

PURIFICAÇÃO DE METAIS POR FUSÃO ZONAL
HORIZONTAL - ANÁLISE TEÓRICA E EXPERIMENTAL

043/82

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

PURIFICAÇÃO DE METAIS POR FUSÃO ZONAL
HORIZONTAL - ANÁLISE TEÓRICA E EXPERIMENTAL

RÓDNEI BERTAZZOLI

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

- CAMPINAS -
1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. *Amauri Garcia*, mais que um orientador,
um amigo e incentivador;

à *Telecomunicações Brasileiras S/A - TELEBRÁS*, pelo
suporte financeiro através do Programa TELEBRÁS / Materiais de
Grau Eletrônico;

à *Rosa Maria Fernandes dos Santos*, pela datilografia;

à *Luiza Maria de Campos*, pelos desenhos;

à *Lorraine Mondini*, pela computação dos métodos numéri-
cos;

ao *José Edison Lopes*, pelo auxílio experimental.

À
Adriana
Felipe
Breno

RESUMO

O presente trabalho apresenta um sistema experimental desenvolvido com a finalidade de purificar metais através do processo de fusão zonal. Foram realizadas experiências com Chumbo com o objetivo de testar a eficiência do equipamento desenvolvido e otimizar parâmetros experimentais como tamanho da zona fundida, velocidade de avanço da interface e gradiente térmico no líquido. Em seguida foram purificados Alumínio e Antimônio. As curvas de distribuição de impurezas obtidas experimentalmente foram comparadas com previsões teóricas de um método numérico, revelando boa concordância entre expectativa teórica e resultados experimentais. Finalmente, foi proposto um método que permite a automação e controle do processo de fusão zonal através de um sistema experimental acoplado a um computador, com o objetivo de maximizar a eficiência deste processo.

ABSTRACT

This work presents an experimental set-up developed to purify metals by zone melting. Experiments were carried - out initially with lead in order to check equipment efficiency, as well as to optimize the following operation parameters : zone length, rate of displacement of the molten zone and thermal gradient in the liquid. Aluminium and antimony were also refined by zone melting, and the concentration profiles obtained were compared with theoretical prediction furnished by a finite technique showing good agreement. Finally a method that permits automation and control of the zone melting process is proposed. It permits to get the maximum efficiency by connecting the experimental set up to a computer.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

- I.1 - Considerações Gerais 8
- I.2 - Objetivos 9

CAPÍTULO II - PRINCÍPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO NORMAL E TEORIA DA FUSÃO ZONAL

- II.1 - Introdução 11
- II.2 - Princípios Básicos de Solidificação Normal 12
 - II.2.1 - Coeficiente de Distribuição em Equilíbrio
 - II.2.2 - Solidificação em Condições de Equilíbrio 12
 - II.2.3 - Solidificação em Condições de Não - Equilíbrio 14
- II.3 - Teoria da Fusão Zonal 23
 - II.3.1 - Distribuição do Sóluto após a Primeira Passada da Zona Fundida 29
 - II.3.2 - Distribuição do Sóluto após a N-ésima Passada 32
 - II.3.3 - Distribuição Limite 36
 - II.3.4 - Conclusões Relacionadas com o Método de Purificação por Fusão Zonal 41
- II.4 - Critérios de Estabilidade da Interface S/L

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

- III.1 - Forno de Fusão Zonal Horizontal 56
 - III.1.1 - Descrição do Equipamento 56
 - III.1.2 - Fonte de Potência e Controle de Temperatura 56
- III.2 - Escolha do Material a ser Purificado 60

III.3 - Seleção do Material utilizado como Cadinho	60
III.4 - Escolha da Atmosfera na Fusão Zonal	65
III.5 - Caracterização da Pureza Química das Amostras	65
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
IV.1 - Testes Iniciais - Fixação dos Parâmetros Operacionais	69
IV.2 - Perfis de Concentração Obtidos	71
IV.3 Análise dos Parâmetros Operacionais e Proposição de um Modelo de Otimização do Processo de Fusão Zonal	72
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	
95	
BIBLIOGRAFIA	
97	
APÊNDICES A - Métodos Numérico para o Cálculo dos Perfis de Concentração na Fusão Zonal	99
B - Método Numérico para o Cálculo da Distribuição Limite	101
C - Tabelas dos Resultados Obtidos	103

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - Considerações Gerais

Os materiais de grau eletrônico (MGE) compreendem todas as espécies de materiais usados na fabricação de componentes eletrônicos, incluindo dielétricos para capacitores, polímeros para encapsulamento, contatos e soldas metálicas, " wafers " semicondutores, fios e gases ultrapuros dentre outros. Os MGE apresentam especificações especiais, e são caracterizados por sua elevada pureza química, níveis controlados de dopantes e pela precisão operacional no processo de sua obtenção. Por exemplo, num monocristal de silício para circuito integrado, umas poucas partes por milhão em impurezas de sódio ou boro são indesejáveis. No caso de metais como alumínio e ouro utilizados na forma de fios capilares e filmes finos o nível de impurezas torna-se crítico pois dele depende a condutividade do material.

Há três décadas, alguns setores da indústria eletro-eletrônica experimentaram um grande avanço após a descoberta de novos métodos de preparação dos MGE. Em particular, a teoria dos semicondutores estava bastante avançada, tendo sua aplicação prática, como no caso de diodos e transistores, barrada pela necessidade de um controle preciso da composição química dos materiais durante o processamento.

Os métodos de purificação e preparação de metais, semicondutores e outros são mais individuais que gerais, onde as impurezas devem ser identificadas e removidas por vários processos químicos e ou físicos. Mas nesse sentido, a idéia de controlar a composição pela passagem de uma pequena zona fundida através de uma barra sólida é aplicável, hoje, a cerca de um terço dos elementos conhecidos e seus compostos e centenas de compostos orgânicos que podem ser produzidos em suas formas mais puras pelo processo que se convencionou chamar de fusão zonal.

O método, que foi descrito pela primeira vez em 1952, por William G. Pfann, consiste na passagem de uma ou mais zonas fundidas através de uma amostra sólida, conforme mostra a figura 1.1. A passagem da zona líquida ao longo de uma barra sólida permite que as impurezas em solução no metal líquido sejam desloca

das juntamente com a zona, dando origem a um transporte progressivo de soluto e à acumulação das impurezas nas extremidades da barra.

O processo de fusão zonal que tem crescido em importância à medida que se expande o campo da eletrônica e novas teorias são criadas exigindo novos materiais também se presta à dopagem de semicondutores e crescimento do monocristais.

I.2 - Objetivos deste Trabalho

Dentre os objetivos principais deste trabalho podemos destacar os seguintes:

a) Revisão da Teoria da Fusão Zonal de modo a viabilizar sua aplicação para a purificação de metais de importância reconhecida em eletrônica.

b) Desenvolvimento de um equipamento de fusão zonal horizontal para a purificação de metais de baixo e médio ponto de fusão.

c) Análise da influência dos parâmetros operacionais envolvidos no processo, tais como: velocidade de avanço da interface, tamanho da zona fundida e gradiente térmico no líquido.

d) Verificação da validade das previsões teóricas representadas por métodos numéricos através da comparação com dados experimentais obtidos.

e) Preparação de um modelo para automação e controle do processo de fusão zonal objetivando alcançar o máximo de rendimento.

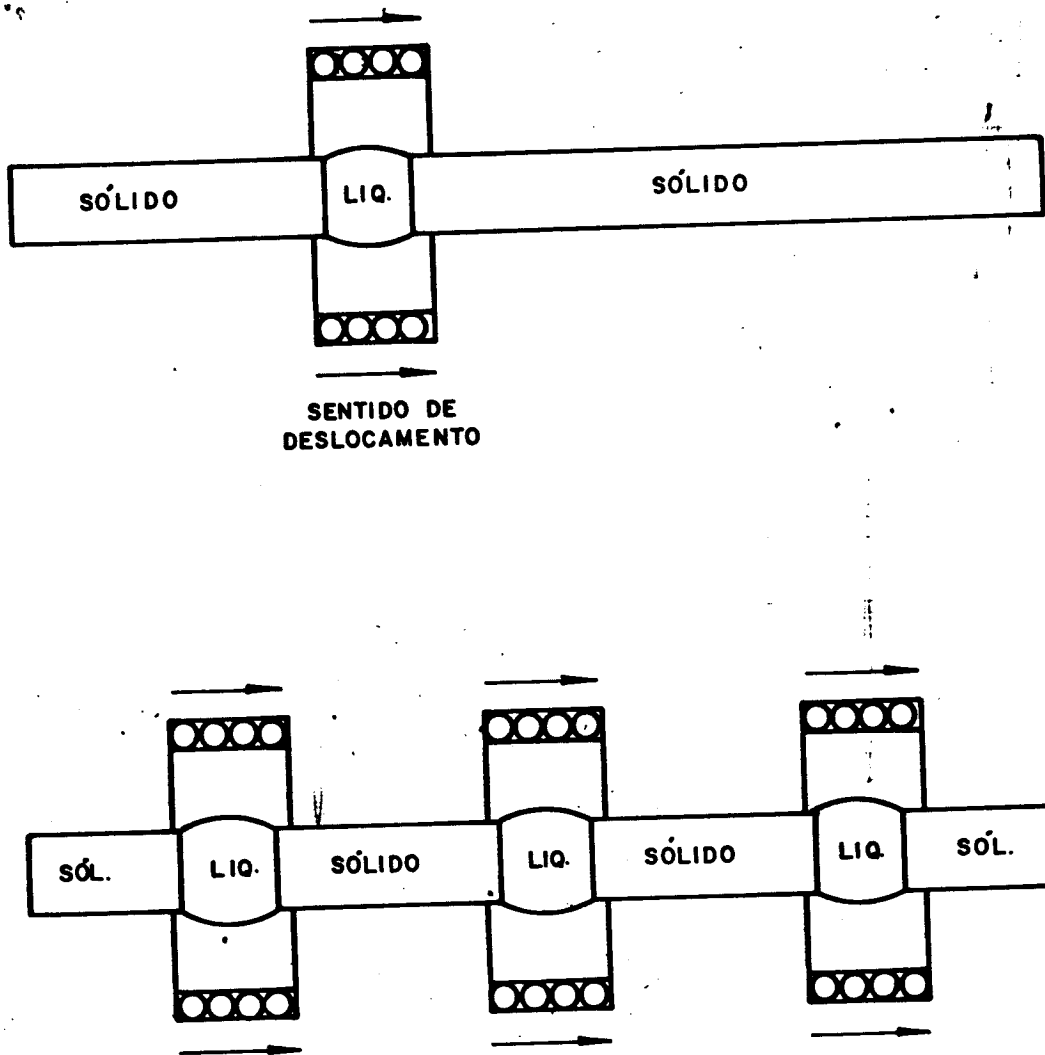


Figura 1.1 - Esquema Básico de um processo por fusão zonal
com (a) 1 fonte de aquecimento
(b) 3 fontes de aquecimento

CAPÍTULO II

PRINCÍPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO NORMAL E TEORIA DA FUSÃO ZONAL

II.1 - Introdução

A segregação de impurezas durante a solidificação é, há muito, conhecida e observada. Bridgman ⁽¹⁾, em 1925, relatou a segregação de soluto durante o crescimento de monocristais. Quando o objetivo é a uniformidade da concentração, tal efeito é indesejável, podendo ser usado no refino de materiais.

No processo de solidificação normal a distribuição do soluto entre sólido e líquido dependerá do coeficiente de distribuição em equilíbrio (k_0) entre os mesmos, da velocidade de avanço da interface e do grau de miscibilidade do soluto no líquido. Velocidades de solidificação extremamente baixas, tendendo a zero, permitem um processo de difusão para o sólido eliminando qualquer gradiente de concentração na interface. Neste caso extremo, solidificação normal em condições de equilíbrio, não observamos qualquer segregação após o processo.

Em casos mais reais, a velocidade de solidificação é tal que torna a difusão para o sólido desprezível à menos de intersticiais de elevada mobilidade atômica, permitindo a formação de gradientes de concentração. Neste caso o grau de segregação do soluto dependerá das condições de transporte no líquido que pode se dar (a) apenas por difusão, (b) apenas por convecção e (c) por convecção e difusão no líquido.

O nível de segregação de impurezas torna-se mais pronunciado quando consideramos um processo de solidificação fracionada chamado " fusão zonal ". O processo, utilizado pela primeira vez por Pfann ⁽²⁾, consiste na passagem de uma ou mais zonas fundidas ao longo de uma barra sólida, permitindo que as impurezas em solução no metal líquido sejam deslocadas juntamente com a zona fundida, dando origem a um transporte progressivo de soluto, e à acumulação das impurezas nas extremidades da barra. O método permite ainda o crescimento do monocristais e a dopagem de semicondutores.

O objetivo deste capítulo é delinear os princípios básicos de solidificação unidirecional e aplicá-los à teoria de fusão zonal.

II.2 - Princípios Básicos de Solidificação Normal

II.2.1 - Coeficiente de Distribuição em Equilíbrio

O diagrama de fase para uma solução binária reflete a natureza das condições de equilíbrio entre soluto e solvente. No tratamento de uma solução binária tendo fases sólida e líquida, podemos definir um coeficiente de distribuição em equilíbrio, k_0 , como a razão entre a concentração do soluto no sólido, C_s , e no líquido, C_L , quando existe equilíbrio entre as duas fases numa dada temperatura. Dependendo da natureza do soluto, ele pode abaixar o ponto de fusão do soluto ($k_0 < 1$) como mostra a figura 2.1.1.a, ou aumentar ($k_0 > 1$) como na figura 2.1.1.b. Quando $k_0 < 1$, à medida que o sistema solidifica-se vagarosamente, o soluto é rejeitado pelo sólido enriquecendo o líquido. A situação inversa, para $k_0 > 1$, também é verdadeira.

II.2.2 - Solidificação em Condições de Equilíbrio

Seja uma amostra na forma de um cilindro longo solidificando-se a partir de uma de suas extremidades como mostra a figura 2.2.1.

Considerando um sistema como da figura 2.1.1 onde $k_0 < 1$, a concentração do soluto no sólido, C_s , é sempre $C_s = k_0 C_L$. Como a rejeição de soluto é contínua, o primeiro sólido a se formar terá essa composição e o segundo uma composição ligeiramente maior. Como o processo é feito em equilíbrio há tempo para que o soluto rejeitado retorne ao sólido por difusão, eliminando qualquer gradiente de concentração na amostra.

Para este tipo de processo a concentração de soluto no sólido C_s após a solidificação de uma fração g do líquido original é dada por

$$C_s = \frac{k_0 C_0}{1 + g(k_0 - 1)} \quad (2.2.1)$$

onde C_0 denota a concentração original de soluto. Podemos observar que quando todo o material estiver solidificado, $g=1$ e $C_s=C_0$,

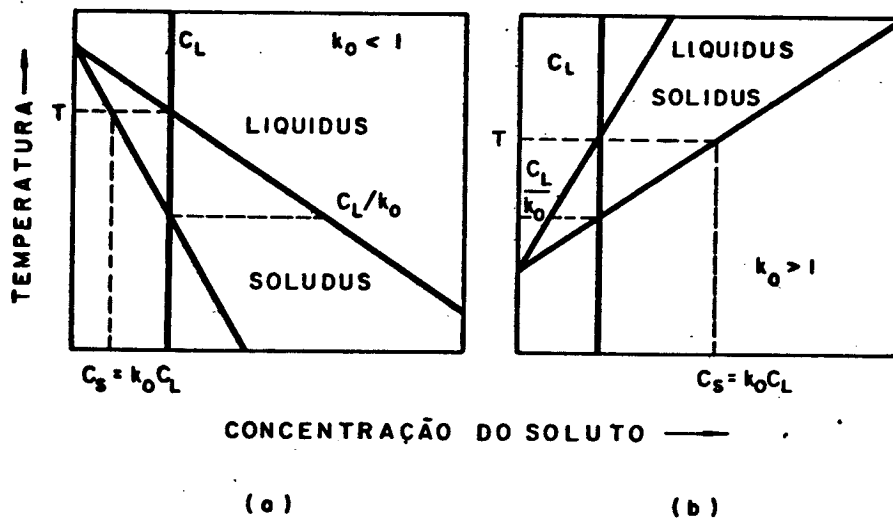


Fig. 2.1.1 - Porções do diagrama de fase nos quais o ponto de transformação é (a) progressivamente diminuído e (b) progressivamente aumentado pelo soluto.

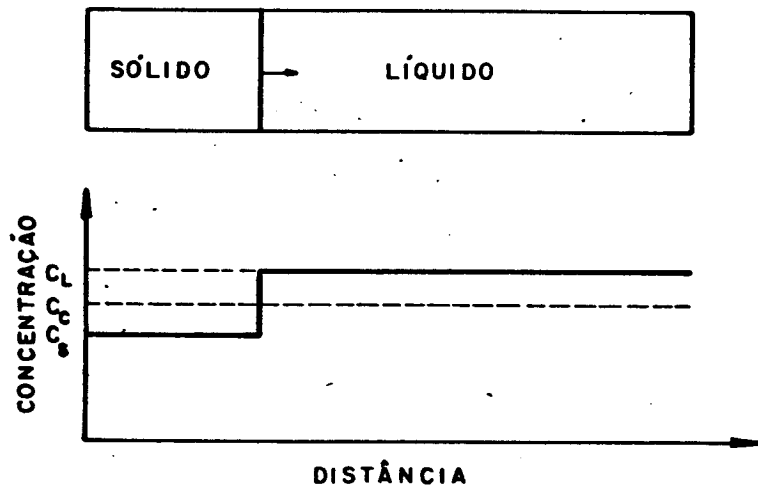


Fig. 2.2.1 - Solidificação em condições de equilíbrio.

não havendo segregação efetiva de soluto.

II.2.3 - Solidificação em Condições de Não Equilíbrio

À medida que aumentamos a velocidade de solidificação a difusão de soluto para o sólido torna-se desprezível, permitindo a formação de gradientes de concentração que serão tão mais pronunciados quanto menor o grau de agitação da zona líquida.

As condições de transporte no líquido, citadas na introdução, deste capítulo, podem ser simuladas fisicamente dependendo das condições de crescimento do cristal. A condição (a) pode ocorrer em crescimentos verticais (interface horizontal) se a variação da densidade do líquido com a temperatura resultar numa fração menos densa no topo do mesmo. A condição (b) é alcançada mediante aquecimento indutivo ou rotação da amostra e, finalmente, a situação (c) de transporte misto ocorre naturalmente em interfaces verticais se houver diferença significativa de densidade entre sólido e líquido.

Em vista do exposto acima vamos examinar as três situações em separado.

II.2.3.a - Solidificação com transporte de soluto apenas por difusão no líquido.

Seja uma amostra solidificando-se unidirecionalmente, conforme a figura 2.3.1.0 avanço da interface rejeita soluto mais rapidamente do que este pode difundir-se para o líquido enriquecendo uma camada subsequente à interface solidificante (para $k < 1$). A concentração nesta camada é maior que no resto do líquido e determina a concentração do soluto no sólido, C_s , e no líquido C_L .

A interface é considerada estacionária em $x' = 0$ e o crescimento é considerado como um fluxo líquido na direção negativa de x' . A concentração do líquido na interface é $C_L(0)$, $C_s = k_0 C_L(0)$; e a amostra tem secção transversal constante. A velocidade é f .

Fazendo um balanço de massa para expressar a conservação da mesma na região entre x' e $x' + \Delta x'$ temos:

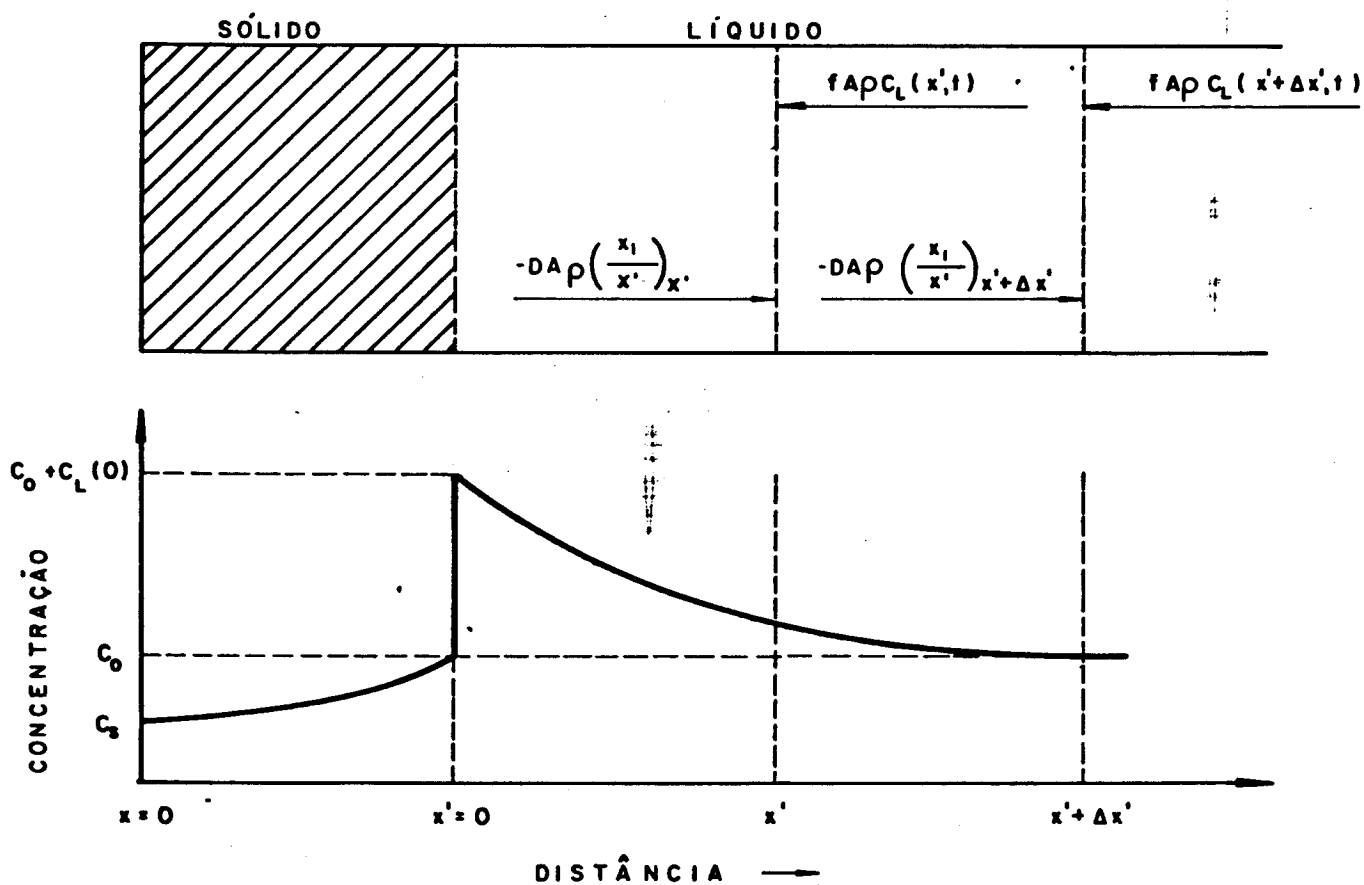


Fig. 2.3.1 - Balanço de massa durante solidificação normal com transporte de soluto apenas por difusão no líquido.

$$D A \rho \left[\left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'+\Delta x'} - \frac{\partial C_L}{\partial x'} \right] \Delta t + f A \rho \left[(C_L)_{x'+\Delta x'} - (C_L)_{x'} \right] \Delta t = A \rho \Delta C_L \Delta x' \quad (2.3.1)$$

onde ρ é a densidade do líquido e, D , o coeficiente de difusão do soluto no líquido. Dividindo ambos os lados de (2.3.1) por $A \rho \Delta t \Delta x'$ e passando para a forma diferencial obtemos:

$$\frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + \frac{f}{D} \frac{\partial C_L}{\partial x'} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (2.3.2)$$

Considerando o regime estacionário onde a concentração não varia com o tempo, a equação (2.3.2) torna-se

$$\frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + \frac{f}{D} \frac{\partial C_L}{\partial x'} = 0 \quad (2.3.3)$$

cuja solução é:

$$C_L = X_1 + X_2 e^{-\frac{fx'}{D}} \quad (2.3.4)$$

Das condições de contorno (5)

$$x' \rightarrow 0 \text{ — } C_L(0) = \frac{C_o}{k_o} \text{ pois } C_s(0) = C_o \quad (2.3.5)$$

$$x' \rightarrow \infty \text{ — } C_L(\infty) = C_o \quad (2.3.6)$$

determinamos a expressão de C_L :

$$C_L = C_o + \left(\frac{C_o}{K_o} - C_o \right) \exp \left(-\frac{fx'}{D} \right) \quad (2.3.7)$$

ou

$$C_L = C_0 \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp \left(- \frac{fx'}{D} \right) \right] \quad (2.3.8)$$

De (2.3.8) e da observação da figura 2.3.2 a forma de distribuição do soluto no sólido, C_s , pode ser calculada. A curva de C_s , no início da amostra deve satisfazer as seguintes condições:

1. C_s aumenta a partir de kC_0 no início do cristal;
2. C_s tende assintoticamente a C_0 com a distância;
3. C_s aumenta continuamente de kC_0 até C_0 ;
4. De acordo com a figura 4, a área entre C_0 e C_s deve ser igual à área entre C_L e C_0 para haver conservação do soluto. Se for assumido que a aproximação de C_s a C_0 com a distância ao longo da amostra é proporcional a $C_s - C_0$ em qualquer distância x medida a partir do início do cristal, segue-se que C_s tem a forma exponencial. Então:

$$d \frac{(C_0 - C_s)}{dx} = -\alpha (C_0 - C_s) \quad (2.3.9)$$

onde α = constante. A solução dessa equação é:

$$C_0 - C_s = A e^{-\alpha x} + B \quad (2.3.10)$$

Das condições 1, 2 e 3 obtemos:

$$x \rightarrow \infty \quad \text{---} \quad C_s = C_0 \quad (2.3.11)$$

$$x \rightarrow 0 \quad \text{---} \quad C_s = kC_0 \quad (2.3.12)$$

o que nos permite escrever (2.3.10) na forma:

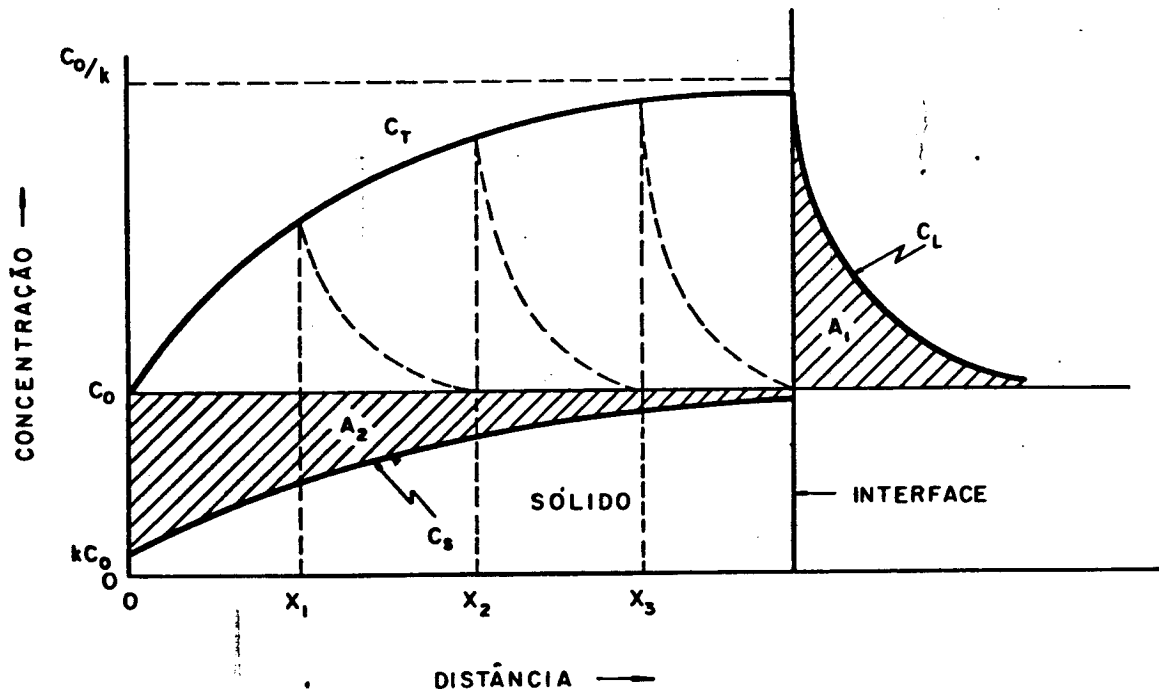


Fig. 2.3.2 - Distribuição do soluto no líquido, C_L , e no sólido, C_S , C_T mostra a concentração total na interface de crescimento no transiente inicial.

$$C_s = C_o - C_o (1 - k_o) e^{-\alpha x} \quad (2.3.13)$$

ou

$$C_s = C_o \left[(1 - k_o) (1 - e^{-\alpha x}) + k_o \right] \quad (2.3.14)$$

Se a condição 4 for satisfeita a área A_1 entre C_L e C_o e a área A_2 entre C_o e C_s devem ser iguais. Então por integração direta de (2.3.8) e (2.3.14) obtemos:

$$A_1 = C_o \left(\frac{1 - k_o}{k_o} \right) \frac{D}{f} \quad (2.3.15)$$

$$A_2 = \frac{1}{\alpha} C_o (1 - k_o) \quad (2.3.16)$$

Se $A_1 = A_2$ então

$$\alpha = \frac{k_o f}{D} \quad (2.3.17)$$

que substituído em (2.3.14) fornece

$$C_s = C_o \left\{ (1 - k_o) \left[1 - \exp \left(- \exp \left(- \frac{k_o f x}{D} \right) \right) \right] + k_o \right\} \quad (2.3.18)$$

II.2.3.b - Solidificação com mistura total e parcial no líquido

A condição de concentração uniforme no líquido, ou seja, mistura completa do soluto no líquido por agitação convectiva aliada à restrição de nenhuma difusão para o sólido, permite um máximo de segregação durante a solidificação normal.

De acordo com a figura 2.2.1 e considerando $k_o < 1$, o per

fil da concentração do soluto no sólido, como função de g (fração solidificada), pode ser determinado como se segue ⁽²⁾:

Vamos considerar uma unidade de volume de solução e assumir as condições de nenhuma difusão para o sólido e concentração uniforme no líquido. Sejam:

g = fração solidificada

s = quantidade de soluto que permanece no líquido

s_0 = quantidade total de soluto

C_s = concentração do soluto no sólido na interface sólido/líquido, em unidades de soluto por unidade de volume de solução

C_L = concentração do soluto no líquido

Por definição $C_s = k_0 C_L$ (na interface) (2.3.19)

Desde que $C_L = \frac{s}{1-g} \rightarrow C_s = \frac{k_0 s}{1-g}$ (2.3.20)

Após uma fração g haver solidificada, solidifica-se uma quantidade adicional dg . A concentração C_s na interface de volume dg é

$$C_s = - \frac{ds}{dg} \quad (2.3.21)$$

Eliminando C_s e integrando temos:

$$\frac{ds}{s} = - \frac{k_0}{1-g} dg \quad (2.3.22)$$

donde obtemos

$$s = s_0 (1-g)^{k_0}, \quad (2.3.23)$$

e assim inserindo (2.3.23) em (2.3.21)

$$C_s = k_o s_o (1 - g)^{k_o - 1} \quad (2.3.24)$$

Como o volume inicial é unitário, $s_o = C_o$ e então

$$C_s = k_o C_o (1 - g)^{k_o - 1} \quad (2.3.25)$$

Se durante a solidificação, por uma razão qualquer, houver a formação de uma pequena camada onde o transporte de soluto é feito por difusão no líquido temos um transporte misto no líquido. Neste caso o processo não se dá mais em equilíbrio pois o soluto rejeitado não é mais imediatamente absorvido pelo líquido. Haverá o enriquecimento muito rápido de uma camada imediatamente subsequente à interface onde o transporte é difusivo no líquido. Se houver a formação de uma camada de difusão de tamanho δ a equação 2.3.3 sujeita-se às seguintes condições:

$$\text{condições de contorno} \cdot \left\{ \begin{array}{l} C_L = C_L^* \quad \text{quando } x' = 0 \\ C_L = C_o \quad \text{quando } x' = \delta \end{array} \right. \quad (2.3.26)$$

$$(2.3.27)$$

cuja solução é

$$\frac{C_L^* - C_s^*}{C_o - C_s^*} = \exp\left(-\frac{f \delta}{D}\right) \quad (2.3.28)$$

onde C_s^* é a concentração do sólido na interface.

O coeficiente de distribuição em equilíbrio é

$$k_o = \frac{C_s^*}{C_L^*} \quad (2.3.29)$$

Dividindo (2.3.28) por C_o e utilizando (2.3.29) temos:

$$\frac{\frac{C_s^*}{k_o C_o} - \frac{C_s^*}{C_o}}{1 - \frac{C_s^*}{C_o}} = \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right) \quad (2.3.30)$$

Se definirmos um coeficiente de distribuição efetivo

$$k_E = \frac{C_s^*}{C_o}, \quad C_o = \text{composição do líquido em } x \geq \delta \quad (2.3.31)$$

(2.3.30) transforma-se em

$$k_E \left(\frac{1 - k_o}{k_o} \right) = 1 - k_E \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)$$

$$\frac{1}{k_E} = 1 + \frac{1 - k_o}{k_o} \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)$$

$$k_E = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)} \quad (2.3.32)$$

que é a expressão obtida por Burton, Prim e Slichter (4).

O valor de k_E obtido acima utilizado na equação (2.3.25) permite calcular o perfil da concentração do soluto após uma solidificação normal para o caso intermediário de transporte de impurezas por difusão (camada δ) e convecção no líquido, e (2.3.25) pode ser expressa como:

$$C_s = k_E C_o (1 - g)^{k_E - 1} \quad (2.3.33)$$

Examinando (2.3.29) chegamos aos seguintes resultados:

$$\text{se } \frac{f\delta}{D} \rightarrow 0 \text{ — } k_E \rightarrow k_0 \text{ (transp. apenas por convecção)}$$

$$\text{se } \frac{f}{D} \rightarrow \infty \text{ — } k_E \rightarrow 1 \text{ (transp. apenas por difusão)}$$

o que indica que $k_0 < k_E < 1$.

Cabe ressaltar ainda que as equações (2.3.25) e (2.3.33) não são definidas em $g = 1$. E se uma fase eutética ou peritética for nucleada no final da barra, ela perde sua validade, pois k precisa variar com a composição.

A figura 2.3.3 exhibe as curvas de solidificação normal mostrando a concentração em função da fração solidificada e utilizando k_0 como parâmetro, de acordo com a equação (2.3.25). A equação (2.3.18) para transporte de soluto apenas por difusão no líquido foi colocada na figura 2.3.4. Na figura 2.3.5 está representado o transporte misto baseado nas equações (2.3.22) e (2.3.33). Para este caso foi utilizado um coeficiente intermediário de difusão em metais líquido $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, viscosidade $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e uma rotação da amostra de 1rpm que corresponde a uma velocidade angular $W = 0,105 \text{ s}^{-1}$. Para esses valores a camada de difusão δ foi obtida como (4):

$$\delta = 1,6 D^{1/3} \nu^{1/6} W^{-1/2} \quad (2.3.34)$$

que forneceu $\delta = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. Para velocidades típicas de crescimento de 1 cm/h o termo $f\delta/D$ foi calculado como sendo $3,2 \cdot 10^{-1}$.

As figuras 2.3.6 e 2.3.7 fornecem uma comparação entre as curvas calculadas para os três casos diferentes evidenciando o papel da convecção na segregação de soluto durante uma solidificação normal.

II.3 - Teoria de Fusão Zonal

A teoria básica de fusão zonal foi proposta inicialmen

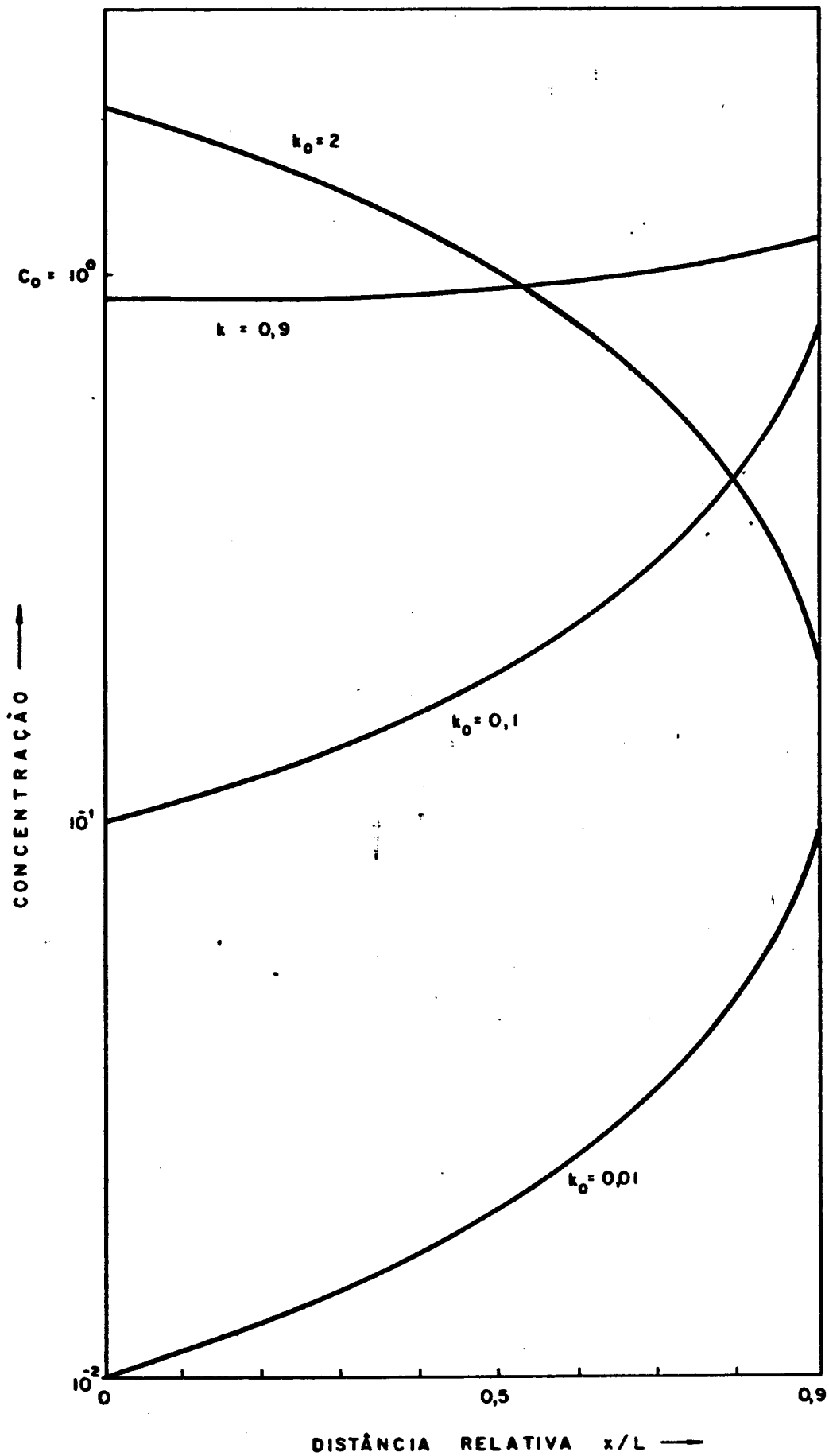


Fig. 2.3.3 - Curvas de solidificação normal mostrando a concentração em função da fração solidificada utilizando k_0 como parâmetro de acordo com a equação (2.3.25). Transporte de soluto apenas por convecção no líquido.

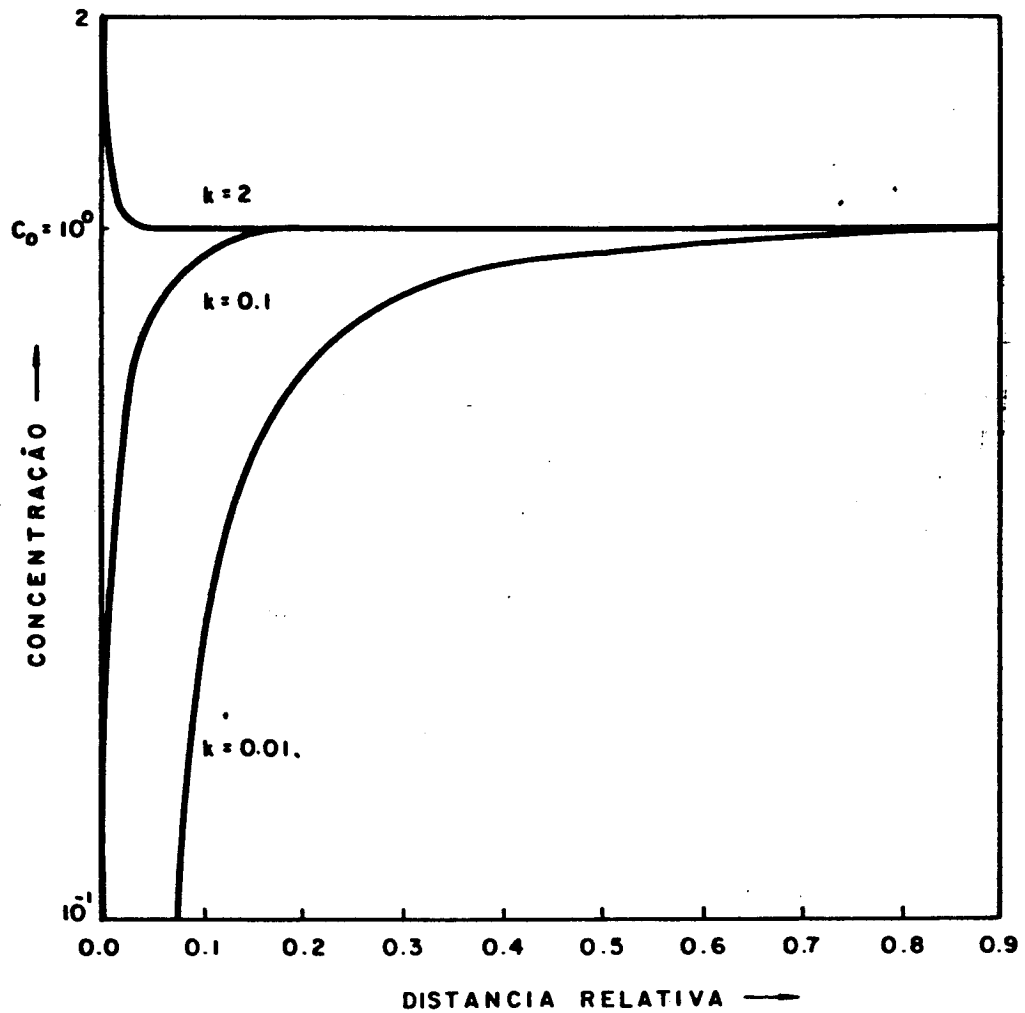


Fig. 2.3.4 - Curvas de solidificação normal mostrando a concentração em função da fração solidificada (a menos do transiente final) utilizando k como parâmetro de acordo com a equação (2.3.18). Transporte de soluto apenas por difusão no líquido.

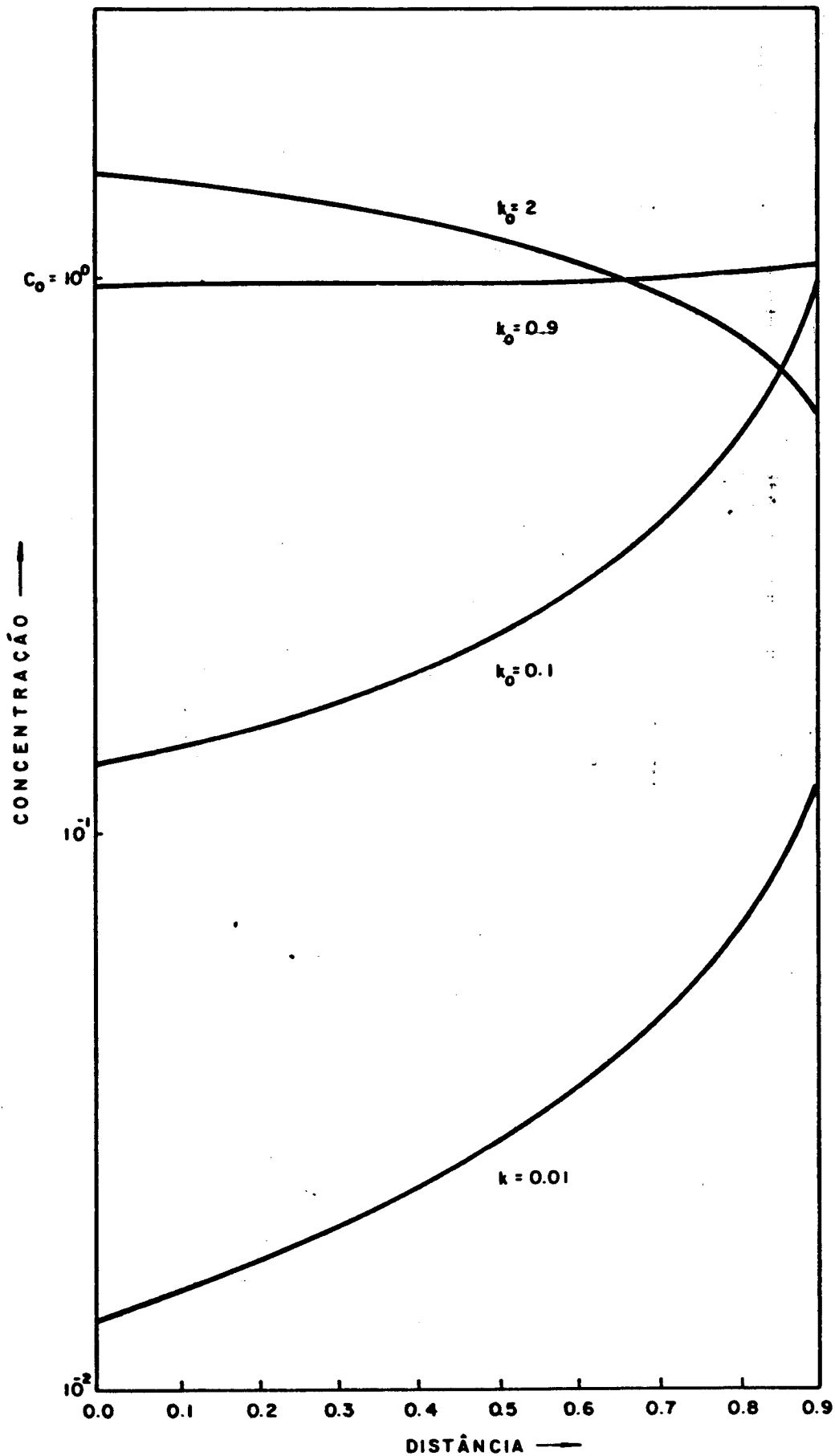


Figura 2.3.5 - Curvas de solidificação normal mostrando a concentração em função da fração solidificada utilizando k_0 como parâmetro de acordo com as equações (2.3.29) e (2.3.30) - Transporte de soluto por convecção e difusão no líquido.

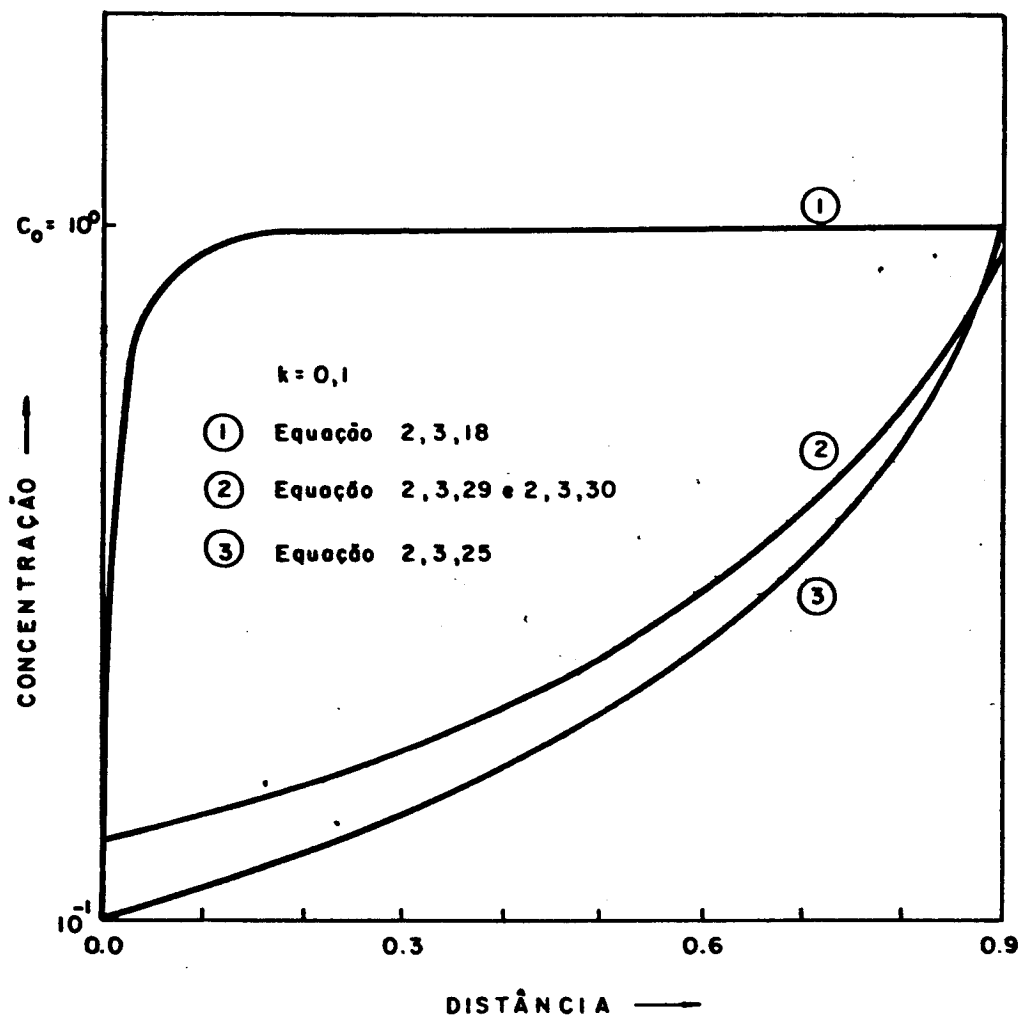


Figura 2.3.6 - Curvas de solidificação normal mostrando a eficiência da segregação do soluto em função do grau de convecção no líquido.

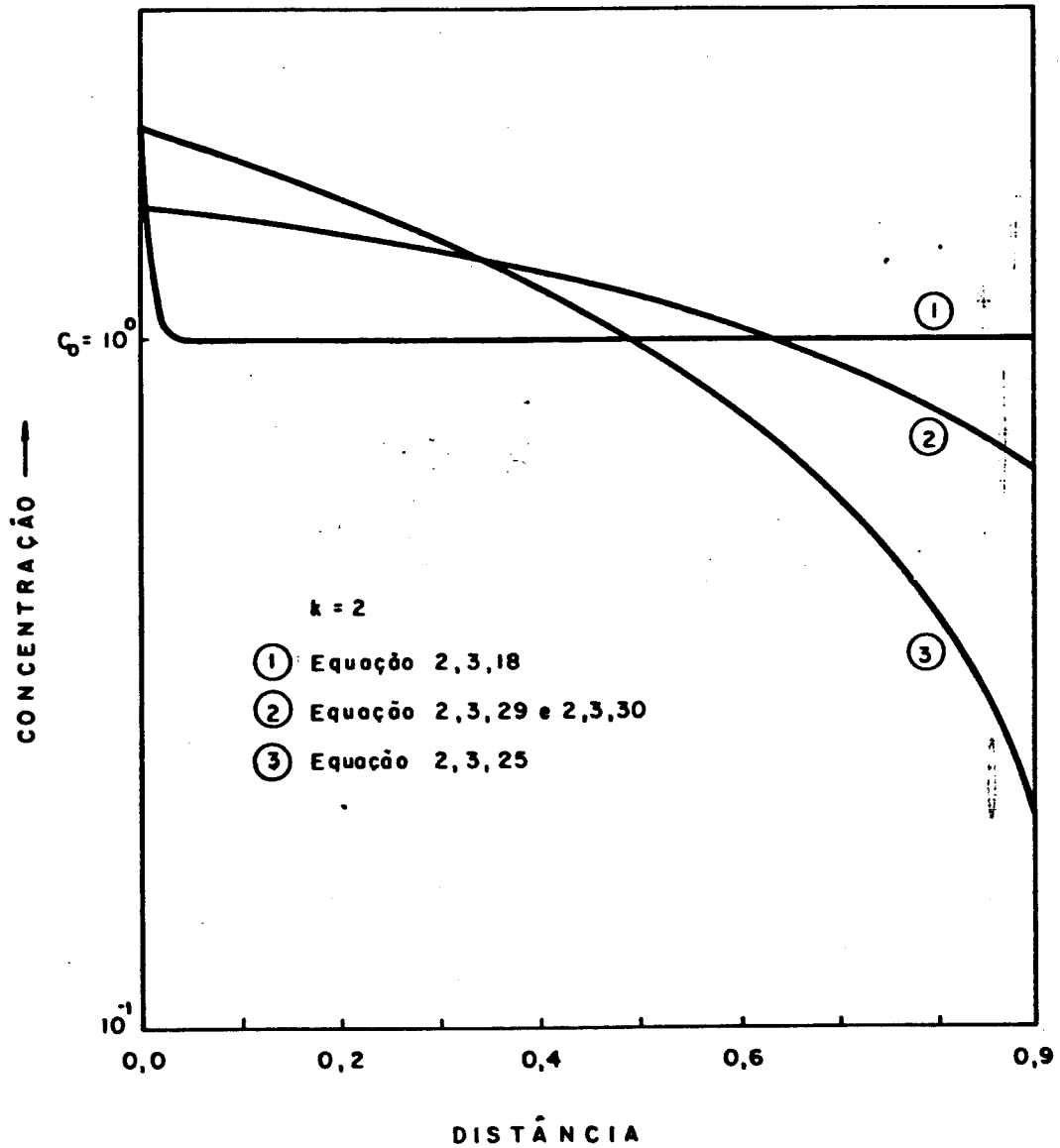


Fig. 2.3.7 - Curvas de solidificação normal mostrando a eficiência da segregação do soluto em função do grau de convecção no líquido.

te por Pfann em 1952⁽²⁾ e desenvolvida a seguir por Lord⁽⁷⁾, Reiss⁽⁸⁾ e Burris et al⁽⁹⁾ além de outros⁽¹¹⁻¹²⁾. Neste trabalho examinaremos inicialmente uma modificação do desenvolvimento matemático proposto por Burris et al⁽⁹⁾ que tem revelado uma grande concordância com dados experimentais⁽¹³⁾.

II.3.1 - Distribuição do Solute após a Primeira Passada da Zona Fundida

Considere uma barra de metal ou semicondutor, inicialmente contendo um soluto particular numa concentração C_0 suposta uniforme. Uma fonte de calor é movida ao longo da barra resultando na movimentação da zona líquida. A composição do primeiro sólido a solidificar-se será $k_0 C_0$. A rejeição do soluto (assumindo $k < 1$) através da interface resultará num enriquecimento da zona líquida.

De acordo com a figura 3.1.1, vamos considerar a mistura completa do soluto no líquido num pequeno movimento dx da interface.

Um balanço de soluto na zona de tamanho ℓ pode ser escrito como:

$$(C_0 - C_s^i) dx = \ell dC \quad (3.1.1)$$

Substituindo a concentração do sólido na interface, C_s^i por

$$C_s^i = k_0 C_L \quad (3.1.2)$$

e integrando obtemos

$$\frac{dx}{\ell} = \frac{dC_L}{(C_0 - k_0 C_L)} \quad (3.1.3)$$

que dá

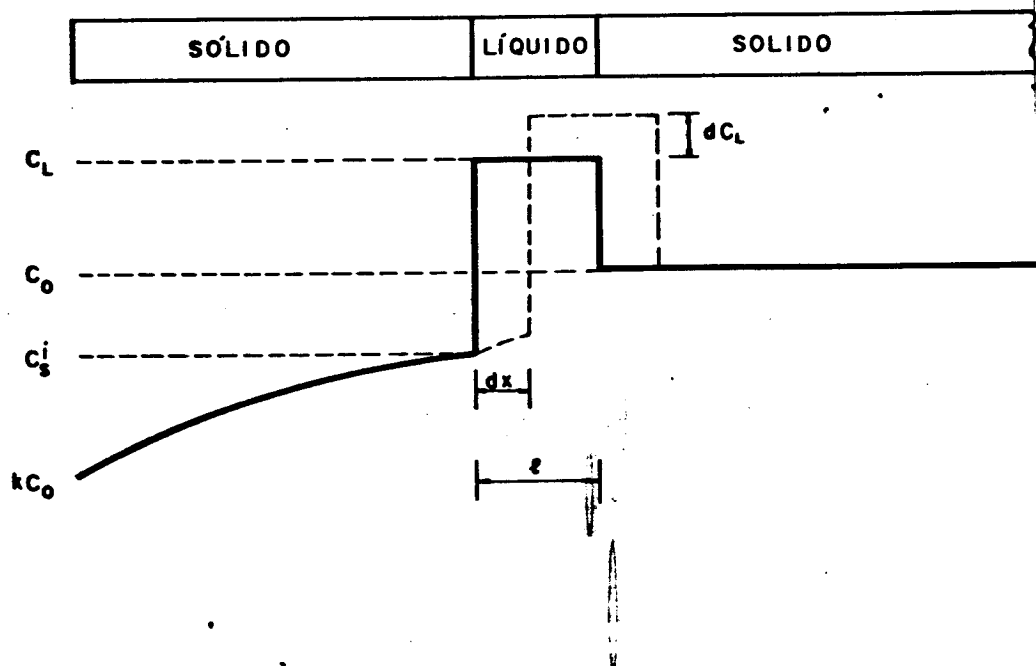


Fig. 3.1.1 - Distribuição do soluto durante a primeira passada.

$$\left(\frac{C_L}{C_0}\right) = \frac{1}{k_0} \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(-\frac{k_0 x}{\ell}\right) \right] \quad (3.1.4)$$

A equação (3.1.4) pode ser escrita em termos da composição no sólido, $C_S(x) = kC_L(x)$, de maneira a obter:

$$\frac{C_S(x)}{C_0} = 1 - (1 - k_0) \exp\left(-\frac{k_0 x}{\ell}\right) \quad (3.1.5)$$

Se o processo se der com mistura parcial no líquido com a formação de uma pequena camada de difusão, o valor de k_0 pode ser substituído pelo k_E da equação (2.3.32).

A equação (3.1.5) é válida na região $0 \leq x \leq L - \ell$. No final da barra onde ocorre solidificação normal ($L - \ell < x \leq L$), vamos partir da equação (2.3.25), substituindo g por x / L e chamando de C_0^* a composição inicial do líquido naquele ponto. Portanto,

$$C_S(x) = C_0^* \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0 - 1} \quad (3.1.6)$$

sendo que C_0^* pode ser calculado pela equação (3.1.4), ou seja,

$$C_0^* = C_L \left(L - \frac{\ell}{L}\right) = \frac{C_0}{k_0} \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(-k_0 \frac{(L - \ell)}{\ell}\right) \right] \quad (3.1.7)$$

ou

$$C_S(x) = C_0 \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(-k_0 \frac{(L - \ell)}{\ell}\right) \right] \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0 - 1} \quad (3.1.8)$$

II.3.2 - Distribuição do Sólido após a Passada N

Quando uma barra sólida é submetida ao processo de fusão zonal na n-ésima passada o perfil de distribuição do soluto será função da passada anterior. Isto significa que a concentração do soluto em qualquer ponto x da barra será uma função de $C_{n-1}(x)$ e x .

Seja uma amostra sendo purificada por fusão zonal com tamanho de zona (ℓ) constante, composição inicial uniforme (C_0), k_E constante, secção transversal constante, e comprimento total L , vamos considerá-la dividida em duas partes distintas:

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

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

pois na segunda parte, para $x = L - \ell$, o processo passa a ser apenas uma solidificação normal. Da observação da figura 3.2.1 vamos fazer um balanço de massa na n-ésima passada para a região $0 < x < L - \ell$, admitindo mistura completa do soluto no líquido.

$$\ell \cdot dC_L = dx \Delta C \quad (3.2.1)$$

$$e \quad \Delta C = C_{n-1}(x - dx + \ell) - C_n(x - dx) \quad (3.2.2)$$

Se escrevermos

$$dC_s = k_o dC_L \quad (3.2.3)$$

podemos inserir (3.2.1) e (3.2.2) em (3.2.3) de maneira que:

$$dC_s = k_o \frac{dx}{\ell} \left[C_{n-1}(x - dx + \ell) - C_n(x - dx) \right] \quad (3.2.4)$$

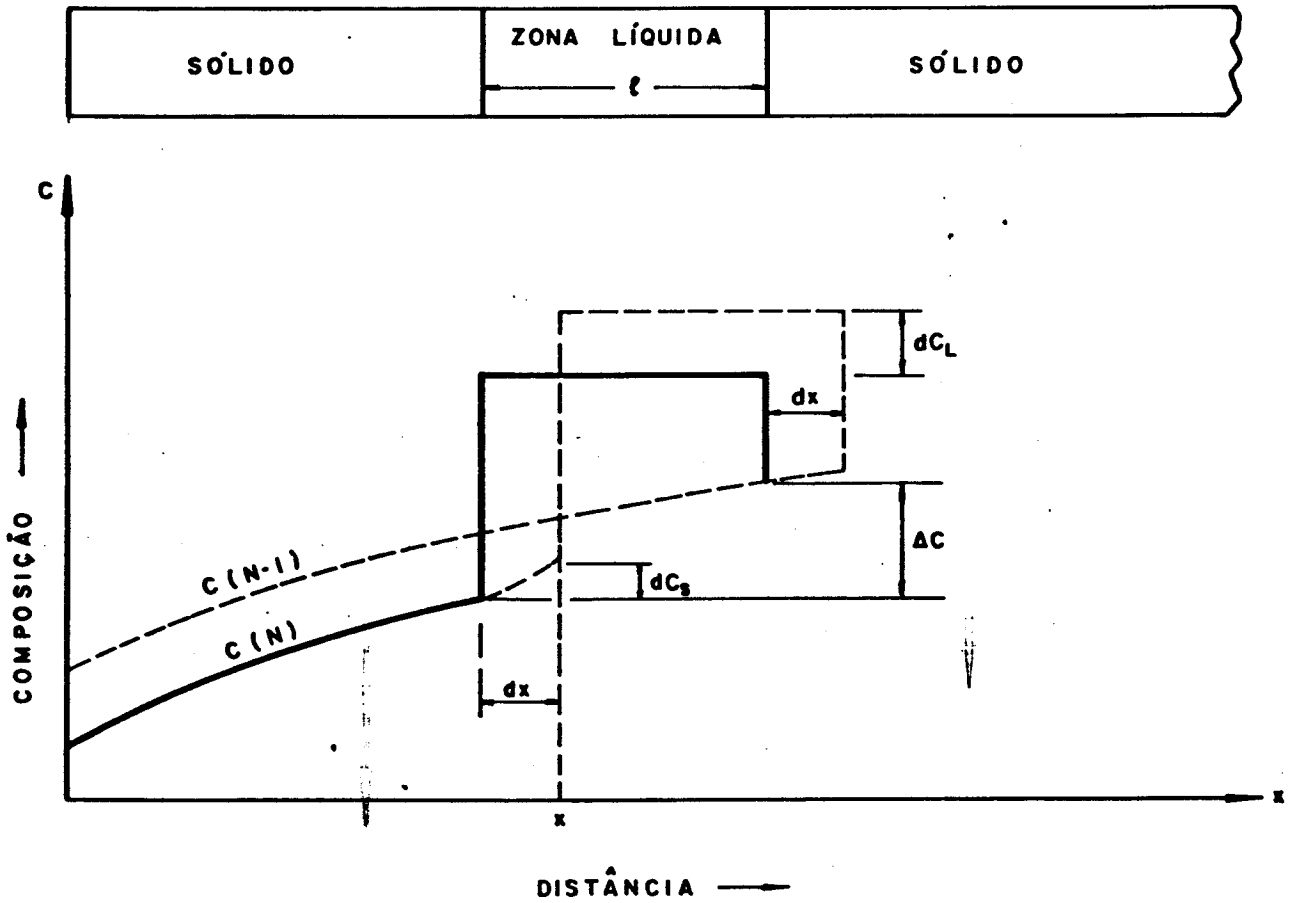


Fig. 3.2.1 - Redistribuição do soluto durante um pequeno movimento dx na zona fundida na região $0 < x < L-l$

que integrando obtemos

$$C_n(x) = \frac{k_o}{\ell} \left[\int_0^{x+\ell} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right] \quad (3.2.5)$$

Se considerarmos a região final onde $L - \ell \leq x \leq L$ e considerando a figura 3.2.2 obtemos:

$$(L - x) dC_L = dx \Delta C \quad (3.2.6)$$

$$\text{onde } \Delta C = C_{n-1}(x - dx + \ell) - C_n(x - dx) \quad (3.2.7)$$

Como ocorre solidificação normal nessa região, de acordo com a condição (2.3.5) podemos escrever para a interface

$$C_{n-1}(x - dx + \ell) = \frac{C_n(x - dx)}{k_o} \quad (3.2.8)$$

que transforma (3.1.7), mediante a inserção de (3.2.8), em

$$\Delta C = \left(\frac{1}{k_o} - 1 \right) C_n(x - dx) \quad (3.2.9)$$

Inserindo (3.2.9) e (3.2.6) em (3.2.3) obtemos

$$dC_s = \left(\frac{1 - k_o}{L - x} \right) C_n(x - dx) \quad (3.2.10)$$

$$\text{ou} \quad C_n(x) = \left(\frac{1 - k_o}{L - x} \right) \int_0^x C_n(x) dx \quad (3.2.11)$$

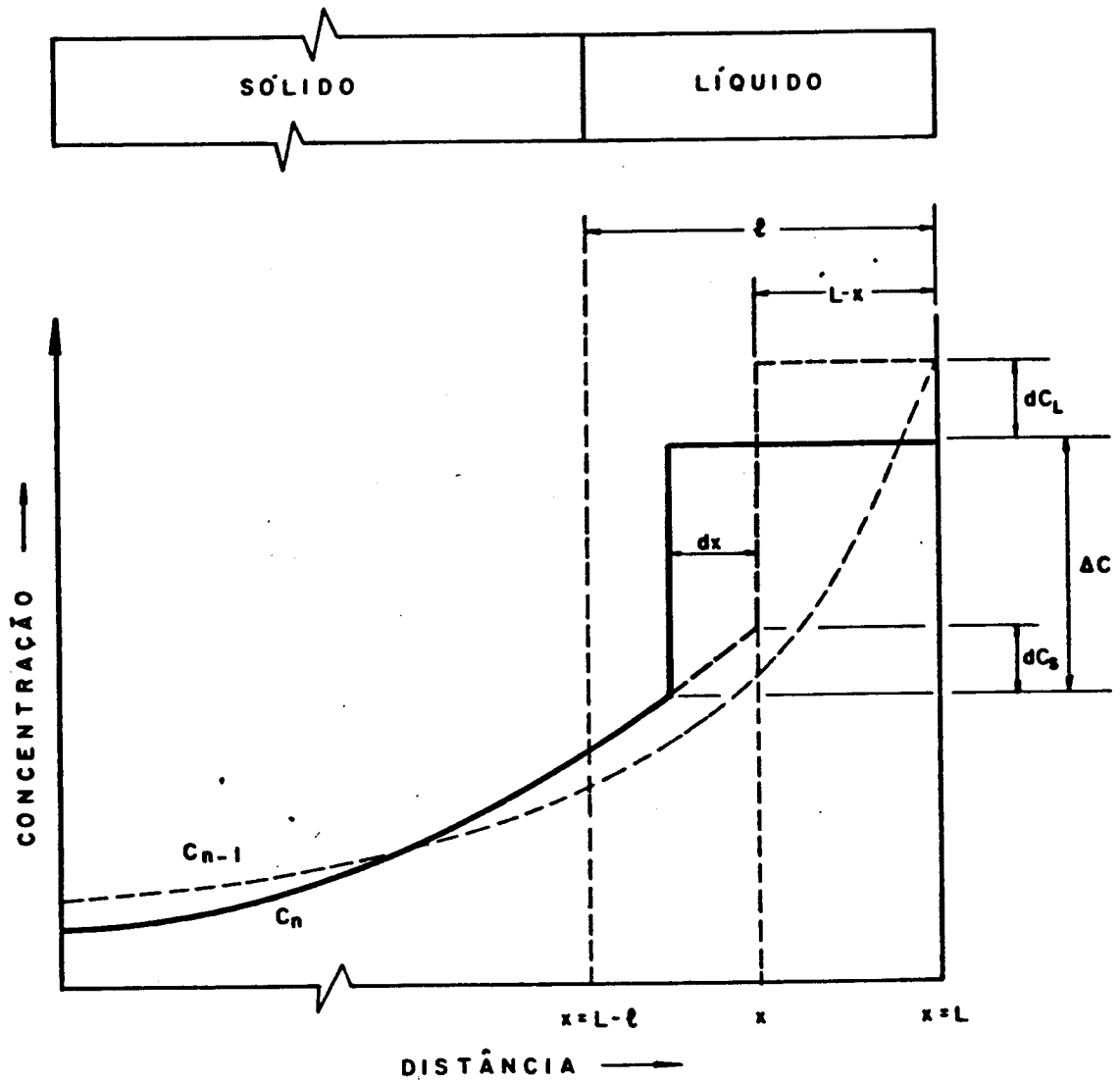


Fig. 3.2.2 - Redistribuição do soluto após um pequeno movimento dx da zona fundida na região $L-l < x < L$.

A equação (3.2.11) é indefinida na extremidade final da barra, ou seja, para $x = L$. Neste ponto temos que usar a condição de que a composição média para toda a barra dever ser C_0 , ou

$$\int_0^L C_n(x) dx = C_0 \quad (3.2.12)$$

As equações obtidas até agora, baseiam-se no pressuposto de que a concentração do soluto é uniforme no líquido. Caso haja a formação de uma camada de difusão após a interface, k_0 pode ser substituído por k_E (equação 2.3.32).

Baseado nas equações (3.2.5), (3.2.11) e (3.2.12) foi elaborado um método numérico (programa no anexo A) para a obtenção das curvas teóricas que são mostradas nas próximas figuras. A Figura 3.2.3 mostra perfis de concentração em função do número de passadas, com tamanho de zona $\ell = 0,1 L$ e coeficiente de distribuição igual a 0,5. A Figura 3.2.4 mostra o efeito do tamanho da zona líquida durante a fusão zonal e na Figura 3.2.5 temos a importância do coeficiente de distribuição na eficiência da segregação de impurezas.

II.3.3 - Distribuição Limite

Após um certo número de passadas o perfil da distribuição do soluto aproxima-se de sua distribuição limite. Neste estágio passadas posteriores não causarão qualquer alteração na concentração. Consequentemente $C_{n-1}(x) = C_n(x)$ e a equação (3.2.5) pode ser reescrita como:

$$C(x) = \frac{k_0}{\ell} \int_x^{x+\ell} C(x) dx \quad \text{para } 0 \leq x < L - \ell \quad (3.3.1)$$

que apresenta solução analítica do tipo

$$C(x) = A e^{Bx} \quad (3.3.2)$$

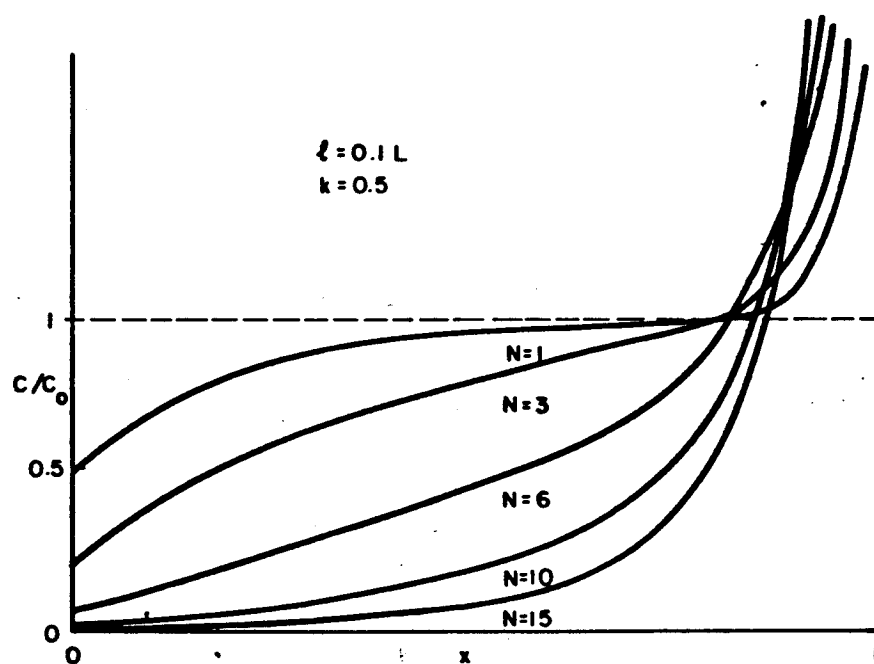


Fig. 3.2.3 - Perfil de distribuição do soluto em função do número de passadas.

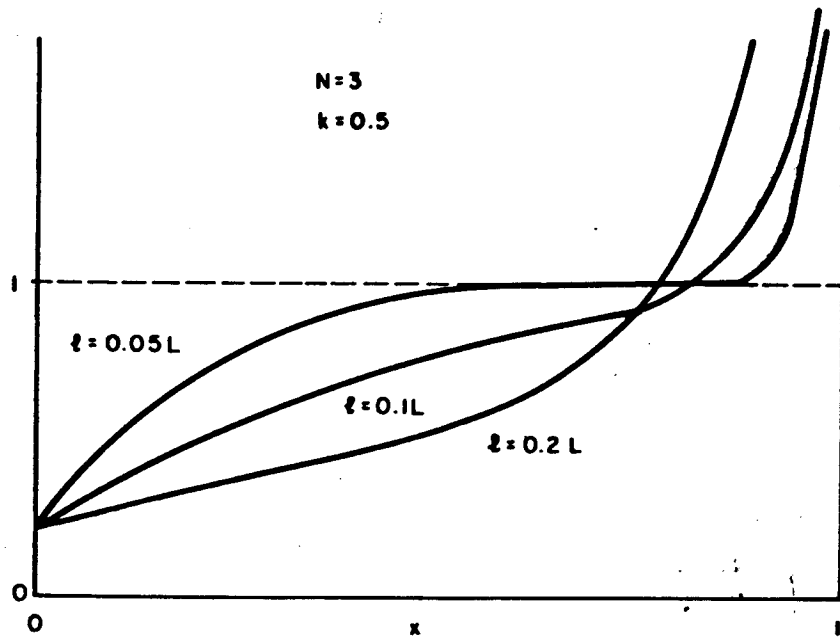


Fig. 3.2.4 - Perfil de distribuição do soluto em função do comprimento da zona fundida.

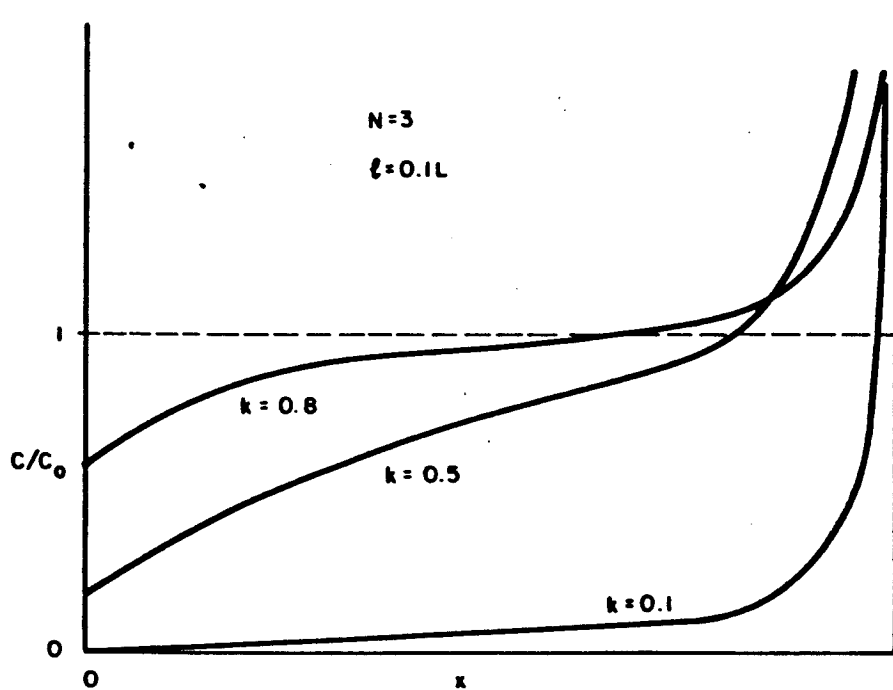


Fig. 3.2.5 - Perfil de distribuição do soluto em função do coeficiente de distribuição (K).

onde

$$k_o = \frac{B\ell}{e^{B\ell} - 1} \quad (3.3.3)$$

e

$$A = \frac{BC_o}{e^B - 1} \quad (3.3.4)$$

Na região onde ocorre solidificação normal, ou seja, para $L - \ell \leq x \leq L$, a equação (3.2.7) pode ser reescrita como

$$\Delta C = C_{n-1}(L - dx) - C_n(x - dx) \quad (3.3.5)$$

que deixa (3.1.11) da forma

$$C_n(x) = \frac{k_o}{L - x} \left[\int_0^L C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right] \quad (3.3.6)$$

Se na distribuição limite $C_{n-1}(x) = C_n(x)$ então (3.3.6) transforma-se em:

$$C_n(x) = \frac{k_o}{L - x} \int_x^L C(x) dx \quad \text{para } L - \ell \leq x \leq L \quad (3.3.7)$$

que por sua vez tem solução analítica do tipo:

$$C_n(x) = A (L - x)^{k_o - 1} \quad (3.3.8)$$

O apêndice B mostra um método numérico para a determinação da distribuição limite utilizando as equações (3.3.2) e (3.3.8) que fornece, além do perfil de distribuição do soluto, os valores das constantes A e B e o número de passadas necessárias para atingir essa distribuição final. As Figuras 3.3.1 e 3.3.2 mostram o efeito do tamanho da zona e o papel de k na obtenção

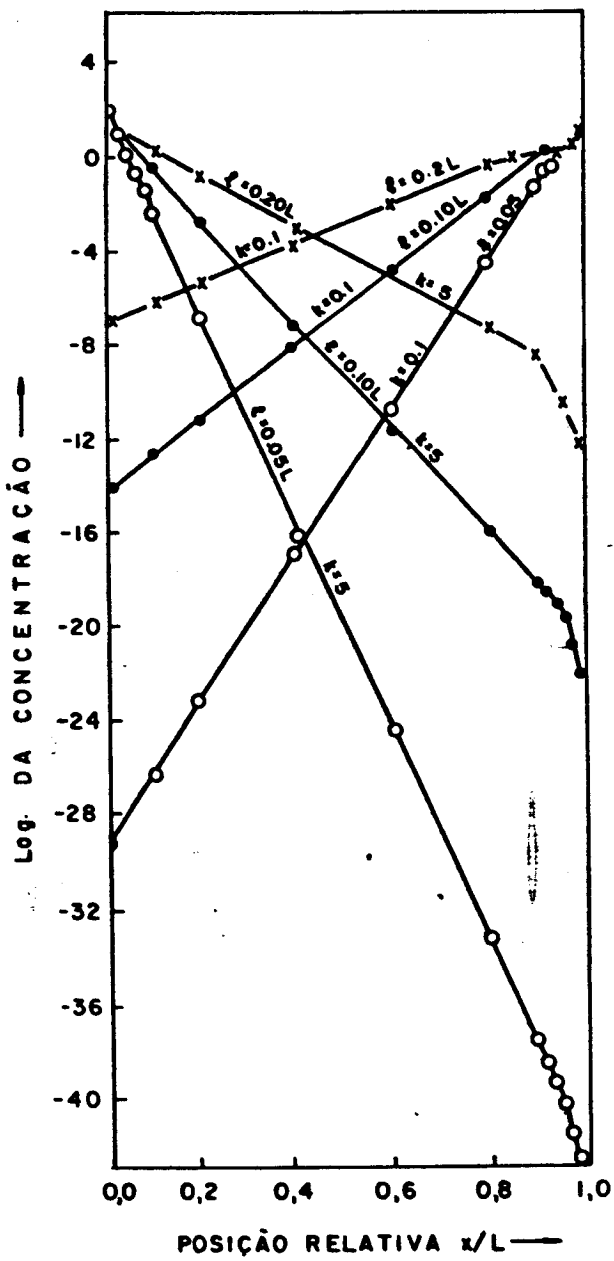


Fig. 3.3.1 - Efeito do tamanho da zona na distribuição limite.

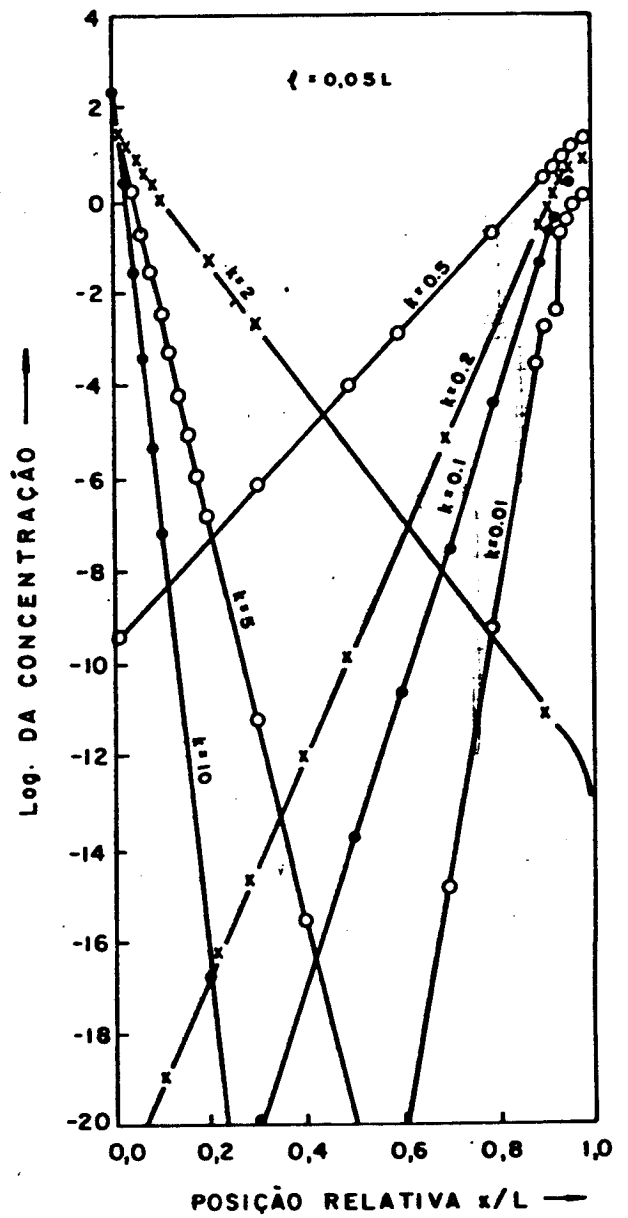


Fig. 3.3.2 - Efeito de K na distribuição limite.

da distribuição limite, respectivamente. Podemos observar pelas figuras que quanto maior o tamanho da zona algumas poucas passadas são suficientes para atingir a distribuição limite não havendo mais purificação efetiva. O mesmo acontece com o valor k .

II.3.4 - Conclusões relacionadas com o Método de Purificação por Fusão Zonal

O perfil de distribuição do soluto resultante após a primeira passada, como previsto pelas equações (3.1.5) e (3.1.8) é mostrado na Figura 3.4.1 junto com um perfil obtido por solidificação normal para uma liga com mesmo coeficiente de partição.

Pode-se notar que para a primeira passada da zona fundida o efeito de segregação do soluto é menos efetivo se comparado com a solidificação normal. Contudo, a vantagem da fusão zonal reside no fato de poder ser repetida várias vezes enquanto que a solidificação normal, se repetida, não altera seu perfil anterior, à menos que a extremidade final seja cortada após cada processo.

Para sucessivas passadas, o grau de segregação do soluto torna-se mais fortemente dependente do tamanho da zona líquida, do valor de k e do número de passadas. Isto fica evidente a partir das figuras 3.2.3, 3.2.4 e 3.2.5. É fácil observar que quanto menor o k e maior o número de passadas, mais puro será o material final. Mas é errôneo afirmar que quanto maior o tamanho da zona maior o efeito de purificação. Isto pode ser verdadeiro para as primeiras passadas. Se observarmos as figuras 3.3.1 e 3.3.2 concluiremos que quanto maior o tamanho da zona líquida, mais cedo será alcançada a distribuição limite, ou seja, com pequeno número de passadas não há mais o efeito de purificação. O ideal é, a cada passada, diminuir o tamanho da zona de modo a retardar o máximo possível o alcance da distribuição limite.

II.4 - Crítérios de Estabilidade da Interface S / L

Numa situação física real de solidificação normal, fusão zonal ou crescimento de cristais pelos métodos já conhecidos, imperfeição de algum tipo sempre podem ocorrer, tais como imperfeições cristalinas, flutuações térmicas, heterogeneidades compo

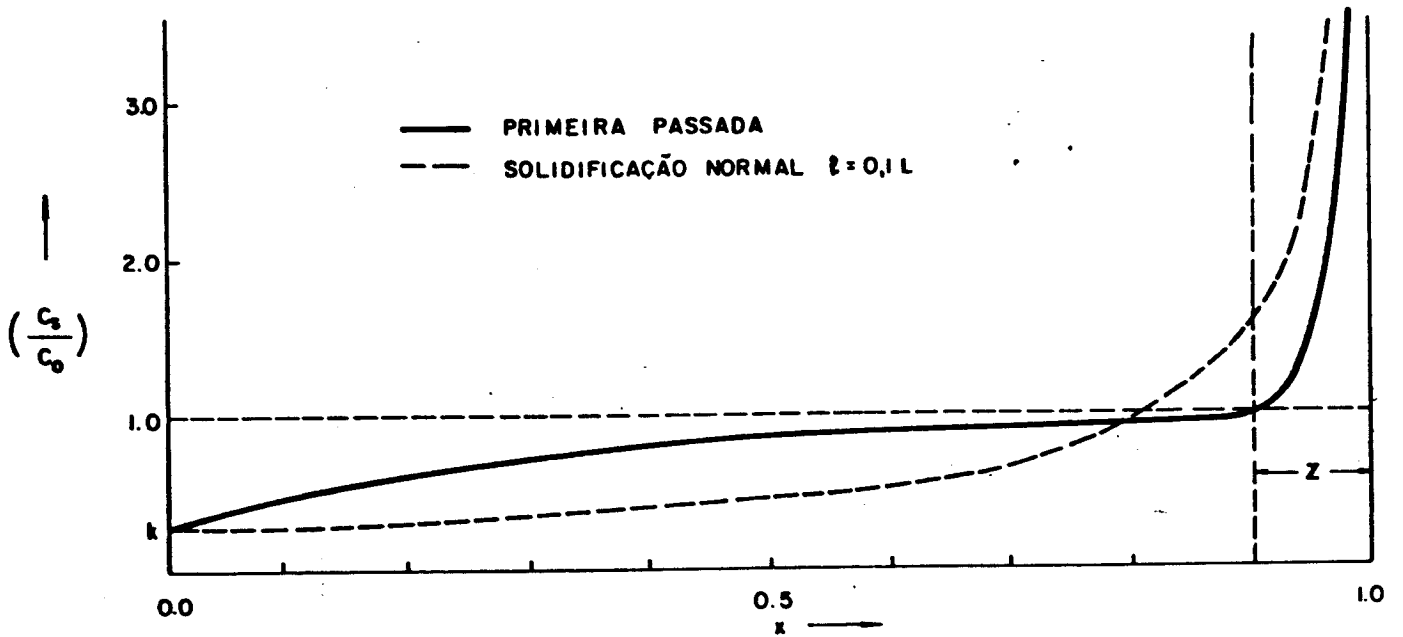


Fig. 3.4.1 - Comparação entre os perfis de distribuição do soluto após a primeira passada da zona fundida e uma solidificação normal para o mesmo K .

sicionais, etc. Nos vários estágios durante o processo de crescimento essas imperfeições podem causar perturbações na forma da interface sólido-líquido como mostra as curvas da esquerda da figura 4.1. Sob condições estáveis (topo da figura 4.1) a perturbação decairá com o tempo e a interface retornará à sua forma plana. Para condições instáveis (parte inferior da figura 4.1) as perturbações ganharão amplitude. Isto eliminará a forma plana da interface podendo ganhar amplitude lateral e eventualmente ocasionando superfícies corrugadas. O efeito é, sem dúvida nenhuma, indesejável no crescimento de monocristais e onde o objetivo é purificar o material por solidificação normal ou fracionada.

O objetivo deste ítem é analisar critérios de estabilidade para a interface sólido / líquido e determinarmos os parâmetros a controlar. Isto será feito através da comparação entre a teoria do SUPER-RESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL e a teoria de PERTURBAÇÃO CLÁSSICA.

Durante a solidificação em presença de gradiente de temperatura positivo no líquido, a partir da interface todo o líquido encontrar-se-á a uma temperatura acima da linha " liquidus ". À medida que o processo progride, o soluto é segregado para o líquido (caso em que $K < 1$) provocando variações locais de composição dependendo das condições de transporte. Essa variação composicional pode provocar uma variação efetiva na temperatura " liquidus " em determinadas regiões do líquido. Isto faz com que, nestas regiões, o material solidifique à frente da interface causando uma degeneração da sua forma plana. A este fenômeno denominou-se SUPER-RESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL.

Considerando-se a figura 2.1.1 deste capítulo, quando uma porção do líquido alcança a temperatura " liquidus " (T_L) inicia-se a formação de um sólido de composição kC_0 . Uma vez que o sólido contém menos soluto que o líquido ($k < 1$), o líquido vicinal à interface torna-se enriquecido. Se a velocidade de crescimento for maior que a taxa de difusão do soluto no líquido, esta diferença persistirá. Cada posição a partir da interface corresponde a uma composição definida que solidifica-se a uma temperatura T definida.

Na interface, supondo-se regime estacionário (14, 15) podemos escrever, para expressar a conservação da massa no mesma:

$$\left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} = -\frac{f}{D} (C_L^* - C_S^*) \quad (4.1)$$

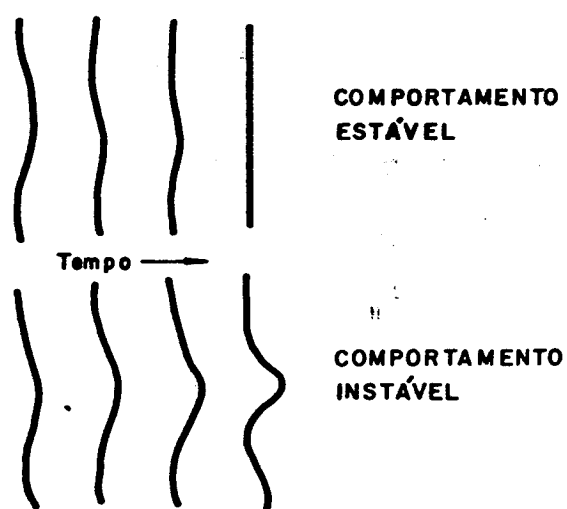


Figura 4.1 - Posições Sucessivas da interface Sólido/
Líquido para Comportamento Instável e
Estável

onde C_L^* e C_S^* = concentração no líquido e no sólido, respectivamente,

D = coeficiente de difusão do soluto no líquido,

f = velocidade de avanço da interface.

Se considerarmos que

$$k_0 = C_L^* / C_S^* \quad (4.2)$$

então (4.1) pode ser escrita na forma

$$\left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} = - \frac{f}{D} C_L^* (1 - k_0) \quad (4.3)$$

Mas

$$\frac{dT_L}{dx'} = \frac{dT_L}{dC_L} \cdot \frac{dC_L}{dx'} \quad (4.4)$$

onde

$$\frac{dT_L}{dC_L} = m \text{ (inclinação da linha líquidus) } \quad (4.5)$$

O que significa que

$$\left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} = m \left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} \quad (4.6)$$

ou

$$\left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} = -m \frac{VC_L^* (1 - k_0)}{D} \quad (4.7)$$

Para não ocorrer o SRC, é necessário que o gradiente de temperatura do líquido na interface seja maior ou igual ao gradiente da linha liquidus $(\frac{\partial T_L}{\partial x'})_{x'=0}$, ou seja,

$$G = \left(\frac{\partial T}{\partial x'} \right)_{x'=0} > \left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} \quad (4.8)$$

ou

$$G > - \frac{mf}{D} \cdot C_L^* (1 - k_o)$$

ou ainda, considerando (4.2)

$$G > - \frac{mf C_S^*}{D} \frac{(1 - k_o)}{k_o} \quad (4.9)$$

A expressão (4.9) é aplicável aos três casos de transporte de soluto no líquido estudados até aqui:

a) TRANSPORTE DE SOLUTO APENAS POR DIFUSÃO NO LÍQUIDO

C_S^* pode ser substituído por C_o

b) TRANSPORTE POR CONVECÇÃO E DIFUSÃO

$$C_S^* = \frac{C_o}{1 + \left(\frac{1 - k_o}{k_o} \right) \exp \left(- \frac{f\delta}{D} \right)}$$

c) TRANSPORTE COM MISTURA COMPLETA NO LÍQUIDO

$$C_S^* = k_o C_o (1 - g)^{k_o - 1}$$

De acordo com a figura 4.2 podemos observar a relação entre a forma da interface e o grau do SRC que evolui da forma plana até a estrutura celular hexagonal.

O princípio do SRC não poderia ser usado como um teste rigoroso da estabilidade morfológica, pois está baseado na aplicação de argumentos termodinâmicos que considera o líquido adjacente à interface limitado por esta como um sistema fechado. Na realidade, contudo, a situação é tal que um processo cinético joga um importante papel onde calor e soluto é transportado através desse sistema e seu transporte pode ser uma fonte de perturbação.

Vamos considerar a teoria da estabilidade morfológica a qual satisfaz uma análise cinética auto-consistente do fenômeno da instabilidade. Essa teoria faz uso dos seguintes passos ⁽²⁵⁾

- a) Obter uma solução analítica para o problema não perturbado
- b) Imaginar que ocorra uma perturbação arbitrária infinitesimal na forma da interface
- c) Obter, via teoria de perturbação clássica, uma solução aproximada para o caso de uma interface perturbada
- d) Examinar a solução para o caso perturbado para ver se as perturbações crescerão ou decairão com o tempo. Dessa maneira poderemos estabelecer critérios de estabilidade, isto é, condições de crescimento nas quais a interface será estável ou instável.
- e) Para condições de crescimento onde a interface é instável, deduzir a maneira pela qual a interface mudará com o tempo

O passo (a) foi discutido à luz do princípio do SRC que resultou na obtenção da equação (4.9). No passo (b), precisamos encontrar uma maneira de representar uma perturbação infinitesimal arbitrária na forma da interface. Desde que a interface não-perturbada original esteja no plano $x = 0$, podemos medir a distância ao longo da mesma por meio de coordenadas z e y tal que os eixos x , y e z formem um Sistema Cartesiano de Coordenadas. Então a interface perturbada pode ser representada por uma equação da forma

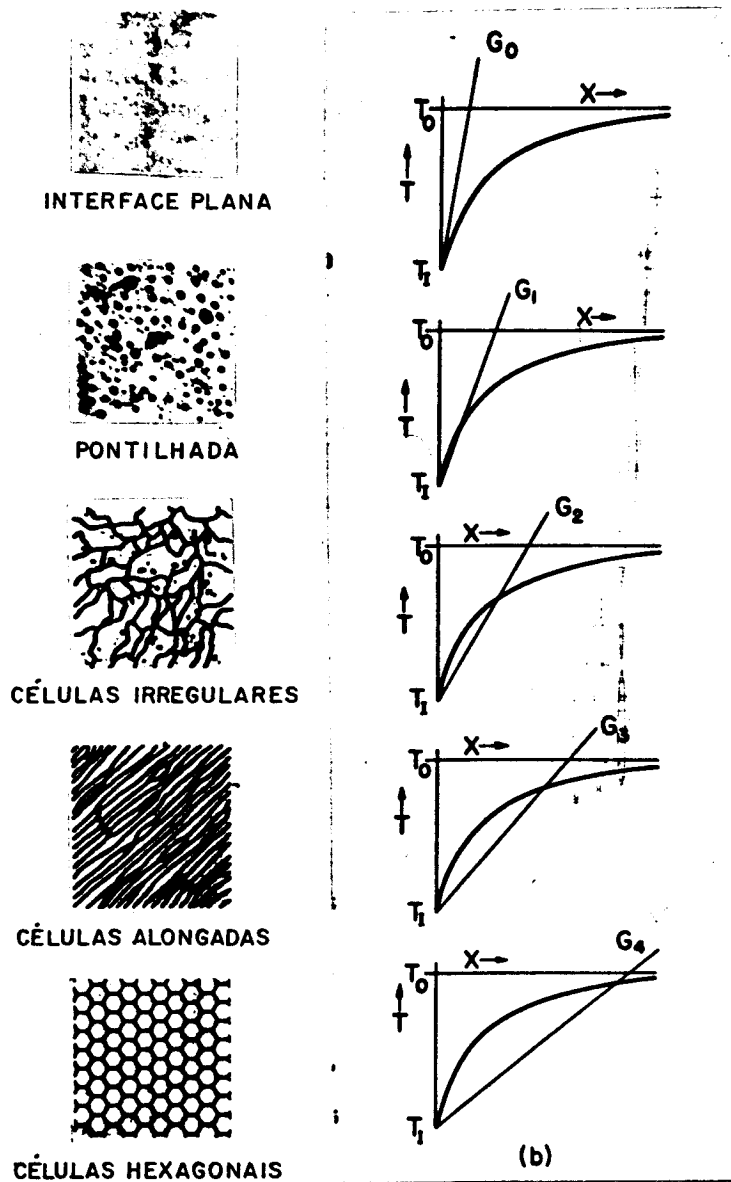


Figura 4.2 - Relação entre a intensidade do super-resfriamento constitucional e a estrutura do material solidificado.

$$x = \phi (z, y, t) \quad (4.11)$$

Vamos assumir que o cristal seja isotrópico nas direções z e y de modo que sem nenhum prejuízo à posteriores generalizações podemos escrever

$$x = \phi (z, t) \quad (4.12)$$

Por razões matemáticas é mais conveniente trabalhar com as transformadas de Fourier de $x = \phi (z, t)$ de tal modo que podemos resolver o problema para a interface perturbada na forma

$$x = \delta \text{ sen } (wz) \quad (4.13)$$

onde δ depende de t e w é a frequência espacial que corresponde a um comprimento de onda $\lambda = 2\pi/w$. Uma perturbação arbitrária pode ser construída pela superposição de ondas sinusoidais representadas pela equação (4.13); elas serão consideradas com pequenas amplitudes comparadas com suas extrusões laterais se $\delta / \lambda \ll 1$. Em tal caso, a velocidade de crescimento perturbada na direção x é

$$v = f + \dot{\delta} \text{ sen } (wz) \quad (4.14)$$

onde f é a velocidade de crescimento não-perturbada e $\dot{\delta} = d\delta / dt$. Até onde $\delta / \lambda \ll 1$, não há componente de v na direção z

As equações que devem ser resolvidas para satisfazer o passo (c) são obtidas num sistema de coordenadas movendo-se solidário à interface perturbada.

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} = 0 \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{f}{D} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_S}{\partial z^2} = 0 \quad (4.17)$$

onde os índices L e S referem-se à líquido e sólido, respectivamente.

Para uma interface na forma representada na equação (4.13), podemos escrever uma solução aproximada para as equações (4.15), (4.16) e (4.17)

$$T_L = T_0 + G_L x + A_L e^{-wx} \text{sen}(wz) \quad (4.18)$$

$$C = C_\infty + C_\infty \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp\left(-\frac{fx}{D}\right) + B e^{-w^* x} \text{sen}(wx) \quad (4.19)$$

$$T_S = T_0 + G_S x + A_S e^{wx} \text{sen}(wz) \quad (4.20)$$

onde A_L , B e A_S são constantes, G_L e G_S , gradientes de concentração no líquido e sólido, C_∞ é a concentração do soluto em qualquer ponto do líquido a partir da interface e w^* é

$$w^* = \frac{f}{2D} + \left| \left(\frac{f}{2D} \right)^2 + w^2 \right|^{1/2} \quad (4.21)$$

As partes perturbadas das equações (4.18), (4.19) e (4.20) desaparecem lentamente para distância muito além da interface, isto é, $x \rightarrow \infty$ no líquido e $x \rightarrow -\infty$ no sólido.

As constantes desconhecidas são determinadas mediante a substituição das equações (4.18), (4.19), (4.20), (4.14) e (4.13) nas seguintes condições de contorno:

- Condução de calor

$$\nabla^2 T_s = \frac{l}{a_s} \frac{\partial T_s}{\partial T} \quad (\text{no sólido}) \quad (4.22)$$

- Conservação de calor na interface

$$L v \cdot \hat{n} = (-K_L \nabla T_L + K_S \nabla T_s) \cdot \hat{n} \quad (4.23)$$

- Conservação do soluto na interface

$$(C - C_s) v \cdot \hat{n} = -D \nabla C \cdot \hat{n} \quad (4.24)$$

que também corresponde a equação (4.1).

- Continuidade da temperatura na interface

$$T_L = T_s$$

- $T_i = T_M + mC$ (na interface plana)

onde a_s = difusividade térmica no sólido

L = calor latente de fusão por unidade de volume

K_L e K_S = condutividade térmica do líquido e do sólido

\hat{n} = vetor normal à interface

v = velocidade local de crescimento

T_n = temperatura de fusão do solvente puro

m = inclinação da linha "líquidus"

Este processo envolve um árduo trabalho algébrico onde é importante separar cada equação em "partes não perturbadas" e "partes perturbadas" onde as últimas são lineares em $\text{sen}(wz)$. O resultado central desses cálculos é obtido como:

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{fw \{-2 T_m \gamma/L w^2 |w^* - pf/D| - (G' + G) |w^* - pV/D| + 2m G_C |w^* - V/D|\}}{(G' - G) |w^* - pV/D| + 2 w m G_C} = f(w) \quad (4.27)$$

onde γ = energia livre de superfície / unidade área

$$p = 1 - k$$

G_C = gradiente de concentração

$$G = \frac{k_L G_L}{\bar{k}}$$

$$G' = \frac{k_s G_s}{\bar{k}}$$

$$\bar{k} = \frac{1}{2} (k_s + k_L)$$

Integrando a equação 4.27 obtemos:

$$\delta = \delta_0 e^{f(w)t} \quad (4.28)$$

onde δ_0 = é o valor de δ a $t = 0$

A análise da equação (4.28) é feita através da figura 4.3, onde $f(w)$ é plotado para vários casos.

No caso 3, todos os componentes de Fourier decairão com o tempo; esse caso corresponde à estabilidade morfológica. No caso 1 existe uma faixa $w_0 < w < w_{00}$ onde $f(w)$ é positivo; as componentes de Fourier diminuirão com o tempo (exponencialmente) e isto constituirá uma estabilidade morfológica. Componentes com $w < w_0$ podem ser estabilizadas pela falta de uma larga faixa lateral de difusão enquanto componentes com $w > w_{00}$ (pequenos λ) são estabilizadas por causa do efeito da tensão superficial. O caso 2 representa o demarcação entre os casos 1 e 3: uma análise detalhada forneceu o seguinte critério de estabilidade:

$$\frac{1}{2} (G' + G) > m G_C \delta (A, k) \quad (4.29)$$

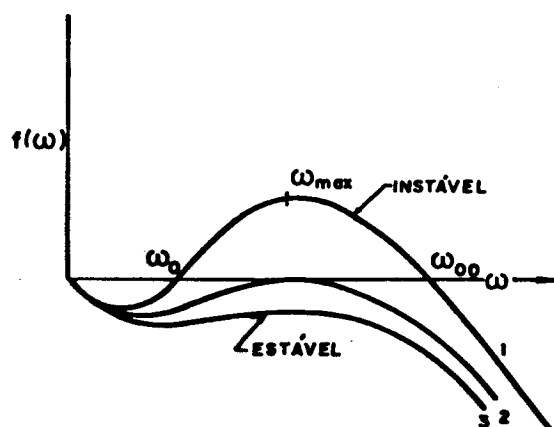


Figura 4.3 - $f(w)$ versus w para várias equações de crescimento. Caso 1, instabilidade; Caso 2, limite entre estabilidade e instabilidade; Caso 3, estabilidade.

onde $\delta(A, k)$ é uma função representada graficamente na figura 4.4. δ depende do parâmetro

$$A = \frac{k_o^2}{(1 - k_o)} \frac{\gamma f}{LD} \frac{T_m}{(-mC_\infty)} \quad (4.30)$$

e de k_o . Normalmente $A \ll 1$ caso em que δ é da ordem de 0,9. Se considerarmos que $G_L > m G_c$ (princípio do SRC) e observamos a equação 4.29 vemos que um importante parâmetro comparação com mG_c é G_L mas

$$\frac{1}{2} (G' + G) = \frac{k_L G_L + k_S G_S}{k_L + k_S} \quad (4.31)$$

Podemos notar que a equação 4.29 pode ser rescrita na forma

$$\frac{G_L}{f} + \frac{L}{2k_L} > \frac{(-m C_\infty)}{D} \left(\frac{1 - k_o}{k_o} \right) \frac{k_S + k_L}{2k_L} \cdot \tau \quad (4.32)$$

A equação (4.32) difere do critério do SRC para a estabilidade na interface somente pelas quantidades $L/2k_L$, $(k_S + k_L)/2k_L$ e τ . Quando essas grandezas aproximam-se de 0,1 e 1 respectivamente, a equação (4.32) torna-se idêntica ao critério do SRC. Experimentalmente não tem sido observado diferenças entre os dois critérios ⁽²⁶⁾. Para valores de C_o suficientemente baixos (e baixo G_L/f), o termo $L/2k_L$ torna-se importante. Materiais como gelo ou outros cristais não-metálicos com relativamente alto $L/2k_L$ mostram claramente esse efeito. Também, em não-metálicos, o termo $(k_S + k_L)/2k_L$ pode diferir de um fator de 2 ou mais da unidade. Finalmente, a altas taxas de crescimento, o parâmetro difere apreciavelmente da unidade, aproximando-se de zero no seu limite inferior à medida que A aproxima-se da unidade. Nesse limite consideramos uma "estabilidade absoluta". Para valores típicos das várias quantidades envolvidas no cálculo de A para metais, a velocidade necessária para diferir da unidade é da ordem de 1 cm/s ou mais, daí a impossibilidade de observarmos experimentalmente diferenças significativas entre as duas teorias.

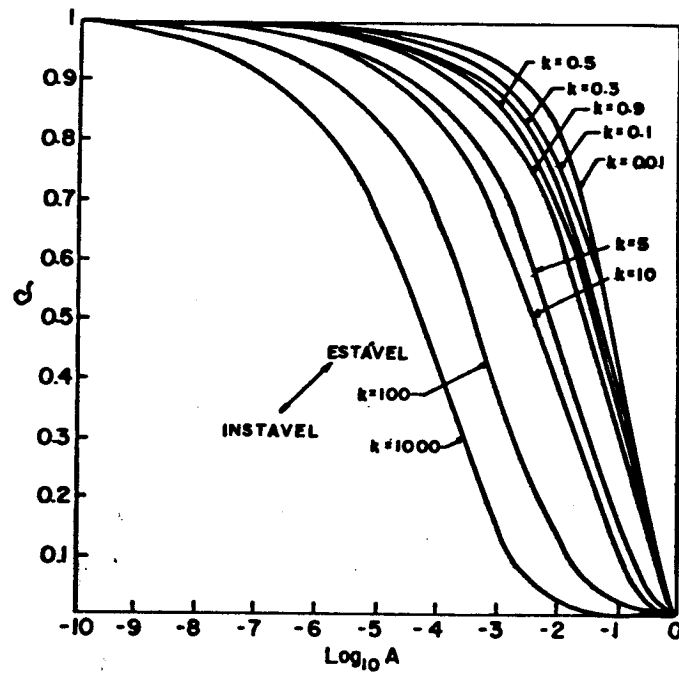


Figura 4.4 - Gráfico da função estabilidade δ versus $\log A$ para vários valores de k . A diferença entre δ e 1 representa a tendência da tensão superficial da interface sólido / líquido em estabilizá-la.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Forno de Fusão Zonal Horizontal

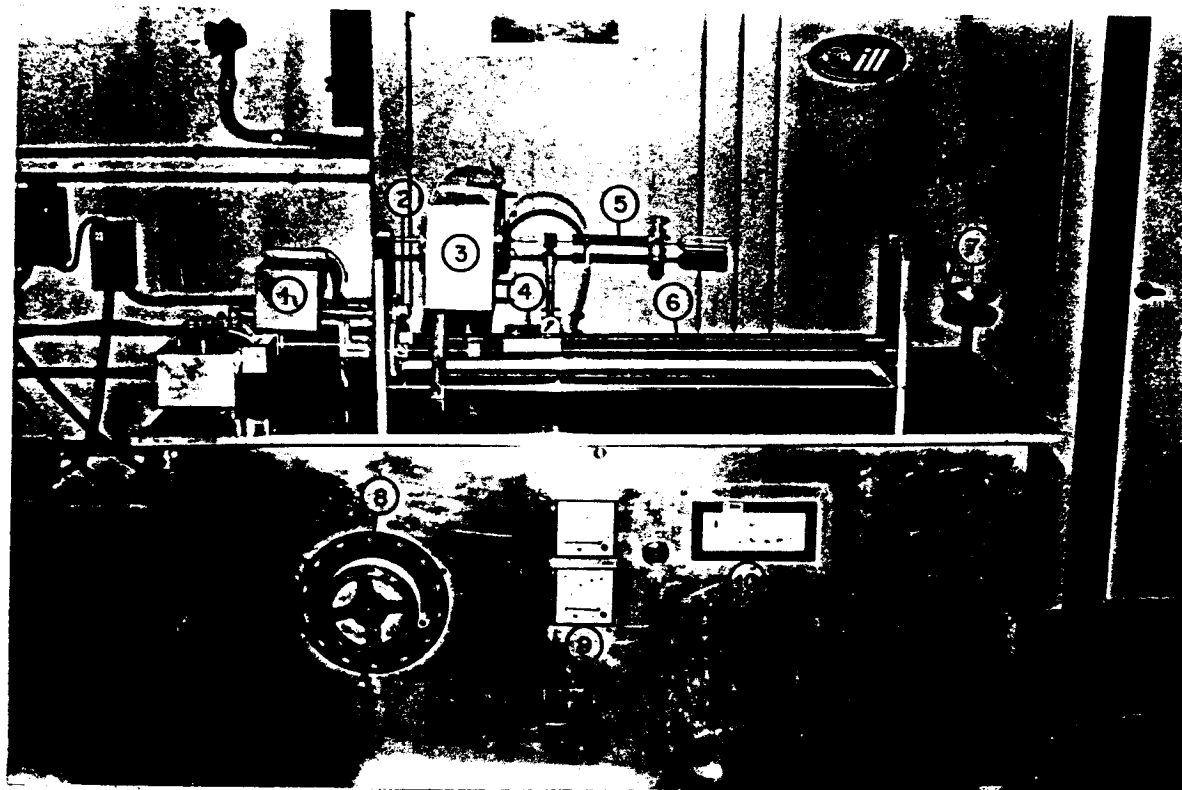
III.1.1- Descrição do Equipamento

O equipamento desenvolvido para este trabalho é apresentado na figura 1.1. Consta de um moto-redutor de corrente contínua (1) que aciona três engrenagens de teflon (2) às quais estão acoplados dois fusos (6). Apoiado nestes desloca-se o porta-amostras (4). O motor utilizado tem potência de 1/4 HP e 0,1 rpm na saída do redutor. A engrenagem superior tem 6 cm de diâmetro e as inferiores 10 cm, de tal modo que quando acopladas ao fuso de 18 fios por polegadas é obtida uma velocidade de 1,5 cm/h de deslocamento para o porta amostras. O sistema permite ainda velocidades menores variando a tensão na armadura do motor.

A câmara de fusão (3) é também apresentada na figura 1.2. É moldada em alfrax (material refratário), fornecido pela Carborundum, no interior da qual foram alojados dois resistores de carbeto de silício ligados em série com 2,5 Ω de resistência cada. Sua câmara interna tem 5cm de comprimento sendo obtida uma zona líquida na amostra de 2 a 5cm de comprimento. Esse tamanho da zona fundida é garantido mediante a utilização de dois refrigeradores de cobre no interior dos quais mantém-se um fluxo constante de água. A figura 1.3 apresenta um detalhe do equipamento evidenciando esses refrigeradores.

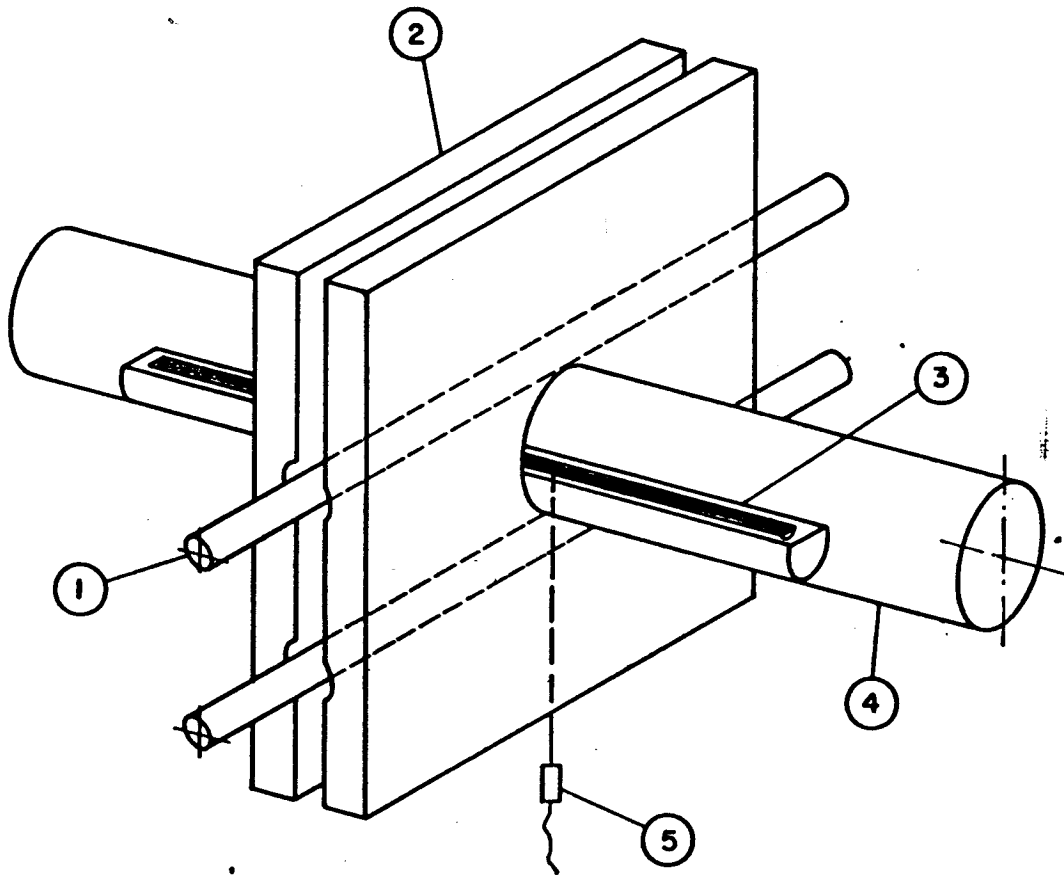
III.1.2 - Fonte de Potência e Controle de Temperatura

O forno de fusão zonal horizontal é alimentado por um VARIAC (0 - 130V) que suporta uma corrente máxima de 22A. Conforme o esquema da figura 1.4, foi feita uma adaptação no circuito primário, acrescentando mais uma entrada de tensão. Isto possibilitou obter uma saída variável de tensão com um certo valor selecionado ou 80% do mesmo.



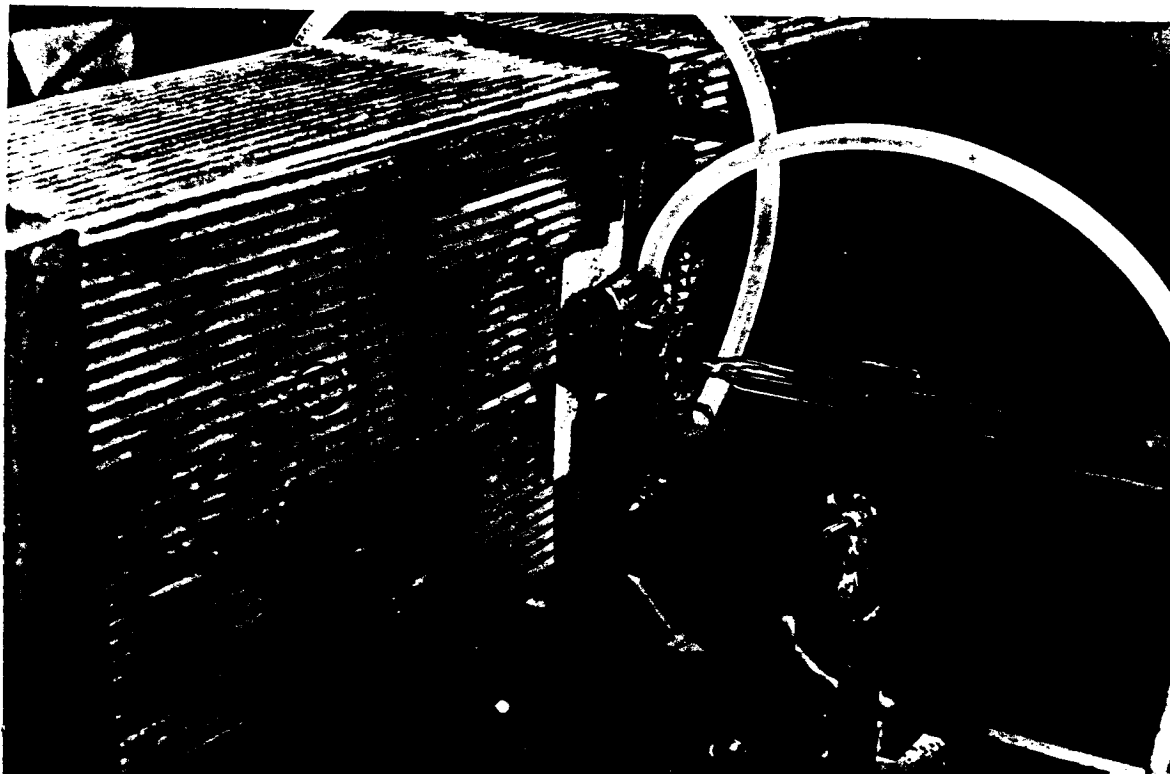
1. Moto redutor
2. Sistema de engrenagens
3. Câmara de fusão
4. Carro porta-amostras
5. Amostra selada em atmosfera inerte
6. Fusos
7. Sistema para inclinação da mesa
8. Variac
9. Voltímetro e amperímetro
10. Controlador e medidor de temperatura

Figura 1.1 - Vista Geral do Forno de Fusão Zonal Horizontal.



1. Resistores de carbeto de silício
2. Câmara de alfrax
3. Cadinho para amostras
4. Tubo de quartzo
5. Termopar

Figura 1.2 - Detalhe do Forno de Fusão Zonal Horizontal apresentando a Câmara de Fusão com a amostra em seu interior.



1. Câmara de fusão
2. Refrigerador de cobre
3. Amostra selada em atmosfera inerte

Figura 1.3 - Detalhe do Forno de Fusão Zonal Horizontal apresentando o Refrigerador da Zona Fundida.

O controlador e medidor de temperatura faz com que o relê selecione a voltagem de entrada. A vantagem deste tipo de ligação no controle de temperatura reside no fato do equipamento nunca encontrar-se totalmente desligado, fornecendo variações menores de temperatura. A figura 1.5 exibe a variação de temperatura do equipamento em torno de 890°C que mostrou ser da ordem de $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Os pontos assinalados na curva correspondem aos instantes nos quais o relê arma ou desarma, o que acontece em intervalos aproximadamente regulares de 20s nessa faixa de temperatura.

Considerando que a corrente máxima suportada pelo Variac é 22A e a resistência total da carga é de 5Ω (dois resistores ligados em série), o equipamento pode dissipar até 2,4Kw de potência.

III.2 - Escolha do Material a ser Purificado

Os três metais escolhidos para este trabalho tem grande importância se considerarmos sua aplicação em microeletrônica. O chumbo é largamente utilizado em microsoldagens na sua forma pura ou em ligas com estanho. O alumínio é também utilizado em soldagens, fios capilares, filmes finos e sintetização de compostos III-V. Nesta última aplicação destaca-se o antimônio cuja descoberta possibilitou um grande avanço na obtenção de compostos semicondutores. Dentre os compostos mais importantes podemos citar GaSb, InSb, AlSb ou ainda os eutéticos formados pela composição destes: GaSb-InSb, AlSb-InSb, AlSb-GaSb.

III.3 - Seleção do Material utilizado como Cadinho

Os materiais mais utilizados na confecção de cadinhos e barquetas para fusão zonal e crescimento de cristais são: grafite, safira, nitreto de boro, alumina, quartzo (17-18-19) e pirex para materiais com ponto de fusão abaixo de 500°C . Para este trabalho foram testados grafite, alumina e quartzo, cujas barquetas podem ser observadas na figura 3.1.

- Alumina

Um dos materiais mais indicados para solidificações em

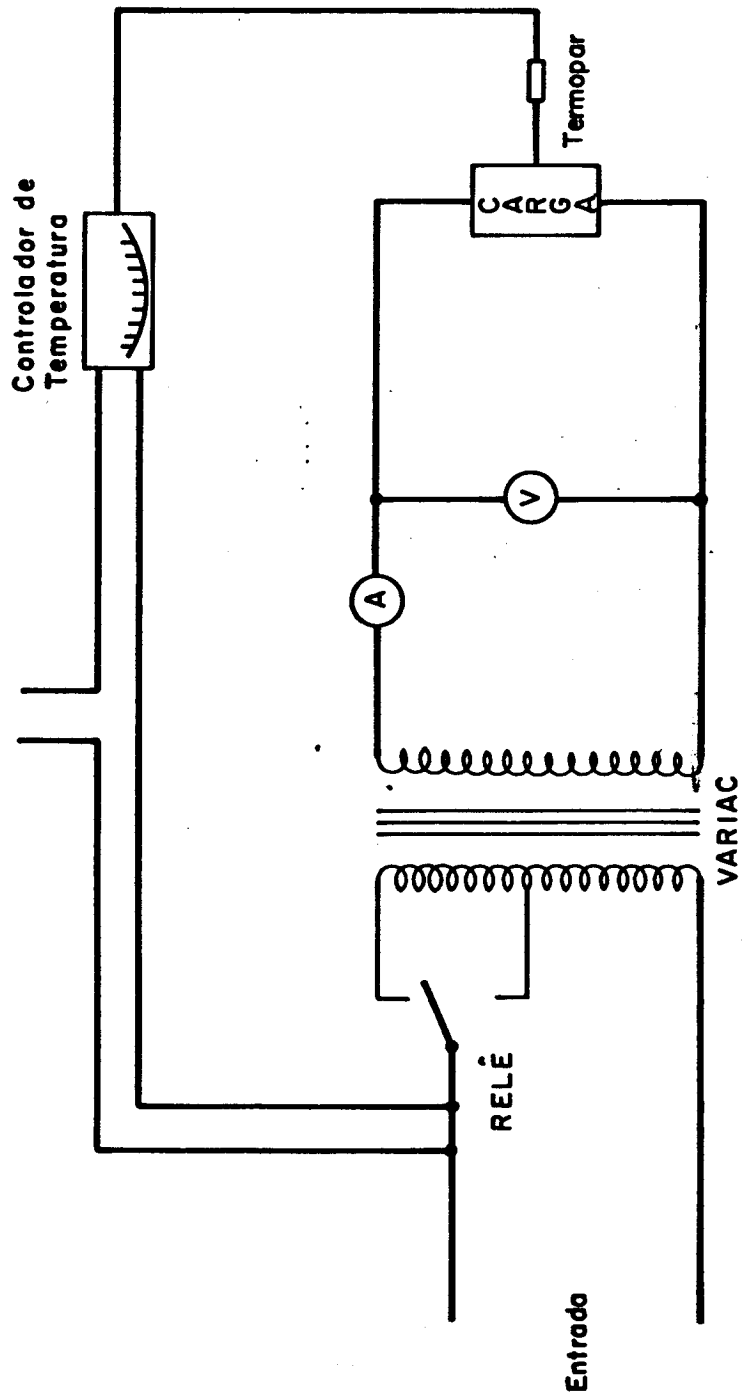


Figura 1.4.- Circuito de Alimentação e Controle de Temperatura do Forno de Fusão Zonal Horizontal.

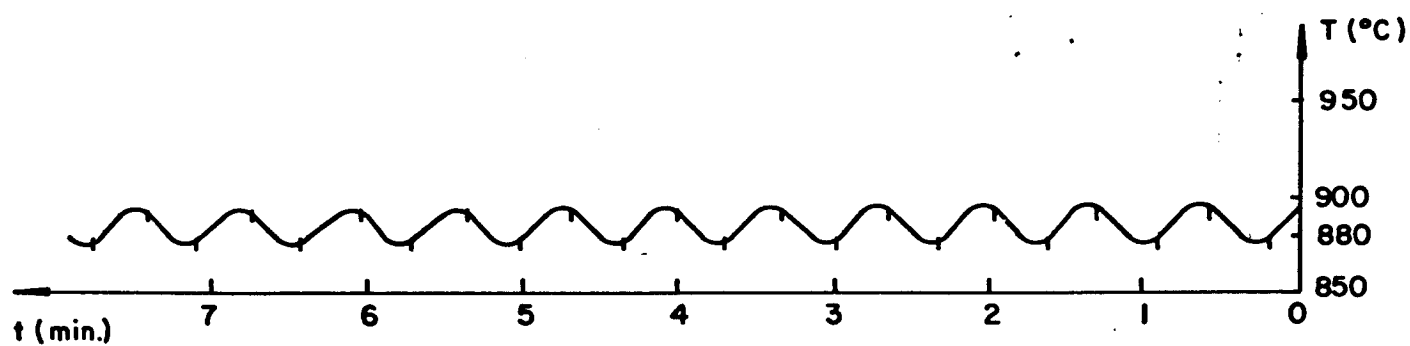


Figura 1.5 - Oscilação da Temperatura no Forno de Fusão Zonal.

geral por ser um material bastante estável, de baixa reatividade e alto ponto de fusão. Possui, ainda, condutividade térmica baixa, facilitando o estabelecimento de uma zona fundida estável na fusão zonal. Entretanto as peças confeccionadas para este trabalho sofreram sinterizações incompletas e, talvez, à temperaturas abaixo da desejável, resultando num material poroso e quebradiço. Devido a isto o metal fundido aderiu ao cadinho resultando na perda de ambos.

- Grafite

Nas barquetas de grafite utilizadas foram feitas pinturas com suspensão de alumina com 99,99% de pureza e partículas com diâmetro médio de $1\mu\text{m}$. Isto foi feito para evitar possíveis contaminações da amostra devido às impurezas contidas no material do cadinho. No entanto foi praticamente impossível conseguir um tamanho estável da zona fundida com este material devido à alta taxa de extração de calor, no sentido longitudinal, causada pela alta condutividade térmica do grafite.

- Quartzo

Mostrou-se ser o material mais indicado, tendo sido utilizado na maior parte deste trabalho. Para evitar aderência do metal fundido ao cadinho, este sofre um jato de areia para tornar sua superfície interna rugosa. Em seguida, para atenuar sua rugosidade, procede-se um polimento químico em solução de $\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ na proporção de 1:1:4 durante 15 minutos. Para sua utilização como "container" de alumínio deve-se efetuar uma pintura com uma suspensão de alumina. Isto evita o contato entre os dois materiais e a reação que ocorre entre eles.

Neste trabalho foi utilizado cadinhos de quartzo jateado para o antimônio, quartzo jateado e pintado para o alumínio e pirex para o chumbo.

III.4 - Escolha da atmosfera na Fusão Zonal

Na purificação de metais por fusão zonal deve-se eliminar a presença de oxigênio para evitar a oxidação. A bibliografia (17-21) indica como mais comumente usada a selagem a vácuo, fluxo de argônio ou nitrogênio.

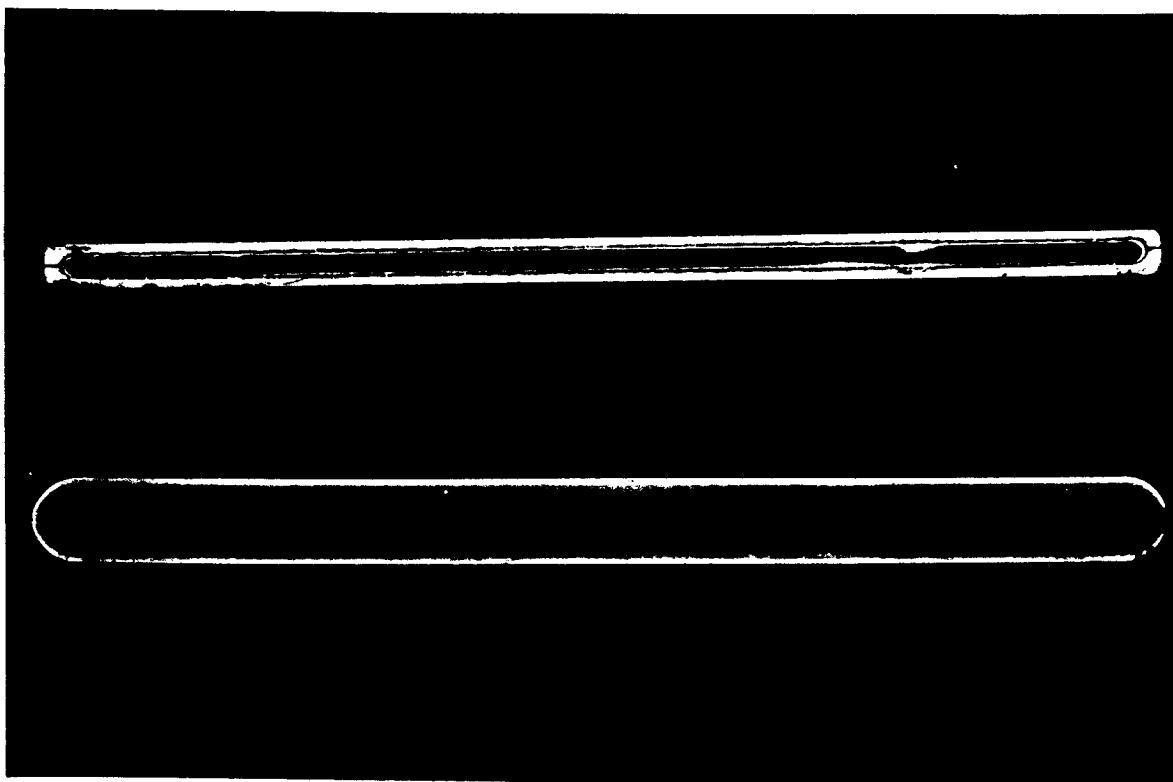


Figura 3.1 - Cadinhos de Grafite (Superior) e Quartzo Jateado (Inferior).

Neste trabalho foi utilizada a selagem à vácuo para o chumbo e alumínio a uma pressão em torno de 10^{-4} torr, e atmosfera de argônio de alta pureza para o antimônio. Este último não permite selagem à vácuo pois na sua temperatura de fusão ($630,5^{\circ}\text{C}$) sua pressão de vapor é da ordem de 10^{-5} torr. Isto faz com que todo o material do cadinho se evapore.

III.5 - Caracterização da Pureza Química das Amostras (22-23)

Para este trabalho, pela precisão exigida nas análises de pureza e pelos baixos teores, as técnicas mais indicadas são Espectrofotometria de Emissão e Absorção Atômica, tendo sido utilizada esta última.

Se uma solução contendo um sal de um metal (ou outro composto do metal) for aspirada numa chama, pode-se formar um vapor que contém átomos do metal. Alguns destes átomos metálicos gasosos podem ser promovidos a um nível energético que seja suficientemente elevado para permitir a emissão de radiação característica do metal em questão. Esta é a fase da espectroscopia de emissão de chama. No entanto, um número muito maior de átomos permanecerá no estado fundamental (não-excitado). Estes átomos são capazes de absorver energia radiante de seus comprimentos de onda de ressonância específicos, que é, em geral, o comprimento da onda que os átomos emitiriam se estivessem excitados. Portanto, se a luz de comprimento da onda de ressonância for passada através de uma chama que contenha os átomos em questão, uma parte da luz será absorvida e a extensão da absorção é proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama. Este é o princípio fundamental da espectroscopia de absorção atômica (EAA).

A absorção integrada é dada pela expressão:

$$kdv = fNo \left(\frac{\pi e^2}{Mc} \right)$$

onde k = é o coeficiente de absorção na frequência ν

e = carga eletrônica

M = massa eletrônica

c = velocidade da luz

f = força de oscilador da raio absorvente

No = número de átomos do metal, por cm^3 , capazes de absorver a radiação

Nesta expressão, a única variável, N_0 , governa a extensão da absorção. Assim, o coeficiente de absorção integrada é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente.

Na espectrometria de absorção atômica, a absorbância é dada pela razão do logaritmo da intensidade do sinal da luz incidente I_0 para o da luz transmitida I_t , isto é,

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = K L N_0$$

onde N_0 = concentração de átomos na chama

L = comprimento do percurso através da chama

A EAA requer um sistema queimador-nebulizador que produza átomos de metais gasosos usando uma chama de combustão adequada, um sistema espectrofotômetro e uma fonte de raios de ressonância para cada elemento a ser determinado.

Na espectroscopia de chama um requisito essencial é que a chama utilizada produza temperaturas mais elevadas que 2000k. Na maioria dos casos, este requisito só pode ser satisfeito queimando-se um gás combustível num gás oxidante, usualmente ar, óxido nitroso ou oxigênio diluído com nitrogênio ou argônio.

A finalidade do sistema nebulizador-queimador é converter a solução a ensaiar em átomos gasosos e produzir uma névoa ou aerosol que por meio de uma ação de Venturi é dirigida para a chama.

Como fonte de raios de ressonância são usadas lâmpadas de cátodo oco. O cátodo tem a forma de um cilindro e os eletrodos estão selados num recipiente de quartzo, contendo gás inerte numa pressão de 5 torr. A aplicação de um potencial elevado através dos eletrodos produz uma descarga que cria ions do gás. Estes ions são acelerados para o cátodo e, por colisão, excitam-no, produzindo emissão. Normalmente, nesta emissão, estão presentes uma banda de comprimento de onda, daí a necessidade de utilizar-se um monocromador que seleciona apenas um comprimento de onda.

A figura 5.1 mostra um diagrama esquemático dos componentes básicos essenciais utilizados na absorção atômica enquanto as figuras 5.2 e 5.3 mostram o esquema de uma lâmpada de cátodo oco e o espectro de emissão de uma lâmpada de níquel, respectivamente. A tabela a seguir apresenta as condições de trabalho para a determinação de alguns metais que utilizam chama de ar/acetileno.

ELEMENTO	λ (mm) RESSONÂNCIA
Ag	328,1
Al	309,3
Cr	357,9
Cu	324,7
Fe	248,3
Mn	279,5
Ni	232
Pb	217
Sn	224,6
Zn	213,9

O detetor de radiação, em geral funcionando a base de efeito fotoelétrico, transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico que fornece a leitura.

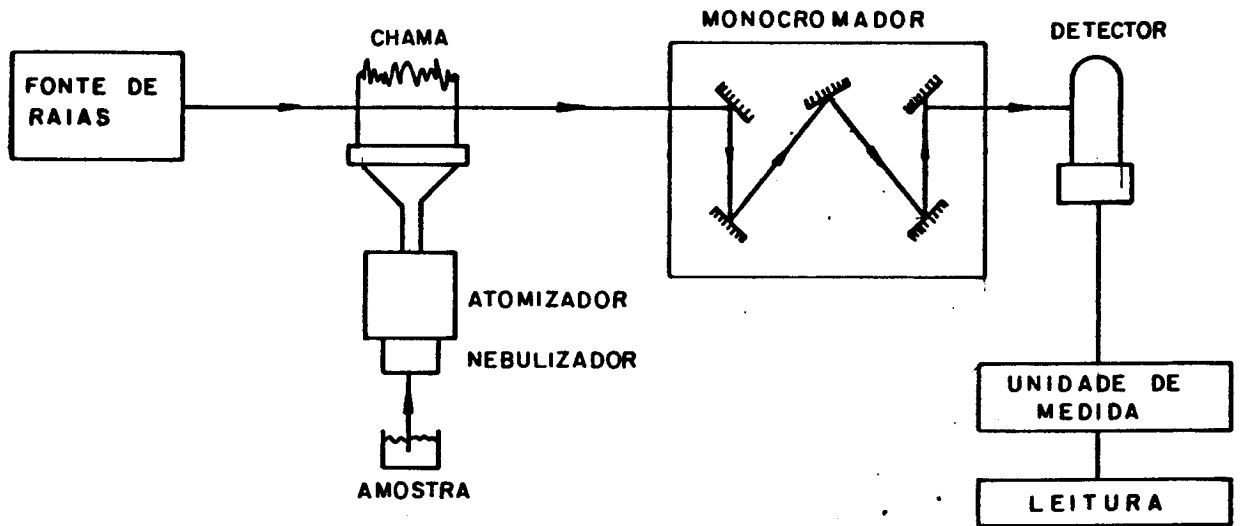


Figura 5.1 - Diagrama Esquemático de um EAA.

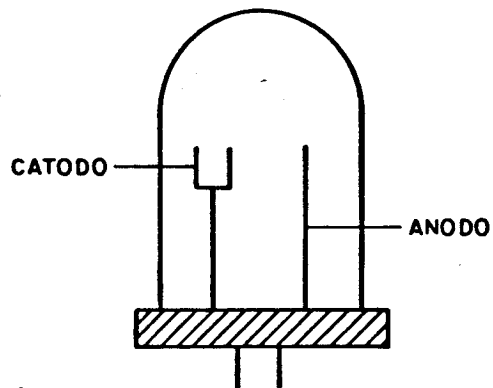


Figura 5.2 - Lâmpada de Cátodo Oco.

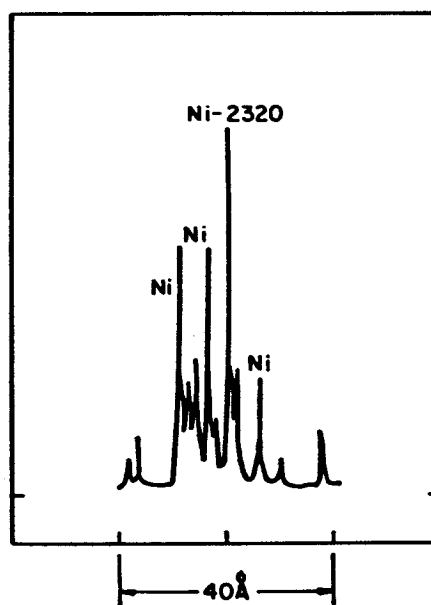


Figura 5.3 - Espectro de emissão de uma Lâmpada de Ni.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

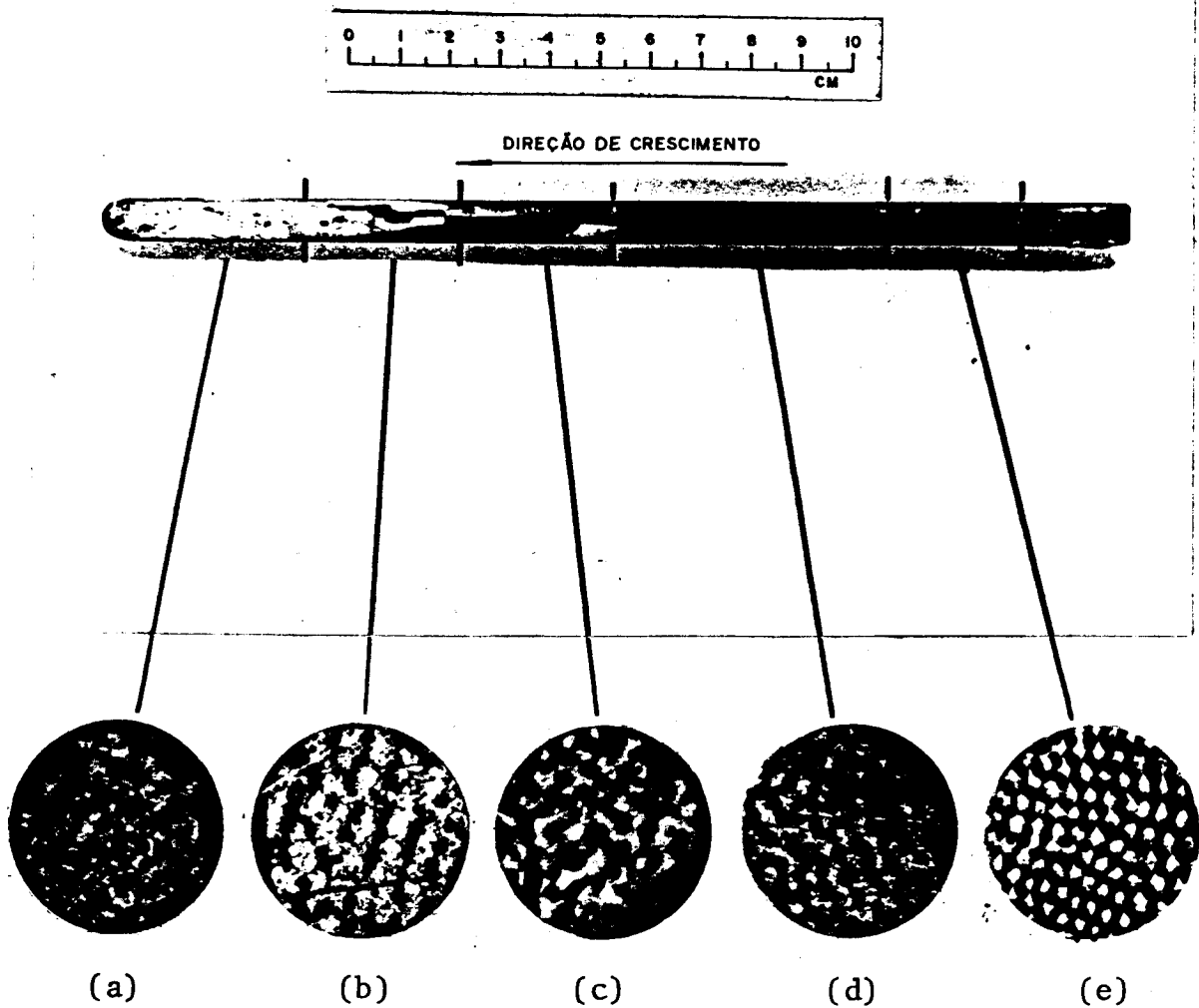
IV.1 - Testes Iniciais - Fixação dos Parâmetros Operacionais

O equipamento construído para fusão zonal permite o uso de barras de até 1m e o tamanho da zona líquida pode variar de 2 a 5cm, dependendo da distância entre os refrigeradores. Para este trabalho o tamanho das barras foi fixado em 30cm para um tamanho de zona de 3cm obtendo uma relação $l / L = 0,1$. Isto deveu-se ao fato de que, aumentando-se o tamanho da zona, os refrigeradores não são efetivos nas regiões centrais onde o seu comprimento tende a diminuir. Para os metais escolhidos, este fato foi observado mais intensamente com o alumínio devido à sua alta condutividade térmica e com isso possibilitando altas taxas de extração de calor na direção longitudinal.

Fixando-se uma relação de 10% entre o tamanho da zona e o comprimento da barra, mesmo assim, foi observado uma variação de 20% no comprimento da primeira. Isto evidencia a necessidade de determinar um método mais efetivo para controlar o tamanho da zona.

Para a fixação da velocidade de avanço da interface sólido-líquido a bibliografia ⁽¹⁷⁻²⁰⁾ recomenda velocidades de 1,2 mm/h a 1,5 cm/h. Foi realizado um teste para a determinação de uma velocidade máxima ótima para o processo de fusão zonal. Para tanto foi utilizado uma barra de chumbo de 20cm selada à vácuo, mantendo o comprimento da zona em 2cm. O processo foi iniciado a uma velocidade de 6 cm/h que decresceu até 1,5 cm/h tendo sido obtida interface plana apenas nesta última. Este teste pode ser visualizado na figura 1.2 que relaciona a forma da interface com a velocidade de crescimento. À medida que a velocidade diminui a estrutura evolui de aproximadamente celular hexagonal para plana. Em função destes resultados a velocidade utilizada em todo este trabalho foi de 1,5 cm/h.

O teste inicial do forno de fusão zonal horizontal desenvolvido foi feito com chumbo e, em seguida, foi utilizado alumínio e antimônio. O chumbo e o alumínio foram selados à vácuo em cadinhos de pirex e quartzo jateado / pintado, respectivamente, enquanto o antimônio foi processado em atmosfera de argônio



Condições de crescimento:

- tamanho da zona fundida : $\lambda = 2\text{cm}$
- velocidade de crescimento : a) 1,5 cm/h
 b) 2,5 cm/h
 c) 3,5 cm/h
 d) 4,5 cm/h
 e) 6,0 cm/h

Figura 1.2 - Estabilidade da interface em função da velocidade de solidificação.

em barqueta de quartzo jateado.

IV.2 - Perfis de Concentração

Os resultados experimentais, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica (espectrofotometro Evans - Electroselectium), foram comparados com perfis teóricos de distribuição do soluto determinados pelo método numérico do apêndice A que utiliza as equações 3.2.5 e 3.2.11 do Capítulo II. Para efeito de comparação foi utilizado os coeficientes de distribuição no equilíbrio (k_0), estimado a partir dos diagramas de fase ⁽²⁴⁾.

No apêndice C estão as tabelas que relacionam os resultados obtidos para o chumbo, alumínio e antimônio que também estão representados nos gráficos das figuras 2.1.a-d, 2.2.a-e, 2.3.a-e, respectivamente. Nota-se nestas figuras que apesar da aproximação introduzida nos cálculos teóricos (relativos à k_0), o método numérico utilizado apresentou uma concordância bastante razoável com os resultados experimentais obtidos.

As equações utilizadas no método numérico são deduzidas pressupondo-se a existência de um único soluto. Isto explica a maior defasagem observada no início e final da barra entre os dados experimentais e teóricos, já que estas regiões são mais diretamente afetadas pelo valor de k . É possível observar que, na maioria dos perfis de distribuição do soluto, os valores teóricos são subdimensionados em relação ao experimental. Situação inversa observa-se na extremidade final da barra, onde nota-se também uma certa distância entre teoria e resultados experimentais e onde os valores teóricos situam-se acima dos experimentais, mostrando uma tendência do solvente para atingir seu limite de solubilidade mais depressa devido à presença de vários solutos. Entretanto, a menos das duas extremidades da barra, a concordância observada permite que o modelo numérico seja utilizado na programação do processo de fusão zonal, como por exemplo na determinação do número de passadas a que a amostra deve ser submetida para que seja alcançada uma determinada pureza ou a distribuição limite. As figuras 2.2 e 2.3, relativas a alumínio e antimônio, respectivamente, mostram também o número de passadas necessárias para atingir a distribuição limite, calculadas pelo método numérico do apêndice B. É possível observar, naquelas figuras, que nos casos soluto - solvente analisados o número máximo de passadas necessárias está em torno de 14 para $\lambda = 0,1$. O número de passadas pode ser aumentado, sem

atingir a distribuição limite, desde que tenhamos uma relação menor entre o tamanho de zona e o comprimento da barra.

Os três metais, chumbo, alumínio e antimônio, utilizados para este trabalho possuíam pureza comercial com altos teores de impurezas como se pode observar nas tabelas do apêndice C. A eficiência e a produtividade do sistema de fusão zonal desenvolvido pode ser melhorada caso se utilize um material de partida com pureza mais elevada, utilizando-se por exemplo de processos químicos de pré-purificação preliminarmente a etapa de purificação física por fusão zonal.

Para este sistema Al-Fe, da figura 2.2.b a discrepância entre os dados teóricos e experimentais pode ser explicado pela contaminação com ferro devido à ação da serra de ferro necessária à amostragem. O mesmo não ocorreu com o antimônio por ser este metal facilmente quebrável com pequenas tensões, não exigindo utilização de serras.

IV.3 - Análise dos Parâmetros Operacionais e Proposição de um Modelo de Otimização do Processo de Fusão Zonal

Vamos considerar uma amostra solidificando-se após a passada de uma zona fundida de acordo com o perfil da figura (3.1). Em vista da discontinuidade da concentração na interface, sua variação na mesma pode ser escrita como:

$$\frac{C_n(0)}{k_0} - C_n(0) \quad (3.1)$$

Se multiplicarmos (3.1) pela velocidade de crescimento (f) podemos escrever, de acordo com a primeira lei de Fick

$$f \frac{C_n(0)}{k_0} (1 - k_0) = -D \frac{d}{dx} C_n(0) \quad (3.2)$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto no líquido.

De acordo com Wagner (16), a camada de difusão (δ) pode ser definida como a distância da intersecção da linha tangente à curva da concentração no líquido em $x = 0$ (interface) com

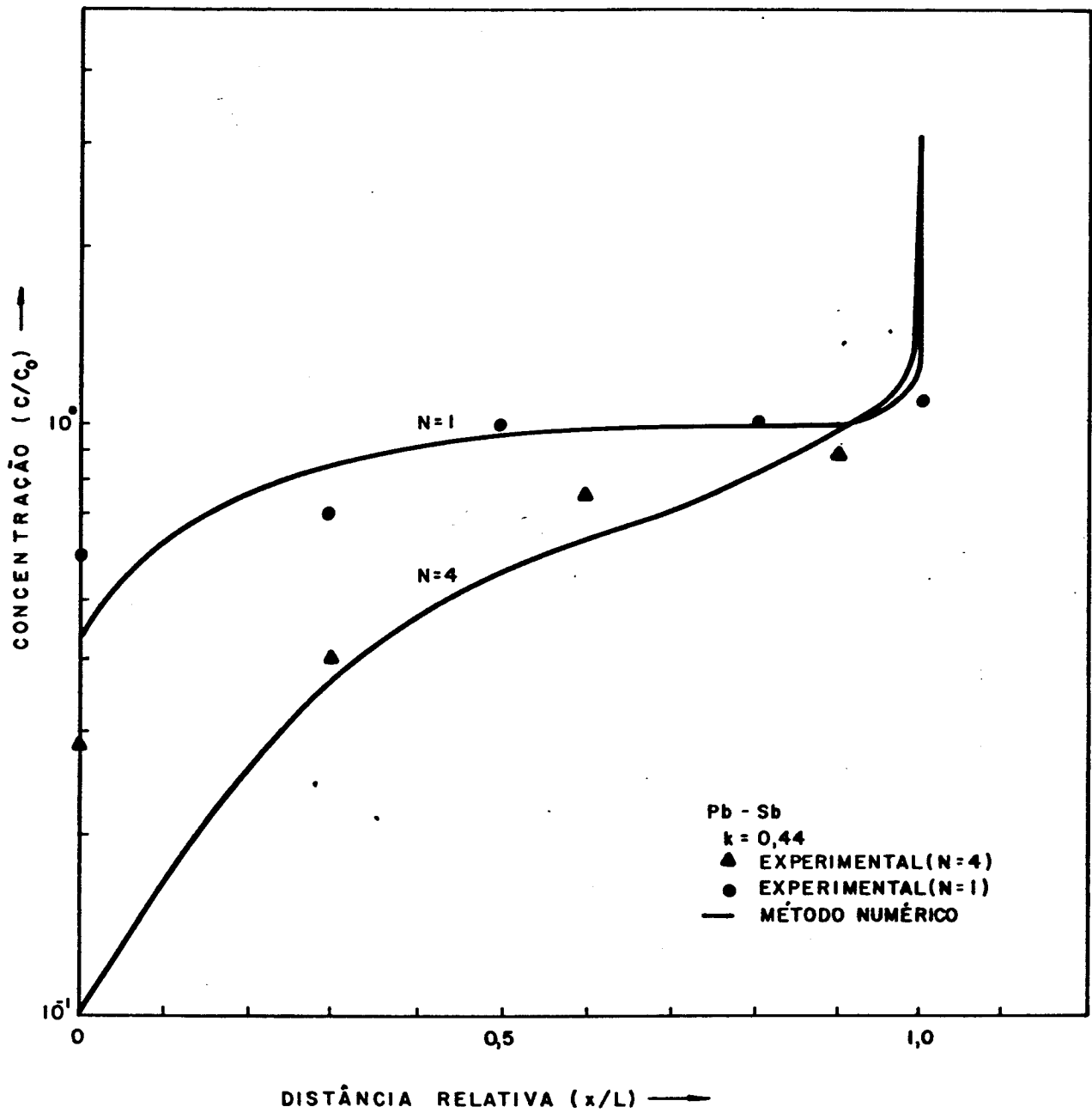


Figura 2.1.a - Concentração relativa de Antimônio no Chumbo após a Fusão Zonal.

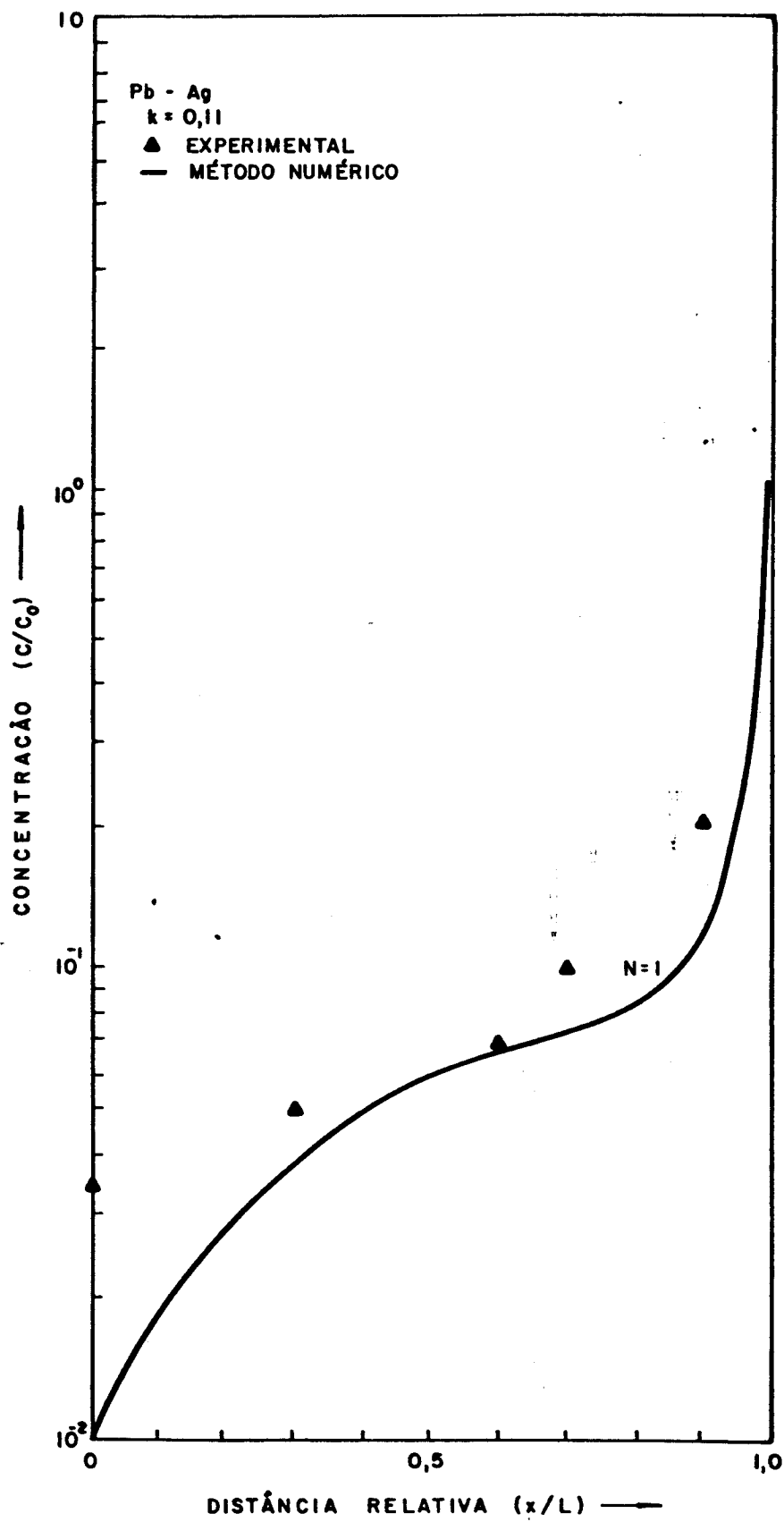


Figura 2.1.b - Concentração relativa de Prata no Chumbo após a Fusão Zonal.

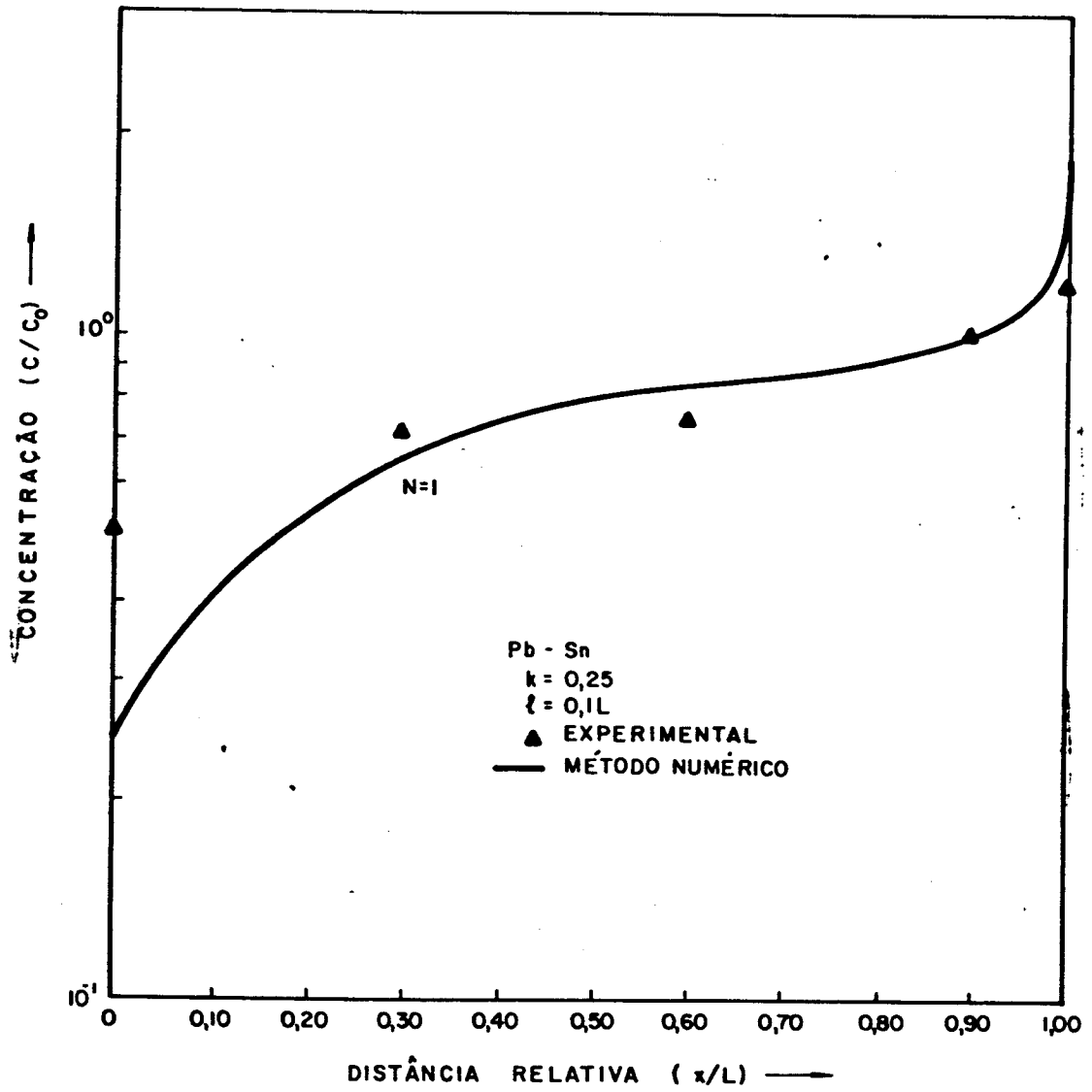


Figura 2.1.c - Concentração relativa de Estanho no Chumbo após a Fusão Zonal.

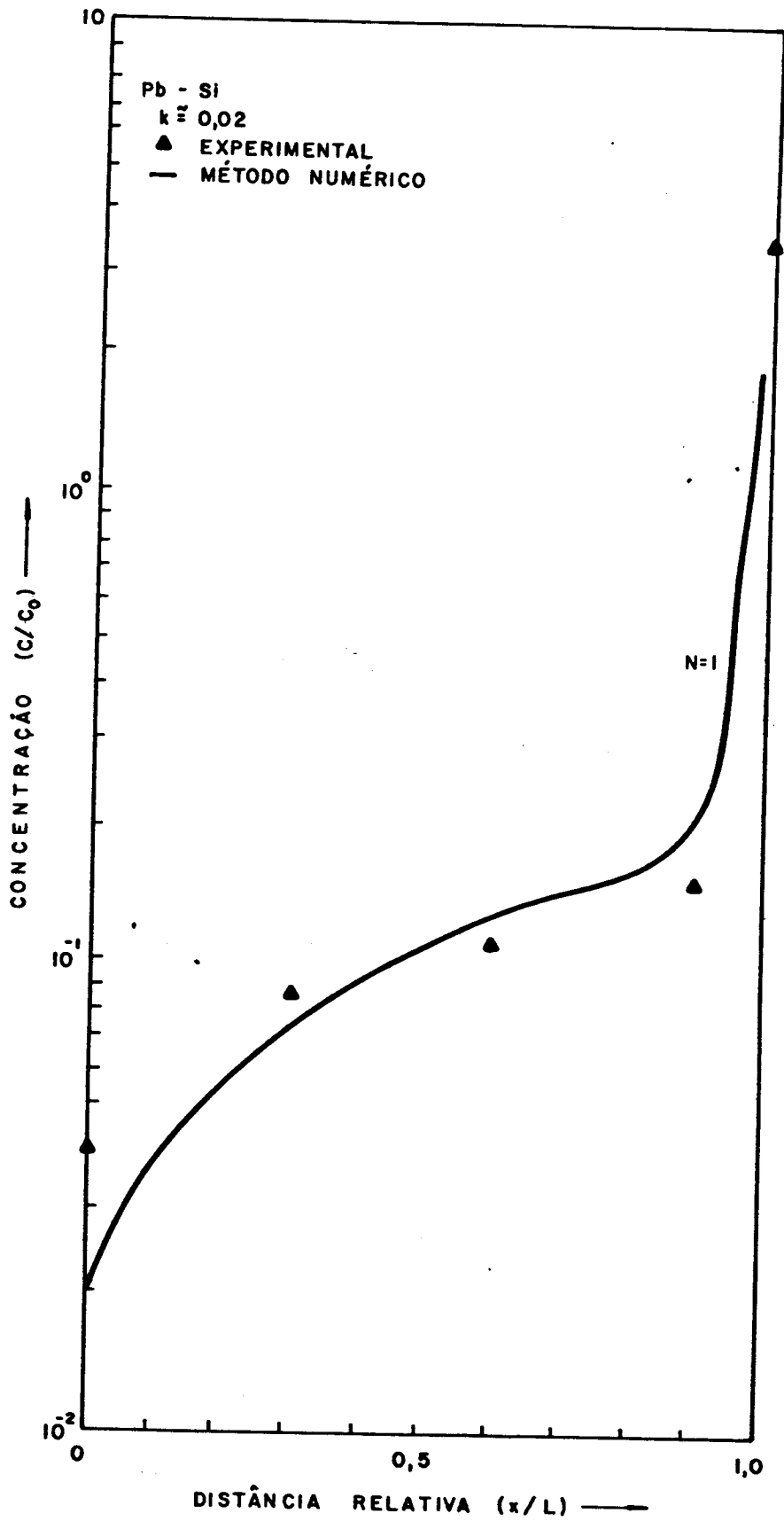


Figura 2.1.d - Concentração relativa do Silício no Chumbo após a Fusão Zonal.

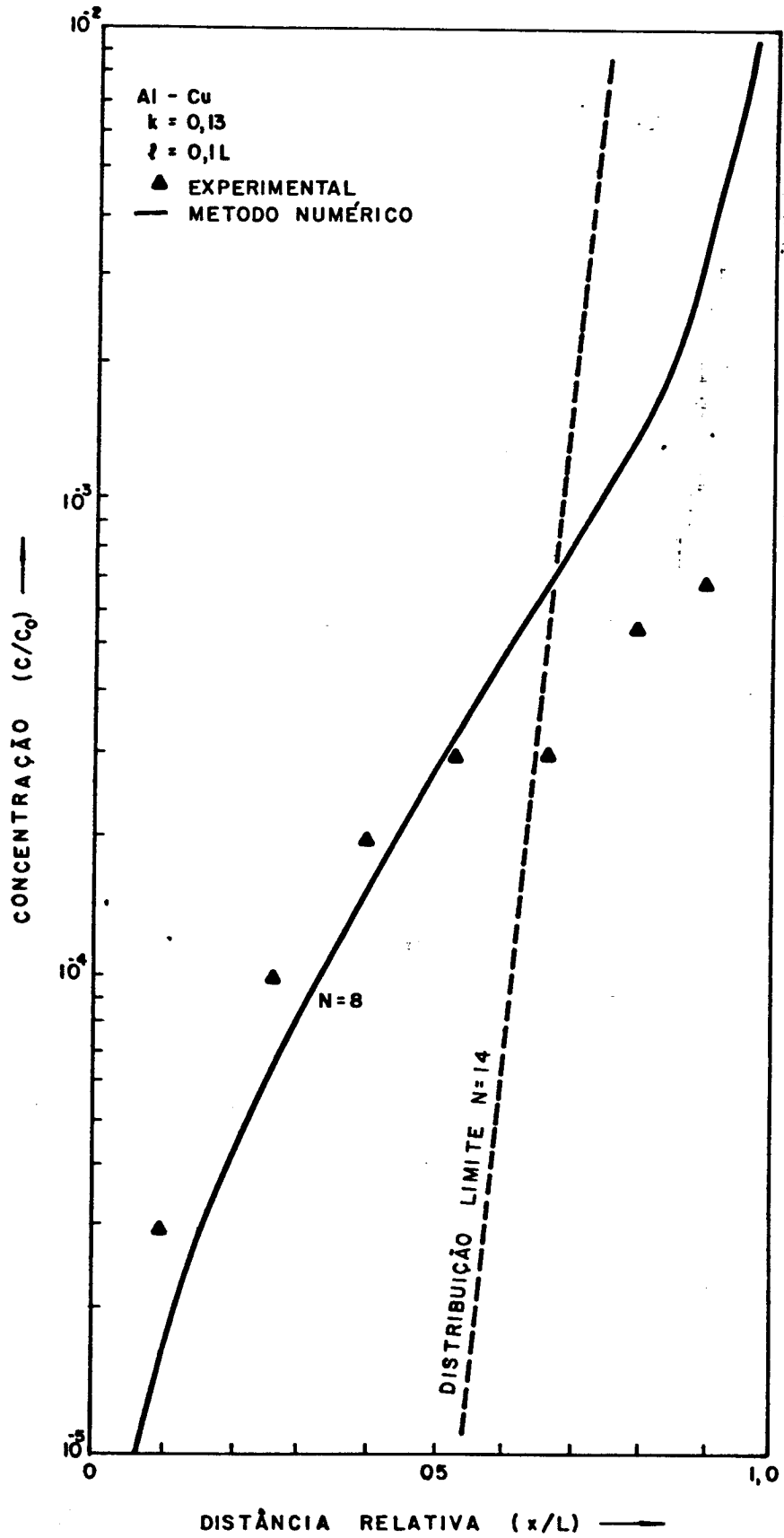


Figura 2.2.a - Concentração relativa de Cobre no Alumínio após a Fusão Zonal.

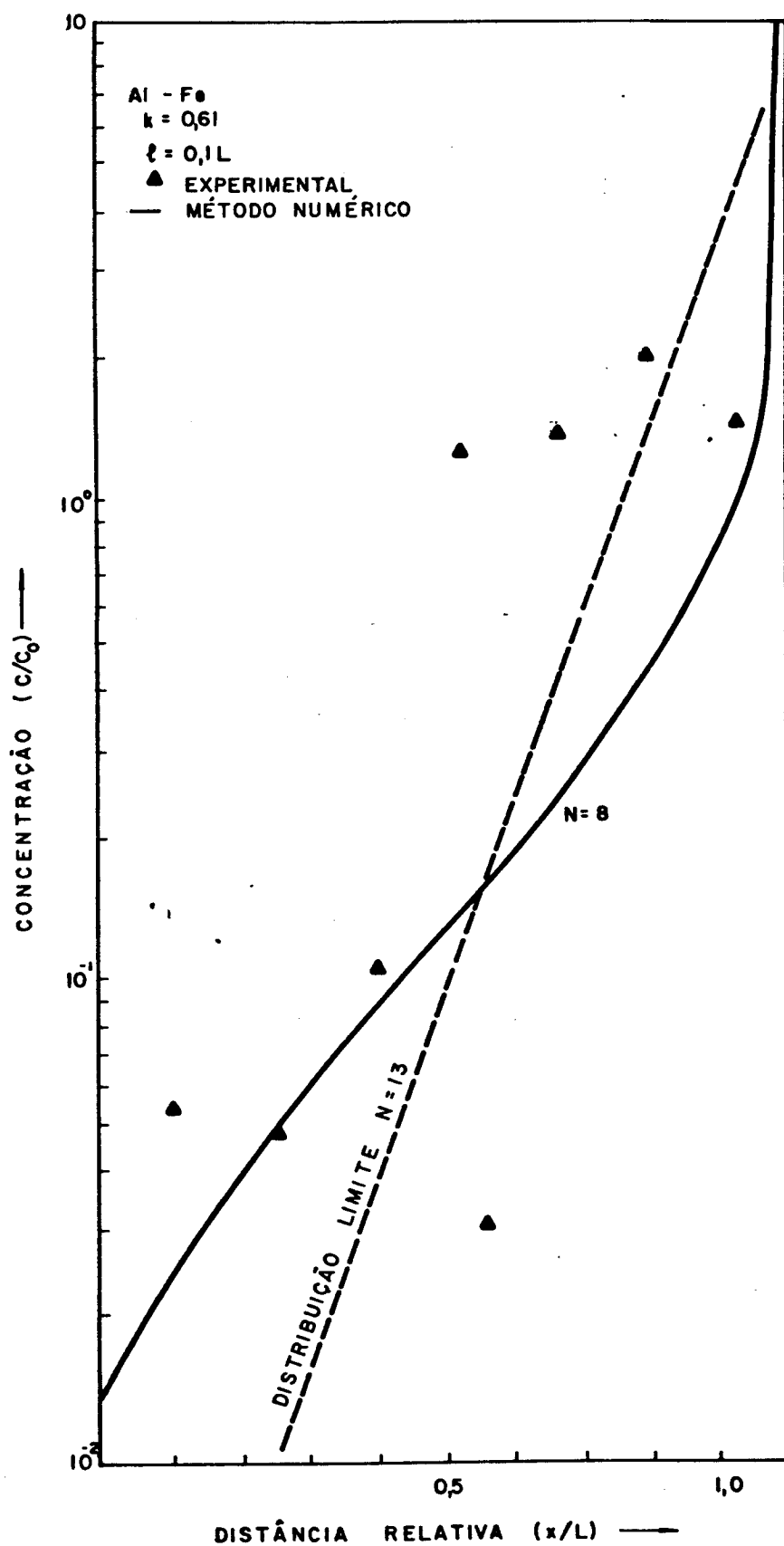


Figura 2.2.b - Concentração relativa de Ferro no Alumínio após a Fusão Zonal.

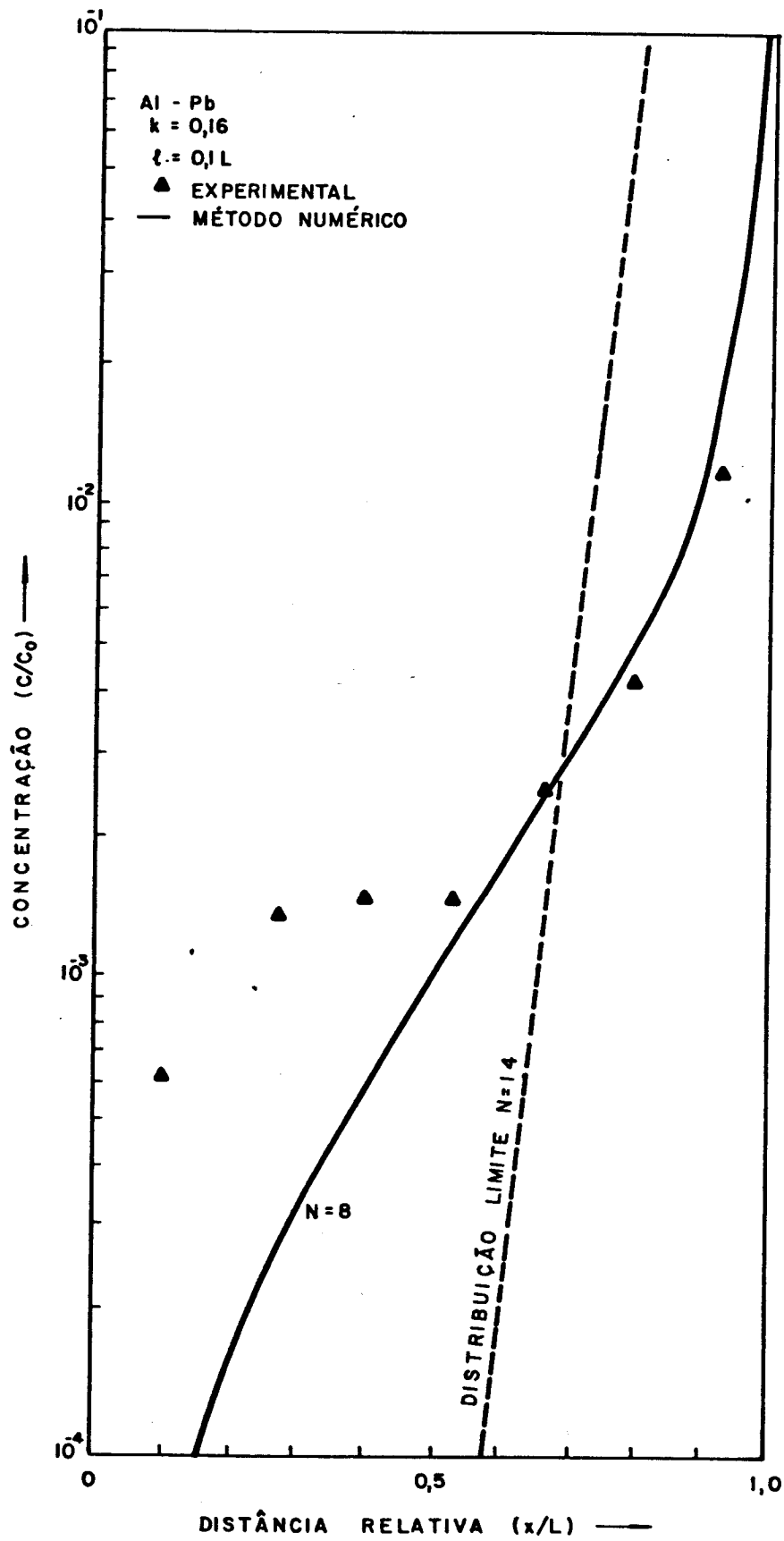


Figura 2.2.c - Concentração relativa de Chumbo no Alumínio após a Fusão Zonal.

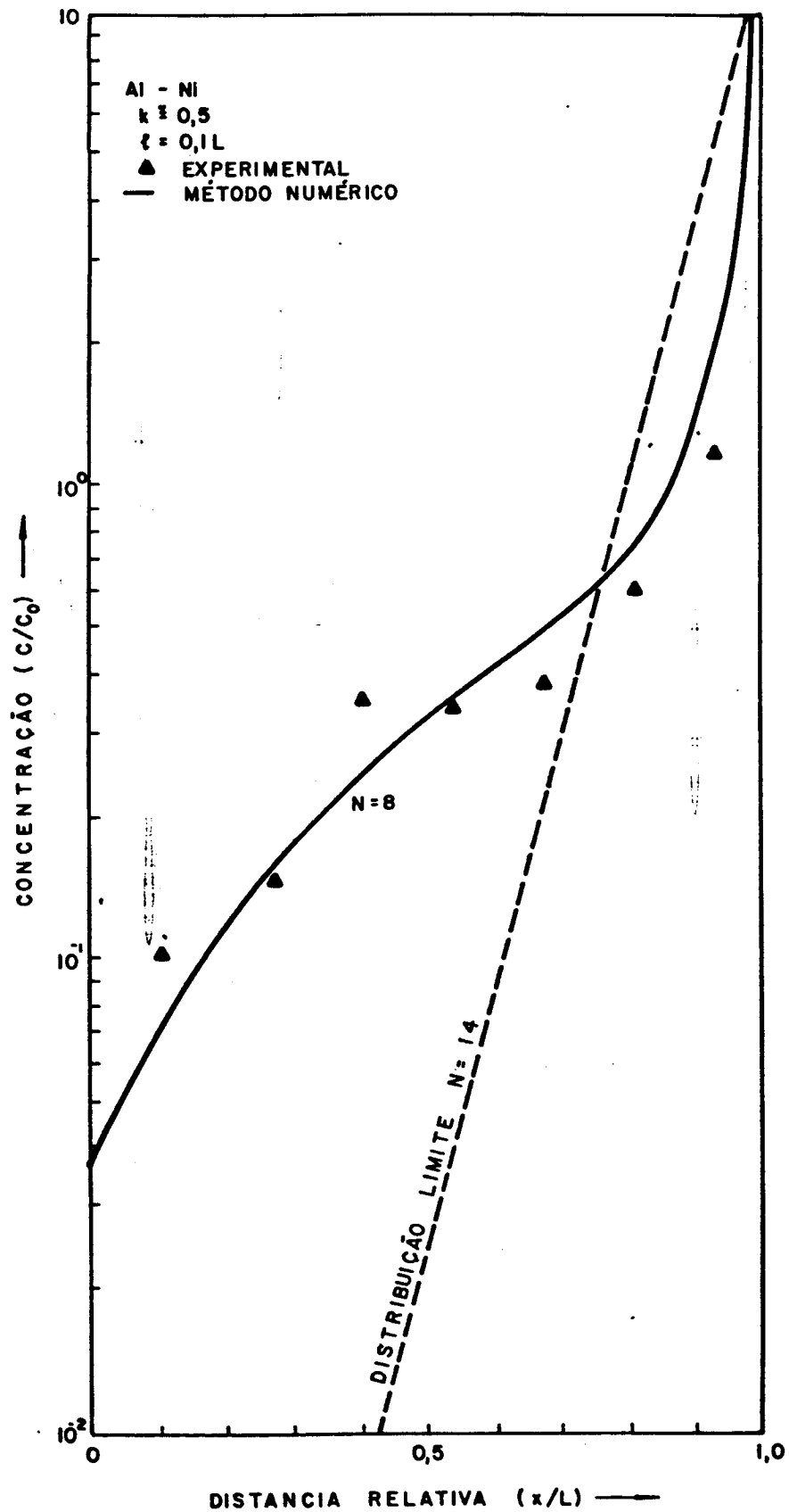


Figura 2.2.d - Concentração relativa de Níquel no Alumínio após a Fusão Zonal.

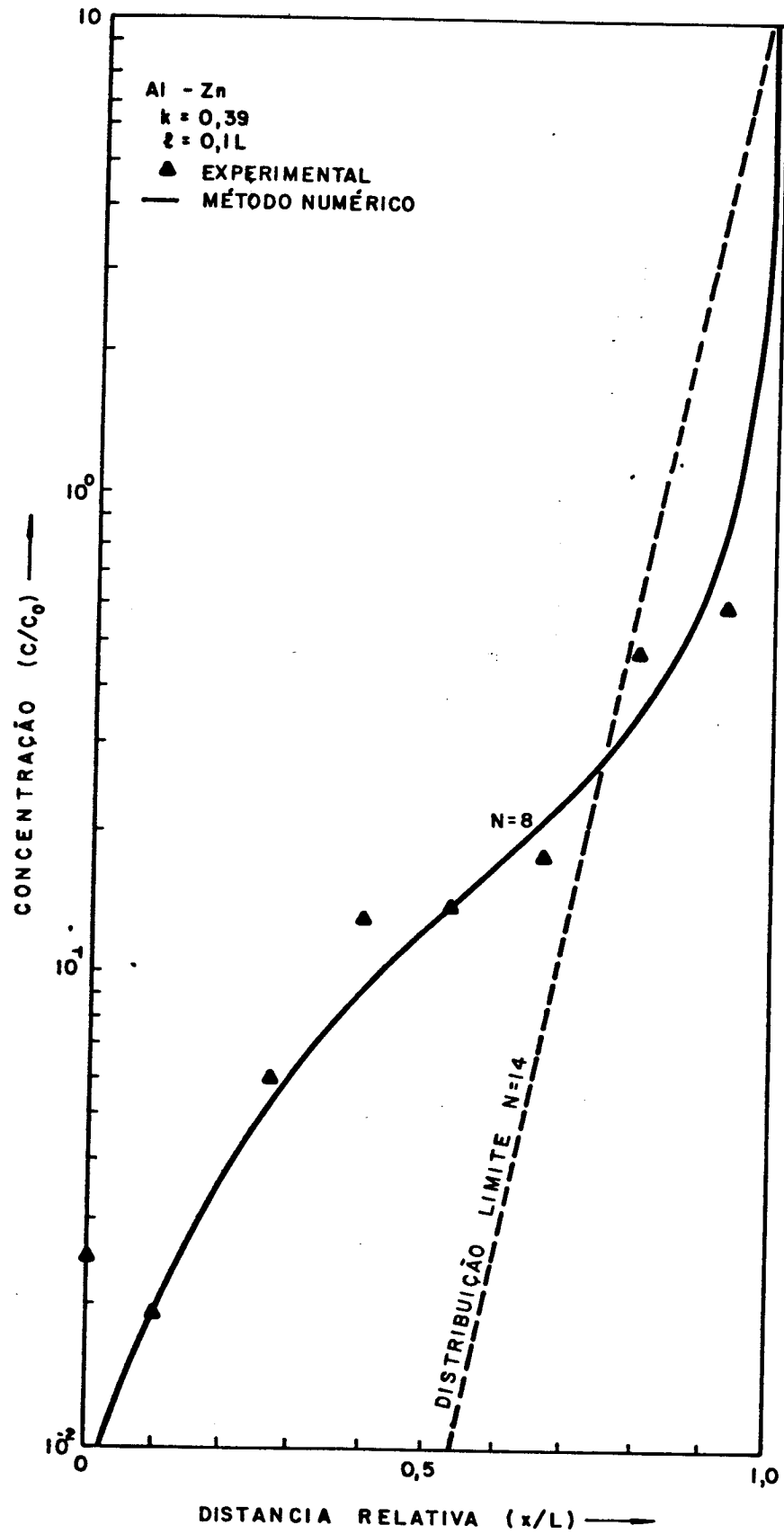


Figura 2.2.e - Concentração relativa de Zinco no Alumínio após a Fusão Zonal.

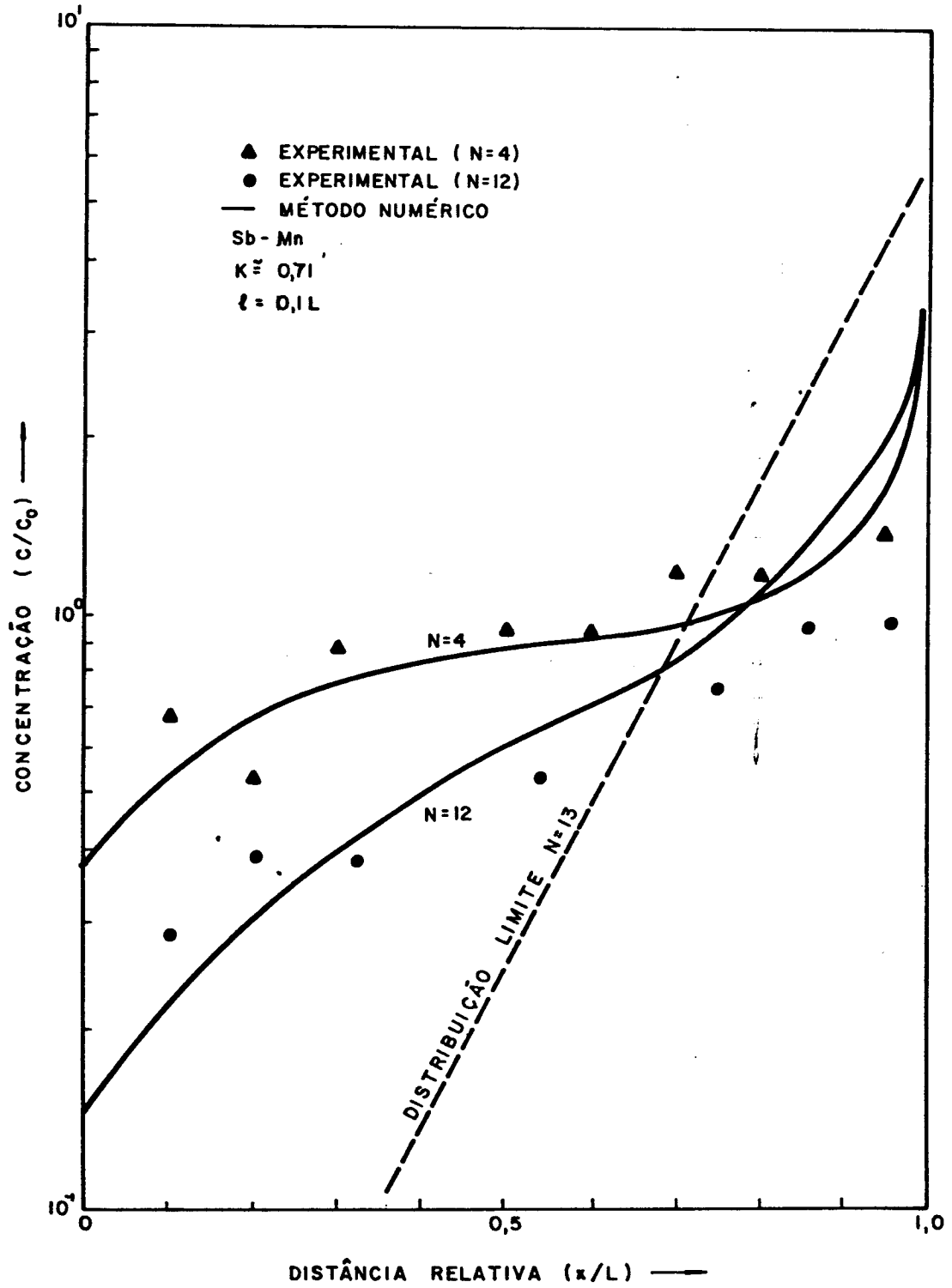


Figura 2.3.a - Concentração relativa de Manganês em Antimônio após a Fusão Zonal.

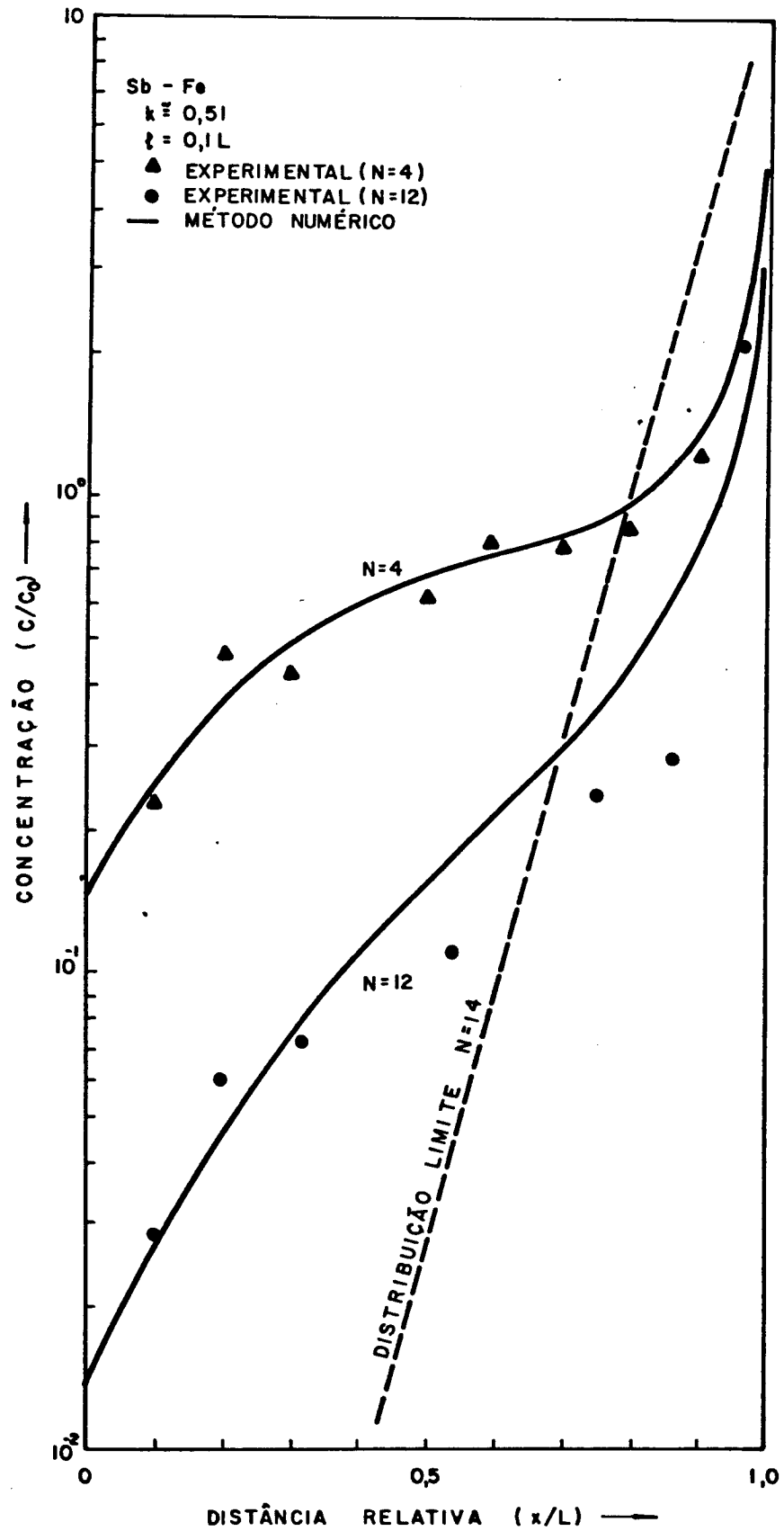


Figura 2.3.b - Concentração relativa de Ferro no Antimônio após a Fusão Zonal.

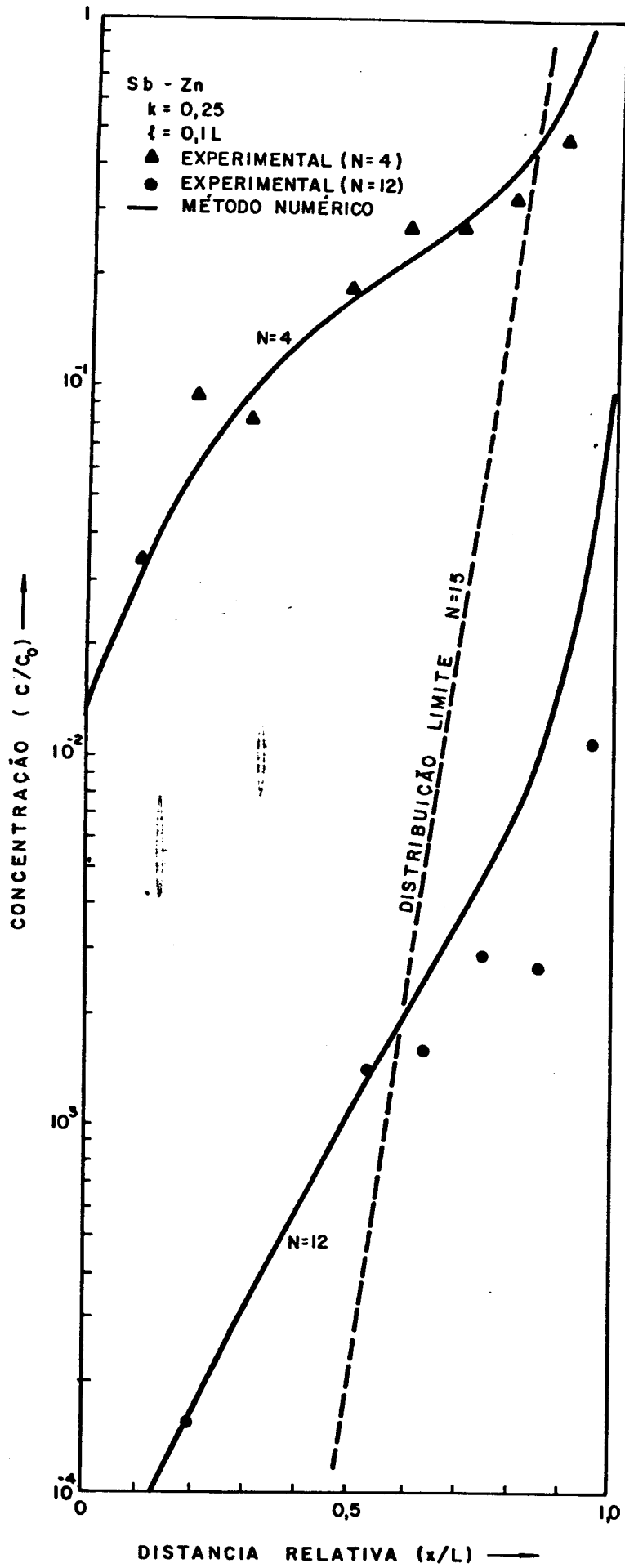


Figura 2.3.c - Concentração relativa de Zinco no Antimônio após a Fusão Zonal.

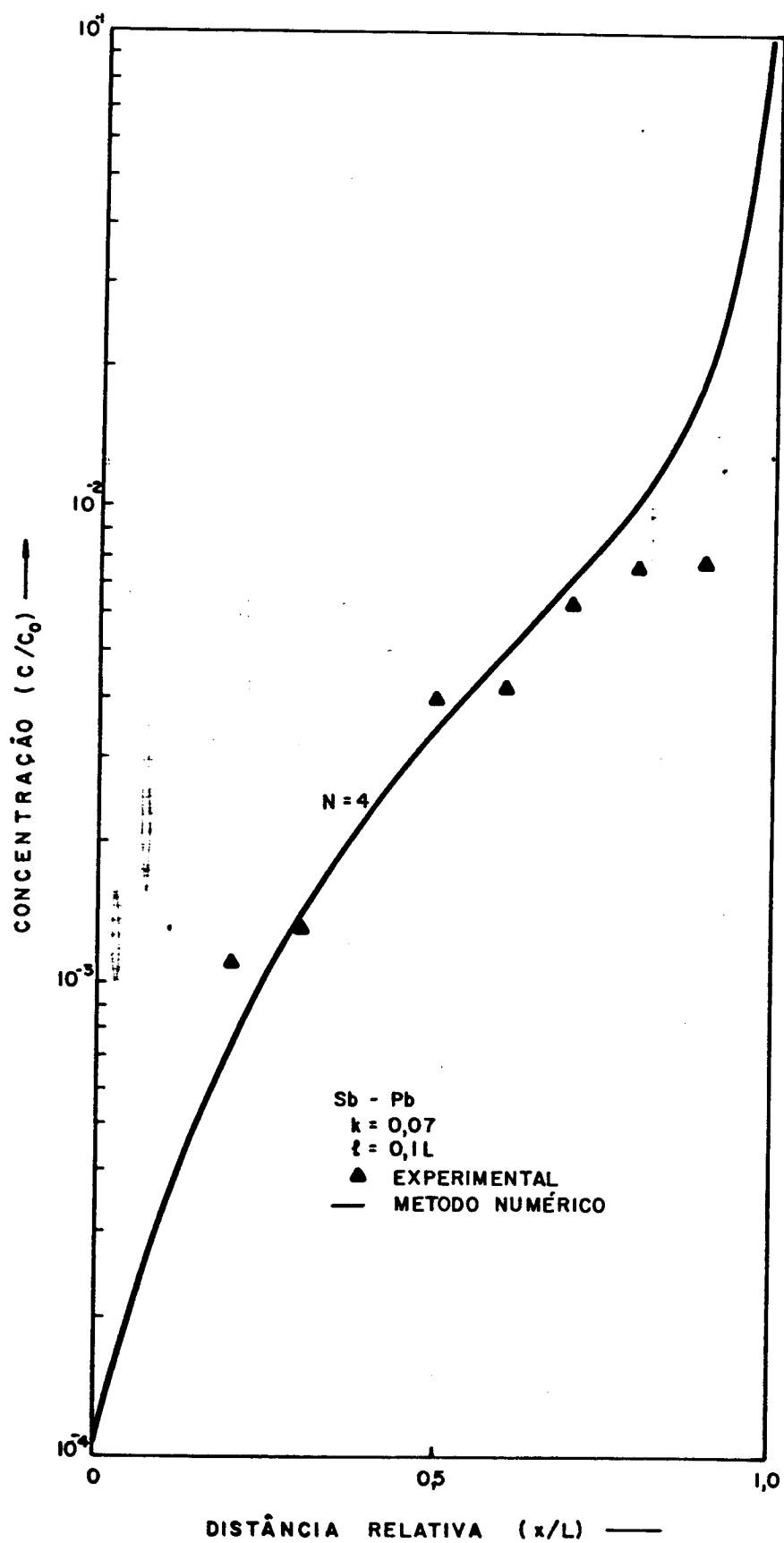


Figura 2.3.d - Concentração relativa de Chumbo no Antimônio após a Fusão Zonal.

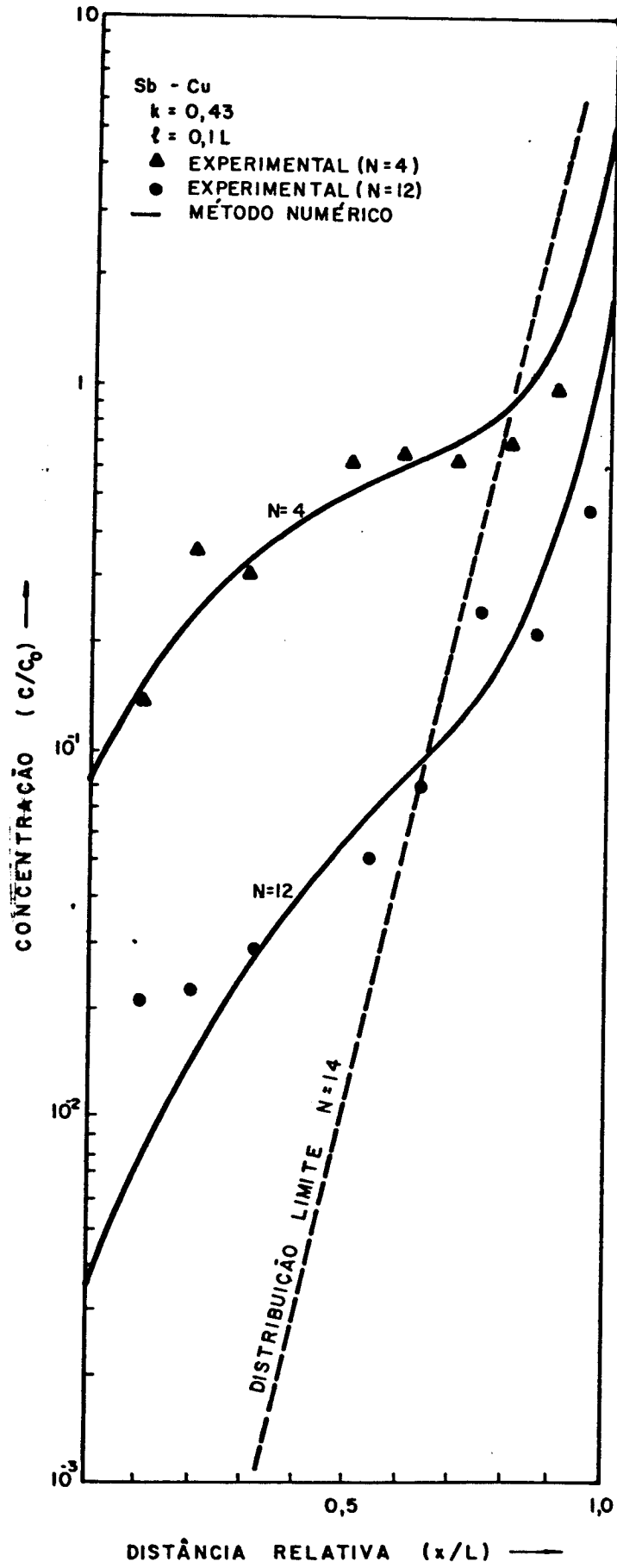


Figura 2.3.e - Concentração relativa de Cobre no Antimônio após a Fusão Zonal.

o prologamento do platô da mesma curva após a camada δ até a interface, conforme a figura 3.1. Portanto δ pode ser escrita como:

$$\delta \frac{dC_n}{dx} = \frac{C_n(0)}{k_o} - \frac{C_n(0)}{k_E} \quad (3.3)$$

Substituindo (3.3) em (3.2) temos:

$$\frac{f\delta}{D} C_n(0) \frac{(1 - k_o)}{k_o} = C_n(0) \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_E} \right) \quad (3.4)$$

ou

$$\delta = \frac{D}{f} \frac{k_o}{1 - k_o} \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_E} \right) \quad (3.5)$$

Se $k_e = k_o$ (transporte de soluto apenas por convecção) então $\delta = 0$ como era de se esperar. Se $k_E = 1$, δ atinge seu valor máximo, ou seja,

$$\delta_{\text{máx}} = \frac{D}{f} \quad (3.6)$$

Na camada de difusão o perfil de temperatura é mostrado na figura 3.2 onde T_i = temperatura na interface e T_δ é a temperatura em $x \gg \delta$. Essas grandezas podem ser expressas como (15)

$$T_\delta = T_F - m \frac{C_n(0)}{k_E} \quad (3.7)$$

$$T_i = T_F - m \frac{C_n(0)}{k_o} \quad (3.8)$$

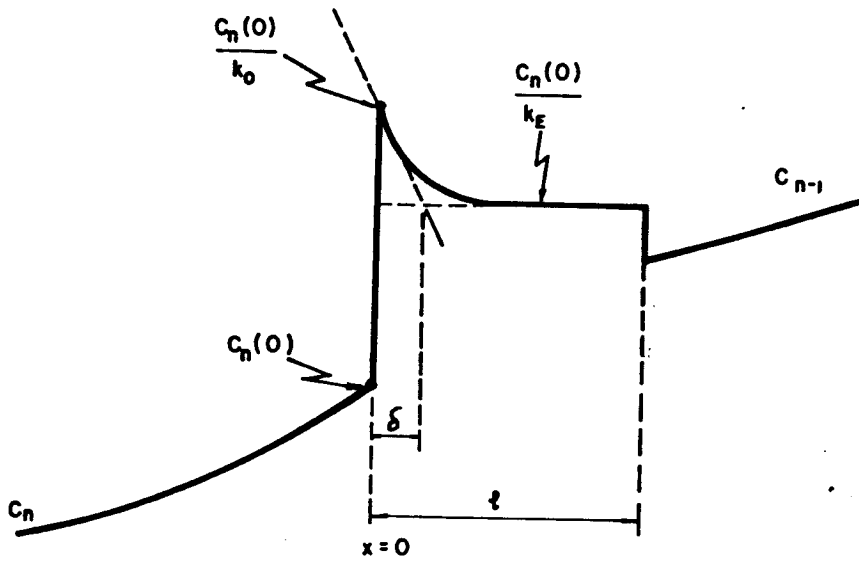


Figura 3.1 - Amostra sendo solidificada por fusão zonal com transporte de soluto por difusão (camada δ) e convecção no líquido.

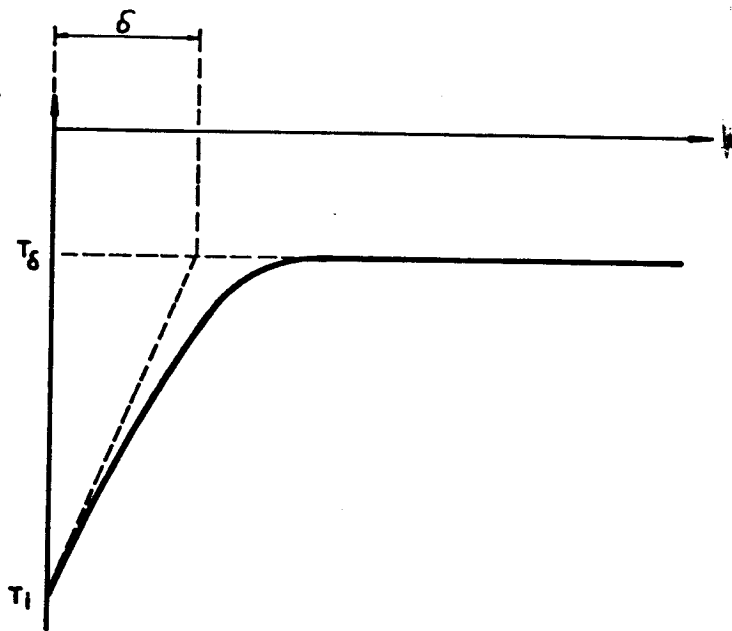


Figura 3.2 - Perfil de Temperatura no Líquido.

onde T_F é a temperatura de fusão do solvente puro. Substituindo (3.8) em (3.7) obtemos:

$$T_\delta = T_i + m C_n(0) \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_E} \right) \quad (3.9)$$

De acordo com o perfil de temperatura da figura 3.2, e usando a mesma definição de Wagner ⁽¹⁶⁾ para a camada δ podemos escrever

$$\delta \frac{dT}{dx} = T_\delta - T_i \quad (3.10)$$

Substituindo (3.9) em (3.10) obtemos:

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \frac{m C_n(0)}{\delta} \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_E} \right) \quad (3.11)$$

De (3.5) e (3.11)

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = m C_n \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_E} \right) \frac{f}{D} \left(\frac{1 - k_o}{k_o} \right) \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_E} \right)^{-1}$$

ou

$$G = \frac{mf}{D} \left(\frac{1 - k_o}{k_o} \right) C_n(0) \quad (3.12)$$

Tradicionalmente o processo de fusão zonal é realizada a uma velocidade constante, que a literatura recomenda ser de 1,2 mm/h até 1,5 cm/h ⁽¹⁷⁻²¹⁾. Entretanto a equação (3.12) mostra claramente a dependência do critério de estabilidade com a velocidade e o gradiente de temperatura durante o processamento. Nessas condições, para determinado gradiente imposto pelas caracte

terísticas de aquecimento do equipamento de fusão zonal, nota-se que manter a velocidade constante ao longo da barra conduz, em determinadas regiões, as condições superestimadas de estabilidade da interface. Assim sendo, a velocidade pode ser utilizada como instrumento de otimização do processo de fusão zonal, se a mesma for variada juntamente e condicionada pela composição química. Da mesma forma o gradiente térmico pode ser utilizado para esta finalidade, embora neste caso as características construtivas do equipamento tornem-se mais complicadas.

A figura 3.3 mostra a variação de G / f , para um sistema Al-Zn, ao longo de uma amostra e para várias passadas, enquanto na figura 3.4 temos a variação da velocidade para o mesmo sistema, com um suposto gradiente de temperatura de $50^{\circ}\text{C} / \text{cm}$. A variação de G / f com o tamanho da zona líquida pode ser observada na figura 3.5.

Da inspeção dessas figuras e considerando a concordância entre dados teóricos experimentais das figuras 2.1, 2.2 e 2.3 deste capítulo, exceto para os transientes final e inicial, é possível otimizar o processo de purificação por fusão zonal através da sua programação e automatização.

No esquema da figura 3.6 podemos observar uma idealização de um sistema deste tipo. Seus componentes básicos seriam, além do forno de fusão zonal, um microprocessador trabalhando em tempo real e um variador contínuo de velocidade. O pequeno computador trabalharia baseado nas equações (3.2.5) e (3.2.11) do capítulo II e na equação (3.12) deste capítulo enviando valores contínuos de velocidade ao motor do forno. Esse sistema de Controle Numérico Computadorizado (CNC) é do tipo utilizado em Máquinas - Ferramenta. O forno de fusão zonal por sua vez alimentaria o sistema CNC com a sua posição na amostra (x), o que pode ser feito utilizando os sistemas de medição de percurso já conhecidos, quais sejam: " Resolver ", " Inductosin ", " Accupin " ou mesmo régua ótica.

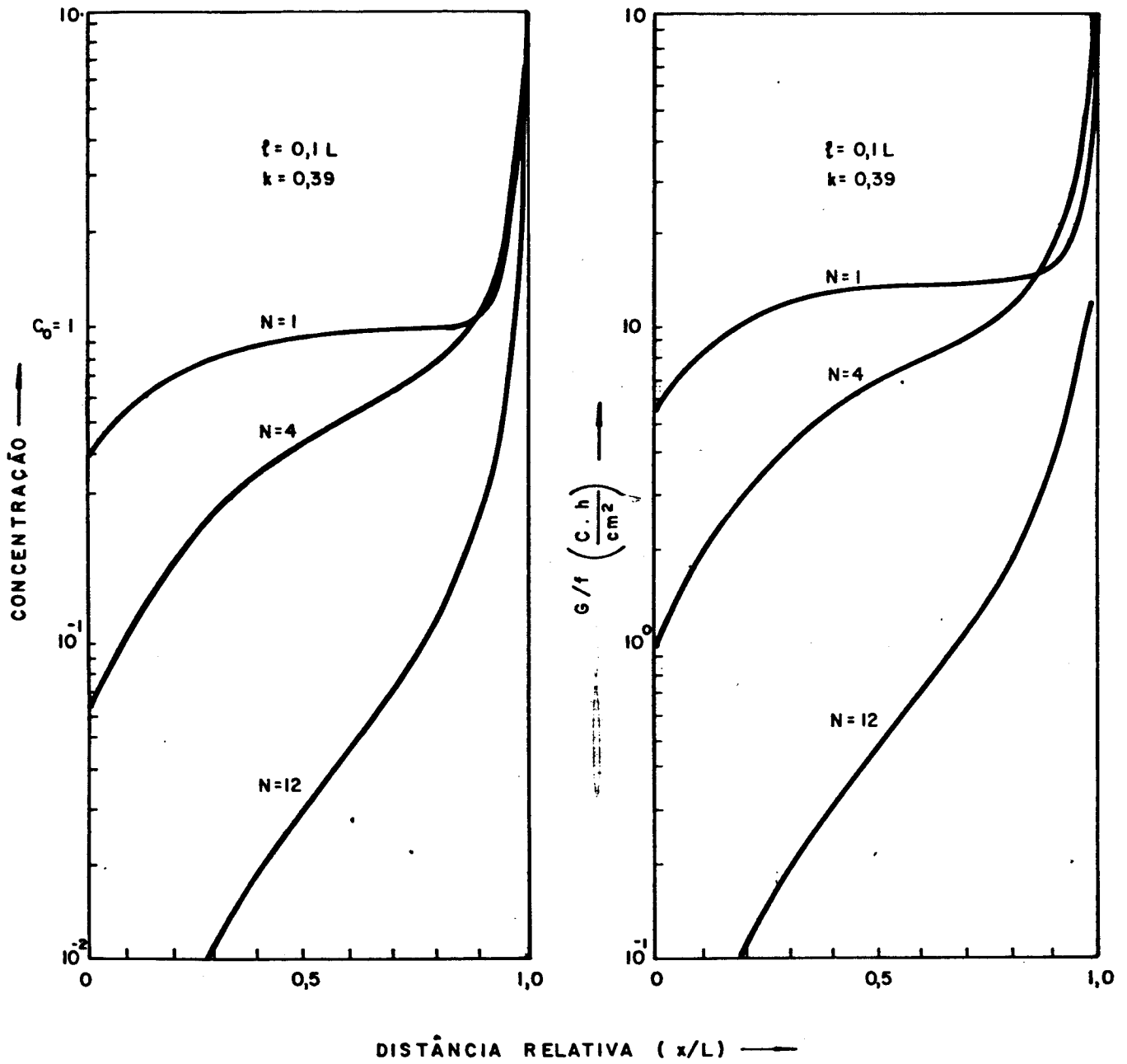


Figura 3.3 - Variação de G / f ao longo de uma amostra de Alumínio com Zinco como soluto.

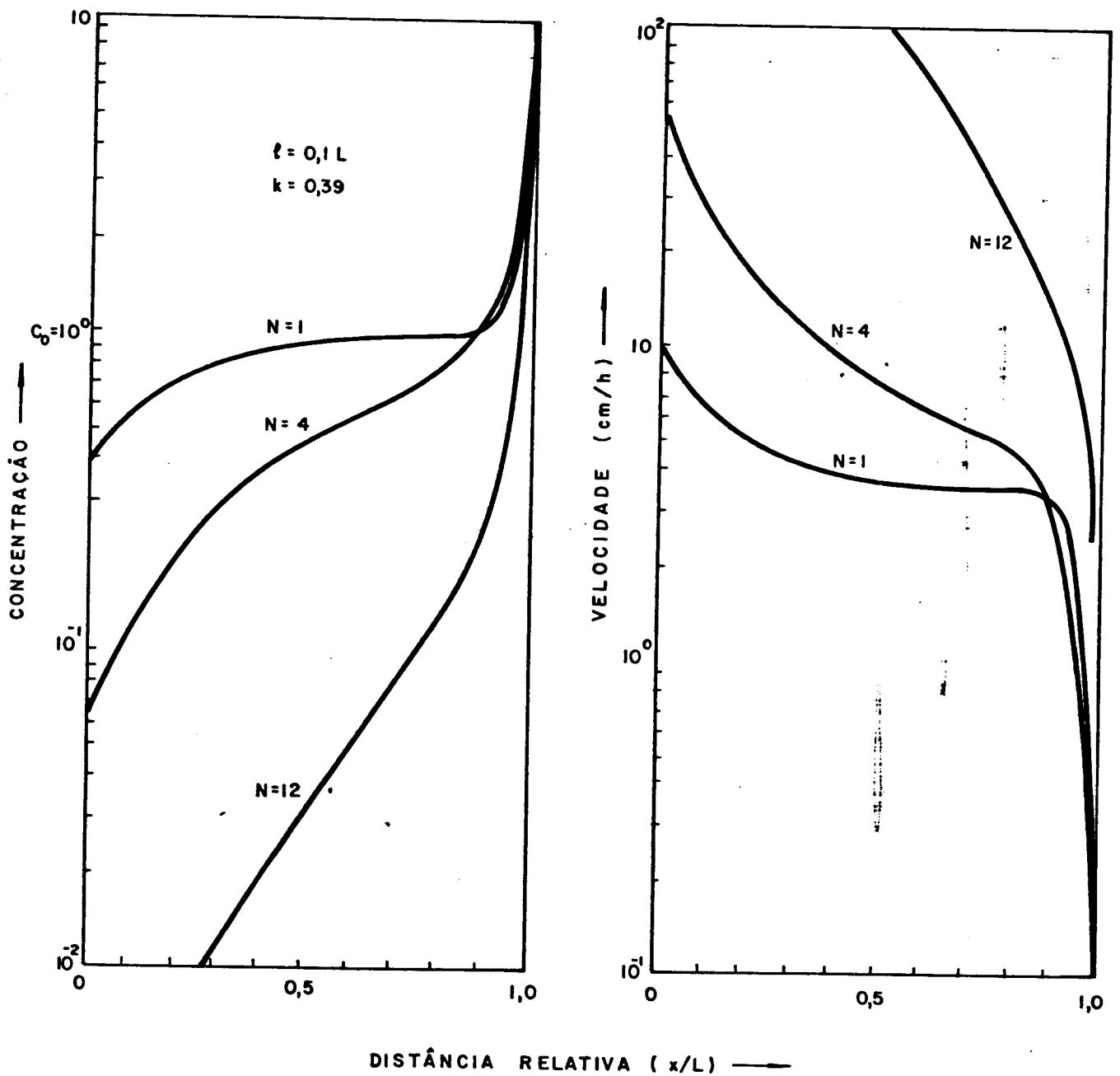


Figura 3.4 - Variação da Velocidade para o mesmo sistema da Figura 3.3, supondo um gradiente de temperatura de 50°C/cm . A porção superior às curvas é uma região de instabilidade e vice-versa.

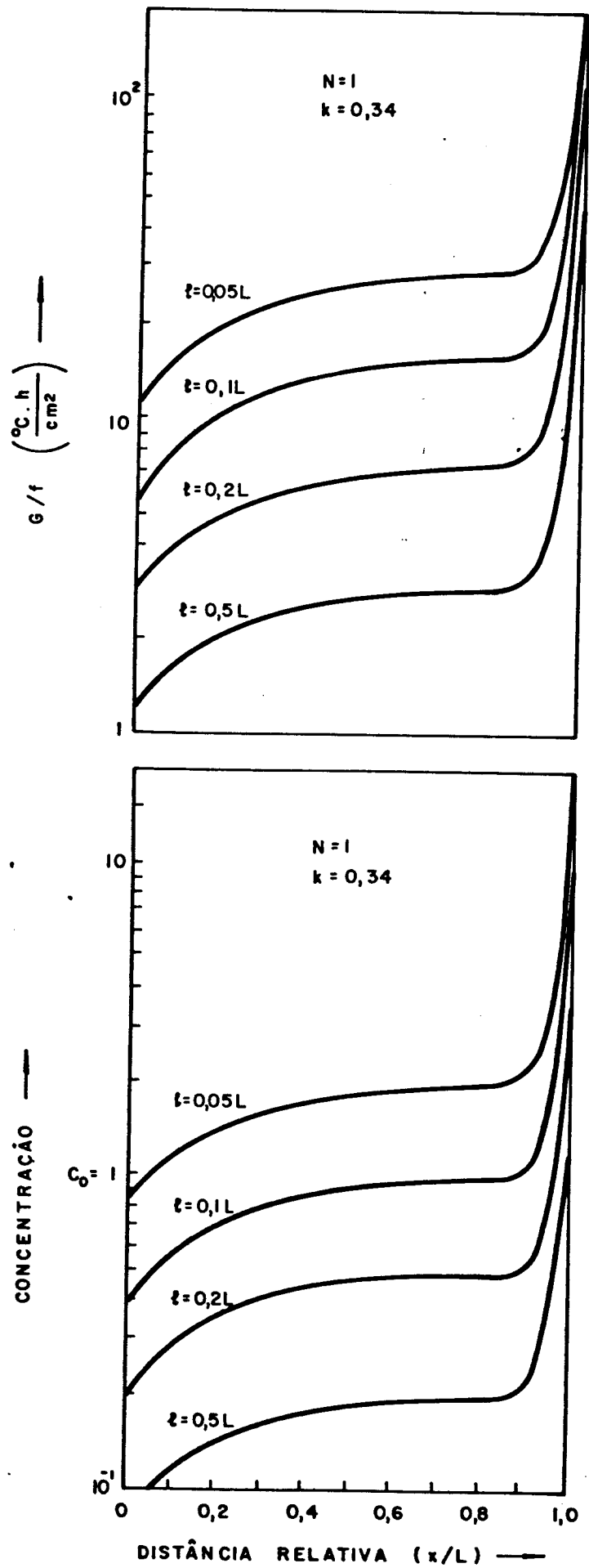


Figura 3.5 - Variação de G / f com o tamanho da zona fundida na 1.^a passada. A parte superior às curvas são regiões de estabilidade e vice-versa

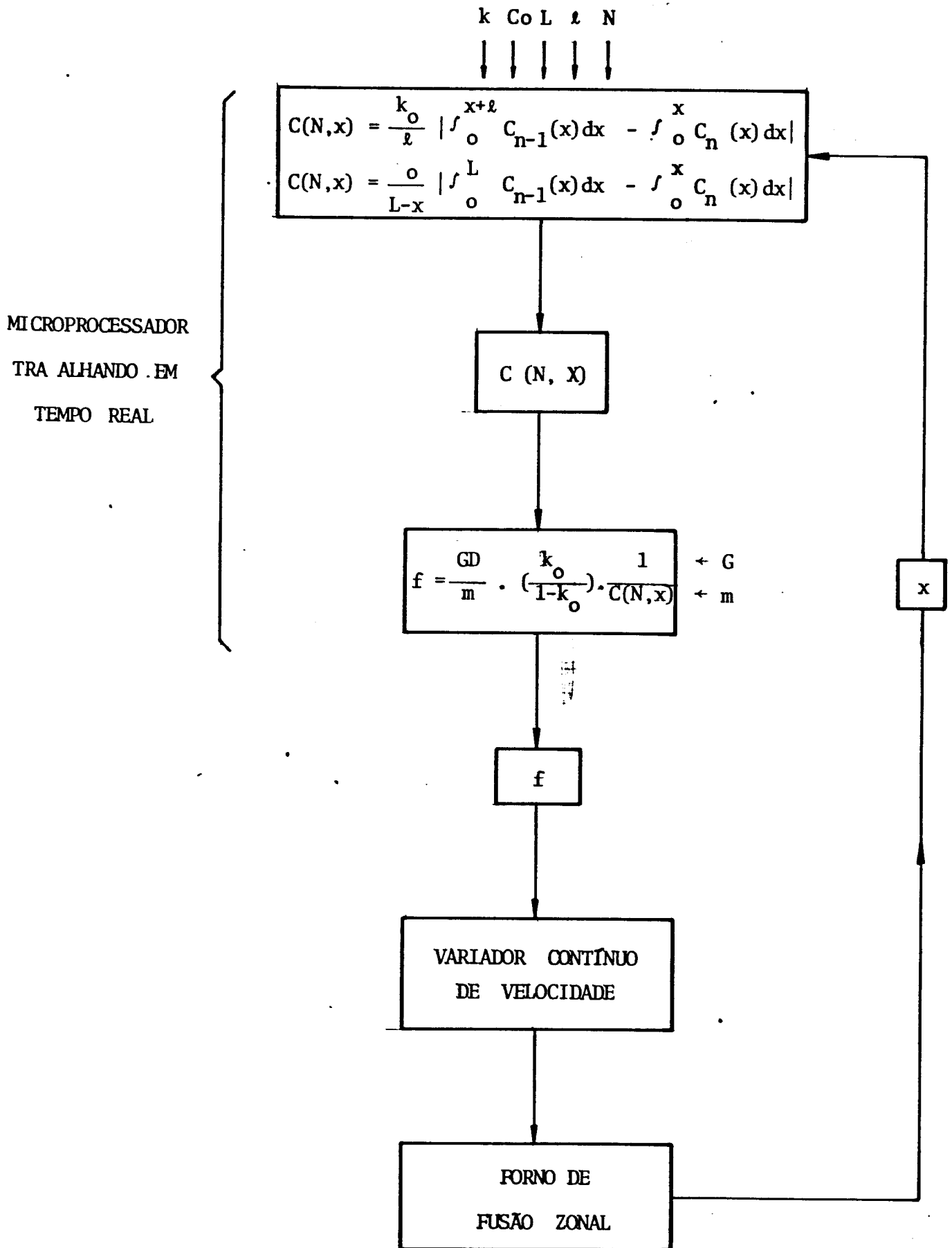


Figura 3.6 - Sistema de Fusão Zonal Controlado Numericamente por Computador.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos com o equipamento de fusão zonal horizontal desenvolvido permite que sejam extraídas as seguintes conclusões:

V.1 - Os equipamentos e dispositivos construídos mostraram ótimo desempenho e grande versatilidade uma vez que possibilitam o processamento de barras de vários diâmetros e comprimentos, com diferentes velocidades de avanço e a utilização de materiais com ponto de fusão de até 1100°C. O uso das luvas de refrigeração nas extremidades da zona fundida permitiu a fixação do tamanho da mesma em 3cm, representando 10% do comprimento das amostras utilizadas. Essa relação pode ser mudada desde que se varie a distância entre os refrigeradores ou o tamanho da amostra.

O sistema de controle de temperatura revelou-se eficiente acarretando numa variação de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ em torno da temperatura selecionada.

V.2 - Dentre os métodos instrumentais de análise, próprios para a identificação de microconstituintes, a espectrofotometria de absorção atômica revelou-se bastante efetiva e precisa na determinação dos perfis de distribuição de impurezas, muito embora as amostras tenham que passar por uma etapa anterior de solubilização que pode acarretar em eventuais contaminações.

V.3 - Considerando a relação utilizada neste trabalho, entre o tamanho da zona líquida e o comprimento da amostra ($\lambda = 0,1L$), foi possível observar que a distribuição limite (passada a partir

da qual não é mais observado o efeito de segregação), para a maioria dos solutos presentes no alumínio e antimônio, é atingida em $N = 14$. Se a pureza requerida para o material final for tal que exija um número maior de passadas, isto pode ser feito diminuindo-se o tamanho da zona, o que retarda a aproximação para a distribuição limite. Isto ficou evidente mediante a observação das figuras 3.3.1 e 3.3.2 do Capítulo II, construídas a partir do método numérico do apêndice B que é baseado nas equações (3.3.7) e (3.3.8) do mesmo Capítulo. Entretanto é possível, ainda, diminuir o tamanho da zona a cada passada ao invés de mantê-lo fixo. O equipamento desenvolvido permite isto mediante a aproximação gradativa das luvas refrigeradoras das extremidades da zona.

V.4 - O método numérico empregado nos cálculos teóricos (apêndice A) da distribuição de impurezas ao longo das barras apresentou uma boa concordância com os resultados experimentais obtidos, com excessão das extremidades das amostras, o que o qualifica como ferramenta útil na programação do processo de fusão zonal.

V.5 - O processo de fusão zonal pode ser otimizado no que se refere à velocidade de avanço da interface, desde que não comprometa sua forma plana, ou seja, não ocorra o super resfriamento constitucional. As condições limite para este fenômeno estão determinadas através da equação (3.12) do Capítulo IV. Considerando esta equação e o método numérico do apêndice A, que calcula o perfil de distribuição do soluto, é possível automatizar e controlar totalmente o processo de fusão zonal. Isto pode ser feito acoplando-se ao forno um computador trabalhando em tempo real com aquele método numérico e a equação (3.12) do Capítulo IV, onde um variador contínuo de velocidade do forno seria comandado pelo processador, segundo esquema apresentado na figura 3.6 do Capítulo IV.

BIBLIOGRAFIA

- | 1 | BRIDGMAN, P.W.: Proc. Amer. Acad. Arts an Sciences, 60, 305, 1925.
- | 2 | PFANN, W.G.: Journal of Metals, 4, 747, 1952.
- | 3 | PFANN, W.G.: "Zone Melting", J. Wiley and Sons Inc., 1965, 2nd ed.
- | 4 | BURTON, J.A. et alli: J. of Chem, Phys., 21, 1987, 1953.
- | 5 | TILLER, W.A. et alli: Acta Metallurgica, 1, 428, 1953.
- | 6 | CLYNE, T.W.; BARBOSA, L.C.: Anais do IV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, p. 977, 1977.
- | 7 | LORD, N.W.: Journal of Metals, 5, 1531, 1953.
- | 8 | REISS, H.: Journal of Metals, 6, 1053, 1954.
- | 9 | BURRIS, L.; STOCKMAN, C.H. and DILLON, I.: Journal of Metals, 7, 1017, 1955.
- | 10 | MILLIKEN, K.S.: Journal of Metals, 7, 838, 1955.
- | 11 | BRAUN, I.; MARSHALL, S.: Britsh Journal of Applied Physics, 8, 158, 1957.
- | 12 | BIRMAN, J.L.: Journal of Applied Physics, 2, 1195, 1955.
- | 13 | BERTAZZOLI, R.; GARCIA, A.: Anais do XXXVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, vol. 1, p. 709, 1982.
- | 14 | ZIEF, M.; WILCOX, W.: "Fracional Solidification", M. Dekker Inc, NY, 1967.
- | 15 | PRATES, M.; DAVIES, G.J.: "Solidificação e Fundição de Metais e suas ligas, LTC/EDUSP, 1978.
- | 16 | WAGNER, C.: Journal of Metals, p. 154, 1954.

- |17| SCHMIDT, P.H.: Journal of Electrochem. Soc., 112, 31, 19 5.
- |18| BRATSBERG, H.G.; FOSS, D.; HERBJORSEN, O.H.: Rev. of Scientific Instruments, 34, 777, 19 3.
- |19| WERNICK, J.H.; DORSI, D.; BYRNES, J.J.: Journal of Electrochem Soc., 10, 247, 1959.
- |20| ROHNER, G.F.: in "Compound Semiconductors", vol. 1, Reinhold P. Corp., NY, 1962.
- |21| HABERECHE, R.R.: in "Compound Semiconductors", vol.1, Reinhold P. Corp., NY, 1962.
- |22| EWING, G.W.: "Métodos Instrumentais de Análise Química", vol. 1, Ed. E. Blucher Ltda, 1972.
- |23| VOGEL, A.: "Análise Inorgânica Quantitativa", Ed. Guanabara Dois, 1981.
- |24| HANSEM, M.: "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, 1958.
- |25| SEKERKA, R.F.; in "Crystal Growth: an introduction", ed. by P. Hartman, North-Holland Publ. Co., 1973.
- |26| FLEMINGS, M.C.; "Solidification Processing", McGraw-Hill, 1974.

APÊNCIDE AMÉTODO NÚMÉRICO DE PURIFICAÇÃO DE METAIS ATRAVÉS DE FUSÃO ZONAL

```

C      FATOR- FATOR DE MULTIPLICACAO NECESSARIO AOS CALCULOS
C      DX- TAMANHO DAS SUBDIVISOES DA BARRA MULT. POR FATOR
C      Z- TAMANHO DA ZONA FUNDIDA MULT. POR FATOR
C      L- TAMANHO DA BARRA TODA MULT. POR FATOR
C      X- PONTO DA BARRA ONDE SE ESTA CALCULANDO AS CONC. MULT. POR FATOR
C      N- NUMERO DE PASSADAS
C      NMAX- NUMERO MAXIMO DE PASSADAS
C      K- COEFICIENTE DE DISTRIBUICAO
C      COENIC- CONCENTRACAO INICIAL EM CADA PONTO DA BARRA

C      INICIO DO PROGRAMA
C      -----

      DIMENSION C(0/20,0/100)
      INTEGER DX,Z,X,L,N,NMAX,Z1,Z2,Z3
      REAL K,K1,K2,K3
      FATOR=100.
      READ(20,1)DX,L,NMAX,COENIC
1      FORMAT(4G)
      READ(20,2)Z1,Z2,Z3,K1,K2,K3
2      FORMAT(6G)
      DO 140 Z=Z1,Z2,Z3
      WRITE(21,10)Z
10     FORMAT(//,2X,'PORCENTAGEM DA ZONA EM REL. A BARRA =',
           1I2,'%')
      DO 130 K=K1,K2,K3
      WRITE(21,20)K
20     FORMAT(//,2X,'COEFICIENTE DE DISTRIBUICAO ='F5.2)

C-----CALCULO DAS CONCENTRACOES INICIAS EM TODA A BARRA

      DO 30 X=0,L
      C(0,X)=1
30     CONTINUE
      DO 80 N=1,NMAX

C-----CALCULO DA CONCENTRACAO NO PONTO ZERO

      SOMA=0
      DO 50 X=0,Z
      SOMA=SOMA+C(N-1,X)
50     CONTINUE
      C(N,0)=SOMA*K*(FLOAT(DX)/FLOAT(Z+DX))

C-----CALCULO DAS CONC. EM TODA A BARRA EXCETO NA ULTIMA ZONA

      DO 60 X=1,L-Z-DX
      C(N,X)=C(N,X-DX)+K/(FLOAT(Z)/FATOR)*FLOAT(DX)/FATOR*
      * (C(N-1,X-DX+Z)-C(N,X-DX))
60     CONTINUE

C-----CALCULO DAS CONC. NA ULTIMA ZONA EXCETO NO PONTO L

      DO 70 X=L-Z,L-DX

```

```

70      C(N,X)=C(N,X-DX)*(1.0+(1.-K)/(1.-FLOAT(X)/FATOR)*FLOAT(DX)/FATOR)
      CONTINUE

```

```

C-----CALCULO DA CONCENTRACAO NO PONTO L

```

```

      SOMA=0
      DO 75 X=0,L-DX
      SOMA=SOMA+1.-C(N,X)
75     CONTINUE
      C(N,L)=1.+SOMA
80     CONTINUE

```

```

C-----IMPRESSAO DAS TABELAS OBTIDAS

```

```

      KONT=0
      NPAS=4
      N=1
90     WRITE(21,100)N
100    FORMAT(//,8X,12,1X,'PASSADA(S)',//,2X,'DISTANCIA',
      18X,'CONCENTRACAO',//)
      DO 120 X=0,L-1,Z
      XAUX=FLOAT(X)/FATOR
      WRITE(21,110)XAUX,C(N,X)
110    FORMAT(4X,F4.2,5X,E20.10)
120    CONTINUE
      DO 126 X=L-Z+1,L
      XAUX=FLOAT(X)/FATOR
      WRITE(21,125)XAUX,C(N,X)
125    FORMAT(4X,F4.2,5X,E20.10)
126    CONTINUE
      KONT=KONT+1
      N=NPAS*KONT
      IF(N.LE.12)GO TO 90
      IF(N.EQ.20)GO TO 130
      N=20
      GO TO 90
130    CONTINUE
140    CONTINUE
      STOP
      END

```

APÊNDICE B

```

C      *****
C      METODO NUMERICO QUE CALCULA A CURVA LIMITE
C      DAS CONCENTRACOES DE UM ELEMENTO QUE ESTA
C      SENDO PURIFICADO PELO METODO DA FUSAO ZONAL.
C      *****

C      DX- TAMANHO DAS SUBDIVISOES DA BARRA
C      Z- TAMANHO DA ZONA FUNDIDA
C      L- TAMANHO DA BARRA TODA
C      X- PONTO DA BARRA ONDE SE CALCULA A CONCENTRACAO
C      K- COEFICIENTE DE DISTRIBUICAO
C      INICIO DO PROGRAMA
C      -----

          DOUBLE PRECISION A,C(0/100),B,C0,AUX1,AUX2
          REAL K,K1,K2,K3,N
          INTEGER X,Z,Z1,Z2,Z3,DX
10         READ(22,10)C0,L,Z1,Z2,Z3,K1,K2,K3,B1,B2,B3,RESTO
          FORMAT(12G)
          DX=1.
          FATOR=100.
          DO 150 Z=Z1,Z2,Z3
          WRITE(23,15)Z
15         FORMAT(/2X'PORCENT. DA ZONA EM REL. A BARRA = ',I2'%')
          DO 140 K=K1,K2,K3
          WRITE(23,20)K
20         FORMAT(/2X'COEF. DE DISTRIBUICAO ='F5.2//2X'DISTANCIA'
          * 7X,'CONCENTRACAO'//)

C-----CALCULOS DE PROCURA DOS VALORES A E B, NECESSARIOS
C-----A OBTENCAO DAS CONCENTRACOES EM TODA A BARRA.

          BAUX=0
          B=B1
40         PART1=EXP(B*FLOAT(Z)/FATOR)-1.
          PART2=B*FLOAT(Z)/FATOR/K
          IF(ABS(PART1-PART2).LT.RESTO.OR.B.GT.B2)GO TO 50
          B=B+B3
          GO TO 40
50         IF(B.GT.B2.AND.BAUX.EQ.0)GO TO 100
          IF(B.GT.0)GO TO 64
          BAUX=B
          B=1
          GO TO 40
64         IF(BAUX.NE.0.AND.B.GT.B2)B=BAUX
          TYPE 60,B
60         FORMAT(1X,G)
          AUX1=DEXP(B*FLOAT(L)/FATOR)-1.
          AUX2=C0*B*FLOAT(L)/FATOR
          A=AUX2/AUX1

C-----CALCULO DAS CONCENTRACOES EM TODA A BARRA.

          DO 70 X=0,L-DX
          C(X)=A*DEXP(B*FLOAT(X)/FATOR)
70         CONTINUE

C-----IMPRESSOES DA TABELA OBTIDA.

```

```
DO 91 X=0,L-Z,Z
XAUX=FLOAT(X)/FATOR
WRITE(23,90)XAUX,C(X)
90 FORMAT(4X,F4.2,5X,E20.10)
91 CONTINUE
DO 93 X=L-Z+DX,L-DX
XAUX=FLOAT(X)/FATOR
WRITE(23,90)XAUX,C(X)
93 CONTINUE

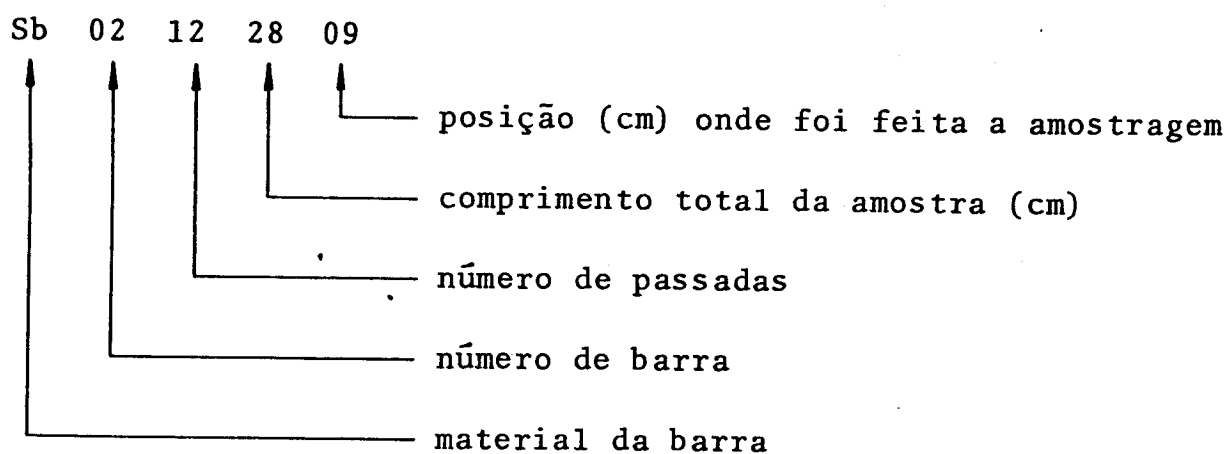
C-----CALCULO PARA OBTENCAO DO NUMERO DE PASSADAS
C-----NECESSARIAS PARA SE CHEGAR A CURVA LIMITE.

N=ALOG(C(0))/ALOG(K)
WRITE(23,95)N
95 FORMAT(//2X'NUMERO DE PASSADAS ='F5.2,/)

GO TO 140
100 WRITE(23,110)
110 FORMAT(//2X'B ESTA FORA DO INTERVALO DELIMITADO')
140 CONTINUE
150 CONTINUE
STOP
END
```

APÊNDICE C

Nas tabelas 1, 2 e 3 estão relacionados os resultados obtidos para o Chumbo, Alumínio e Antimônio, respectivamente. São apresentados as concentrações de determinado soluto em pontos percentuais e também sua concentração relativa (C / C_0) onde C_0 é a concentração do soluto no material de partida. PbO, Al₂O₃ e Sb₂O₃ é o código do material inicial enquanto as amostras podem ser identificadas da seguinte maneira:



	Si (%)	Si(C/C ₀)	Sn (%)	Sn(C/C ₀)	Sb (%)	Sb(C/C ₀)	Ag (%)	Ag(C/C ₀)	x/L
Pb 0	0,12	1	0,24	1	0,018	1	0,021	1,0	
Pb 01 01 3000	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-1}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,0
Pb 01 01 3009	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,3
Pb 01 01 3015					$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,0			0,5
Pb 01 01 3018	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-1}$			$1,43 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,6
Pb 01 01 3021							$2,1 \cdot 10^{-3}$	10^{-1}	0,7
Pb 01 01 3027	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,0	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,9
Pb 01 01 3030	0,42	3,5	$2,76 \cdot 10^{-1}$	1,15	$1,98 \cdot 10^{-2}$	1,1	$4,2 \cdot 10^{-2}$	2,0	1
Pb 02 04 3000					$5,04 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$			0,0
Pb 02 04 3009					$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-1}$			0,3
Pb 02 04 3018					$1,37 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-1}$			0,6
Pb 02 04 3027					$1,68 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-1}$			0,9
Pb 02 04 3030					$3,6 \cdot 10^{-2}$	2,0			1,0

Tabela 1 - Resultados Relativos à Purificação de Chumbo.

x/L	Fe (%)	Fe(C/C ₀)	Cu (%)	Cu(C/C ₀)	Zn (%)	Zn(C/C ₀)	P (%)	P (C/C ₀)	Ni (%)	Ni(C/C ₀)
Al 0	0,268	1	0,35	1	0,13	1	0,15	1	0,21	1
Al 01 08 3000	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	ND	-	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	ND	-	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
Al 01 08 3003	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Al 01 08 3008	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Al 01 08 3012	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$
Al 01 08 3016	0,35	1,3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$
Al 01 08 3020	0,38	1,4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$
Al 01 08 3024	0,54	2,0	$2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-1}$
Al 01 08 3028	0,40	1,5	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,25	1,2

Tabela 2 - Resultados Relativos à Purificação de Alumínio.

	Cu (%)	Cu(C/C ₀)	Fe (%)	Fe(C/C ₀)	Mn (%)	Mn(C/C ₀)	Zn (%)	Zn(C/C ₀)	Pb (%)	Pb(C/C ₀)	x/L
Sb 0	0,14	1	0,3	1	0,085	1	0,28	1	0,25	1	
Sb 01 04 3003	1,96 . 10 ⁻²	1,4 . 10 ⁻¹	6,9 . 10 ⁻²	0,23	5,7 . 10 ⁻²	6,7 . 10 ⁻¹	9,5 . 10 ⁻³	3,4 . 10 ⁻²	ND	-	0,1
Sb 01 04 3006	4,9 . 10 ⁻²	3,5 . 10 ⁻¹	1,38 . 10 ⁻¹	0,46	4,6 . 10 ⁻²	5,4 . 10 ⁻¹	2,7 . 10 ⁻²	9,6 . 10 ⁻²	2,8 . 10 ⁻⁴	1,1 . 10 ⁻³	0,2
Sb 01 04 3009	4,34 . 10 ⁻²	3,1 . 10 ⁻¹	1,29 . 10 ⁻¹	0,43	7,7 . 10 ⁻²	9 . 10 ⁻¹	2,4 . 10 ⁻²	8,4 . 10 ⁻²	3,3 . 10 ⁻⁴	1,3 . 10 ⁻²	0,3
Sb 01 04 3015	8,68 . 10 ⁻²	6,2 . 10 ⁻¹	1,86 . 10 ⁻¹	0,62	7,99 . 10 ⁻²	9,4 . 10 ⁻¹	5,0 . 10 ⁻²	1,8 . 10 ⁻¹	9,8 . 10 ⁻⁴	3,9 . 10 ⁻³	0,5
Sb 01 04 3018	8,96 . 10 ⁻²	6,4 . 10 ⁻¹	2,34 . 10 ⁻¹	0,78	7,99 . 10 ⁻²	9,4 . 10 ⁻¹	7,8 . 10 ⁻²	2,8 . 10 ⁻¹	1,1 . 10 ⁻³	4,2 . 10 ⁻³	0,6
Sb 01 04 3021	8,68 . 10 ⁻²	6,2 . 10 ⁻¹	0,234	0,78	1,02 . 10 ⁻¹	1,2	7,8 . 10 ⁻²	2,8 . 10 ⁻¹	1,6 . 10 ⁻³	6,2 . 10 ⁻³	0,7
Sb 01 04 3024	9,8 . 10 ⁻²	7 . 10 ⁻¹	0,258	0,86	1,02 . 10 ⁻¹	1,2	9,2 . 10 ⁻²	3,3 . 10 ⁻¹	1,8 . 10 ⁻³	7,3 . 10 ⁻³	0,8
Sb 01 04 3027	1,37 . 10 ⁻¹	9,8 . 10 ⁻¹	0,375	1,25	1,19 . 10 ⁻¹	1,4	1,3 . 10 ⁻¹	4,8 . 10 ⁻¹	1,9 . 10 ⁻³	7,4 . 10 ⁻³	0,9

ND → não detectado

FE → superior ao fundo de escala do aparelho

Sb 02 12 2803	2,94 . 10 ⁻³	2,1 . 10 ⁻²	8,4 . 10 ⁻³	2,8 . 10 ⁻²	2,47 . 10 ⁻²	2,9 . 10 ⁻¹	ND	-	ND	ND	0,1
Sb 02 12 2806	3,22 . 10 ⁻³	2,3 . 10 ⁻²	1,8 . 10 ⁻²	6 . 10 ⁻²	3,32 . 10 ⁻²	3,9 . 10 ⁻¹	ND	-	ND	ND	0,2
Sb 02 12 2809	3,92 . 10 ⁻³	2,8 . 10 ⁻²	2,16 . 10 ⁻²	7,2 . 10 ⁻²	3,32 . 10 ⁻²	3,9 . 10 ⁻¹	ND	-	ND	ND	0,32
Sb 02 12 2815	7,0 . 10 ⁻³	5 . 10 ⁻²	3,3 . 10 ⁻²	0,11	4,59 . 10 ⁻²	5,4 . 10 ⁻¹	3,9 . 10 ⁻⁴	1,4 . 10 ⁻³	ND	ND	0,54
Sb 02 12 2818	1,12 . 10 ⁻²	8 . 10 ⁻²	4,5 . 10 ⁻²	0,15	5,27 . 10 ⁻²	6,2 . 10 ⁻¹	4,5 . 10 ⁻⁴	1,6 . 10 ⁻³	ND	ND	0,64
Sb 02 12 2821	3,36 . 10 ⁻²	2,4 . 10 ⁻¹	7,2 . 10 ⁻²	0,24	6,46 . 10 ⁻²	7,6 . 10 ⁻¹	8,1 . 10 ⁻⁴	2,9 . 10 ⁻³	1,35 . 10 ⁻⁴	5,4 . 10 ⁻⁴	0,75
Sb 02 12 2824	2,94 . 10 ⁻²	2,1 . 10 ⁻¹	8,7 . 10 ⁻²	0,29	8,16 . 10 ⁻²	9,6 . 10 ⁻¹	7,6 . 10 ⁻⁴	2,7 . 10 ⁻³	FE	FE	0,86
Sb 02 12 2827	6,3 . 10 ⁻²	4,5 . 10 ⁻¹	6,3 . 10 ⁻¹	2,1	8,33 . 10 ⁻²	9,8 . 10 ⁻¹	3,1 . 10 ⁻³	1,1 . 10 ⁻²	FE	FE	0,96

Tabela 3 - Resultados Relativos à Purificação de Antimônio.