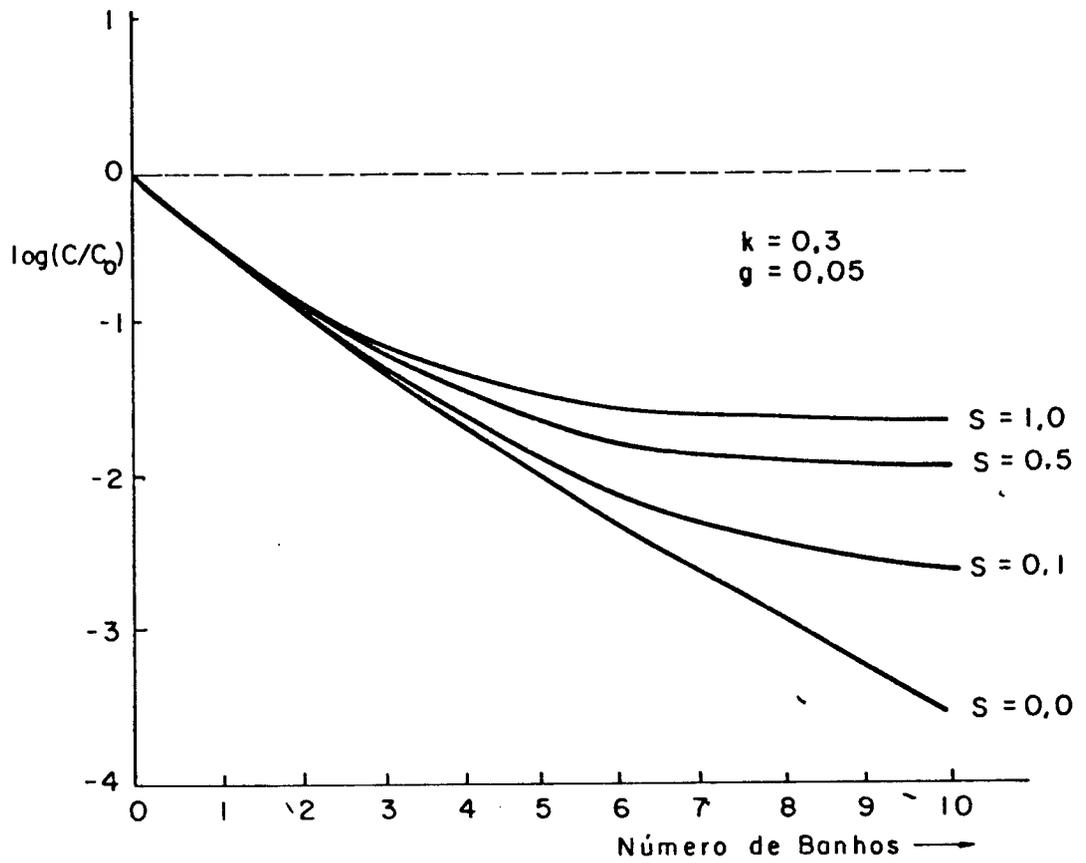


Fig. II.3 - Influência do material inicial em função do número de banhos no grau de purificação obtido.

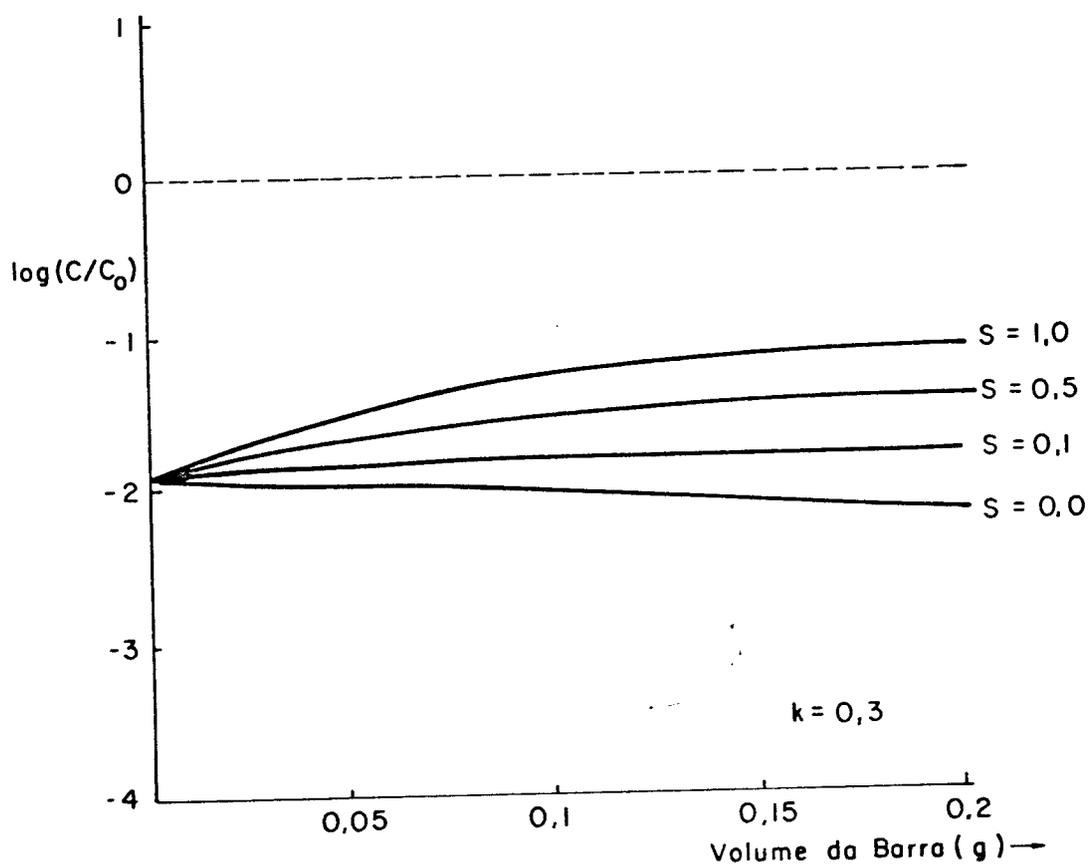


Fig. II.4 - Influência do volume da barra inicial no grau de purificação, para o 5º banho.

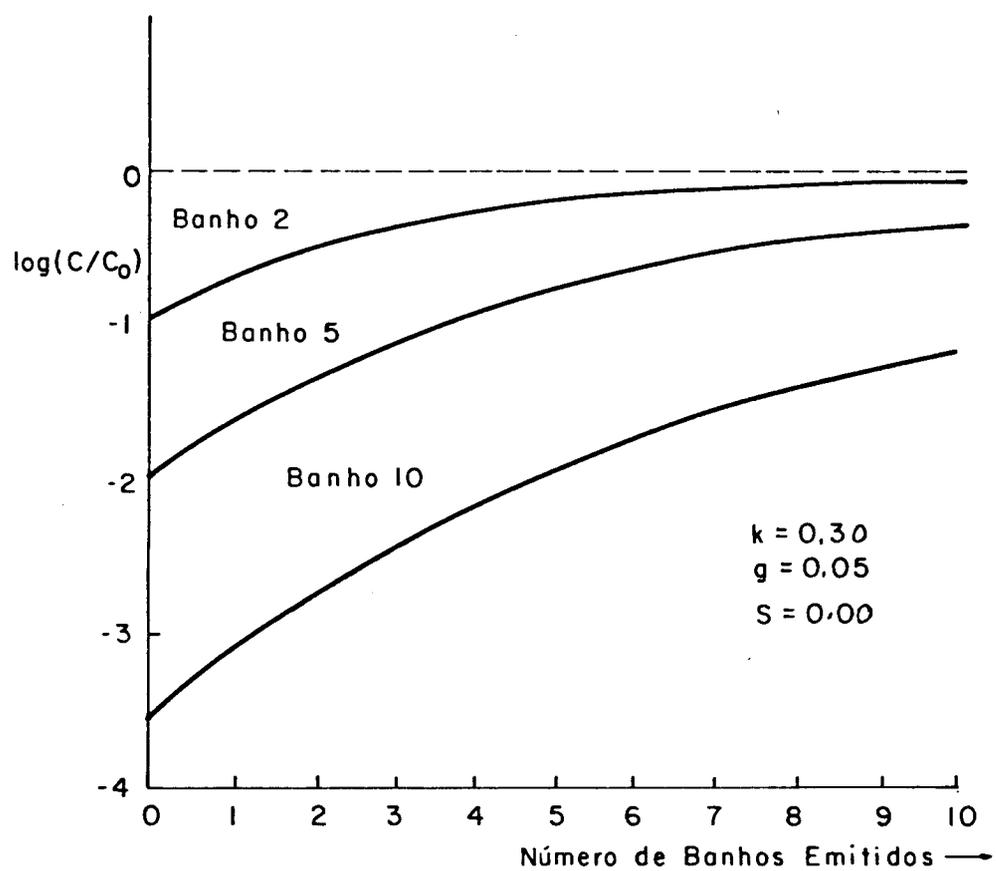


Fig. II.5 - Contaminação progressiva dos banhos, segundo o incremento de banhos produzidos para sistema de 2;5 e 10 banhos em sequência.

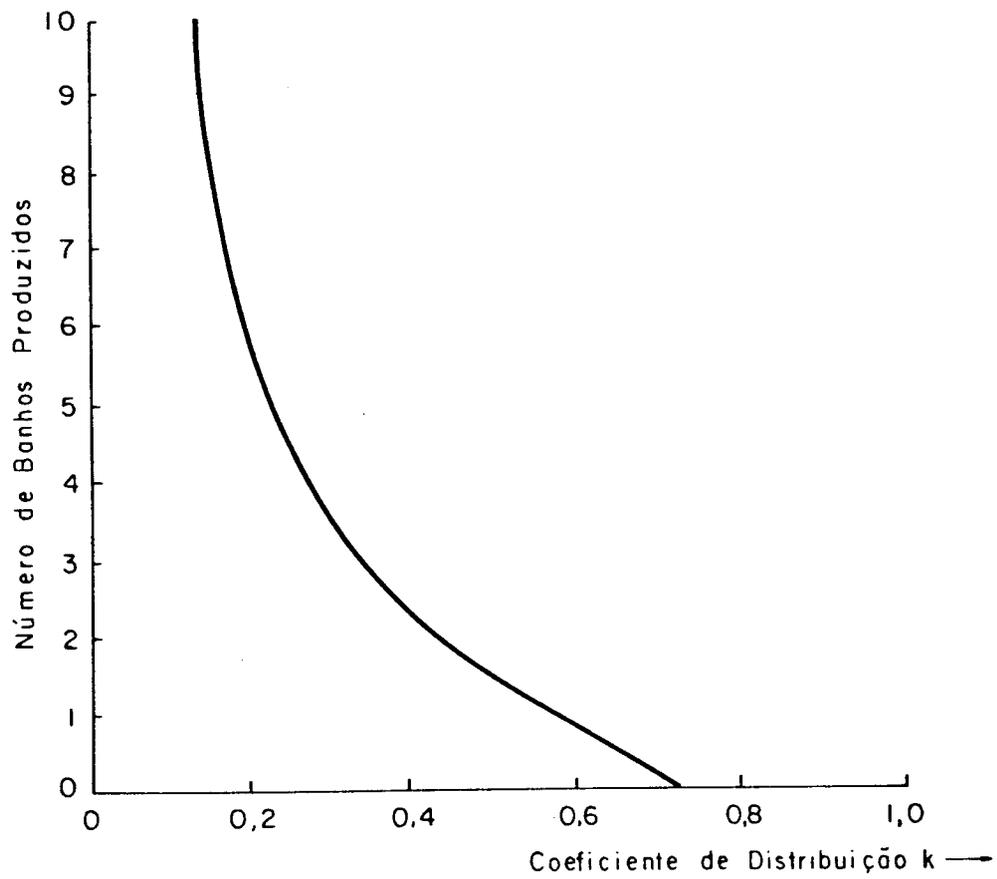


Fig. II.6 - Número de banhos emitidos antes da saturação, em função do coeficiente de distribuição k , assumindo saturação do banho a $0,75 C_0$.

a variação da concentração do primeiro banho em relação ao número de banhos emitidos. Para isso, escolheu-se arbitrariamente que dito reenchimento será necessário quando a composição do projeto atinja $0,75 C_0$.

(v) Eficiência no grau de purificação.

É claro que a eficiência média do processo depende fortemente de k . A Fig. II.7 mostra como a composição do produto inicial do 5º banho varia em relação ao coeficiente de distribuição, k , para dois valores extremos de S correspondente a 1,0 e 0. Como é de esperar, o efeito da mudança de S na concentração é grande para pequenos valores de k . Também pode-se notar que altos valores de k , o efeito da concentração das barras entre banhos é desprezível.

II.5. COMPARAÇÃO ANALÍTICA DOS PROCESSOS SEMI-CONTÍNUO E CONVENCIONAL, DE FUSÃO POR ZONA

Uma avaliação ideal dos processos seria poder comparar em forma quantitativa a eficiência de purificação da refinação por zona convencional e o processo semi-contínuo aqui apresentado. Mas, devido a dificuldade de caracterização dos dois processos bem como a diferença na natureza de ambos, é difícil definir um parâmetro comum de operação para usar como suficiente equivalência na eficiência de separação.

Contudo, uma análise objetiva e teórica nos permite analisar as vantagens do método aqui proposto. Assumindo para isto um coeficiente de distribuição $k < 1$, constante, apresenta-se na Fig. II.8 um esquema comparativo da redistribuição de soluto associada com a operação neste tipo de processo e a fusão zonal convencional.

Deve-se salientar que em ambos processos, o transporte de soluto é dependente do coeficiente de distribuição, k , dos solutos presentes. Na prática, porém, é indispensável um certo grau de mistura no líquido (ex. convecção) já que será através da eficiência de dita mistura que poderemos conseguir

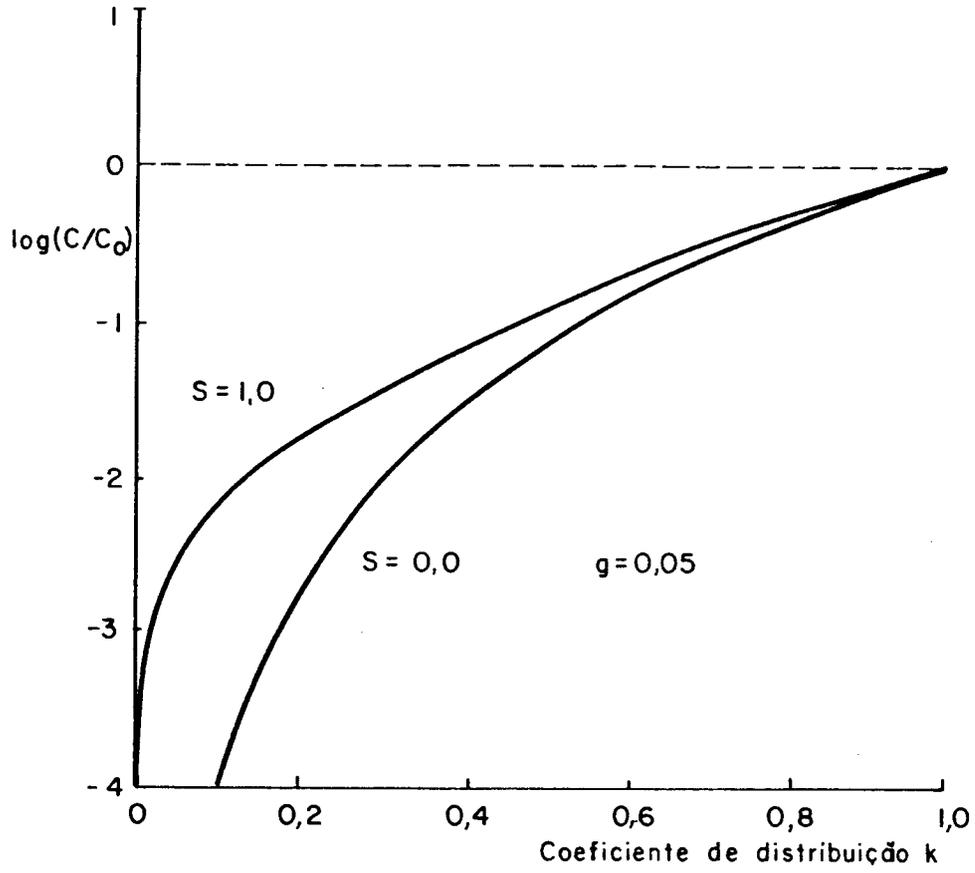


Fig. II.7 - Variação na composição do produto inicial do 5º banho, segundo k .

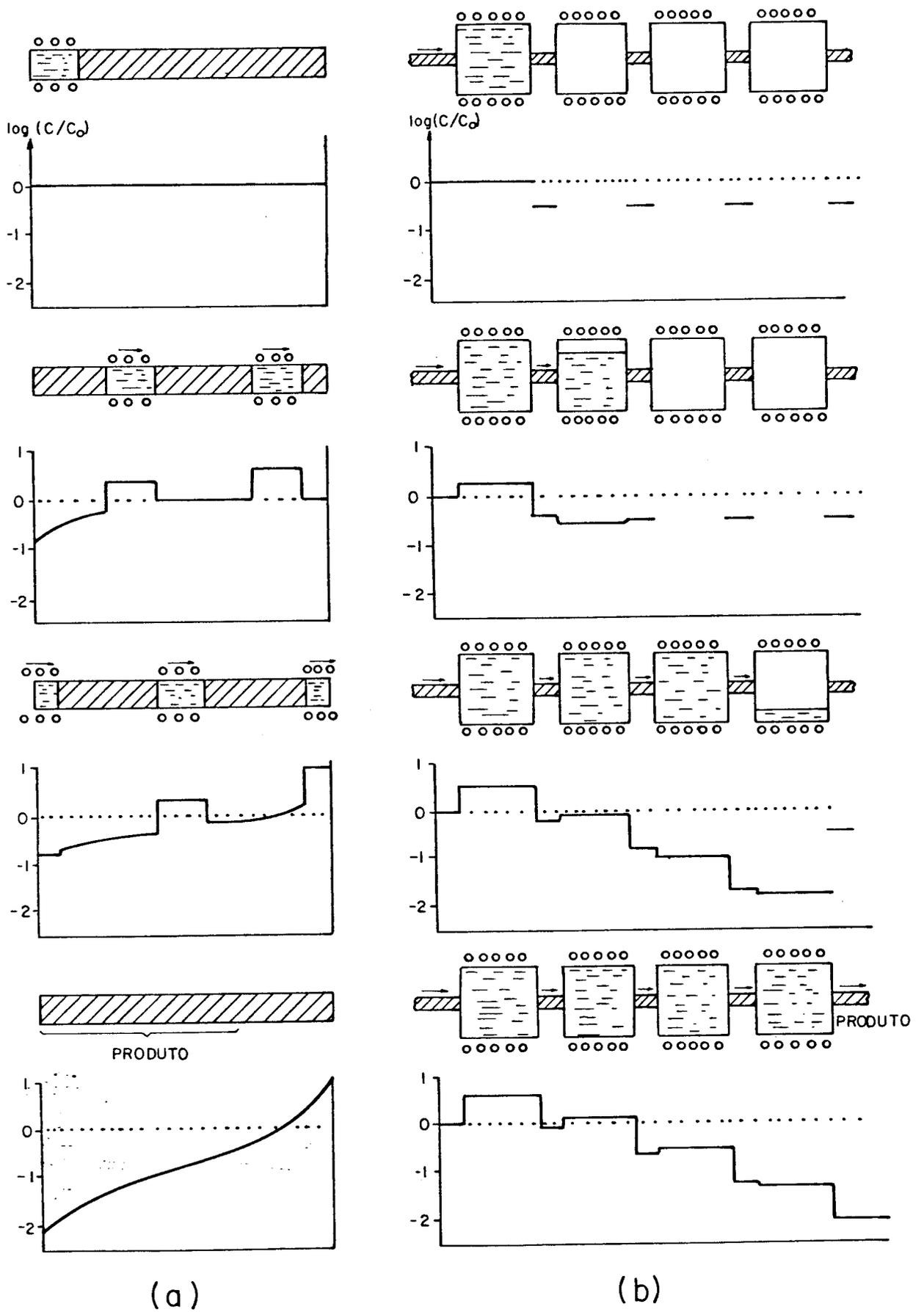


Fig. II.8 - Forma de redistribuição de soluto caracterizado por $k < 1$ (a) fusão zonal clássica; (b) fusão zonal semi-contínua.

uma boa eficiência no processo através de um k efetivo próximo do teórico, k_0 .

Numerosos pontos característicos do processo aqui desenvolvido põem em evidência sua vantagem, quando comparado ao processo convencional.

- (i) O produto purificado é produzido em forma contínua até atingir-se o limite de saturação do primeiro banho; este fato permite tratar altos volumes de material.
- (ii) O volume de sólido inerte é reduzido a uma pequena fração de volume do banho. Devido ao grande volume do material líquido envolvido que contribue em forma efetiva na purificação, o material consegue a separação máxima possível em poucas passadas, o que permite atingir um estado estacionário próximo da chamada última distribuição. No processo convencional é usualmente impraticável atingir a última distribuição, devido a que a eficiência diminui com o aumento do número de passadas.
- (iii) Ao contrário que no processo convencional, a purificação semi-contínua não requer movimento entre a fonte de aquecimento e o material, somente as partes sólidas entre os banhos precisam se movimentar. Este fato evita problemas no controle do comprimento da zona, o que acarreta complicações referentes ao efeito no transporte de soluto.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. MATERIAL PARA PURIFICAÇÃO

Como material base a ser utilizado selecionou-se o alumínio, o qual se caracteriza por ser um metal de médio ponto de fusão (660°C) o que nos permitirá (caso da viabilidade do método) extrapolar os resultados a outros metais de médio e baixo ponto de fusão.

O alumínio de alta pureza é essencialmente utilizado na metalização de semicondutores e também como elemento de conexão entre o cristal semiconductor difundido e os terminais externos do microcircuito. Estes fios de alumínio são os mais adequados de se usar devido ao baixo custo e compatibilidade metalúrgica com as áreas de contato do semiconductor (que são metalizados com alumínio). Portanto a ligação Al-Al não dá problemas de formação de compostos que vão enfraquecer a ligação como no caso do Al-Cu.

Como o nosso objetivo essencial é estudar a viabilidade do processo semi-contínuo proposto no Capítulo II, usaremos como método analítico base a técnica de radiotraçadores, que é sem dúvida uma das mais precisas⁽⁶⁾. Por adição de quantidades conhecidas de elementos radioativos e observando seu movimento durante a refinação por zona podemos determinar coeficiente de distribuição⁽⁴⁹⁻⁵⁶⁾. Assim sendo, não temos restrições de pureza do metal-base, pelo que utiliza-se alumínio comercial contendo como principais impurezas Mg, Fe e Si, com um teor de 99,6% (vide Anexo 2).

Como elementos impurezas utilizar-se-ã isótopos de zinco e estanho (Zn^{65} , Sn^{113}) os quais mostram um coeficiente de distribuição no alumínio bem diferente; 0,47 para o zinco e $\ll 1$ para o estanho⁽⁵²⁾ (estima-se em 0,01). Desta forma o grau de separação será relativamente baixo para o zinco sendo bem mais efetivo no caso do estanho.

É através das análises de distribuição dos solutos que podemos então verificar a viabilidade do método proposto bem como permitirá prever o comportamento para outras impurezas com $k < 1$.

III.2. PROJETO E CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Como visto no Capítulo II, na apresentação do modelo proposto, a base do processo é a alimentação de um material de composição C_0 dentro de um banho onde é fundido e do qual o sólido é extraído simultaneamente. Satisfazendo as necessidades de equilíbrio na interface plana, provoca-se a rejeição de soluto dentro do líquido (solutos com $k < 1$); e deste jeito o material de saída será de maior pureza que o alimentado. O produto intermediário assim obtido alimenta-se num segundo banho onde é refundido. Quando este segundo banho fica cheio, começa a extração do sólido. Desta forma, um processo de múltiplas etapas pode ser desenvolvido (Fig. III.1), pré-selecionando-se o número de banhos.

De acordo aos nossos objetivos de estudar a viabilidade técnica do processo proposto, é suficiente a escolha de um sistema horizontal de dois banhos em série.

Assim sendo, o equipamento construído deverá constar de:

- (a) Sistema de 2 banhos, ou câmaras de trabalho, providos de refrigeração para o controle da solidificação.
- (b) Sistema de movimentação para entrada e saída da barra.
- (c) Sistema de aquecimento e controle de temperatura.

No Anexo 3 apresentam-se algumas considerações técnicas simples que ajudaram no desenvolvimento do equipamento.

(a) Câmaras de trabalho

As câmaras de trabalho, constituídas de dois banhos, foram construídas em grafite de acordo ao desenho mostrado na Fig. III.2. A escolha deste material baseia-se

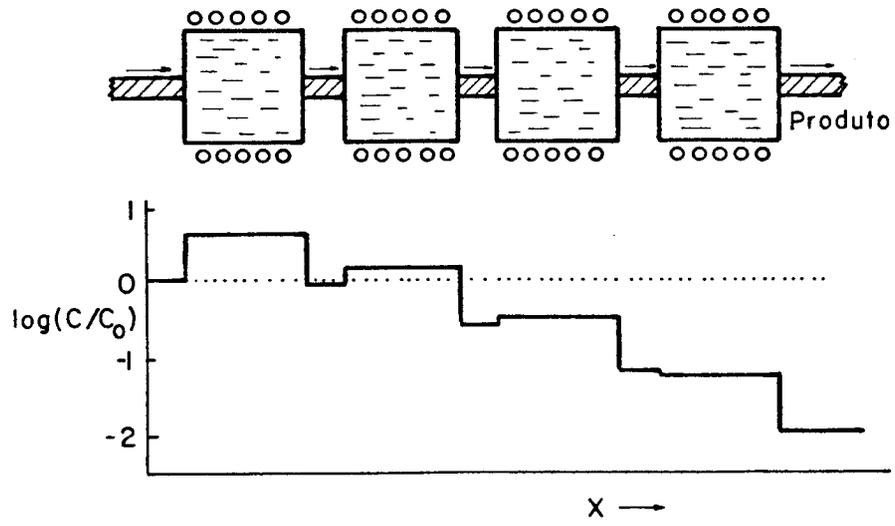


Fig. III.1 - Esquema geral de um sistema semi-contínuo de n banhos.

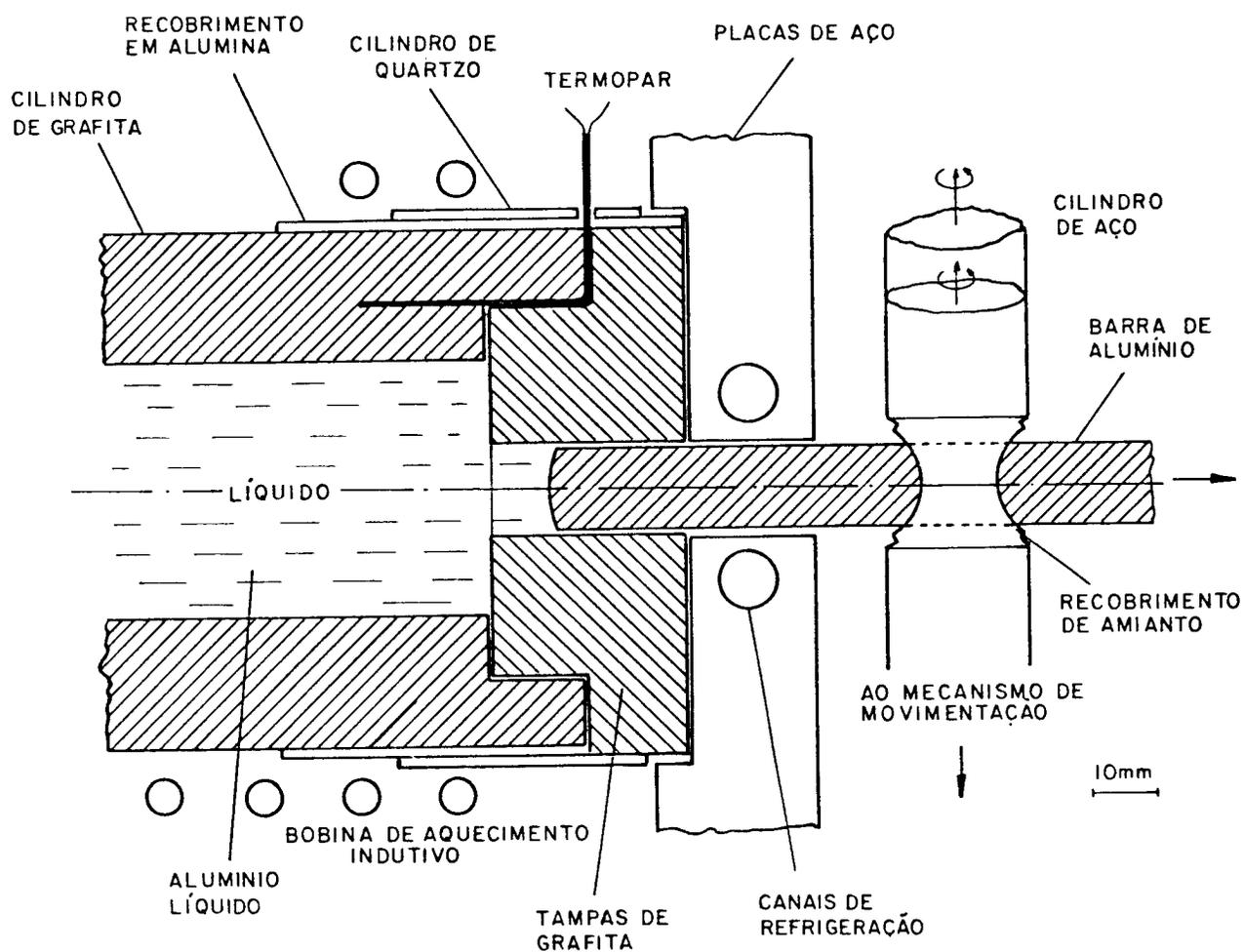


Fig. III.2 - Esquema do cadinho susceptor e sua posição à respeito das placas de refrigeração.

nas boas características de acoplamento magnético, que se apresenta numa ampla faixa de frequência. O grafite também, pela sua alta condutividade térmica, permite uma refrigeração efetiva, indispensável para o bom controle de solidificação. Estas câmaras de trabalho serão posicionadas internamente a um tubo de quartzo com diâmetro de 85 mm e 150 mm de comprimento. O tubo de quartzo tem por objetivo a proteção do grafite de possíveis avarias produzidas pela bobina de indução e/ou da própria corrosão com o oxigênio ambiental.

Os banhos serão sustentados na posição horizontal através de suportes de aço localizados a ambos lados, os que por sua vez são presos à mesa por intermédio de dois barramentos. Estes suportes funcionam também como placas de refrigeração possuindo para esse fim, canais pelos quais circula água. Desta forma então, controla-se a solidificação da barra no canal de saída.

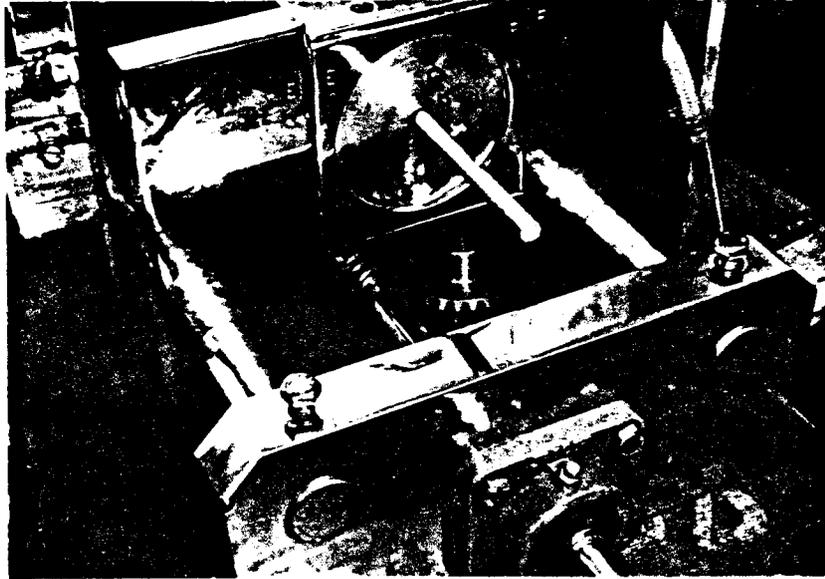
(b) Sistema de movimentação

O movimento da barra sólida é induzido por pares de guias rotantes que entram em funcionamento através de um sistema de engate individual, o qual permite ligar um ou dois banhos segundo se requer (Fig. III.3). O engate individual é feito através de uma engrenagem-coroa, a qual se conecta por intermédio das engrenagens ao fuso do eixo central que vai ao moto-reductor.

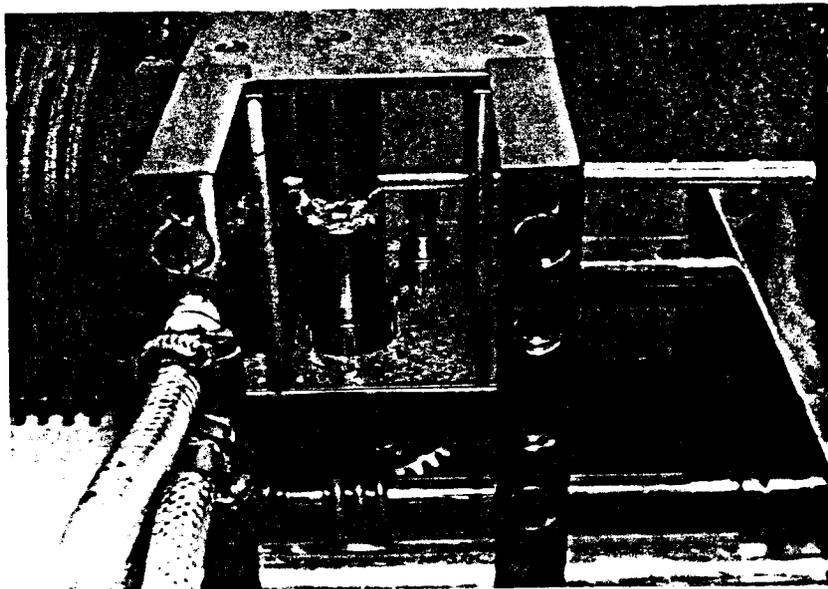
Com este sistema de redução de engrenagens, outorga-se à barra de saída a velocidade apropriada para uma boa estabilidade da interface (Anexo 4). Na Fig. III.4, mostra-se um desenho geral do sistema desenvolvido. Na Fig. III.5, mostra-se uma vista geral do equipamento já montado.

(c) Sistema de aquecimento indutivo

O sistema de aquecimento indutivo consta de uma unidade de potência de frequência variável, constituído de um inversor estático de 15 kW de potência nominal e uma



(a)



(b)

Fig. III.3 - Sistema de movimentação (a) mostrando entrada da barra; (b) sistema de engate individual.

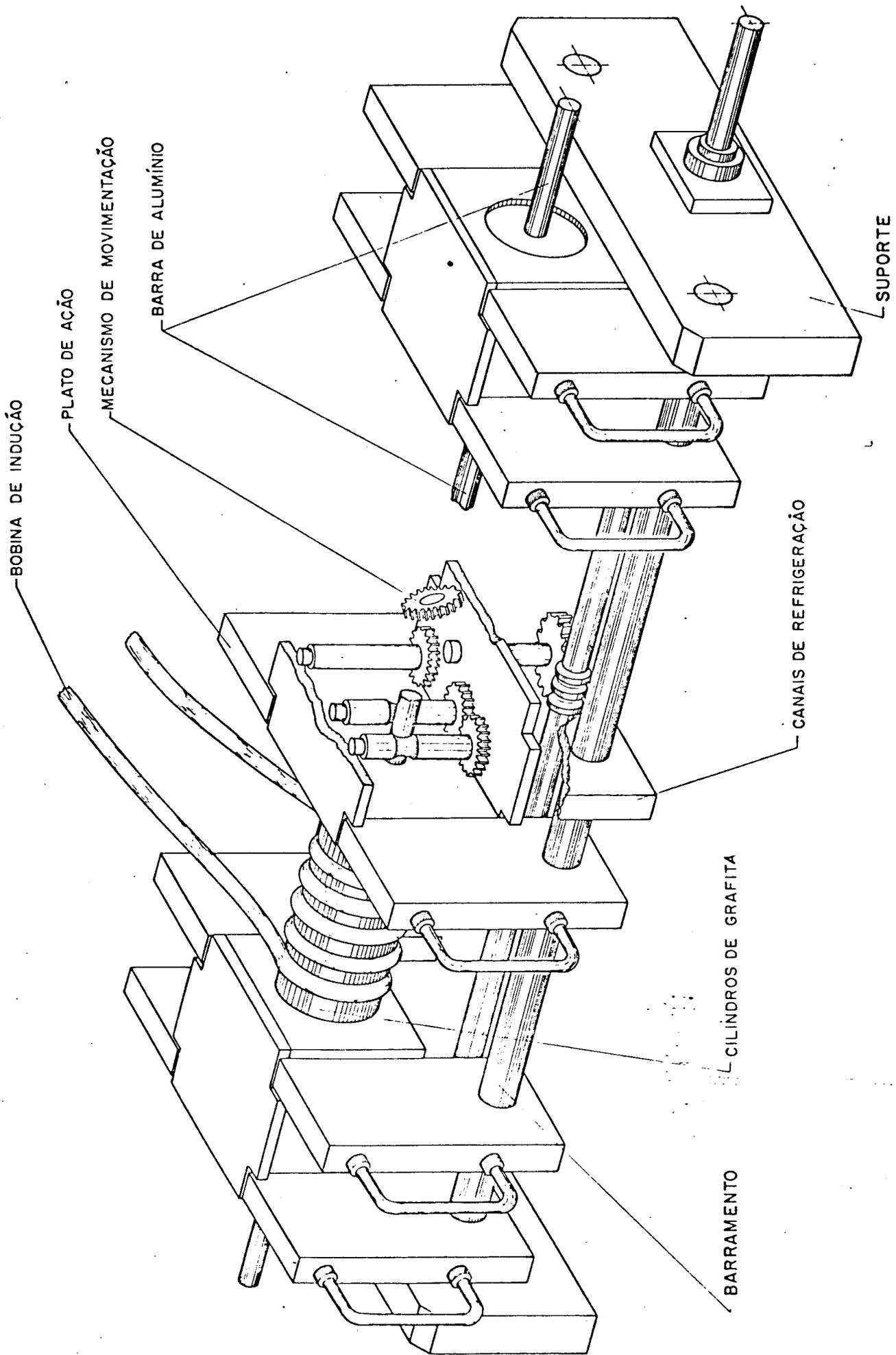


Fig. III.4 - Esquema geral do equipamento desenvolvido para fusão zonal semi-continua.

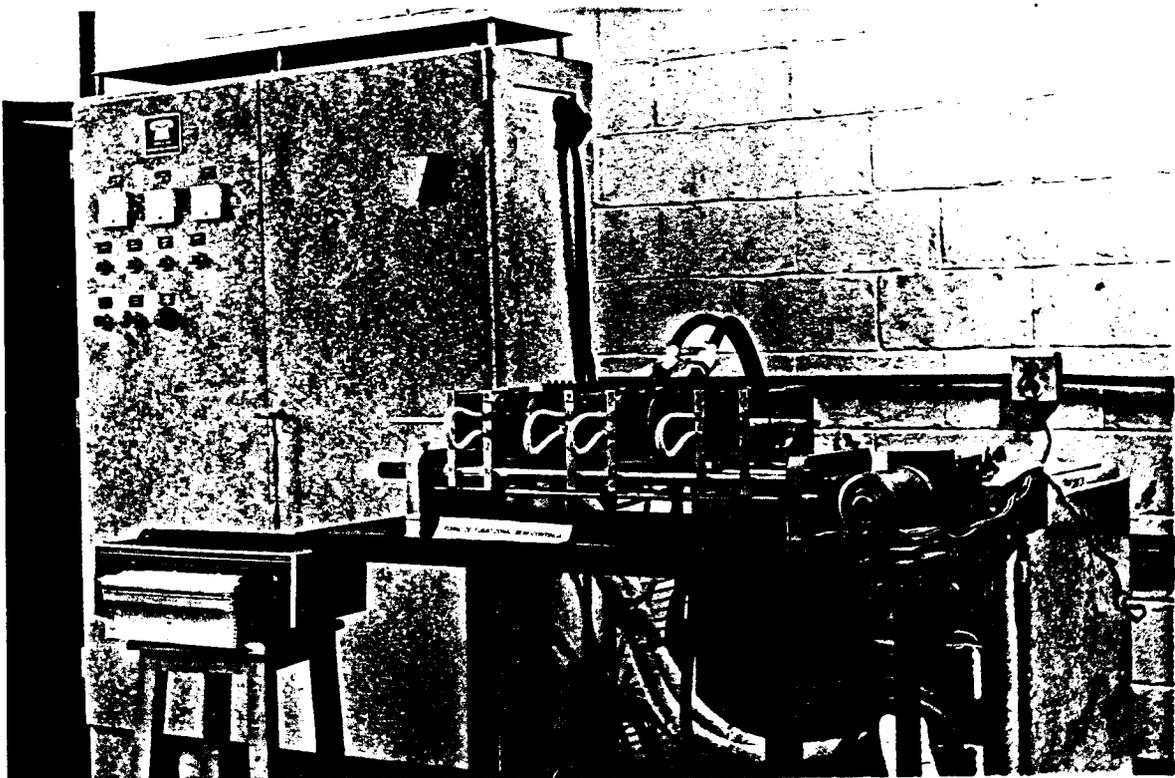


Fig. III.5 - Vista geral do equipamento de fusão zonal semi contínua provido de dois estágios de purificação.

frequência de 10 KHz. Frequência desta ordem será suficiente para que o acoplamento entre a fonte e o banho seja efetuada com sucesso e produza uma eficiente agitação no banho líquido.

Na Fig. III.6 mostra-se esquematicamente as diversas unidades que compõem o sistema indutivo. A chave compensadora com fusíveis, 1, protege o transformador de entrada, 2, contra sobrecargas eventuais. O transformador de entrada isola a tensão de linha das variações de frequência e gera a tensão necessária para permitir a operação do retificador-inversor, 3. Na unidade 4 são geradas os sinais alternados de alta frequência, que também serão utilizados para produzir no secundário a saída de alta frequência (9.600 Hz) e alta-voltagem.

Dos fatores que influem num bom aquecimento, é importante salientar o dimensionamento da bobina de trabalho em forma apropriada. Neste caso, trata-se de uma bobina dupla. Após uma série de tentativas optou-se por uma bobina em série como a que mostra-se na Fig. III.7. É importante, neste tipo de bobina, que as hastes-suportes sejam mantidas juntas, visando-se o máximo de rendimento para as áreas a serem aquecidas.

Para medidas no controle de temperatura, utilizou-se um sistema de introdução de termopares (cromel-alumel) em pontos críticos do banho, externamente e perto da interface. A posição deles mostra-se mais claramente na Fig. III.8. Isto permite efetuar um duplo controle da temperatura de trabalho nas posições acima assinaladas.

III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Em geral, os materiais envolvidos em processos de refinação por zona contêm solutos de concentrações do mesmo nível ou menores que as detectáveis por técnicas analíticas convencionais, (tais como gravimetria, colorimetria, espectrografia, etc). Análises por meio de indicadores radioativos é a técnica mais precisa para estudos de redistribuição de so-

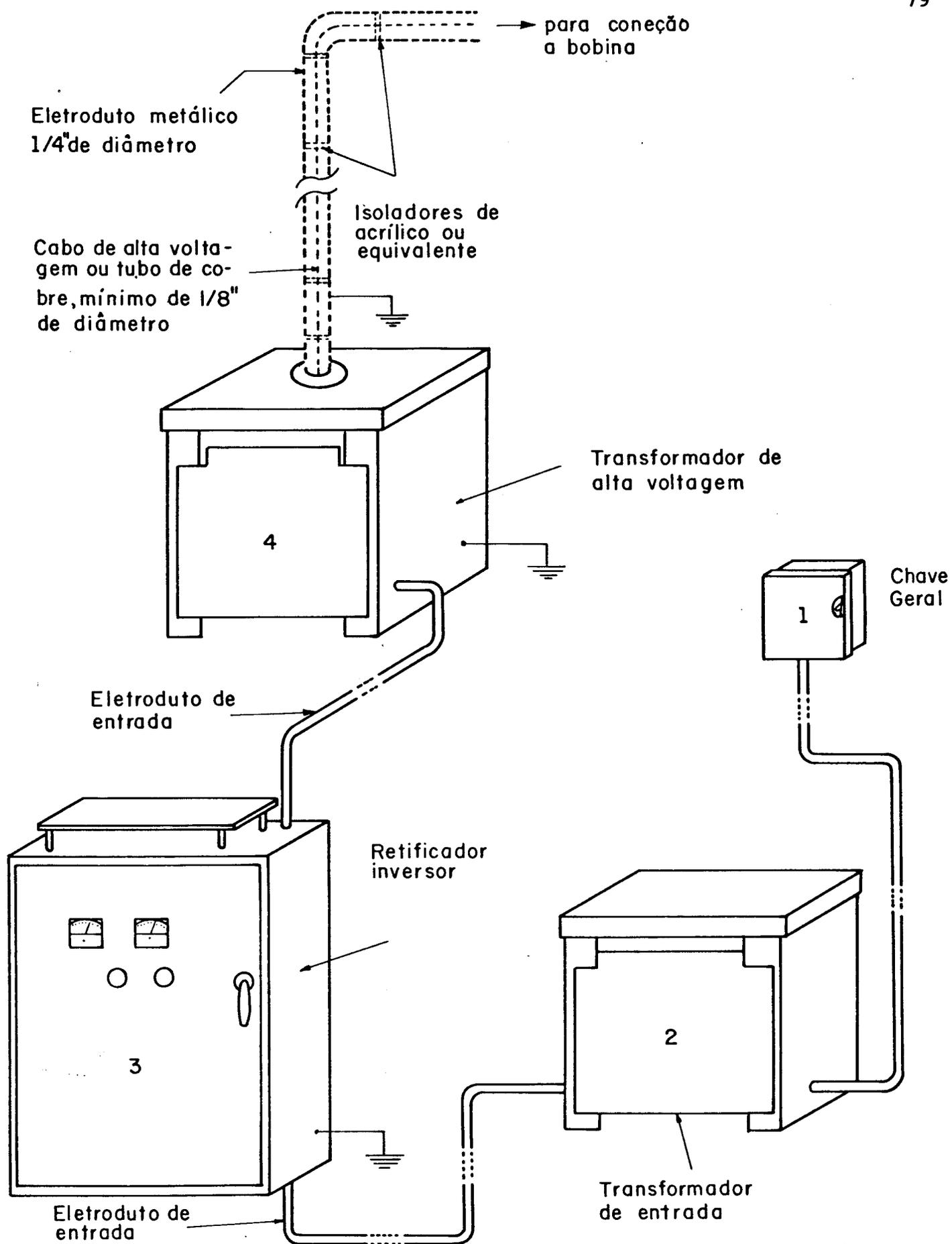


Fig. III.6 - Esquema das unidades que compõem o aquecimento indutivo.

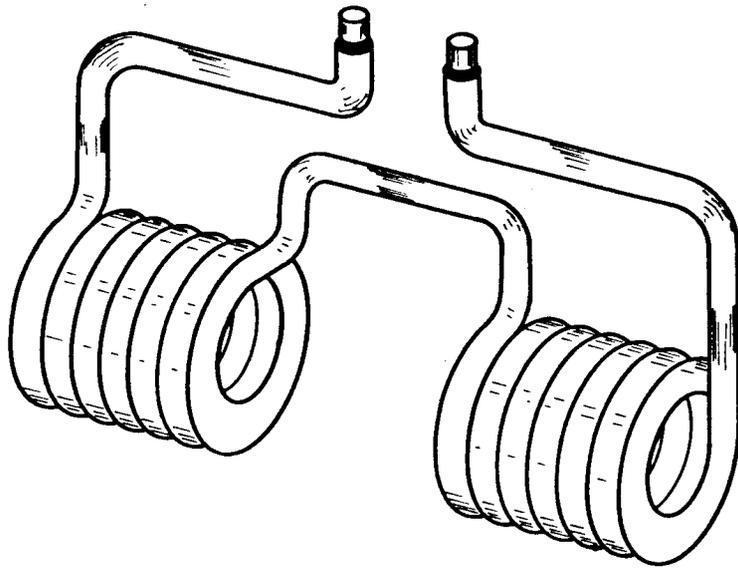


Fig. III.7 - Desenho esquemático da bobina dupla de indução.

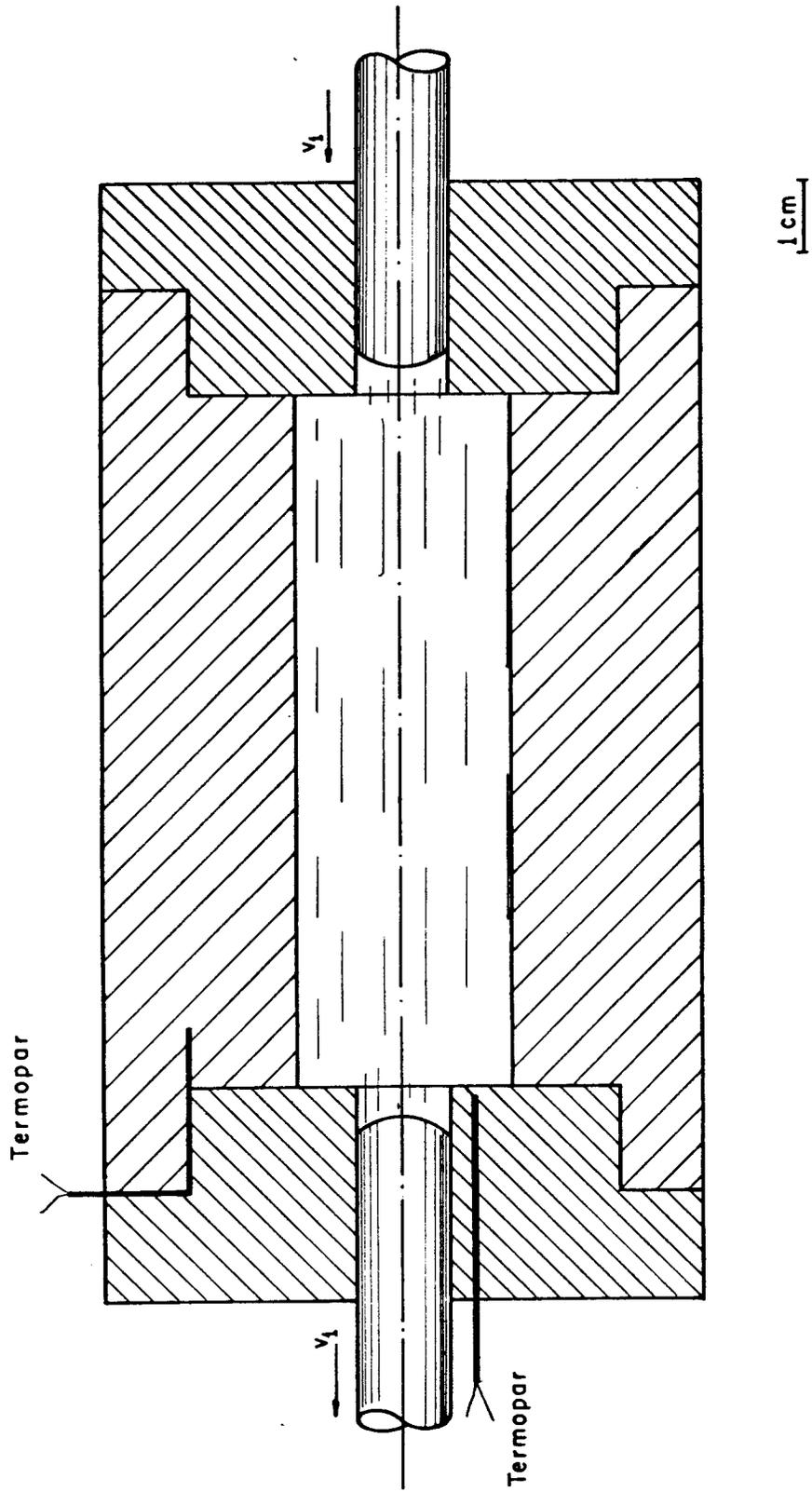


Fig. III.8 - Esquema do cadinho mostrando a posição dos termopares.

lutos a baixos níveis. Em metais, medidas de taxas de resistência elétrica a duas temperaturas podem ser extremamente sensíveis mas, sua limitação é que só dá a relação do conteúdo total de impurezas. Para alguns metais, medidas empíricas de pureza tais como dureza ou temperatura de recristalização pode resultar mais sensíveis que os métodos convencionais.

Como medidas de análise preliminar, serão feitas algumas de terminações através da microsonda eletrônica. Paralelamente a estas análises serão efetuados ensaios metalográficos que permitam observar a interface de avanço na solidificação.

(a) Ensaio Metalográfico

Para examinar em grande escala a estrutura de grãos, bem como o limite da interface, utilizou-se um exame macroscópico. Para esse fim, a secção de interesse é cortada e trabalhada, homogenizando a sua superfície através de polimento mecânico, seguido por posterior limpeza com ataque ácido (Tabela III.1). A estrutura metalográfica obtida com este procedimento é posteriormente fotografada no tamanho normal da peça tratada.

Na determinação da estrutura de crescimento da interface, utilizou-se um exame microscópico. As áreas analisadas nestes casos foi de 10 x 10 mm, reveladas através de polimento eletrolítico. Nesta operação o metal a ser polido deve passar primeiramente por polimento mecânico com lixa de água e pasta de diamante. Posteriormente é levado a uma célula eletrolítica na que o metal a ser polido constitui o anodo de célula, acontecendo desta forma uma contínua dissolução do mesmo. Assim sendo, as irregularidades da superfície desaparecem na medida que o processo progride. As condições de operação para obtenção da microestrutura mostram-se na Tabela III.2. As amostras assim tratadas são fotografadas no microscópio ótico com o aumento conveniente.

TABELA III.1

Condições para macroestrutura

Série de lixamento em água	Ataque ácido
220	64 ml HCl (conc)
320	32 ml H ₂ O ₂ (conc)
400	4 ml HF (40%)

TABELA III.2

Condições para microestrutura

Série de lixamento em água	Com pasta de diamante	Polimento eletrolítico	
220	6 μ	78 ml HClO ₄ (ac.perclo-rico)	tempo=35 seg
320		700 ml álcool etílico 100 ml álcool isopropi-lico	corrente=0,2A
400		50 gr ácido tartárico	área=10x10mm
600		120 ml água destilada	

(b) Ensaio de Microdureza

O teste realizado na medição de microdureza foi ensaio tipo Vickers, o qual fornece uma escala contínua (HV = 5 até 1000) para cada carga usada.

O equipamento utilizado nos testes foi um durômetro da LEITZ-WETZLAR modelo 60 - 366 - 007.

As amostras utilizadas foram feitas de regiões longitudinais preparadas com polimento eletrolítico a fim de evitar diferenças nas medidas por mal acabamento superficial.

A carga usada foi de 100 gf e o tempo de manutenção aproximadamente de 15 seg. efetuando-se em cada caso 5 medições.

Este tipo de ensaio nos correlaciona a pureza total com a dureza da amostra.⁽⁶⁾ Desta forma, ainda que este é um método de pouca precisão nos permite em uma forma rápida e econômica uma avaliação grosseira da existência ou não de um grau de purificação respeito a um material considerado como referência.

(c) Técnica de Análises por Microsonda Eletrônica

Para apreciação preliminar da pureza do alumínio, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Cambridge, modelo Stereoscan, 54-10, acoplado a um sistema de microanálise Marca Link, modelo Sistem 290, no qual existe um mini-computador para processar os dados obtidos, através de programas especiais.

A análise por microsonda eletrônica é uma técnica de análise elementar em áreas selecionadas e está baseada na produção de radiação característica de raio X dos elementos contidos na amostra, mediante bombardeio por um fino feixe de elétrons acelerados. É um método de análise qualitativa e quantitativa não destrutivo. Na análise qualitativa identificam-se os elementos por sua radiação característica; na análise quantitativa a concentração de um elemento Z dentro de uma fase se calcula a partir das medidas relativas de intensidade, fei-

tas sobre a amostra e um padrão respectivamente; as quais são devidamente corrigidas para efeitos do número atômico, absorção e fluorescência (61).

Essas correções são feitas pelo computador através de um programa ZAF para análise quantitativa.

O procedimento para a realização dessa análise foi o seguinte: polimento metalográfico nas amostras e padrões, as quais precisam ser analisadas sob as mesmas condições superficiais. As medidas de contagens de raio X, foram feitas ao longo de uma linha, na qual foram analisados diversos pontos.

(d) Técnica de Medidas de Radiação

A técnica de traçador radioativo (49-56) é um dos métodos conhecidos como mais efetivos no estudo da redistribuição de soluto, conseguindo-se determinar a presença de solutos da ordem de ppb (49-52). Para efetuar as medidas de radiação utilizou-se um detetor de radiação gama composto de um cristal de iodeto de sódio ativado com tâlio.

Os pulsos fotomultiplicados passam a um amplificador de um sistema eletrônico e a um contador (sistema ORTEC/MODULO-HEWLET-PACKARD), equipamento este que mostra-se na foto da Fig. III.9. Como técnica de contagem utilizou-se uma análise estática que permite medidas precisas a baixo nível de radiação. Para as análises, as barras obtidas foram cortadas em amostras de 15 mm de comprimento ao longo dela e posteriormente colocadas em tubos de ensaio e introduzidas num sistema protetor de chumbo que isola o detetor do resto do equipamento evitando assim interferências na contagem. Os períodos de contagem de cada amostra podem variar de 1 a 10 minutos dependendo do nível radioativo da amostra. As medidas assim efetuadas para cada amostra são posteriormente corrigidas pela atividade "background" normal e também segundo a pesagem de cada uma.

A atividade resultante correta (C) é então proporcional

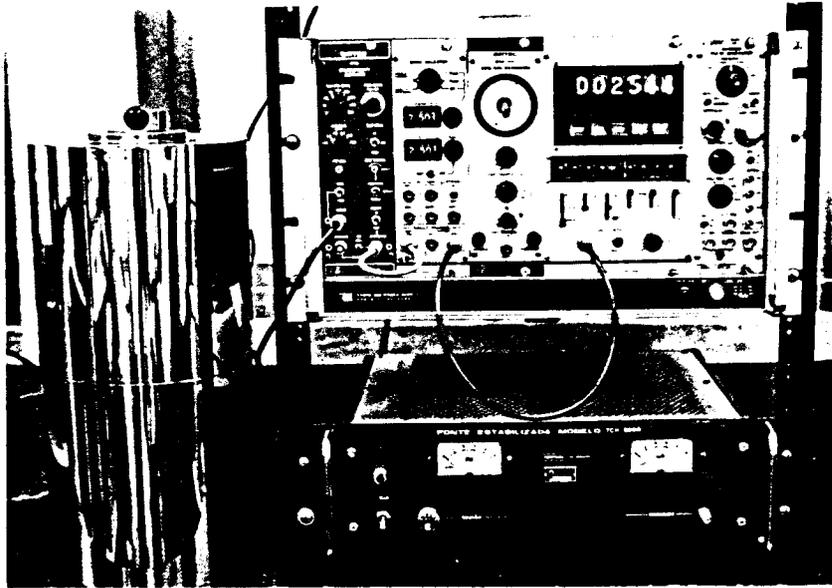


Fig. III.9 - Sistema ORTEC (módulo Hewlet-Packard) utilizado na contagem radioativa das amostras.

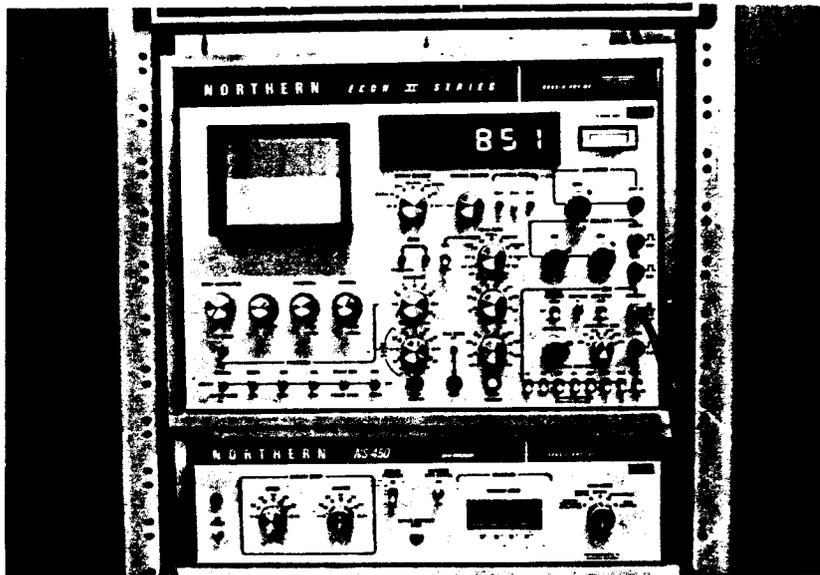


Fig. III.10 - Registrador "TRACOR" utilizado na determinação dos espectros de zinco e estanho.

à concentração do elemento traçador. Efetuada previamente a medida da atividade da barra inicial (Co) numa seção do lingote prévia purificação por fusão zonal, obtemos os valores (C/Co) que representam as concentrações relativas de soluto.

Um estudo preliminar foi desenvolvido para determinar a espécie de isótopo presente no zinco e no estanho. Para esta utilizou-se adicionalmente um registrador (TRACOR) apresentado na Fig. III.10 que nos permite observar o espectro dos isótopos do zinco e do estanho, espectros que mostram-se nas fotos da Fig. III.11 e III.12 onde podemos verificar também a equivalência com a literatura especializada⁽⁶²⁾ e que apresentam-se em forma conjunta.

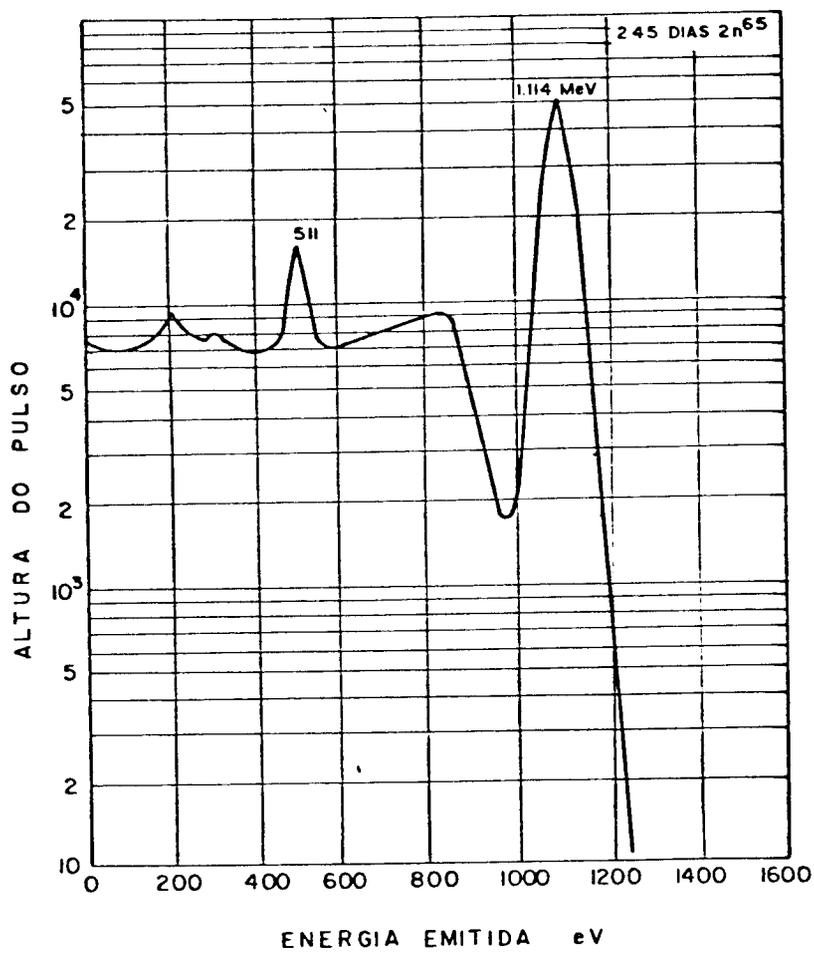
No caso do zinco, (Fig. III.11) o espectro é totalmente comparável com o seu isótopo Zn^{65} pelo que seu estudo resultará simples de efetuar, isto provavelmente deve-se a que os outros isótopos são de vida média muito curta e já não são detectáveis.

Para o estudo do estanho, a situação é diferente, devido a que este elemento apresenta vários isótopos de longa vida média (veja Tabela III-3) e pode assim observar-se no seu espectro três picos característicos que provavelmente correspondem a Sn^{113} , Sn^{117} e Sn^{119} . Mas, também podemos observar que o Sn^{113} é o que aparece em maior quantidade ($\gamma \approx 0,25$) e será portanto o que nos usaremos na determinação das análises.

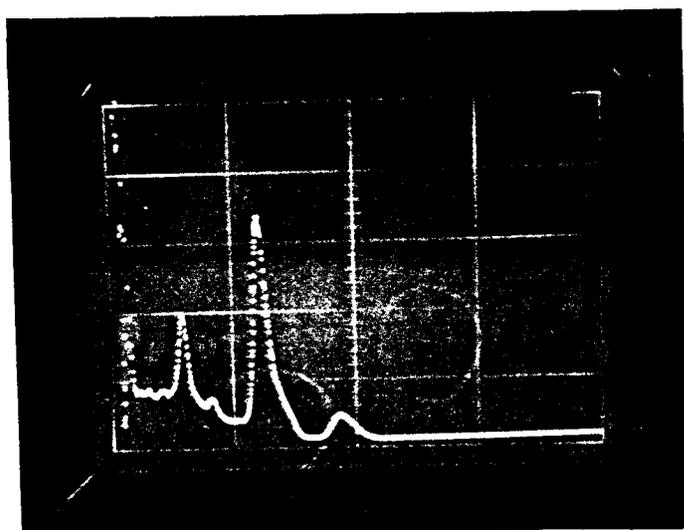
(e) Medidas de Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica é uma grandeza importante na caracterização dos materiais essencialmente no caso de metais e semi-condutores.

A resistividade dos materiais é uma consequência direta da característica de conduzir elétrons. Isto devido à presença de um grande número de elétrons quase livres que em presença de um campo elétrico podem-se movimentar. Desta forma, se não existem perturbações na rede,



(a)

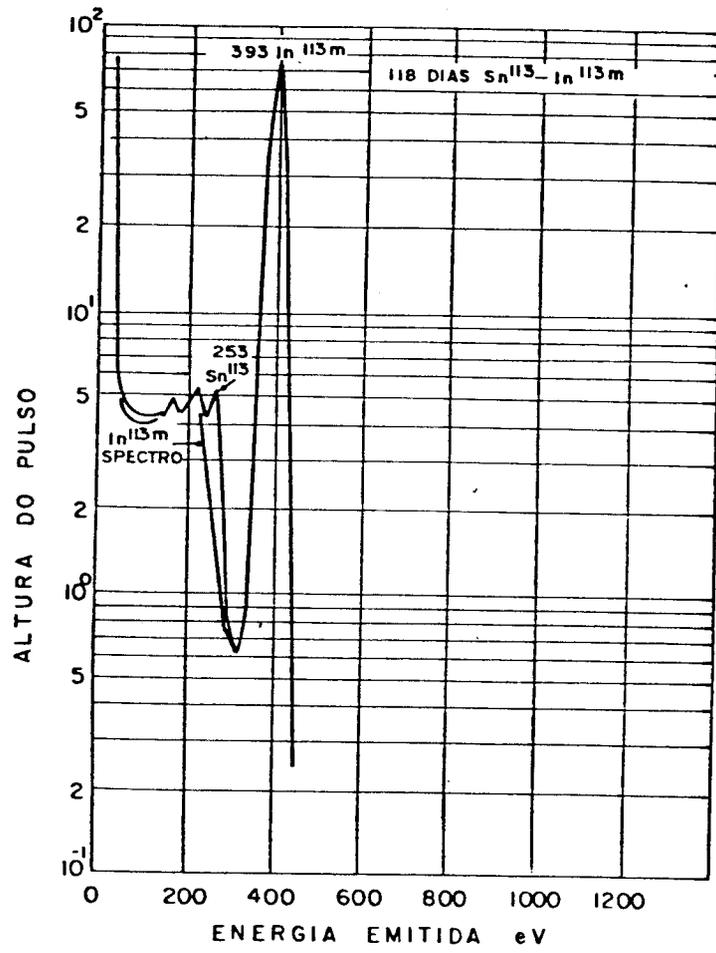


(b)

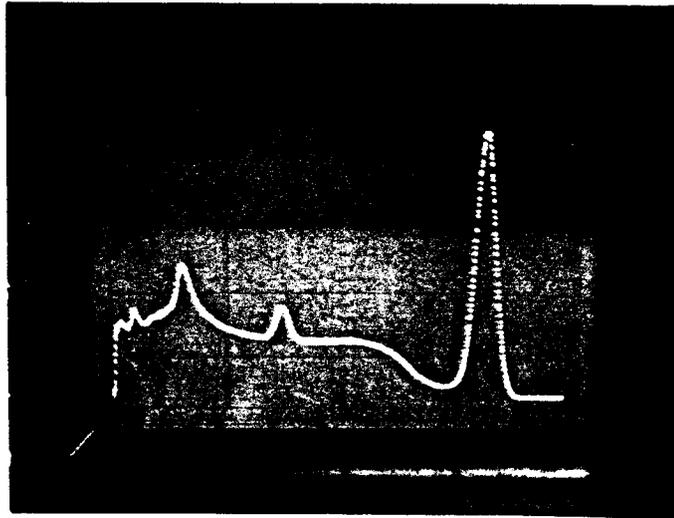
Fig. III.11 - Espectro do zinco obtido.

(a) bibliografia (62);

(b) experimentalmente.



(a)



(b)

Fig. III.12 - Espectro obtido para o estanho.
 (a) bibliografia (62);
 (b) experimentalmente.

TABELA III.3*

Isótopo	Energia γ (MeV)	Vida média
Sn ¹¹³	0,255	112 dias
Sn ¹¹⁷	0,161	214 dias
Sn ¹¹⁹	0,65	175 dias
Zn ⁶⁵	1,115	245 dias

*Dados extraídos de: Ref. 60, p. 186-195

a condutividade poderia ser infinita. Mas, na prática estas perturbações existem e impedem o livre fluxo de elétrons. E esta resistência que as perturbações impõem ao fluxo eletrônico que denomina-se de resistividade elétrica.

Desta forma, a resistividade total, ρ , de um metal pode ser decomposta segundo o fator que provoca a perturbação. Assim temos a regra de Matthiessen⁽⁶²⁾ que define a resistividade total como:

$$\rho = \rho_0 + \rho_i$$

sendo, ρ_i = resistividade intrínseca

ρ_0 = resistividade residual.

- . Resistividade intrínseca, ρ_i , é devido a perturbações provocadas por vibrações térmicas. Com o aumento de temperatura há um aumento na amplitude das vibrações dos átomos da rede metálica em torno de seus pontos de equilíbrio. Com isto aumenta a probabilidade de espalhamento dos elétrons, aumentando a resistividade elétrica⁽⁶³⁾.
- . Resistividade residual, ρ_0 , perturbações provocadas por fatores físico-químicos como⁽⁶⁴⁾:
 - impurezas: átomos estranhos na rede que provocam sua deformação afetando a resistividade.
 - defeitos físicos: (defeitos de ponto, linha ou superfície) que introduzem tensões na rede metálica deformadora.
 - pressão: em geral um aumento de pressão impede o livre fluxo dos átomos aumentando sua resistividade.
 - radioatividade: se o material contém diversos isótopos radioativos bem como se ele é bombardeado por partículas de alta energia (neutrons, deuterons etc) poderá haver variação no número de defeitos existentes (vacâncias, discordâncias etc) que afetaram a resistividade.

- transformações magnéticas; não devem ocorrer este tipo de transformações na temperatura de medida.

Em geral a resistividade residual poderá ver-se afetada por todo tipo de fenômeno físico-químico que implique em transformações de ordem-desordem da estrutura já seja pelos fatores independentes acima mencionados bem como por interação entre eles.

Das análises feitas podemos então concluir que se utilizamos medidas de resistividade como método de determinação de pureza de um material, o que deseja-se medir é a resistividade residual, ρ_0 , devido a átomos de soluto. Para isso é necessário que as outras fontes de perturbação estejam ausentes. Das fontes de perturbação, geralmente a única que se apresenta é a devida a defeitos físicos, mas, dito efeito pode ser eliminado quase que totalmente por um recozimento prolongado.

Por outra parte, em metais puros, na temperatura ambiente, a parcela de resistividade devida a vibrações térmicas, ρ_i , é muito maior que a devida à presença de impurezas ($\rho_{i300K} \approx \rho_{300K}$). Porém, em temperaturas próximas à do zero absoluto, a vibração dos átomos é muito pequena e a resistividade em essas condições é essencialmente devida a impurezas dissolvidas, ($\rho_{(4,2K)} \approx \rho_{0(4,2K)}$). Desta forma, o que se faz é medir a resistividade na temperatura ambiente (ρ_{300K}) e na temperatura do hélio líquido ($\rho_{4,2K}$).

Quando se trata de metais puros ($< 0,5\%$ soluto), a resistividade à temperatura ambiente é praticamente a mesma⁽²⁾.

$$\text{taxa de resistividade} = \frac{\rho_{(4,2K)}}{\rho_{(300K)}} = \frac{\rho_{0(4,2K)}}{\rho_{i(300K)}} \approx A \rho_{0(4,2K)}$$

Assim, $A \rho_{0(4,2K)}$ será função essencial da quantidade de soluto dissolvido na amostra.

Determinação experimental da resistividade

Para medir a resistência de um material, é necessário fazer passar corrente através dele introduzindo eletrodos na amostra. Existem diversos métodos para efetuar as medidas de resistividade⁽⁶⁴⁾, segundo o número de pares de terminais empregados para as medidas de corrente e tensão. No caso de bons condutores é conveniente usar o sistema de quatro pontas: duas de corrente e duas de tensão (Fig. III.13).

As experiências serão feitas com amostras na forma de fios finos de $\sim 0,75$ mm de diâmetro e de grande comprimento, ~ 100 cm. Posteriormente ditas amostras serão recozidas (prévio encapsulamento em atmosfera inerte de argônio), a temperatura de 420°C por um período de 4 (quatro) dias para eliminar assim as tensões internas provocadas por trabalho mecânico. Na foto da Fig. III.14 apresenta-se uma amostra encapsulada e outra já montada pronta para as medidas.

As medidas de resistividade no alumínio não puderam ser efetuadas à temperatura de 4 K (no hélio líquido) por falta de equipamentos apropriados a este tipo de experiência. Contudo e a fim de obter alguma informação à respeito, as taxas de resistividade serão efetuadas à temperatura ambiente e a temperatura do nitrogênio (80 K).

Como equipamento utilizou-se um dewar de nitrogênio onde serão introduzidas as amostras. Como fornecedor de corrente utilizou-se uma fonte estabilizada de 10 mA, modelo 3000 TR, marca TECTROL. Para a leitura da resistência foi utilizado um registrador digital DANA, modelo 5800 A.

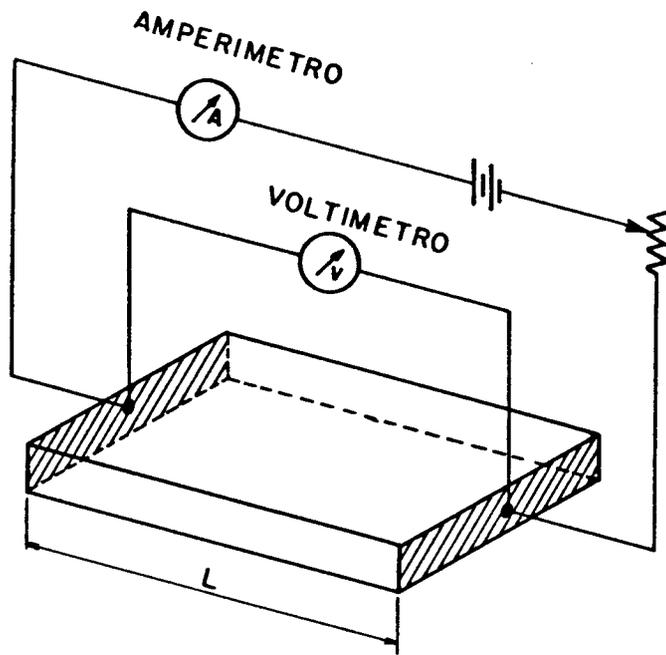


Fig. III.13 - Esquema de um circuito para medidas de resistividade.



Fig. III.14 - Amostra preparada para medidas de resistividades na forma de fios de 0,75 mm de diâmetro.

(f) Espectrometria Fluorescente de Raios X (75)

Esta técnica de análise encontra sua maior aplicação em casos de determinação de rotina, nas análises de materiais sobre os quais se dirige um controle de qualidade quanto a sua composição química.

Sendo um método de análise instrumental, depende como os demais deste tipo, de uma padronização prévia, com a que podemos comparar as amostras a serem analisadas.

O princípio desta técnica se baseia em excitar os átomos na superfície da amostra fazendo incidir um feixe de raios X nela. Os átomos ao ser desexcitados emitem uma radiação secundária característica provocada pela passagem dos elétrons a um nível de menor energia. A espectrometria de raios X, pela medida da intensidade de raios característicos dos elementos, fornece dados analíticos de determinado material.

Na Fig. III.15 mostra-se um esquema de funcionamento desta técnica de análises. O tubo gera os raios X primários que incidem diretamente na amostra. Ocorre interação da radiação primária com os elementos presentes na amostra que emitem suas radiações características através de um feixe policromático. Este feixe passa pelo colimador primário e a seguir é difratado pelo cristal analisador que o desdobra em radiação monocromática, cada qual com seu respectivo comprimento de onda.

Para uma boa resolução é fundamental que tanto amostras e padrão sejam preparados da mesma forma mantendo uma superfície lisa para evitar interferência de raios e possam assim serem comparadas nas mesmas condições.

(g) Espectroscopia de Emissão (75)

A espectroscopia baseia-se no princípio de que os átomos de elementos metálicos, e alguns não metálicos, ao serem excitados por chama, emitem radiações com comprimentos de onda característicos. Desta forma, na análises qualitativa determinam-se os elementos contidos na amostra pela comparação dos espectros obtidos e os es-

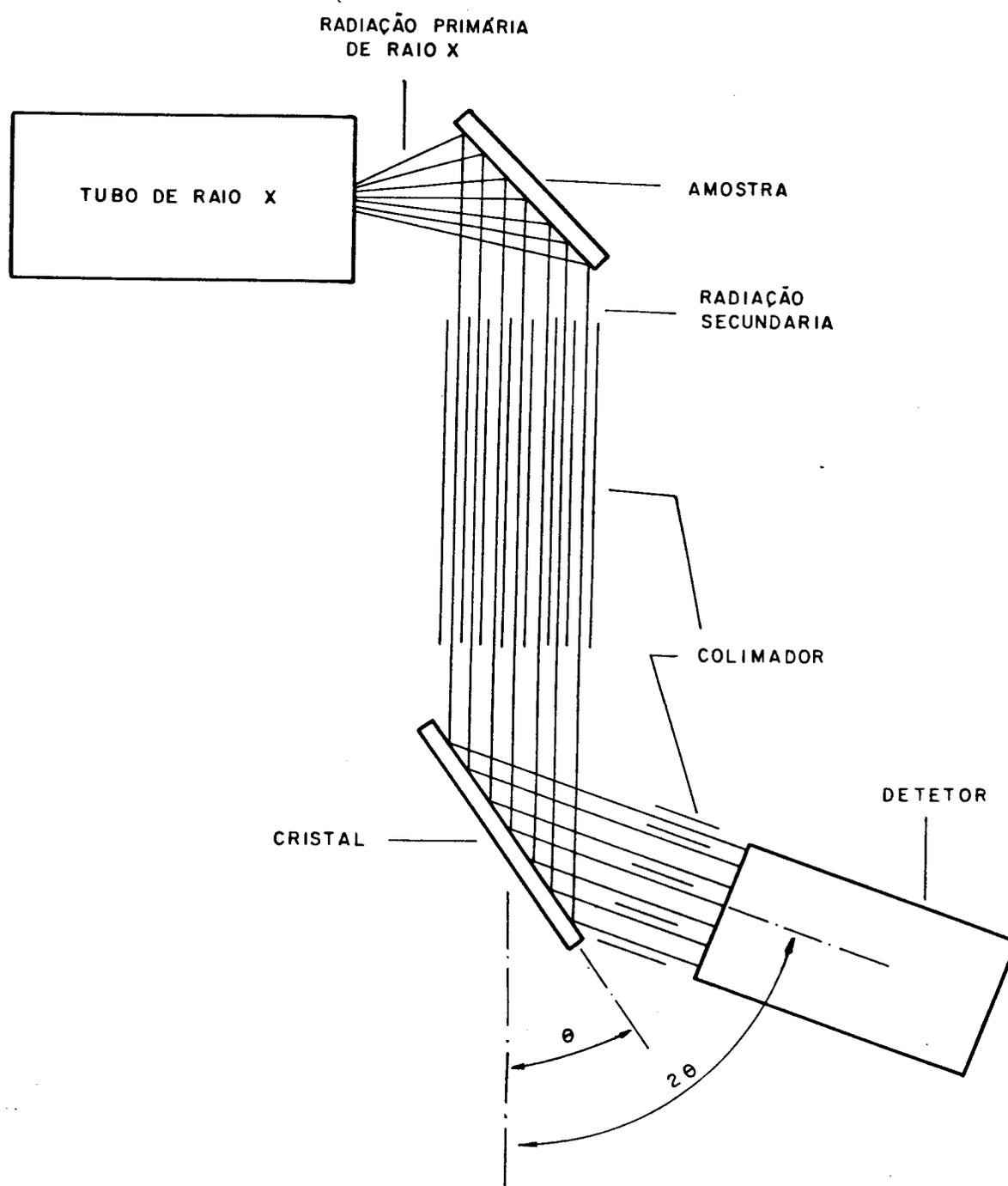


Fig. III.15 - Esquema geral de funcionamento de um Espectrômetro de raios X.

pectros dos elementos puros. O espectro característico é o resultado da radiação emitida pela amostra excitada que através de um espectrometrômetro óptico resolve os diferentes comprimentos de onda característicos que atingem uma chapa fotográfica impressionando-a.

Para efetuar uma análise quantitativa efetua-se a relação entre potência da radiação emitida em um certo comprimento de onda e quantidade do elemento correspondente na amostra. A potência radiante é influenciada pelos fatores como temperatura da chama onde está excitada a amostra e tempo de exposição da chapa fotográfica. Por esta razão, os procedimentos devem ser rigorosamente padronizados tanto para amostra como padrão.

Este método apresenta-se como o mais viável a nossas experiências já que permite detectar até 0,001% ou menos de ions metálicos e certos não metálicos como P, Si, C em amostras de poucas miligramas as que devem ser previamente diluídas.

(h) Difração de Raios X (75)

A técnica de determinação da cristalinidade de um material, descoberta por Laue consiste em fazer incidir um feixe de raios X sobre uma amostra que constitui uma rede tridimensional de difração. O feixe de raios X constituindo uma distribuição contínua de comprimentos de onda, quando atravessa o cristal produz intensos feixes em direções bem definidas, correspondentes às interferências construtivas provenientes dos vários centros de difração (construídos pelos átomos). Tais feixes, atingindo uma chapa fotográfica formam um conjunto de "Manchas de Laue" (vide Fig. III.16). Consegue-se assim determinar a monocristalinidade de um material através da apresentação de pontos que correspondem a planos cristalinos ou policristalinidade através de linhas ou anéis (vide Figuras b, c). No caso de monocristalinidade consegue-se conhecer as disposições dos átomos em um cristal fazendo-se um cuidadoso estudo das localizações e das intensidades das manchas de Laue de modo que se pode concluir estrutura de uma rede.

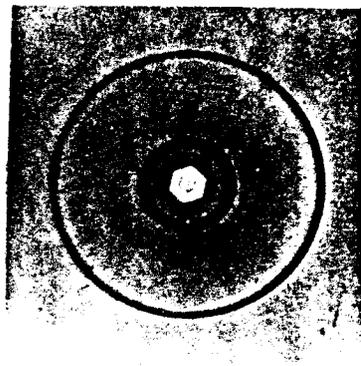
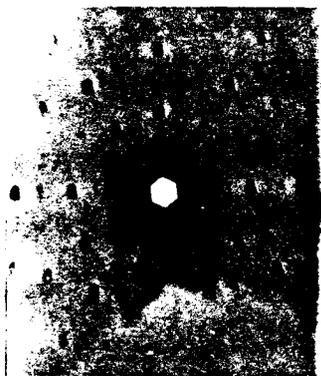
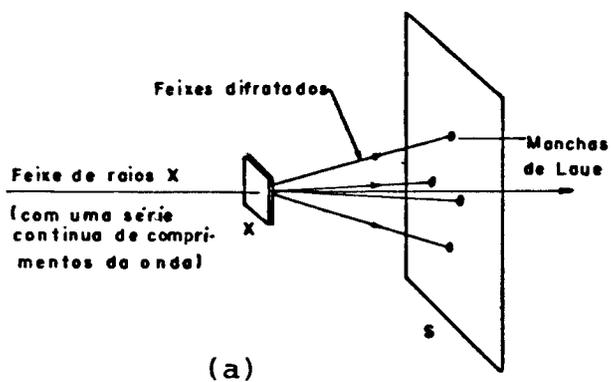


Fig. III.16 - (a) Esquema simplificado de um sistema de difração por raios X para determinação do espectro de Laue.
 (b) espectro de um monocristal de alumínio.
 (c) espectro de alumínio policristalino.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS OBTIDOS

Os estudos efetuados para verificar a viabilidade do processo semi-contínuo dividem-se em:

1. Experiências para determinar o desempenho do equipamento através das quais se verifica o sistema de movimentação, a existência da interface plana de avanço e a redistribuição de temperatura no banho fundido, que são fatores básicos no controle da purificação por fusão zonal.
2. Estudos da distribuição das impurezas radioativas (zinco e estanho), o que permitirá avaliar a aplicabilidade do método, bem como, comprovar o modelo matemático desenvolvido para esse processo.
3. Comparação do processo semi-contínuo com o de fusão zonal convencional através do estudo da distribuição do zinco no alumínio.
4. Caracterização do alumínio a fim de quantificar o grau de pureza obtido após um e dois estágios de purificação.

IV.1. DESEMPENHO DO EQUIPAMENTO

Essas experiências tiveram como principal objetivo verificar o funcionamento do sistema e estudar, se necessário, algumas modificações de interesse.

Nessa oportunidade o material utilizado foi alumínio comercial sem adição de impurezas radioativas sendo que o funcionamento do sistema ocorre com ambos os banhos inicialmente cheios. O volume de cada banho foi de 180 cm^3 adaptado a uma barra de saída de 8 mm de diâmetro. O sistema de movimentação utilizado proporciona à barra uma velocidade de 5 mm/h.

O sistema assim montado funciona qualitativamente em boas condições conseguindo-se uma velocidade uniforme tanto na entrada quanto na saída das câmaras de trabalho.

- (a) A detecção da interface de avanço se efetua por simples interrupção do aquecimento. Uma amostra obtida na saída do 2º banho foi submetida a estudo através de exames macro e micrográfico que permitirão detetar o limite da interface bem como verificar sua natureza plana, fato que pode ser observado na Fig. IV.1. Na Fig. IV.1(a) pode-se ver a interface plana ligeiramente côncava ao líquido que se deve a uma maior extração de calor nas paredes. Nessa foto pode-se observar também a uniformidade do diâmetro da barra de saída. A Fig. IV.1(b), uma micrografia no limite da interface, mostra a frente plana de crescimento delineada pela micro-segregação das impurezas, associadas com a degeneração da interface em celular/dendrítica no lado impuro da barra, provocada pelo aumento da velocidade de solidificação.

A existência de um certo grau de purificação verifica-se através de uma análise no microscópio eletrônico de varredura; obtendo-se um valor de ~ 99,7% para o alumínio inicial e ~ 99,9% para o purificado. Como não é um método de boa precisão, devido ao próprio erro do equipamento (~ 1%), efetua-se uma verificação adicional da purificação através de ensaios de microdureza, obtendo-se um valor médio de 21,4 HV para a região sem purificar e de 18,68 HV na região purificada.

Com os resultados até aqui obtidos pode-se afirmar que o sistema apresenta-se qualitativamente viável mas, o processo só poderá ser quantificado após efetuadas as experiências em caráter definitivo.

Por outro lado, com o funcionamento nas condições expostas ($V_{\text{banho}} = 180 \text{ cm}^3$ e diâmetro da barra = 8 mm), o desenvolvimento do processo é muito lento no sentido de poder quantificar resultados; são necessários ~ 250 h de funcionamento para encher o segundo banho (correspondente a ~ 500 g de material purificado num primeiro estágio). Em decorrência desse fato considerou-se conveniente efetuar as seguintes modificações:

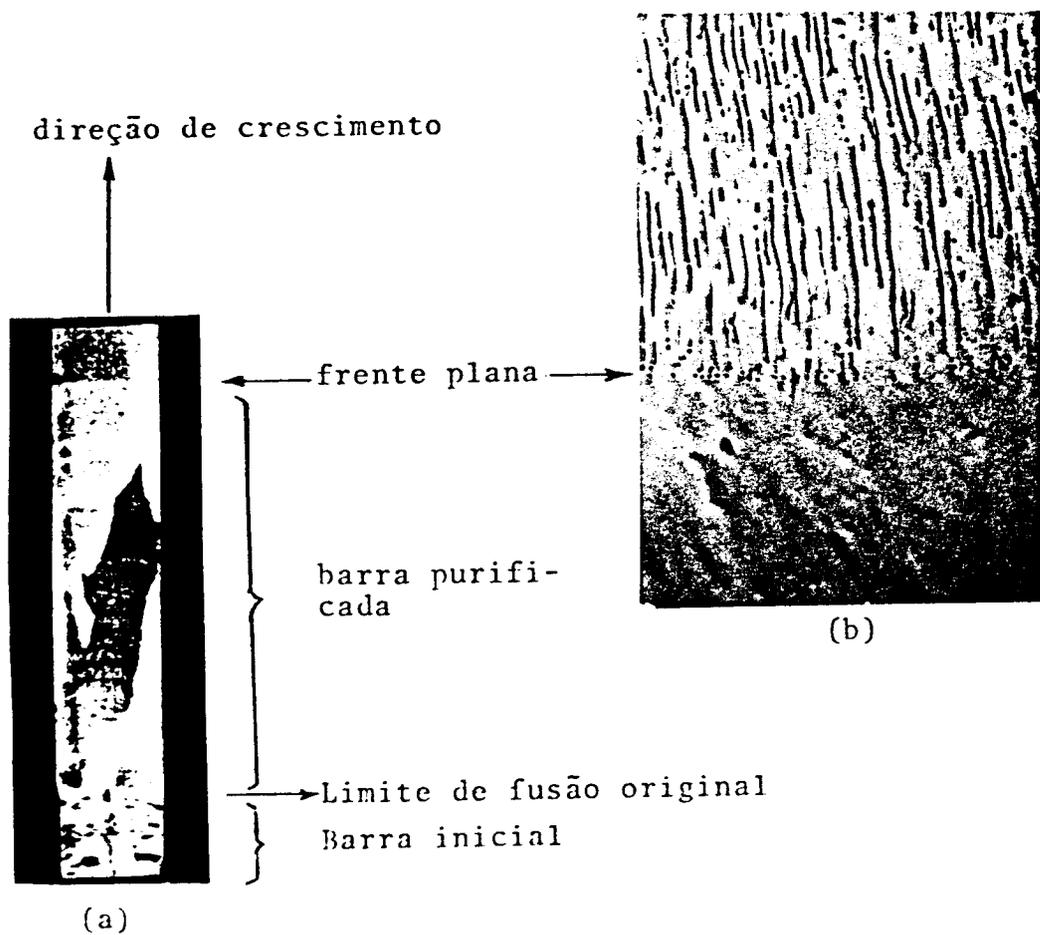


Fig. IV.1 - Estrutura de solidificação obtida por interrupção do processo (a) Macroestrutura; (b) Microestrutura da frente plana (M x 37,5).

- o volume dos banhos será reduzido em 55% através da diminuição do diâmetro interno dos cadinhos (de 60 mm para 40 mm),
- o diâmetro das barras será aumentado de 8 mm para 12 mm, com isto se aumentará a velocidade de produção em volume de material obtido,
- a velocidade de trabalho no sistema de movimentação será aumentada a 10 mm/hr, dentro da faixa de estabilidade da frente plana (vide Anexo 4), e

dessa forma conseguiremos preencher o equivalente a um volume de banho (caso da 2^a câmara de trabalho) em ~80 h.

- (b) Estudo da distribuição de temperatura ao longo da zona fundida. No estudo da distribuição de temperatura ao longo da zona fundida, preparou-se uma barra do diâmetro do canal de saída contendo um termopar no seu centro (foto da Fig. IV.2(a)) localizando-o posteriormente dentro do banho de forma a atingir o centro do cadinho ou zona fundida (Fig. IV.2(b)). Simultaneamente usou-se um termopar perto da interface, (posição de referência para o controle da temperatura) mantendo-o a 700°C. Atendida a temperatura de referência e dando ao sistema a velocidade de 10 mm/h, obteve-se o registro de temperatura desde o centro do banho até a saída total da barra antes da sua entrada no segundo estágio. Os resultados assim obtidos se apresentam na Tabela IV.1 e graficados na Fig. IV.3, onde mostram-se também a posição da interface e os pontos críticos do banho.

Do gráfico podemos calcular um gradiente de temperatura de 80°C/cm perto da interface. Este gradiente relativamente alto, e, o fato de utilizar aquecimento indutivo que provoca agitação no banho líquido, ajuda a estabilidade da interface impedindo que protuberâncias, que possam ocasionalmente se formar, encontrem condições favoráveis de subsistência dentro do banho líquido superaqueci

Fig. IV.2 - Sistema de termopares utilizados na medição de temperaturas (a) barra de saída contendo termopar no centro; (b) localização dos diversos termopares no banho.

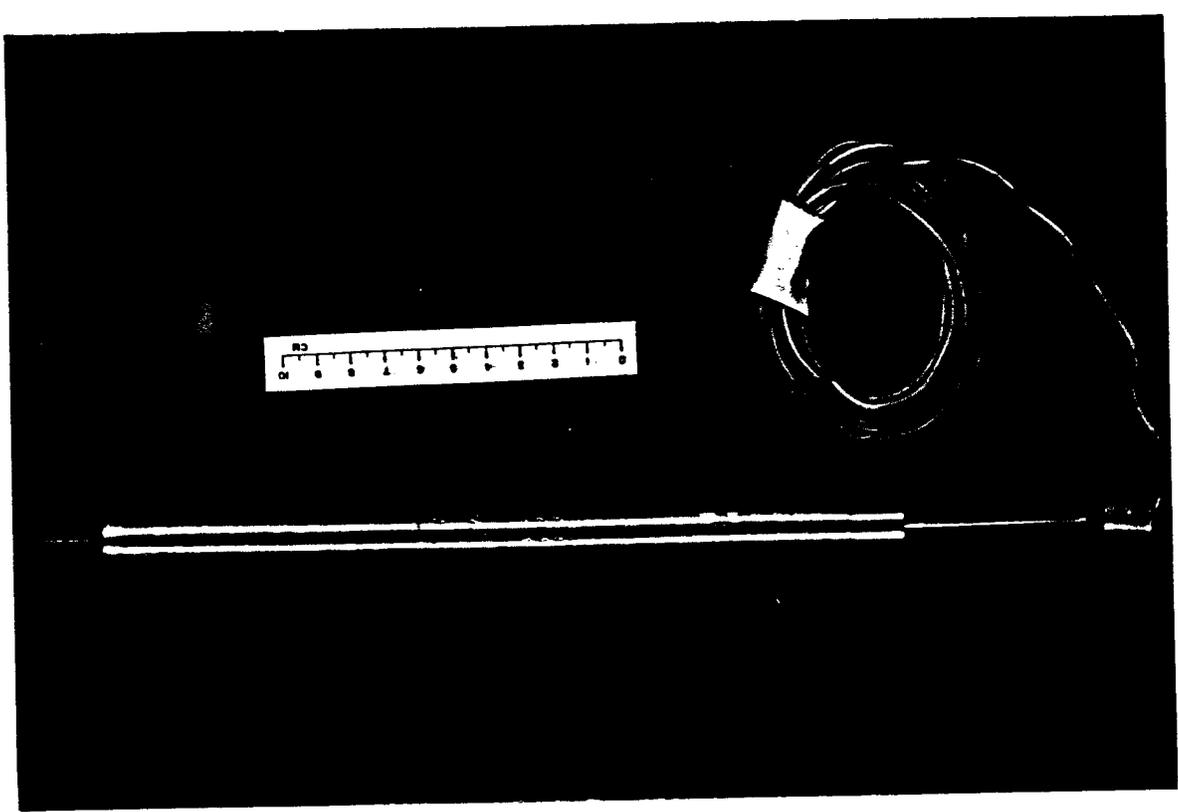
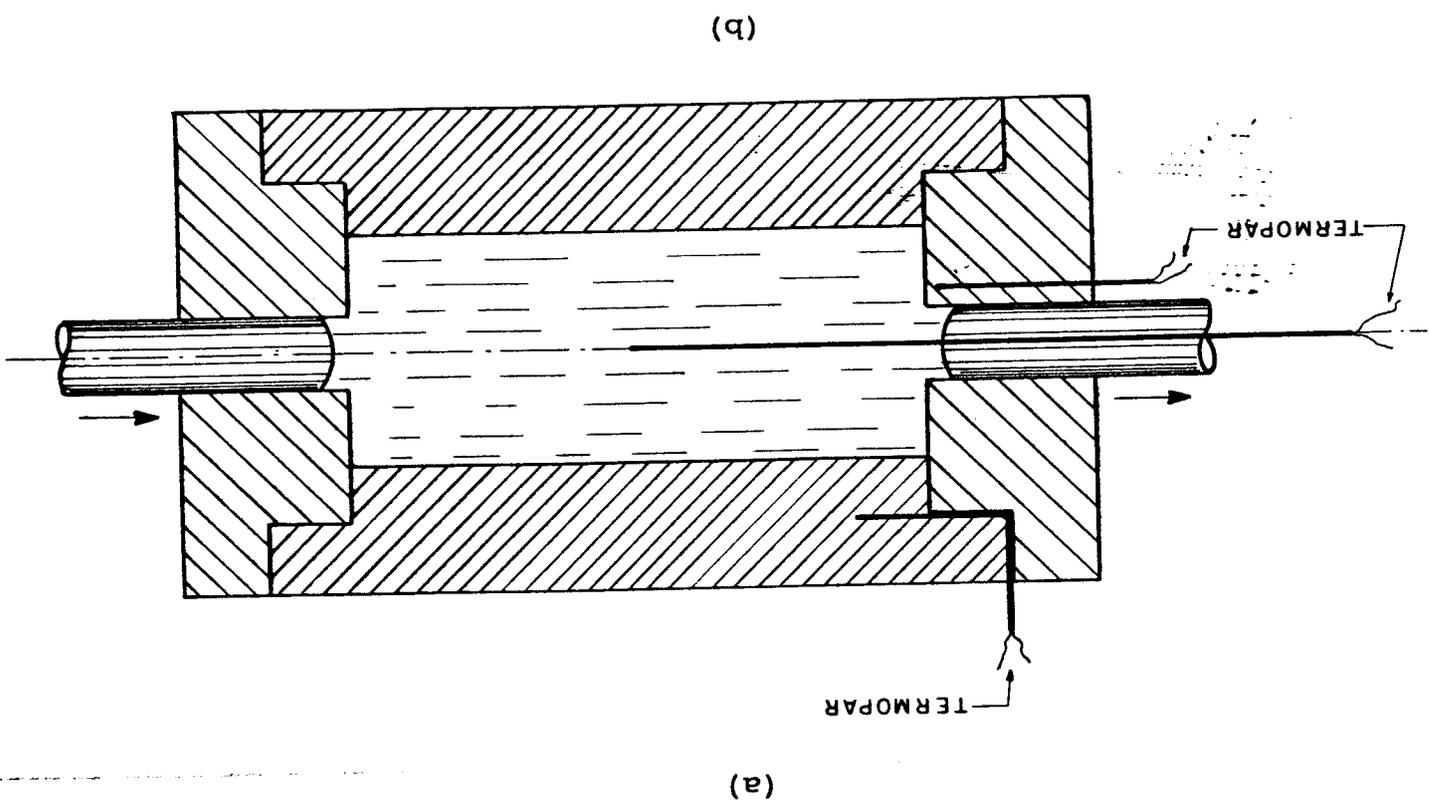


TABELA IV.1

Pontos de leitura obtidos no registrador para diversas posições do termopar no estudo de distribuição de temperatura no banho.

Distância desde as placas de refrigeração d [cm]	Leitura registrada mV	Temperatura equivalente: °C
10,1	36,5	880
9,5	36,7	884
8,9	36,0	866
8,4	36,4	876
8,0	35,0	842
7,4	34,7	834
6,8	34,0	818
6,2	33,0	793
5,6	32,5	771
5,1	31,5	758
4,5	30,0	721
4,0	28,2	678
3,2	25,7	620
2,7	23,5	567
2,2	22,0	532
1,6	10,5	496
1,1	17,7	462
-0,5	17,5	428
-0,2	17,0	414
-1,5	15,5	380
-1,9	15,2	372
-3,0	14,2	343
-3,8	13,0	320
-4,4	12,5	307
-5,4	11,5	283
-6,1	10,5	258

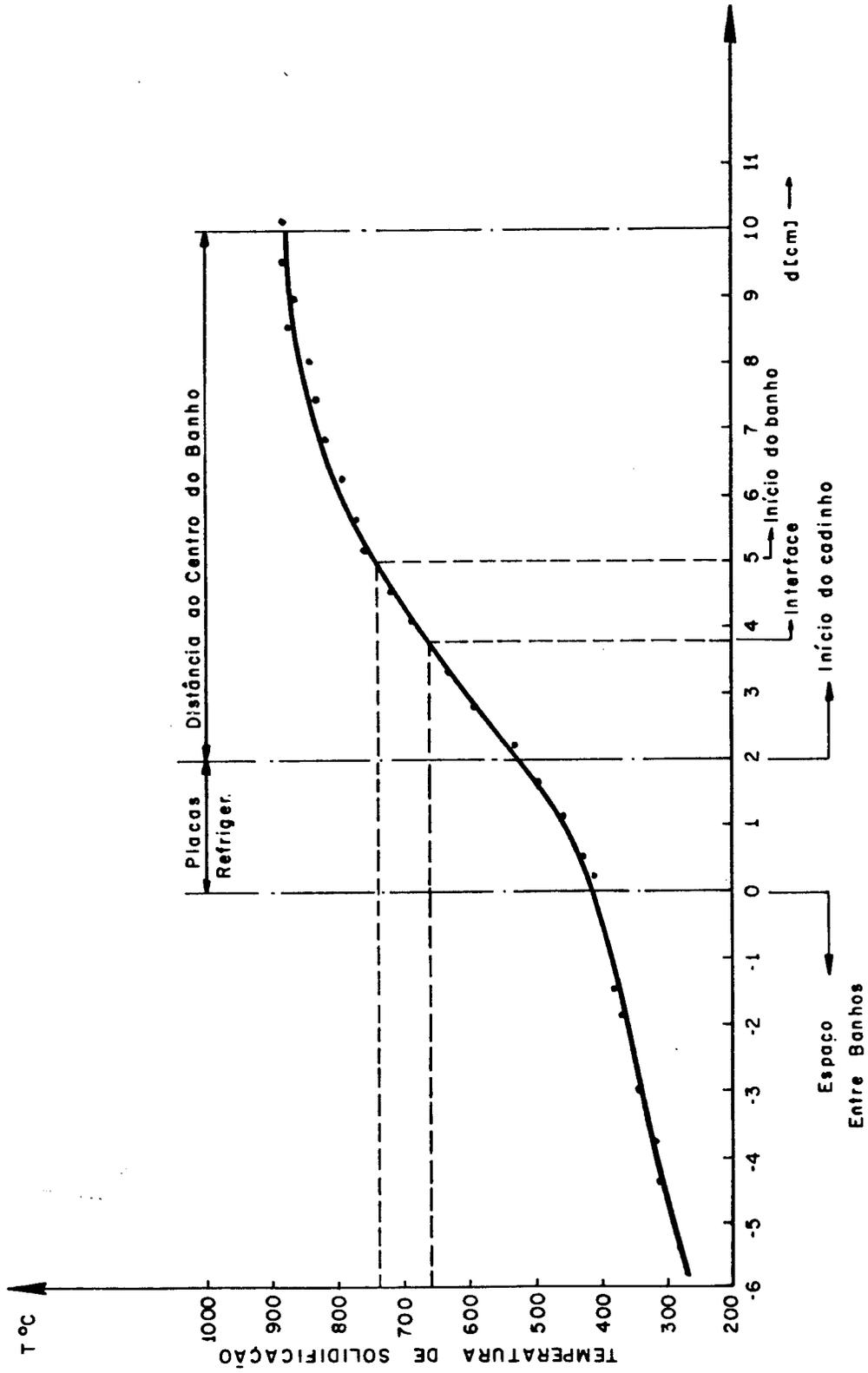


Fig. IV.3 - Perfil de temperatura desde o centro do banho até saída da barra entre placas.

do. Para essas experiências, e as que se apresentarão a seguir, o equipamento de aquecimento indutivo trabalhou nas seguintes condições:

frequência = 5,6 kHz
 potência = 27 kW
 tensão = 225 V

IV.2. DISTRIBUIÇÃO DO ESTANHO E DO ZINCO APÓS UM E DOIS ESTÁGIOS DE PURIFICAÇÃO*

A escolha desses elementos como impurezas características na forma de isotopos radioativos, deve-se essencialmente à diferença no coeficiente de distribuição que eles apresentam no alumínio. No caso do zinco o k_0 é bastante elevado ($\sim 0,47$) e para o estanho apresenta-se muito menor que 1, podendo-se estimar em $\sim 0,01$ (vide Anexo 5). A adição desses elementos foi de 0,1% no metal-base (alumínio).

IV.2(a) Distribuição do estanho no alumínio

(i) Previsão teórica

Primeiramente efetua-se para este soluto um estudo teórico que permite prever a redistribuição dessa impureza no alumínio. Como limite inferior considera-se o coeficiente teórico no valor de 0,01; baseado nisso usaremos, na aplicação do modelo, valores de coeficiente de distribuição de: 0,01; 0,015; 0,017 e 0,02 após um estágio de purificação. Dessa forma ve-se:

- Perfil de redistribuição de soluto na saída do 1º banho após introdução de 2 volumes de banho. Os resultados obtidos pelo modelo teórico através do programa, apresentam-se na Fig. IV.4.

* Análise efetuado pelo Instituto de Química da Unicamp.

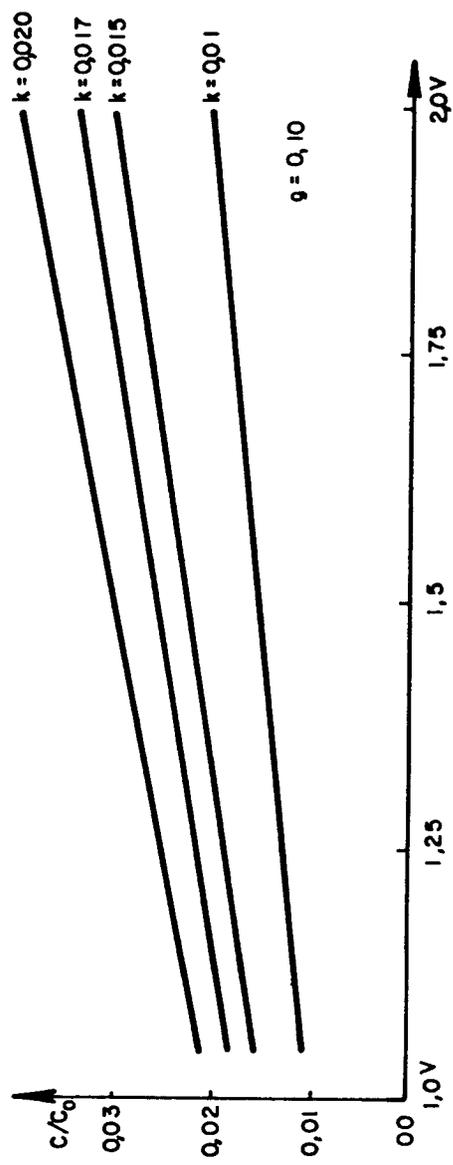


Fig. IV.4 - Perfil de distribuição do estanho no alumínio (Al-0,1% Sn) obtido na saída do 1º banho após introdução de 2 volumes de banho, segundo modelo teórico para diferentes valores de k .

- Perfil de redistribuição de soluto na saída do 1º banho após introdução de 3 volumes de banho, resultados que apresentam-se graficados na Fig. IV.5.

(ii) Distribuição experimental

Experimentalmente uma primeira barra foi obtida após introdução de 1,25 V no primeiro banho, equivalentes a uma barra de 20 cm de comprimento (25% V). Posteriormente a barra foi cortada em porções de 2 cm de comprimento e, analisada em cada amostra, a radiação emitida por o Sn^{113} . Isso nos permite efetuar um estudo da redistribuição de soluto ao longo da barra, resultados apresentados na Tabela IV.2. No gráfico da Fig. IV.6 apresentam-se os valores obtidos experimentalmente de forma conjunta com os dados pelo modelo matemático quando aplicado nesta condições.

O coeficiente de distribuição teórico (k_0) é difícil de ser calculado com exatidão (Anexo 5), mas, o coeficiente efetivo k , pode ser estimado através do modelo teórico por simples superposição das curvas experimental e teórica. Desta forma podemos determinar um coeficiente efetivo da ordem de 0,017.

No gráfico podemos observar também que os pontos experimentais acompanham o modelo teórico. Um ponto sai das proximidades da curva, e isso pode simplesmente ser resultado da interrupção do processo, que provoca uma leve mudança na interface.

A fim de comprovar o modelo matemático com maior exatidão e, verificar a reprodutibilidade do método, realizou-se uma 2ª experiência sempre com um só estágio de purificação. A barra obtida foi de 80 cm, sendo que para atingir este comprimento foi necessário interromper o processo algumas vezes.

Os resultados das análises feitas em 40 amostras de 2 cm de comprimento cada uma, apresentam-se na Tabela IV.3 e o perfil de distribuição correspondente, na Fig. IV.7. Verificamos novamente, através do gráfico, que os pontos acompanham o modelo desenvolvido

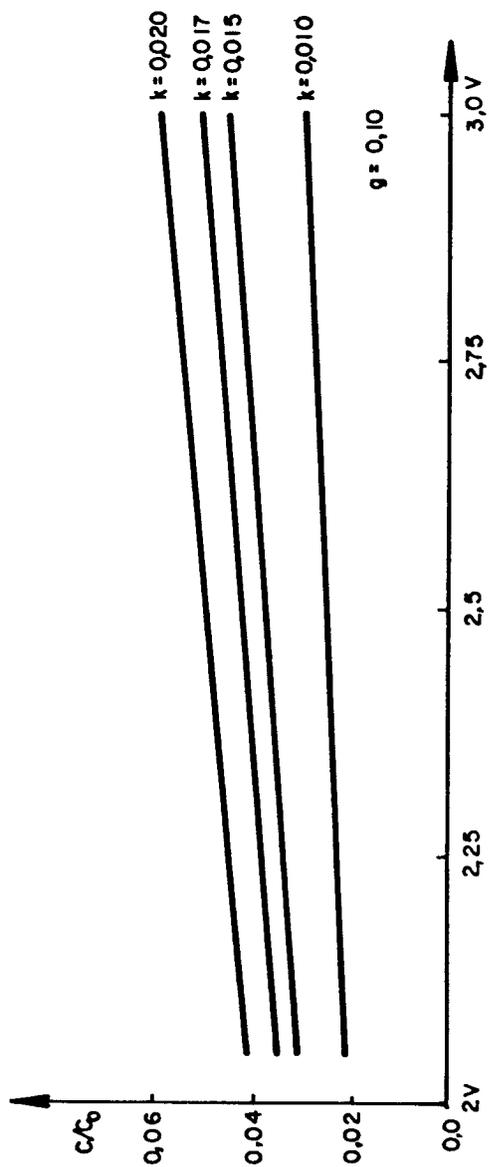


Fig. IV.5 - Perfil de distribuição do estanho no alumínio (Al-0.1% Sn) obtido na saída do 1º banho, após introdução de 3 V segundo modelo teórico para diversos valores de k .

TABELA IV.2

Resultado das amostras analisadas por radiação para a barra obtida na saída do 1^o banho para Al-0,1% Sn.

Tempo de contagem = 2 minutos

Nº amostra	Nº contas	C	C/C ₀
26	1341	0,0017	0,017
27	1396	0,0017	0,017
28	1438	0,0018	0,018
29	1520	0,00182	0,0182
30	1602	0,00197	0,0197
31	1350	0,0017	0,017
32	1640	0,0021	0,021
33	1681	0,00213	0,0213
34	1799	0,0022	0,022
35*	79970	0,1	1,0
Bg	120		

* Amostra 35 corresponde a referência preparada com 0,1% Sn.

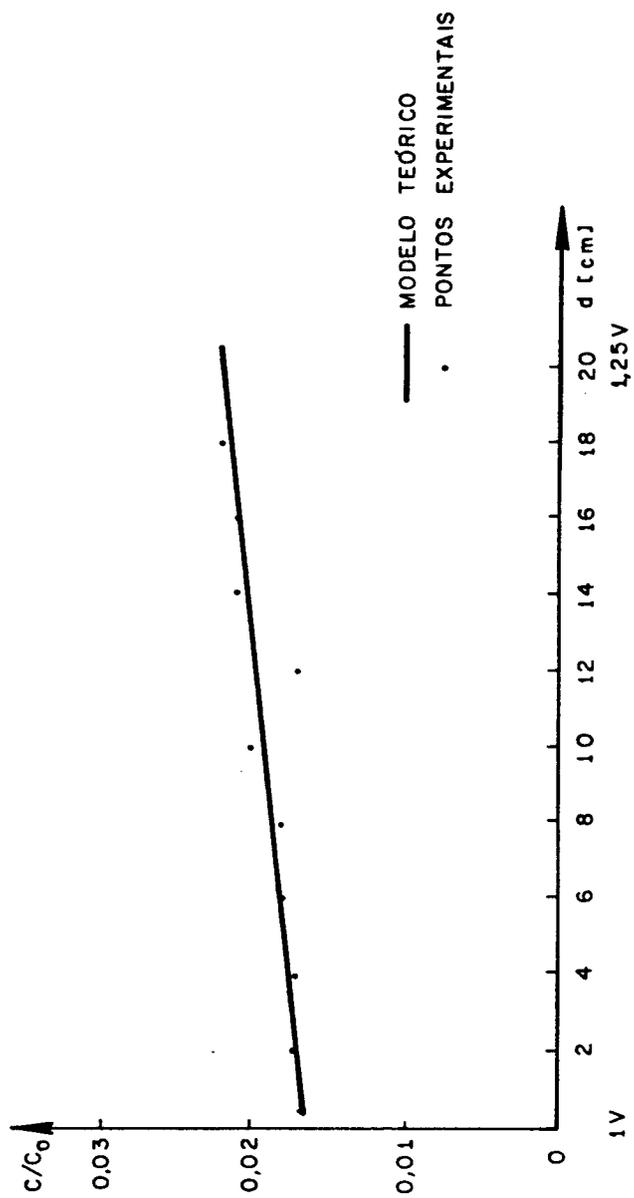


Fig. IV.6 - Perfil de distribuição de soluto para o Al-0,1% Sn na saída do 1º banho.

TABELA IV.3

Análises obtidos após introdução de 3V no primeiro
banho, para Al-0,1% Sn na barra entrada.

Tempo de contagem = 2 minutos

Nº	Nº contas	C/C ₀
81	1553	0,030
82	1707	0,033
83	1798	0,035
84	1744	0,034
85	1698	0,033
86	1810	0,035
87	1885	0,037
88	2890	0,056
89	3094	0,061
90	1815	0,036
91	1880	0,037
92	2123	0,041
93	2120	0,041
94	1970	0,038
95	2032	0,040
96	2090	0,040
97	2152	0,042
98	1198	0,024
99	2160	0,042
100	1984	0,039
101	2006	0,039
102	2233	0,043
103	2264	0,044
104	3285	0,064
105	2152	0,042
106	2311	0,045
107	3635	0,030
108	2350	0,046
109	2465	0,048
110	2417	0,047
111	2545	0,049
112	2566	0,050
113	2608	0,051
114	2685	0,053
115	3094	0,061
116 (ref.)	50720	1,0

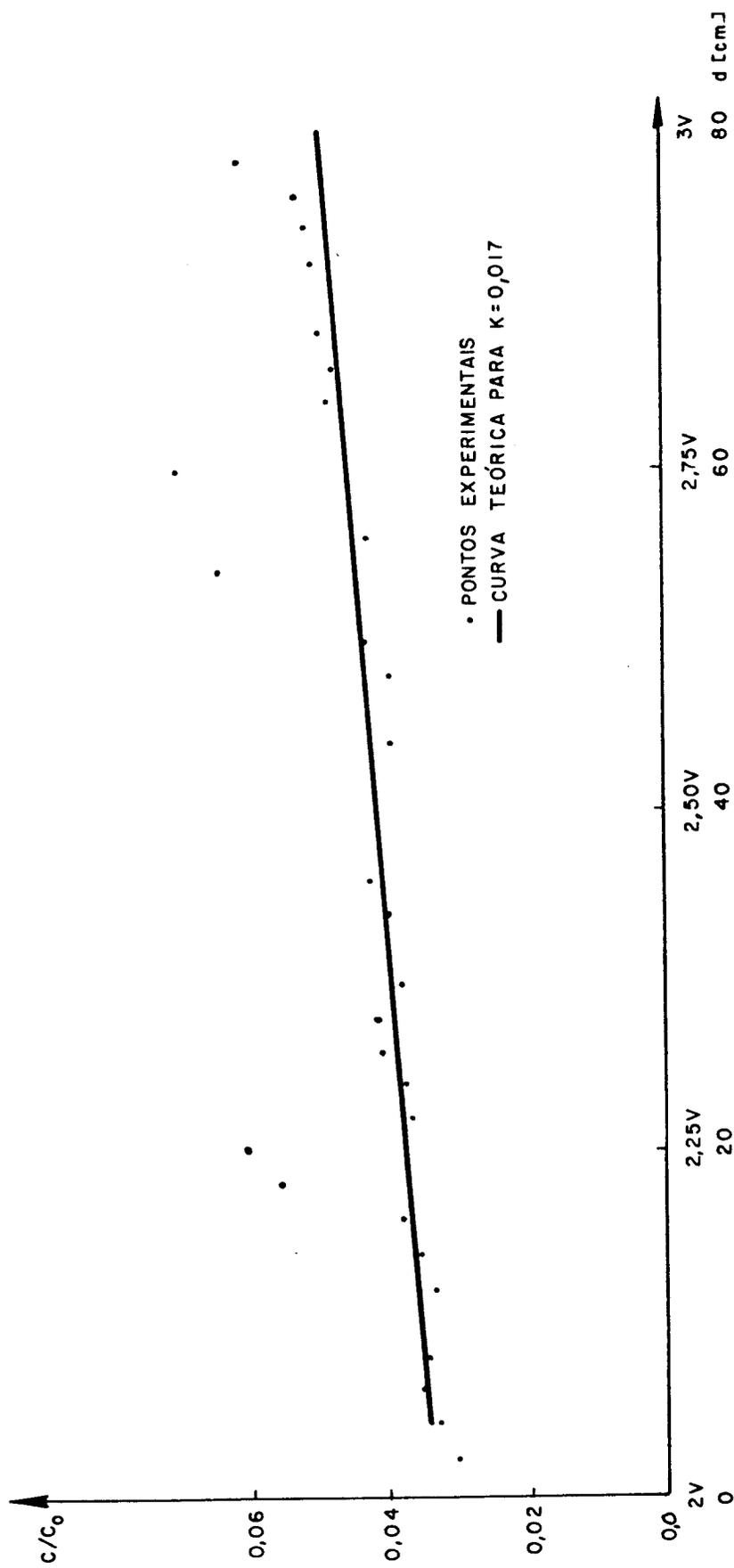


Fig. IV.7 - Perfil de distribuição do estanho no alumínio (Al-0,1% Sn¹¹³) após introdução de 3 V no primeiro banho.

para um coeficiente de distribuição $k = 0,017$, fato que nos mostra a reprodutibilidade do método. Nota-se também que alguns pontos saem da curva de distribuição; isso pode ser devido a pequenas mudanças na posição da interface cada vez que o sistema é ligado e desligado. Quando a nova posição da interface de avanço se apresenta mais longe do banho, deverá ocorrer, ao reiniciar o processo, um grau de purificação maior. A purificação poderá ser menor, caso a nova posição venha a ficar mais perto do banho fundido devido que, no momento de interrupção do aquecimento, provoca-se um aumento na velocidade de solidificação, aprisionando o soluto.

IV.2(b) Distribuição do zinco no alumínio

Essas experiências foram feitas utilizando Al-0,1%Zn⁶⁵; como se verificou o zinco se caracteriza por possuir um coeficiente de distribuição $k_0 = 0,47$. Esse valor implica que não se atingirá um alto grau de purificação após passagem num primeiro banho, o que permitirá efetuar análises com bastante precisão, inclusive trabalhando com dois banhos em série.

Inicialmente obteve-se uma barra de 15 cm de comprimento, após a introdução de 1,2 V no primeiro banho. Posteriormente o sistema funcionou com dois estágios de purificação, obtendo-se na saída do 2º banho uma barra de 20 cm de comprimento após introdução de 2,25 V no primeiro banho.

Desenvolvendo o modelo teórico para esse caso, pode-se ver de forma aproximada, a redistribuição de soluto da barra na saída do primeiro e segundo banho ($N = 1$ e 2), tomando como limite inferior o valor de $k = 0,45$ do zinco no alumínio e aplicando o modelo para diversos valores do coeficiente de distribuição (0,45; 0,5; 0,55; 0,60; 0,65); obtêm-se então:

- Perfil de redistribuição de soluto na saída do primeiro banho após introdução de 2 volumes de banho (Fig. IV.8).
- Perfil de redistribuição de soluto na saída do segundo banho após introdução de 3 volumes de banho (Fig. IV.9).

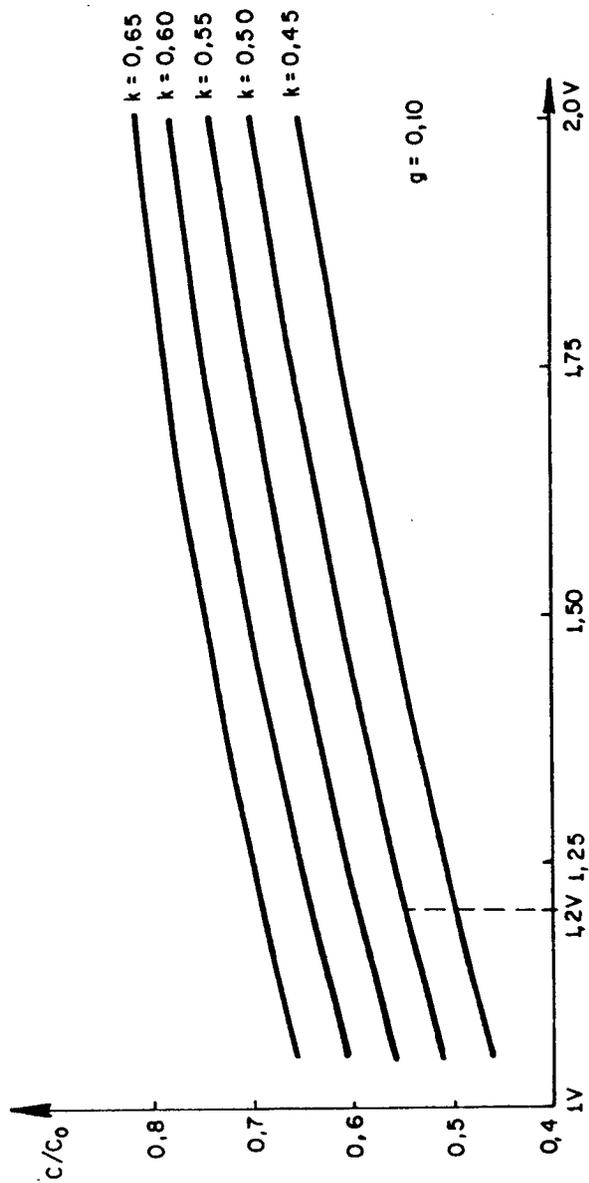


Fig. IV.8 - Perfil de composição da barra (Al-0,1% Zn) saindo do 1º banho após introdução de 2 volumes de banho, segundo modelo teórico para diferentes valores de k .

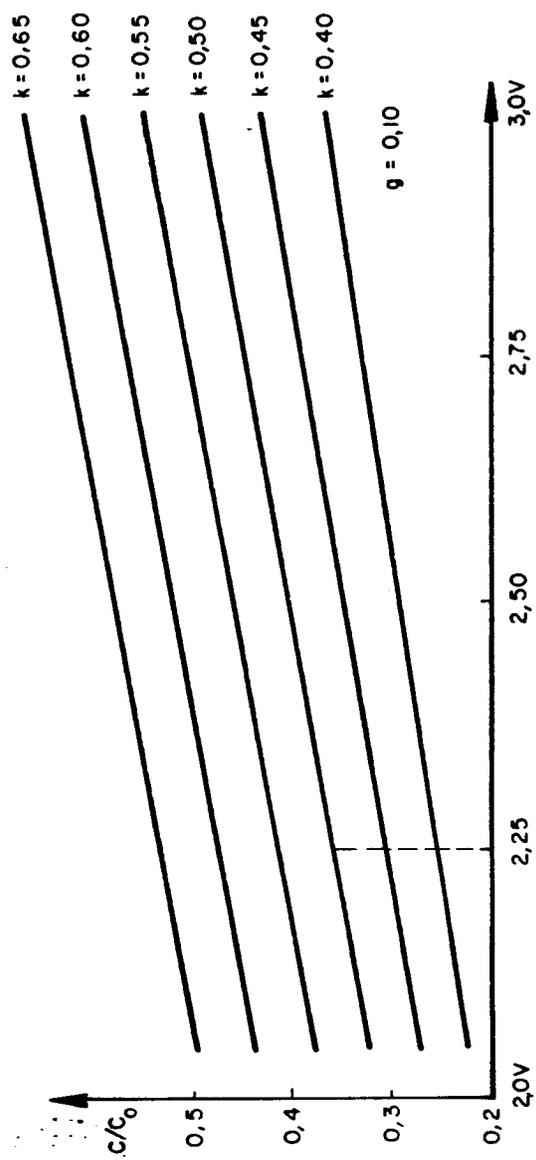


Fig. IV.9 - Perfil de composição da barra (Al-0,1% Zn) saindo do 2º banho, após introdução de 3 volumes de banho segundo modelo teórico.

Os perfis de distribuição de soluto obtidos experimentalmente foram determinados através de análises em amostras de 15 mm de comprimento; os resultados apresentam-se nas Tabelas IV.4 e IV.5. Superpondo esses pontos nos gráficos obtidos, do modelo teórico (vide Fig. IV.10) vemos que existe uma equivalência com as curvas desenvolvidas para $k = 0,5$.

Para comprovar esses resultados podemos aplicar novamente o modelo teórico, desta vez através de uma determinação das concentrações dos banhos residuais. Assim, conhecida a quantidade de material alimentado pode-se construir um gráfico da composição de cada banho no fim do processo em função do coeficiente de distribuição. Dessa forma e, através de uma análise radioativa dos banhos residuais, pode-se entrar no gráfico e, estimar, de acordo ao nosso modelo, o coeficiente de distribuição efetivo k , obtido experimentalmente nas condições em que o processo se desenvolve.

Os resultados teóricos obtidos dessa forma apresentam-se na Fig. IV.11. Uma análise da radiação das concentrações dos banhos, após obtenção das barras, nos dá um valor de $C/C_0 = 1,46$ para o primeiro banho e $0,73$ para o segundo; isso implica, de acordo ao gráfico, num coeficiente de distribuição efetivo médio da ordem de $0,5$ para o caso do zinco no alumínio, resultado que concorda com as medidas efetuadas anteriormente. Observa-se que o valor efetivo do coeficiente de distribuição é muito próximo do teórico dado pela literatura, o que nos permite demonstrar a efetividade do método de purificação por fusão zonal proposto.

TABELA IV.4

Resultados das amostras analisadas por radiação da barra obtida na saída do 1º banho para Al-0,1%Zn.

Tempo de contagem = 2 minutos

Nº amostra	Nº contas	C	C/C ₀
1	190679	0,0492	0,492
2	200830	0,050	0,50
3	198243	0,051	0,51
4	201846	0,052	0,52
5	202475	0,052	0,52
6	206023	0,053	0,53
7	198243	0,051	0,51
8	197031	0,051	0,51
9	205739	0,052	0,52
10	198596	0,051	0,51
11	209252	0,054	0,54
0*	387206	0,1	1,0
Bg	320		

* Amostra 0 corresponde a barra inicial, preparada em concentração de 0,1% e tomada de referência.

TABELA IV.5

Resultado das amostras analisadas por radiação para a barra obtida na saída do 2^o banho para Al-0,1% Zn.

Tempo de contagem = 2 minutos

Nº amostra	Nº contas	C	C/C ₀
12	148585	0,0296	0,296
13	155150	0,031	0,31
14	145780	0,029	0,29
15	146510	0,029	0,29
16	153790	0,0306	0,306
17	154342	0,0307	0,307
18	139596	0,028	0,28
19	155185	0,0308	0,308
20	141093	0,028	0,28
21	141746	0,029	0,29
22	156122	0,0309	0,309
23	171491	0,034	0,34
24	169775	0,034	0,34
25*	502266	0,1	1,0
Bg	250		

* Amostra 25 corresponde a barra de entrada do 1^o banho com composição relativa $C/C_0 = 1,0$.

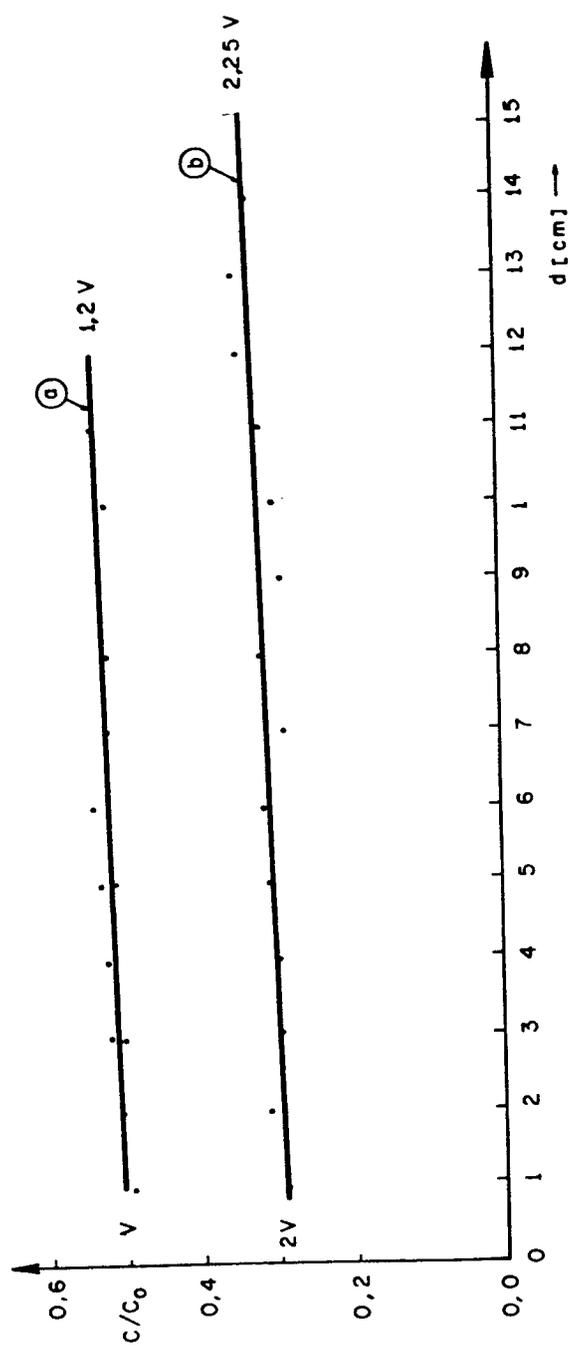


Fig. IV.10 - Perfil de distribuição de soluto na purificação de barras de Al-0,1% Zn. (a) saída do 1º banho; (b) saída do 2º banho.

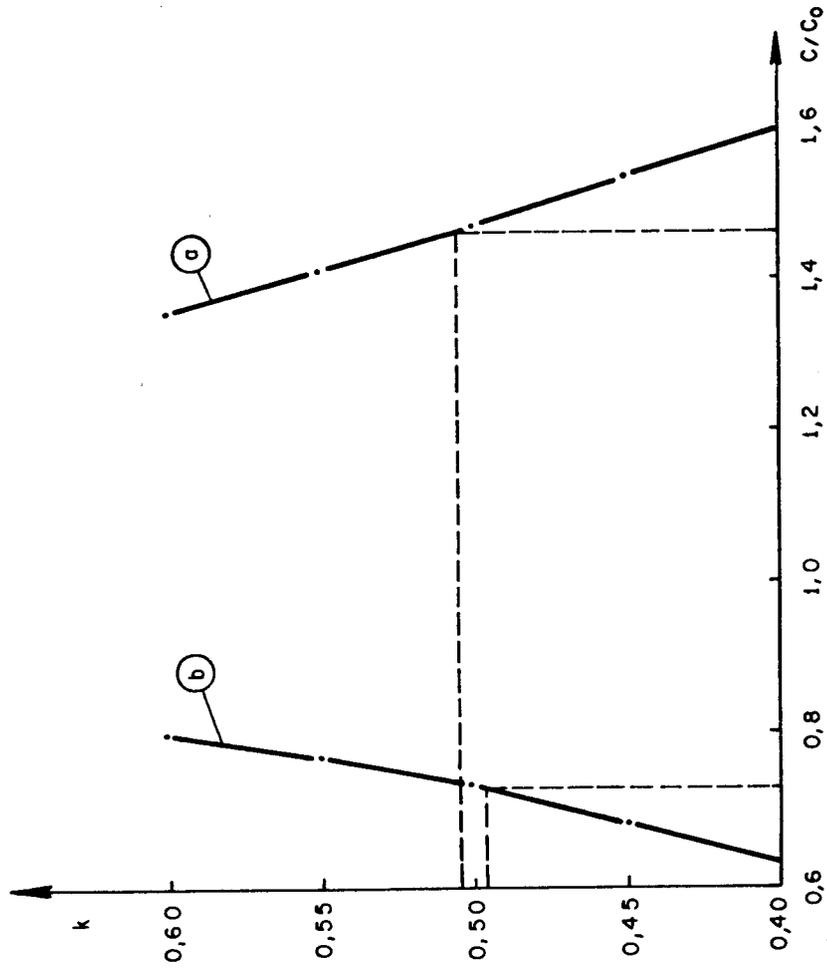


Fig. IV.11 - Concentração residual dos banhos (após introdução de 2,25 V) em função do coeficiente de distribuição. (a) banho 1; (b) banho 2.

IV.3. COMPARAÇÃO DO PROCESSO SEMI-CONTÍNUO COM A FUSÃO ZONAL CONVENCIONAL

Devido a dificuldade de caracterização dos dois processos, bem como, a diferença na natureza de ambos, é difícil definir um parâmetro comum de operação para fins de comparação.

Contudo, aproveitando a disponibilidade de um sistema de fusão zonal convencional desenvolvido para purificação de estanho⁽²⁾, considerou-se interessante comparar, o comportamento de um determinado soluto no alumínio. O forno de fusão zonal convencional utilizado é provido de um sistema de aquecimento resistivo (resistores de carboneto de silício) e de uma atmosfera inerte de argônio.

O alumínio utilizado foi o mesmo das experiências anteriores ao qual adicionou-se pequena quantidade de zinco radioativo (Zn^{65}). A barra submetida a fusão por zona foi de 20 cm de comprimento utilizando como "susceptor" um cadinho de alumina de 20 mm de diâmetro externo.

A velocidade dada ao sistema para movimentação da barra (sistema de aquecimento fixo) foi também de 10 mm/h, efetuando-se somente uma passada e usando um comprimento de zona de 2 cm.

Uma macrografia da barra obtida apresenta-se na foto da Fig. IV.12 onde mostra-se, também, uma barra obtida na saída do primeiro estágio de purificação pelo processo semi-contínuo. A barra obtida pelo processo convencional apresenta-se altamente oxidada e porosa, especialmente nos extremos. Este fato deve-se à circulação do gás e/ou entrada de ar no sistema, por deficiência na vedação.

Comparando essa barra com a obtida no processo semi-contínuo verifica-se que ela não apresenta problemas de oxidação mesmo sem trabalhar com atmosfera inerte; ainda que existe a presença de oxigênio dentro da câmara de trabalho, esse gás reage preferencialmente com o carbono do cadinho de grafita minimizando a sua reação com o alumínio. A pouca quantidade de oxigênio que reage com o alumínio forma uma camada de óxido superficial que sobrenada no banho fundido.

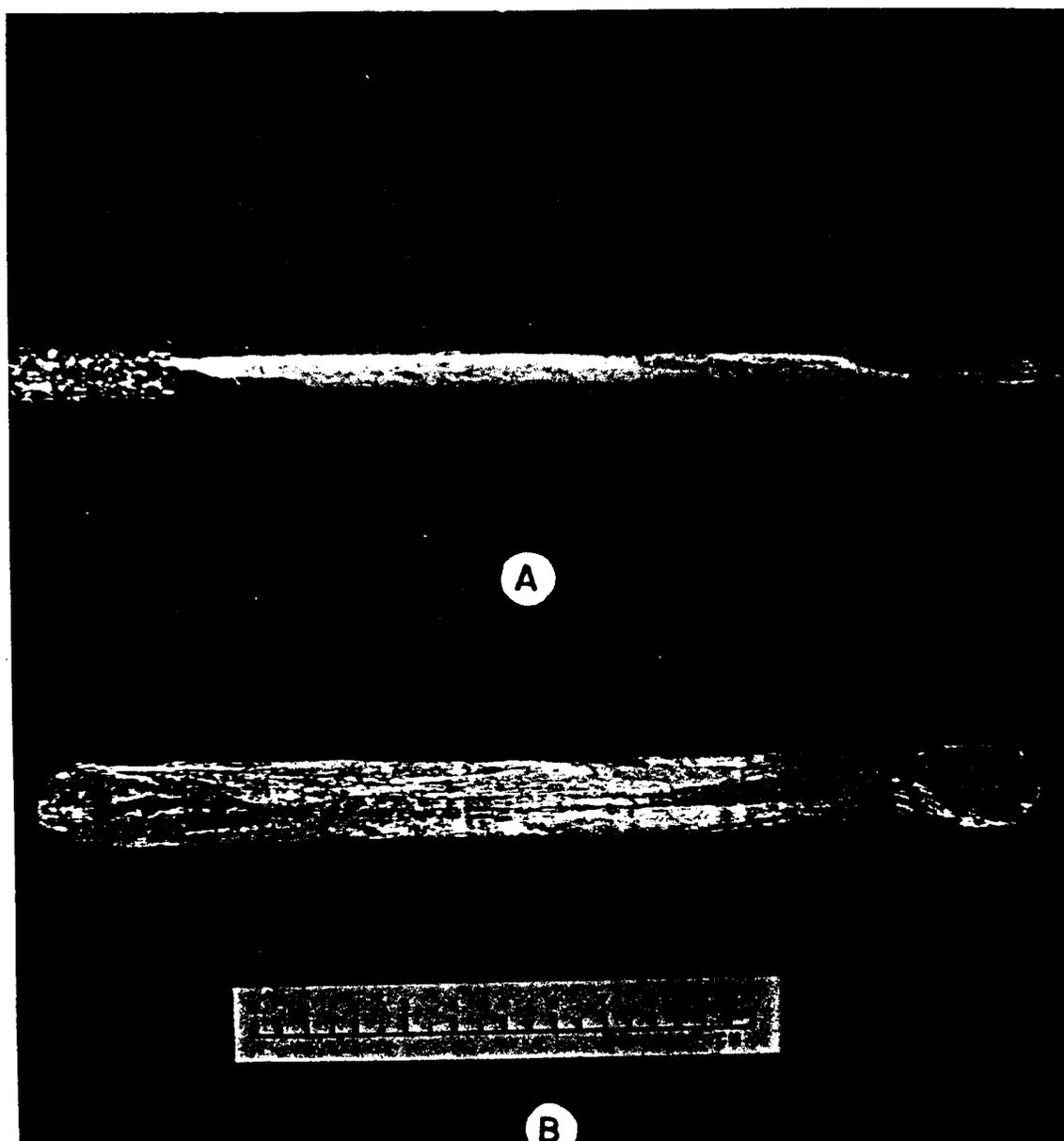


Fig. IV.12 - Barras obtidas após uma passada de zona.
(A) fusão zonal semi-contínua;
(B) fusão zonal convencional.

O tipo de solidificação da barra obtida no processo convencional foi unidirecional e oblíquo na direção de avanço da interface, que se apresenta côncava para o lado do líquido, favorecendo a formação de grãos de diferente orientação e impedindo a formação de monocristal. A barra obtida no processo semi-contínuo apresenta uma solidificação unidirecional longitudinal que permite o crescimento de poucos grãos, favorecendo a formação de monocristal.

Para determinar o perfil de distribuição de soluto (Zn^{65}) no alumínio efetua-se uma análise da radiação emitida pelo zinco ao longo da barra obtida (amostras de 10 mm de comprimento). Os resultados apresentam-se na Tabela IV.6 e podem ser observados no gráfico da Fig. IV.13. Nessa figura apresenta-se também a curva obtida pelo processo semi-contínuo na saída do primeiro banho. Pode-se notar a homogeneidade da concentração de soluto ao longo da barra quando comparada com o processo convencional. Dessa forma o processo semi-contínuo permite obter barras de grande comprimento, monocristalinas e isentos de oxidação.

Por outra parte devemos salientar que o equipamento de fusão zonal convencional existente não trabalha nas melhores condições, pois é possível, através de um controle rigoroso, obter uma interface plana que permite o crescimento de monocristais. Também devemos salientar que, ao trabalhar com um volume de barra maior, a quantidade de material homogêneo no início dela será proporcionalmente maior. A geometria do processo semi-contínuo permite solucionar esse problema sem necessidade de envolver uma tecnologia muito complexa.

TABELA IV.6

Resultado das amostras analisadas por radiação após uma passagem de zona ($z = 2$ cm) pelo processo convencional de uma barra de 20 cm.

Nº amostra	Nº contas	C/C ₀
A	38860	2,99
B	23443	1,80
C	17900	1,38
D	13360	1,03
E	11453	0,88
F	11003	0,85
G	10913	0,84
H	8734	0,67
I	7303	0,56
J	6638	0,51
K	6295	0,48
C ₀	13000	1,0

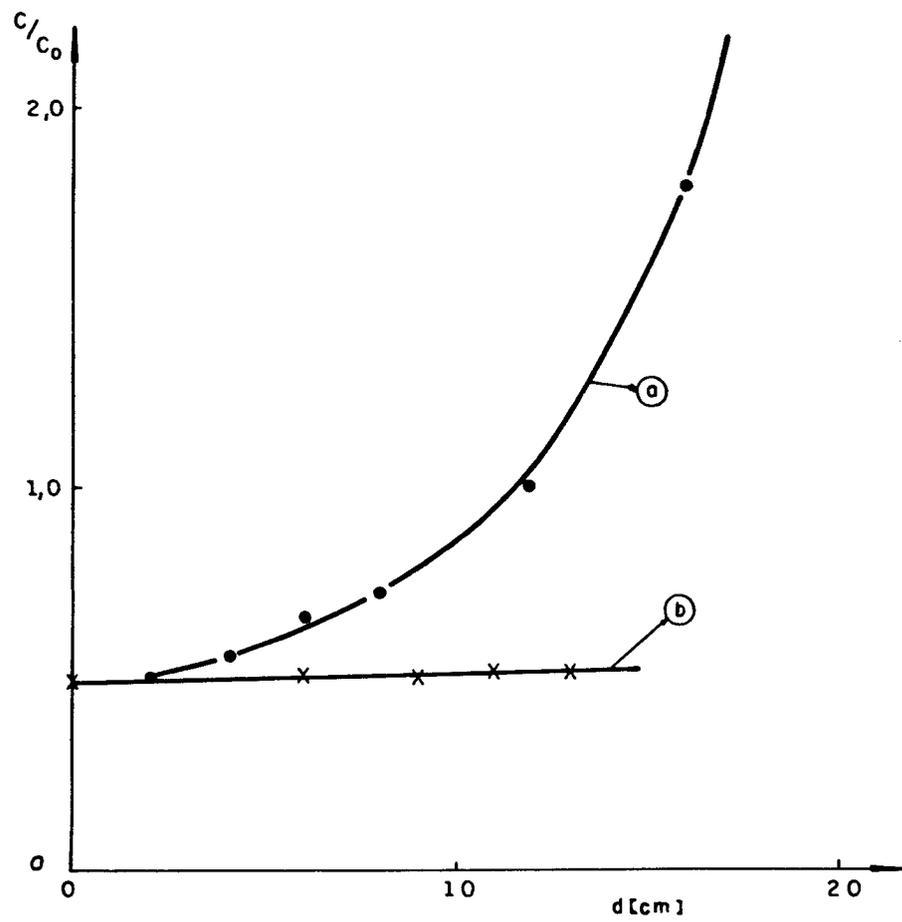


Fig. IV.13 - Distribuição de Zn^{65} no alumínio para:
(a) fusão zonal convencional;
(b) fusão zonal semi-contínua.

IV.4. CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO POR TÉCNICAS CONVENCIONAIS APÓS PURIFICAÇÃO ZONAL SEMI-CONTÍNUA

A maior parte dos materiais purificados por técnicas de fusão zonal atingem concentrações de soluto perto ou inferiores aos limites de detecção pelas técnicas convencionais (gravimetria, colorimetria, etc).

A fim de obter dados de precisão, uma série de autores tem recorrido a técnicas especiais^(54-58,72). Dessas técnicas, provavelmente, a mais utilizada refere-se ao uso de indicadores radioativos que permitem observar a sua distribuição durante o refino por zona e, determinar o seu coeficiente de distribuição nas condições de trabalho (método utilizado em IV.2). Um outro método de grande utilização é a análise por ativação^(54,73) na qual uma amostra é irradiada (por ex. por neutrons), durante um tempo suficientemente longo, para ativar as impurezas presentes. Esse método se torna de pouca precisão quando as impurezas apresentam picos de energia similares, sendo, nesse caso, difícil isolar os efeitos.

No caso de metais, a taxa de resistência elétrica a duas temperaturas (4,2 K e 298 K) pode resultar extremamente sensível a variação de composição⁽⁷⁴⁾. Porém, esse método tem limitações pois somente fornece a leitura do teor total das impurezas; além disso, a resistência é função do tipo de material químico e da presença de defeitos estruturais (vide III.3(e)).

Para certos metais, as medidas empíricas de pureza podem também ser obtidas através de ensaios de dureza. Outros métodos adicionais, tais como, raios X ou espectroscopia de emissão, podem ser utilizados dependendo do teor de impurezas presentes.

Em continuação, são descritos os resultados de diversas técnicas de análises que foram adotadas. Para a realização dessas análises efetuou-se uma experiência inicialmente com um estágio de purificação, obrendo-se uma barra de ~ 80 cm de comprimento (vide foto da Fig. IV.14). Dos primeiros 30 cm foram retiradas 5 amostras de 2 mm de comprimento, espaçadas entre si por 6 cm. Posteriormente, a barra foi submetida a

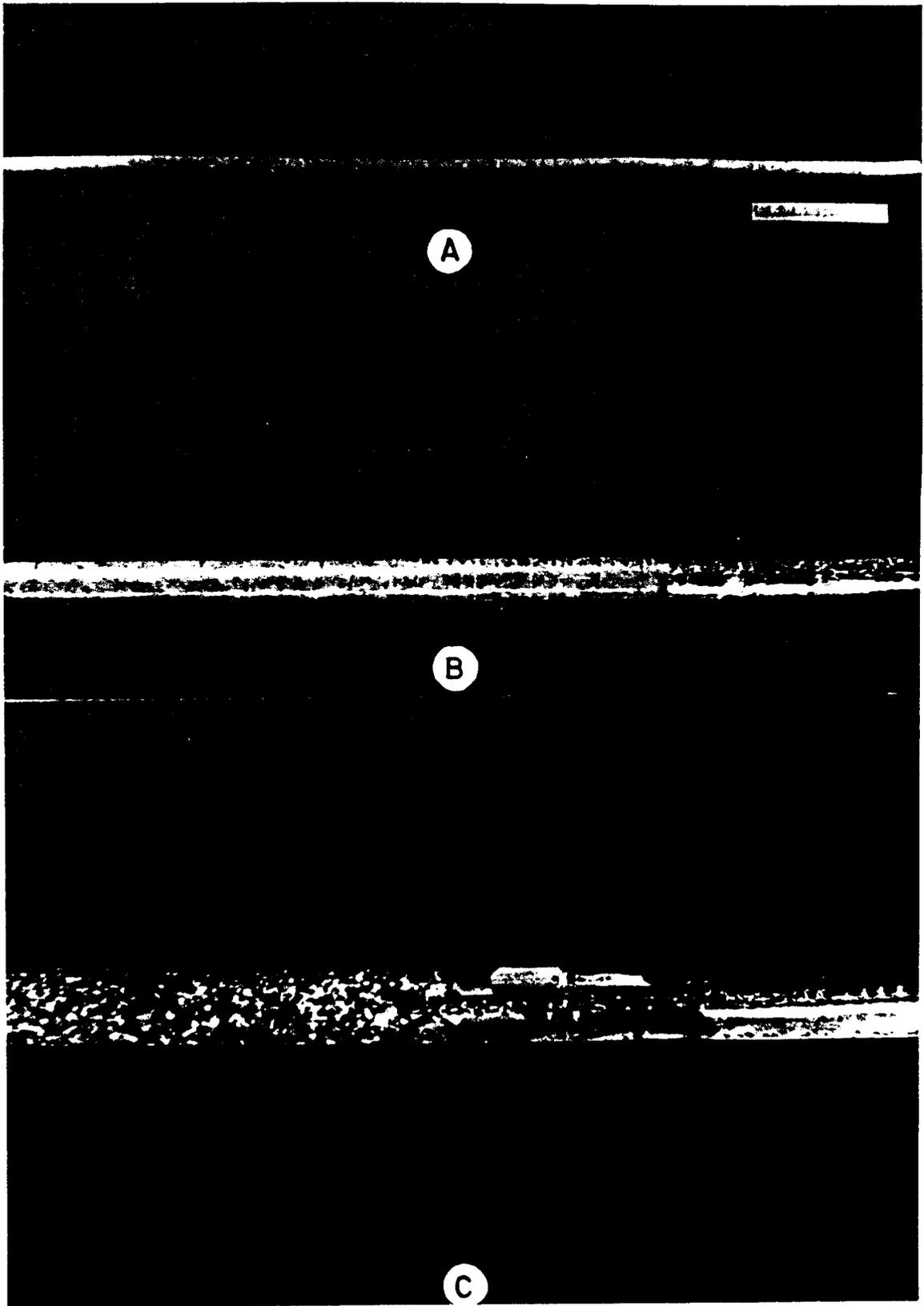


Fig. IV.14 - Barra de 80 cm obtida na fusão zonal semi-contínua. (A) no comprimento total; (B) início da barra; (C) parte inicial da barra revelando macroestrutura.

um segundo estágio de purificação obtendo-se um comprimento de 25 cm (o restante do material permaneceu no segundo banho). Dessa segunda barra foram retiradas diversas amostras que permitirão efetuar as análises.

IV.4.(a) Medição da taxa de resistência elétrica

Em face das dificuldades para obter o equipamento apropriado (Dewar de hélio líquido), não foi possível efetuar as medidas de resistência a temperatura de 4 K; porém, para estudar o método de medida da taxa de resistência, efetuaram-se leituras na temperatura de nitrogênio (80 K) e na temperatura ambiente. Para obter valores com precisão suficiente, as amostras foram trefiladas até 0,75 mm de diâmetro e com comprimento da ordem de 100 cm. Os fios de alumínio obtidos foram encapsulado em atmosfera inerte e submetidos a recozimento por quatro dias, a 420°C, eliminando assim problemas de tensões internas.

Efetuaram-se leituras para as quatro amostras além da referência; os resultados se apresentam na Tabela IV.7. Dos dados obtidos podemos observar que as taxas de resistência são muito baixas e não apresentam uma diferença que possa ser conclusiva; isso é devido a que a 80 K a difusão dos elétrons ainda está dominada pelo movimento térmico e não pelas impurezas. Por esse motivo, e devido à falta de equipamento adequado para efetuar as medidas na temperatura apropriada (4 K), procedeu-se a verificação de outro tipo de caracterização do material.

IV.4.(b) Técnica de raios X

Ensaio efetuado através de técnicas de raios X mostraram a presença de alguns elementos como ferro, silício e zinco (vide Anexo 2); o restante das impurezas não foi detectada. Contudo, as análises dos três elementos acima só foram qualitativas, não se podendo quantificar por falta de padrões apropriados.

TABELA IV.7

Medidas de resistência em amostras de Alumínio trefi
ladas (a 0,75 mm ϕ) e submetidas e recozimento a
420°C durante 4 dias.

Amostra Nº	R2730K Ω	R800K Ω	R2730 R80°	Valor R2730° Médio R80°
R	0,08240	0,00850	9,694	11,337
	0,08310	0,00640	12,98	
16	0,12400	0,00882	14,06	12,46
	0,12200	0,01124	10,85	
18	0,11881	0,00880	13,20	12,25
	0,11825	0,01049	11,30	
20	0,08120	0,00540	15,04	14,01
	0,08310	0,00640	12,98	
22	0,11875	0,00885	13,42	12,60
	0,10500	0,00881	11,79	

IV.4. (c) Análises por espectroscopia de emissão*

Essas análises, de maior sensibilidade, permitiram determinar a totalidade dos elementos presentes. Inicialmente efetua-se uma análise da amostra de alumínio comercial sem nenhum estágio de purificação, obtendo-se os resultados que se encontram na última linha da Tabela IV.8. Os valores obtidos não conferem com o dados pelo fornecedor, portanto, para efeito comparativo, far-se-á uso dos dados obtidos por espectroscopia.

Posteriormente, efetua-se as análises da barra obtida após dois estágios de purificação; as amostras foram retiradas com espaçamento de 3 cm entre elas. Esses resultados apresentam-se, de forma comparativa, na mesma Tabela IV.8 (amostras 15 a 21).

Dos valores obtidos observa-se que todos os elementos, a exceção do silício, atingiram uma diminuição de concentração razoável após o refino, compatível com os seus coeficientes de distribuição. A pouca extração do silício pode ser devida a problemas de contaminação pelo "susceptor" de grafita. Para comprovar esta hipótese efetua-se, por raios X, uma análise qualitativa dos diversos elementos que constituem as impurezas na grafita que revelou o silício como único contaminante, dentro dos níveis de detecção do método.

Para evitar esse problema é conveniente substituir o material dos cadinhos por grafita de alta pureza.

Na Tabela IV.8 observa-se que, ainda que exista um grau de purificação razoável, a distribuição desses solutos não é totalmente homogênea. Essa variação na composição decorre dos problemas de distribuição de soluto durante a solidificação que influenciam a camada limite (δ_s), enriquecendo-a em soluto ou provocando a falta de soluto; isso origina as chamadas "estrias"⁽¹²⁾ que são bandas de soluto de diferentes composições. Esse defeito é consequência das mudanças na velocidade de avanço da inter

*Análises efetuados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - São Paulo.

TABELA IV.8

Resultados das análises efetuadas por Espectroscopia de Emissão.

Elementos ppm Amostra Nº	Si	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn	Cu	Al Valor Médio %
15	105	97	70	16	8,2	97	1,8	99,960
16	110	115	57	17	5,5	100	2,8	99,958
17	195	120	47	12,5	10,5	76	1,25	99,953
18	167	100	32,5	18	8	61	2,0	99,960
19	58	69	13	15,5	3,7	65	1,95	99,977
20	170	94	103	17	4,5	82	2,3	99,952
21	84	63	19,5	15	3,5	70	5,2	99,973
Análises do Fornecedor*	1200	900	1900	20	40	50	20	99,587
Análise barra Inicial	260	1000	142	20	125	198	26	99,820

* Análise fornecida pela Metal Leve.

face R: um aumento em R provocará uma diminuição na espessura da camada, um excesso de soluto será incorporado ao sólido, e a concentração do líquido na interface decrescerá momentaneamente. Dessa forma, o ponto onde a taxa de crescimento aumenta ficará marcado por uma banda enriquecida em soluto. Similarmente, uma diminuição em R produzirá uma banda pobre de soluto.

Essas flutuações podem ser provocadas por:

- Oscilações de força elétrica no suprimento de energia ao motor do sistema de movimentação e/ou variações térmicas provocadas pelo mesmo efeito na fonte de alta frequência;
- Mudanças na composição do material.

Esse último fator seria de grande influência se a zona fundida fosse pequena e o material heterogêneo. Mas, devido a zona fundida ser de grande volume, dificilmente seria um fator de maior influência.

Na foto da Fig. IV.15, mostram-se duas barras obtidas pelo processo de fusão zonal semi-contínuo onde se pode nitidamente observar o problema das estrias. A solução para esse problema seria a utilização de um estabilizador, tanto para a fonte de R.F. quanto para o motor que efetua a movimentação das barras, assegurando assim, o deslizamento suave e contínuo da interface de avanço.

Contudo, deve-se salientar que o problema de estrias apresenta-se normalmente não só na fusão zonal mas, também, em crescimento de cristais e sua influência diminui na medida em que o teor de impurezas também diminui. Esse efeito será ainda menor no caso do processo semi-contínuo aqui proposto devido ao grande volume da zona fundida, a qual, está constantemente submetida a movimento convectivo que permite homogeneizar um grande volume de material.

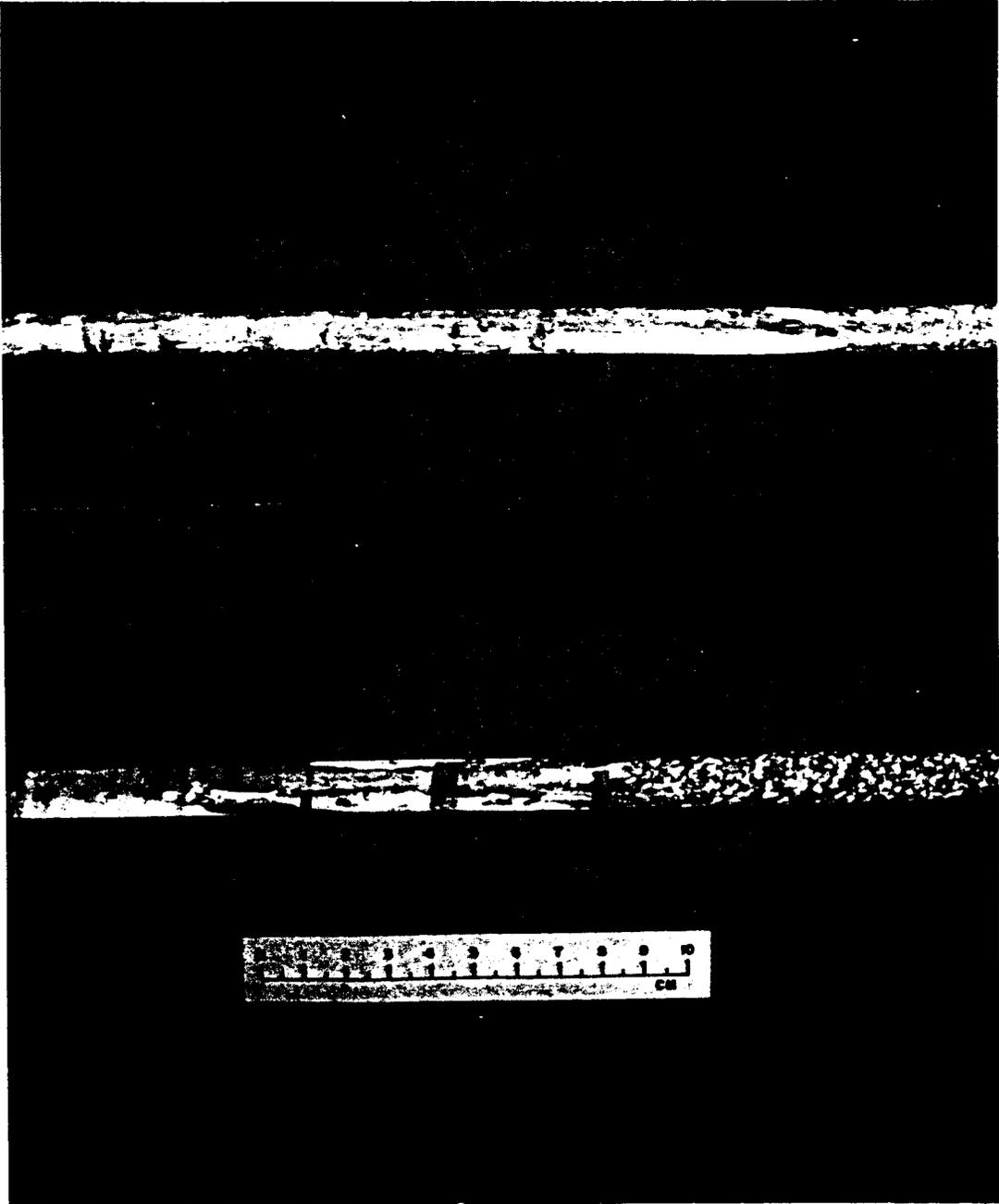


Fig. IV.15 - Barras típicas apresentando problemas de estrias.

Na Tabela IV.8 indica-se também o grau de pureza atingido, correspondente a um valor médio de 99,962% que quando comparado ao inicial (99,82%) representa um grau de refino de alta eficiência.

A Fig. IV.16 mostra o perfil do teor de alumínio atingido ao longo da barra obtida após dois estágios de purificação. Pode-se observar que a barra obtida apresenta-se bastante homogênea em todo seu comprimento.

IV.4.(d) Medidas de microdureza*

As medidas de microdureza, ainda que de pouca precisão permitem determinar de forma aproximada a existência, ou não, de um certo grau de refino.

Esse tipo de ensaio foi efetuado para amostras obtidas na saída do primeiro e segundo estágio de purificação. Os resultados correspondentes são indicados na Tabela IV.9 e na Fig. IV.17. Nessa figura podemos verificar que existe uma relação entre microdureza e grau de pureza atingido, mas, torna-se difícil quantificar com exatidão especialmente na medida que o teor do alumínio aumenta; isso é devido à pequena quantidade de soluto presente que, quando em baixos teores, não afeta apreciavelmente a dureza na matriz (metal-base).

Contudo é possível, através de uma escala auxiliar, calcular de forma aproximada a variação na concentração de soluto como pode se observar diretamente no gráfico da Fig. IV.17. Pode-se assim estimar, através dessas análises, um valor médio na saída do 1º estágio de 99,94% e na saída do 2º estágio de 99,96%, esse último valor foi obtido anteriormente por espectroscopia (99,962).

Os dados obtidos através desse estudo confirmam o grau de pureza atingido, bem como, revela o uso de análises por microdureza como uma técnica experimental de análise válido em níveis de pureza média como os atingidos neste trabalho. É incerta a sua validade em níveis de pureza maiores e, portanto, uma verificação posterior deveria ser realizada.

*Medidas efetuadas no Centro de Tecnologia da Unicamp.

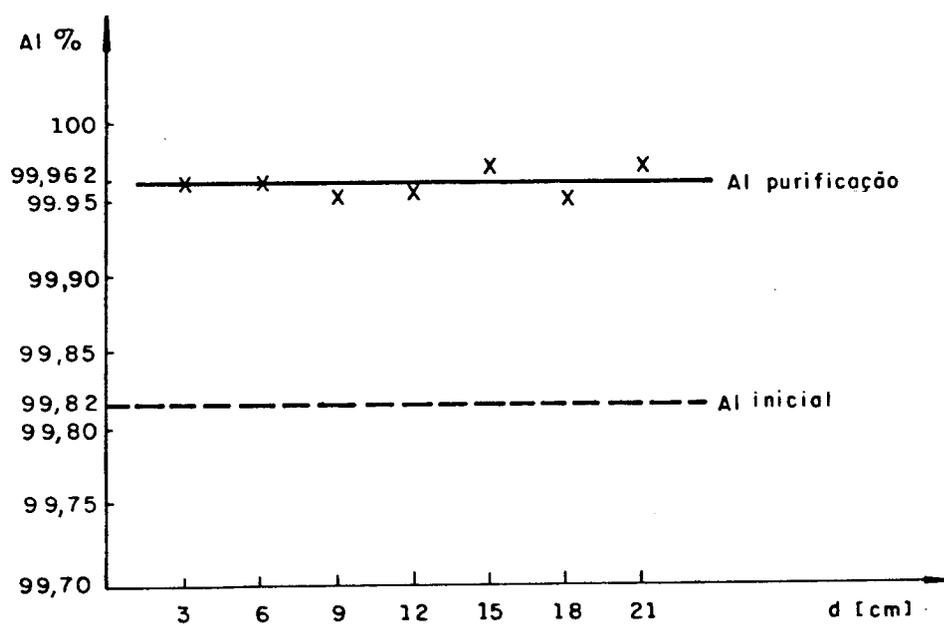


Fig. IV.16 - Composição do Al ao longo da barra obtida após dois estágios de purificação e sua comparação com o valor inicial.

TABELA IV.9

Medidas de microdureza Vickers obtidas em amostras transversais de barras purificadas após 1 e 2 estágios.

Saída do 1º Estágio (10 em 19 cm)		Saída do 2º Estágio (6 em 6 cm)	
Nº amostra	HV	Nº amostra	HV
52	19,11	66	18,81
54	19,15	68	18,65
56	19,00	70	18,58
58	19,31	72	18,69
R(inicial)	21,44	R(inicial)	21,44

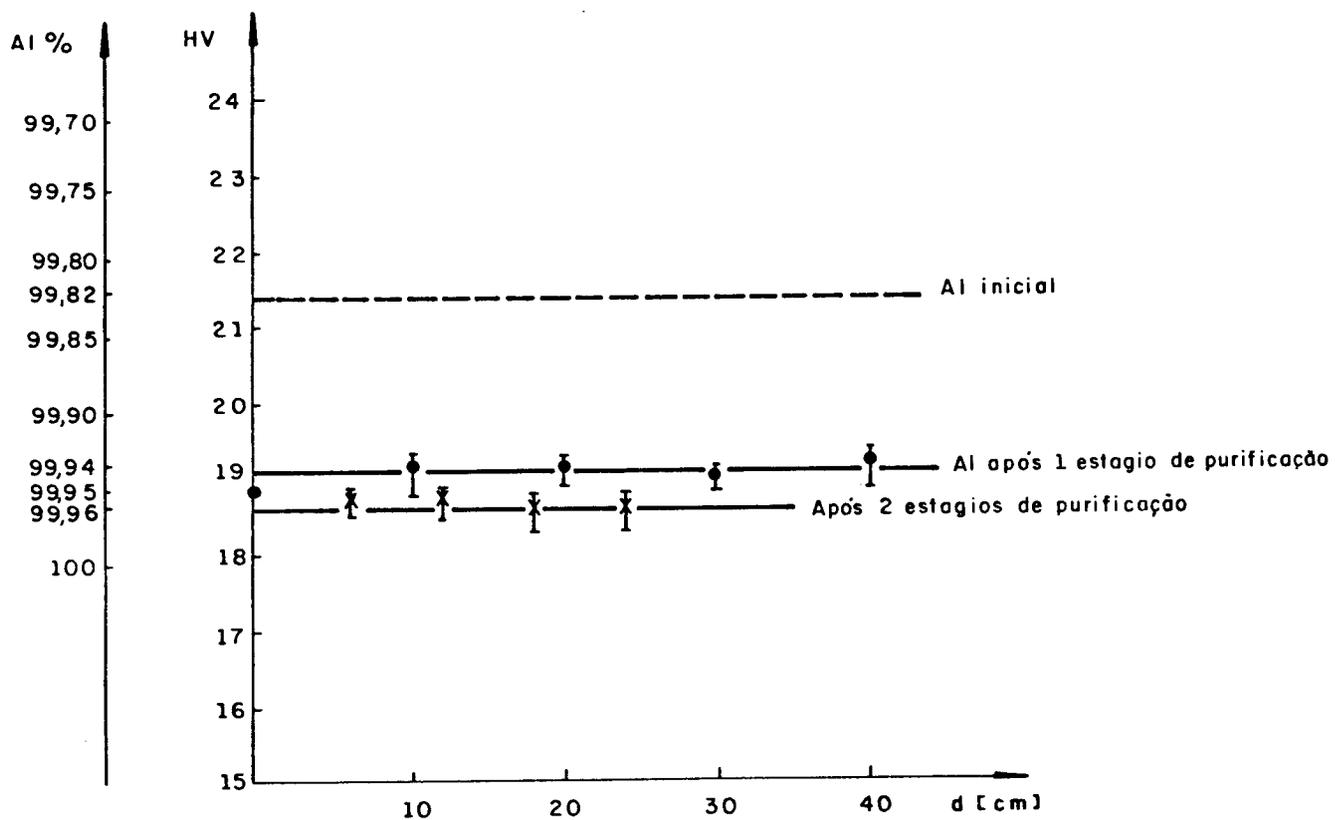


Fig. IV.17 - Relação entre microdureza Vickers e grau de pureza atingido ao longo das barras obtidas após um e dois estágios de purificação.

IV.5.(e) Estudo de cristalinidade por difração de raios X

A fim de completar o estudo aqui apresentado verificou-se a aparência monocristalina das barras obtidas. Para isso efetuou-se na amostra um ensaio através da técnica de Laue, revelando-se a existência de um monocristal crescido na direção $\langle 111 \rangle$. Na Fig. IV.8 apresenta-se o espectro obtido por essa técnica, onde cada ponto representa uma família de planos.

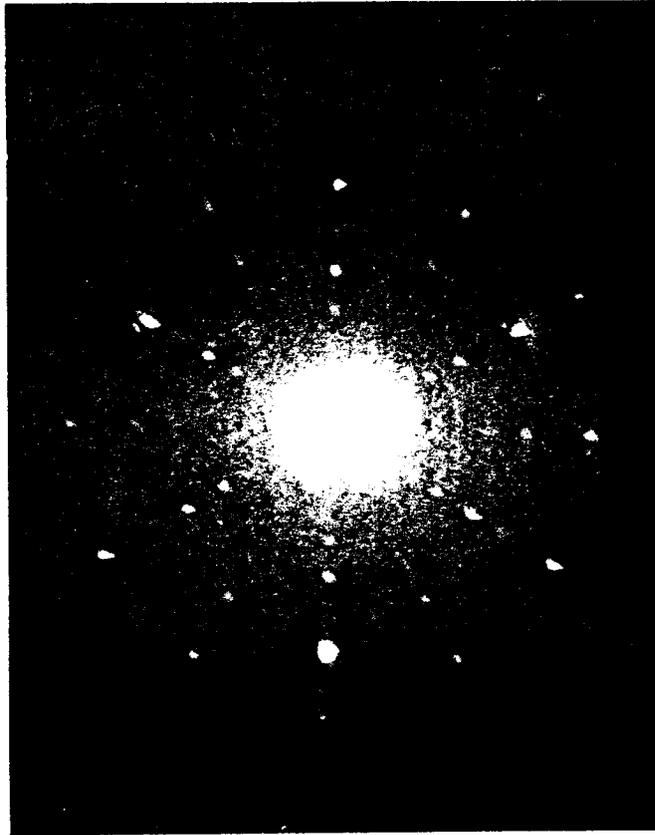


Fig. IV.18 - Espectro obtido pela técnica de Laue para o alumínio purificado.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1. DESEMPENHO DO EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado mostrou-se satisfatório não existindo problemas para atingir a temperatura de trabalho nem no avanço da interface plana provocada através da movimentação das barras. Só algumas pequenas interferências foram apresentadas por desgaste e queima dos amiantos nos rolos de puxamento após várias horas de funcionamento contínuo. Para solucionar esse inconveniente efetuou-se um sistema de cilindros que funcionam aprisionado a barra através de molas reguláveis. Um outro problema foi a oxidação dos cadinhos através das folgas (deixadas para dilatação) entre o tubo de quartzo e as placas de aço. Para sua solução foram colocados anéis de grafite em ambos lados (vide Fig. V.1).

Em relação à quantidade de material tratado ele é variável, podendo-se efetuar as mudanças por simples variação do diâmetro interno do cadinho (ou banho). Isto permitiu trabalhar com volumes variáveis (vide Tabela V.1), correspondendo a 60, 40 e 30 mm de diâmetro interno. O objetivo de trabalhar com volumes menores de material foi conseguir uma avaliação mais rápida do processo. O volume menor de trabalho utilizado correspondeu a um diâmetro interno de 30 mm; já com 25 mm não foi possível obter uma barra de diâmetro perfeito como nos casos anteriores, isso devido ao espaço necessário a deixar para dilatação do material e movimento convectivo dentro do líquido. Quando o diâmetro interno do cadinho é muito pequeno e, devido também ao movimento do líquido dentro do banho, surgem defeitos de deformação da barra e oxidação além de bastante porosidade na superfície (vide foto da Fig. V.2).

Porém, quanto maior o volume de material tratado, mais vantagens apresenta o processo, já que quanto maior for a zona líquida, mais lenta será a saturação em relação a quantidade de material tratado.

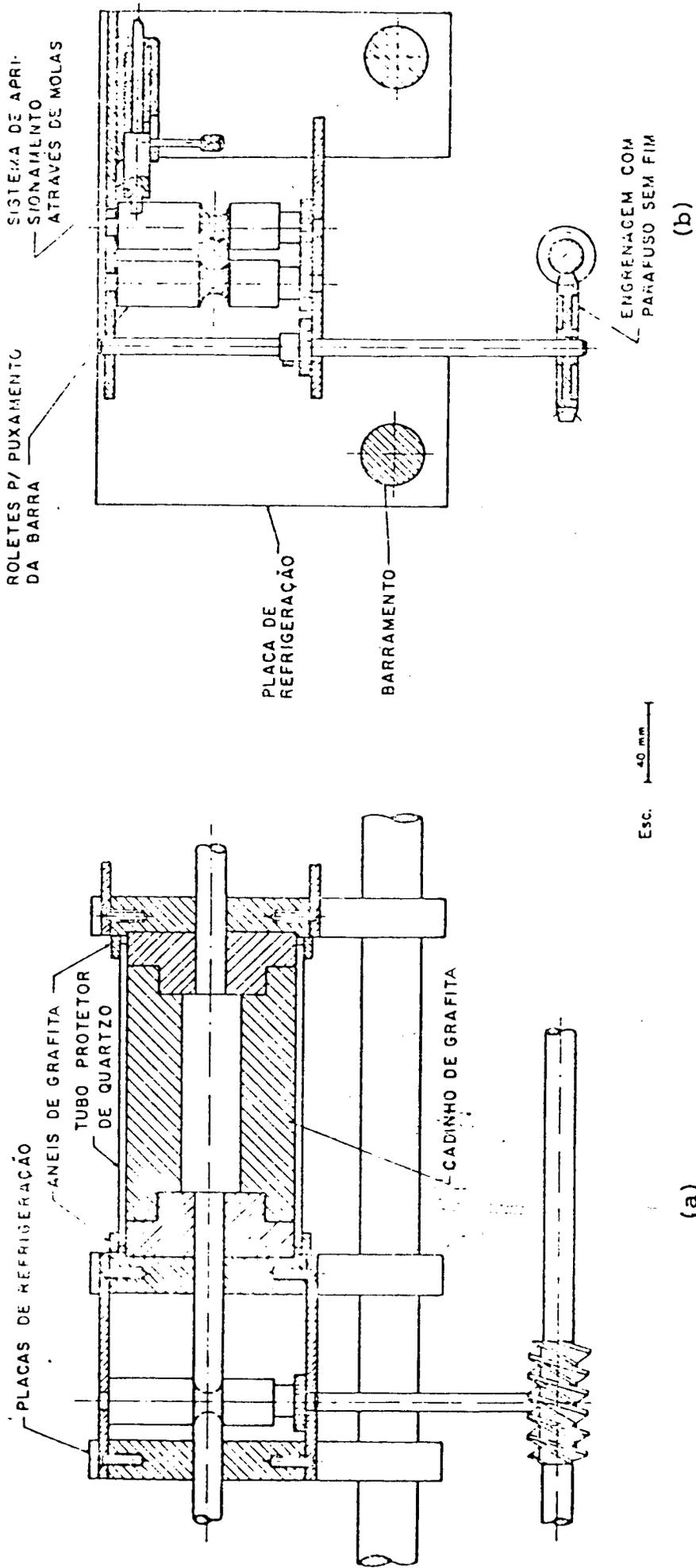


Fig. V.1 - Desenho de um estágio do equipamento de fusão zonal semi-contínua mostrando (a) proteções para o cadinho de grafita; (b) sistema de aprisionamento através de molas.

TABELA V.1

Condições de trabalho modificadas ao longo das experiências

$v \left[\frac{\text{cm}}{\text{hr}} \right]$	l cadinho [cm]	ϕ interno [cm]	volume [cm ³]	Al contido [gr]	Capacidade [gr]	ϕ barra [mm]
0,5	10	6,0	282,7	520	754,8	8,0
1,0	10	4,0	125,7	240	335,6	12,8
1,0	10	3,0	70,7	130	188,7	12,8
1,0	10	2,5	49,1	90	131,1	12,8

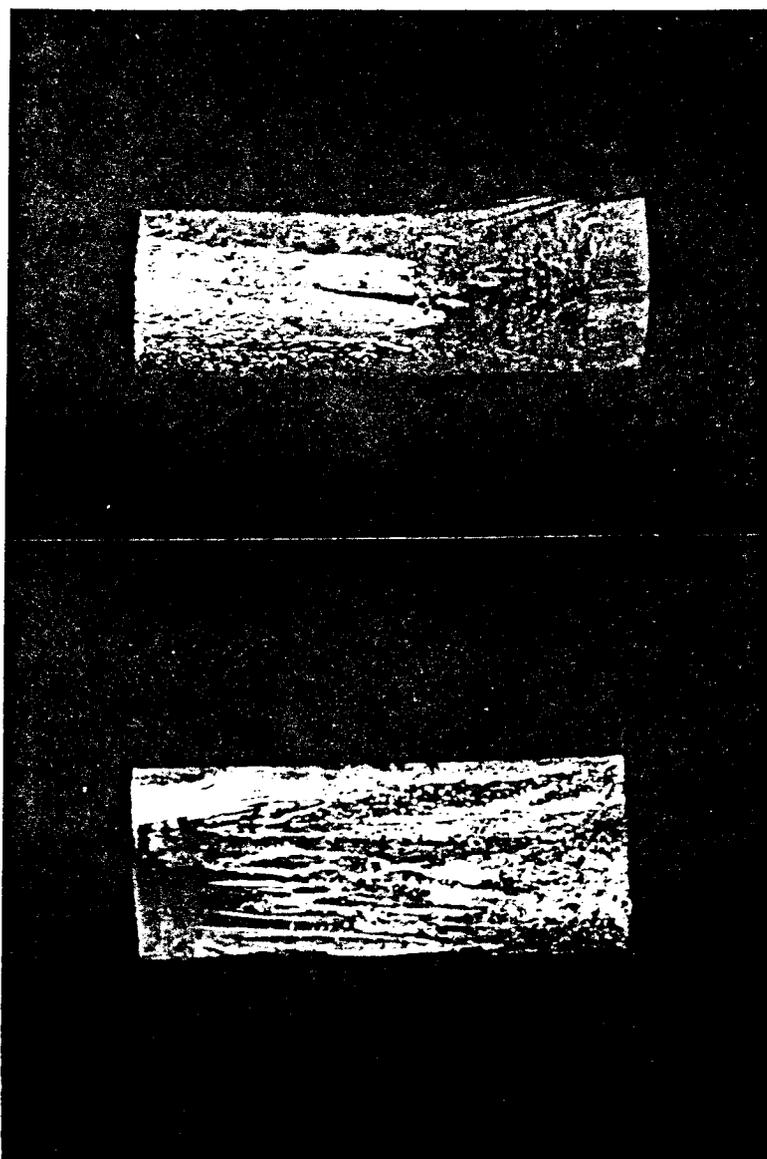


Fig. V.2 - Fotos mostrando defeitos de deformação, porosidade e oxidação em barras obtidas quando trabalha-se com pequenos volumes de material (x 1,7).

V.2. VERIFICAÇÃO DO MODELO TEÓRICO E EFETIVIDADE DO MÉTODO SEGUNDO DISTRIBUIÇÃO DO ZINCO E ESTANHO

Das experiências efetuadas (item IV.2) pode-se observar que o modelo matemático proposto acompanha os resultados obtidos pela prática, sendo necessário conhecer o coeficiente de partição efetivo do soluto no metal-base considerado. Esse valor pode ser obtido, a priori, através de experiências preliminares.

Nos gráficos obtidos (vide Fig. IV.7; IV.10; IV.16) observa-se que as barras não são totalmente homogêneas, apresentando-se alguns pontos que fogem do gráfico; esses valores podem estar relacionados a problemas originados por interrupção do processo o que provocaria uma leve mudança na posição da interface, ou, à presença de estrias o que conseqüentemente origina uma diferença na concentração de soluto ao longo da barra (como descrito no item IV.4). Deve-se salientar que as variações observadas, não invalidam absolutamente a factibilidade da técnica de purificação descrita.

A efetividade do método proposto pode ser constatada através de medidas do coeficiente de distribuição efetivo k , valor que apresentou-se próximo do teórico k_0 , tanto no caso do zinco (obtido um valor de 0,5 comparado com 0,47 do teórico) quanto no caso do estanho (com valor efetivo de 0,017 comparado a 0,01).

V.3. COMPARAÇÃO DO PROCESSO SEMI-CONTÍNUO E A FUSÃO ZONAL CONVENCIONAL

Sem dúvida, como já se salientou, é difícil efetuar uma comparação dos dois processos através de um parâmetro comum pois se o tamanho de zona aumenta (aproximando-se do caso de solidificação unidirecional) a saturação na primeira parte será mais lenta e a barra obtida será mais homogênea na primeira parte. Porém, o tamanho de zona fica relacionado com o comprimento da barra e com o número de passadas que se deseja efetuar para atingir a purificação desejada.

O processo semi-contínuo aqui proposto trabalha como um sistema de lingotamento contínuo que, de forma simples soma as van

tagens da solidificação unidirecional com a da fusão por zona, permitindo assim retirar a maior quantidade de impurezas possível com o menor número de passadas (equivalentes a banhos fundidos), obtendo-se, como produto, barras bastante homogêneas nos diversos comprimentos. As perdas de material são efetuadas através dos banhos saturados, sendo fixados os limites de pureza desejável a atingir no processo de purificação.

V.4. CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

Os diversos métodos utilizados na caracterização do alumínio permitiram avaliar, de forma razoável, o grau de pureza atingido após um e dois estágios de purificação.

O método de microdureza evidencia a existência de um certo grau de purificação entre um estágio e outro; esse resultado foi confirmado através da análise por espectroscopia de emissão. Dessa forma se revelou que, após dois estágios de purificação, o alumínio inicial de 99,82% atingiu um teor de 99,96% ao longo da barra, a qual se apresentou homogênea e monocristalina; isso significa uma remoção de aproximadamente 80% das impurezas presentes, o que evidencia uma alta eficiência da técnica.

Um estudo teórico global do grau de pureza atingido não é interessante aos objetivos deste trabalho, já que:

- se desconhece o coeficiente de distribuição efetivo dos diversos elementos-impurezas presentes no metal-base e,
- é provável a contaminação do metal-base, com os materiais utilizados na construção do equipamento protótipo.

V.5. LIMITAÇÕES DO PROCESSO SEMI-CONTÍNUO

O trabalho exposto dentro do escopo das experiências não mostra uma descontinuidade essencial, isto é, o ponto de saturação do banho líquido ($C = C_0/k$) - que implicará a perda do dito volume de material e a saturação do banho em questão - somente será atingido a volumes tratados relativamente grandes,

muito maiores do que os utilizados nesse estudo demonstrativo (vide Fig. II.6).

No entanto, um sistema realmente contínuo pode ser desenvolvido se se considerar uma remoção de material líquido já contaminado em níveis que afetam o refino do metal. Esse sistema, estaria baseado na drenagem contínua de material líquido em cada um dos banhos, drenagem que se provocaria de forma automática por extravazamento através do uso de diferentes velocidades na entrada e saída do material.

Aproveitando essa idéia, apresenta-se, a seguir, um desenvolvimento analítico que, através de uma comprovação matemática, determina a viabilidade do processo.

V.6. MODELO ANALÍTICO PARA UM PROCESSO CONTÍNUO DE PURIFICAÇÃO, DE APLICAÇÃO EM METAIS CONTENDO SOLUTOS COM $k < 1$

Para trabalhar num sistema contínuo, é preciso viabilizar o estado estacionário. Isso significa que todas as concentrações C_i são num certo tempo independentes, ou seja, constantes.

Como no tratamento anterior (para processo semi-contínuo), assume-se que não vai existir mudança de volume com a temperatura.

Considera-se um sistema como o que se mostra na Fig. V.3; então tem-se que:

- (a) Primeiro banho: C_1 é constante (estado estacionário), o que implica em dizer que os teores de impurezas que saem devem ser iguais aos teores de impurezas que entram; assim:

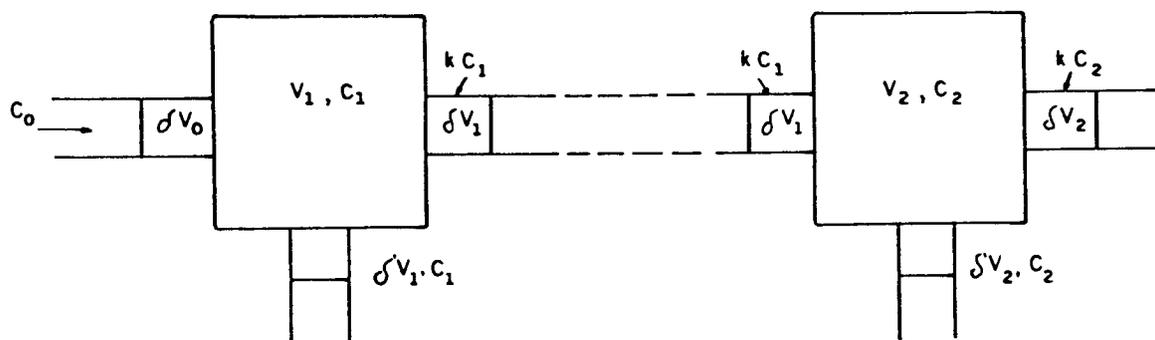
$$\text{impurezas que entram} = C_0 \delta V_0 \quad (\text{V.1})$$

$$\text{impurezas que saem} = k C_1 \delta V_1 + C_1 \delta' V_1 \quad (\text{V.2})$$

Assumindo: $\delta V_1 = \alpha \delta V_0$

$$(\alpha < 1)$$

δV_1 e δV_2 , saem do banho solidificando lentamente e suas concentrações serão kC_1 e kC_2 respectivamente.



$\delta'V_1$ e $\delta'V_2$, saem no estado líquido contendo concentrações de impurezas C_1 e C_2 respectivamente.

Fig. V.3 - Esquema para um sistema de fusão zonal contínuo para materiais contendo impurezas com $k < 1$.

tem-se:

$$\delta V_1 + \delta' V_1 = \delta V_0$$

$$\alpha \delta V_0 + \delta' V_1 = \delta V_0$$

$$\delta' V_1 = \delta V_0 (1 - \alpha)$$

onde $(1 - \alpha)$ é a fração de material líquido que se extrai no primeiro banho.

Mas como: (V.1) = (V.2)

$$C_0 \delta V_0 = k C_1 \delta V_1 + C_1 \delta' V_1 = k C_1 \alpha \delta V_0 + C_1 (1 - \alpha) \delta V_0$$

$$C_0 = k C_1 \alpha + C_1 (1 - \alpha)$$

$$C_0 = C_1 (1 + \alpha k - \alpha)$$

Assim; a concentração em $\delta V_1 = k C_1$; e

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + \alpha k - \alpha}$$

que permite conhecer a concentração da barra na saída do primeiro banho (veja Fig. V.3), ou seja:

$$k C_1 = \frac{C_0 k}{1 + \alpha k - \alpha} \quad (V.3)$$

Assim pode-se definir um coeficiente de distribuição efetivo na saída do 1º banho, com:

$$k C_1 = k' C_0 \quad e \quad k' = \frac{k}{1 + \alpha k - \alpha}$$

para $k \ll 1$, com $\alpha < 1$

$$k' < \frac{k}{1 - \alpha}$$

Dessa forma, se αk é positivo, tem-se um limite superior para k' .

(b) Segundo banho: C_2 constante, estado estacionário.

$$\text{Assume-se: } \delta V_2 = \alpha \delta V_1 = \alpha^2 \delta V_0 \quad \alpha < 1$$

$$\delta' V_2 = (1 - \alpha) \delta V_1 = \alpha(1 - \alpha) \delta V_0$$

$$\text{Impurezas que entram} = kC_1 \delta V_1 = kC_1 \alpha \delta V_0 ; \text{ de (V.3)}$$

$$= \frac{C_0 k}{1 + \alpha k - \alpha} \cdot \alpha \delta V_0$$

(V.4)

$$\text{Impurezas que saem} = kC_2 \delta V_2 + C_2 \delta' V_2$$

$$= kC_2 \alpha^2 \delta V_0 + C_2 \alpha(1 - \alpha) \delta V_0 . \quad (\text{V.5})$$

No estado estacionário; (V.4) = (V.5)

$$\frac{C_0 k}{1 + \alpha k - \alpha} \cdot \alpha \delta V_0 = kC_2 \alpha^2 \delta V_0 + \alpha C_2 (1 - \alpha) \delta V_0$$

$$\frac{kC_0}{1 + \alpha k - \alpha} = C_2 (1 + k\alpha - \alpha)$$

$$e; \quad \frac{kC_0}{(1 + \alpha k - \alpha)^2} = C_2$$

portanto:

$$kC_2 = \frac{k^2 C_0}{(1 + \alpha k - \alpha)^2}$$

Generalizando, em n banhos:

$$kC_n = \frac{k^n C_0}{(1 + \alpha k - \alpha)^n}$$

ou

$$kC_n = \left[\frac{k}{1 + \alpha k - \alpha} \right]^n C_0$$

que é a concentração que se atinge no n -ésimo banho. Expressando em função de k' tem-se que:

$$kC_n = (k')^n C_0$$

Para $k \ll 1$ e com $\alpha < 1$:

$$k < k' < \frac{k}{1 - \alpha}$$

O volume que sai no estado sólido na n -ésima etapa será:

$$\delta V_n = \alpha^n \delta V_0$$

O volume que sai na forma líquida da n -ésima etapa será:

$$\delta'V_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \delta V_0$$

Verificando, com um balanço de material:

$$\delta V_0 = \delta V_n + \sum_{i=1}^n \delta'V_i$$

$$\delta V_0 = \alpha^n \delta V_0 + (1-\alpha) \delta V_0 + (1-\alpha)\alpha \delta V_0 + (1-\alpha)\alpha^2 \delta V_0 + \dots + \\ + (1-\alpha)\alpha^{n-1} \delta V_0$$

$$1 = \alpha^n + 1 - \alpha + \alpha - \alpha^2 + \alpha^2 - \alpha^3 + \alpha^3 - \alpha^4 + \dots + \\ + \alpha^{n-1} - \alpha^n$$

$$1 = 1$$

o que demonstra a validade do tratamento matemático.

- (c) Velocidade de transporte: para determinar a velocidade de transporte entre os diferentes banhos supõe-se uma seção transversal constante S.

Sejam as velocidades: $u_0, u_1, u_2, \dots, u_n$,

$$\delta V_0 = \delta l_0 \cdot S \quad (V.5)$$

δl = longitude do volume tratado com seção transversal S,

$$e: \quad \delta V_n = \alpha^n \delta V_0 = \alpha^n \delta l_0 S \quad (V.6)$$

de (V.5):

$$u_0 = \frac{\delta l_0}{\delta t} = \frac{\delta V_0}{\delta t} \cdot \frac{1}{S}$$

$$u_n = \frac{\delta l_n}{\delta t} = \frac{\delta V_n}{\delta t} \cdot \frac{1}{S}$$

mas, de (V.6)

$$\delta V_n = \alpha^n \delta l_0 S$$

então:

$$u_n = \frac{\alpha^n \delta l_0}{\delta t}$$

o que resulta:

$$\boxed{u_n = \alpha^n \frac{\delta l_0}{\delta t} = \alpha^n u_0} \quad \text{e} \quad (\text{V.7})$$

$$\boxed{\frac{u_n}{u_0} = \alpha^n} \quad (\text{V.8})$$

(d) Exemplo: supondo que se retira na forma líquida a metade do material ($\alpha = 1/2$) para um sistema de 3 banhos:

$$kC_3 = \left[\frac{k}{1 + \frac{1}{2}k - \frac{1}{2}} \right]^3 C_0$$

e $k = 0.1$

kC_3 = nível de concentração atingida após o 3º banho.

$$kC_3 = \left[\frac{0.1}{1+0.05-0.5} \right]^3 C_0 = (0.2)^3 C_0 = 0.008 C_0$$

Por outra parte:

$$\delta V_3 = \alpha^3 \delta V_0 = \frac{1}{8} \delta V_0$$

de onde pode-se observar que de cada parte de material alimentado, obtém-se 1/8 na concentração calculada.

$$u_3 = \frac{1}{8} u_0$$

O restante do material poderá ser posteriormente purificado.

V.7. MODELO ANALÍTICO PARA UM PROCESSO CONTÍNUO DE PURIFICAÇÃO DE APLICAÇÃO EM METAIS CONTENDO SOLUTOS $k > 1$

Dentro das limitações do processo descrito no Capítulo II, foi salientado a sua eficiência para purificação de metais somente com coeficiente de distribuição $k < 1$, (válido para a maioria dos solutos). Caso se tenha presente solutos com $k > 1$, esses ficam acumulados no início da barra e tem-se como opção, cortar a parte prejudicial ao grau de purificação média ou submeter o material a um processo adicional (pré ou pós) de purificação.

Se as impurezas com $k > 1$ tornam-se críticas na purificação de um certo material, pode-se efetuar um processo contínuo análogo ao proposto no item anterior (V.6). Nesse caso, o material líquido drenado tem um grau de purificação maior que aquele solidificando com interface controlada.

Como no caso anterior (para $k < 1$), considera-se um estado estacionário, porém coletando a parte do material que sai no estado líquido e rejeitando aquelas que solidificam lentamente. Para o desenvolvimento analítico, adota-se um sistema de 2 banhos contínuos (Fig. V.4).

(a) Primeiro banho:

Trabalhando no estado estacionário; C_1 é constante e, impurezas que entram = impurezas que saem; ou seja:

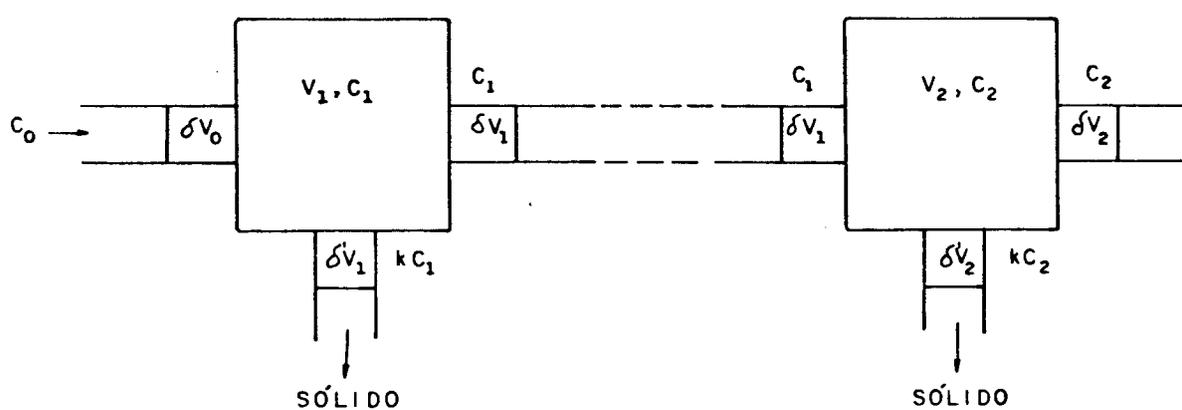
alimentação = produto purificado + descarte

$$C_0 \delta V_0 = C_1 \delta V_1 + k C_1 \delta' V_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Assumindo: } \delta V_1 = \beta \delta V_0 \\ \delta' V_1 = (1-\beta) \delta V_0 \end{array} \right\} \delta V_1 + \delta' V_1 = \delta V_0$$

onde β é a fração de líquido retirado e $(1-\beta)$ a fração sólida rejeitada;

δV_1 e δV_2 saem dos banhos na forma líquida, portanto suas concentrações são C_1 e C_2 respectivamente.



$\delta'V_1$ e $\delta'V_2$ são as partes rejeitadas. Elas deixam os banhos solidificando lentamente e suas concentrações serão kC_1 e kC_2 respectivamente ($k > 1$)

Fig. V.4 - Esquema de funcionamento de um sistema contínuo para materiais contendo impurezas com $k > 1$.

e então:

$$C_0 \delta V_0 = C_1 \beta \delta V_0 + k C_1 (1-\beta) \delta V_0 \quad e$$

$$C_0 = C_1 (\beta + k - k\beta)$$

$$C_1 = \frac{1}{k+\beta-k\beta} C_0 = \frac{1}{k(1-\beta)+\beta} C_0 = \frac{1}{k'} C_0 \quad (V.9)$$

$$\text{onde } k' = k(1-\beta) + \beta$$

$$\text{Para } k \gg 1 \rightarrow k' \approx k(1-\beta)$$

Como β é um número positivo ($0 < \beta < 1$), obtém-se o limite inferior para k' .

(b) Segundo banho: C_2 constante, estado estacionário.

$$\text{Assume-se: } \delta V_2 = \beta \delta V_1 = \beta^2 \delta V_0$$

$$\delta' V_2 = (1-\beta) \delta V_1 = \beta(1-\beta) \delta V_0$$

Impurezas que entram = Impurezas que saem.

$$C_1 \delta V_1 = C_2 \delta V_2 + k C_2 \delta' V_2$$

$$C_1 \beta \delta V_0 = C_2 \beta^2 \delta V_0 + k C_2 \beta (1-\beta) \delta V_0$$

$$C_1 = C_2 (\beta - k\beta + k)$$

$$C_1 = \frac{1}{k+\beta-k\beta} C_0 = C_2 (k+\beta-k\beta)$$

$$C_2 = \frac{1}{(k+\beta-k\beta)^2} C_0 \quad (V.10)$$

Generalizando para n banhos,

$$C_n = \frac{1}{(k+\beta-k\beta)^n} C_0 = \frac{1}{(k')} C_0 \quad (V.11)$$

- assim, o produto que deixa o n-ésimo banho terá um volume:

$$\delta V_n = \beta^n \delta V_0$$

- o descarte que deixa o n-ésimo banho terá um volume:

$$\delta' V_n = (1-\beta) \beta^{n-1} \delta V_0$$

- o volume total de material de descarte será:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \delta' V_i &= (1-\beta) (1+\beta+\beta^2 + \dots + \beta^{n-1}) \delta V_0 \\ &= (1+\beta+\beta^2+\beta^3 + \dots + \beta^{n-1} - \beta - \beta^2 - \beta^3 - \beta^4 - \dots \\ &\quad \dots - \beta^{n-1} - \beta^n) \delta V_0 \\ &= (1-\beta^n) \delta V_0 \end{aligned}$$

e como:

descarte + produto = alimentação:

$$(1-\beta^n) \delta V_0 + \beta^n \delta V_0 = \delta V_0$$

$$1 = 1$$

o que demonstra a validade da hipótese.

(c) Velocidade de transporte:

Para estimar as velocidades de saída do material de descarte, tem-se:

$$\delta V = \delta l \cdot S$$

assumindo que todas as seções do material de descarte são iguais, então:

$$v = \frac{\delta l}{\delta t} = \frac{\delta V}{\delta t} \cdot \frac{1}{S}$$

e

$$v_n = \frac{\delta' V_n}{\delta t} \cdot \frac{1}{S} = (1-\beta) \beta^{n-1} \frac{\delta V_o}{\delta t} = (1-\beta) \beta^{n-1} v_o$$

$$v_n = (1-\beta) \beta^{n-1} v_o$$

(V.12)

V.8. ANÁLISE COMPARATIVA DO PROCESSO CONTÍNUO APRESENTADO E O SEMI-CONTÍNUO DESENVOLVIDO

O sistema semi-contínuo, descrito no Capítulo II, apresenta a descontinuidade no momento que o banho purificado atinge uma concentração equivalente a C_o/k ; nesse instante deve-se efetuar a troca de material do banho em questão. Esse fato faz com que o processo não seja contínuo. No entanto, esse sistema permite tratar grandes quantidades de material, segundo o volume do banho líquido contido.

Os sistemas contínuos propostos nos dois últimos itens contornariam esse problema, porém, implicariam em problemas de caráter técnico em relação à complexidade dos equipamentos.

Nas Figs. V.5 e V.6 (a e b), são apresentados, de forma esquemática, os banhos que poderiam ser utilizados para fusão zonal semi-contínua e contínua. A simplicidade do banho requerido para fusão zonal "semi-contínua" faz desse processo um sistema tecnicamente mais viável que o processo contínuo.

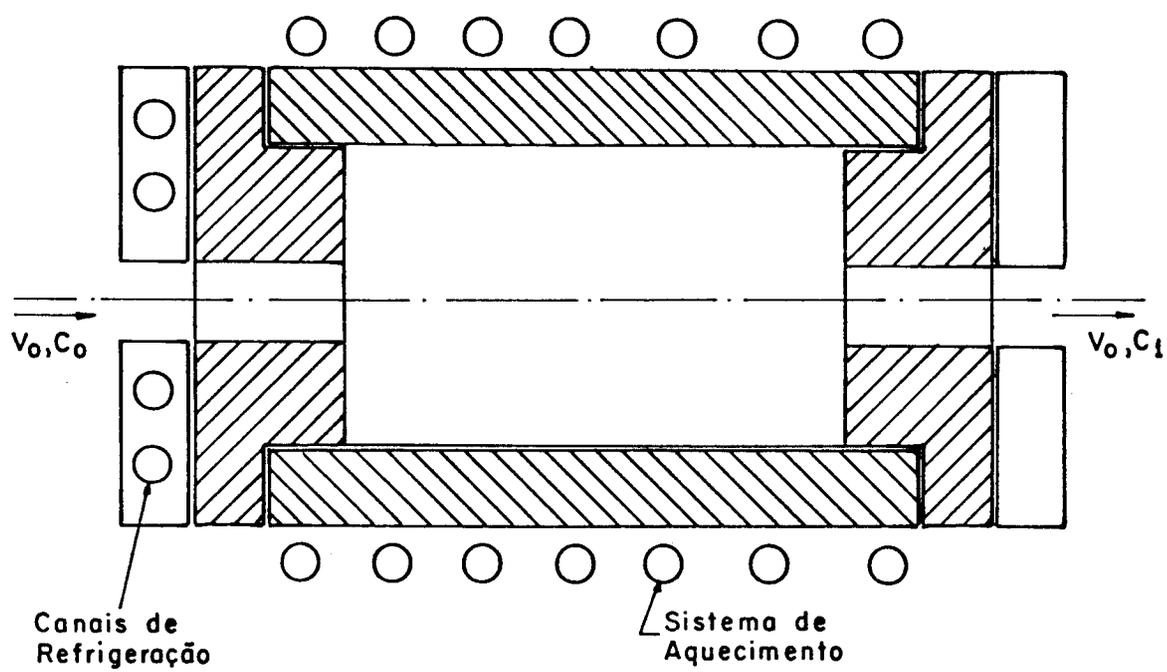


Fig. V.5 - Esquema de um banho para F.Z. semi-contínua de metais.

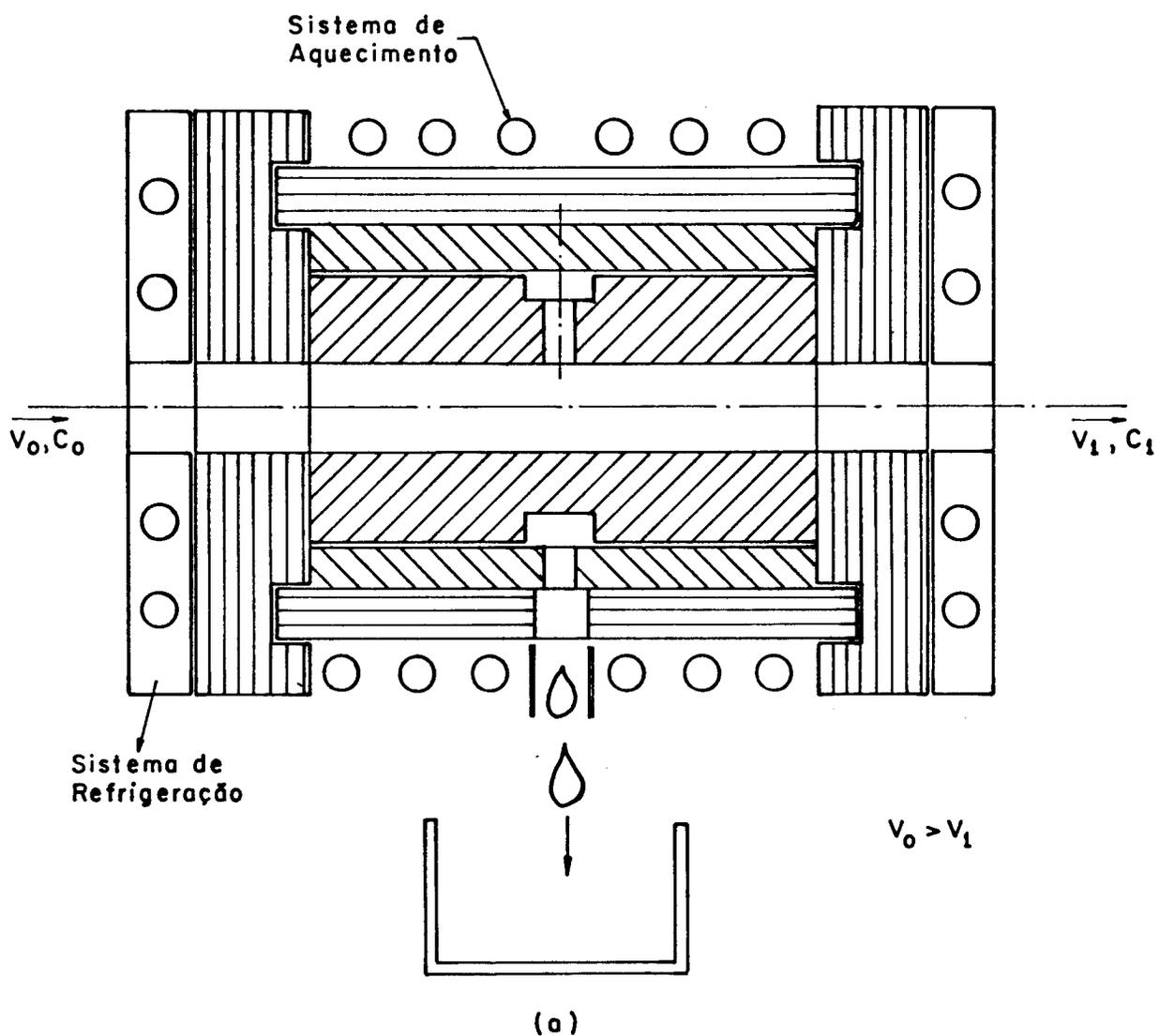
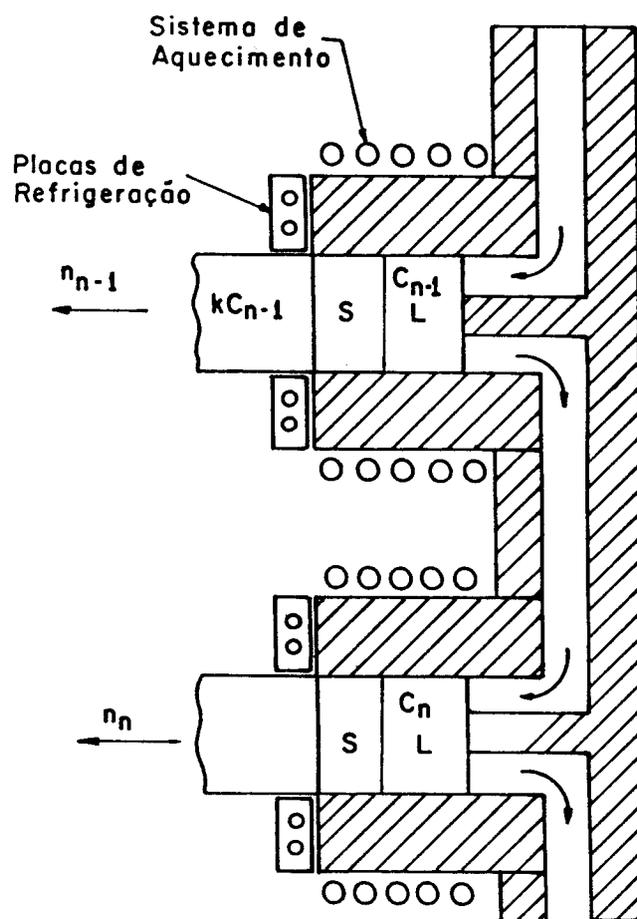


Fig. V.6 - Esquema de um banho com dreno para F.Z.C. de metais contendo solutos com $k < 1$.



(b)

Fig. V.6 - Esquema de um banho com dreno F.Z.C. de metais contendo solutos com $k > 1$.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

- (a) O processo semi-contínuo de purificação por fusão zonal mostra-se tecnicamente viável apresentando não só um bom comportamento quanto a distribuição de soluto mas também uma boa homogeneidade química das barras obtidas:
- O processo desenvolvido, confirmou as previsões obtidas através do modelo matemático aplicado. A técnica de traçadores radioativos utilizada no seguimento de duas impurezas de diferente coeficiente de distribuição, confirmaram a boa eficiência de purificação. Análises totais de impurezas, principalmente as efetuadas por meio de espectroscopia de emissão, confirmaram uma eliminação de 80% das impurezas após duas etapas de purificação.
 - A pureza desejada no material fica dependente do número de banhos líquidos disponíveis, sendo que tal número pode ser determinado, a priori, com a utilização do modelo matemático descrito e os coeficientes de distribuição efetivos através de ensaios preliminares. Ditos resultados, confirmam a viabilidade técnica do processo proposto, que se apresenta como uma opção tecnicamente simples e altamente reproduzível, aos processos de purificação zonal convencionais.
- (b) Adicionalmente pode-se estabelecer as seguintes características do processo semi-contínuo, quando comparado ao processo de fusão zonal convencional:
- A fração de volume sólido no sistema é reduzido a um mínimo aumentando, portanto, a quantidade de material que contribui para o processo de purificação. Dita característica permite reunir as vantagens da solidificação unidirecional e da fusão zonal, eliminando as desvantagens de ambas técnicas. No primeiro caso somente um estágio de purificação pode ser efetuado desde que, a refundição do material para uma segunda etapa sem o descarte de uma parcela significativa do material saturado em impurezas, redistribuirá o soluto novamente,

anulando o efeito da primeira etapa. No segundo caso, a rápida saturação atingida pelo pequeno volume de zona fundida, diminui a eficiência de refino já durante a primeira passada. Nesta forma no sistema semi-contínuo proposto quase todo o material participa efetivamente no processo de refino, e o grande volume de zona fundida, impede uma saturação prematura dos banhos.

- Efetivamente, o banho fundido no processo descrito, atua como um acumulador, reduzindo tanto o efeito das variações de concentração de impureza no material que é alimentado, como a variação de concentração na barra produzida, normalmente esperada no processo de fusão zonal convencional. O grande volume de banho fundido permite reter as impurezas sem variar significativamente a concentração de solutos no banho, desta forma, o aumento de concentração de impurezas no produto de cada etapa é constante mas essencialmente linear. No caso do processo convencional, a variação é exponencial, devido a saturação atingida rapidamente no volume fundido.
- Aliado ao exposto acima, o controle simples e altamente reproduzível da interface solidificante, e as características de alimentação contínua, permitem a esta técnica a geração de monocristais, o que resulta apenas da simples utilização do processo. A produção de monocristais na função zonal convencional exige um controle rigoroso do comprimento de zona fundida e do processo em geral, para permitir a produção de monocristais.

LINHAS DE PESQUISA DECORRENTES DESTE TRABALHO1. Processo em sistema semi-contínuo de purificação

O processo semi-contínuo de fusão zonal para purificação do alumínio apresentou resultados suficientemente bons. Isso dá a certeza que através de algumas modificações no sistema permitia-se atingir graus de pureza mais elevados sem riscos de contaminação. Para isto sugere-se:

- (a) Construir as câmaras de trabalho (banhos) em grafita de alta pureza.
Construir as placas de refrigeração em aço inoxidável.
- (b) Efetuar uma análise prévia do metal-base a ser purificado.
- (c) Efetuar ensaios preliminares para a determinação dos coeficientes de distribuição efetivos dos solutos presentes no metal-base.
- (d) Determinar o número de banhos necessários para atingir a purificação desejada.
- (e) Caracterização final do produto obtido através de medidas de resistividade.

Estes itens acima mencionados permitirão desenvolver em forma completa um estudo de purificação até grau semi-condutor não só para o alumínio mas, para qualquer material que possa estar em contato com um susceptor (banho ou cadinho) sem sofrer contaminação.

2. Processo em sistema contínuo de purificação

Estudar a possibilidade de desenvolver um sistema simples de operação contínua aproveitando para isso o modelo apresentado no item V.5 e V.6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Prates, de C.F., M. - "Dados e Idéias" - 25, julho (1978).
- (2) Mei, P.R. - "Desenvolvimento do Processo de Purificação por Fusão Zonal Horizontal para Metais de Baixo Ponto de Fusão e sua aplicação no Estanho" - Tese Mestrado em Engenharia Mecânica, UNICAMP, (1979).
- (3) "Materials for Research" - Catalog, 7th edition, Materials Research Corporation - New York, (1979).
- (4) Pfann, W.G. Graus. AIME, 194, 747 (1952).
- (5) Pfann, W.G. - Journal of Metals, 4 , 151, (1952).
- (6) Pfann, W.G. - "Zone Melting", Wiley, New York, (1966).
- (7) Reiss, H. and Helfand, E. - Journal of Applied Physics, 32 , 228, (1961)
- (8) Braun, I. and Wang, E.Y. - Solid State Electron, 3 , 79 (1961)
- (9) Gilman, J.J. - "The Art and Science of Growing Crystals", Wiley, New York, (1963).
- (10) Keck, P.H. and Golay, M.J. - Physics Review, 89, 1297, (1953).
- (11) Theurer, H.C. - Trans. Met. Soc. of AIME, 206, 1316, (1956).
- (12) Clyne, T.W. - "Zone Melting and Crystal Growth" - Projeto Telebrás/Unicamp/TCJ-144/76.
- (13) Zief, M. and Wilcox, W. - "Fractional Solidification", vol.1, Marcel Dekker, Inc., New York, (1967).
- (14) "Zone Melting and Applied Techniques" - from Crystal Growth Brian R. Pamplin, New York, 132, (1975).

- (15) Fleming, M.C. - "Solidification Processing", N. York, Mc - Graw-Hill, 1974.
- (16) Tiller, W.A., Jackson, K.A., Rutter, J.W. and Chalmers, B. - Acta Met., 1 , 428, (1953).
- (17) Burton, J.A., Prim, R.C. and Slichter, W.P. - Journal of Chemical Physics, 21, 1987 (1953).
- (18) Johnston, W.C. and Tiller, W.A. - Transaction of the Metallurgical Society of AIME, .221, 331, April, (1961).
- (19) Johnston, W.C. and Tiller, W.A. - Trans. of AIME, 224 , 214, April, (1962).
- (20) Burton, J.A., Kolb, E.D., Slichter, W.P. and Struthers, J.D.- Journal of Chemical Physics, 21, nº 11, 1991 , Nov.(1953).
- (21) Chalmers, B. - "Principles of Solidification", N. York, Wiley, (1964).
- (22) Sharp, R.M. and Hellawell, A. - Journal of Crystal Growth, 6, 253, (1970).
- (23) Sharp, R.M. and Hellawell, A. - Journal of Crystal Growth, 6, 334, (1970).
- (24) Schildkecht, H. - "Zone Melting", Germany, Verlag, Chemic , (1966).
- (25) Telebrás/MGE - 4º Relatório Técnico de Progresso, p.30, (1978)
- (26) Pfann, W.G. - Transaction AIME, 203, 297, (1955).
- (27) Pfann, W.G. - U.S. Patent, 2.739.045 (march 20) (1956).
- (28) Mootes, G.H. - "Solid State Physics in Electronics and Telecommunication", M. Désirant and J.L. Michiels ed, Academic Press, New York, (1960).

- (29) Kennedy, J.K. - Notes of Crystal Growth, 387, Nov. (1962).
- (30) Vigdorovich, V.N. and Chernomordin, I.F. - Russ. Pat. 161-488 (1963).
- (31) Kennedy, J.K. - Journal of Applied Physics, 35, N^o 7 , 2248, (1967).
- (32) Kennedy, J.K. - The Review of Science Inst., 35, N^o 1, (1964).
- (33) Kennedy, J.K. and Moates, G.H. - The Review of Science Inst., 37 , N^o 11, (1966).
- (34) Kennedy, J.K. and Parke, N.G. - "Journal of Applied Physics", 35 , N^o 7, (1964).
- (35) Knype, E.T. and Zielenski, K. - Journal of Chemical 352, (1966).
- (36) Deluzarche, A.; Maillard, A.; Marie, J.C. et Moritz, J. - "Me moires présentés a la Societé Chimique", p. 89, N^o 146, Out., (1962).
- (37) Reiss, H. - Journal of Metals, 6 , 1053, (1954).
- (38) Kennedy, J.K. - Review Sci. Instr., 33 , 387, (1962).
- (39) Davies, L.W. - Trans. Met. Soc. of AIME, 215, 672, (1956).
- (40) Kennedy, J.K. - Rev. Sci. Instr., 35, 25, (1964).
- (41) Pfann, W.G. - U.S. Patent 2852351, (1958).
- (42) Pfann, W.G. - U.S. Patent 2926075, (1960).
- (43) Mc Kay, D.L., Dole, G.H. and Weedman, J.A. - Ind. Eng. Che- mistry, 52, 197, (1960).

- (44) Weedman, J.A., U.S. Patent 2747001, (1956).
- (45) Chaty, J.C. and O'Hern, H.A. - A.I. Chemical Eng. J., 10 ,
74, (1964).
- (46) Graham, B.L.; U.S. Patent 2651922, (1953).
- (47) Dewey, J.L. - Trans. Met. Soc. of AIME, 17, 940, (1965).
- (48) Dewey, J.L. - U.S. Patent 3163895 (1965).
- (49) Mackintosh, W.D. - Analytical Chemistry, 32, Nº 10, 1273,
(1960).
- (50) Revel, G.; Albert, P.; e Chaudron, G. - "Académie des Sciences",
10 , 26-51, (1963).
- (51) Albert, P. - "La Metallurgia Italiana", Nº 4, 136, (1958).
- (52) Vigdorovich, V.N. and Marychev, V.V. - "Fiz. Metal. Metalloved",
12, Nº 5, 88, (1961).
- (53) Aleksandrov, B.N. and D'Yakov, I.G. - Fiz. Metal. Metalloved,
14, Nº 2, 93, (1962).
- (54) Montariol, F.; Reigh, R.; Albert, P. et Claudron, G. - Acadé-
mic des Sciences, 2, 815, (1954).
- (55) Gelli, D.; Malvano, R. and Fasolo, G.B. - "Applied Materials
Research", p.107, Abril, (1965).
- (56) Biloni, H.; Bolling, G.F. and Domian, H.A. - Trans. of the
Metallurgical Society of Aime, 233, Nº 11, 1926, (1965).
- (57) Montoriol, F.; Albert, P.; Chaudron, G. - "Académie des
Sciences", 8 , 477, (1952).
- (58) Pauley, J., Süe, P. and Chudron, G. - "Académie des Sciences",
5 , 2722, (1957).

- (59) Heath, R.L. - "Scintillation Spectrometry Gamma-Ray" - Spectrum Catalogue - V.S. Atomic Energy Commission - 2nd Edition, vol. 2 of 2 - August, (1964).
- (60) Sthem, J.F. - "Nucleonics" - Tabela de Isotopos de Lederer, Hollander e Perlman, 18, Nº 11, (1960).
- (61) Ferran, G. - Análises por Microsonda Eletrônica - Revista Brasileira de Tecnologia, vol. 4, 41, (1973).
- (62) Matthiessen, A. - Annalen der Physik und Chemic, 7, 762, (1954).
- (63) Kunzler, J.E. and Wernick, J.H. - Transaction of AIME, vol.212, 856, (1958).
- (64) Kramer, R.A. and Foster, L.M. - Residual Resistivity in Compound Semiconductors. New York, Reinhold Publishing Corp., vol.1, 146-157, (1962).
- (65) Kretly, R.C. e Mammana, A.P. - "Medidas de Resistividade", Relatório RP001. Unicamp, Telebrás-143/(1976).
- (66) White, G.K. and Woods, S.B. - Canadian Journal of Physics, 33, 58, (1955).
- (67) Poplawsky, R.P. and Thomas, J.E. - "The Review of Scientific Instruments", 31, Nº 12, Dez., 1960.
- (68) Telebrás/MGE - 2º Relatório Técnico de Progresso, Projeto/Telebrás/Unicamp, (1977).
- (69) Handley, R. and Herington, E.F. - "Chemistry and Industry". London, Nº 16, 304 (April 28), (1956).
- (70) Clyne, T.W. and Barbosa, L.C. - "The Role of Convection in the Molten Zone Melting During Multipass Purification" - IV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Dez., (1977).

- (71) Hansen, M. - "Constitution of Binary Alloys" - Second Edition, New York, McGraw-Hill, 1958.
- (72) Albert, P. - "La Metalurgia Italiana" - 4, 137 (1958).
- (73) Mackintosh, W.D. - "Analytical Chemistry" - 32, 1274 (1960).
- (74) Nouvelles Propriétés Physiques et Chimiques de Métaux de Très Haute Pureté: Paris - 12 - 14 Octobre 1959 // Paris, Centre National de La Recherche Scientifique, 286 p (1960).
- (75) Willard, H.; Merrit, L. and Dean, J. - "Instrumental Methods of Analysis" - 4th edition, Van Nostrand Reinhold Company, N. York, (1970).

A N E X O S

Variáveis consideradas no modelo teórico desenvolvido

k = coeficiente de distribuição efetivo

g = volume de barras entre-banhos

S = composição das barras iniciais (g)

T = volume total de material a ser injetado

δV = incremento de volume

N = nº de banhos no sistema

n = volume de material injetado num certo instante

$C(n,V)$ = composição do banho n , após injeção de volume V

V_E = volume de material introduzido no banho (Fig. II.2)

ANEXO 2Análise do Alumínio Comercial*

Elemento	Teor %	Coefficiente de distribuição, k_0
Zn	0.005	0.47
Si	0.12	0.14
Fe	0.09	0.03
Cu	0.002	0.17
Mg	0.19	0.5
Mn	0.002	0.8
Ni	0.004	0.009

*Análises fornecido pela Metal Leve.

ANEXO 3CONSIDERAÇÕES TÉCNICAS BÁSICAS PARA A CONSTRUÇÃO
DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO3.1. Introdução

A fusão por zona envolve o estabelecimento de uma temperatura máxima na zona fundida por aquecimento localizado dentro dela o qual, geralmente é acompanhada de um sistema de refrigeração a ambos lados de dita zona. Um dos principais objetivos deste controle térmico é o estabelecimento da longitude da zona escolhida. Este fato normalmente facilita a ocorrência de um alto gradiente térmico nas duas interfaces o que por sua vez ajuda ao estabelecimento da interface plana contra perturbações.

Dentre algumas técnicas para o aquecimento por zona⁽⁶⁾ temos:

- aquecimento resistivo - Esta técnica apresenta-se como o mais barato, simples e versátil, mas, fica limitado a fusão por zona de materiais de médio ponto de fusão (ao redor de 600 a 700°C) e, para lingotes de pequeno tamanho. Normalmente no seu uso é necessário um isolamento entre a resistência e o lingote. A principal desvantagem é que a parede do susceptor e o gap de ar oferecem resistência térmica o que faz que quando o susceptor ou tubo do forno existe, este deve ser mais aquecido que o próprio material o que incrementa o risco de contaminação (Fig. 3.1.a).
- Na técnica de arco elétrico, o próprio lingote faz de eletrodo e o outro, que se movimenta, é de material refratário como grafite ou tungstênio (Fig. 3.1.b) (ou em certos casos, do mesmo material do lingote) sendo que o uso de material diferente ao lingote implica em um certo grau de contaminação.
- O bombardeamento eletrônico, sistema mais sofisticado apresenta certas dificuldades experimentais. Os eletrons são gerados por um filamento de tungstênio puro os quais são ace-

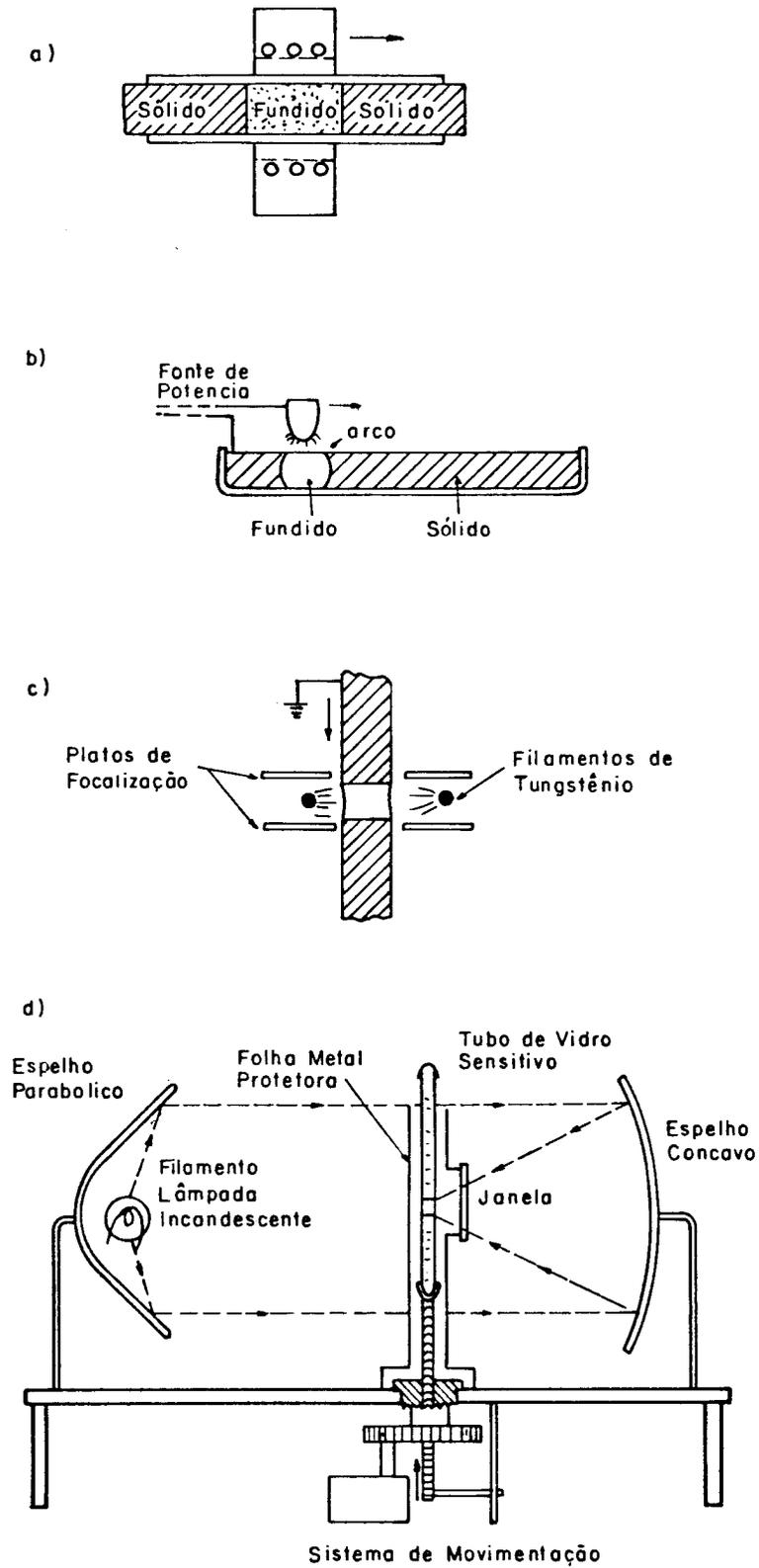


Fig. 3.1 - Apresentação de esquemas gerais de algumas técnicas de aquecimento. a) por resistência; b) arco elétrico; c) bombardeamento de elétrons; d) radiação focalizada.

lerados ao lingote através de uma diferença de potencial (Fig. 3.1.c). Este método é aconselhável para fusão zonal flutuante de materiais de alto ponto de fusão já que sua principal característica é que permite um controle de zona bastante preciso.

- Aquecimento por radiação focalizada este método oferece várias vantagens em F.Z. já que focaliza e concentra a radiação em zonas muito pequenas⁽⁵⁰⁾. A contaminação por uso de susceptor pode ser minimizada escolhendo um susceptor transparente à radiação. Na Fig. 3.1.d apresenta-se um esquema típico utilizado em microrefinação por zona de compostos orgânicos.
- A técnica de aquecimento indutivo oferece numerosas vantagens apresentando-se como ideal em vários aspectos o que faz que seja amplamente utilizada em metais e semicondutores. A Fig. 3.2 mostra em esquema geral diversas formas de aplicação desta técnica. Deve-se solientar como uma vantagem importante o fato que a corrente induzida no líquido pode dar movimento circulatório e desta forma a convecção pode fortemente realçada. Vimos anteriormente (Cap. I.2) que uma forte convecção se traduz numa grande vantagem na fusão por zona já que reduz a camada limite de soluto encorajando o transporte do mesmo (e ajudando à estabilização da interface contra perturbações). Estas vantagens, fazem do aquecimento indutivo o método apropriado para utilização no modelo apresentado.

3.2. Aquecimento indutivo

O aquecimento indutivo baseia-se no princípio da indução eletromagnética. Por este princípio, sabemos que um condutor de eletricidade (no caso a peça metálica a ser aquecida), quando colocado sob a ação de um campo eletromagnético, desenvolve uma corrente elétrica induzida. Esta corrente, que circula através da peça e a resistência que o material oferece à sua passagem, é que, juntas, são responsáveis pelo aparecimento do calor (Fig. 3.3).

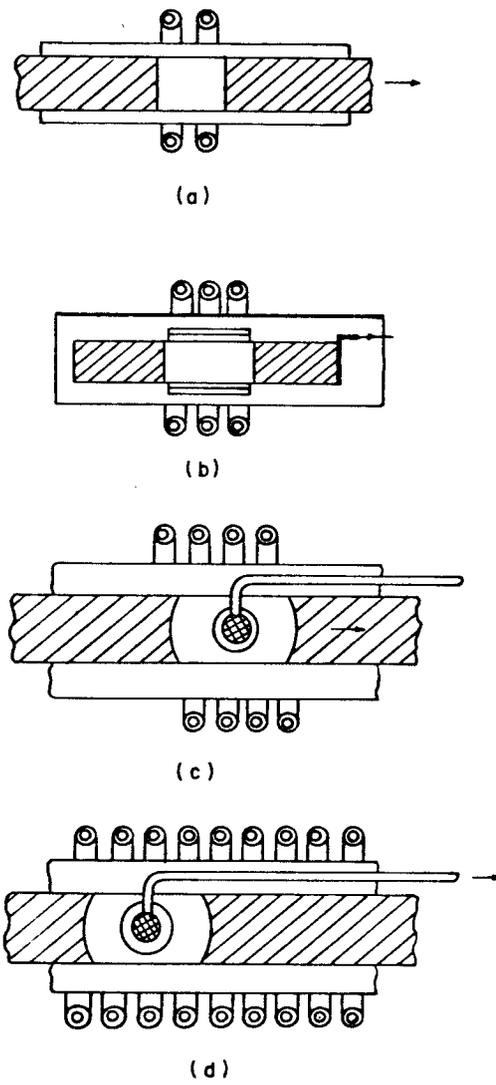


Fig. 3.2 - Esquema geral de diversas formas de aplicação do aquecimento indutivo na forma e movimentação da zona. a) aquecimento direto; b) com susceptor cilíndrico; c) e d) susceptor imerso.

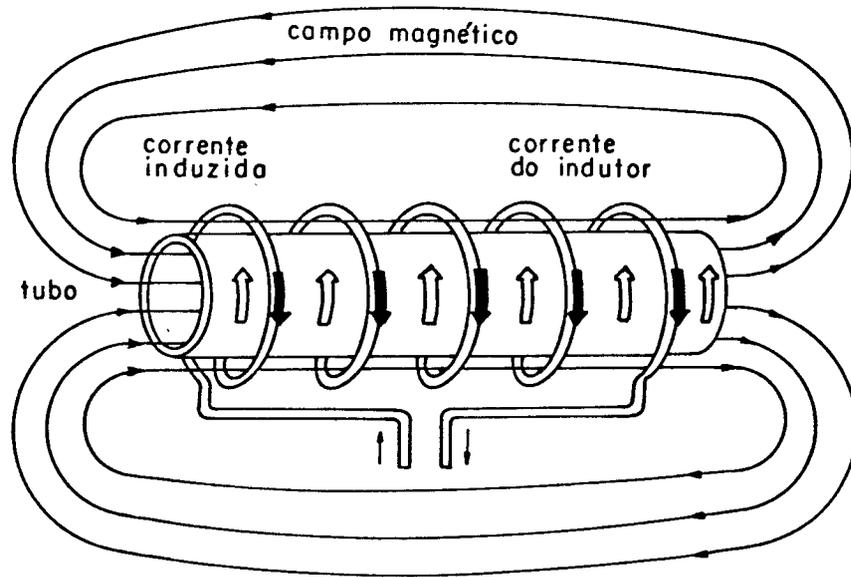


Fig. 3.3 - Representação esquemática do princípio de indução eletromagnética.

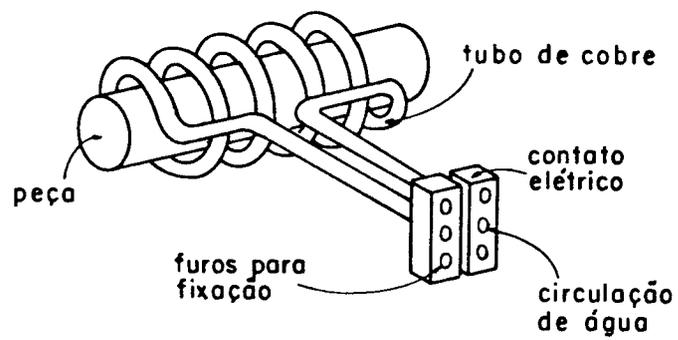


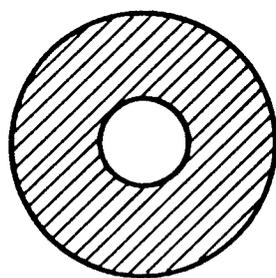
Fig. 3.4 - Bobina com várias espiras rodeando a peça a ser aquecida.

Basicamente, uma unidade para aquecimento indutivo compõe-se de um gerador de alta frequência e uma bobina de trabalho. O gerador proporciona a corrente elétrica de alta frequência que, ao circular através da bobina de trabalho, nela desenvolve um intenso campo eletromagnético. A bobina é feita usualmente de tubo fino de cobre, com uma ou mais espiras e, toma a forma conveniente de modo a circundar a área da peça que se deseja aquecer. A peça é colocada dentro da bobina sem nela tocar (Fig. 3.4).

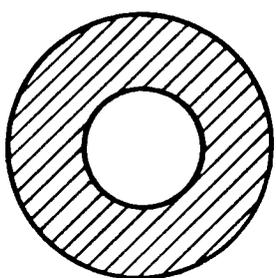
A potência do gerador de alta frequência, o dimensionamento adequado da bobina de trabalho, a resistividade elétrica do material a ser aquecido e o tempo de aplicação da energia fornecida pelo gerador, são fatores importantes para determinar-se a extensão e profundidade de aquecimento bem como a temperatura que se pode atingir. Por outro lado, a frequência da corrente alternada aplicada à bobina de trabalho exerce influência acentuada na determinação da profundidade do aquecimento. Efetivamente, a corrente induzida e portanto o aquecimento tende a circular na camada externa da peça aquecida sendo tanto mais superficial quanto mais elevada for a frequência.

Da Fig. 3.5, pode ser visto que para uma frequência de 3 Kc/seg., quase 90% do calor total produzido está dentro de uma casca de 0.32 cm. Para uma frequência maior, da ordem de 450 Kc/seg., a maior parte do calor é produzido numa casca superficial da ordem de 0.10 cm.

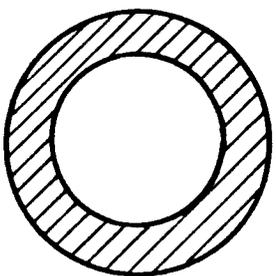
Desta forma vemos que a corrente induzida no condutor é máxima na superfície e cai exponencialmente com o aumento da profundidade como nos mostra a Fig. 3.6. Vemos então que uma característica muito importante da corrente induzida é que ela localiza-se perto da superfície do objeto aquecido. Um valor muito útil para caracterizar a penetração da corrente é D , denominado profundidade de penetração ("skin depth"). Este é definido como a profundidade em que a densidade de corrente cai a $1/e$ (ou cerca de 37%) de seu valor máximo, que ocorre na superfície. Como o calor é proporcional ao quadrado da corrente, significa que $(1 - (1/e)^2)$, ou aproximadamente 86% do seu va-



3 Kc/s



10 Kc/s



450 Kc/s

Fig. 3.5 - Comparação entre as diversas profundidades de penetração para diferentes frequências (65).

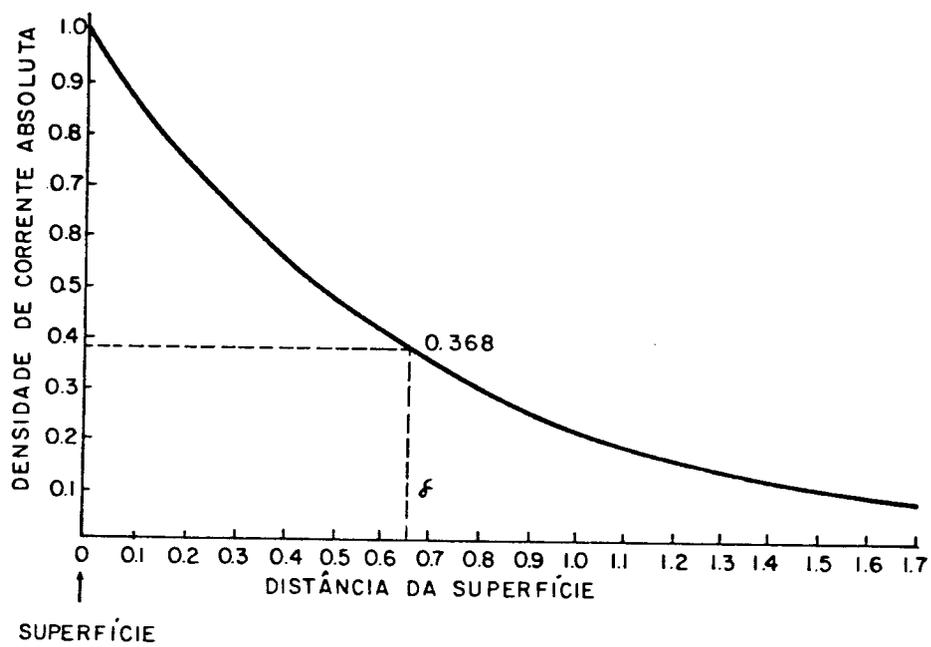


Fig. 3.6 - Variação da corrente induzida em função da distância da superfície⁽⁶⁵⁾.

lor total é produzido nesta "casca" superficial. O valor de D pode também ser calculado utilizando-se a fórmula:

$$D = 35,7 (\rho/\mu f)^{1/2} \quad [3.1]$$

onde D é dado em mm, ρ em micro-ohm-cm e corresponde à resistividade do material, μ é a permeabilidade magnética relativa ($=1$ para não magnéticas e próximos da temperatura Curie para ferro-magnéticos), f é a frequência em Hz. Como podemos ver, a profundidade de penetração depende principalmente da frequência, mas, a resistividade do material também tem algum efeito.

Para aplicações envolvendo a fundição de barras relativamente pequenas (10 mm) de diâmetro dos metais ou semicondutores, podemos calcular as frequências necessitadas utilizando a Fig. 3.7 que nos mostra a relação entre D e f para o silício e o alumínio, incluindo ainda uma idéia das faixas de D para uma eficiente operação com estas barras. A frequência selecionada dependerá da aplicação, material e tamanho da carga.

Podemos ver na figura que para o caso do silício um valor típico de compromisso ficaria na faixa de 5 MHz. No entanto para o alumínio uma frequência de trabalho aconselhável ficaria na faixa de 10 KHz operando com agitação.

Para o caso de metais propriamente ditos, as aplicações de fusão por zona podem ser realizadas em um cadinho (não existindo ataque do cadinho pelo metal é claro). Neste caso a agitação não só é possível, mas também é uma rentagem, porque ajuda o transporte de soluto (impurezas) na interface de solidificação da zona fundida, e por isto, aumenta a eficiência de purificação. Também a dependência da resistividade com a temperatura é diferente para metais; nestes, as mudanças produzidas não são tão grandes quanto para semi-condutores e a resistividade diminui com o aumento da temperatura. Então, para metais, não existe o problema da transferência de calor sob uma grande faixa de resistividade durante o aquecimento do material.

Desta forma então, a peça de trabalho pode ser aquecida diretamente sem transferência de calor através do susceptor, in-

relação $\frac{K_{\text{máx}} S.c}{K_{\text{máx}} C.r}$ igual a 1,60 ocorre uma parada total no crescimento da fissura.

6) Um outro parâmetro responsável por uma maior ou menor intensidade do retardo na propagação da trinca por fadiga é o número de ciclos na carga alta, representada no trabalho pelo comprimento da trinca em que ocorre a seqüência descendente de carregamento.

7) Os resultados experimentais mostraram a existência de um número de ciclos ideal na carga alta, que propicia um máximo em termos de ganho no retardo do crescimento da trinca e que foi denominado de número de ciclos de saturação, NS, que para o material estudado ocorre na faixa de 4000 a 8000 ciclos.

8) O modelo de Willenborg desenvolvido para representar o retardo na taxa de propagação da trinca por fadiga, é extremamente não conservativo; isto é, os valores teóricos por ele fornecidos se afastam muito dos observados empiricamente, calculando comprimentos da fissura maiores do que os obtidos pelas condições experimentais do trabalho.

9) Três parâmetros foram considerados na modificação do modelo de Willenborg para aproximar os valores teóricos por ele fornecidos dos resultados experimentais, a saber: a relação $\frac{K_{\text{máx}} S.c}{K_{\text{máx}} C.r}$, o número de ciclos na carga alta e o número de ciclos na carga baixa após a seqüência descendente de carregamento.

10) Foi obtido o termo K reduzido modificado = (K reduzido Willenborg). α , onde α é função dos parâmetros: a relação $\frac{K_{\text{máx}} S.c}{K_{\text{máx}} C.r}$, o número de ciclos na carga alta e o número de

crementando a eficiência e reduzindo a contaminação. Se o uso de susceptor é indicado no processo, este pode ser de material isolante (de modo que só haja condução através da carga) ou pode ser um condutor refrigerado.

Como já dizemos, o material da carga deve ser um condutor de jeito que a corrente induzida seja significativa, mas, como esta técnica é amiúde aplicado a semicondutores, em tais casos requer-se que o semicondutor seja pré-aquecido por um sistema de aquecimento secundário de modo que a condutividade atinja um valor suficientemente alto para que o aquecimento indutivo comece a dar uma contribuição significativa.

3.3. Agitação e Convecção

Como visto anteriormente, a convecção joga um papel importante na redistribuição de soluto durante a solidificação (46,47), especialmente perto da interface na contribuição de uma camada limite fina de soluto bem como contribuir a uma movimentação significativa do líquido, assegurando uma uniformidade da mistura.

Uma ampla classificação, segundo a forma de convecção pode ser feita em dois grupos: natural e imposta (forçada) (12).

A convecção natural depende essencialmente das diferenças de densidade e, na prática, é função das condições térmicas e orientação. Como um exemplo típico apresenta-se na Fig. 3.8, as correntes de convecção produzidas numa zona vertical de uma barra aquecida por radiação (um fator importante a considerar é a extensão da zona aquecida).

A convecção imposta, ou agitação forçada pode originar-se de várias formas, alguns casos típicos ilustram-se na Fig. 3.9. Na Fig. 3.9(a) mostra-se o caso de agitação forçada mecanicamente (de difícil aplicação em metais sendo mais utilizados para materiais orgânicos). Na Fig. 3.9(b) temos o caso de agitação eletromagnético (18,19) sendo que o grau de agitação dependerá do estabelecimento de um gradiente de campo magnético ao redor da zona. Na Fig. 3.9(c) mostra-se o caso da agitação resultante de aquecimento indutivo quando acoplado diretamente no líquido.

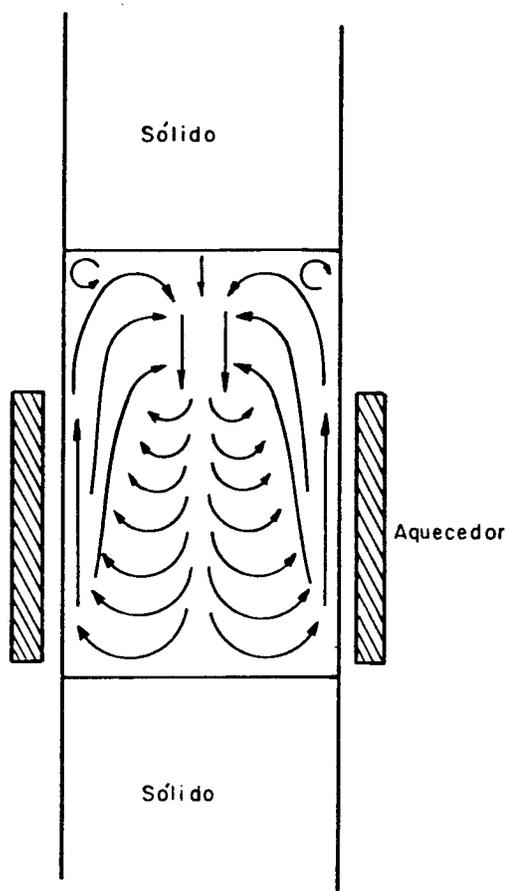


Fig. 3.8 - Correntes de convecção natural durante fusão zonal vertical (num tubo) com aquecimento por radiação.

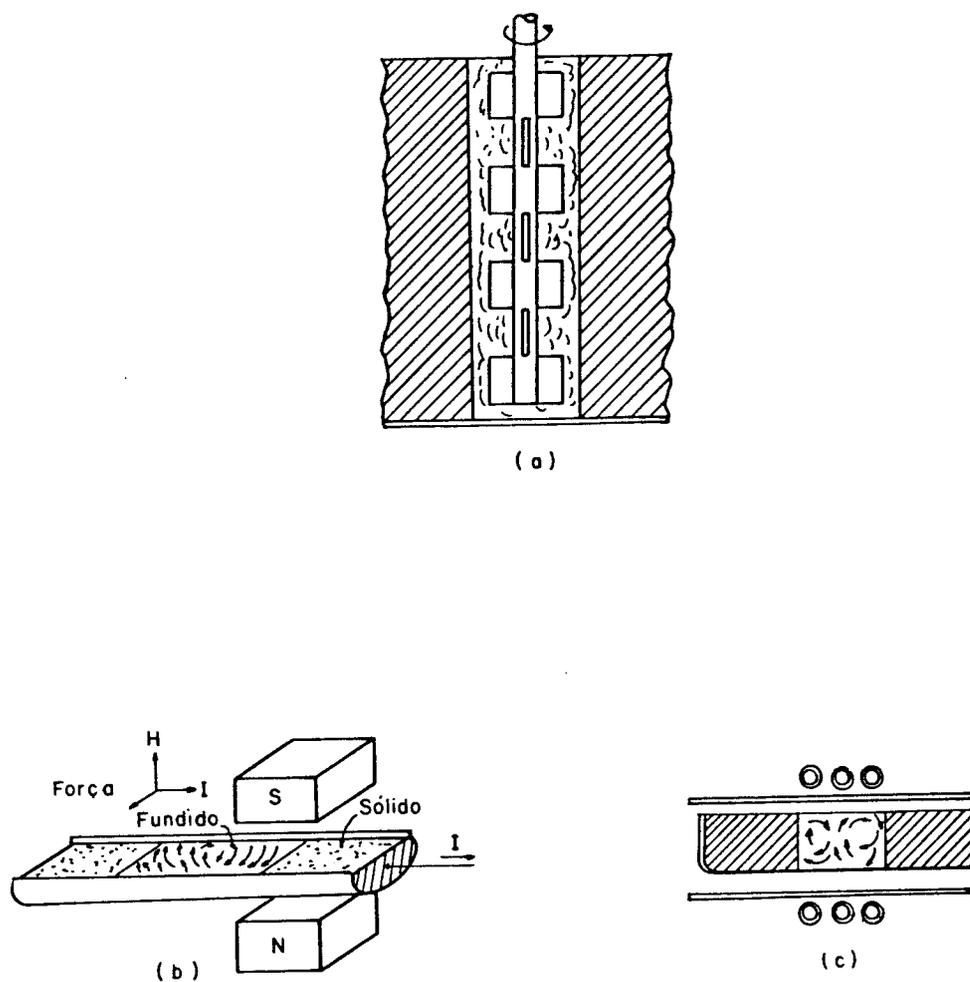


Fig. 3.9 - Alguns métodos de agitação. a) mecanicamente; b) eletromagnética; c) corrente induzida.

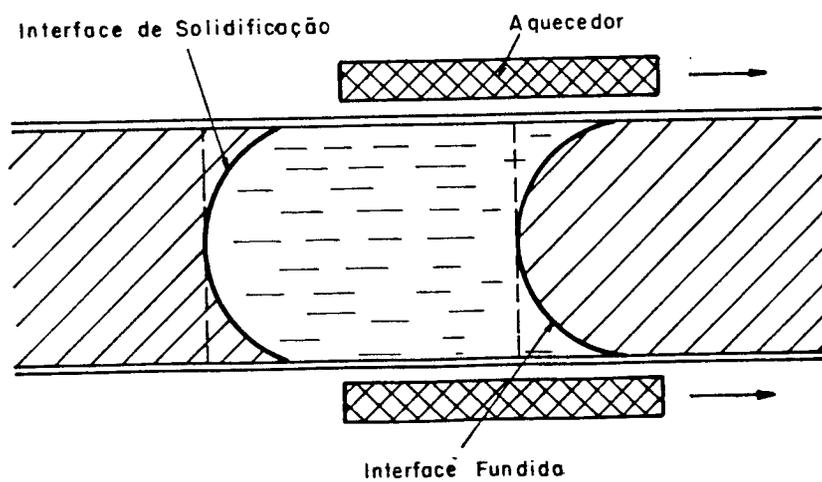
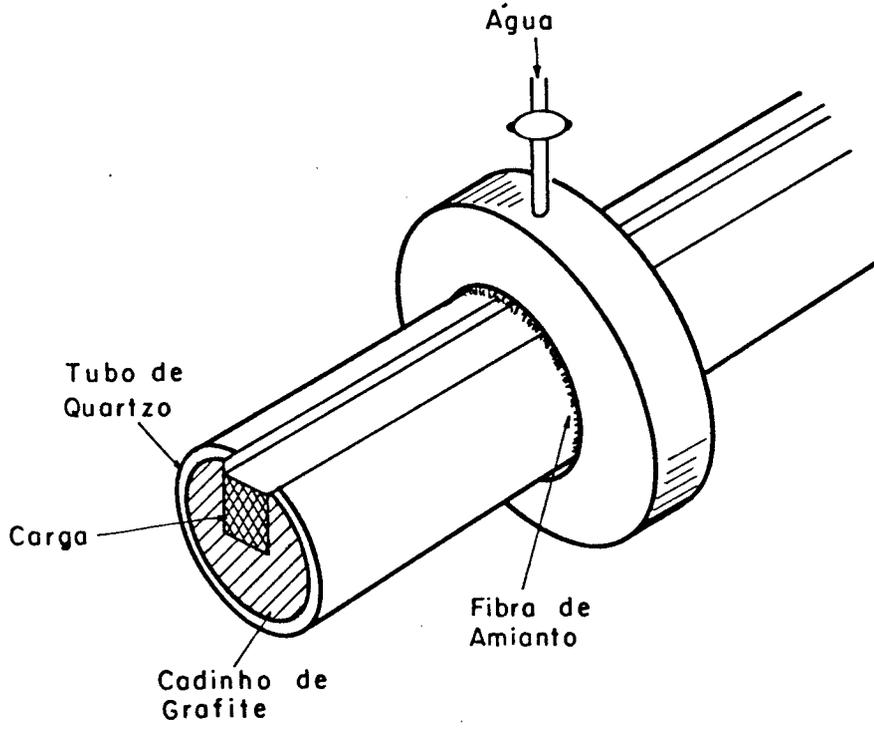
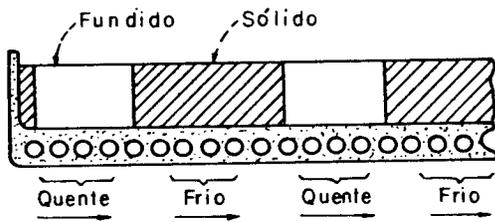


Fig. 3.10 - Curvatura apresentada na interface vertical sólido/líquido sob efeitos das correntes convectivas.

- [11] SOCIE, D.F. and ARTWOHL, P.J., "Effect of Spectrum Editing on Fatigue Crack Initiation and Propagation In a Notched Member," Effect of Load Spectrum Variables On Fatigue Crack Initiation And Propagation, ASTM STP 714, D.F. BRYAN And J.M. POTTER, Eds., American Society For Testing and Materials, 1980, pp. 3-23.
- [12] NELSON, D.V., "Review of Fatigue Crack Growth Prediction Methods", Experimental Mechanics, Fevereiro, 1977.
- [13] PARIS, P. and ERDOGAN, F., "A Critical Analysis of Crack Propagation Laws", Journal of Basic Engineering, Transactions ASME - Série D, Volume 85, 1963.
- [14] HOEPPNER, D.W., and KRUPP, W.E., "Prediction of Component Life By Application of Fatigue Crack Growth Knowledge", Engineering Fracture Mechanics, 6, 47, 1974.
- [15] THROOP, J.F., and MILLER, G.A., "Optimum Fatigue Crack Resistance", Achievement of High Fatigue Resistance In Metals and Alloys, ASTM STP, 154, 1970.
- [16] FORMAN, R.G., KEARNEY, V.E., and ENGLE, R.M., "Numerical Analysis of Crack Propagation In Cyclic Loaded Structures", Journal of Basic Engineering, setembro, 1967.
- [17] RITCHIE, R.O., "Near - Threshold Fatigue-Crack Propagation In Steels", International Metals Review 1979, nºs 5 e 6.
- [18] FINE, M.E., "Fatigue Resistance of Metals", Metallurgical Transactions A, volume 11A, pp 365-379, março 1980.



(a)



(b)

Fig. 3.11 - Possíveis desenhos para produzir esfriamento e aquecimento localizado.

lidificação e a taxa de crescimento da frente de avanço a fim de impedir um superesfriamento constitucional que possa provocar o aparecimento de protuberâncias com a consequente degeneração da interface.

Desta forma, o movimento relativo entre a carga (material) e a fonte de aquecimento deverá ser lento e constante (para impedir flutuações na taxa de crescimento) sendo que a velocidade ótima de trabalho será função do material escolhido bem como do grau de pureza (Capítulo I.2.3.).

Em soma, isto acarreta certos problemas práticos associado a transferência de movimentação do sistema, particularmente quando o produto é produzido em forma contínua. Em muitos casos, o movimento requerido se reduz a uma simples translação linear. Na Fig. 3.12 mostram-se alguns possíveis formas de gerar movimento horizontal.

Destes, o sistema de guia em espiral é o mais comum (Fig.3.12 (a)). É possível, segundo seja o caso, movimentar a fonte ou fontes de calor (e refrigeração) ou a carga sendo que a escolha será feita por conveniência de considerações práticas. Assim, por exemplo, se o aquecimento é por resistência, é relativamente simples de movimentar mas, dificulta-se muito se tratar-se de aquecimento indutivo.

Finalmente, considera-se preferível o uso de um lingote circular que pode simplificar o tipo de movimentação requerida já que a baixa rotação pode ser utilizada diretamente.

3.6. Conclusões Básicas de Operação

De acordo ao modelo proposto no Capítulo II é aconselhável para o sistema:

(a) Um aquecimento indutivo o qual implicará:

- uma melhor estabilidade da interface devido ao alto gradiente térmico no seio do líquido (aquecimento máximo no meio da bobina) impedindo portanto a existência de um superesfriamento constitucional e portanto a formação de perturbações.

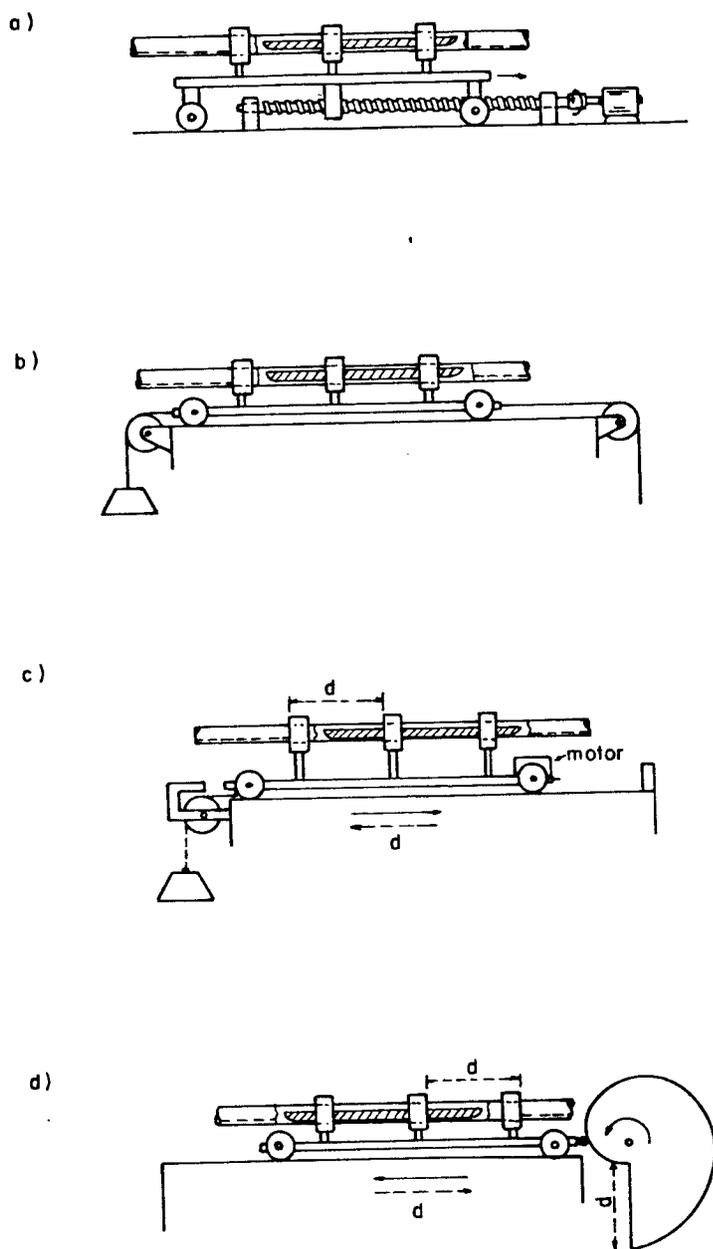


Fig. 3.12 - Possíveis formas de gerar movimento horizontal. a) em parafuso; b) corda e peso; c) direto ao motor; d) por gravidade.

- Uma camada limite reduzida e uma boa mistura no seio do líquido o que se traduz num valor do coeficiente de partição efetivo (k) perto do coeficiente teórico (k_0) obtido do diagrama correspondente.
- (b) De acordo ao modelo desenvolvido, o sistema de purificação em semicontínuo não requer de movimento relativo entre a fonte de aquecimento e a carga sendo só necessário a movimentação das porções sólidas entre banhos para o qual apresenta-se como mais conveniente um sistema de guia central de baixa rotação usado diretamente sob uma barra cilíndrica (na entrada e saída dos banhos).
- (c) Como sistema de refrigeração é conveniente o uso de um método de canalização ao redor das barras (entrada e saída) a ambos lados do sistema de aquecimento sendo que, sua eficiência dependerá da boa condutividade térmica do material usado como dispositivo de resfriamento.

ANEXO 4

Cálculo estimativo para velocidade de saída da barra no sistema de purificação semi-contínua.

De eq. [I.24] sabemos que a estabilidade da interface fica dada por:

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m_L C_O (1 - k)}{k D_L}$$

$$\frac{100}{R} > \frac{3 \times 0.5 \times 0.8}{0.2 \times 3 \times 10^{-5}}$$

$$R < 5 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

$$R < 18 \text{ mm/hr}$$

e supondo que o material de interesse contém como principal impureza um soluto com as seguintes características:

G = gradiente térmico ~ 100°C/cm

m_L = inclinação liquidus ~ 3°K/% wt

C_O = concentr. soluto ~ 0.5% wt

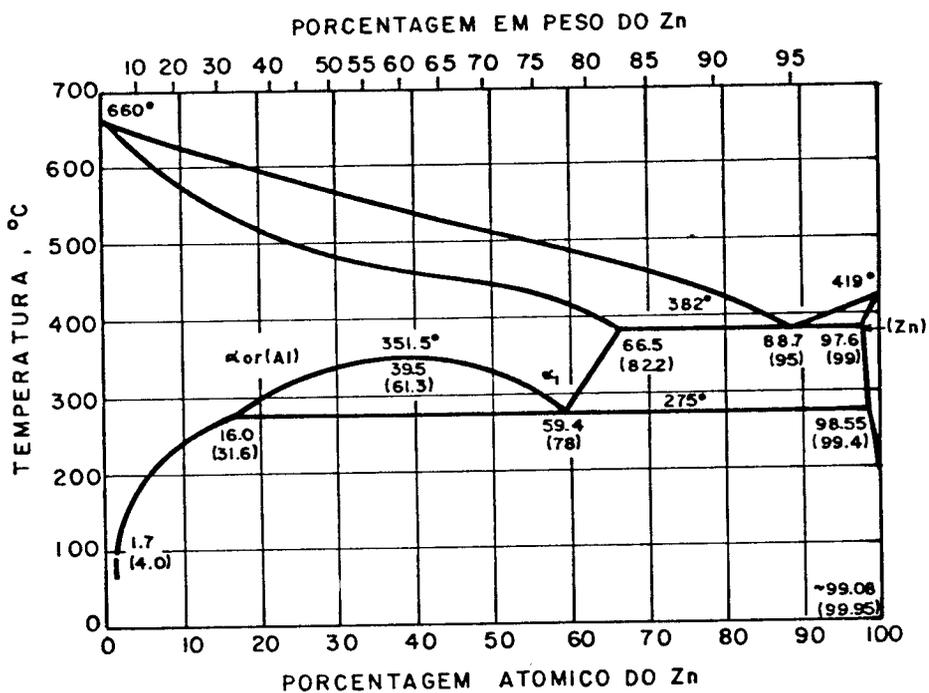
k = coeficiente distribuição ~ 0.2

D_L = coef. difusão do soluto no líquido ~ 3 x 10⁻⁵ cm²/s

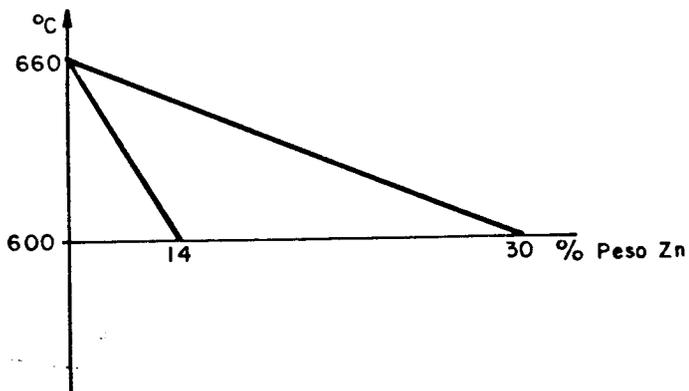
Como se trata de um cálculo aproximado e, na medida que o processo de purificação progride, a concentração de soluto nos banhos vá aumentando o que implicaria numa diminuição da velocidade de crescimento para manter a estabilidade da interface, se tomará como velocidade o valor de 10 mm/hr o que deixa uma margem de segurança no controle do processo.

ANEXO 5

Diagrama de fase binário Al-Zn (71)

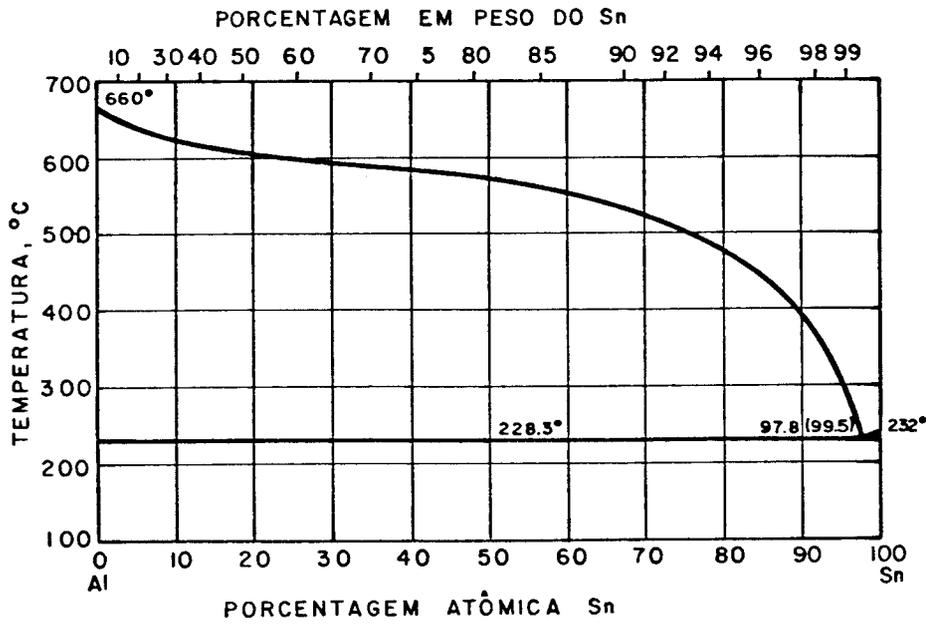


Ampliando o início do diagrama, para concentrações de Zn inferiores a 10%

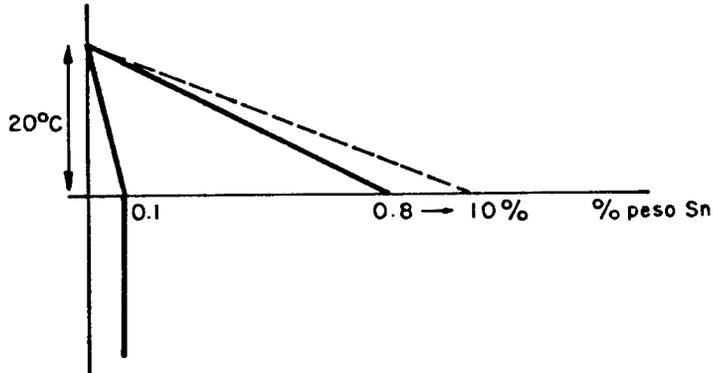


o que nos dá um valor aproximado de $k_0 = 0.47$.

Diagrama de fase binário Al-Sn⁽⁷¹⁾



Dados suplementares obtidos desta literatura dão a solubilidade do Sn no Al constante a 0,1% em peso de estanho entre 530 e 640°C, o que corresponde segundo o gráfico a ~ 8 → 10% Sn na linha liquidus. Uma ampliação neste extremo do diagrama ficaria aproximadamente como o esquema a continuação:



o que nos dá um valor de $k_0 = 0.013 \rightarrow k_0 = 0.01$.

- |60| WOZUMI, J.T., SPAMER, T., and G.E. LAMBERT,
"An Engineering Model For Assessing Load Sequencing
Effects", Effect Of Load Spectrum Variables On Fatigue
Crack Initiation and Propagation, ASTM STP 714, D. F.
Bryan and J.M. Potter, Eds., American Society For
Testing and Materials, 1980, pp. 128-142.
- |61| TAIRA, S., TANAKA, K., and HOSHINA, M., "Grain Size
Effect On Crack Nucleation and Growth In Long-Life
Fatigue of Low-Carbon Steel", Fatigue Mechanisms,
Proceedings of An ASTM-NBS-NSF Symposium, Kansas City,
Mo., May 1978, J.T. Fong, Ed., ASTM STP 675, American
Society For Testing and Materials, 1979, pp. 135-173.
- |62| SCARLIN, R.B., "Some Effects of Microstructure and
Environment On Fatigue Crack Propagation", Fatigue
Mechanisms, Proceedings of An ASTM-NBS-NSF Symposium,
Kansas City, Mo., May 1978, J.T. Fong, Ed., ASTM STP
675, American Society For Testing and Materials, 1979,
pp. 396-419.
- |63| SIMPKINS, D., NEULIEB, R.L., and GOLDEN, D.J., "Fatigue
A Test Integrated Damage Modeling Approach" Journal
Of Aircraft, Vol. 11, n^o 9, September 1974, pp. 563 -
570.
- |64| CHANG, J.B., "Round-Robin Crack Growth Predictions On
Center Cracked Tension Specimens Under Random Spectrum
Loading", Methods and Models For Predicting Fatigue
Crack Growth Under Random Loading, ASTM STP 748, J.B.
Chang and C.M. Hudson, Eds., American Society For
Testing and Materials, 1981, pp. 3-40.

- 15
- |65| HUDSON, C.M., "A Root-Mean-Square Approach For Predicting Fatigue Crack Growth Under Random Loading", Methods and Models For Predicting Fatigue Crack Growth Under Random Loading, ASTM STP 748, J.B. Chang and C. M. Hudson, Eds., American Society For Testing and Materials, 1981, pp. 41-52.
- |66| NEWMAN, J.C., Jr., "A Crack-Closure Model For Predicting Fatigue Crack Growth Under Aircraft Spectrum Loading", Methods and Models For Predicting Fatigue Crack Growth Under Random Loading, ASTM STP 748, J.B. Chang and C.M. Hudson, Eds., American Society For Testing and Materials, 1981, pp. 53-84.
- |67| JOHNSON, W.S., "Multi-Parameter Yield Zone Model For Predicting Spectrum Crack Growth", Methods and Models For Predicting Fatigue Crack Growth Under Random Loading, ASTM STP 748, J.B. Chang and C. M. Hudson, Eds., American Society For Testing and Materials, 1981, pp. 85-102.
- |68| RUDD, J. L. and Engle, R.M., Jr., "Crack Growth Behavior of Center-Cracked Panels Under Random Spectrum Loading", Methods and Models For Predicting Fatigue Crack Growth Under Random Loading, ASTM STP 748, J.B. Chang and C.M. Hudson, Eds., American Society For Testing and Materials, 1981, pp. 103-114.

- |69| CHANG, J.B., SZAMOSSI, M., and LIU, K.W., "Random Spectrum Fatigue Crack Life Predictions With or Without Considering Load Interactions", Methods and Models For Predicting Fatigue Crack Growth Under Random Loading, ASTM STP 748, J. B. Chang and C. M. Hudson, Eds., American Society For Testing and Materials, 1981, pp. 115-132.
- |70| GROSS, B., SRAWLEY, J. E. and Brown, W.F., Jr., "Stress Intensity Factors For A Single-Edge-Notch Tension Specimen By Boundary Collocation Of A Stress Function", NASA, TN, D-2395, 1964.
- |71| PEREZ, O., "Fundamentos da Mecânica da Fratura - vols. I e II" - Publicação Interna - ITA.

APÊNDICE 1 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA PARA A OBTENÇÃO DOS
POLINÔMIOS DE 69 GRAU.

APÊNDICE 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA DO MODELO DE
WILLENBORG MODIFICADO.

APÊNDICE 3 - PARÂMETROS DAS CONSTANTES C e n DA EQUAÇÃO DE
FORMAN OBTIDAS ATRAVÉS DE UM PROGRAMA DE REGRES
SÃO LINEAR.

REGRESSÃO MÚLTIPLA ... ESTUDO

SELEÇÃO ... 1

VARIÁVEL	MÉDIA	DESVIO	CORRELAÇÃO	COEFICIENTE	ERRO PADRÃO	VALOR T
Nº		PADRÃO	X VS Y	REGRESSÃO	COEF. REG.	COMPUTADO
2	15.5677	0.3245	0.8736	1.9240	0.1694	11.3568

DEPENDENTE

1 2.5699 0.7147

INTERCEPTO

-0.29306E+02

CORRELAÇÃO MÚLTIPLA

0.87366E+00

ERRO PADRÃO DA ESTIMATIVA

0.35209E+00

ANÁLISE DE VARIANCIA PARA A REGRESSÃO

FONTE DE VARIAÇÃO	GRAUS DE	SOMA DOS	MÉDIA	VALOR F
	LIBERDADE	QUADRADOS	QUADRADOS	
ATRIBUÍDOS A REGRESSÃO	1	0.15989E+02	0.15989E+02	0.12898E+03
RESIDUAL	40	0.49586E+01	0.12397E+00	
TOTAL	41	0.20947E+02		

REGRESSÃO MÚLTIPLA ... ESTUDO

SELEÇÃO ... 1

TABELA DE RESÍDUOS

CASO NO.	Y VALOR	Y ESTIMADO	RESIDUAL
1	0.13586E+01	0.17512E+01	0.10736E+00
2	0.17428E+01	0.20313E+01	-0.28853E+00
3	0.21771E+01	0.22915E+01	-0.11442E+00
4	0.26319E+01	0.25383E+01	0.93531E-01
5	0.29713E+01	0.27757E+01	0.19557E+00
6	0.31918E+01	0.30065E+01	0.18532E+00
7	0.33097E+01	0.32329E+01	0.76834E-01
8	0.33518E+01	0.34566E+01	-0.10430E+00
9	0.12141E+01	0.14405E+01	-0.22638E+00
10	0.13447E+01	0.17512E+01	-0.40659E+00
11	0.21065E+01	0.20313E+01	0.75241E-01
12	0.25883E+01	0.22915E+01	0.29680E+00
13	0.28933E+01	0.25383E+01	0.35499E+00
14	0.30620E+01	0.27757E+01	0.28630E+00
15	0.31323E+01	0.30065E+01	0.12586E+00
16	0.31406E+01	0.32329E+01	-0.92219E-01
17	0.31033E+01	0.34566E+01	-0.35328E+00
18	0.14716E+01	0.17512E+01	-0.27968E+00
19	0.14188E+01	0.20313E+01	-0.61249E+00
20	0.21746E+01	0.22915E+01	-0.11694E+00
21	0.26602E+01	0.25383E+01	0.12187E+00
22	0.29402E+01	0.27757E+01	0.16455E+00
23	0.30834E+01	0.30065E+01	0.76964E-01
24	0.31233E+01	0.32329E+01	-0.10951E+00
25	0.31067E+01	0.34566E+01	-0.34989E+00
26	0.26443E+01	0.17512E+01	0.89309E+00
27	0.11757E+01	0.20313E+01	-0.85557E+00
28	0.15005E+01	0.22915E+01	-0.79102E+00
29	0.24315E+01	0.25383E+01	-0.10664E+00
30	0.28980E+01	0.27757E+01	0.12227E+00
31	0.31845E+01	0.30065E+01	0.17803E+00
32	0.32706E+01	0.32329E+01	0.37739E-01
33	0.32641E+01	0.34566E+01	-0.19251E+00
34	0.10740E+01	0.10779E+01	-0.38835E-02
35	0.16489E+01	0.17512E+01	-0.10231E+00
36	0.24972E+01	0.20313E+01	0.46587E+00
37	0.28600E+01	0.22915E+01	0.56842E+00
38	0.30712E+01	0.25383E+01	0.53284E+00
39	0.31760E+01	0.27757E+01	0.40031E+00
40	0.32052E+01	0.30065E+01	0.19868E+00
41	0.31613E+01	0.32329E+01	-0.71591E-01
42	0.30764E+01	0.34566E+01	-0.38018E+00

Determinação das constantes C e n da equação de Forman:

O primeiro passo para a determinação das constantes C e n da equação de Forman, foi determinar as equações das curvas comprimento da trinca versus número de ciclos (a x N) para os carregamentos de amplitude constante. Assim, foram obtidos os polinômios de 6º grau, indicados na página 60, através de um programa cujo diagrama de blocos se encontra no Apêndice 1.

A seguir as funções que associam o comprimento da trinca com o número de ciclos da carga aplicada foram derivadas, apresentando os resultados indicados na página 61.

Utilizando o fator de correção de Gross nos cálculos do fator intensidade de tensão para a geometria do corpo de prova empregado no desenvolvimento experimental do trabalho, ou seja,

$$K = \sigma \sqrt{a} \left| 1,99 - 0,41(a/w) + 18,70 (a/w)^2 - 38,48 (a/w)^3 + 53,85 (a/w)^4 \right|$$

Construímos as curvas $\frac{da}{dN}$ versus $\ln \Delta k$ para os valores de R a serem trabalhados, como pode ser observado na página 32.

Da equação de Forman :

$$\frac{da}{dN} = \frac{C (\Delta k)^n}{(1-R) K_C - \Delta k}$$

$$\frac{da}{dN} \left| (1-R) K_C - \Delta k \right| = C (\Delta k)^n$$

$$\ln \left| \frac{da}{dN} \left| (1-R) K_C - \Delta k \right| \right| = \ln \left| C (\Delta k)^n \right|$$

$$\ln \left| \frac{da}{dN} \left| (1-R) K_C - \Delta k \right| \right| = \ln c + n \ln (\Delta k)$$

que é a equação de uma reta.

Assim, através de um programa de Regressão Linear fo

ram determinadas as constantes C e n da equação de Forman, cujos parâmetros se encontram no Apêndice 3.

APÊNDICE 4 - MICROGRAFIAS CARACTERÍSTICAS DA LIGA 2024-T3.