

PURIFICAÇÃO DE ALUMÍNIO POR FUSÃO ZONAL HORIZONTAL.

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia,
Metalurgia e Materiais - PPGEEMM, como parte dos requisitos para a
obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METALURGIA DE TRANSFORMAÇÃO

POR

BERENICE ANINA DEDAVID

1 9 8 6

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA
METALURGIA E MATERIAIS - PPGEEMM

PURIFICAÇÃO DE ALUMÍNIO POR
FUSÃO ZONAL HORIZONTAL

por

BERENICE ANINA DEDAVID

Bacharel em Física

Trabalho realizado no Laboratório de Metais Puros do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação da Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM.

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Metalurgia da Transformação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Arno Müller
Departamento de Metalurgia, UFRGS.

Banca Examinadora: Dr. Ialo Bonilla (Inst. Física-UFRGS)

Dra. Iduvirges Lourdes Müller (PPGEEMM)

Dr. Arno Müller (PPGEEMM)
Orientador.

Dr. Ivan Guerra Machado,
Coordenador do PPGEEMM.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Arno Müller pela sua orientação e apoio prestado na realização deste trabalho.
- Aos colegas Carlos R. F. Ferreira e Mauro Schaan pela colaboração na execução deste trabalho.
- Aos professores Telmo A. Coutinho, Dr. Francisco J. Kiss e Dra. Iduvirges Lourdes Müller pelos seus ensinamentos e sugestões.
- Ao Prof. Tuiscon Dick coord. técnico e a Eng. Química Maria Teresa R. de Amazarray do Centro de Ecologia do Inst. de Biociências pela colaboração nas análises de Absorção Atômica.
- A Sra. Maria de Lourdes Peglow pelo trabalho de datilografia.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM e ao Departamento de Metalurgia-DEMET.
- A Financiadora de Estudos e Projetos-FINEP pelo apoio financeiro.
- E a todos aqueles que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Durante este trabalho foi construído um sistema experimental de fusão zonal horizontal com a finalidade de purificar metais com ponto de fusão entre 400° e 1200°C . A fonte de aquecimento escolhida foi o aquecimento indutivo, e o metal o alumínio.

Uma barra de alumínio foi colocada dentro de um cadinho de grafite alojado dentro de um tubo de quartzo. Para deslocar a zona de fusão o cadinho foi puxado por meio de fios, polias e pesos acoplados a um motor-reductor. As experiências de purificação foram feitas com atmosfera de argônio.

Foram produzidas oito barras usando diferentes números de passadas da zona de fusão e velocidade de deslocamento.

Os resultados obtidos pelos métodos de análise empregados mostraram-se satisfatoriamente concordantes com a teoria e com os resultados registrados na literatura.

ABSTRACT

In this work was developed a zone melting experimental set-up to purify metals with melting point between 400°C and 1200°C .

Induction heating was used to create the molten zone in an aluminum bar, which was contained in a graphite crucible inside a quartz tube.

The molten zone travelled along the bar by moving the crucible pulled mechanically in an atmosphere of purified argon.

To check the purification efficiency with that equipment, various velocity values and passes of the molten zone were used (between 20 mm/h and 220 mm/h).

The results obtained for residual Fe, Si, Cu, Ni and Zn showed that the equipments developed presented a good performance in the Aluminium purification, in good agreement with the published values.

Í N D I C E

1. Introdução	15
2. Teoria da fusão zonal aplicada na purificação	17
2.1. Coeficiente de distribuição	17
2.2. Solidificação normal em condições de equilíbrio	18
2.3. Solidificação normal em condições de não equilíbrio	20
2.4. Distribuição de soluto na fusão zonal	24
2.4.1. Distribuição de soluto após a 1ª passada	24
2.4.2. Distribuição de soluto após a 2ª passada ou múltiplas - sadas	27
2.4.3. Distribuição final de soluto	29
2.5. Super resfriamento constitucional	31
2.5.1. Critério de instabilidade da interface	36
2.5.2. Evolução da instabilidade da interface	38
3. Metodologia experimental aplicada na purificação do alumí- nio por fusão zonal horizontal	43
3.1. O Equipamento	43
3.2. O Material	49
3.3. Técnicas Experimentais	55
3.4. Métodos de análise	59
3.4.1. Macrografia	59
3.4.2. Micrografia ótica	59
3.4.3. Microanálise eletrônica	61
3.4.4. Espectrografia de emissão	61

3.4.5. Absorção Atômica	62
4. Apresentação e discussão dos resultados	64
4.1. Macrografia	64
4.2. Micrografia Ótica	65
4.2.1. Apresentação dos resultados e discussão	65
4.3. Microanálise eletrônica	72
4.3.1. Apresentação dos resultados e discussão	72
4.4. Espectrografia de emissão	84
4.4.1. Apresentação dos resultados e discussão	79
4.5. Absorção atômica	83
4.5.1. Apresentação dos resultados e discussão	83
4.6. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise	98
5. Conclusão	99
6. Recomendações para futuros trabalhos	101
Bibliografia	102
Anexo I	105

ÍNDICE DE FIGURAS

- Fig. 1 - Diagrama de fase de uma liga binária de composição média C_0 e $K_0 > 1$.
- Fig. 2 - Diagrama de fase de uma liga binária de composição média C_0 e $K_0 < 1$.
- Fig. 3 - Distribuição de soluto numa solidificação normal em condições de equilíbrio para uma liga de composição média C_0 .
- Fig. 4 - Distribuição de soluto para uma solidificação normal em condições de não equilíbrio para uma liga de composição C_0 .
- Fig. 5 - Comparação entre a purificação obtida por solidificação normal e pela fusão zonal para vários valores de K .
- Fig. 6 - Distribuição de soluto durante a passagem da 1ª zona líquida numa barra de comprimento x .
- Fig. 7 - Perfil da distribuição de soluto durante a fusão zonal após a 1ª passagem e a última zona.
- Fig. 8 - Curvas obtidas utilizando as equações de Clyne e Barbosa para a distribuição de soluto para $N = 5$ e $K < 1$ durante a fusão zonal com $Z = 0,1$.
- Fig. 9 - Distribuição final de soluto para $N - 1$ e N passadas.

- Fig. 10 - Diagrama de fase mostrando que o soluto rejeitado na solidificação enriquece o líquido próximo da interface da interface C_L^i , produzindo uma diminuição da T_L .
- Fig. 11 - Distribuição de temperaturas de equilíbrio (T_L) e as temperaturas reais possíveis ($G_1 \dots G_6$) em frente da interface S-L.
- Fig. 12 - Comportamento da interface S-L durante uma solidificação unidirecional para casos relacionados na fig.10 com T_L .
- Fig. 13 - Esquema da parte principal do equipamento utilizado para as experiências de fusão horizontal.
- Fig. 14 - Sistema utilizado para eliminar o oxigênio e a água presentes no argônio.
- Fig. 15 - Esquema com as dimensões e a forma do cadinho.
- Fig. 16 - Curva tensão x RPM para o motor elétrico utilizado para deslocar a zona de fusão durante o processo de fusão zonal horizontal.
- Fig. 17 - Parte do equipamento utilizado durante as experiências de fusão zonal.
- Fig. 18 - Barra de alumínio durante o processo de purificação por fusão zonal, bobina de indução (centro) e bobinas de refrigeração (laterais).
- Fig. 19 - Macrografia da barra inicial de alumínio utilizada no processo de fusão zonal, ataque reativo de Keller 2x.

- Fig. 20 - Porção final da barra de alumínio após 4 passagens da zona líquida.
- Fig. 21 - Esquema mostrando o número de barras de alumínio purificadas durante este trabalho, com velocidades e número de passos diferentes.
- Fig. 22 - Representação esquemática da seqüência utilizada para a obtenção dos corpos de provas e dos métodos de análise utilizados na caracterização das barras de alumínio após o processo de fusão zonal.
- Fig. 23 - Esquema da obtenção dos corpos de prova para os vários métodos de análise da BARRA H.
- Fig. 24 - Resultados da análise micrográfica da BARRA H, aumento 50x.
- Fig. 25 - Resultados da análise micrográfica da BARRA H, aumento 100x.
- Fig. 26 - Resultados da análise micrográfica das BARRAS C, F e H, aumento 50x.
- Fig. 27 - Resultados da análise micrográfica das BARRAS D e F.
- Fig. 28 - Perfil da distribuição do ferro ($K\alpha$) ao longo da linha I-II e imagens de raio x.
- Fig. 29 - Diagrama de fase Alumínio-Ferro.
- Fig. 30 - Diagrama de fase Alumínio-Silício.
- Fig. 31 - Diagrama de fase Alumínio-Níquel.
- Fig. 32 - Diagrama de fase Alumínio-Cobre.

Fig. 33 - Diagrama de fase Alumínio-Zinco.

Fig. 34 - Diagrama de fase Alumínio-Boro.

Fig. 35 - Distribuição de algumas impurezas na BARRA H após o processo de fusão zonal horizontal.

Fig. 36 - Distribuição da concentração total relativa C/C_0 de soluto na BARRA H.

Fig. 37 - Curvas de distribuição total C/C_0 de soluto para as BARRAS D, E e F, para a mesma velocidade de deslocamento da zona líquida ($V = 70\text{mm/h}$) e diferentes números de passadas.

ÍNDICE DE TABELAS

- TABELA I - Análise de absorção atômica do alumínio inicial utilizado para este trabalho.
- TABELA II - Análise por espectrografia de emissão do Alumínio inicial utilizado neste trabalho.
- TABELA III - Valores teórico e experimental^o do coeficiente de distribuição para diversos metais.
- TABELA IV - Concentrações relativas C/C_0 para as Barras C, F e H calculadas a partir da soma dos resultados da análise por absorção atômica.
- TABELA V - Resultados da análise por espectrografia de emissão para a Barra A.
- TABELA VI - Resultados da análise por espectrografia de emissão para a Barra C.
- TABELA VII - Resultados da análise por espectrografia de emissão para a Barra D.
- TABELA VIII - Resultados da análise por espectrografia de emissão para a Barra H.
- TABELA IX - Coeficientes de distribuição teóricos.
- TABELA X - Eficiência da purificação para o Fe, Si e o Cu para a Barra H.

TABELA XI - Eficiência da purificação para o Fe, Si e o Cu para as Barras D, E e F.

TABELA XII - Eficiência da purificação total alcançada para várias velocidades e diferentes números de passos da zona líquida.

TABELA XIII - Comparação entre a percentagem de purificação obtida para a Barra H com os valores encontrados na literatura.

1. INTRODUÇÃO

Em 1939, Willian Pfann, ainda assistente de pesquisa do Research Department of Bell Labs., pensou pela primeira vez em fusão por zona para obter a distribuição uniforme de um soluto em um solvente sólido [1]. Mas, sua pesquisa foi interrompida e sua idéia posta de lado, pensando Pfann que não fosse inédita.

Oito anos mais tarde, para resolver os problemas de segregação em monocristais de germânio, obtidos pelo já bem conhecido método de puxamento, a idéia de fusão por zona foi novamente posta em prática pelo próprio Pfann, com "sucesso imediato e espetacular", [1]. A seguir vários processos com várias finalidades foram aprimorados baseados na técnica de fusão zonal. Para a purificação do germânio foi utilizada a fusão zonal horizontal, durante a qual uma pequena zona líquida desloca-se horizontalmente de uma extremidade a outra de uma barra do material com velocidade constante e adequada. A zona líquida arrasta-se e acumula grande parte das impurezas na extremidade inicial ou final da barra, dependendo do tipo de soluto. Esta operação de arraste é, então, repetida várias vezes na mesma direção. No final destas operações ou passadas cerca de 3/4 da barra resulta purificada e as impurezas acumuladas no restante [20].

A fusão zonal horizontal é um processo de caráter metalúrgico utilizada atualmente para elevar o grau de pureza de um grande

número de materiais até 99,999% ou mais, partindo de materiais já puros.

O emprego de materiais de alta pureza ou materiais de grau eletrônico é cada vez mais generalizado na fabricação de componentes eletrônicos.

O alumínio de grau eletrônico, por exemplo, tem uma crescente aplicação na indústria eletrônica devido à sua alta condutividade elétrica. É utilizado, assim como o ouro (de custo mais elevado) para contatos e interligações entre os componentes, sob a forma de fios capilares ($\varnothing = 50 \mu\text{m}$) ou películas evaporadas (metalização de contatos) [4]. Forma compostos semi-condutores como por exemplo: AlP (ponto de fusão 1497°C e "gap" de energia 25°C de $2,50 \text{ eV}$). Na indústria eletro-eletrônica é um elemento de liga importante como por exemplo, Al-Si com 99% de alumínio em peso e Au-Ta-Al com 0,5% em peso de alumínio, 2 a 5% de tântalo e o restante ouro.

Como Al_2O_3 é utilizado na forma policristalina como cadinho e na forma cristalina, com pequenas adições de cromo, como cristais para lasers.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Metais Puros do Departamento de Metalurgia da UFRGS, criado com o apoio financeiro da FINEP, e que tem entre seus objetivos o estudo e a utilização de métodos de obtenção de metais puros e monocristalinos. Foi construído um sistema experimental visando a utilização da técnica de fusão zonal horizontal para a purificação de metais com ponto de fusão entre 400° a 1200°C . O metal escolhido para testar

o sistema foi o alumínio.

A descrição do equipamento, a metodologia utilizada, os resultados e as conclusões são apresentadas nos capítulos a seguir.

2. TEORIA DA FUSÃO ZONAL APLICADA NA PURIFICAÇÃO [2][3][4]

Como a fusão zonal nada mais é do que uma solidificação controlada, alguns aspectos teóricos gerais sobre solidificação serão apresentados.

2.1. Coeficiente de Distribuição

Define-se como coeficiente de distribuição (K_0) no equilíbrio, de uma liga binária de composição média C_0 , cujo diagrama de fase é mostrado nas figuras 1 e 2, a uma temperatura T_A como sendo a relação entre a concentração indicada pela linha sólido (C_S^A) e a concentração indicada pela linha líquido (C_L^A) naquela temperatura:

$$(K_0)_{T_A} = \frac{C_S^A}{C_L^A}$$

A partir daqui será utilizado para fins de raciocínio, $K_0 < 1$.

Se uma barra é fundida inteiramente e solidifica com uma interface plana em toda a sua extensão ter-se-á uma solidificação normal.

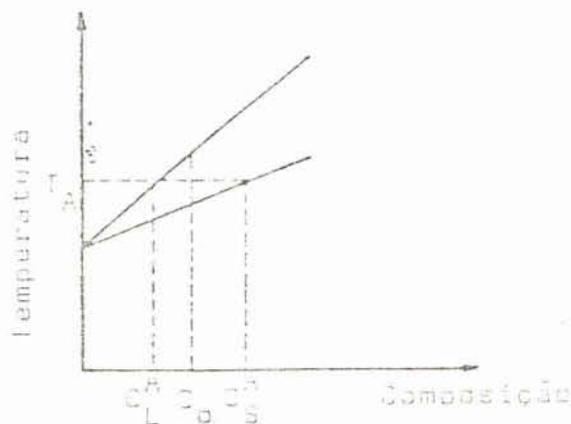


Fig. 1 - Diagrama de fase de uma liga binária de composição média C_0 e $K_0 > 1$.

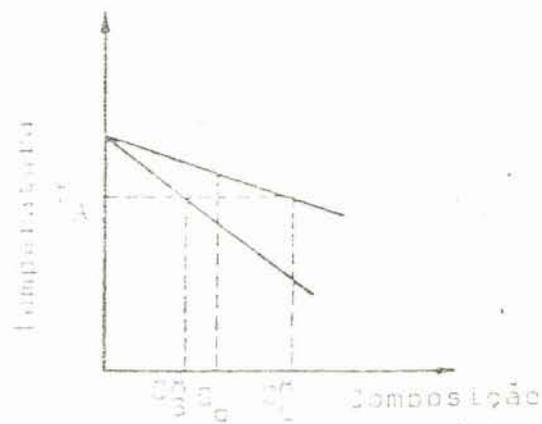


Fig. 2 - Diagrama de fase de uma liga binária de composição média C_0 e $K_0 < 1$.

2.2. Solidificação normal em condições de equilíbrio

Para esse modelo supõe-se:

- K_0 constante
- que não ocorra precipitado de 2ª fase: portanto a distribuição de soluto será função do movimento do soluto no sólido e do movimento do soluto no líquido
- que a velocidade de solidificação é constante
- completa difusão do soluto no estado sólido e no estado líquido
- composição uniforme em toda a extensão
- seção uniforme

Como pode-se notar pela Fig. 3, que mostra a distribuição de soluto numa solidificação normal em condições de equilíbrio, o

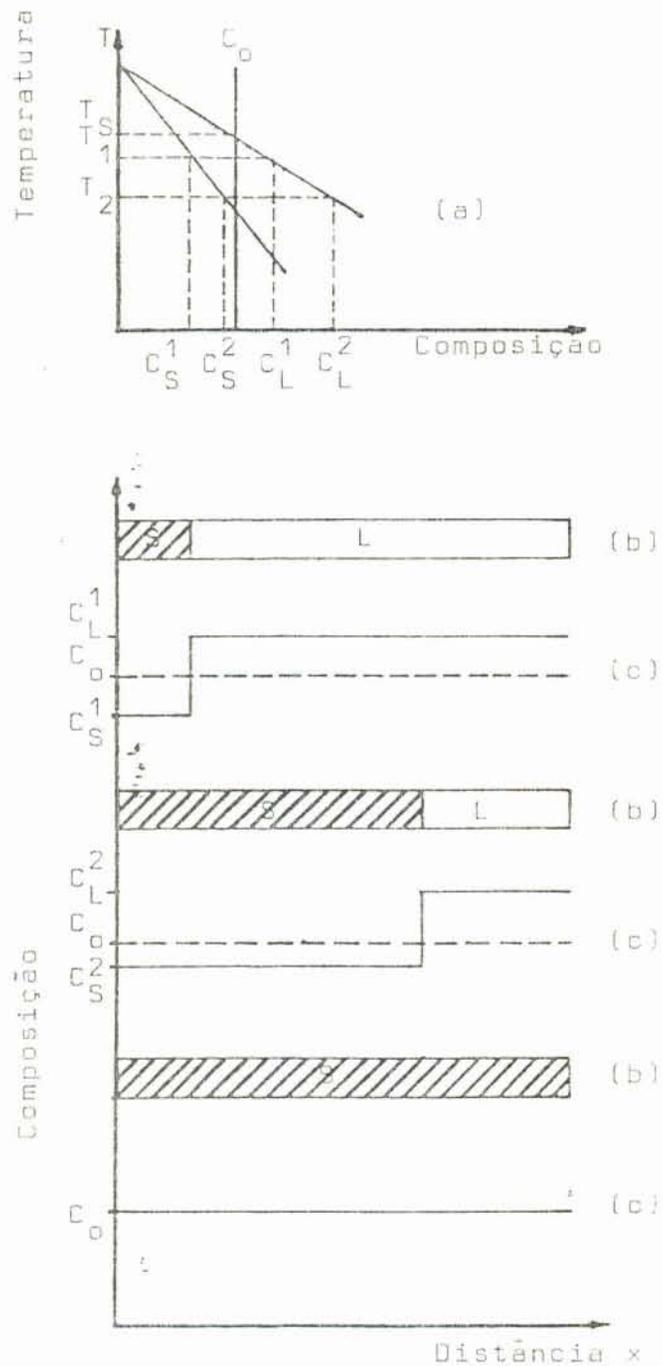


Fig. 3 - Distribuição de soluto numa solidificação normal em condições de equilíbrio para uma liga de composição média C_0 . [26]

- a) Diagrama de equilíbrio;
 b) Esquemas da posição da interface em função do tempo;
 c) Distribuição de soluto ou solvente, em função da posição da interface.

primeiro sólido a se formar terá a composição $K_0 C_0 = C_S^1$, menor que a composição inicial do líquido C_0 . O soluto rejeitado irá enriquecer o líquido cuja composição será C_L^1 . E assim sucessivamente até o final da solidificação onde toda barra terá composição C_0 .

2.3. Solidificação normal em condições de não equilíbrio

Na solidificação normal em condições de não equilíbrio, a velocidade de solidificação é muito maior que a velocidade de difusão dos átomos no estado sólido, sendo portanto a redistribuição de soluto por difusão considerada desprezível no sólido, porque, estado líquido, a mesmadar-se-á por convecção e/ou difusão.

A figura 4 mostra a distribuição de soluto em uma solidificação normal em condições de não equilíbrio para uma liga de composição C_0 . Onde δ , é definido como a região onde só ocorre transporte de massa por difusão e não por convecção; C_S^i e C_L^i , são as concentrações do sólido e do líquido na interface, e C_L^∞ a concentração do líquido bem longe da interface.

Como na região δ só há transporte de massa por difusão, o líquido próximo da interface é enriquecido com o soluto e, portanto a concentração do sólido formado não poderá ser relacionada com a concentração do líquido por K_0 , mas por uma nova constante de proporcionalidade definida por:

$$K = \frac{C_S^i}{C_L^\infty},$$

chamada de coeficiente de distribuição efetivo.

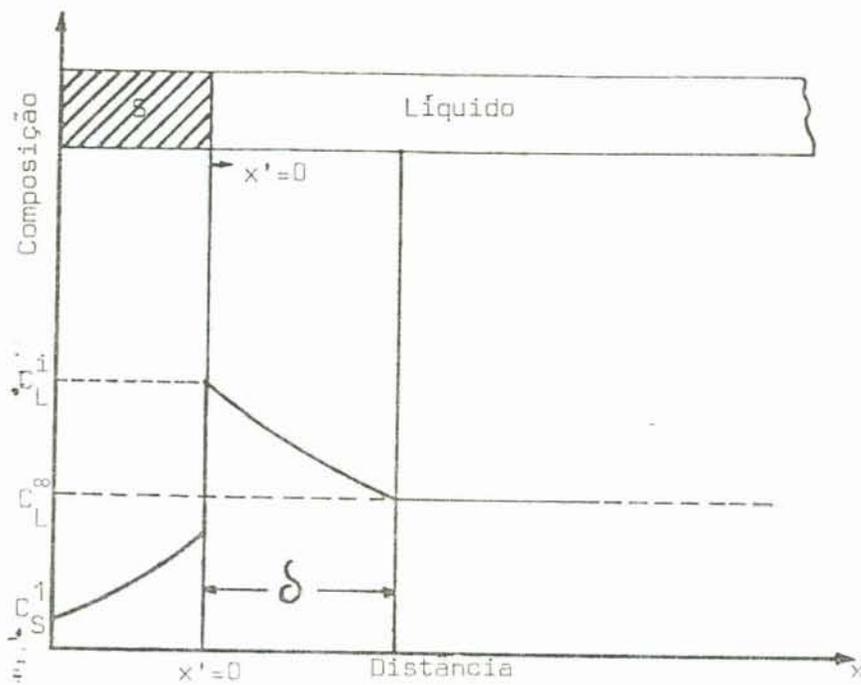


Fig. 4 - Distribuição do soluto para uma solidificação normal em condições de não equilíbrio para uma liga de composição C_0 .

O coeficiente de distribuição efetivo (K), é a razão da concentração do sólido que é formado em qualquer instante por solidificação de um líquido em condições normais de não equilíbrio, cuja concentração é C_L^∞ .

Burton, Prim e Slichter [5] calcularam o coeficiente de distribuição efetivo usando as equações de transporte de soluto por difusão e por convecção e encontraram:

$$K = K_0 \frac{1}{K_0 + (1-K_0) \exp(-R\delta/D_L)}$$

supondo a solidificação normal com as seguintes condições:

- interface plana de solidificação,
- seção transversal constante,
- densidade do sólido igual a densidade do líquido,

onde R é a velocidade de solidificação do material, D_L o coeficiente de difusão do soluto no líquido.

Pode-se notar que quando:

$$\frac{R\delta}{D_L} \rightarrow \infty, K \rightarrow 1 \quad \text{e} \quad \frac{R\delta}{D_L} \rightarrow 0, K \rightarrow K_0$$

Logo K varia entre K_0 e 1, portanto $K = K(K_0, 1)$.

O fato que quando um cristal nasce no seio de um metal líquido impuro geralmente rejeita ou o soluto ou o solvente, está sendo usado há já vários anos como um meio de purificar metais ou materiais cristalinos.

Se se comparar a distribuição de soluto numa solidificação normal e numa solidificação por fusão zonal após a primeira passada, para diversos K (figura 5), ver-se-á que a solidificação

normal é mais eficaz na segregação do soluto, pois maior porção da barra encontra-se com composição $C_s/C_0 < 1$. Na passada seguinte entretanto, a purificação por zona continua, enquanto que na solidificação normal não se observa alteração no perfil de distribuição do soluto, a menos que a porção impura do final seja cortada antes de cada solidificação.

A vantagem da fusão zonal é a de não necessitar cortar o final impuro após cada passada da zona líquida pela barra.

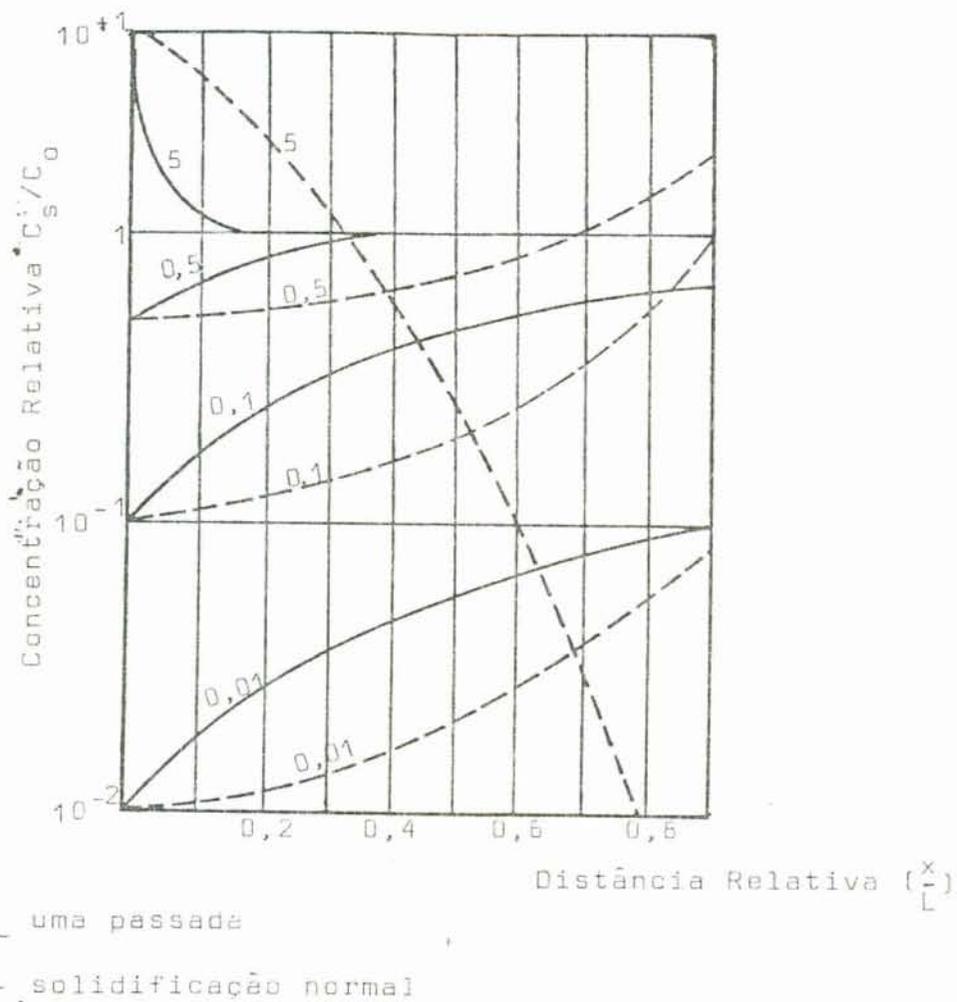


Fig. 5 - Comparação entre a purificação obtida por solidificação normal e pela fusão zonal para vários valores de K . [26]

2.4. Distribuição de soluto na fusão zonal

Analisar-se-á agora a distribuição de soluto após a 1ª passada, após multipassadas e na última passada.

2.4.1. Distribuição de soluto após a 1ª passada

Assume-se.

- secção transversal da barra constante,
- tamanho da zona líquida constante,
- composição inicial do sólido uniforme ao longo da barra (C_0),
- densidade do sólido igual a do líquido.

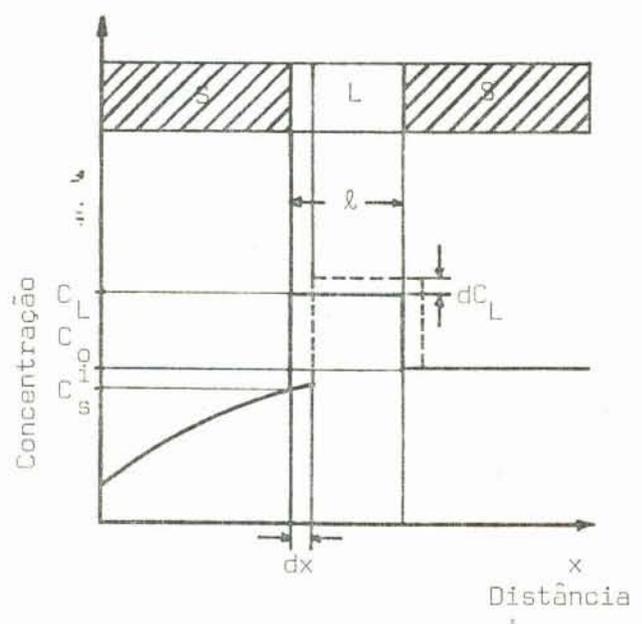


Fig. 6 - Distribuição de soluto durante a passagem da 1ª zona líquida numa barra de comprimento x.

Durante a 1ª passagem da zona líquida ter-se-á o seguinte balanço de massa para o elemento dx solidificado da figura 6.

$$\frac{dC_L}{dx} = \frac{(C_L - C_S^i) - (C_L - C_0)}{\ell}$$

$$\ell dC_L = (C_0 - C_S^i) dx$$

$$\text{Como } K = \frac{C_S^i}{C_L} \text{ tem-se:}$$

$$(C_0 - C_S^i) dx = \ell dC_L$$

$$C_L(0) = C_0$$

$$(C_0 - KC_L) dx = \ell dC_L$$

$$\int_0^x \frac{dx}{\ell} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{(C_0 - KC_L)}, \text{ resolvendo tem-se:}$$

$$\frac{x}{\ell} = -\frac{1}{K} \ln \left(\frac{C_0 - KC_L}{C_0 - KC_0} \right), \text{ e, portanto:}$$

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

e,

$$C_L(x) = \left[C_0 \quad 1 - (1 - K) \exp(-xk/\ell) \right] \quad (2)$$

Chamando de L o comprimento total da barra, ℓ , o tamanho da zona líquida, x , a distância da interface, pode-se estabelecer duas novas variáveis:

$$Z = \frac{\ell}{L} \quad \text{e} \quad X = \frac{x}{L}$$

que, substituídas nas equações (1) e (2), dará:

$$C_L(x) = \frac{C_0}{K} \left[1 - (1 - K) \exp(-KX/Z) \right] \quad (3)$$

$$C_S(x) = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp(-KX/Z) \right] \quad (4)$$

As equações acima são válidas somente até a zona alcançar $(L - 1)$ porque no final da passagem da zona líquida ou zona final, ocorre uma solidificação normal. Portanto as equações (3) e (4) são válidas para toda extensão da barra menos a última zona. Deve-se, portanto substituir X por $1 - z$ nas equações.

Reescrevendo as eq. (3) e (4) tem-se:

$$C_L(1 - Z) = \frac{C_0}{K} \left[1 - (1 - K) \exp(-K(1 - Z)/Z) \right]$$

$$C_S(1 - Z) = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp(-K(1 - Z)/Z) \right]$$

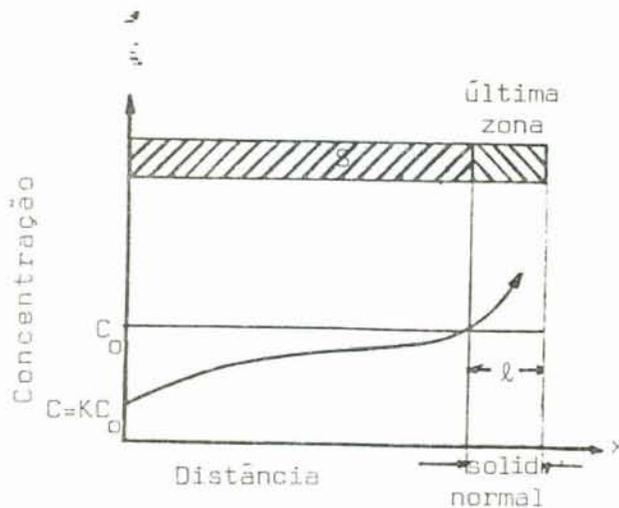


Fig. 7 - Perfil da distribuição de soluto durante a fusão zonal após a 1ª passagem e a última zona.

2.4.2. Redistribuição de soluto após a 2ª passada ou multipassadas

Existem vários métodos para se estimar a redistribuição do soluto após multipassadas e todos eles computacionais. A dificuldade em se equacionar essa redistribuição reside no fato de que quando o sólido se forma, sua composição depende da distribuição de soluto anterior. É importante observar que, na fusão zonal, na última zona tem-se um processo de solidificação normal. Este efeito não foi considerado no primeiro modelo matemático, proposto para N passadas, para aparecer no modelo de Reiss [6] o qual oferece boa previsão apenas para: $0,9 \leq K \leq 1,1$.

Assumindo os mesmos pressupostos adotados por Pfann: composição uniforme do líquido, difusão desprezível para o sólido, coeficiente de distribuição efetivo K constante e comprimento da zona líquida constante; Burris, Stockman e Dillon, [6] derivaram duas expressões para o cálculo da concentração de soluto num ponto qualquer da barra após N passadas, dividindo-a em duas partes. Com o mesmo propósito e para melhorar a precisão gráfica, Clyne e Barbosa [7], propuseram dividir a barra em quatro partes, onde:

$C(0, N)$ - concentração de soluto no ponto zero, início da barra, após a n-ésima passada.

$C(X, N)$ - concentração de soluto no ponto X após a n-ésima passada.

$X = \frac{x}{L}$ - tamanho da zona líquida relativo ao comprimento da barra.

x - distância do início a um ponto qualquer da barra e

l - tamanho da zona líquida.

Para $X = 0$

$$C_S(N, 0) = K \left(\frac{dx}{Z - dx} \right) \sum_{X=0}^{X=Z} C(N-1, X)$$

Para $0 < X < 1 - Z$

$$C_S(N, X) = C_S(N, X - dx) + K \frac{dx}{Z} \left[C(N-1, X - dx + Z) - C(N, X-dx) \right]$$

Para: $1 - Z < X < 1$

$$C_S(N, X) = C_S(N, X - dx) \left[1 + \left(\frac{1 - K}{1 - X} \right) dx \right]$$

Para: $X = 1$

$$C_S(N, 1) = 1 + \sum_{X=0}^{X=1-dx} 1 - C(N, X)$$

onde foi considerado o comprimento unitário para a amostra e a concentração inicial como C_0 .

Da análise computacional das equações acima, foram retiradas as seguintes conclusões:

- Quanto maior o valor de K para $K > 1$ e para o mesmo número de passadas ($N = 5$) maior a purificação obtida. E quanto menor o valor de K para $K < 1$, para o mesmo número de passadas, maior a purificação. [Fig. 8].
- Para Z e K constantes, quanto maior o número de passadas maior a purificação, até se atingir um limite denominado de distribuição final de soluto ou última distribuição.
- Para K constante e poucas passadas, $N < 5$, consegue-se maior purificação, com um tamanho de zona maior; para $N \approx 10$, a pureza quase que independe do tamanho da zona, e para $N \approx 20$ ou

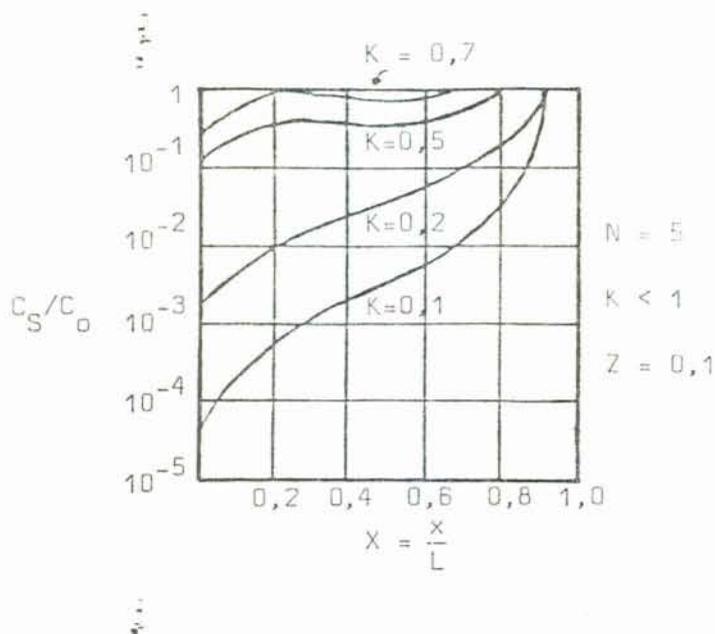


Fig. 8 - Curvas obtidas utilizando as equações de Clyne e Barbosa para a distribuição de soluto para $N = 5$ e $K < 1$ durante a fusão zonal com $Z = 0,1$. [3]

mais, a purificação é mais efetiva com tamanhos de zona menores.

- Para K , próximo da unidade ($K \approx 1$) é necessário utilizar-se uma zona bem pequena para se obter uma boa purificação.

2.4.3. Distribuição final de soluto

Após um grande número de passadas o perfil de distribuição de soluto aproxima-se de um estado estacionário, (distribuição final). Na distribuição final, o soluto sai da interface de fusão e penetra na interface de solidificação, havendo assim um equilíbrio dinâmico e não se conseguindo maior purificação com o aumento de passadas.

A figura 9 mostra o perfil da distribuição de soluto na última distribuição.

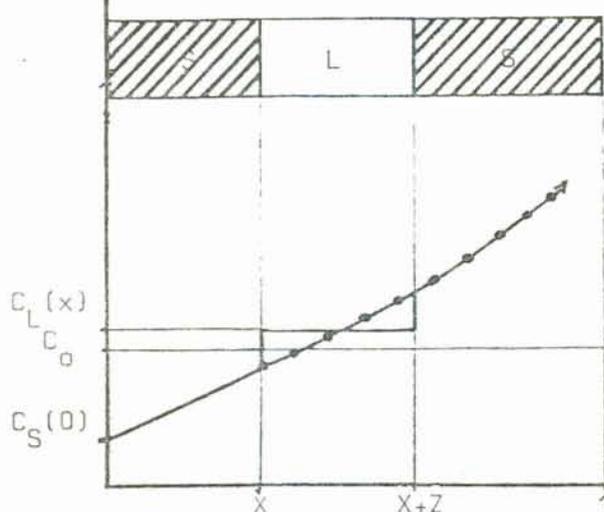


Fig. 9 - Distribuição final de soluto, onde:

—••••• N-1 passadas

— N passadas

Em relação à figura 9, fazendo-se um balanço de massa tem-se:

$$ZC_L(X) = \int_X^{X+Z} C_S(X) dx \quad (5)$$

$$\text{onde } Z = \frac{\ell}{L} \text{ e } X = \frac{x}{L}$$

Para a barra inteira, considerando o comprimento unitário, tem-se:

$$\int_0^1 C_S(X) dx = C_0 \quad (6)$$

A solução da equação (5) é da forma:

$$C_S(X) = A e^{BX} \quad (7)$$

Substituindo (7) em (6) vem:

$$\int_0^1 A e^{BX} dx = C_0, \text{ resolvendo:}$$

$$A = \frac{C_0 B}{(e^B - 1)} \quad e \quad B = \frac{K}{Z} (e^{BZ} - 1)$$

Portanto a equação (7) fica:

$$C_S(X) = \frac{C_0 B}{(e^B - 1)} \exp \left[\frac{K}{Z} (e^{BZ} - 1) X \right]$$

A análise das equações acima mostra que:

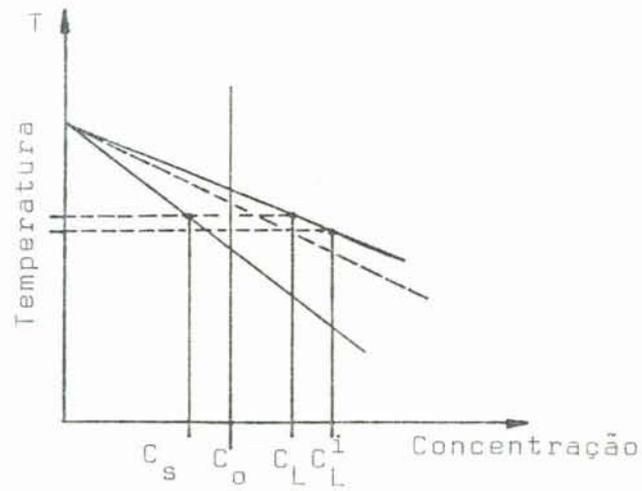
- Para tamanhos de zona menores consegue-se uma melhor purificação final [20]
- Para K menor, a purificação é mais eficiente quando $K < 1$.

2.5. Super Resfriamento constitucional [8]

A instabilidade da interface de solidificação está ligada a um fenômeno chamado super resfriamento constitucional (SRC). Durante o processo de fusão zonal se houver a degeneração da interface plana de solidificação com a formação de uma estrutura celular ou dendrítica, as impurezas acumular-se-ão nas regiões entre os grãos e não serão arrastadas para a parte impura da barra.

O acúmulo de soluto em frente à interface acontece porque o soluto rejeitado na solidificação enriquece o líquido próximo à interface, (Fig. 10.b) produzindo uma diminuição da Temperatura T_L (Fig. 10.a). Na realidade é como se a linha Líquidus se aproximasse da linha Sólidus, à medida que o líquido da interface vai se enriquecendo.

a)



b)

b)

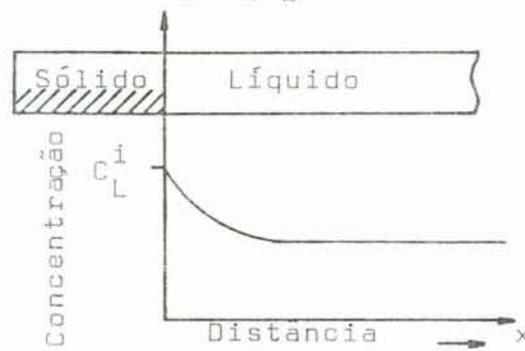


Fig. 10 - Diagrama de fase mostrando que o soluto rejeitado na solidificação enriquece o líquido próximo da interface C_L^i , produzindo uma diminuição da T_L .

Numa solidificação unidirecional, em frente à interface S-L, tem-se uma distribuição de temperaturas de equilíbrio T_L (temperatura líquidus) correspondente aos graus de impurezas acumuladas. O líquido, por sua vez, possui uma temperatura real que varia a partir da interface segundo um gradiente de temperatura dado. Este gradiente assume valores distintos dependendo das condições térmicas impostas ao sistema.

Para o gradiente de temperatura G_1 da figura 11, a temperatura real é superior à temperatura de equilíbrio T_L , a partir de G_2 , onde o gradiente de temperatura real é tangente na interface à distribuição de temperaturas de equilíbrio (gradientes G_3 G_6), então a zona do líquido situada entre as curvas T_L e G_3 , G_4 , G_5 e G_6 da figura está super resfriada.

Como o super resfriamento é uma consequência do acúmulo de soluto recebe o nome de super resfriamento constitucional.

Quando todos os pontos do líquido estiverem acima de T_L , ou seja, super aquecidos constitucionalmente, uma protuberância sólida que se projetasse na interface plana, acabaria refundindo-se e a interface permaneceria estável. Porém, quando todos os pontos do líquido estiverem abaixo de T_L , ter-se-á um líquido super resfriado constitucionalmente, e qualquer protuberância que se forme tenderá a crescer espontaneamente, produzindo uma estrutura celular ou dendrítica.

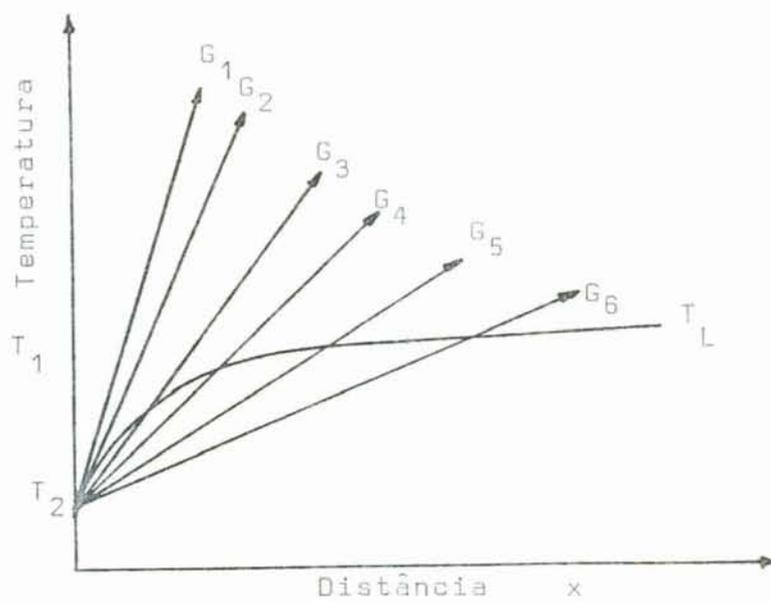
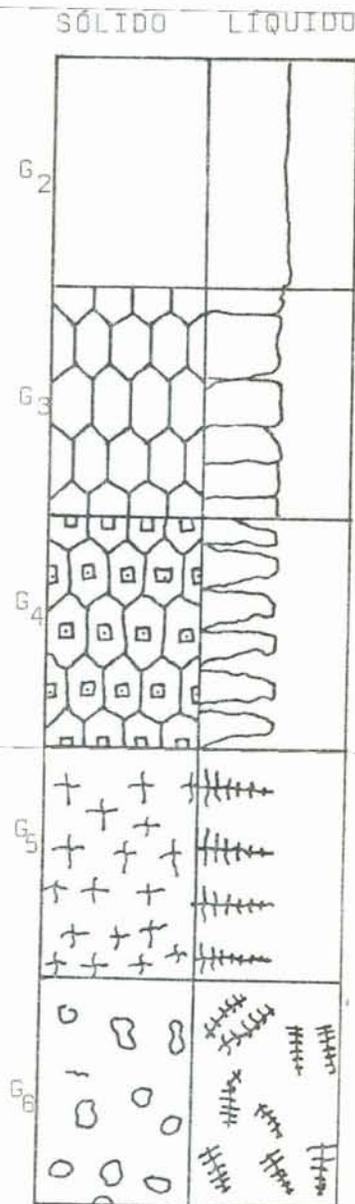


Figura 11 - Distribuição de temperaturas de equilíbrio (T_L) e as temperaturas reais possíveis (G_1 G_6) em frente da interface S-L [9]

A figura 12 mostra o comportamento da interface nos casos G_2 , G_3 , G_4 , G_5 e G_6 , relacionados na figura 10. [9]

...

Fig. 12 - Comportamento da interface S-L durante uma solidificação unidirecional para vários casos relacionados na fig. 10 com T_L . [9]



2.5.1. Critério de Instabilidade da Interface

Para a solidificação normal unidirecional no estado estacionário a distribuição de soluto em frente a uma interface plana onde só há mistura por difusão é dada por:

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1 - K_0}{K_0} \exp \left(- \frac{R x}{D} \right) \right] \quad (8)$$

onde:

x = distância desde a interface onde a composição do líquido é C_L

R = velocidade de avanço da interface

K_0 = coeficiente de distribuição

D = coeficiente de difusão do soluto no líquido e

C_0 = concentração inicial de soluto.

A temperatura de equilíbrio do líquido (T_L) pode ser dada pelo diagrama de fase para $K_0 = \text{const.}$

$$T_L = T_0 - m C_L \quad (9)$$

onde:

T_0 = o ponto de fusão do solvente e

m = a inclinação da linha líquida.

Substituindo-se a equação (8) na equação (9) obtém-se:

$$T_L = T_0 - m C_0 \left[1 + \frac{1 - K_0}{K_0} \exp \left(- \frac{R x}{D} \right) \right] \quad (10)$$

A temperatura real existente no líquido será:

$$T = T_2 + Gx = T_0 - m C_{O/K_O} + Gx \quad (11)$$

onde:

$T_0 - m C_{O/K_O}$ é a temperatura da interface para um super resfriamento cinético igual a zero e

G o gradiente de temperatura no líquido.

A condição de existência do S.R.C. corresponde à tangência da temperatura real T com T_L na interface e corresponde ao caso de G_2 na figura 11. Para os gradientes menores do que G_2 , na mesma figura, haverá o S.R.C. A condição de existência do S.R.C. obtém-se fazendo:

$$\frac{dT}{dx} - \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0} = 0 \quad (12)$$

Diferenciando as equações (11) e (10) e substituindo em (12) obtém-se a condição de existência do super resfriamento constitucional:

$$\frac{G}{R} \leq \frac{m C_O (1 - K_O)}{K_O^O} \quad (13)$$

Esta expressão corresponde ao critério de instabilidade da interface pois a sua existência é uma condição para que a interface plana se torne instável.

2.5.2. Evolução da Instabilidade da Interface [2] [9]

A equação (13) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{G}{RC_0} \leq \frac{m (1 - K_0)}{D K_0}$$

A variação do parâmetro G/RC_0 está relacionada com a quantidade de S.R.C. existente em frente à interface e portanto com sua instabilidade. À medida que este parâmetro diminui, aumenta a quantidade de S.R.C. e portanto a possibilidade de aparecer uma morfologia cada vez mais instável na interface S-L.

Os trabalhos realizados por Chalmers [2], e co-autores [16] [19], utilizando técnicas metalográficas elaboradas, permitiram ampliar os conhecimentos em relação à evolução da morfologia da interface S-L relacionada com o S.R.C. Segundo estes autores o acúmulo de soluto em frente à uma interface que avança dá lugar ao S.R.C. que produz a instabilidade da mesma. A interface por sua vez tenta eliminar a causa desta instabilidade produzindo depressões capazes de armazenar o soluto excedente e que receberam o nome de nodos.

Os nodos são todas as depressões associadas à interface, assim como todo o enriquecimento localizado no soluto ou no solvente. O conceito de nodos é importante uma vez que estes têm um papel preponderante em toda a evolução da interface em função do gradiente de S.R.C. existente, ou seja, em função do acúmulo de soluto em frente à interface. O aparecimento de nodos é um dos pri

meiros sinais de instabilidade da interface associado ao posterior desenvolvimento de qualquer estrutura. Como os nodos são as depressões mais pronunciadas da interface neles vai se acumular o soluto e portanto eles terão influência sobre a pureza e outras propriedades dos materiais.

O aumento da instabilidade da interface quando as condições de S.R.C. se tornam cada vez mais severas durante o processo de solidificação, como no caso do processo de purificação por fusão zonal considerando-se que o soluto é arrastado pela zona líquida ($K_0 < 1$), obriga a interface a modificar sua morfologia de maneiras a eliminar o S.R.C. que vai aumentando. Para isso vai criando novos lugares para acumular o soluto excedente. O aumento destes sumidouros são produzidos pelo mecanismo de nodos que promovem cada vez mais depressões na interface. O ordenamento inicial de nodos mantém sua forma e tamanho e a interface para aumentar o armazenamento de soluto promove primeiramente um aumento da densidade de nodos. Quando a quantidade de soluto ultrapassa a capacidade de armazenamento dos nodos alinhados, estes se unem formando as paredes da estrutura. Através deste desenvolvimento para diferentes casos e cristalografias se chega a um estado correspondente à estrutura celular. Portanto nas paredes das células se encontra material com maior quantidade de soluto quando $K_0 < 1$ e quando $K_0 > 1$ as regiões mais ricas em soluto são os centros das células.

Se o parâmetro G/RC_0 , que deu lugar à estrutura celular permanecer fixo a estrutura se estabiliza. Devemos ressaltar entretanto, que esta é uma lei geral para qualquer tipo de estrutura

presente e que a estrutura celular bidimensional ou hexagonal é só um estado da contínua evolução da interface a partir da planaridade.

A estrutura celular foi observada pela primeira vez a 50 anos atrás por Buerger sendo posteriormente Smialowski quem considerou sua possível conexão com a segregação de impurezas de um metal. Mas foi a escola de Chalmers[8] que estabeleceu firmemente os mecanismos de formação da mesma.

A partir da estrutura celular, a interface, para corrigir o acúmulo de soluto, continua utilizando o mecanismo de nodos. A densidade de nodos aumenta à medida que diminui o parâmetro G/RC_0 ou aumenta a quantidade de S.R.C. em frente à interface. Nas estruturas celulares os nodos se localizam preferencialmente nos vértices das células e eventualmente nas paredes das mesmas.

A evolução da interface desde a planaridade produz necessariamente uma segregação de soluto por acumulação de líquido enriquecido de soluto nas depressões da interface. Estas depressões ou nodos e as paredes das células são as zonas preferenciais de segregação. Tanto nas estruturas celulares bidimensionais quanto nas hexagonais as características gerais de segregação são:

- a) A concentração de soluto é maior nas paredes das células do que no interior delas.
- b) Os nodos das células possuem Índice de segregação muito mais alto do que as paredes nas quais se localizam. Isto significa uma dupla instabilidade da interface, a primeira que dá lugar à estrutura e a outra nas paredes da própria estrutura. Por -

tanto todo o tratamento teórico que tente uma análise de formação e desenvolvimento das estruturas celulares deve levar em conta este fato experimental.

A equação (13) que indica o critério de instabilidade da interface foi desenvolvida para o caso de uma liga binária. Para que a equação (13) possa ser utilizada no caso de metais com relativa pureza, onde as impurezas residuais formam com o metal uma liga complexa, é aconselhável considerar que cada impureza atue de forma independente no sistema, o que é uma simplificação porém não foge muito da realidade. Biloni e co-autores [19] utilizando o critério de instabilidade (equação (13)) desenvolveram alguns trabalhos que permitiram a determinação da segregação associada com o alumínio de alta pureza: 99,993% e 99,9993%. Os resultados indicaram que o elemento de maior segregação no Al é o Fe e em quantidades menores o Cu e o Si. As zonas de segregação preferenciais, segundo estes autores, são os nodos das células e em segundo lugar as paredes das mesmas.

A contínua evolução da estrutura celular relacionada com um gradiente cada vez mais acentuado de S.R.C. em frente à interface S-L, favorece a formação de mais e mais nodos nas paredes das células promovendo a deformação das mesmas que adotam cada vez mais uma forma mais irregular, até obter uma característica nitidamente dendrítica.

A eficiência da purificação pelo método de fusão zonal está relacionada com o arraste das impurezas para o final da barra no caso de $K_0 < 1$.

Para garantir o bom rendimento do processo deve-se evitar a formação de nodos pois neles vão se acumular as impurezas, isto é deve-se garantir que a interface S-L conserve-se plana. Portanto pela equação (13) deve-se evitar o S.R.C. aumentando a extração de calor no sistema, diminuindo a velocidade de solidificação e diminuindo a concentração de soluto em frente à interface. Para tanto, na prática, utiliza-se um sistema de refrigeração eficiente, trabalha-se com velocidades baixas de deslocamento da zona de fusão e utiliza-se materiais de partida já bem puros (C_0 pequeno) [20], [2].

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL APLICADA NA PURIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO POR FUSÃO ZONAL HORIZONTAL

3.1. O Equipamento

Nas experiências de fusão zonal realizadas durante este trabalho, uma zona líquida varre horizontalmente uma barra de alumínio alojada dentro de um cadinho de grafite. A zona de fusão é gerada por uma bobina de indução fixa que envolve um tubo de quartzo dentro do qual o cadinho se desloca. O deslocamento do cadinho permite que a zona de fusão percorra a barra do início ao fim. [30],[33].

A figura 13 mostra um esquema com a parte principal do equipamento que também poderá ser utilizado em outros processos que envolvam solidificação controlada, e em materiais cujo ponto de fusão estejam entre 400° e 1200°C .

A unidade de aquecimento utilizada foi uma fonte de rádio frequência de 2,27MHz e potência até 10kW. Na fonte de RF foi adaptada uma bobina de indução⁽¹⁾ com uma única espira para garantir um tamanho de zona tão pequeno quanto possível. [35]

Junto a bobina de indução foram colocadas, uma de cada lado, duas bobinas de cobre com três espiras cada, por onde circula água para refrigeração. As bobinas de refrigeração (12), centralizam a zona líquida em torno da bobina de indução evitando que a mesma alastre devido à boa condutividade térmica do alumínio e do cadinho.

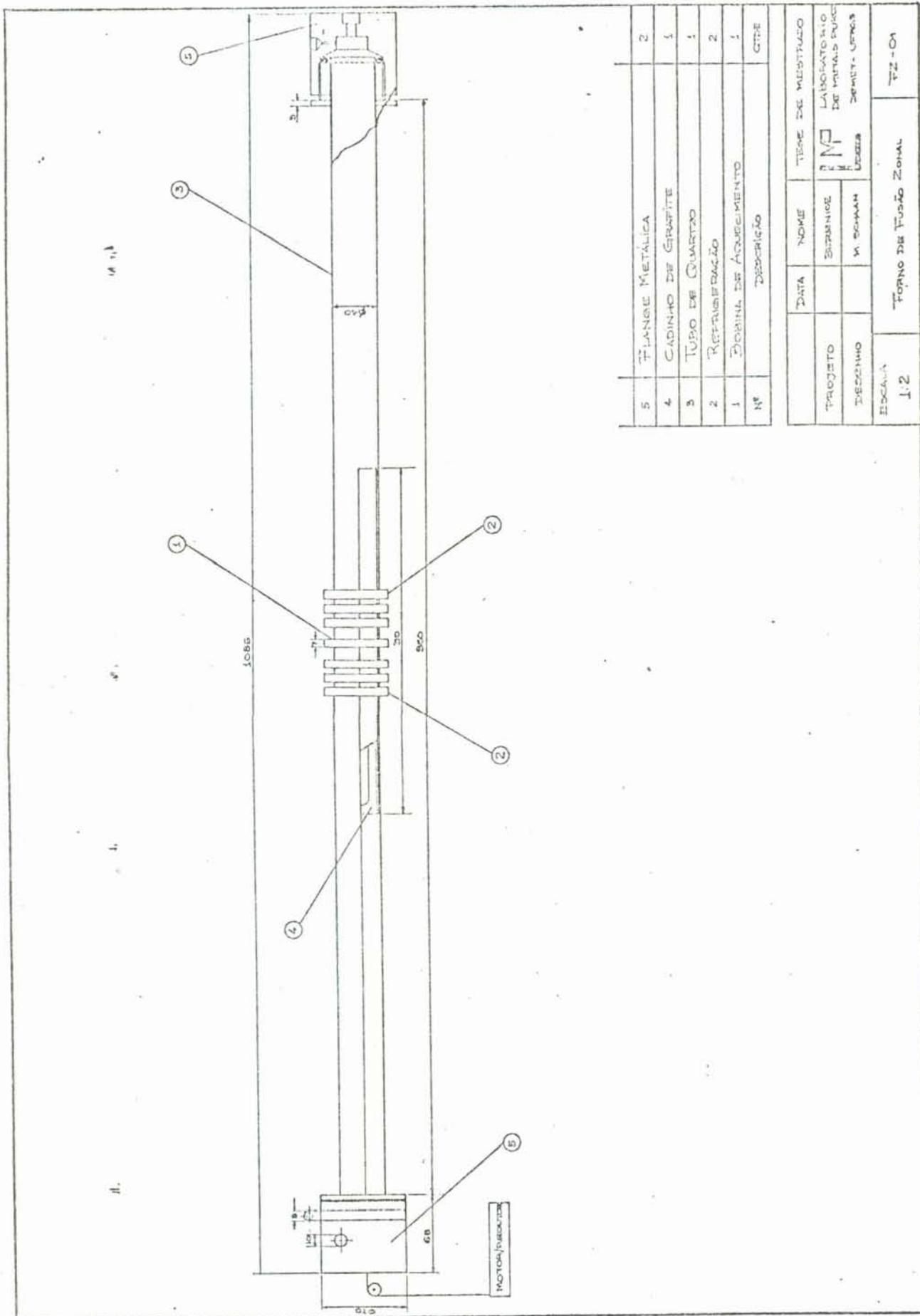


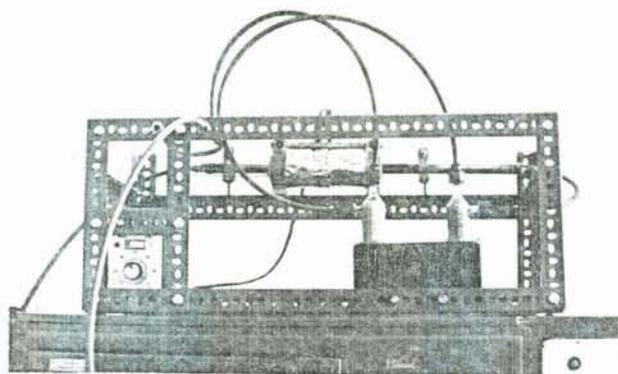
Fig. 13 - Esquema da parte principal do equipamento utilizado para as experiências de fusão zonal horizontal.

O tubo de quartzo é fechado lateralmente por duas flanges metálicas, (5), que servem para permitir o controle da atmosfera dentro do tubo.

A atmosfera utilizada (e recomendada pela literatura [10],[24]) foi de argônio. O equipamento permite o uso de outros tipos de gases inertes, vácuo e poderá ser facilmente adaptado para o uso do hidrogênio.

Antes de o argônio fluir para o tubo de quartzo, passa por um sistema de filtros construindo no Laboratório de Metais Puros-DEMET-UFRGS. O sistema consiste de uma seqüência de cavacos de cobre aquecidos a 900°C , sílica-gel e peneira molecular; (figura 14) que é utilizado para minimizar os efeitos de oxidação eliminando o oxigênio e a água presentes no tubo de argônio.

Fig. 14 - Sistema utilizado para eliminar o oxigênio e a água presentes no argônio.



O cadinho, em forma de barqueta, utilizado nas experiências, foi de grafite. A literatura [31] recomenda o grafite de alta pureza mas neste trabalho o grafite utilizado foi o de pureza controlada que segundo as especificações do fabricante possui 99,58% de carbono e o restante em cinzas onde as maiores impurezas são

Fe, Ca, Al e Si. Conforme se vê no esquema da

(Fig. 15), a secção externa é semi-circular para facilitar o deslocamento e a estabilidade dentro do tubo. A secção interna é trapezoidal afim de facilitar a retirada do alumínio após a fusão. [11].

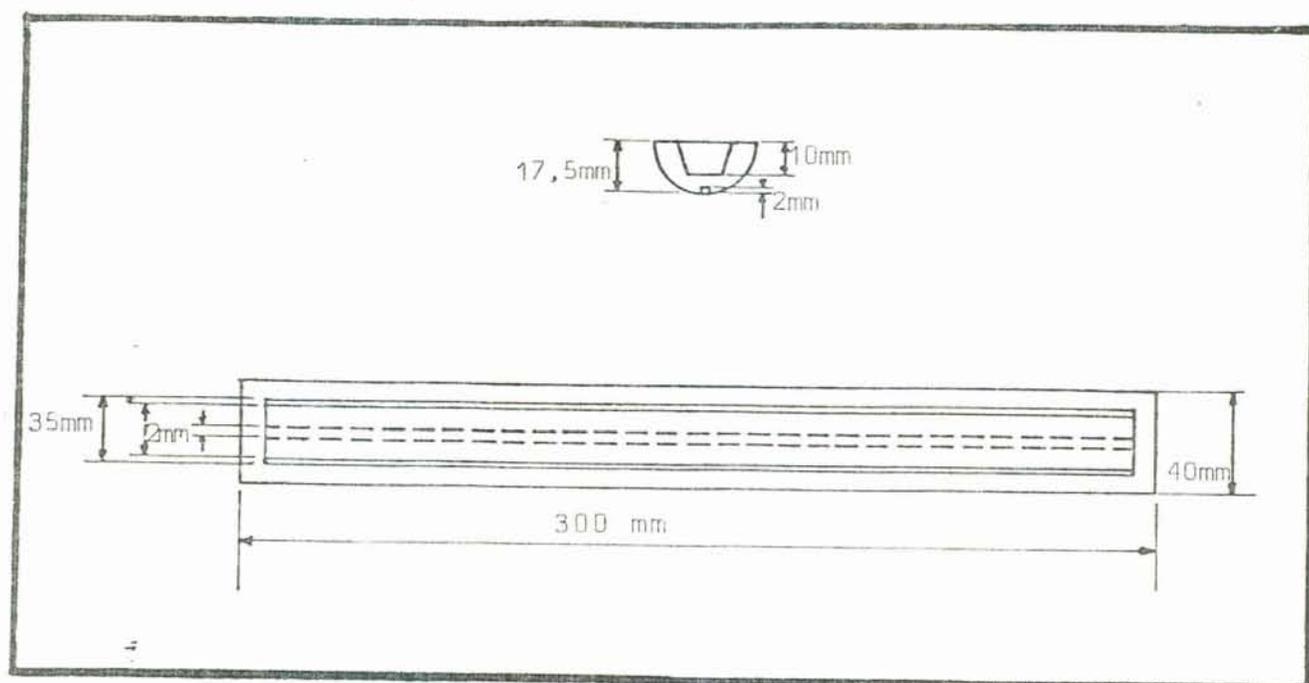


Fig. 15 - Esquema com as dimensões e a forma do cadinho.

Um motor de corrente contínua adaptado a um redutor de velocidades puxa o cadinho com o auxílio de fios, polias e pesos. Com o deslocamento do cadinho através da bobina de indução a zona de fusão varre toda a barra de alumínio. O motor-redutor permite o uso de cinco velocidades de deslocamento: 670mm/h, 220mm/h, 70mm/h, 20mm/h e 3mm/h, a fonte de tensão que alimenta o motor-redutor possui uma variação contínua de 6 a 14 volts. Devido às características deste motor-redutor, pode-se também variar as ve-

locidades de deslocamento variando a tensão de entrada do motor. Foram feitas medidas relacionando a tensão de entrada com a rotação do motor para garantir que a velocidade de deslocamento do cadiño fosse a mais uniforme possível. A faixa de tensão que permite a maior constância da velocidade para o sistema fonte-motor-redutor está entre 8 a 12 volts (figura 6). Esta variação de tensão permite para cada velocidade uma variação de aproximadamente 35%.

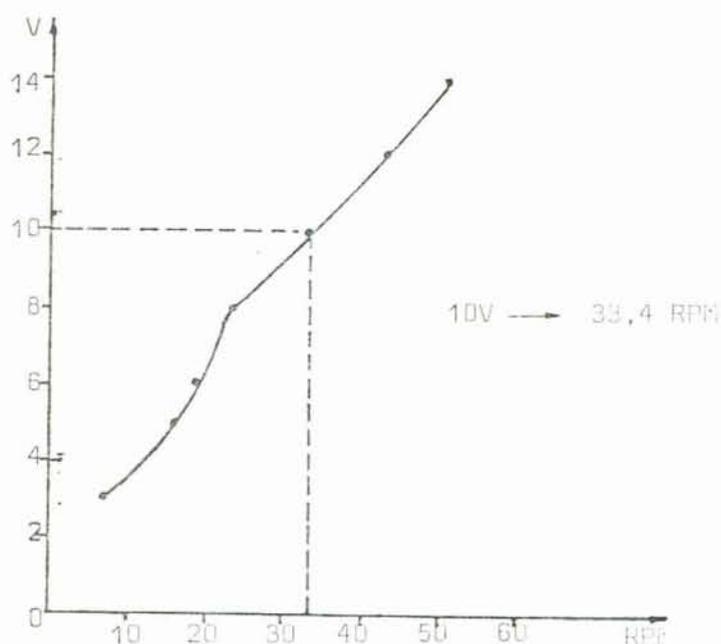


Fig. 16 - Curva tensão-RPM para o motor elétrico utilizado para deslocar a zona de fusão durante o processo de fusão zonal horizontal.

O controle de temperatura, durante as experiências de purificação, foi feito por um termopar tipo K (Chromel-alumel) blindado, com diâmetro de 0,6mm. O termopar fixo, adaptado dentro do tubo de quartzo, ficou 20mm acima da zona de fusão a 10mm da bobina de indução. [34]

Para evitar o acúmulo de material que ocorre no início da barra após algumas passadas da zona de fusão, a estrutura metálica

ca que sustenta o tubo de quartzo foi inclinada com um ângulo apropriado, calculado pela fórmula:

$$\bar{\theta} = \text{tang}^{-1} \frac{2h (1 + \alpha)}{l} \quad [14]$$

onde: h , é a altura da barra, l , o tamanho da zona líquida e α , é a razão entre a densidade do material no estado líquido e a densidade no estado sólido.

O acúmulo de material no início da barra se deve a expansão positiva do alumínio durante a fusão.

A figura 17 mostra parte do equipamento e a fonte de RF. A figura 18 mostra detalhes da bobina de indução (central) as bobinas de refrigeração (laterais) e o cadinho com a barra de alumínio durante a passagem da zona de fusão.

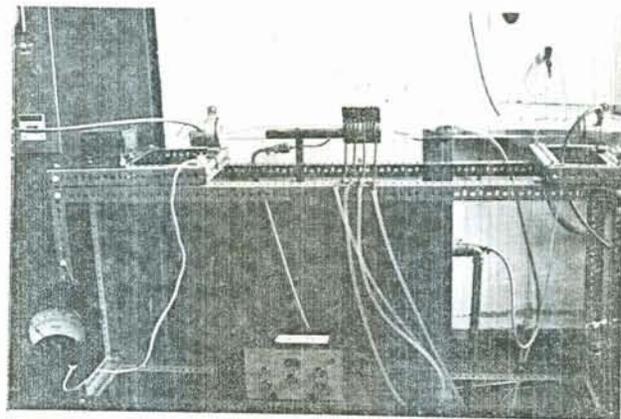


Fig. 17 - Parte do equipamento utilizado durante as experiências de fusão zonal.

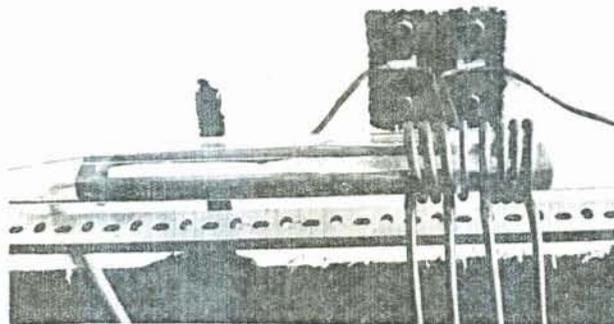


Fig. 18 - Barra de alumínio durante o processo de purificação por fusão zonal, bobina de indução (centro) e bobinas de refrigeração (laterais).

3.2. O Material

Para testar o sistema experimental desenvolvido foi escolhido como metal padrão o alumínio devido principalmente a sua fácil manipulação em laboratório, suas propriedades já bem conhecidas, sua temperatura de fusão relativamente baixa (660°C) e sua aplicação, quando bem puro, na indústria eletrônica.

As barras de alumínio utilizadas durante as experiências de fusão zonal foram cortadas de um mesmo lote de cabos para linhas de transmissão fornecidos pela Companhia Brasileira de Alumínio.

O alumínio comercialmente puro possui uma variação de pureza entre 99,6 a 99,8 + % [12]. Esta variação de pureza depende basicamente da fonte de obtenção da bauxita, das técnicas utilizadas na obtenção do metal e do produto final apresentado.

No alumínio comercial as principais impurezas são o ferro e o silício, em menores quantidades o gálio, o titânio, o vanádio, o cobre, o sódio, o manganês, o níquel e o zinco, o restante em quantidades ainda menores. [32]

O metal quando utilizado para condutores elétricos sofre um tratamento com Boro para remover titânio, vanádio, zircônio e impurezas similares que reduzem fortemente a condutividade do alumínio.

Para estabelecer parâmetros comparativos, afim de constatar a variação da concentração de impurezas no material após a experiências de F.Z.H., o alumínio inicial foi analisado metalograficamente como mostram a figura 19 quimicamente por absorção atômica e por espectrografia de emissão. A tabela I mostra os resul

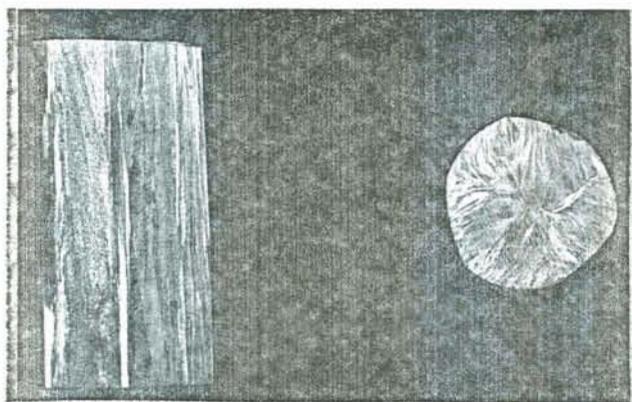


Fig. 19 - Macrografia da barra inicial de alumínio utilizada no processo de fusão zonal, ataque reativo de Keller, 2X
 4 tados das análises quantitativas feitas por absorção atômica e a tabela II os resultados das análises qualitativas feitas por espectrografia de emissão de certas impurezas.

TABELA I	
ELEMENTO	QUANTIDADE PPM
Fe	1850
Si	500
Ni	50
Zn	78,2
Mn	<2,4
Mg	<0,33
Cu	22
Sb	<29
Sn	<49
Cd	2,28

Tabela I - Análise por absorção atômica do alumínio inicial utilizado neste trabalho. Onde o sinal < significa que a quantidade inicial atingiu o limite de detecção da análise.

TABELA II			
ELEMENTO	L.C PPM	PRESENTE	X
		AUSENTE	-
Fe	5		X
Si	20		X
Ga	3		-
Ti	10		-
V	5		-
Cu	0,5		X
Na	0,5		-
Mn	10		-
Ni	5		X
Zn	3		X
Zr	10		-
W	20		-
Cr	1		-
Mg	2		-
B	10		X
Ca	2		-
Cd	10		-
Sr	5		-
Te	200		-
Ta	100		-
Sb	20		-

L.C - limite de detecção do
aparelho

↳Tabela II - Análise por espectrografia de emissão do
alumínio inicial utilizado neste trabalho

O número de impurezas analisadas foi limitado principalmente pelos meios disponíveis de análise e pelo limite de detecção dos métodos empregados para cada elemento.

Na tabela II pode-se notar a presença do boro e a ausência (dentro do limite de detecção do aparelho) do Ti, V, Ta e do Zr estes últimos com coeficiente de distribuição maior que a unidade ($K > 1$) (Tab. III).

Como já foi mencionado no capítulo 2, impurezas com coeficiente de distribuição maior que a unidade, durante o processo de purificação por f.z.h., tendem a se deslocar para a parte inicial da barra, enquanto que impurezas com $K < 1$ como o ferro, o silício e outras tendem a se deslocar para o seu final [19]. Portanto, a presença significativa de impurezas com $K > 1$ garante que a parte central da barra fique mais pura que a inicial e para que a purificação atinja um certo grau será necessário um maior número de passadas da zona líquida e portanto um tempo maior de processo. A presença em pequenas quantidades de impurezas com $K > 1$ no alumínio utilizado durante este trabalho garante que a parte inicial da barra após a fusão zonal será mais pura que o restante.

Impurezas com K próximo a unidade ($K \approx 1$) dificilmente são removidas por fusão zonal como é o caso do Cr e do Mn. O Cr não foi detectado pela espectrografia de emissão como mostra a tabela II, mas o Mn foi detectado e determinado pela absorção atômica como pode ser visto na Tabela I.

TABELA III		
ELEMENTO	K TEÓRICO	K EXPERIMENTAL
Ti	8 - 13	-
V	2,5	3,7
Zr	1,2-2,4	1,5-2,6
Ta	1,69	1,66

Tabela III - Valores de K teórico e K experimental para diversos metais [12]

O Mg, o Ca e o Zn, impurezas com $K < 1$ podem ser removidas do alumínio também por um tratamento a vácuo até 0,1 ppm. [12]

O conteúdo de Na no alumínio é fortemente dependente do tempo e da temperatura no estado líquido. Com várias fusões o conteúdo de sódio diminui bastante e com um aquecimento até 900-1100°C pode ser reduzido a 1/10 de C_0 . [12]

O lítio oxida-se mais facilmente que o alumínio quando aquecido e tende a escorificar. [12]

Por tudo isso, a partir daqui, serão analisadas somente as variações de concentração das impurezas mais significativas que podem ser detectadas pelo método de análise disponível. Não serão dados os graus de pureza pois não foram analisadas todas as impurezas presentes, tais como: gases e o carbono. A soma das impurezas não detectadas pode ser tão significativa que não podem ser desprezadas especialmente quando se referem ao grau de pureza.

3.3. Técnica Experimental

As primeiras experiências de fusão zonal foram feitas ao ar, com um cadinho de grafite comum e sem refrigeração. A barra de alumínio era colocada no cadinho dentro de um tubo de quartzo aberto nas extremidades. Quando se iniciava o aquecimento, dentro do tubo, ao redor da bobina, aparecia uma nuvem de vapor d'água, o qual, ao tomar contato com as paredes do tubo, se condensava, formando gotas. À medida que o tubo aquecia o vapor se deslocava para as extremidades deste.

Durante a passagem da 1ª zona de fusão a barra cobria-se com uma fina camada de carbono resultado da queima do cadinho. Após algumas passadas o tubo de quartzo ficava enegrecido, na região da bobina de indução e conseqüentemente o cadinho aumentava sua porosidade. O carbono que durante a 1ª passagem da zona líquida cobria toda a barra, após algumas passadas ficou incrustado no alumínio, no final da barra, como mostra a figura 20.

Durante estas primeiras experiências, a zona líquida alastrava-se por quase a metade da barra. Com a colocação das bobinas de refrigeração, uma de cada lado da bobina de indução, o tamanho da zona diminuiu e ficou mais localizado.

Nas experiências seguintes, o tubo de quartzo foi fechado com duas flanges metálicas e foi utilizado como atmosfera o argônio. O argônio era deixado fluir através do tubo, as gotas de água que apareciam no tubo durante as fusões ao ar, diminuíram consideravelmente. Com a utilização do sistema de filtros e o fluxo

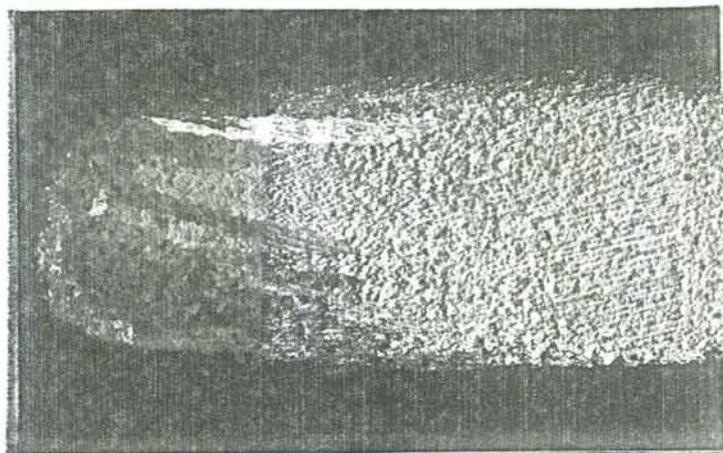


Figura 20 - Porção final da barra de alumínio após 4 passagens da zona líquida, nota-se perfeitamente o acúmulo de carbono resultado da decomposição do cadinho durante a fusão zonal ao ar. Parte em contato com o cadinho. Ataque reativo de Keller. Aumento 4 X

de argônio 10 minutos antes do aquecimento para "lavagem da atmosfera" o problema da água no tubo ficou resolvido.

O cadinho de grafite comum foi substituído por um grafite de pureza controlada e mais denso que o primeiro. Isso contribuiu também para diminuir a umidade da atmosfera dentro do tubo além de diminuir o efeito do carbono nas barras. Com a atmosfera controlada é um grafite mais puro e denso o cadinho pode ser utilizado nas experiências posteriores sem aparentemente se decompor ou consumir-se durante as fusões. O tubo de quartzo não mais ficava enegrecido com as experiências anteriores e as barras de alumínio não ficavam tão pretas como antes durante várias passagens da zo-

na de fusão. Com a diminuição do carbono na superfície das barras diminuiu também o acúmulo deste na última zona.

Para este trabalho foram selecionadas oito barras purificadas por fusão zonal horizontal, com velocidades e números de passos diferentes como mostra o esquema da figura 21.

As barras de alumínio com 260 mm de comprimento e de 20 mm de diâmetro foram mergulhadas durante aproximadamente 10 min em uma solução de água-régia-fluorada (20%), lavadas com água e álcool e secas ao ar.

O tubo de quartzo foi limpo com uma solução de HF 5% em água, lavado com tetracloreto de carbono, álcool e água. A barra de alumínio foi colocada dentro do cadinho e alojada dentro do tubo. Após 10 min de fluxo de argônio, para "lavar" a atmosfera dentro do tubo, a fonte de RF foi ligada.

Quando a primeira zona de fusão apareceu no início da barra o motor-redutor foi acionado a fim de que, a zona líquida se deslocasse por toda a barra. Toda a vez que a última zona era atingida o motor e o forno eram desligados, o cadinho era, então, puxado manualmente para o início e o processo reiniciado.

Atingindo-se o número de passadas desejadas o gás era desligado, o tubo aberto e a barra purificada retirada para a análise.

Durante as experiências de fusão zonal, a temperatura no interior do tubo, perto da zona de fusão, foi mantida constante com a ajuda de um termopar colocado próximo da bobina de indução e da

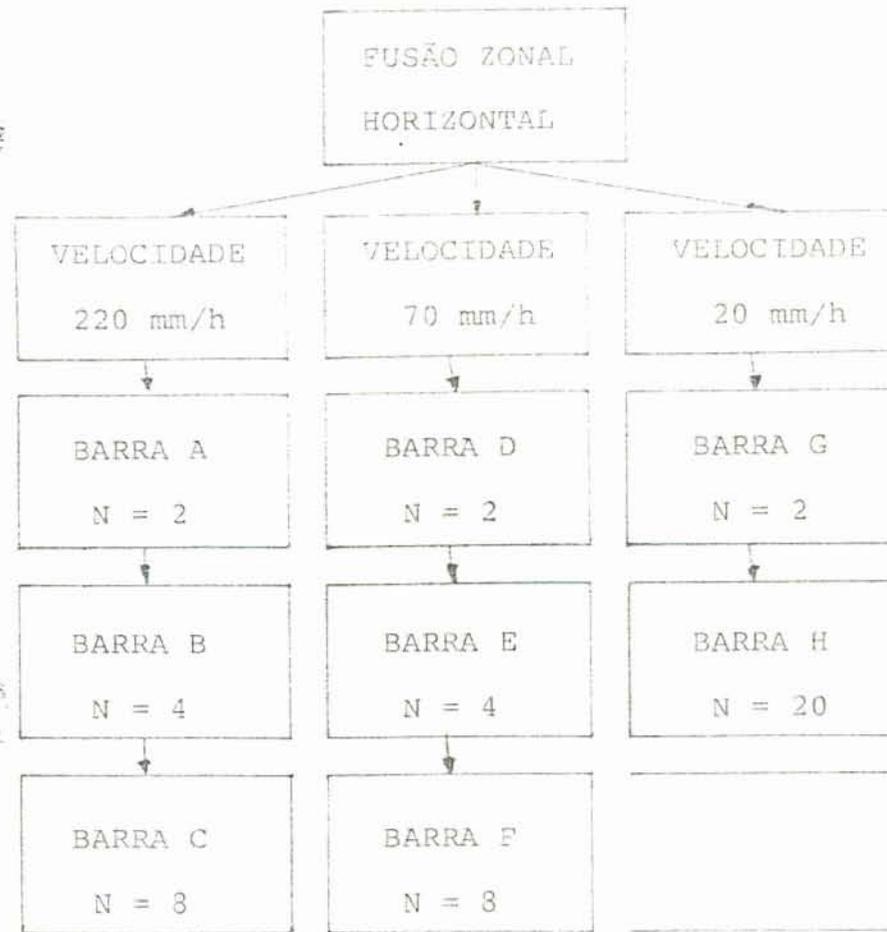


Figura 21 - Esquema mostrando o número de barras de alumínio purificadas durante este trabalho, com velocidades e número de passos (N) diferentes

zona líquida. O termopar foi mantido à mesma distância da bobina e da zona durante todas as experiências de fusão zonal. Como a fonte de aquecimento utilizada foi de RF, um termopar colocado perto da bobina de indução sofre perturbações devido ao campo magnético. Portanto, a fim de manter constantes estas perturbações, o termopar não poderia ser deslocado e a potência da fonte de RF deveria ser mantida constante durante todas as leituras de temperatura.

3.4. Métodos de Análise

Para avaliar os resultados foram utilizados os seguintes métodos de análise:

3.4.1. Macrografia

3.4.2. Micrografia Ótica

3.4.3. Microanálise eletrônica

3.4.4. Espectrografia de emissão

3.4.5. Absorção atômica

Na figura 22 mostra-se a sequência utilizada na obtenção dos corpos de prova para cada método de análise utilizado.

3.4.1. Macrografia

As barras de alumínio após a fusão zonal foram mergulhadas em uma solução de água-régia-fluorada a 20%, para uma limpeza superficial removendo a camada de óxido formada durante a fusão e para revelar a macroestrutura.

3.4.2. Micrografia Ótica

Utilizou-se a micrografia ótica para analisar as modificações que ocorrem na microestrutura da barra de alumínio após a redistribuição do soluto por fusão zonal. As análises foram baseadas nos trabalhos publicados por Chalmers [14], Tiller e Rutter [13] e Biloni [15], [16].

As microestruturas foram observadas e fotografadas e as fotos mais significativas serão mostradas na secção 4.2.

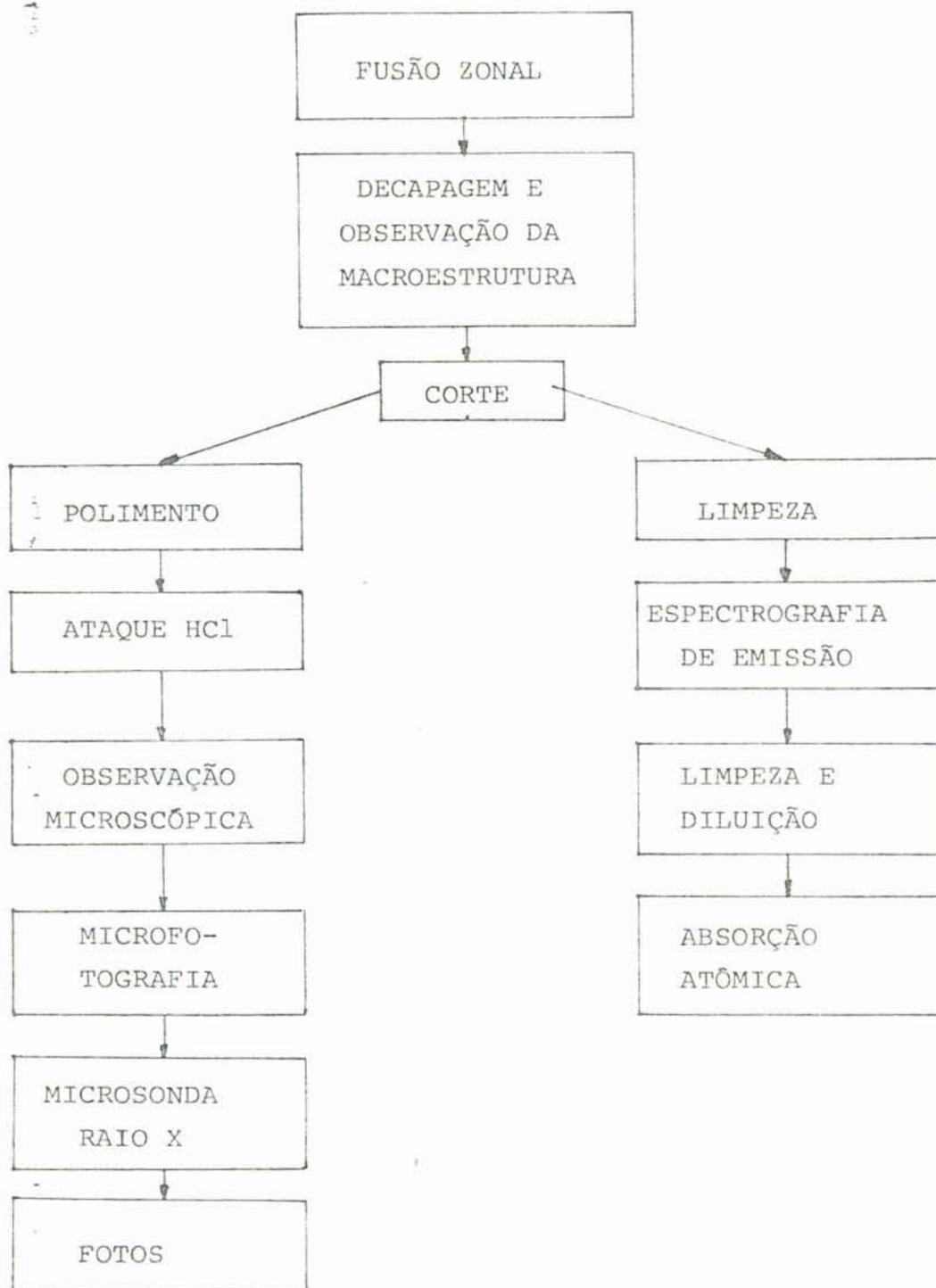


Figura 22 - Representação esquemática da sequência utilizada para obtenção dos corpos de provas e dos métodos de análise utilizados na caracterização das barras de alumínio após o processo de fusão zonal

Para a análise microscópica, os corpos de prova foram obtidos cortando-se a barra de alumínio transversalmente com uma serra manual. Os corpos de prova foram polidos manualmente na seguinte sequência de lixas: 100, 280, 320, 400 e 600. Para um acabamento final foi feito o polimento eletrolítico com uma solução de : ácido perclórico 200 ml, etanol 700 ml e butilcelossolve 100 ml, durante 10 a 15 segundos com corrente de 200 mA e tensão de 30 V. [17], [18].

O ataque para a revelação da microestrutura foi com ácido fluorídrico dissolvido em água a 5%, durante 10 a 30 segundos. Notou-se que o ataque do HF era mais rápido nos corpos de prova correspondentes ao final da barra do que nos correspondentes ao início da barra.

3.4.3. Microanálise Eletrônica

A microanálise eletrônica foi utilizada após a microscopia ótica para revelar alguns detalhes da estrutura de alguns corpos de prova que não foi possível observar no microscópio ótico. Para a observação da distribuição do ferro nestas estruturas foi utilizada a radiação $K_{\alpha 1}$, e as fotos mais significativas serão mostradas na seção 4.3.

3.4.4. Espectrografia de Emissão

Na espectrografia de emissão, o espectro emitido pela amo-

tra são linhas correspondentes aos elementos presentes. E como todos os elementos possuem seus espectros definidos, tem-se uma visão geral das impurezas mais significativas da amostra dentro do limite de detecção do aparelho.

Neste trabalho a espectrografia de emissão foi utilizada para uma análise qualitativa nas primeiras barras produzidas por fusão zonal horizontal e para constatar a presença ou não de impurezas que não poderiam ser detectadas pela absorção atômica, como no caso do boro.

3.4.5. Absorção Atômica

No método de absorção atômica a fonte de radiação é uma lâmpada de cátodo ôco. As radiações emitidas consistem de linhas discretas do metal do cátodo mais a do gás de preenchimento da lâmpada. O gás é escolhido de modo a fornecer o mínimo possível de interferências espectrais com o referido material.

Neste método a amostra deve estar em solução líquida, portanto a amostra é diluída e destruída. Por esse motivo, utilizou-se este método por último.

Os corpos de prova para as análises foram retirados do início, do meio e do final das barras de alumínio. Somente a BARRA H, N = 20 passos, V = 20 mm/h foi totalmente analisada, os corpos de prova da BARRA H foram retirados da mesma conforme a figura 23.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos na purificação por fusão zonal horizontal serão apresentados e analisados respeitando-se a sequência utilizada na metodologia.

4.1. Macrografia

O comportamento macrográfico de todas as barras produzidas para este trabalho foram semelhantes. Observou-se, em geral, grãos que se alongavam na direção do fim da barra, devido à extração de calor longitudinal promovendo a solidificação unidirecional que ocorre na fusão zonal. O aparecimento de novos grãos, dependendo da velocidade utilizada e do número de passadas da zona líquida, acontecia geralmente a 1/3 do início da barra. O aumento do número de grãos no meio da barra foi devido às perturbações sofridas pelo sistema durante a solidificação [36], [9], [2]. Supondo que as perturbações mecânicas se mantivessem constantes durante o processo de purificação, isto é, vibrações do sistema e variações na velocidade de deslocamento da zona líquida, o surgimento de novos grãos pode ser consequência do acúmulo de impurezas arrastadas pela zona de fusão e que promovem o super resfriamento constitucional, que por sua vez favorece o aparecimento de uma interface não plana de solidificação [8], [14], [16], [36], e o surgimento de novos grãos.

Algumas vezes a fusão foi interrompida no meio da barra,

pois o tempo que levava cada passada era muito longo. Para reiniciar o processo o cadinho com a barra eram puxados para trás 50 a 60 mm. Não foram observadas alterações na macroestrutura da barra quanto ao surgimento de novos grãos a partir destas interrupções.

A superfície da barra que ficou em contato com o cadinho adquiriu o formato deste após a primeira passada. A superfície livre continuou arredondada, porém mais larga, devido à camada de óxido formada sobre o alumínio que aumentou a tensão superficial do líquido e não deixou a barra perder o formato inicial.

Não foram fotografadas as macroestruturas das barras.

4.2. Micrografia Ótica

4.2.1. Apresentação dos Resultados e Discussão

Na figura 24 são apresentados os resultados da análise micrográfica da BARRA H ($V = 20$ mm/h, $N = 20$ passos). Oito fotos obtidas com aumento de 50 X, de cortes transversais de oito partes da barra mostrados na figura 23 da secção 3.4. e analisados por microscopia ótica, na seguinte ordem:

Figura 24.1, $x = 30$ mm

Figura 24.2, $x = 60$ mm

Figura 24.3, $x = 90$ mm

Figura 24.4, $x = 120$ mm

Figura 24.5, $x = 150$ mm

Figura 24.6, $x = 180$ mm

Figura 24.7, $x = 220$ mm

Figura 24.8, $x = 230$ mm

A figura 25 mostra a mesma seqüência de micrografias da figura 24 obtidas com aumento de 100 X. E a figura 25.7.1 mostra a microestrutura da figura 24.7 com aumento de 500 X.

Na figura 26 é apresentada uma seqüência de micrografias correspondente ao início, ao meio e ao final das BARRAS C, F e H, obtidas com aumento de 50 X, de cortes transversais, confrontando as velocidades utilizadas no deslocamento da zona líquida com as microestruturas reveladas na seguinte ordem:

Fig. 26.1 - início da BARRA C - $V = 220$ mm/h, $N = 8$ passos

Fig. 26.2 - meio da BARRA C - $V = 220$ mm/h, $N = 8$ passos

Fig. 26.3 - final da BARRA C - $V = 220$ mm/h, $N = 8$ passos

Fig. 26.4 - início da BARRA F - $V = 70$ mm/h, $N = 8$ passos

Fig. 26.5 - meio da BARRA F - $V = 70$ mm/h, $N = 8$ passos

Fig. 26.6 - final da BARRA F - $V = 70$ mm/h, $N = 8$ passos

Fig. 26.7 - início da BARRA H - $V = 20$ mm/h, $N = 20$ passos

Fig. 26.8 - meio da BARRA H - $V = 20$ mm/h, $N = 20$ passos

Fig. 26.9 - final da BARRA H - $V = 20$ mm/h, $N = 20$ passos

A figura 27 mostra uma seqüência de micrografias do início das BARRAS E e F, obtidas com aumento de 50 X de cortes transversais, para uma mesma velocidade da zona líquida (70 mm/h), e diferentes números de passadas $N = 2$ e 8 passos.

Fig. 27.1 - início da BARRA D, $N = 2$ passos

Fig. 27.2 - início da BARRA F, $N = 8$ passos

Observando-se a seqüência de micrografias das figuras 24 e 25 verifica-se que o número de grãos aumenta na direção do final da BARRA H.

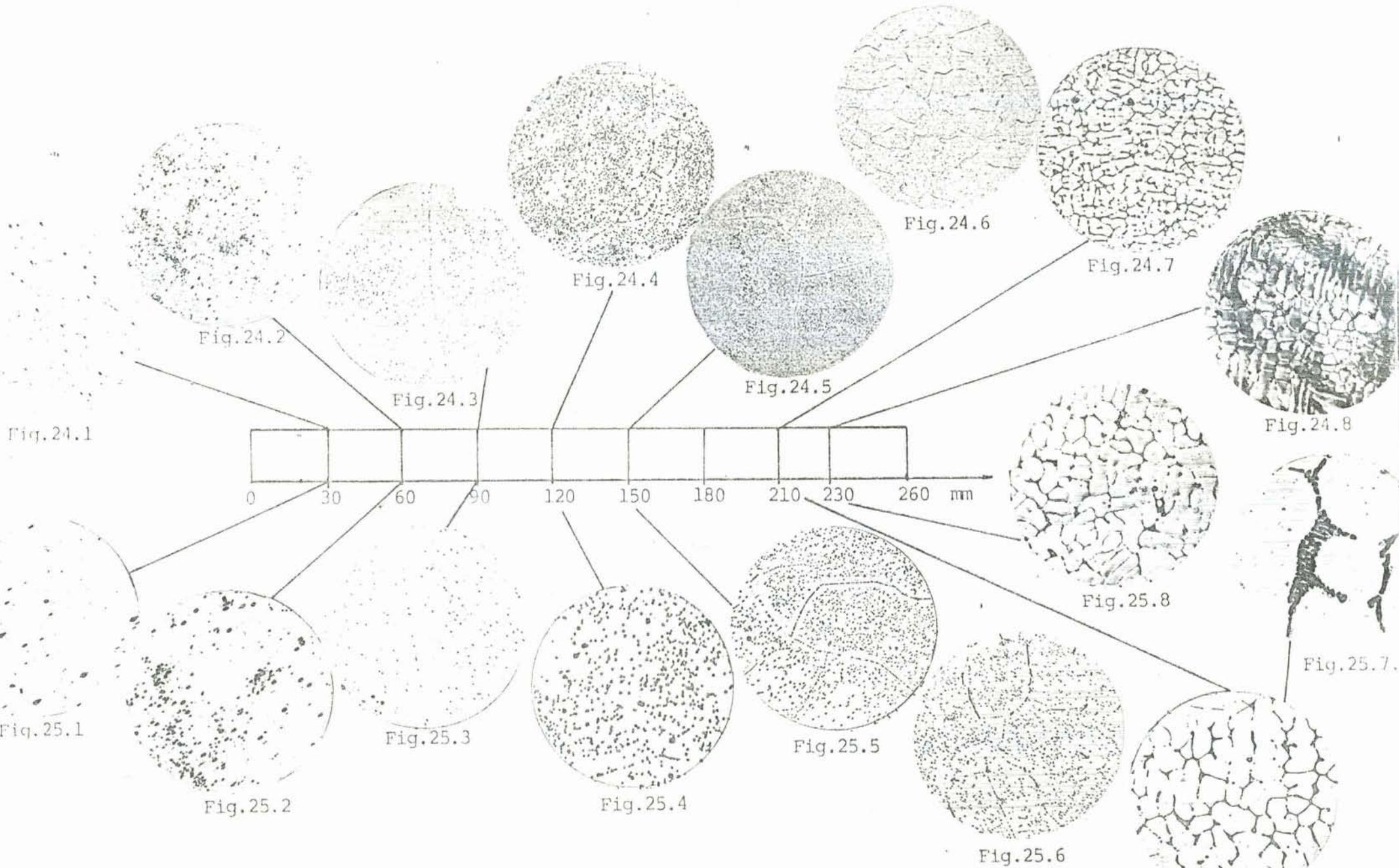


Fig. 24 - Resultados micrografia ótica, BARRA H, N=20, V=20 mm/h, aumento 50 X
 Fig. 25 - Resultados micrografia ótica, BARRA H, N=20, V=20 mm/h, aumento 100 X
 Fig. 25.7.1 - Resultados micrografia ótica, RAPRA H, N=20, V=20 mm/h, aumento 500 X

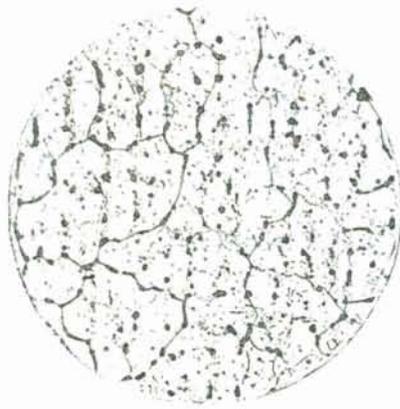


Fig.26.1



Fig.26.2

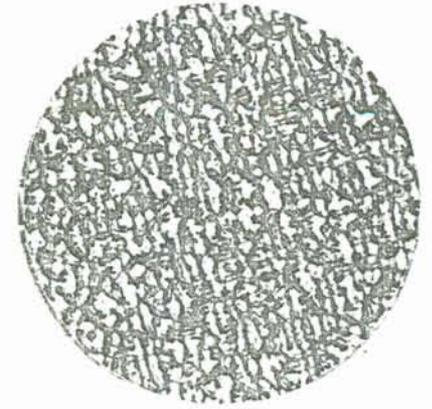


Fig. 26.3

Fig.26.1 - Início da BARRA C, $V=220$ mm/h, $N=8$ passos, aum. 50 X
Fig.26.2 - Meio da BARRA C , $V=220$ mm/h, $N=8$ passos, aum. 50 X
Fig.26.3 - Fim da BARRA C , $V=220$ mm/h, $N=8$ passos, aum. 50 X



Fig.26.4



Fig.26.5



Fig. 26.6

Fig.26.4 - Início da BARRA F, $V=70$ mm/h, $N=8$ passos, aum. 50 X
Fig.26.5 - Meio da BARRA F , $V=70$ mm/h, $N=8$ passos, aum. 50 X
Fig.26.6 - Fim da BARRA F , $V=70$ mm/h, $N=8$ passos, aum. 50 X



Fig.26.7



Fig.26.8



Fig. 26.9

Fig.26.7 - Início da BARRA H, $V=20$ mm/h, $N=20$, aum. 50 X
Fig.26.8 - Meio da BARRA H , $V=20$ mm/h, $N=20$, aum. 50 X
Fig.26.9 - Fim da BARRA H , $V=20$ mm/h, $N=20$, aum. 50 X

Figura 27 - Micrografias obtidas com aumento de 50 X do início das BARRAS D e F



Fig.27.1 - Início da BARRA D, V = 70 mm/h, N = 2 passos



Fig.27.2 - Início da BARRA F, V = 70 mm/h, N = 8 passos

Nas figuras 24.3 e 25.3 correspondentes a um corte transversal feito a 90 mm, isto é, quase 1/3 do início da barra observa-se o aparecimento do primeiro contorno de grão, como já havia sido observado na análise macrográfica.

A região inicial da BARRA H, figuras 24.1, 24.2, 25.1 e 25.2 a frente de solidificação pode ser considerada plana e a região monocristalina. O arraste das impurezas, que ocorre na fusão zonal, para o final da barra provoca o aparecimento do super resfriamento constitucional o que provoca a degeneração da interface plana de solidificação favorecendo o aparecimento de nodos que dão origem à estrutura celular [14], [9]. Nas figuras 24.6 e 25.6 (meio da BARRA H) observa-se uma estrutura começando a se tornar celular e no final da BARRA H (Figuras 24.7, 24.8, 25.7 e 25.8) uma estrutura celular melhor caracterizada com concentrações de precipitados nos contornos de grão (Figura 24.7.1).

Como as impurezas geralmente tendem a localizar-se nos contornos de grão [3], [13], [14], com a análise micrográfica pode-se ter uma idéia qualitativa da eficiência da purificação em determinadas regiões da barra após a fusão zonal [2], [16] e [19].

Portanto, pelas figuras 24 e 25 supõe-se que a parte mais pura da BARRA H é o início e a mais impura o final.

Observando-se as microestruturas da figura 26 e comparando-as com as velocidades utilizadas para deslocar a zona líquida, o número de grãos da parte inicial das barras diminui com o decréscimo da velocidade. Supondo que as impurezas localizem-se preferencialmente nos contornos de grão, o início da BARRA H, corres -

Comparando os resultados numéricos da Tabela IV com as micrografias apresentadas na figura 26, observa-se que o início e o meio da BARRA C possuem a mesma concentração relativa e microestruturas semelhantes, quase celular.

O meio da BARRA H, pela Tabela IV, é mais puro que o início da BARRA F. Analisando as microestruturas das figuras 26.5 e 26.8, observa-se que a BARRA H (meio) apresenta maior número de grãos do que o início da BARRA F, mas observa-se também que a quantidade de precipitados nos contornos de grão no meio da BARRA H é menor do que no início da BARRA F.

Pela teoria, [20], [2], [3], quanto menor a velocidade da zona de fusão, menor o tamanho da zona líquida e portanto maior a purificação final alcançada. Portanto, as microestruturas apresentadas pela figura 26 estão de acordo com a teoria.

A figura 27 mostra a comparação entre as microestruturas do início das BARRAS D e F, para a mesma velocidade de deslocamento da zona líquida (70 mm/h) e diferentes números de passadas ($N = 2$ e 8). O início da BARRA D (Fig. 27.) apresenta maior número de grãos do que o início da BARRA F, com uma estrutura tendendo a celular e grande quantidade de precipitados nos contornos de grão. Portanto o início da BARRA F é mais puro que o início da BARRA D, o que concorda com a teoria, [3], [14], [19] [16], de que quanto maior o número de passadas, até um limite denominado "última distribuição de soluto", maior a purificação final alcançada.

4.3. Microanálise Eletrônica

4.3.1. Apresentação dos Resultados e Discussão

Os resultados da microanálise eletrônica obtidos de certos pontos das barras e imagens de RAIIO X são mostrados na seguinte sequência:

A) Perfil da distribuição do ferro (K_{α}) ao longo da linha I-II:

Fig.28.1.A - meio da BARRA A - V = 220 mm/h, N = 2 passos

Fig.28.2.A - final da BARRA A - V = 220 mm/h, N = 2 passos

Fig.28.3.A - início da BARRA B - V = 220 mm/h, N = 4 passos

Fig.28.4.A - meio da BARRA B - V = 220 mm/h, N = 4 passos

Fig.28.5.A - início da BARRA G - V = 20 mm/h, N = 2 passos

B) Imagens de RAIIO X do ferro correspondentes às imagens eletrônicas das figuras 28:

Fig.28.1.B - meio da BARRA A

Fig.28.2.B - final da BARRA A

Fig.28.3.B - início da BARRA B

Fig.28.4.B - meio da BARRA B

Fig.28.5.B - início da BARRA G.

Figura 28 - Microanálise eletrônica

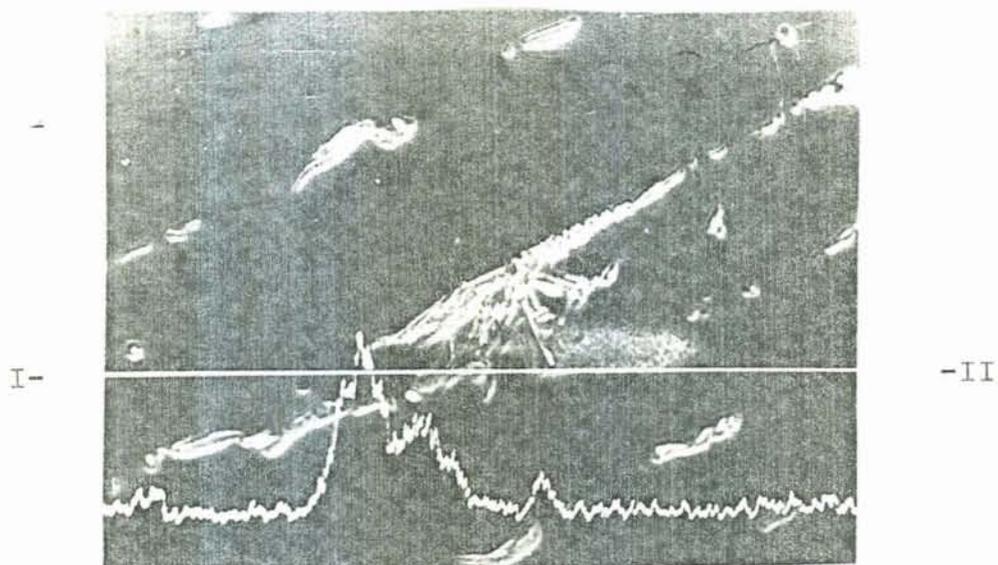


Fig. 28.1.A - Perfil da distribuição do ferro (K_{α}) ao longo da linha I-II para o meio da BARRA A, $V = 220 \text{ mm/h}$, $N = 2$ passos, $500 \times$



Fig. 28.1.B - Imagem de RAIIO X do ferro correspondente à imagem eletrônica da fig.28.1.A, $500 \times$

Figura 28 - Microanálise eletrônica

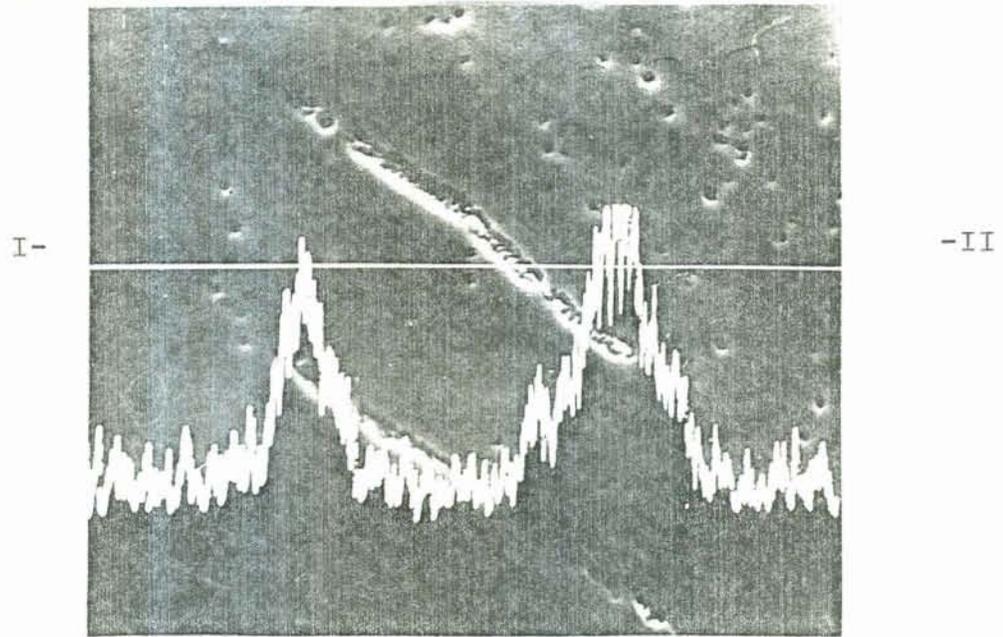


Fig. 28.2.A - Perfil da distribuição do Fe (K_{α}) ao longo da linha I-II no final da BARRA A, $V = 220$ mm/h, $N = 2$ passos, 500 X

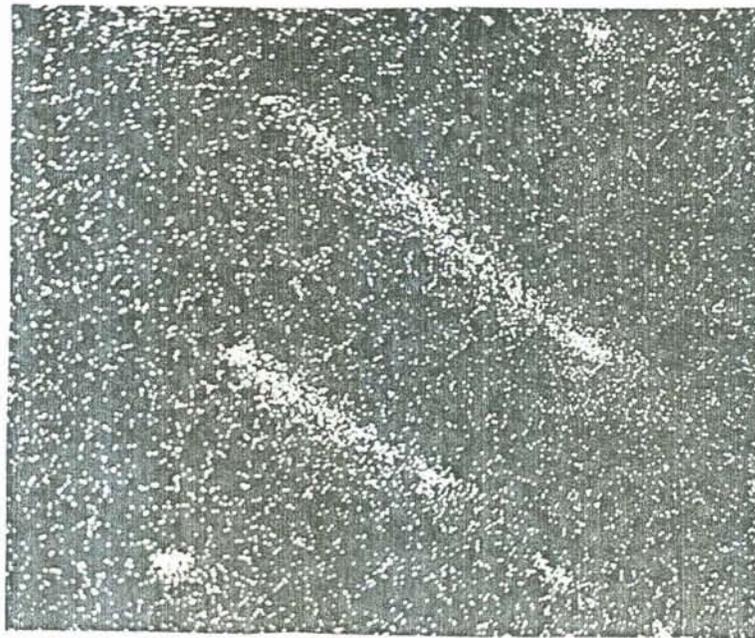


Fig. 28.2.B - Imagem de RAIIO X do Fe correspondente à imagem eletrônica da fig. 28.2.A, 500 X

Figura 28 - Microanálise eletrônica

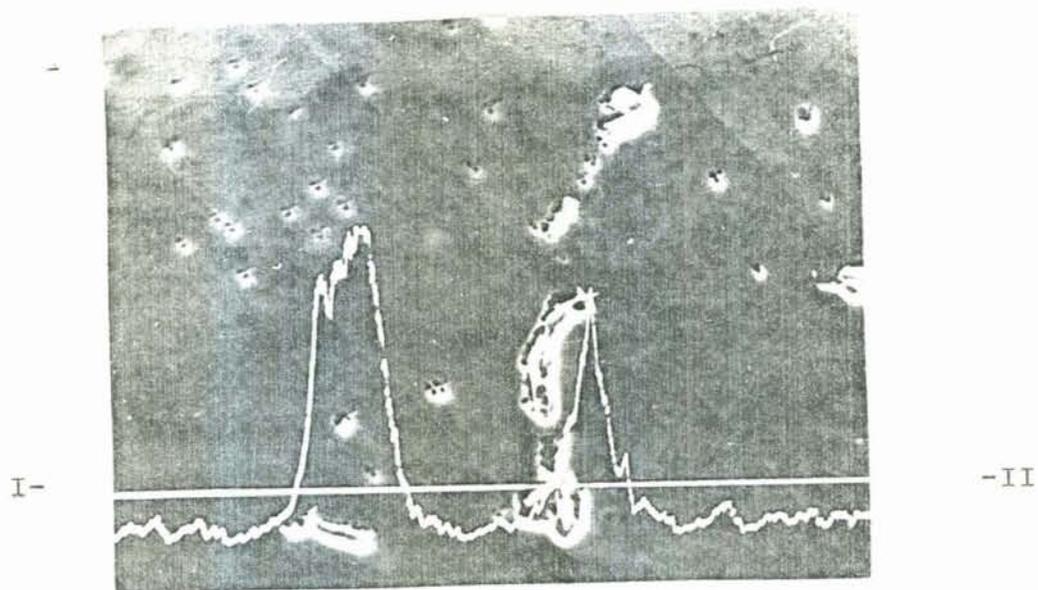


Fig. 28.3.A - Perfil da distribuição do Fe (K_{α}) ao longo da linha I-II para o início da BARRA B, $V = 220 \text{ mm/h}$, $N = 4$ passos, $500 \times$



Fig. 28.3.B - Imagem de RAIIO X do Fe correspondente à imagem eletrônica da fig. 28.3.A, $500 \times$

Figura 28 - Microanálise eletrônica

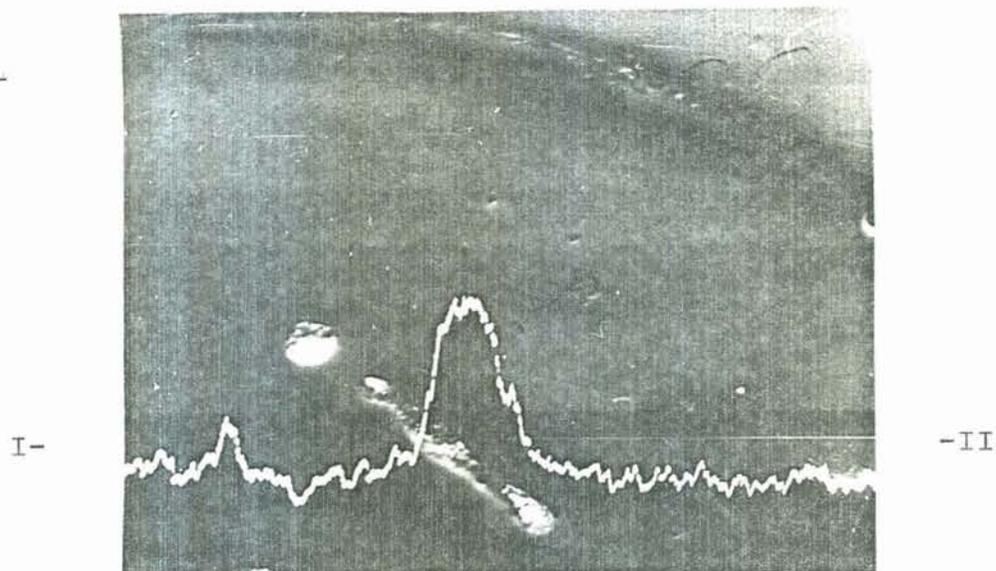


Fig. 28.4.A - Perfil da distribuição do ferro (K_{α}) ao longo da linha I-II para o meio da BARRA B, $V = 220$ mm/h, $N = 4$, 500 X



Fig. 28.4.B - Imagem de RAIIO X do ferro correspondente à imagem eletrônica da fig. 28.4.A, 500 X

Figura 28 - Microanálise eletrônica

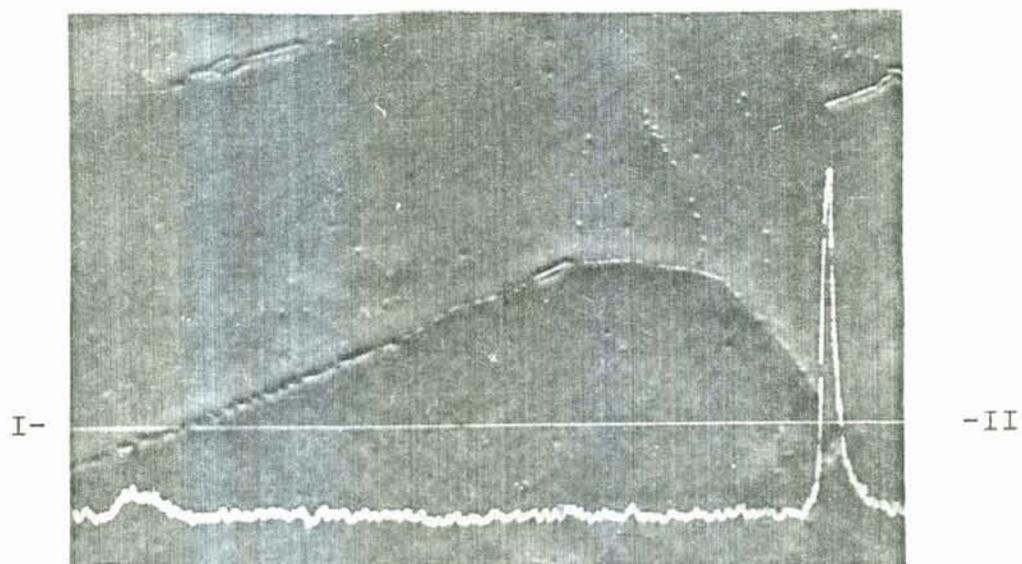


Fig. 28.5.A - Perfil da distribuição do Fe (K_{α}) ao longo da linha I-II do início da BARRA G, $V = 20$ mm/h, $N = 2$ 1000 X



Fig. 28.5.B - Imagem de RAIÓ X do ferro correspondente à imagem eletrônica da fig. 28.5.A, 1000 X

Como o ferro é a impureza mais significativa no alumínio inicial utilizado neste trabalho (ver Tabelas I e II), foram feitas observações ao microscópio eletrônico de varredura, determinações do perfil da distribuição desta impureza em certos pontos das barras, e imagens de RAIIO X, após a fusão zonal horizontal.

As figuras do perfil de distribuição do ferro, assim como as imagens de RAIIO X, comprovam o que já era esperado analisando-se o diagrama de fase Al-Fe da figura 29 anexo I, que o Ferro encontra-se em maior quantidade como precipitado nos contornos de grão nas concentrações analisadas [29]. [9].

Na figura 29 anexo I (diagrama de fase Al-Fe) encontram-se traçadas a composição inicial do Fe no Al ($C_o = 1850$ ppm), a composição de Fe no início da BARRA H ($C_i = 50$ ppm) e a composição do Fe no fim da BARRA H ($C_f = 7200$ ppm).

As figuras 30, 31, 32 e 33 anexo I correspondem aos diagramas de fase respectivamente do Al-Si, Al-Ni, Al-Cu e Al-Zn, onde estão assinaladas C_o , C_i e C_f correspondentes às concentrações de Si, Ni, Cu e Zn encontradas no alumínio primário, no início e no final da BARRA H. Escolheu-se identificar somente as composições C_o , C_i e C_f por serem as mais significativas encontradas na análise por absorção atômica que será discutida na secção 4.5. Observando-se as composições C_i e C_f nos diagramas de fase, nota-se que a maior parte destas impurezas devem ser encontradas como precipitados nos contornos de grão [9], [19]. No caso do Fe provavelmente na composição $C_f = 0,72\%$ encontrar-se-ia uma quantidade expressiva de eutético nos contornos de grão. A micrografia da figura 25.7.1 mostra o eutético nos contornos de grão.

Portanto, considerando-se o alumínio inicial utilizado para este trabalho e as barras após a fusão zonal, supõem-se que a quantidade de grãos e precipitados nos contornos indicam comparativamente uma purificação bem sucedida.

4.4. Espectrografia de Emissão

4.4.1. Apresentação dos Resultados e Discussão

Como já foi mencionado na secção 3.4., a espectrografia de emissão foi utilizada neste trabalho para uma análise qualitativa de certas impurezas no alumínio. Os resultados da análise são mostrados nas seguintes tabelas:

Tabela V - BARRA A - N = 2, V = 220 mm/h

Tabela VI - BARRA C - N = 8, V = 220 mm/h

Tabela VII - BARRA D - N = 2, V = 70 mm/h

Tabela VIII - BARRA H - N = 20, V = 20 mm/h.

TABELA V					
Elem.	Al - inicial	I	M	F	lim. de detec.
Fe	x	x	x	x	5 ppm
Si	x	x	x	x	20 ppm
B	x	x	x	x	10 ppm

Tabela V - Análise por espectrofotometria de emissão do início, meio e fim da BARRA A, V = 220 mm/h, N = 2 passos

TABELA VI					
Elem.	Al - inicial	I	M	F	lim. de detec.
Fe	x	x	x	x	5 ppm
Si	x	x	x	x	20 ppm
B	x	x	x	x	10 ppm

Tabela VI - Análise de espectrografia de emissão do início, meio e fim da BARRA C, V = 220 mm/h, N = 8 passos

TABELA VII					
Elem.	Al - inicial	I	M	F	lim. de detec.
Fe	x	x	x	x	5 ppm
Si	x	x	x	x	20 ppm
B	x	-	-	x	10 ppm

Tabela VII - Análise de espectrografia de emissão do início, meio e fim da BARRA D, V = 70 mm/h, N = 2 passos

OBS. (x) - presente

(-) - ausente

lim. de detec. - limite de detecção do aparelho

TABELA VIII										
Elem.	Al-inicial	10 mm	50 mm	70 mm	100 mm	130 mm	160 mm	195 mm	245 mm	lim.deteccão
Fe	x	x	x	x	x	x	x	x	x	5 ppm
Si	x	x	x	x	x	x	x	x	x	20 ppm
B	x	-	-	-	-	-	-	-	x	10 ppm
Ga	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3 ppm
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10 ppm
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5 ppm
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10 ppm
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20 ppm
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1 ppm
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 ppm
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5 ppm

Tabela VIII - Análise de espectrografia de emissão para a BARRA H nas posições:

x = 10 mm, 50 mm, 70 mm, 100 mm, 130 mm, 160 mm, 195 mm e 245 mm,
em relação ao início da barra

V = 20 mm/h

N = 20 passos

OBS. (x) - presente

(-) - ausente

Observando-se o Boro nas tabelas V, VI, VII e VIII concluiu-se que esta impureza possui $K < 1$ pois é arrastada pela zona de fusão para o final da barra. O diagrama Al-B da figura 34 (anexo I) comprova os resultados encontrados para o coeficiente de distribuição do B, isto é $K < 1$.

Como na BARRA H utilizou-se a menor velocidade de deslocamento da zona de fusão (20 mm/h) e o maior número de passadas ($N = 20$ passos), espera-se que as impurezas que não alcançaram os limites de detecção do aparelho utilizado para a análise de espectrografia de emissão e que estejam presentes no alumínio inicial em quantidades significativas, sejam detectadas no início (com $K > 1$) ou no final ($K < 1$) da BARRA H.

Na tabela VIII, impurezas como o Ga, Ca, Na, V, Ti, Zr, W e Cr não foram detectadas pelo aparelho nem no início nem no fim da BARRA H. Isto comprova que suas quantidades não eram significativas no alumínio inicial ou como no caso do Cr cujo coeficiente de distribuição teórico é próximo da unidade, não foram arrastadas pela zona de fusão durante o processo de fusão zonal horizontal.

4.5. Absorção Atômica

4.5.1. Apresentação dos Resultados e Discussão

As impurezas do alumínio analisadas por absorção atômica foram as seguintes: Fe, Si, Ni, Cu, Zn, Mg, Mn, Sb e Sn. Em todos os corpos de prova analisados as quantidades encontradas para as impurezas Mn, Mg, Sb e Sn foram:

Mg < 0,33 ppm

Mn < 24 ppm

Sn < 49 ppm

Sb < 29 ppm

Portanto, analisar-se-á mais detalhadamente a distribuição do Fe, Si, Cu, Ni e Zn.

A BARRA H será analisada mais detalhadamente pois foi processada com a menor velocidade de deslocamento da zona líquida, o maior número de passadas e foi analisada por absorção atômica em oito pontos diferentes.

A concentração total relativa apresentada nesta secção, foi calculada a partir dos resultados obtidos pela análise por absorção atômica do Fe, Si, Cu, Ni, Zn, Mg, Mn, Sn e Sb. Para as impurezas que não alcançaram o limite de detecção (como o Mg), a quantidade que foi levada em conta foi o limite de detecção da análise, isto é, 0,33 ppm para o Mg.

A eficiência da purificação foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\eta = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max}} \times 100$$

onde:

C_{\max} é a concentração máxima alcançada

C_{\min} é a concentração mínima alcançada.

A tabela X mostra a eficiência da purificação para o Fe, Si e o Cu para a BARRA H.

A tabela XI mostra a eficiência da purificação para o Fe, Si e o Cu para as BARRAS D, E e F.

A tabela XII mostra a eficiência da purificação total alcançada para todas as barras produzidas para este trabalho.

Fig. 35 - Curvas traçadas a partir dos resultados obtidos pelas análises de absorção atômica para o Fe, Si, Cu, Ni e o Zn para a BARRA H. A parte pontilhada da curva correspondente ao Ni indica que devido ao limite de detecção da análise não foi possível obter-se valores reais menores que 10 ppm.

Fig. 36 - mostra a distribuição total C/C_0 , para a BARRA H.

Fig. 37 - mostra a distribuição total C/C_0 para as BARRAS D, E e F, processadas com a mesma velocidade da zona líquida (70 mm/h) e diferentes números de passadas (N = 2, 4 e 8).

Fig. 38 - mostra a distribuição total C/C_0 para as BARRAS D e G, para o mesmo número de passadas (N = 2) e diferentes velocidades da zona líquida.

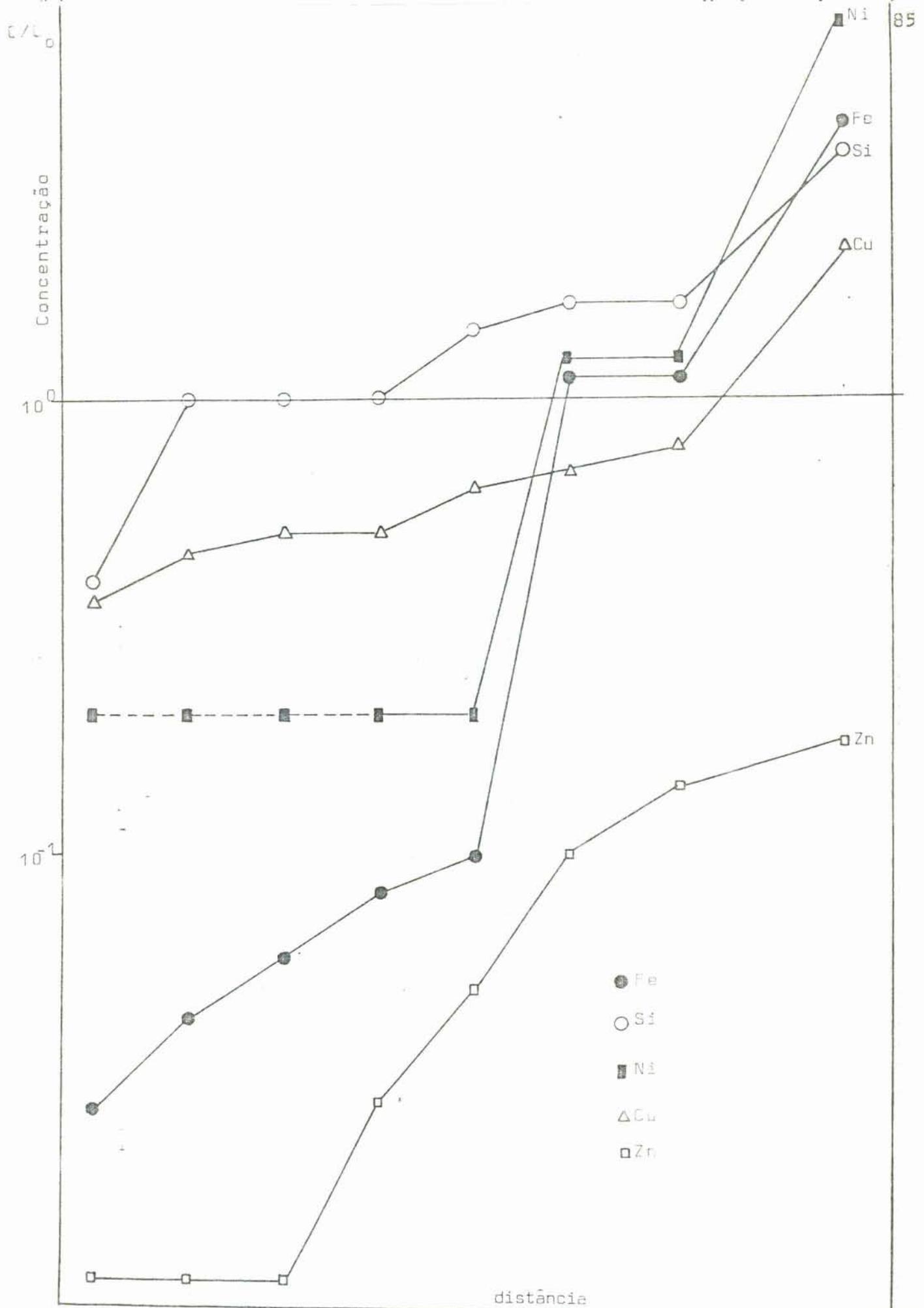


Figura 35 - Distribuição de algumas impurezas na BARRA H de alumínio após o processo de fusão zonal horizontal com velocidade de 20 mm/h e $N = 20$. Método de análise absorção atômica

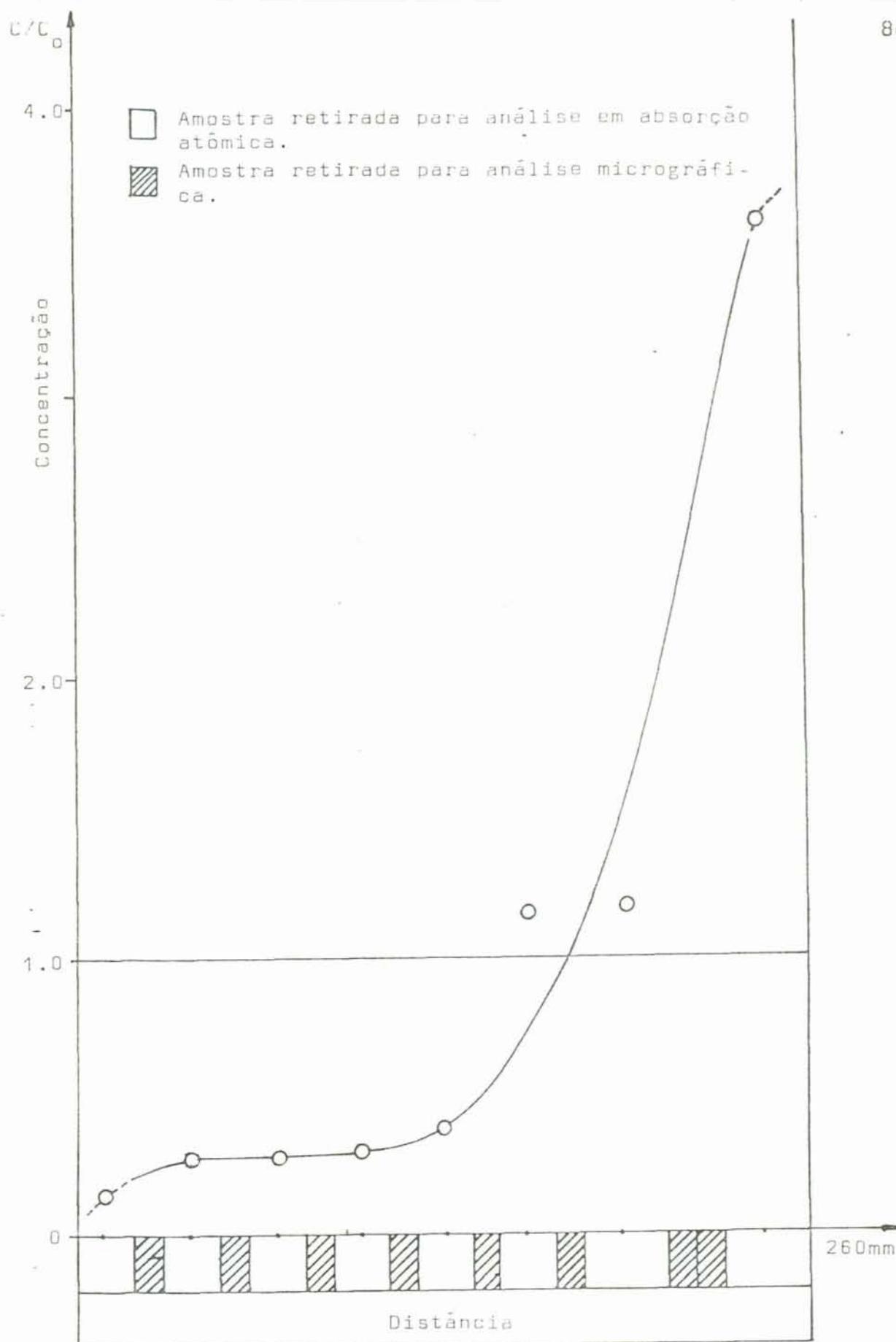


Figura 36 - Distribuição da concentração (total) de soluto na BARRA de alumínio após 20 passadas com velocidade de 20 mm/h no processo de purificação por fusão zonal horizontal, onde C_0 é a concentração inicial e C a soma das impurezas analisadas (Fe, Si, Mn, Mg, Ni, Cu, Zn, Sn e Sb)

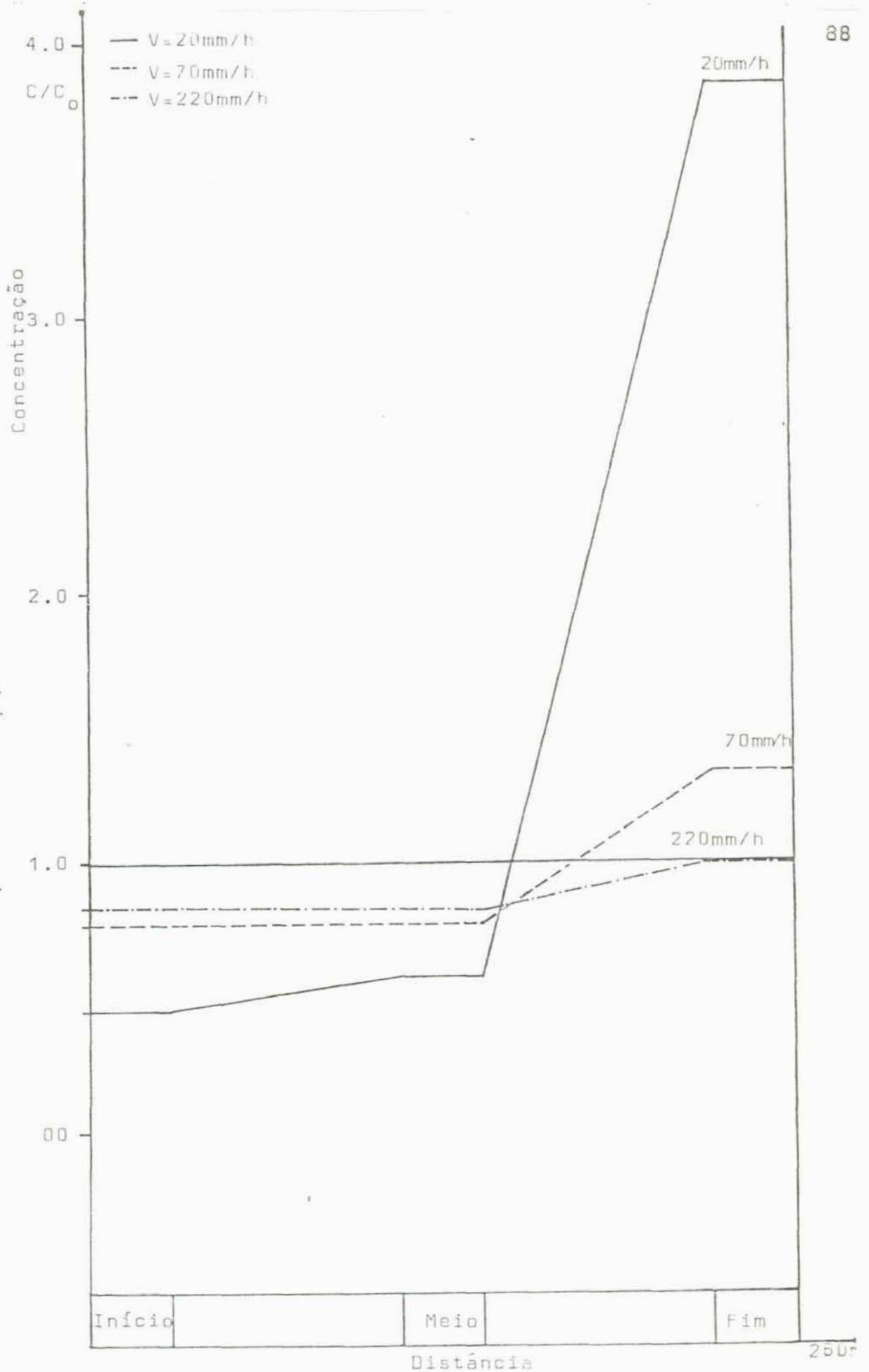


Figura 38 - Curvas de distribuição total de soluto em 3 barras de alumínio, comparando as velocidades utilizadas durante o processo de fusão zonal horizontal, para 2 passagens da zona líquida ($N = 2$). As amostras para as análises foram retiradas do início, do meio e do fim da barra. A análise utilizada foi absorção atômica

Fig. 39 - mostra curvas da eficiência da purificação total alcançada para várias velocidades e diferentes números de passadas da zona líquida.

TABELA X	
Elemento	η %
Fe	99,34
Si	88,0
Cu	82,6

Tabela X - Eficiência da purificação para a BARRA H, $V = 20$ mm/h, $N = 20$ passos, para o Fe, Si e o Cu

TABELA XI			
Elemento	BARRA D η %	BARRA E η %	BARRA F η %
Fe	52,6	72,0	73,08
Si	50,0	50,0	80,0
Cu	50,0	50,0	50,0

Tabela XI - Eficiência da purificação para o Fe, Si e o Cu nas BARRAS D, E e F

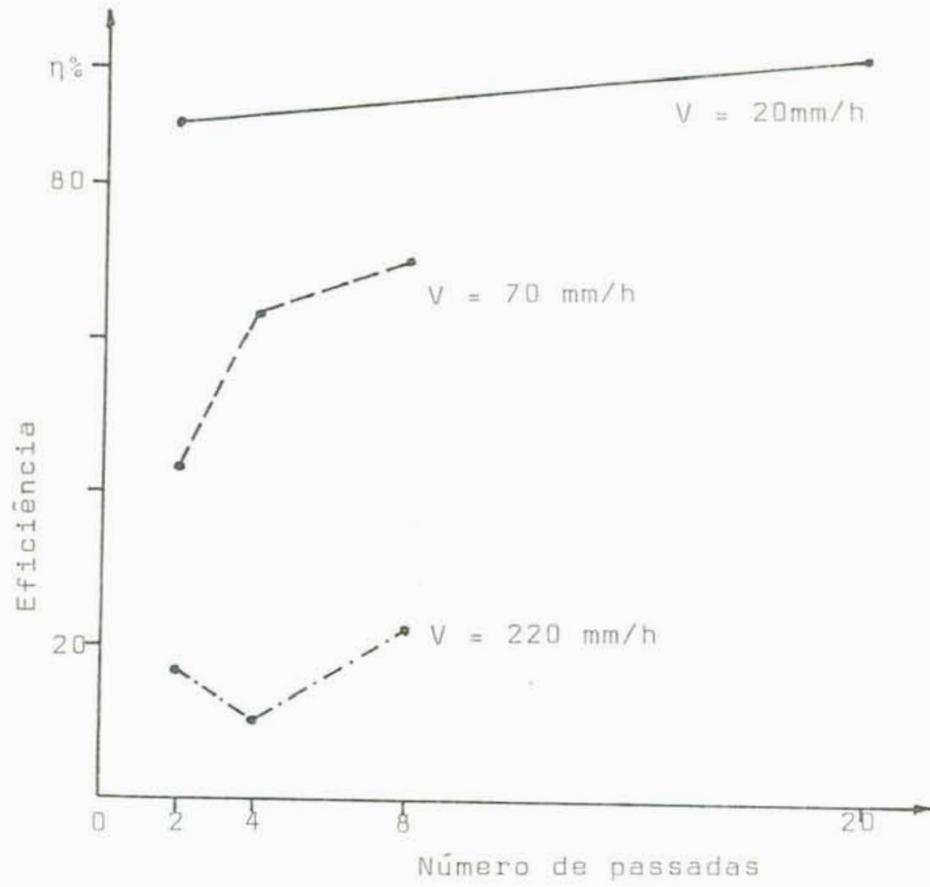


Figura 39 - Gráfico da eficiência da purificação alcançada (η) para várias velocidades da zona líquida e diferentes números de passadas

TABELA XII			
BARRA	veloc. mm/h	N (nº passos)	η % eficiência
A	220	2	16,9
B	220	4	10,2
C	220	8	22,2
D	70	2	42,8
E	70	4	63,4
F	70	8	70,0
G	20	2	87,8
H	20	20	96,04

Tabela XII - Eficiência da purificação total atingida para todas as barras produzidas para este trabalho

Observando-se a curva do Zn na figura 35, nota-se que o comportamento do Zn difere das demais impurezas pois não atinge a concentração inicial C_0 . Como já foi mencionado no capítulo 3, o Zn possui ponto de ebulição muito baixo e por isso é comumente retirado do alumínio por tratamento a vácuo durante algumas horas [12]. Provavelmente uma parte do Zn presente no alumínio inicial tenha vaporizado durante o processo de purificação. A vaporização do Zn, pelos resultados da absorção atômica só foi significativa o suficiente para ser notada na BARRA H. Nesta barra o alumínio ficou mais tempo no estado líquido do que nas outras, pelo número de vezes que a barra foi fundida e pela velocidade baixa de deslocamento da zona líquida [22], [23].

Os coeficientes de distribuição teóricos retirados da literatura são mostrados na tabela IX [11] para o Fe, Si e o Cu.

TABELA IX	
Elemento	K teórico
Fe	0,02-0,03
Si	0,13
Cu	0,14-0,17

Tabela IX - Coeficientes de distribuição teóricos

Comparando as tabelas IX e X observa-se que os valores encontrados para a eficiência da purificação concordam com a literatura e com os coeficientes de distribuição teóricos, isto é, o grau de purificação aumenta com o K_0 afastando-se da unidade [3].

Porém, observando-se a figura 35 nos pontos correspondentes às concentrações relativas de Fe, Si e Cu, constata-se que o cobre atinge a concentração inicial C_0 , mais longe do início da barra do que as outras impurezas. Pelos coeficientes de distribuição da tabela IX era esperado que o Fe e o Si atingissem a concentração inicial após o Cu em relação ao início da BARRA H. Supõe-se então, que este comportamento seja devido à contaminação do cadinho que possui entre suas principais impurezas Fe e Si (ver seção 3.1). A contaminação do cadinho pode ter sido mais observada no Si do que no Fe, pois a concentração inicial de Fe no alumínio é 37 vezes maior que a de Si. Como, porém, o Fe possui coeficiente de distribuição teórico muito menor do que o Si e o Cu esperase que apesar da contaminação, o Fe seja arrastado significativamente pela zona líquida, mais do que o Si e o Cu.

Há autores que mencionam que quanto menor a quantidade de soluto, melhor a purificação alcançada [14], [2]. Como a quantidade de Cu no alumínio inicial é muito menor do que as quantidades de Fe e de Si, isto é, a concentração de Fe é 84,7 vezes a concentração inicial de Cu e a do Si é 22,7 vezes a do Cu, é então esperado um melhor arraste do cobre para o final da barra do que do Si, pois possuem coeficientes de distribuição teóricos da mesma ordem de grandeza (ver tabela IX).

O níquel não atingiu o limite de detecção da análise por absorção atômica, nos primeiros quatro pontos iniciais da BARRA H, portanto não analisar-se-á o comportamento desta impureza na figura 35.

A curva da figura 36 mostra que na BARRA H a parte mais pura é o início da barra, o que está de acordo com a teoria pois as impurezas analisadas por absorção atômica possuem coeficiente de distribuição teórico menor que a unidade.

A figura 37 mostra a distribuição total relativa de impurezas para a mesma velocidade da zona líquida e diferentes números de passadas. Comparando as curvas da figura 37 com a tabela XI, observa-se que para a mesma velocidade obtem-se melhor eficiência de purificação para maiores números de passadas. As BARRAS D, E e F, referentes às curvas mostradas na figura 37 foram analisadas por absorção atômica em três pontos: início, meio e fim.

Observando-se a curva correspondente à BARRA D, na figura 37 ($N = 2$ passadas), descarta-se a possibilidade de ter havido contaminação dos corpos de prova na análise por absorção atômica. Como o corpo de prova extraído do meio da barra foi cortado dos dois lados, enquanto que os corpos de prova do início e do fim foram cortados somente de um lado, se tivesse havido contaminação pelo corte então o corpo de prova do meio da barra seria o mais impuro. Portanto a metodologia aplicada na obtenção dos corpos de prova para a análise de absorção atômica não contaminou as amostras.

Na tabela XI a eficiência da purificação concorda com os coeficientes de distribuição teóricos da tabela IX para $N = 2$ e $N = 4$. Porém em $N = 8$ o Si obteve melhor eficiência de purificação do que o Fe para a velocidade de deslocamento da zona líquida igual a 70 mm/h.

A figura 38 compara todas as velocidades utilizadas para deslocar a zona líquida neste trabalho, com a distribuição das impurezas para o mesmo número de passadas $N = 2$. As curvas mostradas nessa figura correspondem às BARRAS A, D e G, produzidas respectivamente com velocidades de 220 mm/h, 70 mm/h e 20 mm/h.

Observa-se que quanto menor a velocidade menor a quantidade de impurezas no início das barras, concordando, assim com a teoria [20], [14], [16], [28].

A eficiência da purificação nas BARRAS A, D e G, podem ser observadas na tabela XII. Nota-se que a eficiência aumenta com o decréscimo da velocidade.

Na figura 38 a curva correspondente à BARRA A, produzida com velocidade de 220 mm/h, não ultrapassa a linha de concentração inicial C_0 . Ocorre que para $N = 2$ e $V = 220$ mm/h a eficiência da purificação é muito baixa ($\eta = 16,9\%$), isto é, a variação da concentração de impurezas é muito pequena. E como as concentrações do material de partida C_0 , indicadas nos gráficos representam um valor médio dos resultados da análise por absorção atômica obtidos para vários corpos de prova do alumínio inicial, e havendo variações entre eles, a concentração inicial do material de partida da BARRA A provavelmente era um pouco inferior à indicada na figura 38.

Observa-se também, que o meio da BARRA A é um pouco mais puro que o início, pois a variação da concentração de impurezas para a velocidade de 220 mm/h é muito pequena. Como nas análises de absorção atômica as amostras devem ser solubilizadas em quantida-

des adequadas para cada sensibilidade exigida e, como os corpos de prova extraídos das BARRAS A e B foram os primeiros a serem analisados por esse método de análise, não se conhecia perfeitamente a sensibilidade a ser utilizada para este tipo de análise.

Portanto, a sensibilidade empregada para as análises das BARRAS A e B provavelmente não foram suficientes para detectar variações tão pequenas de impurezas [25] .

A figura 39 mostra as curvas correspondentes aos dados da tabela XII, sobre a eficiência da purificação atingida para todas as barras produzidas para este trabalho. Observa-se, primeiramente, que a eficiência da purificação é maior para as menores velocidades. A eficiência maior é atingida com a menor velocidade, isto é, 20 mm/h.

Para a velocidade de 70 mm/h o número de passadas influencia mais na purificação do que para a velocidade de 20 mm/h. Isto é , para velocidades mais altas deve-se usar maior número de passadas da zona líquida para conseguir uma boa eficiência na purificação ou, então, utilizar-se velocidades menores [3], [2], [14] .

A tabela XIII compara a pureza atingida para o início da BARRA H com as purezas mencionadas na literatura. Observa-se uma concordância razoável entre os valores encontrados na literatura com os valores conseguidos empregando-se a metodologia descrita no capítulo 3.

TABELA XIII

ele- men.	BARRA H			REFERÊNCIA A [24]			REFERÊNCIA B [10]			REFERÊNCIA C [11]		
	mater- ial ini- cial	menor concen- tração	% de pu- rifica- ção	mater- ial ini- cial	menor concen- tração	% de pu- rifica- ção	mater- ial ini- cial	menor concen- tração	% de pu- rifica- ção	mater- ial ini- cial	menor concen- tração	% de pu- rifica- ção
Fe	1850	50	97,29%	29	5,5	81%	2,3	0,05	97,83%	3,0	0,02	99,33%
Cu	22	8	63,6%	11	0,4	96,36%	1,5	0,0006	99,96%	4,0	0,009	99,7%
Si	500	200	60%	-	-	-	6,6	0,15	97,7%	-	-	-
Zn	79	1	98,7%	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	ATMOSFERA	VELOCIDADE DA ZONA DE FUSÃO	NÚMERO DE PASSADAS
BARRA H	argônio	20 mm/h	20
A [24]	"	5 mm/h	3
B [10]	"	20 mm/h	10
C [11]	"	25 mm/h	32

Tabela XIII - Comparação entre a percentagem de purificação obtida para BARRA H com os valores encontrados na literatura

4.6. Comparação dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise

Observou-se uma boa concordância entre os vários métodos de análise utilizados neste trabalho. A análise conjunta dos resultados obtidos pelos vários métodos de análise, a macro e a micrografias forneceram dados, devido às alterações das microestruturas durante a fusão zonal, para explicar as alterações na composição das impurezas ao longo das barras. Por outro lado, a microanálise eletrônica e o RAIIO X completaram a análise micrográfrica indicando a localização da impureza na microestrutura e forneceram comparativamente a quantidade destas impurezas. A espectrografia de emissão mostrou o comportamento de certas impurezas que não puderam ser analisadas por absorção atômica ao longo da barra. A análise por absorção atômica determinou quantitativamente a concentração das impurezas e portanto auxiliou na explicação do tipo de microestrutura formada em função da quantidade de impurezas localizadas em certos pontos da barra.

A sensibilidade dos métodos de análise empregados aumentaram com o aumento das variações das concentrações, isto é mostraram-se mais sensíveis para as barras que obtiveram maior eficiência na purificação.

É essencial conhecer métodos de análise, saber correlacioná-los para poder interpretar os resultados corretamente, pois estes vão se completando sucessivamente.

5. CONCLUSÕES

Nas condições que foi realizado o presente trabalho concluiu-se que:

- a) O sistema experimental desenvolvido para a purificação pelo método de fusão zonal horizontal demonstrou ser eficiente na purificação do alumínio e poderá ser utilizado para outros materiais.
- b) As bobinas de refrigeração com água mostraram-se adequadas para diminuir o tamanho da zona de fusão, porém, não conseguiram controlar sua variação ao longo da barra.
- c) A purificação final atingida concorda com a teoria e razoavelmente com os valores encontrados na literatura.
- d) A eficiência da purificação final atingida poderá ser melhorada utilizando-se material de partida mais puro do que o alumínio utilizado neste trabalho e um cadinho de alta pureza.
- e) Pelos resultados das análises empregadas na caracterização do alumínio a menor velocidade da zona líquida proporcionou a melhor eficiência de purificação: quanto maior o número de passadas para a mesma velocidade maior a purificação final atingida, e quanto mais próximo da unidade o coeficiente de distribuição, menor a eficiência de purificação para a mesma velocidade e o mesmo número de passadas.
- f) Os métodos de análise mais eficientes na caracterização do alumínio foram a micrografia ótica em conjunto com a microanálise

eletrônica e a absorção atômica: este último mostrou-se bastante satisfatório para a análise de distribuição das impurezas ao longo da barra.

- g) A produtividade e o rendimento do sistema experimental desenvolvido pode ainda ser melhorado utilizando-se várias bobinas de aquecimento ao mesmo tempo e uma barra de maior comprimento conseguindo-se assim, uma quantidade maior de material purificado em menor tempo.

6. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Sugere-se:

- a) Um estudo teórico-experimental da influência da variação da zona líquida ao longo da barra na purificação final. Para tanto, é necessário desenvolver-se um sistema que controle a variação da zona durante a fusão zonal.
- b) O desenvolvimento de um sistema de zona flutuante para a purificação de metais sem a influência do cadinho.
- c) Uma avaliação da eficiência do sistema experimental para a distribuição de um soluto em um metal puro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] PFANN, W.G. How zone melting was invented. American Association for Cristal Growth, 12(3):4, nov. 1982.
- [2] CHALMERS, B. Principles of solidification. New York, John Wiley & Sons, 1964.
- [3] PFANN, W.G. Zone Melting. New York, John Wiley & Sons, 1966.
- [4] MEI, P.R. Desenvolvimento do processo de purificação por fusão zonal horizontal para metais de baixo ponto de fusão e suas aplicações ao estanho. Campinas, UNICAMP, 1979. (Dissertação de Mestrado).
- [5] BURTON, J.A. & PRIM, R.C. & SLICHTER, W.P. J. Chem. Physics, 1987, (21), 1953.
- [6] BERTAZZOLI, R. & GARCIA, A. Purificação de metais por fusão zonal horizontal/análise teórica e experimental.
- [7] CLYNE, T.W. & BARBOSA, L.C. Anais do IV Congresso Brasileiro de Eng. Mecânica, p. 977, 1977.
- [8] FAINSTEIN, D. & BILONI, H. Principios Básicos de Solidificación de metales y Aleaciones. Argentina, C.N.E.A, 1969.
- [9] BILONI, H. Distribución de soluto durante la solidificación. Buenos Aires, C.N.E.A, 1974.
- [10] REVEL, G. & ALBERT, P. Sur une nouvelle étape dans la purification de l'aluminium par zone fondue obtenue à partir d'un aluminium d'électrolyse en milieu organique. Académie des Sciences, p. 2650, out. 1963.

- [20] MÜLLER, I.L. Redução de GeO_2 , purificação por fusão por zona e crescimento de monocristais de germânio. Metalurgia, 23 (120):825-828, nov. 1967.
- [21] METALS HANDBOOK. Metallography, structures and phase diagrams, 8th edition. American Society for metals, 1973.
- [22] GELLI, D. & ROBBA, M. Controllo di un processo di purificazione por zona fusa mediante il tracciante radioattivo Zn^{65} . Alluminio, Milano, XXX(1): 3-8, 1961.
- [23] CARAM, R. Jr. & MEI, P.R. & NAZAR, A.M. Purificação do alumínio por fusão zonal.
- [24] MONTARIOL, F. & REICH, R. & ALBERT, P. et CHAUDRON, G. Sur l'application de la méthode de la zone fondue pour obtenir une purification très poussée de l'Aluminium. Académie des sciences, p.815, fév. 1984.
- [25] GAITTET, J. et ALBERT, P. Analyse systématique des impuretés de l'aluminium et du fer de zone fondue par irradiation à la pile atomique. Académie des sciences, p. 1861, nov. 1958.
- [26] PFANN, W.G. Zone refining. Scientific American, p.63-72, dez. 1967.
- [27] PFANN, W.G. Zone Melting. Metallurgical Reviews, 2(5):29-76, 1957.
- [28] CARAM, R.Jr. & GARCIA, A. & BERTAZZOLI, R. Purificação de metais e compostos orgânico por fusão zonal uma otimização. XXXVIII - Congresso Anual ABM, S.P. V. 3. p. 285-298, Julho, 1983.

- [29] HOLMES, E.L. & WINEGARD, W.C. Normal Grain Growth in Zone-Refined High-Purity Metals. Canadian Journal of Physics, 37, 1959.
- [30] SMITH, R.L. & KOEPEL, E.J. Purification of iron by zone melting. Memoires Scientifiques Rev. Metallurg, LXV, Juin. 1968.
- [31] UHER, C. Quartz Tube Heaters for a zone Melting apparatus. Journal of Physica E: Scientific Instruments, Great Britain, 7, 1974.
- [32] DOYAMA, M, & KOEHLER, J.S. Quenching and annealing of Zone Refined aluminum. Physical Review, 134 (2A), april 1964.
- [33] KECK, P.H. & VAN HORN, W. & SOLE D, J. and MAC DONALD, A. Floating zone recrystallization of silicon, The review of scientifique instruments), 25(4): 331-334, april 1954.
- [34] KING, G.D. Control system for induction heated floating-zone refining. Journal of Physics E, 3 (9):730.2, sept.1970.
- [35] PACKER, M.E. & MURRAY, M.J. A Floating zone furnace for melting refractory metals and metal-like compounds. Journal of Physics E, 5 (3):246-8, Mar. 1972.
- [36] Kiss, F.J. Estudio de las Morfologias de Crecimiento Cristalino en Diferentes Processos de Solidificacion en Aluminio y sus Aleaciones, Buenos Aires, CNEA, 1974. (Tese de doutorado).

ANEXO I

Figura 29 - Diagrama alumínio-ferro

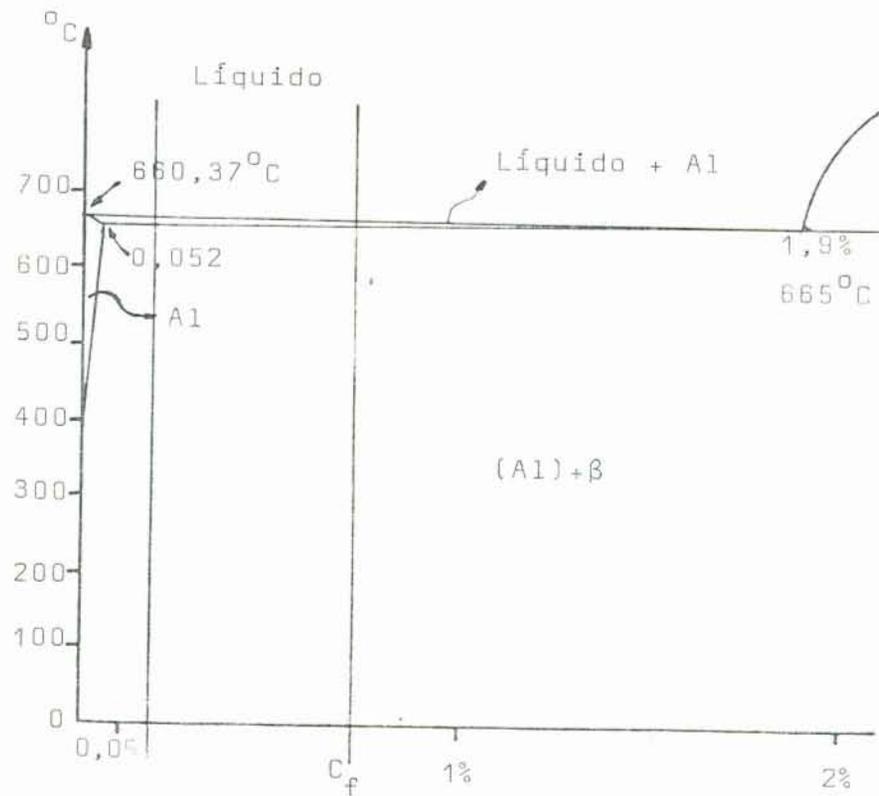
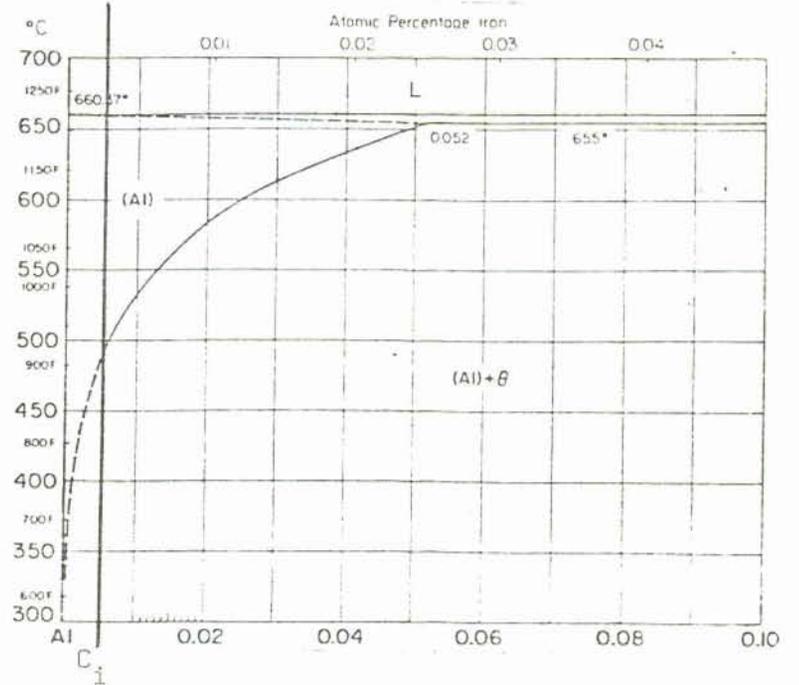
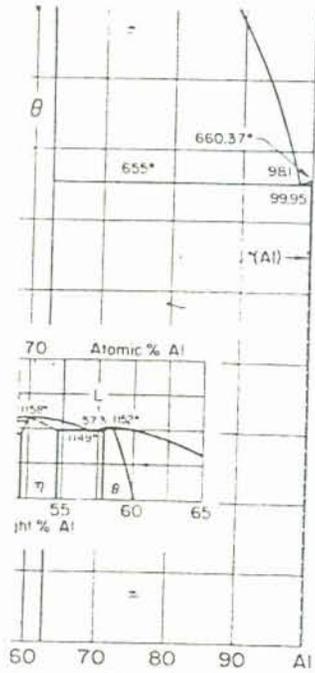
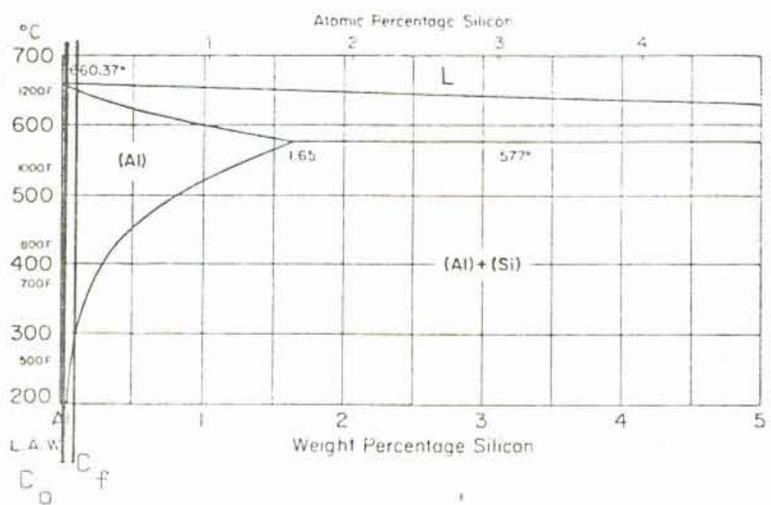
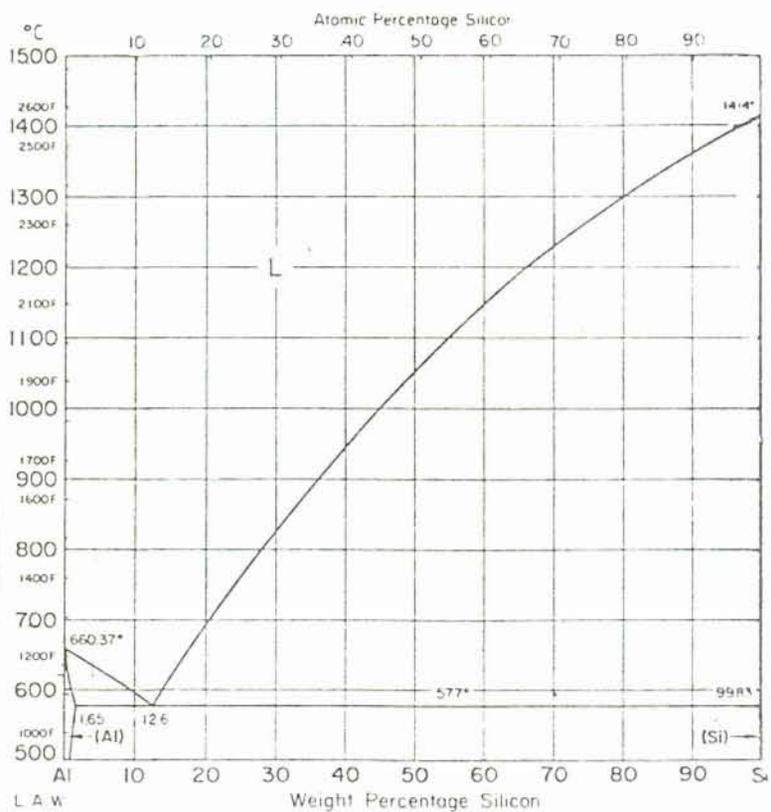


Figura 30 - Diagrama alumínio-silício



$C_i = 0,02\%$ de Si

$C_o = 0,05\%$ de Si

$C_f = 0,17\%$ de Si

Figura 31 - Diagrama de fase alumínio-níquel

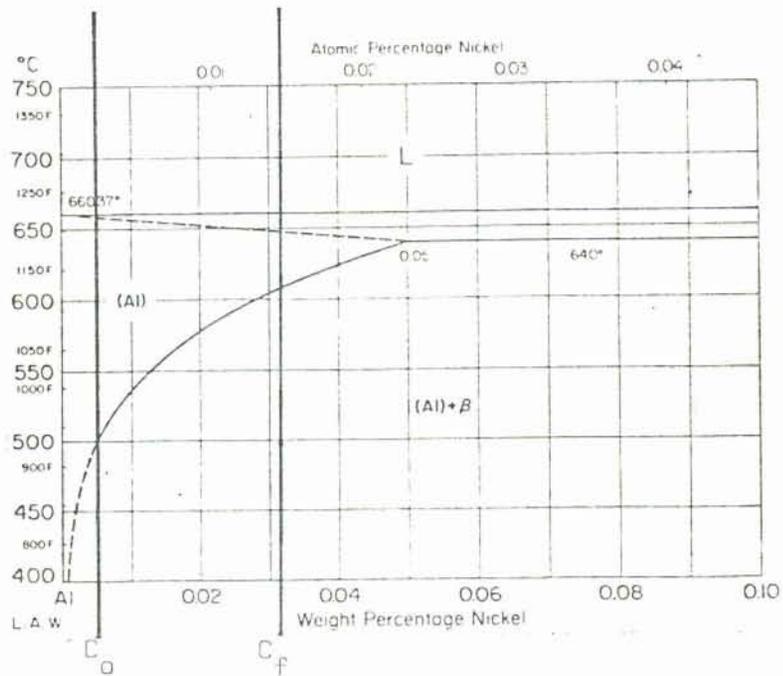
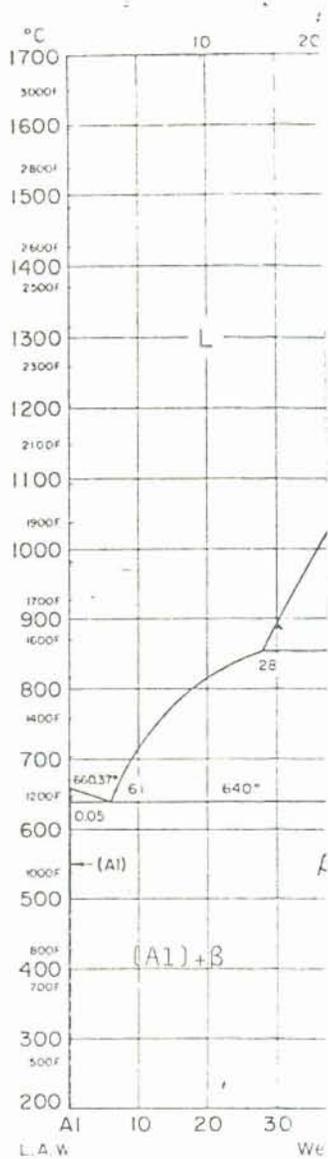
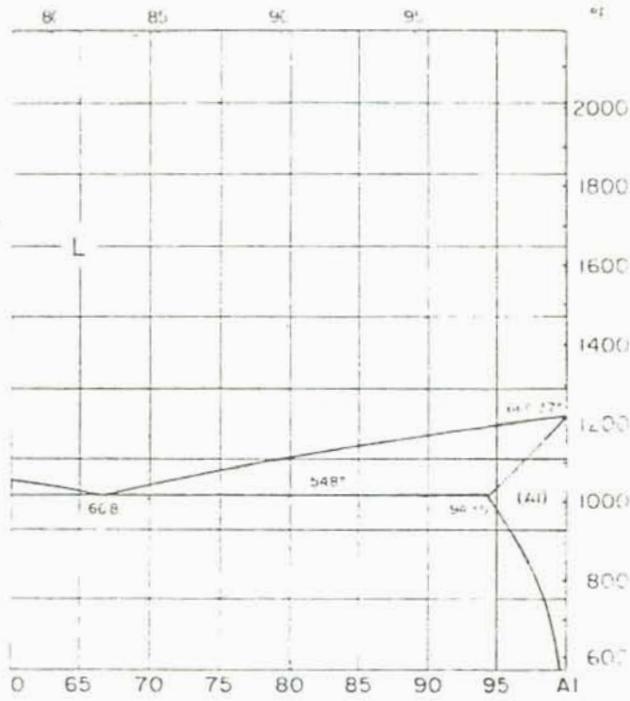


Figura 32 - Diagrama alumínio-cobre



$$C_i = 0,0008$$

$$C_o = 0,0022$$

$$C_f = 0,0046$$

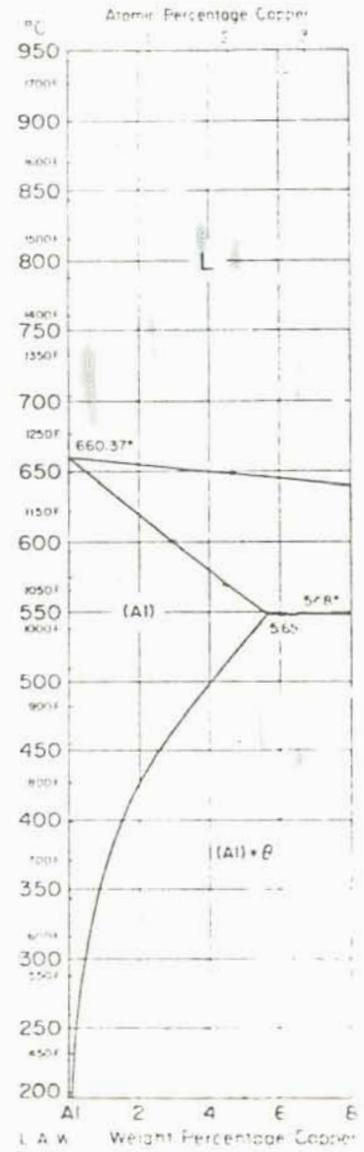
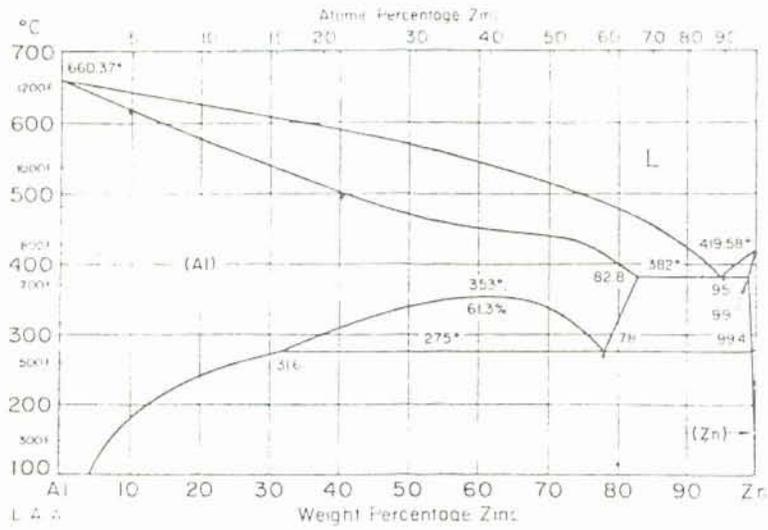


Figura 33 - Diagrama de fase alumínio-zinco

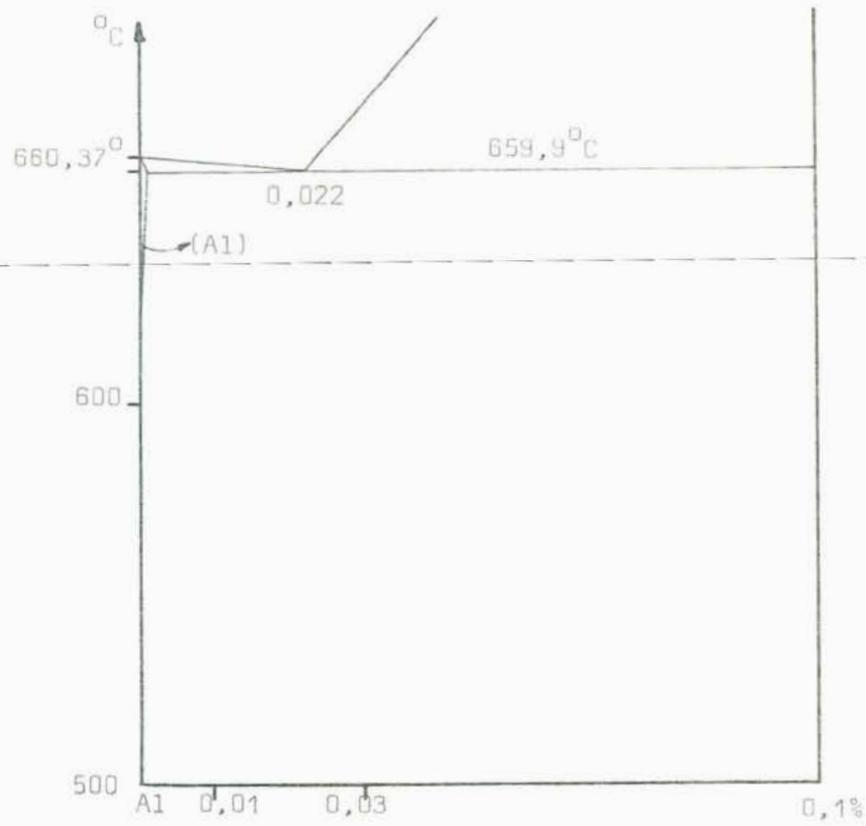


$$C_i = 0,0001$$

$$C_o = 0,0079$$

$$C_f = 0,0014$$

Figura 34 - Diagrama de fase alumínio-boro



$C_i < 0,0010\%$ de B.

$C_o \geq 0,0010\%$ de B.

$C_f > 0,0010\%$ de B.

